

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7034954号  
(P7034954)

(45)発行日 令和4年3月14日(2022.3.14)

(24)登録日 令和4年3月4日(2022.3.4)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 F 15/00 (2006.01)

C 0 7 F 15/00

E C S P

C 0 7 F 19/00 (2006.01)

C 0 7 F 19/00

C 0 9 K 11/06 (2006.01)

C 0 9 K 11/06

6 6 0

C 0 8 G 61/12 (2006.01)

C 0 8 G 61/12

C 0 8 L 65/00 (2006.01)

C 0 8 L 65/00

請求項の数 11 (全117頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-568780(P2018-568780)

(86)(22)出願日 平成29年6月27日(2017.6.27)

(65)公表番号 特表2019-529339(P2019-529339  
A)

(43)公表日 令和1年10月17日(2019.10.17)

(86)国際出願番号 PCT/EP2017/065763

(87)国際公開番号 WO2018/001990

(87)国際公開日 平成30年1月4日(2018.1.4)

審査請求日 令和2年6月26日(2020.6.26)

(31)優先権主張番号 16177095.3

(32)優先日 平成28年6月30日(2016.6.30)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
欧州特許庁(EP)

前置審査

(73)特許権者 591032596

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 Gesell  
schaft mit beschrä  
nkter Haftungドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ  
ルムシュタット フランクフルター シュ  
トラーセ 250Frankfurter Str. 25  
0, D-64293 Darmstad  
t, Federal Republic  
of Germany

(74)代理人 100091487

弁理士 中村 行孝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エナンチオマー混合物を分離する方法

(57)【特許請求の範囲】

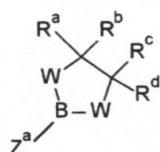
【請求項1】

芳香族および／またはヘテロ芳香族配位子を有する金属錯体のエナンチオマーを含む混合物を分離する方法であって、工程：

A) 反応性金属錯体の混合物（混合物は少なくとも2つの反応性金属錯体のエナンチオマーを含んでなる）を提供すること、

B) 工程A)で提供される混合物を、光学活性ホウ素化合物と反応させ、ジアステレオマー混合物を得ること（ここで、前記光学活性ホウ素化合物は、式（BE-2）のホウ素化合物である

【化1】



式 1 (BE-2)

(式中、記号は以下のとおりである：

Z<sup>a</sup>は、H、D、OR、ハロゲン、B(R)<sub>2</sub>から選択され；ここで、式（BE-2）中の基W-CR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>-CR<sup>c</sup>R<sup>d</sup>-WZ<sup>b</sup>がキラル中心を含ん

でなり；

Wは、Oであり；

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、C（＝O）R<sup>1</sup>、1～10の炭素原子を有する直鎖のアルキル基または3～10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状のアルキル基（ここで、それぞれアルキル基は、1以上のR<sup>1</sup>ラジカルによって置換されていてもよい）、または5～24の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上のR<sup>1</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；同時に、2つのR<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>および／またはR<sup>d</sup>ラジカルが共に環系を形成していてもよく；

Rは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、CN、1～20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3～20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基（ここで、アルキルまたはアルコキシ基は、それぞれ1以上のR<sup>1</sup>ラジカルによって置換されていてもよい）、または5～24の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上のR<sup>1</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；同時に、2つのRラジカルが共に環系を形成していてもよく；

R<sup>1</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、CN、1～20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3～20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基（ここで、それぞれアルキルまたはアルコキシ基は、1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい）、または5～13の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；同時に、2以上のR<sup>1</sup>ラジカルが共に環系を形成していてもよく；

R<sup>2</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、または1～5の炭素原子を有する脂肪族ヒドロカルビルラジカル、または6～12の炭素原子を有する芳香族ヒドロカルビルラジカルである）、および

C）工程B）で得られるジアステレオマー混合物を分離すること

を含んでなり、

前記反応性金属錯体が式（1）の錯体であり、かつ前記金属錯体がハロゲン、トリフレート、メシレート、およびトシレートからなる群から選択される官能基を含んでなる、金属錯体の混合物が使用される、方法。

【化2】



（式中、使用される記号および添え字は以下のとおりである：

L'は、出現毎に同一であるかまたは異なり、二座配位子であり；

nは、3であり；

mは、0であり；

同時に、三価のブリッジによって、2以上の配位子Lが互いに結合され、よって六座配位子系を形成することが可能であり；

ここで、部分構造Ir（L）<sub>n</sub>は、式（2）の構造を有する）

10

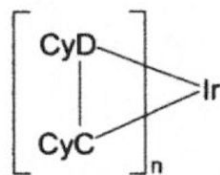
20

30

40

50

## 【化 3】



式 (2)

(式中、Rおよびnは、上記に記載の意味を有し、さらなる使用される記号および添え字は、以下のとおりである：

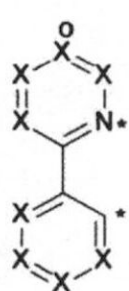
CyCは、出現毎に同一であるかまたは異なり、6～13の芳香族環原子を有する、アリールもしくはヘテロアリール基、またはフルオレンもしくはアザフルオレン基であり、これらのそれぞれは炭素原子を介してIrに配位しており、かつこれらのそれぞれは1以上のRラジカルによって置換されていてもよく、かつこれはそれぞれのケースにおいて共有結合を介してCyDに結合されており；

CyDは、出現毎に同一であるかまたは異なり、5～13の芳香族環原子を有する、ヘテロアリール基であり、かつ非荷電の窒素原子を介して、もしくはカルベン炭素原子を介して、Irに配位しており、かつこれは1以上のRラジカルによって置換されていてもよく、かつこれは共有結合を介してCyCに結合されている)

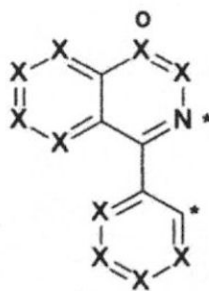
## 【請求項 2】

少なくとも1つの二座配位子が、式(L-1-1)、(L-1-2)および(L-2-1)～(L-2-4)の構造から選択されること；

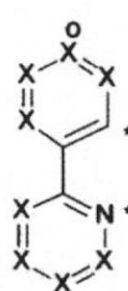
## 【化 4】



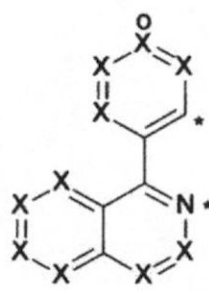
(L-1-1)



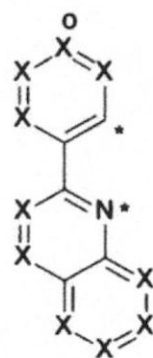
(L-1-2)



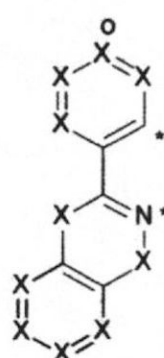
(L-2-1)



(L-2-2)



(L-2-3)



(L-2-4)

(式中、\*は金属への配位の位置を示し、かつ使用されるさらなる記号は以下のとおりである：

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、ただし、環あたり1以

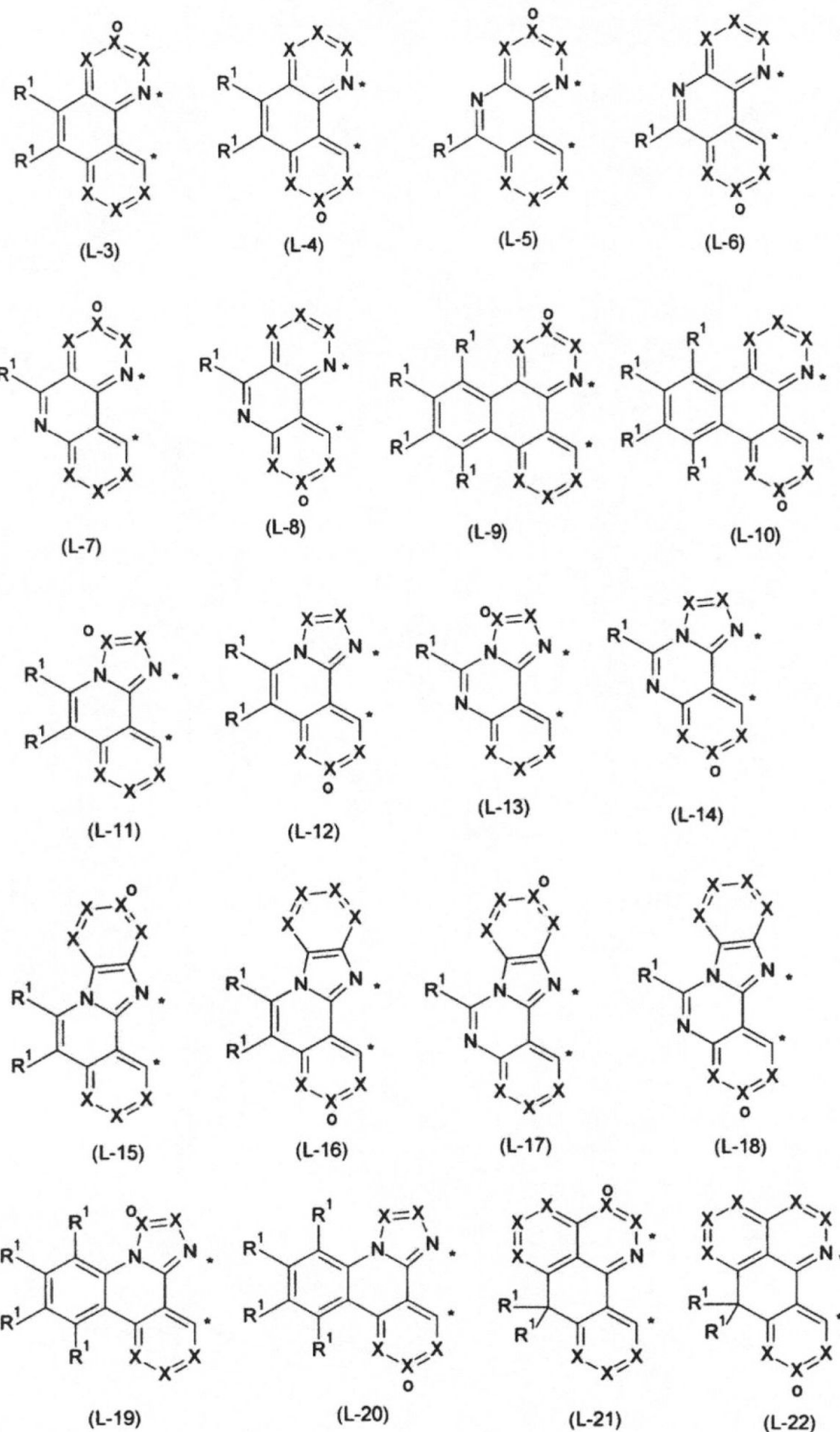
下のX記号がNであり、ここでこの位置の配位子がブリッジに結合される場合にXはCであり；

Rは、請求項1に記載の意味を有し；

ここで、配位子が所望によりブリッジによって結合されていてもよく、ここでブリッジへの結合は「o」で印された位置を介していてもよい）

および／または少なくとも1つの二座配位子が、式（L-3）～（L-30）の構造から選択されること；

【化5-1】



10

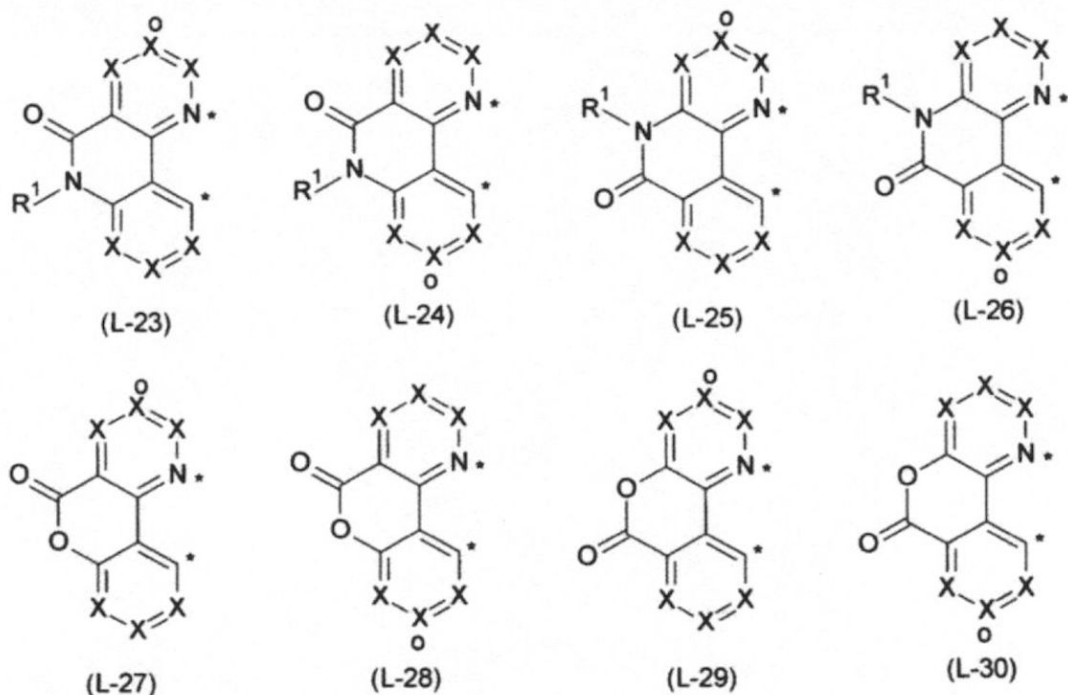
20

30

40

50

## 【化 5 - 2】



10

20

(式中、\*は金属への配位の位置を示し、かつ使用されるさらなる記号は以下のとおりである：

X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、ただし、環あたり1以下のX記号がNであり、ここでこの位置の配位子がブリッジに結合される場合にXはCであり；

R、R<sup>1</sup>は、請求項1に記載の意味を有し；

ここで、配位子が所望によりブリッジによって結合されていてもよく、ここでブリッジへの結合は「o」で印された位置を介していてもよい)

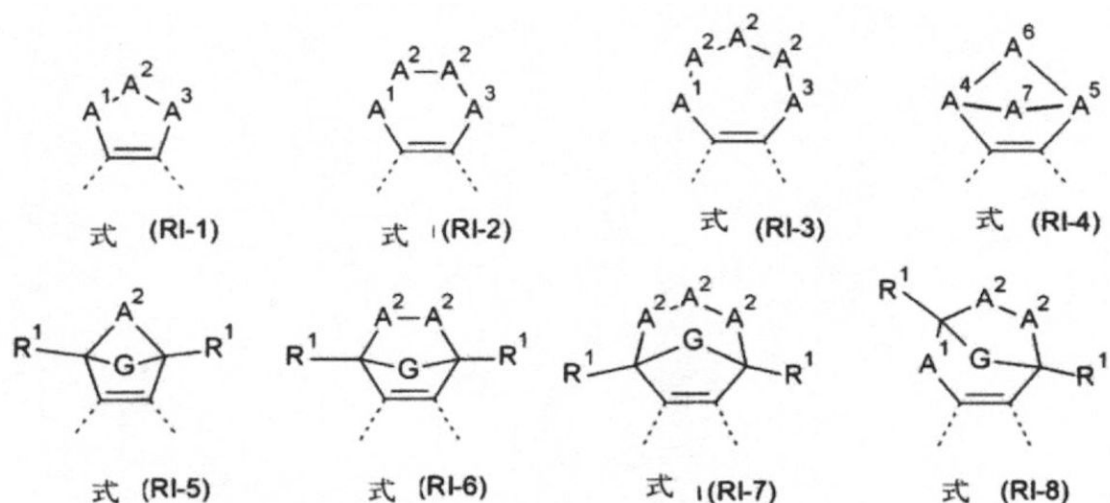
を特徴とする、請求項1に記載の方法。

30

## 【請求項3】

金属錯体が、2つの置換基Rおよび／または2つの置換基R<sup>1</sup>（これは、隣接する炭素原子に結合されており、かつ共に式(RI-1)～(RI-8)のうちの1つの環を形成する：

## 【化 6】



40

50

式中、RおよびR<sup>1</sup>は請求項1に記載の意味を有し、破線は配位子中の2つの炭素原子の結合を示し、さらに：

A<sup>1</sup>、A<sup>3</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>であり；

A<sup>2</sup>は、C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>であり；

A<sup>4</sup>、A<sup>5</sup>は、C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>であり；

A<sup>6</sup>、A<sup>7</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、2または3の炭素原子を有するアルキレン基（これは1以上のR<sup>1</sup>ラジカルによって置換されていてもよい）であり；

Gは、1、2または3の炭素原子を有し、かつ1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、アルキレン基、または5～14の芳香族環原子を有し、かつ1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、オルト結合された、アリーレン基であり；

R<sup>3</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、F、1～10の炭素原子を有する、直鎖の、アルキル基、3～10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル基（ここで、アルキル基は、それぞれのケースにおいて1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい）、または5～14の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または5～24の芳香族環原子を有し、かつ1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、アリーロキシもしくはヘテロアリーロキシ基であり；同時に、同一の炭素原子に結合された2つのR<sup>3</sup>ラジカルが共に脂肪族または芳香族環系を形成し、よってスピロ環系を形成していてもよく；さらに、R<sup>3</sup>が隣接するRまたはR<sup>1</sup>ラジカルとともに、脂肪族環系を形成していてもよく；

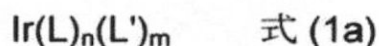
ここで、R<sup>2</sup>は、請求項1に記載の意味を有する）

を有する、少なくとも1つの配位子を有することを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

反応性金属錯体が一般式（1a）に従う、反応性金属錯体混合物が使用されることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【化7】

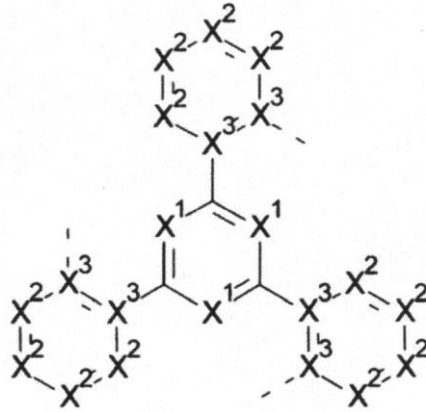


（式中、記号L、L'、mおよびnは請求項1に記載の意味を有し、かつ配位子はブリッジを介して結合され、ここで、請求項1に記載の式（2）の部分構造が形成され、三脚型六座配位子を含む金属錯体が形成され、かつ配位子Lはイリジウムに配位する3つの二座副配位子としてみなされうる）

【請求項5】

ブリッジ（配位子はこれを介して結合される）が式（3）に従うこと；

## 【化 8】



式 (3)

(式中、破線は配位子のこの構造への結合を示し、かつ使用される記号は以下のとおりである：

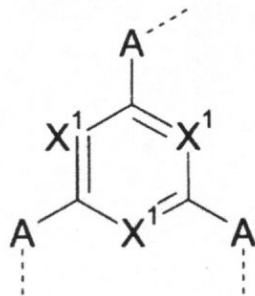
X<sup>1</sup> は、置換されていてもよい C であり；

X<sup>2</sup> は、置換されていてもよい C であり；

X<sup>3</sup> は、C である)

または、ブリッジ（配位子はこれを介して結合される）が式 (5) に従うこと；

## 【化 9】



式 (5)

(式中、破線は配位子のこの構造への結合を示し、かつ使用される記号は以下のとおりである：

X<sup>1</sup> は、置換されていてもよい C であり；

A は、出現毎に同一であるかまたは異なり、—C R<sub>2</sub>—C R<sub>2</sub>—であり、ここで R は上記に記載の意味を有し、かつ窒素原子に結合された R ラジカルは、H または D ではない) を特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の方法を含んでなる金属錯体を調製する方法。

## 【請求項 7】

一般式 (1 b) の金属錯体。

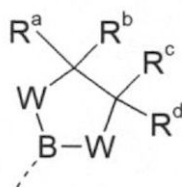
## 【化 10】



(式中、記号 L および L' は請求項 1 に記載の意味を有し、かつ配位子の少なくとも 1 つはキラル中心を有するホウ素含有置換基を含んでなり、かつ前記ホウ素含有置換基が式 (

BS-2) に従う)

【化11】



式 (BS-2)

10

(式中、W、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>は、請求項1に記載の意味を有する)

【請求項8】

請求項6に記載の金属錯体を調製する方法、および少なくとも1つの溶媒を含んでなる配合物を調製する方法。

【請求項9】

少なくとも1つの使用される金属錯体よりも少ないホウ素原子を有する、光学活性金属錯体を調製のための、請求項6に記載の金属錯体を調製する方法の使用。

【請求項10】

請求項1～5のいずれか一項に記載の方法で得られる金属錯体が、カップリング反応（ここで、前記カップリング反応の間にホウ素化合物が除去される）で転化されることを特徴とする、光学活性遷移金属錯体を調製する方法。

【請求項11】

請求項6に記載の金属錯体を調製する方法を含んでなる電子素子を製造する方法であって、電子素子が、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、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子、発光電子化学電池、酸素センサー、酸素増感剤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、電子素子を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、芳香族および／またはヘテロ芳香族配位子を有する金属錯体のエナンチオマーを含む混合物を分離する方法に関するものである。本発明は、さらに、本発明による方法によって得られる金属錯体、およびこれらの使用について開示する。

【0002】

エナンチオマー的に純粋な化合物の電子素子における使用は、有利な点を伴う。例えば、Chemistry-A European Journal (2012), 18 (28), 8765-73には、エナンチオマー的に純粋な三重項発光体は特にセンサーにおける用途があることが記載されている。さらに、核酸またはタンパク質の検出にそれらを使用する議論がある（参照 European Journal of Inorganic Chemistry (2013), 4164-4172）。

【0003】

エナンチオマー的に純粋な化合物の調製は非常に複雑であり、高コストを伴う。従来技術によると、エナンチオマー的に純粋なイリジウム錯体は特にエナンチオマー的に純粋な配位子の使用によって得られ、そしてΔおよびΛ異性体が標準的なカラムによって分離されるジアステレオマー混合物を形成する。エナンチオマー的に純粋な配位子の調製は非常に高価であり、関心のある全ての配位子がキラル中心を有するわけではない点で不利である。他の配位子のキラル中心を有する配位子を交換することは可能である。しかしながら、これは、立体的な要求の厳しい配位子を用いて確実に成功するわけではない。

【0004】

20

30

40

50

さらに、エナンチオマー的に純粋なΔおよび／またはΛ異性体は、キラルクロマトグラフィカラムの使用によってラセミ体混合物から得られる。同様にこの方法は、これらのカラムにより、非常に高価なものとなる。

【0005】

さらに、多くのケースにおいて既知の錯体は、非常に高い昇華温度または低溶解性を示し、それゆえ、これらの錯体は非常に困難を伴い処理されうる。

【0006】

さらに、錯体のケースにおいて、有機エレクトロルミネッセンス素子における特性に関して、特に効率、電圧および／または寿命に関して、さらなる改善が望まれている。

【0007】

よって、本発明の目的は、高い収率と低いコストで行われうる、芳香族および／またはヘテロ芳香族配位子を有する金属錯体のエナンチオマーを含む混合物を分離する新規な方法を提供することである。本発明のさらなる目的は、OLEDにおける使用のための発光体として好適な光学活性金属錯体を調製する方法を提供することである。さらに特に、エナンチオマー純度は、要求に応じて調整される。さらに、光学活性金属錯体の調製および分離方法は、それぞれのケースにおいて、構造的に同程度の配位子を有する錯体と比較して、特に反応時間および反応温度に関して、穏やかな合成条件のもとでおこなわれうるものが提供される。本発明のさらなる目的は、従来技術による錯体のケースにおいて問題となりうる、フェイシャル-メリジナル異性体を示さない金属錯体を提供するものである。さらに、本発明の目的は、特に簡易で穏やかな方法で処理され、かつ特に、比較的低い温度で昇華されるか、または高濃度で溶解される、発光体を提供することである。さらなる目的は、効率、作動電圧および／または寿命に関する、改良された特性を示す発光体を提供することである。

【0008】

驚くべきことに、この目的は、以下に示される特徴を有する、芳香族および／またはヘテロ芳香族配位子を有する金属錯体のエナンチオマーを含む混合物を分離する方法によって達成されることがわかった。ここで、得られる金属錯体は、電子素子、特に有機エレクトロルミネッセンス素子における使用に非常に好適である。それゆえ、本発明は、これらの方法および金属錯体ならびにそれによって得られるこれらの錯体を含む電子素子を提供するものである。

【0009】

よって、本発明は、芳香族および／またはヘテロ芳香族配位子を有する金属錯体のエナンチオマーを含む混合物を分離する方法を提供するものであって、工程：

A) 反応性金属錯体の混合物（混合物は少なくとも2つの反応性金属錯体のエナンチオマーを含んでなる）を提供すること、

B) 工程A)で提供される混合物を、光学活性ホウ素化合物と反応させ、ジアステレオマー混合物を得ること、および

C) 工程B)で得られるジアステレオマー混合物を分離することを含んでなる。

【0010】

工程A)において、反応性金属錯体の混合物が提供され、ここで、混合物は少なくとも2つの錯体のエナンチオマーを含んでなる。「反応性(Reactive)」は、錯体が、工程B)で光学活性ホウ素化合物と反応することができる、少なくとも1つの官能基を有することを意味する。好ましい官能基は、ハロゲン（特にCl、Br、I）、トリフラート、メシラート、またはトシラート、より好ましくはCl、BrまたはI、特にBr、からなる群から選択される。

【0011】

本方法の好ましい形態において、ちょうど1つの金属錯体の2つのエナンチオマーが分離されるケースであってよい。

【0012】

10

20

30

40

50

使用される金属錯体の純度は、広い範囲であってよく、そして基本的に、言及された特徴を有するあらゆる混合物を使用することができ、かつ混合物が、さらなる成分、例えば本方法によって分離されるべきエナンチオマーとは異なる金属錯体を含むこともできる。さらに、混合物は、全く金属原子を含まない配位子を含んでいてもよい。しかしながら、本発明の有利な形態において、比較的純粋な金属錯体混合物が使用され、そして、工程A)で使用される反応性金属錯体の混合物は、それぞれのケースにおいて金属錯体の重量を基準として、少なくとも80重量%、好ましくは少なくとも90重量%、より好ましくは少なくとも95重量%、特に好ましくは少なくとも99重量%の金属錯体の2つのエナンチオマーを含む。自由配位子の割合は、金属錯体の重量を基準として、好ましくは最大50重量%、より好ましくは最大40重量%、特に好ましくは最大20重量%、特別に好ましくは最大10重量%、最も好ましくは最大5重量%に限定される。好ましい形態において、工程A)で使用される反応性金属錯体の混合物は、好ましくは、反応性配位子含有成分を基準として、分離される金属錯体のラセミ体から実質的に構成される。反応性配位子含有成分は、反応条件下でホウ素化合物と反応しうる成分であり、使用されるホウ素化合物も、いくつかの条件下で使用される触媒も、それに含まれることはない

10

#### 【0013】

好ましい形態において、モノメタル金属錯体が使用される。本発明の意味において、モノメタル (Monometallic) は、ちょうど1つの金属原子を含む金属錯体を意味する。

#### 【0014】

金属への配位子の結合は、配位結合または共有結合であってよく、つまり結合の共有部分は、配位子および金属によって異なっていてよいのである。本願において、配位子または副配位子が金属に配位または結合していると記載されているとき、これは、本発明の意味において、結合の共有部分に関わらず、配位子または副配位子の金属への任意の種類の結合のことである。

20

#### 【0015】

好ましくは、本発明による使用のための金属錯体は、電荷をもたない、つまり電氣的に中性であることを特徴とする。これは、錯体化される金属原子の電荷を相殺するように、3つの二座副配位子の電荷が選択されるという単純な方法によって達成される。

#### 【0016】

反応性金属錯体が3つの二座配位子を有しているケースであってもよい。ここで、選択される3つの配位子全てが同一であるか、または選択される二座配位子のうちの2つが同一でありかつ3番目の二座配位子が初めの2つの二座配位子と異なっている。

30

#### 【0017】

さらなる形態において、反応性金属錯体が、1、2、または3つの二座配位子を有するケースであってよく、ここで、二座配位子は、出現毎に同一であるかまたは異なり、配位原子として、1つの炭素原子および1つの窒素原子、または2つの炭素原子、または2つの窒素原子、または2つの酸素原子、または1つの酸素原子および1つの窒素原子を有する。

#### 【0018】

さらに金属錯体が3つの二座配位子を有するケースであってもよく、ここで2つの二座配位子がそれぞれ1つの炭素原子および1つの窒素原子を介して、または2つの炭素原子を介して、イリジウムに配位し、かつ3番目の二座配位子が、金属原子、好ましくはイリジウムに、1つの炭素原子および1つの窒素原子を介して、または2つの炭素原子を介して、または2つの窒素原子を介して、または1つの窒素原子および1つの酸素原子を介して、または2つの酸素原子を介して配位子し、より好ましくはイリジウムは1つの炭素原子および1つの窒素原子を介して配位される。

40

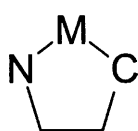
#### 【0019】

さらに好ましくは、金属および二座配位子から形成される金属サイクルが5員環であるときであり、五員環は配位原子がCおよびN、CおよびC、NおよびN、またはNおよびOであるときが特に好ましい。配位原子がOであるとき、六員環の金属サイクル環も好まし

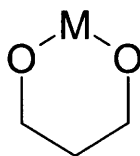
50

い。これは、以下に概略的に示される。

【化 1】



五員環



六員環

式中、Mは金属、特にIr、であり、Nは配位窒素原子であり、Cは配位炭素原子であり、かつOは、配位酸素原子を示し、示される炭素原子は二座配位子の原子である。

10

【0020】

本発明の好ましい形態において、二座配位子のそれぞれは、同一であるかまたは異なり、モノアニオン性または電荷を有さない。より好ましくは、二座配位子のそれぞれがモノアニオン性である。

【0021】

工程A)で使用される反応性金属錯体の混合物が、好ましくは、金属としてイリジウムを有する。

【0022】

本発明の特に好ましい形態において、金属がIr (III)であり、かつ二座配位子の2つが、それぞれ、1つの炭素原子および1つの窒素原子を介して、または2つの炭素原子を介して、イリジウムに配位し、3つ目の二座配位子は、1つの炭素原子および1つの窒素原子を介して、または2つの窒素原子を介して、または1つの窒素原子および1つの酸素原子を介して、または2つの酸素原子を介して、特に1つの炭素原子および1つの窒素原子を介して、イリジウムに配位する。よって、特に好ましくは、3つの二座配位子全てがオルト-金属化されている、つまり金属-炭素結合が存在するイリジウムを有する金属サイクルを形成する。

20

【0023】

好ましい形態において、反応性金属錯体が一般式(1)に従う、金属錯体混合物を使用することができる。

30

【化 2】



式中、使用される記号および添え字は以下のとおりである：

Lは、出現毎に同一であるかまたは異なり、二座配位子であり；

L'は、出現毎に同一であるかまたは異なり、配位子であり；

nは、1、2または3、好ましくは2または3、より好ましくは3であり；

mは、0、1、2、3または4、好ましくは0、1または2、より好ましくは0であり；

同時に、単結合または二座もしくは三座配位子によって、2以上の配位子Lが互いに結合され、またはLがL'に結合され、よって三座、四座、五座、または六座配位子系を形成することが可能である。

40

【0024】

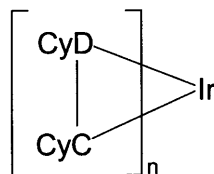
上述のように、「反応性金属錯体」は、錯体が、光学活性ホウ素化合物と反応することができる少なくとも1つの官能基を有することを意味する。

【0025】

本発明の好ましい形態において、一般式(1)の反応性金属錯体が式(2)の部分構造を含む。

50

## 【化 3】



式 (2)

式中、使用される記号および添え字は、以下のとおりである：

CyCは、出現毎に同一であるかまたは異なり、5～18の芳香族環原子を有する、アリールもしくはヘテロアリール基、またはフルオレンもしくはアザフルオレン基であり、これらのそれぞれは炭素原子を介してIrに配位しており、かつこれらのそれぞれは1以上のRラジカルによって置換されていてもよく、かつこれはそれぞれのケースにおいて共有結合を介してCyDに結合されており；

CyDは、出現毎に同一であるかまたは異なり、5～18の芳香族環原子を有する、ヘテロアリール基であり、かつ非荷電の窒素原子を介して、もしくはカルベン炭素原子を介して、Irに配位しており、かつこれは1以上のRラジカルによって置換されていてもよく、かつこれは共有結合を介してCyCに結合されており；

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(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、CN、NO<sub>2</sub>、OH、COOH、C(=O)N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>、B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、C(=O)R<sup>1</sup>、C(=O)OR<sup>1</sup>、P(=O)(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、S(=O)R<sup>1</sup>、S(=O)<sub>2</sub>R<sup>1</sup>、OSO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>、1～20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コキシ基または2～20の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルキニル基または3～20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基（ここで、アルキル、アルコキシ、チオアルコキシ、アルケニルまたはアルキニル基は、それぞれ1以上のR<sup>1</sup>ラジカルによって置換されていてもよく、ここで1以上の隣接しないCH<sub>2</sub>基は、R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>、C≡C、Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、C=O、NR<sup>1</sup>、O、SまたはCONR<sup>1</sup>によって置き換えられていてもよい）、または5～40の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上のR<sup>1</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または5～40の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上のR<sup>1</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、アリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基であり；同時に、2つのRラジカルが共に環系を形成していてもよく；

R<sup>1</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、CN、NO<sub>2</sub>、Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>、B(OR<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、C(=O)R<sup>2</sup>、C(=O)OR<sup>2</sup>、P(=O)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、S(=O)R<sup>2</sup>、S(=O)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>、OSO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>、1～20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コキシ基または2～20の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルキニル基または3～20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基（ここで、それぞれアルキル、アルコキシ、チオアルコキシ、アルケニルまたはアルキニル基は、1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよく、ここで1以上の隣接しないCH<sub>2</sub>基は、R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>、C≡C、Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、C=O、NR<sup>2</sup>、O、SまたはCONR<sup>2</sup>によって置き換えられていてもよい）、または5～40の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または5～40の芳香族環原子を有し、かつ1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、アリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基、または5～40の芳香族環原子を有し、かつ1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基、または10～40の芳香族環原子を有し、かつ1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、ジアリールアミ

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であり；同時に、2以上のR<sup>1</sup>ラジカルが共に環系を形成していてもよく；

R<sup>2</sup>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、特にヒドロカルビルラジカル（ここで、1以上の水素原子がFによって置き換えられていてもよい）であり、同時に、2以上のR<sup>2</sup>置換基が共に単環状または多環状の環系を形成していてもよく；

nは、1、2または3、好ましくは2、より好ましくは3、であり；

同時に、2以上の配位子Lが単結合もしくは二座もしくは三座配位子によって互いに結合され、よって三座、四座、五座、または六座配位子系を形成することが可能であり；

同時に、置換基がさらにIrに配位していてもよい。

10

#### 【0026】

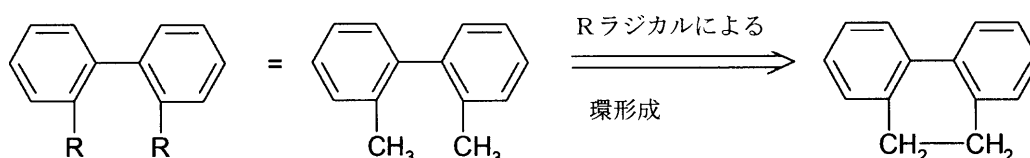
2つのRまたはR<sup>1</sup>ラジカルが共に環系を形成する場合、単環状もしくは多環状の、脂肪族、ヘテロ脂肪族、芳香族またはヘテロ芳香族であってよい。このケースにおいて、共に環系を形成するこれらのラジカルが隣接していてもよく（これはこれらのラジカルが同一の炭素原子、または直接互いに隣接している炭素原子に結合されていることを意味する）、またはそれらが互いに取り除かれていてもよい。

#### 【0027】

本発明の意味において、2以上のラジカルが共に環を形成してもよい、という用語は、とりわけ、2つのラジカルが、2つの水素原子の形式的な削除とともに、化学結合によって互いに結合されることを意味するものと解される。これは、以下のスキームによって示される：

20

#### 【化4】

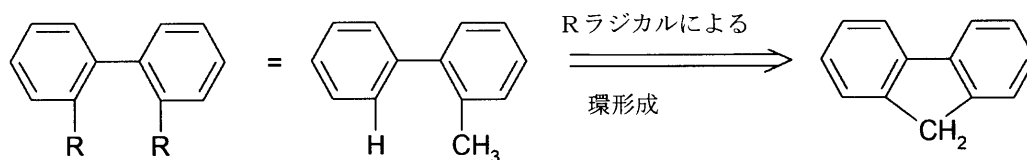


#### 【0028】

さらに、上述の用語は、2つのラジカルのうちの1つが水素である場合に、2つめのラジカルがその水素原子が結合された位置で結合し、環を形成することを意味するものとも解される。これは、以下のスキームによって示される：

30

#### 【化5】



#### 【0029】

上述のように、この種の環形成は、互いに直接隣接している炭素原子に結合されているラジカル、またはさらに取り除かれた炭素原子に結合されたラジカルで、可能である。しかしながら、好ましくは、互いに直接隣接している炭素原子に結合されたラジカルにおけるこの種の環形成である。

40

#### 【0030】

本発明の意味でのアリール基は、6～40の炭素原子を含む。本発明の意味でのヘテロアリール基は、2～40の炭素原子および少なくとも1つのヘテロ原子を含み、炭素原子およびヘテロ原子の合計は少なくとも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、アリール基もしく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）もしくは単一のヘテロ芳香族環（例えば、ピリジン、ピリミ

50

ジン、チオフエン等)、または縮合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)を意味する。

#### 【0031】

本発明の意味での芳香族環系は、環系内に6～40の炭素原子を含む。本発明の意味でのヘテロ芳香族環系は、環系内に1～40の炭素原子および少なくとも1つのヘテロ原子を含み、炭素原子とヘテロ原子の合計は少なくとも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。本発明の意味での芳香族またはヘテロ芳香族環系は、必ずしもアリールまたはヘテロアリール基のみを含む系を意味するものと解されるのではなく、代わりに、さらに2以上のアリールまたはヘテロアリール基が、非芳香族単位(好ましくはH以外の原子が10%より少ない)、例えば炭素、窒素もしくは酸素原子、またはカルボニル基、に介在されていてもよい。例えば、9,9'-スピロビフルオレン、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、スチルベン等の系は、本発明の意味において、芳香族環系とみなされるのであり複数のアリール基が、例えば、直鎖もしくは環状アルキル基、またはシリル基によって介在されている系も、同様である。さらに、2以上のアリールまたはヘテロアリール基が互いに直接結合されている系(例えば、ビフェニル、テルフェニル、クォーターフェニルまたはビピリジン)も、同様に、芳香族またはヘテロ芳香族環系とみなされる。

#### 【0032】

本発明の意味において、環状の、アルキル、アルコキシまたはチオアルコキシ基は、単環、二環、または多環基を意味するものと解される。

#### 【0033】

本発明の意味において、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキル基(さらに、これらの個々の水素原子またはCH<sub>2</sub>基は、上記した基によって置換されていてよい)は、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、シクロプロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、シクロブチル、2-メチルブチル、n-ペンチル、s-ペンチル、t-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、t-ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、ネオヘキシル、シクロヘキシル、1-メチルシクロペンチル、2-メチルペンチル、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-ジメチル)オクチル、3-(3,7-ジメチル)オクチル、アダマンチル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、1,1-ジメチル-n-ヘキサ-1-イル、1,1-ジメチル-n-ヘプター-1-イル、1,1-ジメチル-n-オクター-1-イル、1,1-ジメチル-n-デカー-1-イル、1,1-ジメチル-n-ドデカー-1-イル、1,1-ジメチル-n-テトラデカー-1-イル、1,1-ジメチル-n-ヘキサデカー-1-イル、1,1-ジメチル-n-オクタデカー-1-イル、1,1-ジエチル-n-ヘキサ-1-イル、1,1-ジエチル-n-ヘプター-1-イル、1,1-ジエチル-n-オクター-1-イル、1,1-ジエチル-n-デカー-1-イル、1,1-ジエチル-n-ドデカー-1-イル、1,1-ジエチル-n-テトラデカー-1-イル、1,1-ジエチル-n-ヘキサデカー-1-イル、1,1-ジエチル-n-オクタデカー-1-イル、1-(n-プロピル)シクロヘキサ-1-イル、1-(n-ブチル)シクロヘキサ-1-イル、1-(n-ヘキシル)シクロヘキサ-1-イル、1-(n-オクチル)シクロヘキサ-1-イル、および1-(n-デシル)シクロヘキサ-1-イルラジカルを意味するものと解される。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解される。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解される。C<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>-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、 $\text{t-ブトキシ}$ または $2\text{-メチルブトキシ}$ を意味するものと解される。

#### 【0034】

5～40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は、それぞれのケースにおいて、上記のラジカルによって置換されていてもよく、任意の位置で、芳香族またはヘテロ芳香族系に連結していてもよく、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ベンズアントラセン、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、フルオラセン、ベンゾフルオラセン、ナфтаセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ビフェニル、ビフェニレン、ターフェニル、ターフェニレン、フルオレン、スピロビフルオレン、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、シスーまたはトランスーインデノフルオレン、シスーまたはトランスーモノベンゾインデノフルオレン、シスーまたはトランスー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、チオフエン、ベンゾチオフエン、イソベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエン、ピロール、インドール、イソインドール、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、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、ベンゾー5，6-キノリン、ベンゾー6，7-キノリン、ベンゾー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、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントロイミダゾール、ピリジンイミダゾール、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、ベンズオキサゾール、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、フルオルビン、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-オキサゾール、1，2，4-オキサジアゾール、1，2，5-オキサジオゾール、1，3，4-オキサジオゾール、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、およびベンゾチアゾールから誘導される基を意味するものと解される。

#### 【0035】

2以上の置換基、特に2以上のRラジカル、が共に環系を形成する場合、環系が直接隣接する炭素原子に結合された置換基から形成されることが可能である。さらに、式(2)のC y CおよびC y Dの置換基が共に環を形成することも可能であり、その結果、C y CおよびC y Dもまた共に二座配位子として単一縮合アリールまたはヘテロアリール基を形成していてもよい。

#### 【0036】

本発明の好ましい形態において、C y Cは、6～13の芳香族環原子を有する、より好ましくは、6～10の芳香族環原子を有する、最も好ましくは6の芳香族環原子を有する、アリールもしくはヘテロアリール基であり、炭素原子を介して金属原子に配位し、1以上のラジカルRによって置換されていてもよく、かつ共有結合を介して、C y Dに結合に結合する。

#### 【0037】

C y C基の好ましい形態は、以下の式(C y C-1)～(C y C-19)の構造(式中、C y C基は、それぞれのケースにおいて、#で示される位置でC y Dに結合し、かつ\*で示される位置で、金属に結合する)である。

10

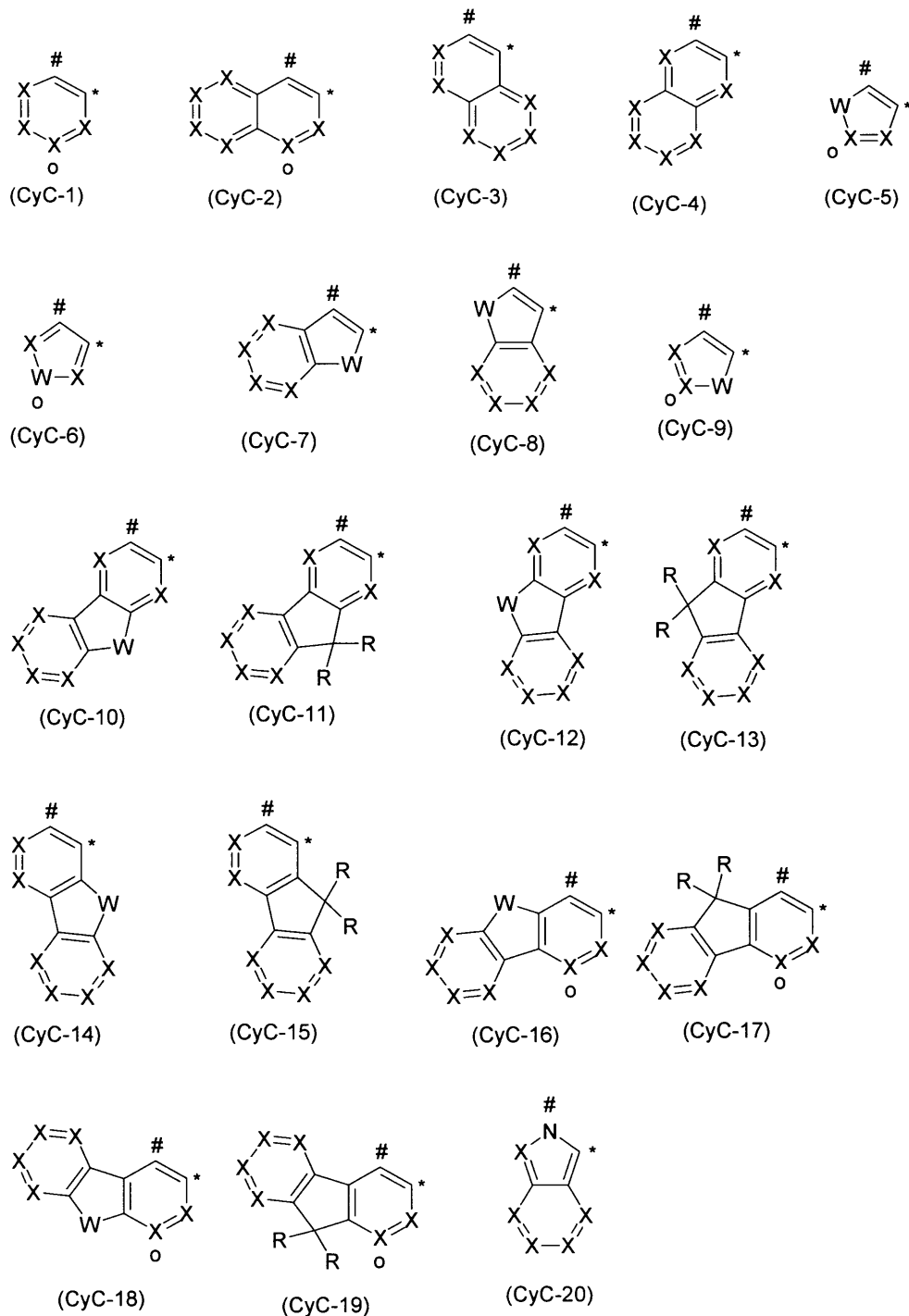
20

30

40

50

## 【化 6】



式中、Rは上記に記載の意味を有し、使用される他の記号は以下のとおりである：

X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、ただし環あたり2以下の記号XがNであり、

Wは、出現毎に同一であるかまたは異なり、N R、OまたはSであり、

ここで、配位子が所望によりブリッジによって結合されていてもよく、ここでブリッジへの結合は好ましくは「o」で付された位置を介していてもよく、ここで、橋頭（bridge head）サイトを形成する場合に、「o」で付された位置は炭素原子を示す。

## 【0038】

CyC基がブリッジに結合される場合、その結合は好ましくは上記式中の「o」で印された位置を介しており、そのケースにおいて「o」で印された記号Xは好ましくはCである。「o」で印された記号Xを全く含まない上記の構造は、好ましくはブリッジに直接結合

されない。そのようなブリッジへの結合は立体的な理由で有利ではないからである。

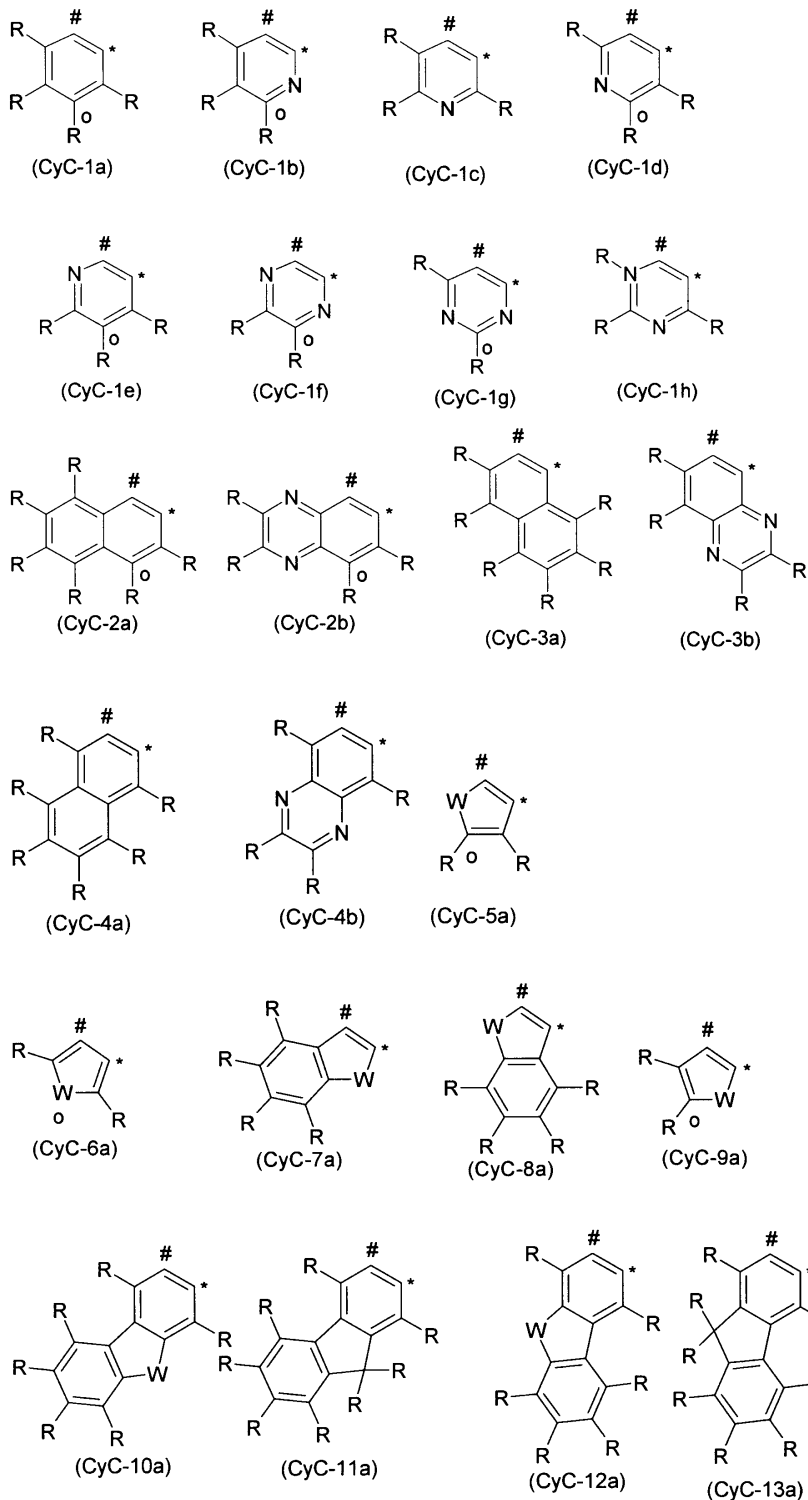
【0039】

好ましくは、C y Cの記号Xの合計2以下がNであり、より好ましくはC y Cの記号Xの1以下がNであり、特に好ましくは、記号Xの全てがC Rである。ただし、C y Cがブリッジに結合される場合、1つの記号XはCであり、ブリッジがこの炭素原子に結合される。

【0040】

特に好ましいC y C基は、以下の式(C y C-1 a)～(C y C-20 a)の基である：

【化7-1】



10

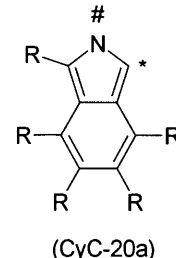
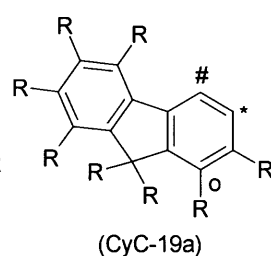
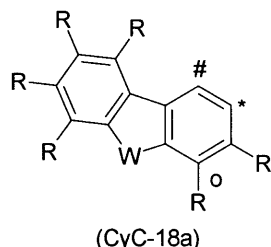
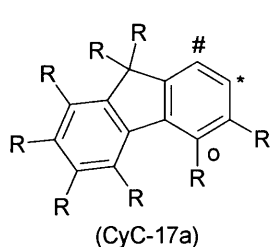
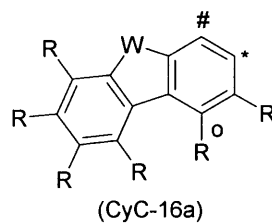
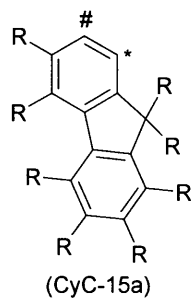
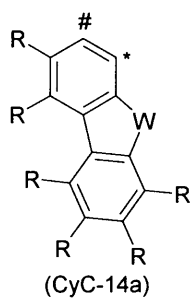
20

30

40

50

## 【化 7 - 2】



式中、使用される記号は上記に記載された意味を有する。配位子が所望によりブリッジによって結合されることも可能であり、ブリッジへの結合は好ましくは「o」で印された位置を介していてもよく、橋頭サイトを形成される場合に、「o」で印された位置は炭素原子を示す。

「o」で印された炭素原子を全く含まない上記の構造は、好ましくはブリッジに直接的に結合されない。

## 【0041】

(CyC-1) ~ (CyC-19) 基のうちの好ましい基は、(CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13)、および(CyC-16) 基であり、特に好ましくは、(CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a)、および(CyC-16a) 基である。

## 【0042】

本発明のさらに好ましい形態において、CyDは、5 ~ 13の芳香族環原子を有する、より好ましくは6 ~ 10の芳香族環原子を有する、ヘテロアリール基であり、非荷電の窒素原子を介して、またはカルベン炭素原子を介して、金属に配位し、1以上のRラジカルによって置換されていてもよく、共有結合を介して、CyCに結合される。

## 【0043】

CyD基の好ましい形態は、以下の式(CyD-1) ~ (CyD-14)の構造(式中、CyD基は、それぞれのケースにおいて、#で示される位置で、CyCに結合し、かつ\*で示される位置で、金属に結合する)である。

10

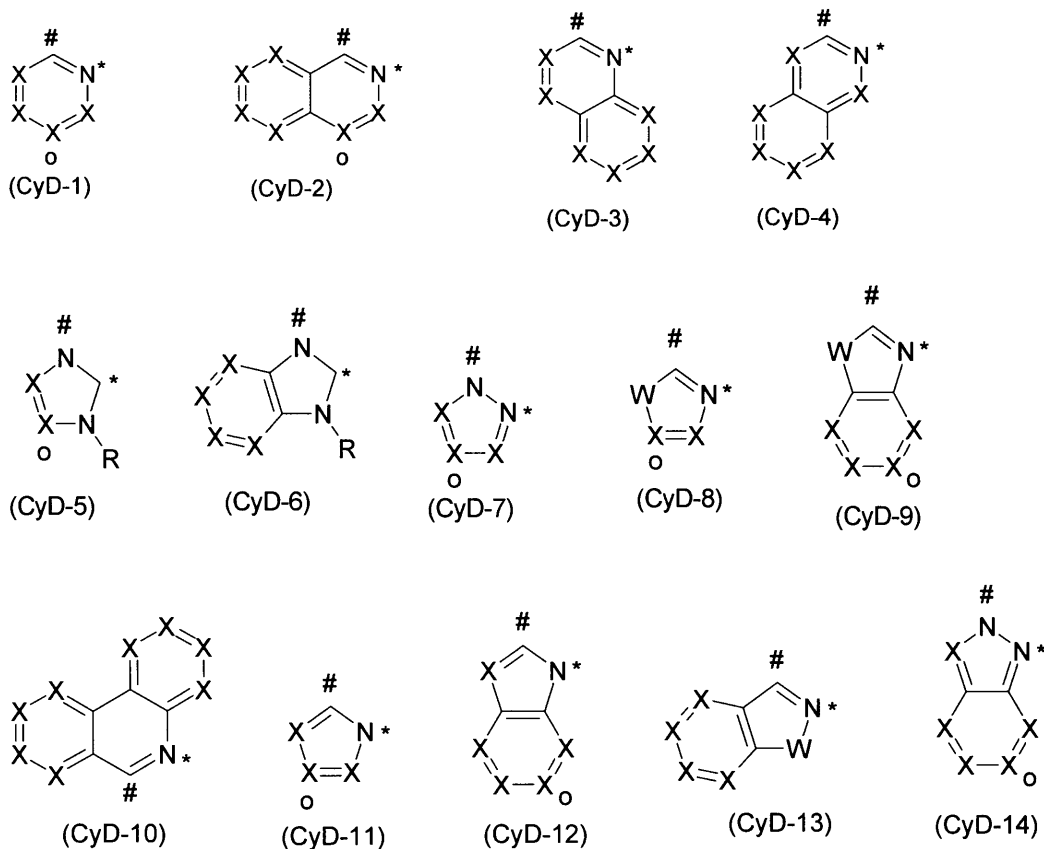
20

30

40

50

## 【化 8】



式中、X、WおよびRは上記に記載の意味を有し、かつ配位子は所望によりブリッジによって結合されていてもよく、ここでブリッジへの結合は好ましくは「o」で印された位置を介していてもよく、ここで橋頭サイトが形成される場合に「o」で印された位置は炭素原子を示す。

「o」で印された記号Xを全く含まない上述の構造は、好ましくはブリッジに直接結合されない。このようなブリッジとの結合が立体的な理由で有利にならないからである。

## 【0044】

このケースにおいて、(CyD-1)～(CyD-4)、(CyD-7)～(CyD-10)、(CyD-13)および(CyD-14)基は、非荷電の窒素原子を介して、金属に配位し、(CyD-5)および(CyD-6)基はカルベン炭素原子を介し、(CyD-11)および(CyD-12)基はアニオン性窒素原子を介する。

## 【0045】

好ましくは、CyDにおける記号Xの合計2以下がNであり、より好ましくは、CyDにおける記号Xの1以下がNであり、特に好ましくは記号Xの全てがCRであり、ただし、ブリッジがCyDに結合される場合に、1つの記号XがCであり、ブリッジがこの炭素原子に結合する。

## 【0046】

特に好ましいCyD基は、以下の式(CyD-1a)～(CyD-14b)の基である：

10

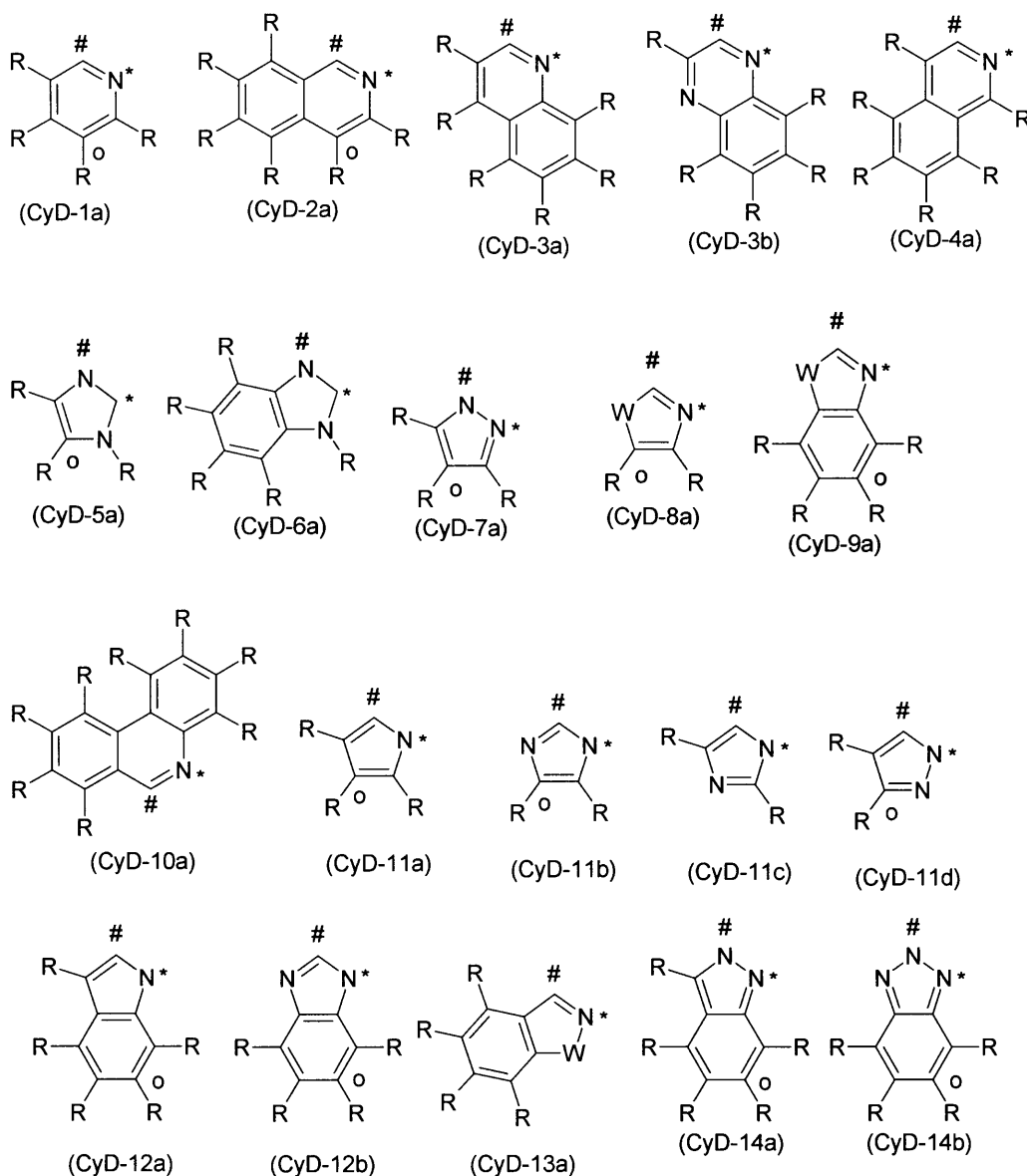
20

30

40

50

## 【化 9】



式中、使用される記号は上記に記載された意味を有し、配位子が所望によりブリッジによって結合されていてもよく、ここでブリッジへの結合は好ましくは「o」で印された位置を介していてもよく、橋頭サイトを形成される場合に、「o」で印された位置は炭素原子を示す。「o」で印された炭素原子を全く含まない上記の構造は、好ましくはブリッジに直接的に結合されない。

## 【0047】

(CyD-1) ~ (CyD-10) 基のうちの好ましい基は、(CyD-1)、(CyD-2)、(CyD-3)、(CyD-4)、(CyD-5) および (CyD-6)、特に (CyD-1)、(CyD-2) および (CyD-3) であり、特に好ましくは、(CyD-1a)、(CyD-2a)、(CyD-3a)、(CyD-4a)、(CyD-5a) および (CyD-6a) 基、特に (CyD-1a)、(CyD-2a) および (CyD-3a) である。

## 【0048】

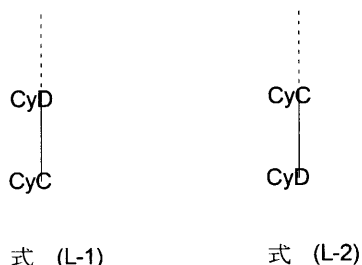
本発明の好ましい形態において、CyCは、6~13の芳香族環原子を有する、アリールまたはヘテロアリール基であり、同時に、CyDは、5~13の芳香族環原子を有するヘテロアリール基である。より好ましくは、CyCは、6~10の芳香族環原子を有する、アリールまたはヘテロアリール基であり、同時に、CyDは、5~10の芳香族環原子を

有するヘテロアリール基である。最も好ましくは、C y Cは、6の芳香族環原子を有する、アリールまたはヘテロアリール基であり、C y Dは、6～10の芳香族環原子を有するヘテロアリール基である。同時に、C y CおよびC y Dは、1以上のラジカルRによって置換されていてもよい。

【0049】

既に述べたように、配位子はブリッジされた形でよく、好ましい配位子は式（L-19）および（L-2）によって示される。

【化10】



10

式中、C y CおよびC y D基は上記に記載、特に式（2）に記載の意味を有し、かつ破線はブリッジへの任意の結合を示す。

【0050】

上記の好ましい基（C y C-1）～（C y C-20）および（C y D-1）～（C y D-14）は、式（L-1）および（L-2）の二座配位子において、所望により互いに組み合わせられていてもよい。

20

【0051】

特に好ましくは、上記で特に好ましいものと特定されたC y CおよびC y D基、すなわち、（C y C-1a）～（C y C-20a）の基および（C y D-1a）～（C y D-14b）の基、が互いに組み合わせられる場合である。配位子が互いにブリッジによって結合されていない場合、好ましくは好ましいC y CおよびC y D基のうちの少なくとも1つが、好適な結合サイトを有しており、好適な結合サイトは上記の式中で「o」と示されている。このようなブリッジへの好適な結合サイトをC y CとC y Dのいずれにも有していない組み合わせは、したがって、好ましくない。

30

【0052】

さらに特に好ましいのは、（C y C-1）、（C y C-3）、（C y C-8）、（C y C-10）、（C y C-12）、（C y C-13）および（C y C-16）基、特に、（C y C-1a）、（C y C-3a）、（C y C-8a）、（C y C-10a）、（C y C-12a）、（C y C-13a）および（C y C-16a）基のうちの1つが、（C y D-1）、（C y D-2）および（C y D-3）基のうちの1つと、特に、（C y D-1a）、（C y D-2a）および（C y D-3a）基のうちの1つと、組み合わせられる場合である。

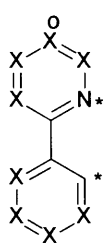
【0053】

式（2）の構造における好ましい二座配位子Lは、下記の式（L-1-1）および（L-1-2）の構造であるか、または下記の式（L-2-1）～（L-2-4）の構造である：

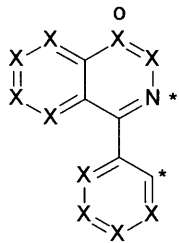
40

50

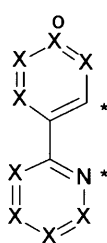
## 【化 1 1】



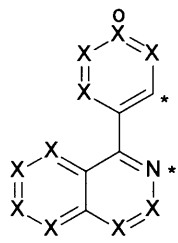
(L-1-1)



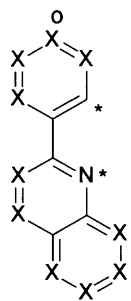
(L-1-2)



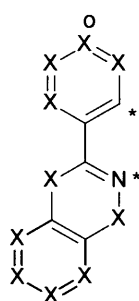
(L-2-1)



(L-2-2)



(L-2-3)



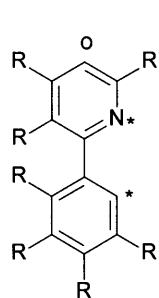
(L-2-4)

式中、使用される記号は上記に記載の意味を有し、かつ配位子は所望によりブリッジによって結合されていてもよく、ここでブリッジへの結合は好ましくは「o」で印された位置を介する。配位子がブリッジされていない場合、「o」で印された位置はRによって置換されていてもよい。

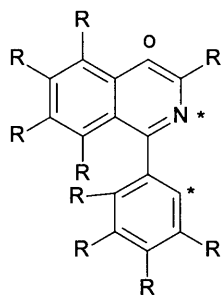
## 【0054】

特に好ましい配位子（L-1-1）および（L-1-2）は、以下の式（L-1-1a）および（L-1-2b）の構造であり、かつ特に好ましい配位子（L-2-1）、（L-2-3）および（L-2-4）は、以下の式（L-2-1a）～（L-2-4a）の構造である：

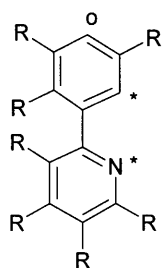
## 【化 1 2】



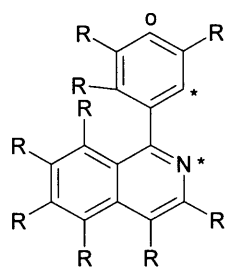
(L-1-1a)



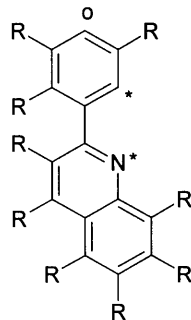
(L-1-2a)



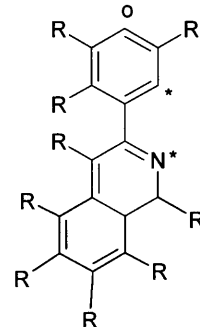
(L-2-1a)



(L-2-2a)



(L-2-3a)



(L-2-4a)

10

20

30

40

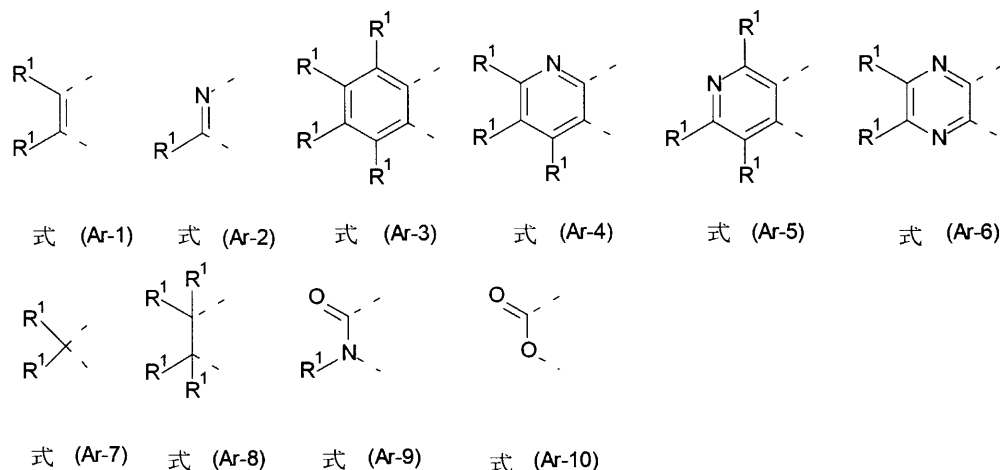
50

式中、使用される記号は上記に記載の意味を有し、かつ配位子は所望によりブリッジによって結合されていてもよく、ここでブリッジへの結合は好ましくは「o」で印された位置を介する。配位子がブリッジされていない場合、「o」で印された位置はRによって置換されていてもよい。

【0055】

2つのラジカルR（式（L-1-1）および（L-2-1）中で、その一方がC y Cに結合し、他方がC y Dに結合している）、または以下の式（L-2-1）～（L-2-4）の構造が互いに環系を形成する場合、これは橋架された配位子および、例えば、ベンゾ[h]キノリン等のような、全体として、単一のより大きなヘテロアリール基を表わす配位子にもなる。式（L-1-1）および（L-1-2）中で、C y CおよびC y D上の置換基の間、または以下の式（L-2-1）～（L-2-4）の構造の環形成は、好ましくは、以下の式（Ar-1）～（Ar-10）のうちの1つに従う基を介する：

【化13】



式中、R<sup>1</sup>は、上記に記載の意味を有し、かつ破線の結合は、C y CまたはC y Dへの結合を示す。同時に、上記基中の非対称のものは、2つの可能な選択肢のそれぞれに組み込まれることができる。例えば、式（Ar-10）の基において、酸素原子がC y C基に結合し、かつ、カルボニル基がC y D基に結合してもよい、または酸素原子がC y D基に結合し、かつ、カルボニル基がC y C基に結合してもよい。

【0056】

同時に、式（Ar-7）の基は、これが、例えば、式（L-2-1）および（L-2-2）によって次に示されるように、環形成により6員環をもたらす場合が特に好ましい。

【0057】

異なる環における2つのRラジカル間の環形成によって生じる、好ましい配位子は、次に示される、式（L-3）～（L-30）の構造である：

10

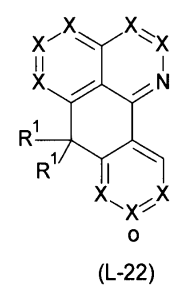
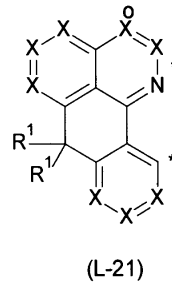
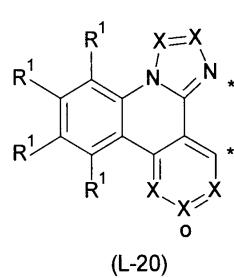
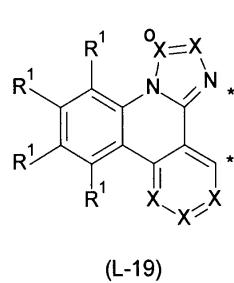
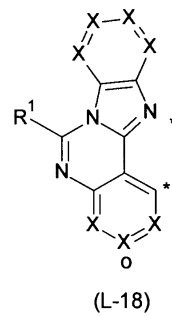
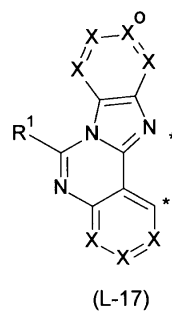
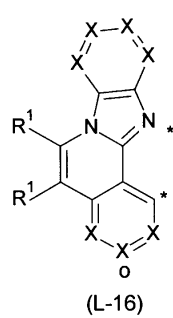
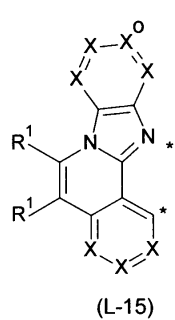
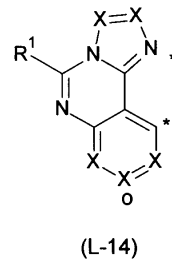
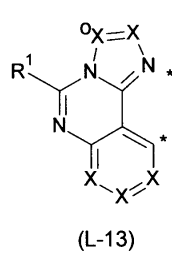
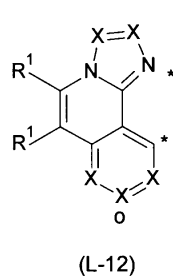
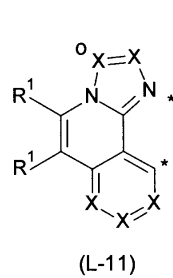
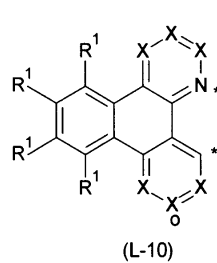
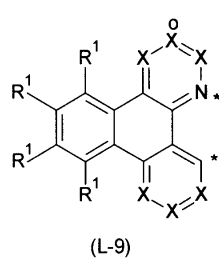
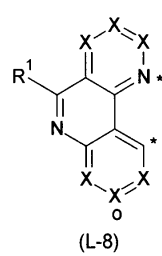
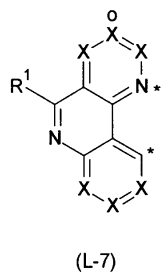
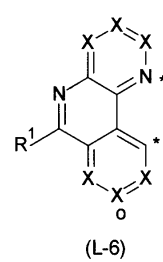
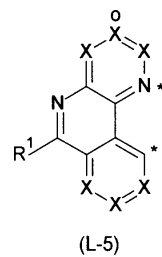
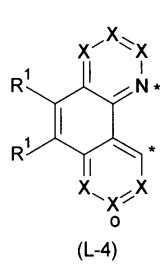
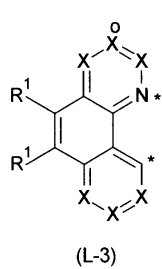
20

30

40

50

## 【化 1 4 - 1】



10

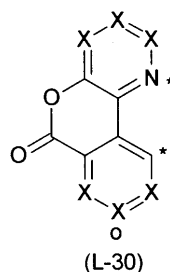
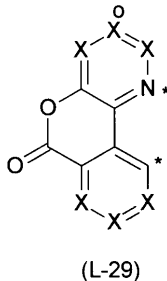
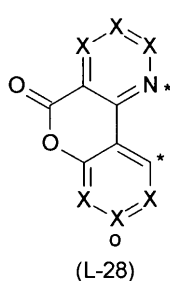
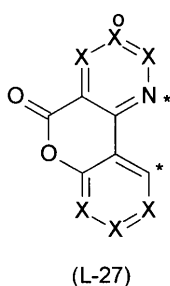
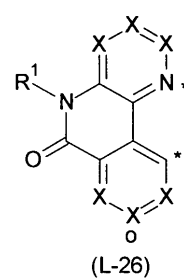
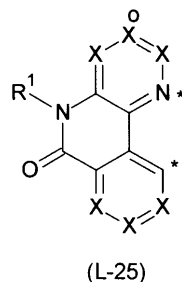
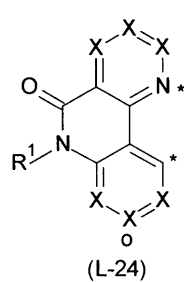
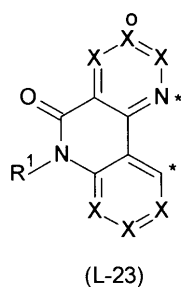
20

30

40

50

## 【化 1 4 - 2】



式中、使用される記号は上記に記載の意味を有しており、かつここで配位子は所望によりブリッジによって結合されていてもよく、ここでブリッジへの結合は好ましくは「o」で印された位置を介する。

## 【0058】

式（L-3）～（L-30）の配位子の好ましい形態において、合計で記号 X の 1 つが N であり、かつその他の記号 X が C R であるか、または記号 X の全てが C R である。

## 【0059】

本発明のさらなる形態において、基（CyC-1）～（CyC-20）または（CyD-1）～（CyD-14）において、または、配位子（L-3）～（L-30）において、原子 X の 1 つが N であるケースにおいて、水素または重水素ではない R 基がこの窒素原子に隣接する置換基として結合されている場合である。これは、好ましい構造、（CyC-1a）～（CyC-20a）または（CyD-1a）～（CyD-14b）に同様に適用され、そこでは、好ましくは、非配位の窒素原子に隣接して結合する置換基として、水素もしくは重水素ではない R 基が結合されている。

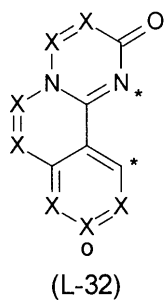
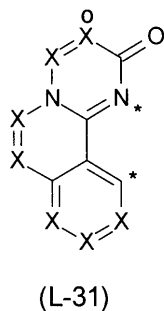
## 【0060】

この置換基 R は、好ましくは、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、1～10 の C 原子を有する、アルキルもしくはアルコキシ基、特に、3～10 の C 原子を有する、分枝もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基、2～10 の C 原子を有するジアルキルアミノ基、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または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 R ラジカルはまた、隣接する R ラジカルと環を形成してもよい。

## 【0061】

金属がイリジウムである金属錯体のさらなる好適な二座配位子は、以下の式（L-31）または（L-32）の配位子である：

## 【化 1 5】



10

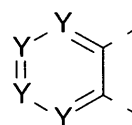
式中、Rは上記に記載の意味を有し、\*は金属への配位の位置を示し、ここで配位子は所望によりブリッジによって結合されていてもよく、ここでブリッジへの結合は「o」で印された位置を介していてもよく、かつ使用されるさらなる記号は以下のとおりである：  
Xは、出現毎に同一であるかまたは異なり、C R または N であり、ただし、環あたり 1 以下の X 記号が N であり、ここでこの位置の配位子がブリッジに結合される場合に X は C である。

## 【0 0 6 2】

配位子 (L-31) および (L-32) 中で、隣接する炭素原子に結合された 2 つの R ラジカルが互いに芳香族環を形成する場合、この環は隣接する 2 つの炭素原子と共に、好ましくは以下の式 (Ar-11) である：

20

## 【化 1 6】



式 (Ar-11)

式中、破線は配位子内のこの基の結合を示し、かつ Y は出現毎に同一であるかまたは異なり、C R 1 または N であり、好ましくは 1 以下の記号 Y が N である。

30

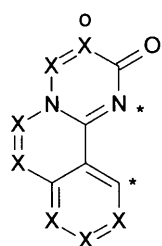
## 【0 0 6 3】

配位子 (L-31) または (L-32) の好ましい形態において、2 以下の R ラジカルが芳香族またはヘテロ芳香族環系を形成する。よって、配位子は、好ましくは、以下の式 (L-33) ~ (L-38) の配位子である：

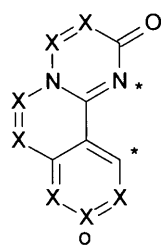
40

50

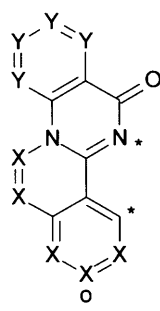
## 【化 17】



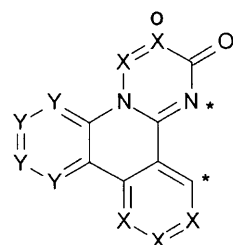
(L-33)



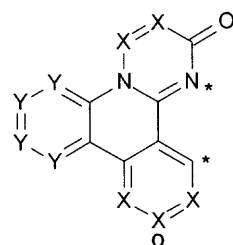
(L-34)



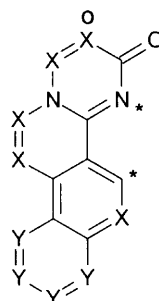
(L-35)



(L-36)



(L-37)



(L-38)

式中、X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、ただし、R ラジカルは共に芳香族またはヘテロ芳香族環系を形成せず、かつさらなる記号は上記に記載の意味を有する。

## 【0064】

本発明の好ましい形態において、式（L-31）～（L-38）に配位子において、記号Xの合計で0、1または2つと、存在する場合のYが、Nである。より好ましくは、記号Xの合計で0または1つと、存在する場合のYが、Nである。

## 【0065】

式（L-33）～（L-38）の好ましい形態は、以下の式（L-33a）～（L-38f）の構造である：

10

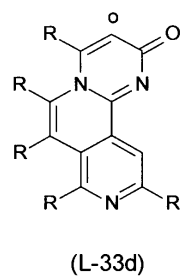
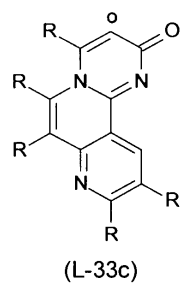
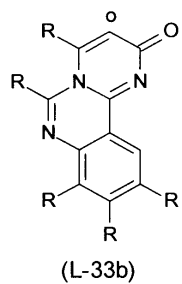
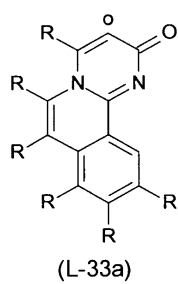
20

30

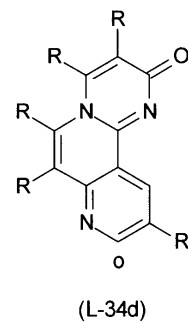
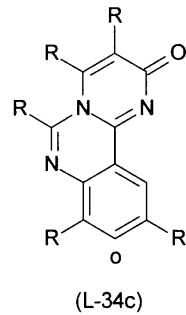
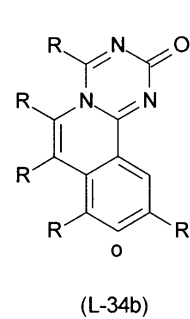
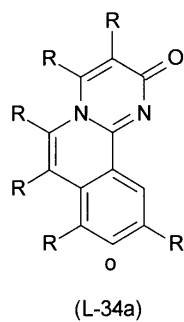
40

50

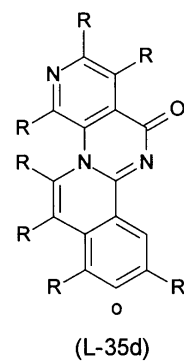
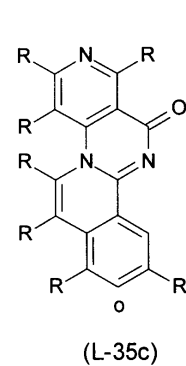
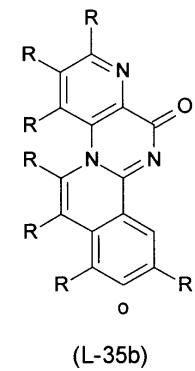
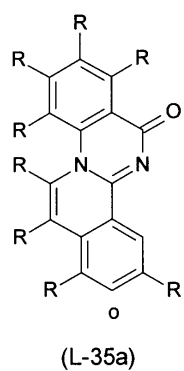
## 【化 18 - 1】



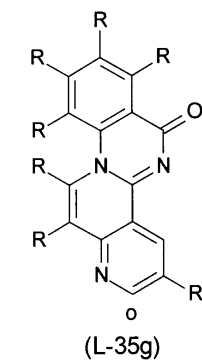
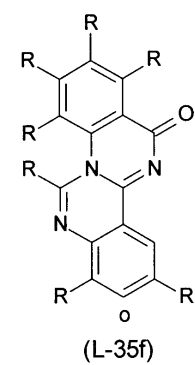
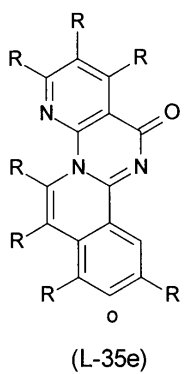
10



20



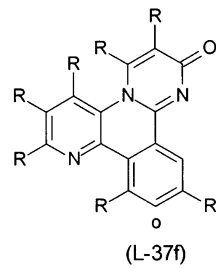
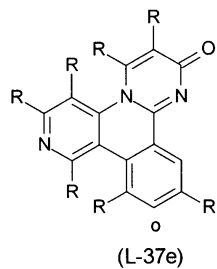
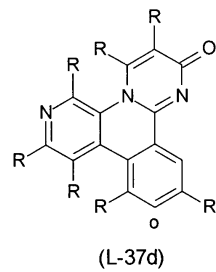
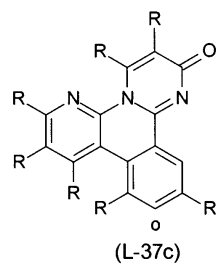
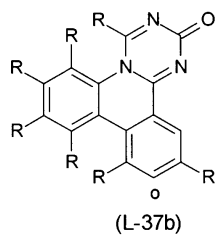
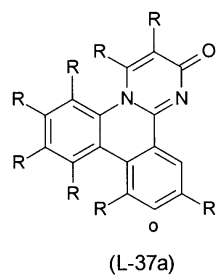
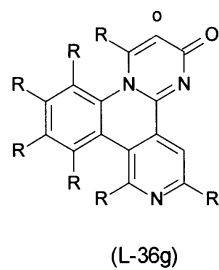
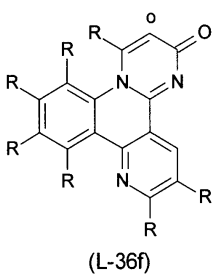
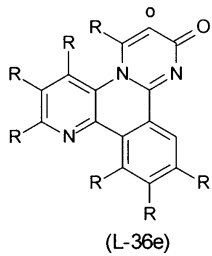
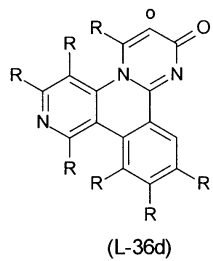
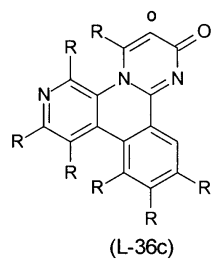
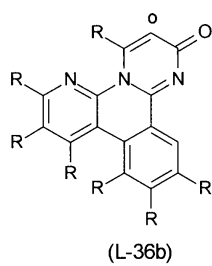
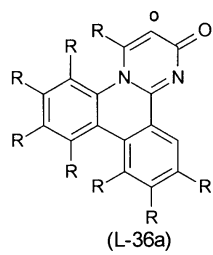
30



40

50

## 【化 18 - 2】



10

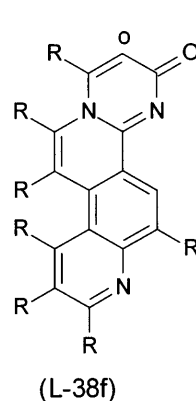
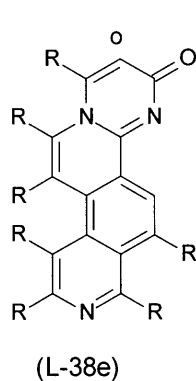
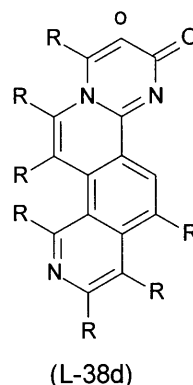
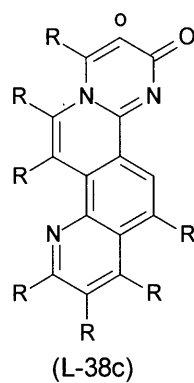
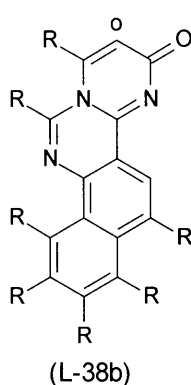
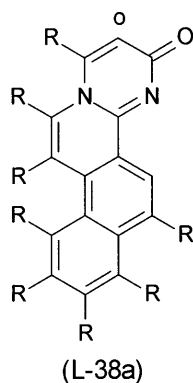
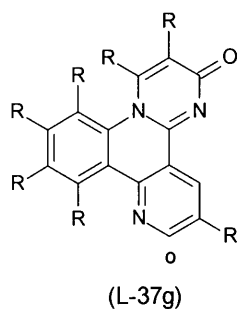
20

30

40

50

## 【化 18-3】



式中、使用される記号は上記に記載の意味を有し、かつ配位子は所望によりブリッジによって結合されていてもよく、ここでブリッジへの結合は好ましくは「o」で印された位置を介する。配位子がブリッジされていない場合、「o」で印された位置はRによって置換されていてもよい。

## 【0066】

本発明の好ましい形態において、オルト位で金属に配位するX基はCRである。このラジカルにおいて、オルト位で金属に配位のために結合されるRは、好ましくはH、D、Fおよびメチルからなる群から選択される。

## 【0067】

本発明のさらなる形態において、原子X、存在する場合にYのうちの1つがNであることが好ましく、このとき、この窒素原子に隣接して結合される置換基が水素または重水素ではないR基である。

## 【0068】

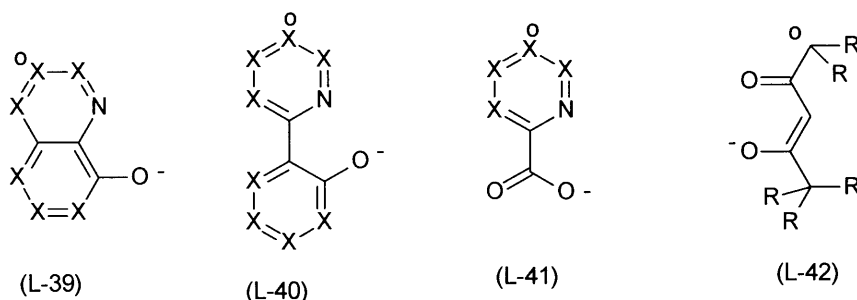
この置換基Rは、好ましくはCF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、1～10の炭素原子を有する、アルキルもしくはアルコキシ基、特に3～10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基、2～10の炭素原子を有するジアルキルアミノ基、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、またはアラルキルもしくはヘテロアラルキル基から選択される基である。これらの基は、立体的にかさ高い基である。さらに好ましくは、このRラジカル

は、隣接する R ラジカルと環を形成していてもよい。

【0069】

さらなる形態において、二座配位子の最大1つが、出現毎に同一であるかまたは異なり、以下の式 (L-39) ~ (L-42) の配位子から選択される：

【化19】



10

式中、配位子 (L-39) ~ (L-41) はそれぞれ明示的に示された窒素原子および負に荷電した酸素原子を介して、副配位子 (L-42) は2つの酸素原子を介して、金属に配位し、Xは上記に記載の意味を有し、ここで、配位子が所望によりブリッジによって結合されていてもよく、ここでブリッジへの結合は好ましくは「o」で印された位置を介していてもよく、ここで、配位子がこの位置でブリッジに結合された場合に、XがCであり、または式 (L-42) において、配位子がこの位置でブリッジに結合されない場合に、炭素原子は置換基 R を有する。

20

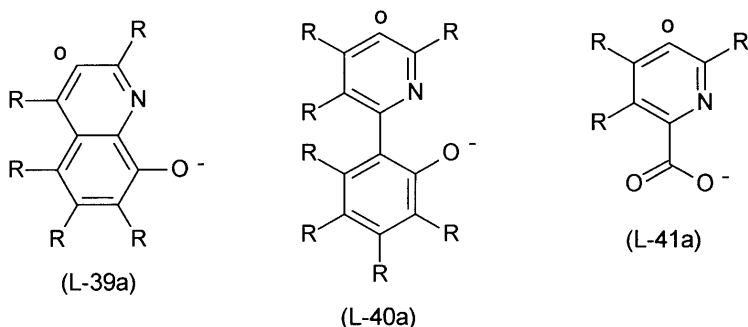
【0070】

上記に記載の X の好ましい形態は、式 (L-39) ~ (L-41) の配位子にとっても好ましい。

【0071】

それゆえ、式 (L-39) ~ (L-41) の好ましい配位子は、以下の式 (L-39a) ~ (L-41a) の配位子である：

【化20】



30

式中、使用される記号は上記に記載の意味を有し、かつ配位子は所望によりブリッジによって結合されていてもよく、ここでブリッジへの結合は好ましくは「o」が印された位置を介しており、かつこの位置の配位子がブリッジに結合されない場合、炭素原子は置換基 R を有していてもよい。ブリッジが他のサイトに結合する場合、この位置の1つの R 基は存在しない。

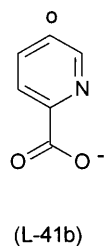
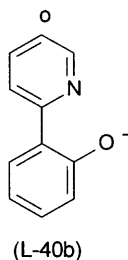
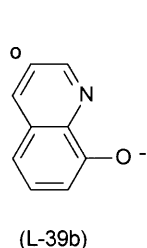
40

【0072】

より好ましくは、これらの式において、Rは水素であり、ここで配位子は所望によりブリッジによって結合されていてもよく、ここでブリッジへの結合は好ましくは「o」が印された位置を介しており、よって、構造は以下の式 (L-39b) ~ (L-41b) の構造である：

50

## 【化 2 1】



式中、使用される記号は上記に記載の意味を有する。

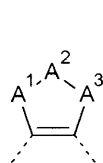
## 【0073】

上記に記載の配位子に存在してもよい好ましい置換基の記載に従う。

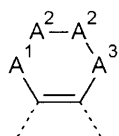
## 【0074】

本発明の好ましい形態において、本発明による使用のための金属錯体は、隣接する炭素原子に結合され、かつ共に以下に記載の式のうちの1つに従う脂肪族環を形成する、2つの置換基Rまたは2つの置換基R<sup>1</sup>を有する少なくとも1つの配位子を含む。ここで、この脂肪族環を形成する2つの置換基Rが、1以上の配位子、好ましくは二座配位子、および／またはこれらの配位子が結合されていてもよいブリッジに存在することが可能である。2つのR置換基が共に、または2つのR<sup>1</sup>置換基が共に、環形成されることによる脂肪族環は、好ましくは以下の式(RI-1)～(RI-8)によって示される：

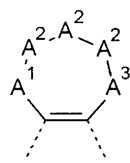
## 【化 2 2】



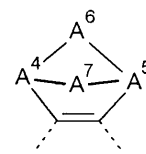
式 (RI-1)



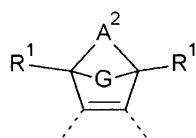
式 (RI-2)



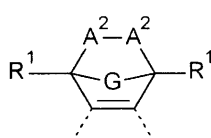
式 (RI-3)



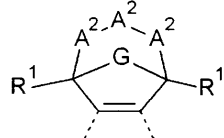
式 (RI-4)



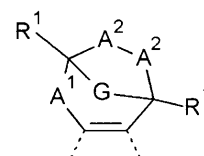
式 (RI-5)



式 (RI-6)



式 (RI-7)



式 (RI-8)

式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は上記に記載の意味を有し、破線は配位子中の2つの炭素原子の結合を示し、さらに：

A<sup>1</sup>、A<sup>3</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>、O、S、NR<sup>3</sup>またはC(=O)であり；

A<sup>2</sup>は、C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、O、S、NR<sup>3</sup>またはC(=O)であり；

A<sup>4</sup>、A<sup>5</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、CR<sup>1</sup>またはNであり；

A<sup>6</sup>、A<sup>7</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、2または3の炭素原子を有するアルキレン基（ここで、1つの炭素原子が酸素によって置き換えられていてもよく、かつこれは1以上のR<sup>1</sup>ラジカルによって置換されていてもよい）であり；

ただし、A<sup>4</sup>—A<sup>6</sup>—A<sup>5</sup>またはA<sup>4</sup>—A<sup>7</sup>—A<sup>5</sup>において、2つのヘテロ原子が互いに直接結合されることはなく、

Gは、1、2または3の炭素原子を有し、かつ1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、アルキレン基、—CR<sup>2</sup>=CR<sup>2</sup>—、または5～14の芳香族環原子を有し、かつ1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、オルト結合された、アリーレンもしくはヘテロアリーレン基であり；

R<sup>3</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、F、1～10の炭素原子を有する、直

10

20

30

40

50

鎖の、アルキルもしくはアルコキシ基、3～10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基（ここで、アルキルまたはアルコキシ基は、それぞれのケースにおいて1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよく、ここで1以上の隣接しないCH<sub>2</sub>基は、R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>、C≡C、Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、C=O、NR<sup>2</sup>、O、SまたはCONR<sup>2</sup>によって置き換えられていてもよい）、または5～24の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または5～24の芳香族環原子を有し、かつ1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、アリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基であり；同時に、同一の炭素原子に結合された2つのR<sup>3</sup>ラジカルが共に脂肪族または芳香族環系を形成し、よってスピロ環系を形成していてもよく；さらに、R<sup>3</sup>が隣接するRまたはR<sup>1</sup>ラジカルとともに、脂肪族環系を形成していてもよく；ただし、これらの基中の2つのヘテロ原子が互いに直接結合されることはなく、かつ2つのC=O基が互いに直接結合されることはない。

【0075】

本発明の好ましい形態において、R<sup>3</sup>はHではない。

【0076】

上述の式(RI-1)～(RI-8)の構造および好ましいとして特定されたそれらの構造のさらなる形態において、二重結合は、2つの炭素原子の間で形式的な意味で示される。これは、化学構造を単純化したものであって、2つの炭素原子が芳香族またはヘテロ芳香族環系に組み入れられ、これらの2つの炭素原子の間の結合は、形式的に、単結合の結合次数の二重結合の結合次数の間である。よって、形式的な二重結合の描写は、構造の限定として解釈されるべきではなく、代わりに、当業者であればこれが芳香族結合を意味することが明確である。

【0077】

本発明の構造において、隣接するラジカルが脂肪族環系を形成する場合、後者は酸性ベンジルプロトンを全く有さないことが好ましい。ベンジルプロトンは、配位子に直接結合する炭素原子に結合するプロトン进行を意味するものと解される。これは、アリールまたはヘテロアリール基に直接結合された脂肪族環系の炭素原子が完全に置換され、結合された水素原子を全く含まないことによって、達成されうる。よって、式(RI-1)～(RI-3)において、酸性ベンジルプロトンが存在しないことは、A<sup>1</sup>およびA<sup>3</sup>によって、それらがC(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>(R<sup>3</sup>は、水素ではないと定義される)である場合に達成される。これはさらに、アリールまたはヘテロアリール基に直接結合された脂肪族環系の炭素原子が二環または多環の構造において橋頭(bridgehead)であることによって達成されうる。二環または多環の空間的な構造により、橋頭の炭素原子に結合されたプロトンは、二環または多環構造内で結合されていない炭素原子上のベンジルプロトンよりも、顕著に酸性度が低く、本発明の意味において、非酸性プロトンとみなされる。よって、式(RI-4)～(RI-8)において、酸性ベンジルプロトンが存在しないことは、これが二環構造であることにより達成され、二環構造の対応するアニオンがメソメリー的に安定化されていないため、R<sup>1</sup>は、それがHである場合、ベンジルプロトンよりも酸性が一層弱い結果である。したがって、式(RI-4)～(RI-8)のR<sup>1</sup>がHである場合であっても、本発明の意味において、非酸性プロトンである。

【0078】

式(RI-1)～(RI-8)の構造の好ましい形態において、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>およびA<sup>3</sup>またはA<sup>4</sup>、A<sup>5</sup>、A<sup>6</sup>およびA<sup>7</sup>基のうちの1以下がヘテロ原子、特にOまたはNR<sup>3</sup>であり、かつ他の基は、C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>またはC(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>であるか、またはA<sup>1</sup>およびA<sup>3</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、OまたはNR<sup>3</sup>であり、かつA<sup>2</sup>がC(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>である。本発明の特に好ましい形態において、A<sup>1</sup>およびA<sup>3</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>であり、かつA<sup>2</sup>は、(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、より好ましくはC(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>またはCH<sub>2</sub>である。

【0079】

10

20

30

40

50

本発明の好ましい形態において、橋頭原子に、好ましくは式 (R I - 4) の橋頭原子に、結合された R<sup>1</sup> ラジカルは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、1 ~ 10 の炭素原子を有し、かつ 1 以上の R<sup>2</sup> ラジカルによって置換されていてもよいが好ましくは非置換である、直鎖のアルキル基、3 ~ 10 の炭素原子を有し、かつ 1 以上の R<sup>2</sup> ラジカルによって置換されていてもよいが好ましくは非置換である、分岐もしくは環状の、アルキル基、または 5 ~ 12 の芳香族環原子を有し、それぞれのケースにおいて 1 以上の R<sup>2</sup> ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系からなる群から選択される。より好ましくは、式 (R I - 4) の橋頭原子に結合される R<sup>1</sup> ラジカルは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、F、1 ~ 4 の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基、3 または 4 の炭素原子を有する、分岐のアルキル基、および 1 ~ 4 の炭素原子を有するアルキル基によって置換されていてもよいが好ましくは非置換であるフェニル基からなる群から選択される。最も好ましくは、R<sup>1</sup> ラジカルが、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、メチルおよび tert-ブチルからなる群から選択される。

【0080】

さらなる好ましい形態において、式 (R I - 4) の A<sup>4</sup> および A<sup>5</sup> 基の両方が C R<sup>1</sup> であり、かつ選択される 2 つの R<sup>1</sup> ラジカルが同一である。

【0081】

本発明のさらに好ましい形態において、A<sup>6</sup> および A<sup>7</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、2 または 3 の炭素原子を有し、1 以上の R<sup>3</sup> ラジカルによって置換されていてもよい、アルキレン基である。よって、好ましくは、A<sup>6</sup> および A<sup>7</sup> は、アルキレン基中で酸素を全く含まない。

【0082】

本発明の好ましい形態において、A<sup>6</sup> または A<sup>7</sup> に結合する R<sup>1</sup> ラジカルは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、1 ~ 10 の炭素原子を有し、かつ 1 以上の R<sup>2</sup> ラジカルによって置換されていてもよいが好ましくは非置換である、直鎖のアルキル基、3 ~ 10 の炭素原子を有し、かつ 1 以上の R<sup>2</sup> ラジカルによって置換されていてもよいが好ましくは非置換である、分岐もしくは環状の、アルキル基、または 5 ~ 12 の芳香族環原子を有し、それぞれのケースにおいて 1 以上の R<sup>2</sup> ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系からなる群から選択される；同時に、2 つの R<sup>1</sup> ラジカルが共に環を形成し、よって多環式脂肪族環系を形成することが可能である。環形成も可能であり、好ましくは A<sup>6</sup> に結合された R<sup>1</sup> ラジカルと A<sup>7</sup> に結合された R<sup>1</sup> ラジカルとの間である。A<sup>6</sup> に結合された R<sup>1</sup> ラジカルと A<sup>7</sup> に結合された R<sup>1</sup> ラジカルとの間の環形成は、好ましくは、単結合、酸素、1 以上の R<sup>2</sup> 基によって置換されていてもよいが好ましくは非置換である、メシチレン基、または 1 以上の R<sup>2</sup> 基によって置換されていてもよいが好ましくは非置換である、エチレン基を介して達成される。より好ましくは、R<sup>1</sup> ラジカルは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、F、1 ~ 4 の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基または 3 または 4 の炭素原子を有する、分岐のアルキル基からなる群から選択され；同時に、2 つの R<sup>1</sup> ラジカルが共に環を形成し、よって多環の脂肪族環系が形成されていてもよい。

【0083】

より好ましくは、A<sup>4</sup> および A<sup>5</sup> は同一であるかまたは異なり、C R<sup>1</sup> であり、A<sup>6</sup> および A<sup>7</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、2 または 3 の炭素原子を有し、かつ 1 以上の R<sup>1</sup> ラジカルによって置換されていてもよい、アルキレン基であり、ここで、上記の好ましい定義は好ましくは R<sup>1</sup> に適用される。

【0084】

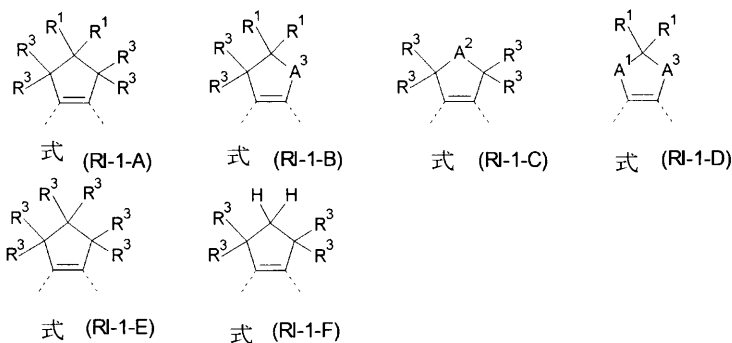
本発明の好ましい形態において、A<sup>6</sup> および A<sup>7</sup> は、それぞれ、1 以上の R<sup>1</sup> ラジカルによって置換されていてもよい、エチレン基である。本発明のさらに好ましい形態において、A<sup>6</sup> はエチレン基であり、かつ A<sup>7</sup> は、プロピレン基であり、これらのそれぞれは、1 以上の R<sup>1</sup> ラジカルによって置換されていてもよい。本発明のさらに好ましい形態において、A<sup>6</sup> および A<sup>7</sup> は、それぞれ、1 以上の R<sup>1</sup> ラジカルによって置換されていてもよい

、プロピレン基である。

【0085】

よって、式 (RI-1) の好ましい形態は、式 (RI-1-A)、(RI-1-B)、(RI-1-C) および (RI-1-D) の構造であり、式 (RI-1-A) の特に好ましい形態は、式 (RI-1-E) および (RI-1-F) の構造である：

【化23】



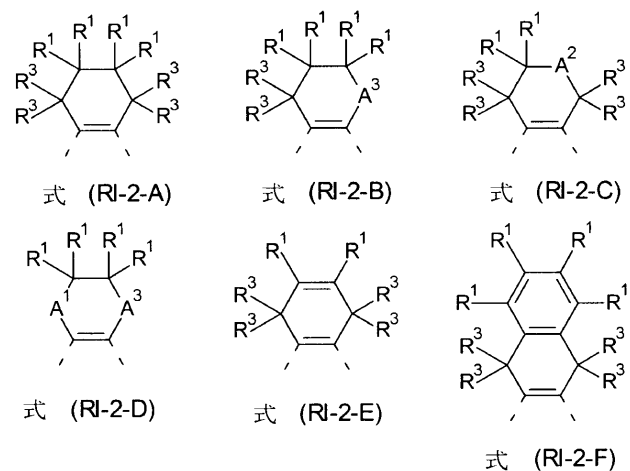
10

式中、R<sup>1</sup> および R<sup>3</sup> は上記に記載の意味を有し、かつ A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup> および A<sup>3</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、O または NR<sup>3</sup> である。

【0086】

式 (RI-2) の好ましい形態は、以下の式 (RI-2-A) ~ (RI-2-F) の構造である：

【化24】



20

30

式中、R<sup>1</sup> および R<sup>3</sup> は上記に記載の意味を有し、かつ A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup> および A<sup>3</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、O または NR<sup>3</sup> である。

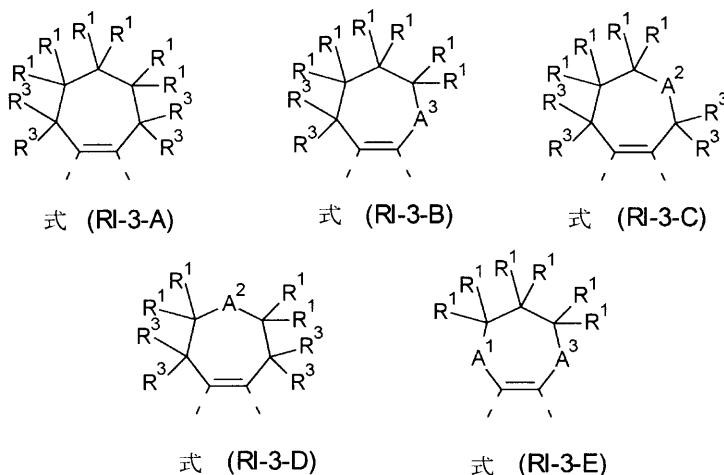
【0087】

式 (RI-3) の好ましい形態は、以下の式 (RI-3-A) ~ (RI-3-E) の構造である：

40

50

## 【化 2 5】

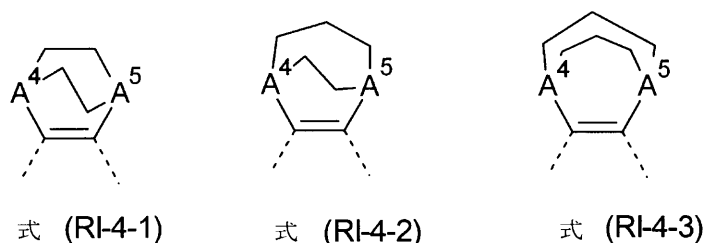


式中、 $R^1$  および  $R^3$  は上記に記載の意味を有し、かつ  $A^1$ 、 $A^2$  および  $A^3$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、O または  $NR^3$  である。

## 【0088】

式 (RI-4-1) の好ましい形態は、以下の式 (RI-4-1)、(RI-4-2) または (RI-4-3) の構造である：

## 【化 2 6】

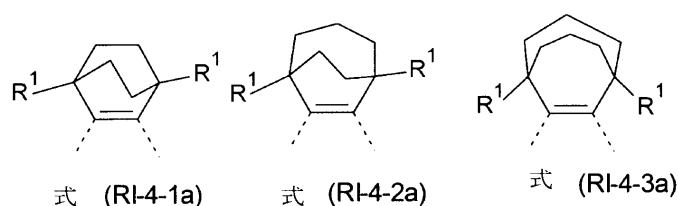


式中、 $A^4$  および  $A^5$  は上記に記載の意味を有し、かつエチレン基またはプロピレン基（これらは明確化のために非置換で示されている）は、1 以上の  $R^1$  ラジカルによって置換されていてもよく、ここで  $R^1$  は上記に記載の意味を有する。ここで、特に、2 つの異なるエチレンまたはプロピレン基に結合された、2 つの  $R^1$  ラジカルが、共に結合され、環系を形成することも可能である。

## 【0089】

式 (RI-4-1)、(RI-4-2) および (RI-4-3) の好ましい形態は、以下の式 (RI-4-1a)、(RI-4-2a) および (RI-4-3a) の構造である：

## 【化 2 7】

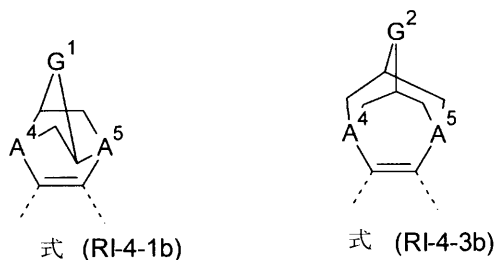


式中、エチレン基またはプロピレン基は、1 以上の  $R^1$  ラジカルによって置換されていてもよく、ここで  $R^1$  は上記に記載の意味を有する。ここで、特に、2 つの異なるエチレンまたはプロピレン基に結合された、2 つの  $R^1$  ラジカルが、共に結合され、環系を形成することも可能である。

## 【0090】

3つのR<sup>3</sup>ラジカルが共に結合され、環系を形成する、式(RI-4-1)および(RI-4-3)の好ましい構造は、以下の式(RI-4-1b)および(RI-4-3b)の構造である：

【化28】



10

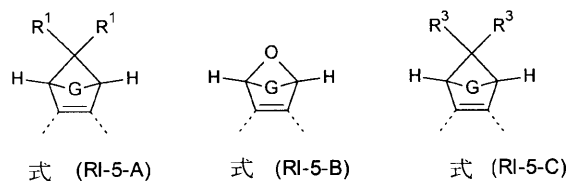
式中、A<sup>4</sup>およびA<sup>5</sup>は上記に記載の意味を有し、エチレンまたはプロピレン基は、1以上のR<sup>1</sup>ラジカルによって置換されていてもよく、かつG<sup>1</sup>は、1以上のR<sup>2</sup>基によって置換されていてもよいが好ましくは非置換である、エチレン基であり、かつG<sup>2</sup>は、単結合、メチレンまたはエチレン基（これらのそれぞれは1以上のR<sup>2</sup>によって置換されていてもよいが、好ましくは非置換である）、または酸素原子である。好ましくは、式(RI-4-1b)および(RI-4-3b)中のA<sup>4</sup>およびA<sup>5</sup>は同一であるかまたは異なり、CR<sup>1</sup>である。

【0091】

20

式(RI-5)の構造の好ましい形態において、橋頭に結合されるR<sup>1</sup>ラジカルは、H、D、FまたはCH<sub>3</sub>である。さらに好ましくは、A<sup>2</sup>はC(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>またはOであり、より好ましくはC(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>である。よって、式(RI-5)の好ましい形態は、式(RI-5-A)および(RI-5-B)の構造であり、式(RI-5-A)の特に好ましい形態は、式(RI-5-C)の構造である：

【化29】



30

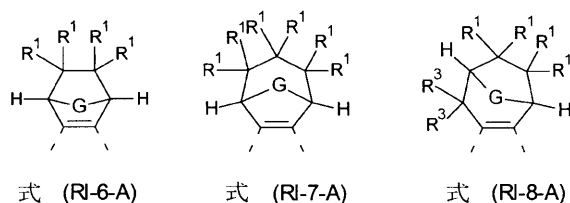
式中、使用される記号は上記に記載の意味を有する。

【0092】

式(RI-6)、(RI-7)および(RI-8)の構造の好ましい形態において、橋頭に結合されるR<sup>1</sup>ラジカルは、H、D、FまたはCH<sub>3</sub>である。さらに好ましくは、A<sup>2</sup>はC(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>である。よって、式(RI-6)、(RI-7)および(RI-8)の好ましい形態は、式(RI-6-A)、(RI-7-A)および(RI-8-A)の構造である：

40

【化30】



式中、使用される記号は上記に記載の意味を有する。

50

## 【0093】

さらに好ましくは、式 (RI-5)、(RI-5-A)、(RI-5-B)、(RI-5-C)、(RI-6)、(RI-6-A)、(RI-7)、(RI-7-A)、(RI-8) および (RI-8-A) の G 基は、1 以上のラジカル R<sup>2</sup> によって置換されていてもよい、1, 2-エチレン基であり、ここで R<sup>2</sup> は、好ましくは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H または 1~4 の炭素原子を有するアルキル基、または 1 以上のラジカル R<sup>2</sup> によって置換されていてもよいが好ましくは非置換の、6~10 の炭素原子を有するオルト-アリーレン、特に、1 以上のラジカル R<sup>2</sup> によって置換されていてもよいが好ましくは非置換の、オルト-フェニレン基である。

## 【0094】

本発明のさらに好ましい形態において、式 (RI-1) ~ (RI-8) の基、および好ましい形態において、R<sup>3</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、F、1~10 の炭素原子を有する直鎖のアルキル基、3~30 の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル基 (ここで、それぞれのケースにおいて、1 以上の隣接しない CH<sub>2</sub> 基は R<sup>2</sup> C=C R<sup>2</sup> によって置き換えられていてもよく、1 以上の水素原子は D または F によって置き換えられていてもよい)、または 5~14 の芳香族環原子を有し、それぞれのケースにおいて、1 以上の R<sup>2</sup> ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり、同時に、同一の炭素原子に結合された 2 つの R<sup>3</sup> ラジカルが、共に、脂肪族環または芳香族系を形成し、よってスピロ系を形成してもよく、さらに R<sup>3</sup> は、隣接する R または R<sup>1</sup> ラジカルと共に脂肪族環系を形成していてもよい。

## 【0095】

本発明の特に好ましい形態において、式 (RI-1) ~ (RI-8) の基、および好ましい形態において、R<sup>3</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、F、1~3 の炭素原子を有する直鎖のアルキル基、特にメチル、または 5~12 の芳香族環原子を有し、それぞれのケースにおいて、1 以上の R<sup>2</sup> ラジカルによって置換されていてもよいが好ましくは非置換の、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり、同時に、同一の炭素原子に結合された 2 つの R<sup>3</sup> ラジカルが、共に、脂肪族または芳香族環系を形成し、よってスピロ系を形成してもよく、さらに R<sup>3</sup> は、隣接する R または R<sup>1</sup> ラジカルと共に脂肪族環系を形成していてもよい。

## 【0096】

式 (RI-1) の特に好適な基の例は、以下の基 (RI-1-1) ~ (RI-1-71) である：

10

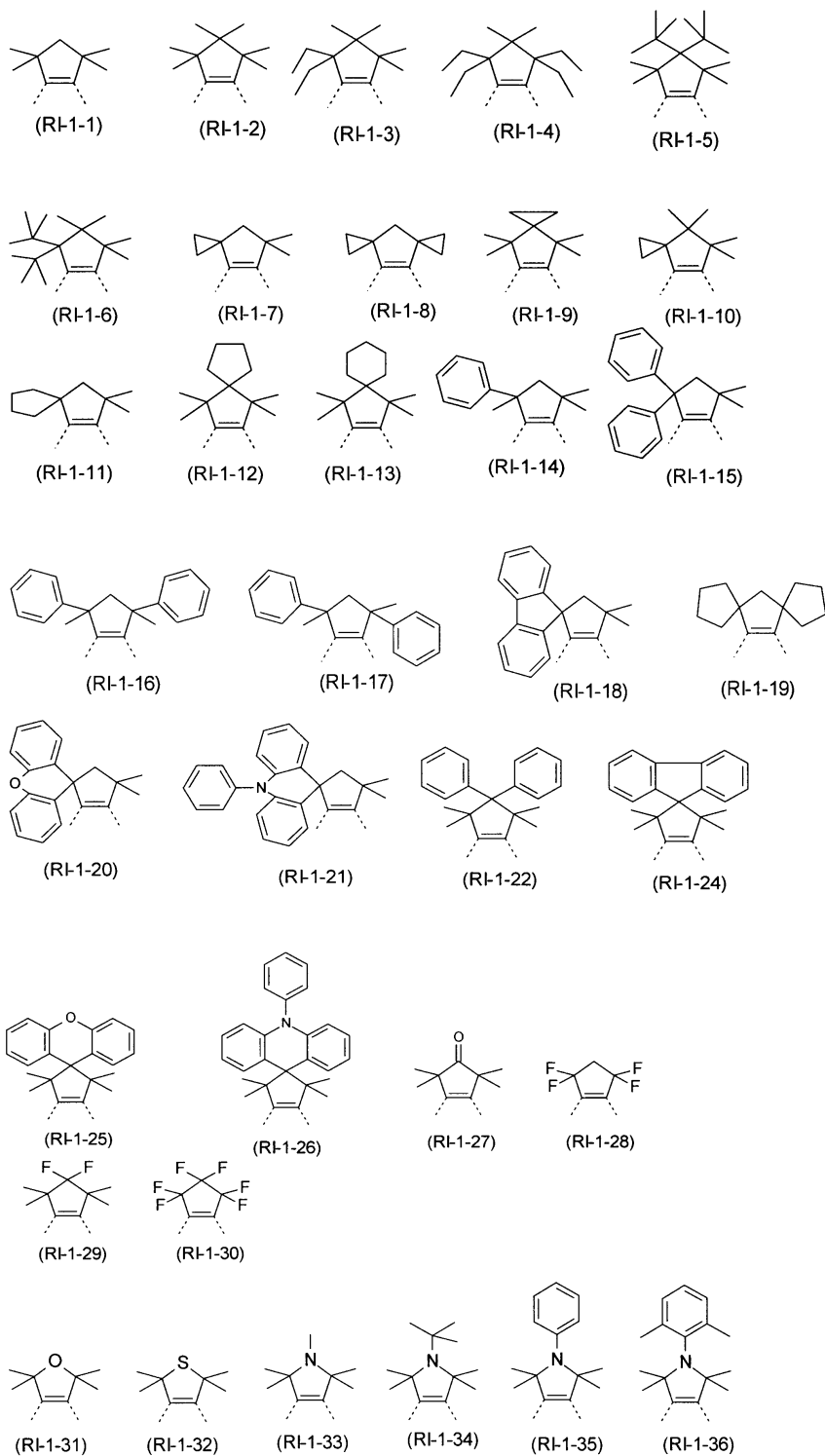
20

30

40

50

## 【化 3 1 - 1】



10

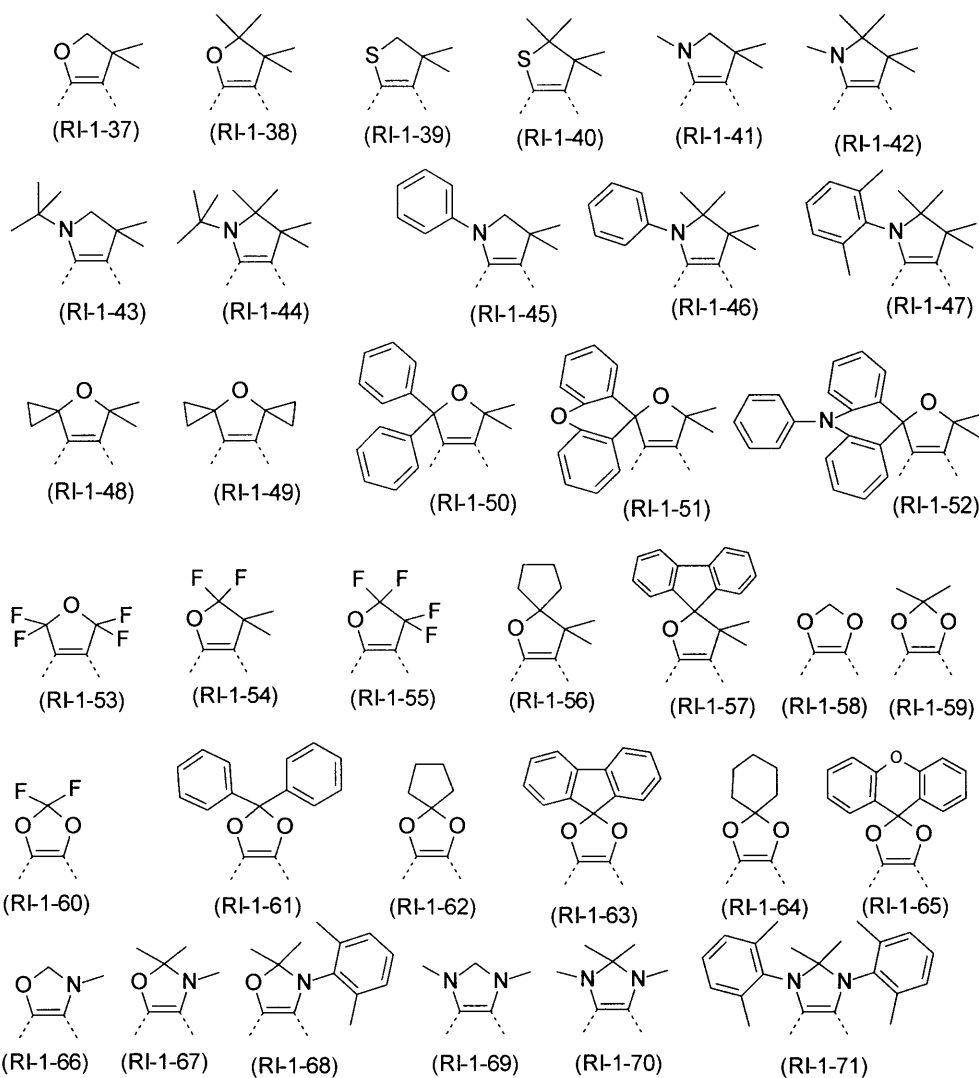
20

30

40

50

## 【化 3 1 - 2】



10

20

30

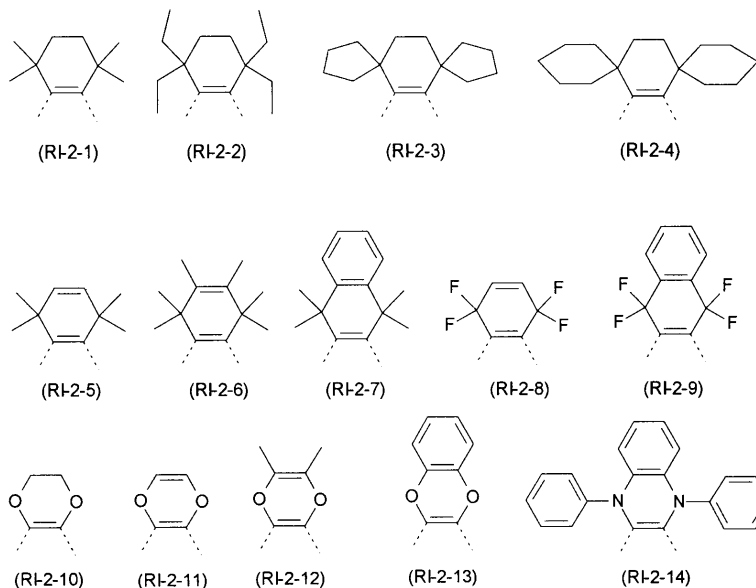
## 【0097】

式 (RI-2) の特に好適な基の例は、以下に示される基 (RI-2-1) ~ (RI-2-14) である：

40

50

## 【化 3 2】



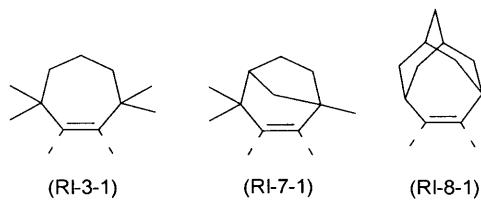
10

## 【0098】

式 (RI-3)、(RI-7) および (RI-8) の特に好適な基の例は、以下に示される基 (RI-3-1)、(RI-7-1) および (RI-8-1) である：

20

## 【化 3 3】



## 【0099】

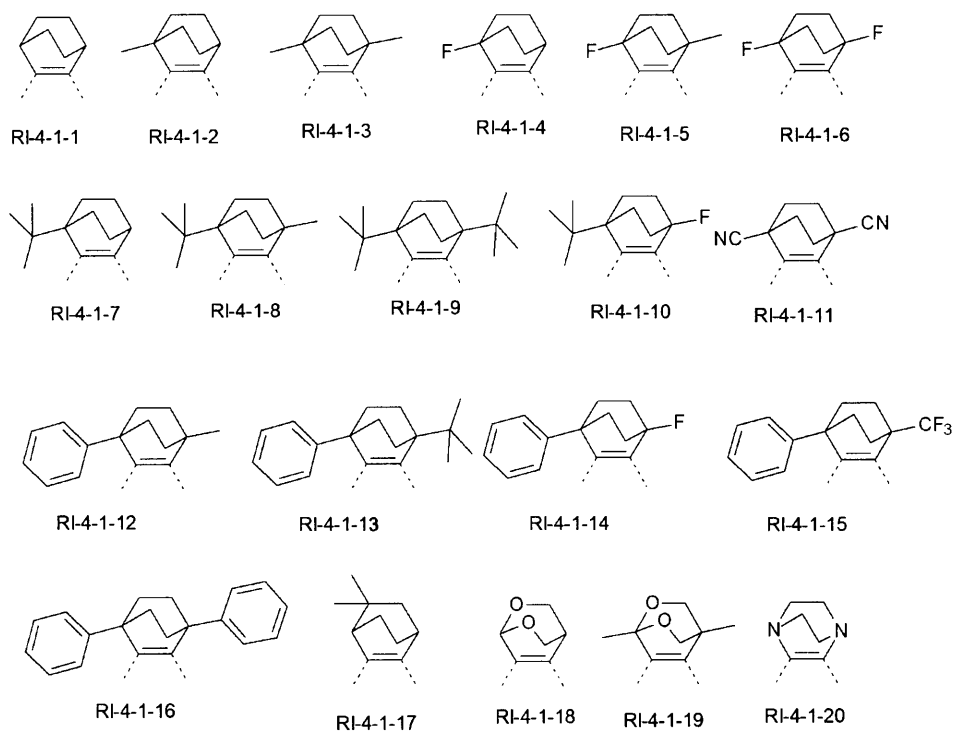
式 (RI-4-1) の好適な構造の例は、以下の構造 (RI-4-1-1) ~ (RI-4-1-20) である：

30

40

50

## 【化 3 4】



10

20

## 【0100】

特に好ましくは、以下の2つの構造である：

## 【化 3 5】

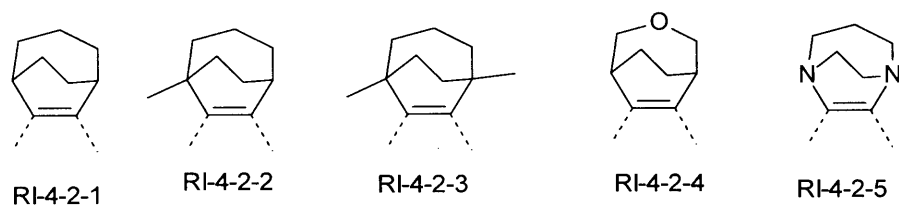


30

## 【0101】

式 (RI-4-2) の好適な構造の例は、以下の構造 (RI-4-2-1) ~ (RI-4-2-5) である：

## 【化 3 6】



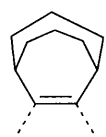
40

## 【0102】

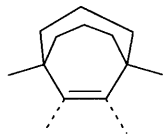
式 (RI-4-3) の好適な構造の例は、以下の構造 (RI-4-3-1) ~ (RI-4-3-3) である：

50

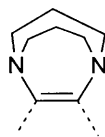
## 【化 3 7】



(RI-4-3-1)



(RI-4-3-2)



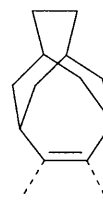
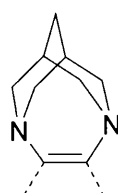
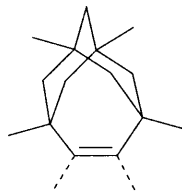
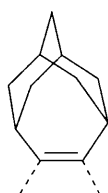
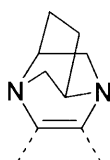
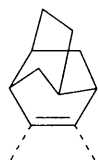
(RI-4-3-3)

## 【 0 1 0 3】

式 (RI-4-1b) および (RI-4-3b) の好適な構造の例は、以下の構造である：

10

## 【化 3 8】

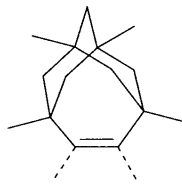
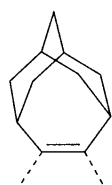


20

## 【 0 1 0 4】

特に好ましくは、以下の 3 つの構造である：

## 【化 3 9】



30

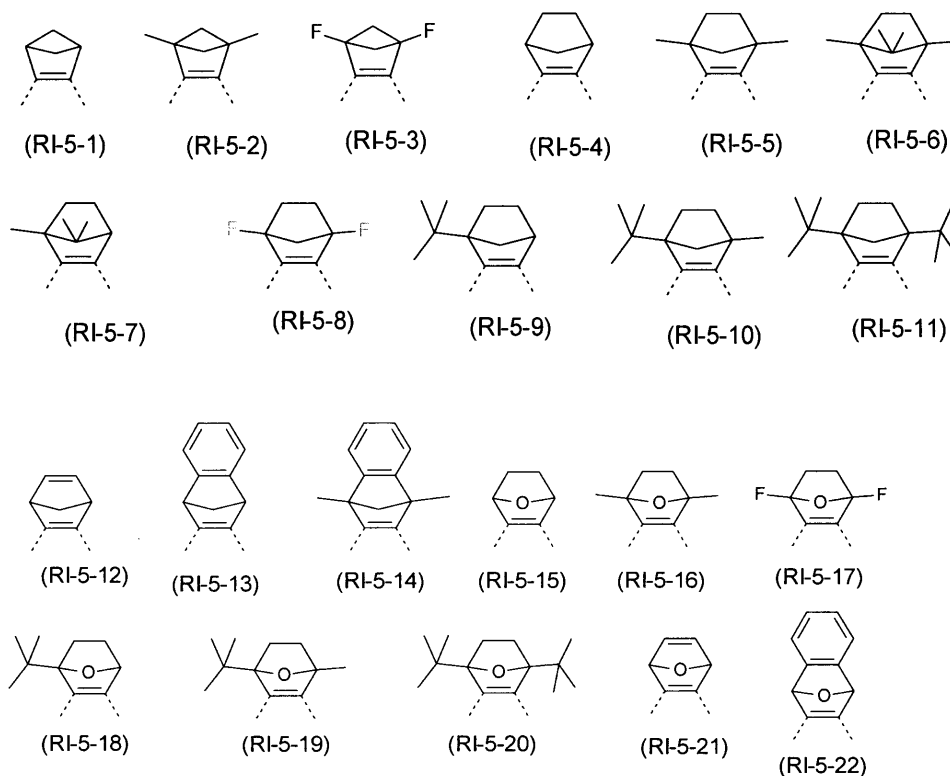
## 【 0 1 0 5】

式 (RI-5) の特に好適な基の例は、以下に示される基 (RI-5-1) ~ (RI-5-22) である：

40

50

## 【化 4 0】



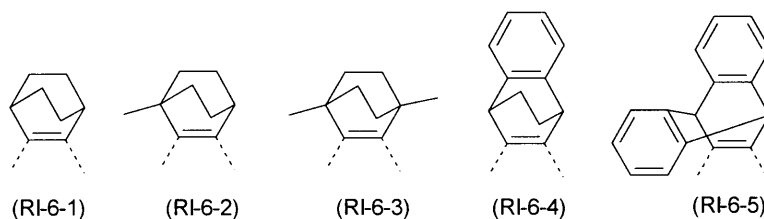
10

20

## 【0106】

式 (RI-6) の特に好適な基の例は、以下に示される基 (RI-6-1) ~ (RI-6-5) である：

## 【化 4 1】



30

## 【0107】

本発明の好ましい形態において、A 4 および A 5 は、共に同一であるかまたは異なり、C R 1 であるか、または A 4 および A 5 の両方が N である。より好ましくは、A 4 および A 5 は、同一であるかまたは異なり、C R 1 である。よって、特に好ましくは炭素橋頭原子である。

## 【0108】

上記のように、C y D および／または C y C、または上記の好ましい形態が、2つの隣接する炭素原子（それぞれが、隣接する炭素原子に結合された、置換基 R および／または置換基 R 1 によって置換されている）を有するケースであることも好ましい。ここで、それぞれ R および／または R 1 ラジカルが、炭素原子とともに、二座または多座の上述の式 (RI-1) ~ (RI-8) の構造を形成する。

40

## 【0109】

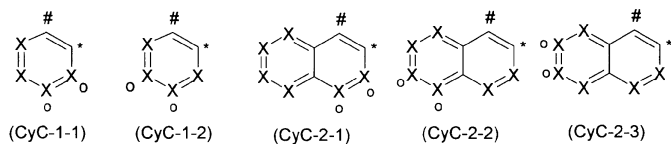
本発明の好ましい形態において、配位子 L または所望により配位子 L' は、式 (RI-1) ~ (RI-8) の基をちょうど 1 つ含む。ここで、C y C か C y D のどちらか一方がこの構造を有することが可能である。一般に、式 (RI-1) ~ (RI-8) の基は、任意の可能な位置で、C y C または C y D に結合されていてもよい。

50

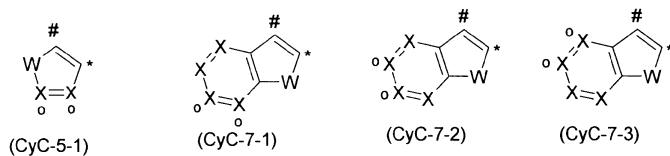
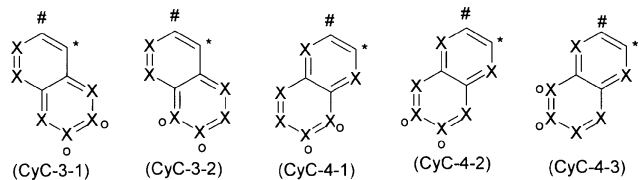
## 【 0 1 1 0 】

以下の (CyC-1-1) ~ (CyC-19-1) および (CyD-1-1) ~ (CyD-10-1) 基において、CR (式中、それぞれの R は、結合される炭素原子とともに、上記の式 (RI-1) ~ (RI-8) のうちの 1 つの環を形成する) を意味する隣接する X 基の好ましい位置が記載される。

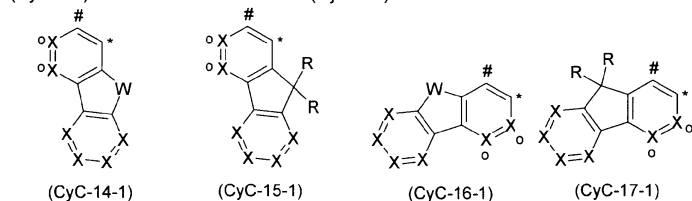
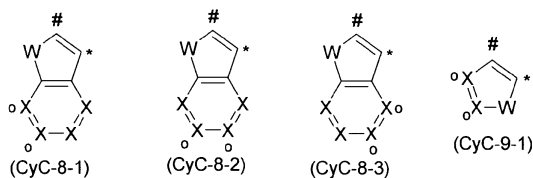
## 【化 4 2 - 1】



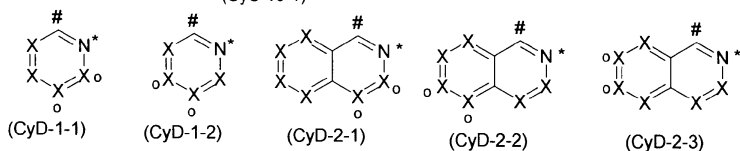
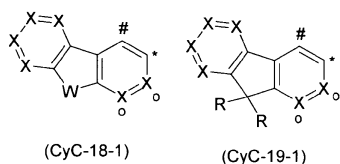
10



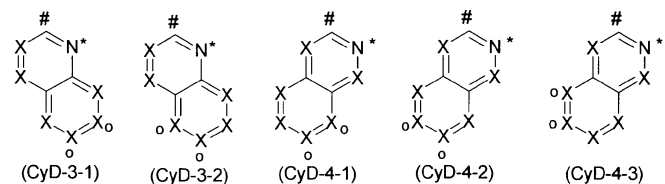
20



30

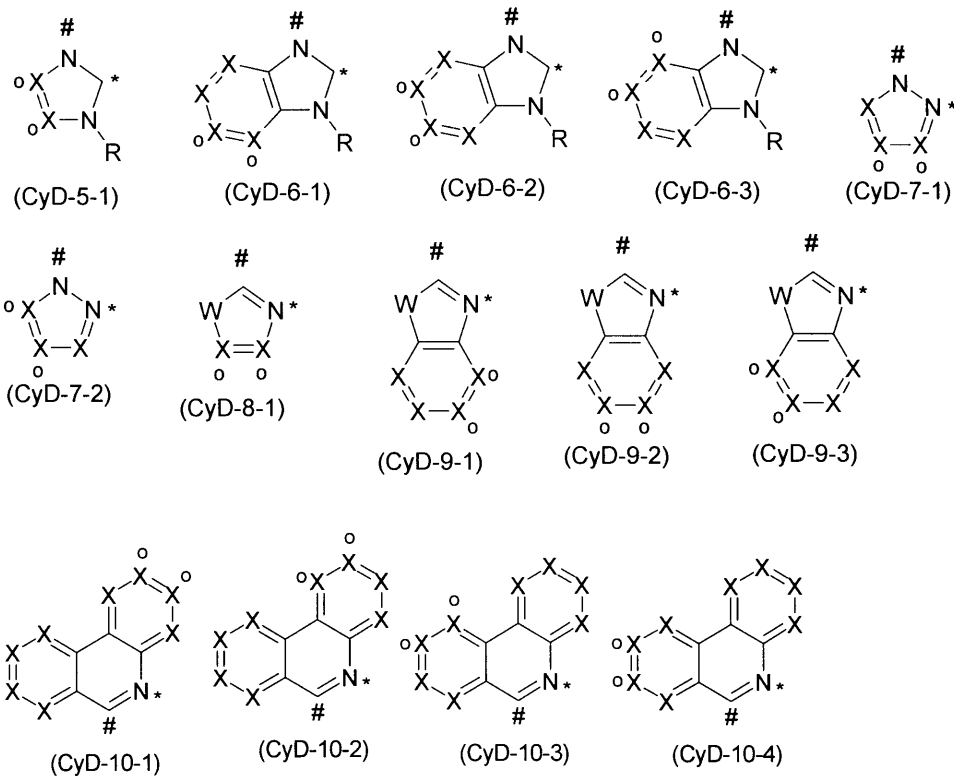


40



50

## 【化 4 2 - 2】



式中、使用される記号は上記に記載の意味を有しており、かつそれぞれのケースにおいて  $\circ$  は、C Rを表す位置を示す。ここで、それぞれのラジカル R は、それらが結合する炭素原子とともに、上記の式 (R I - 1) ~ (R I - 8) の環を形成する。

## 【0 1 1 1】

配位子 (L 1 ~ L 6) において、上記の式 (R I - 1) ~ (R I - 8) の環構造の結合の好ましい位置は、以下の式 (L 1 - 1) ~ (L 6 - 6) に示される：

10

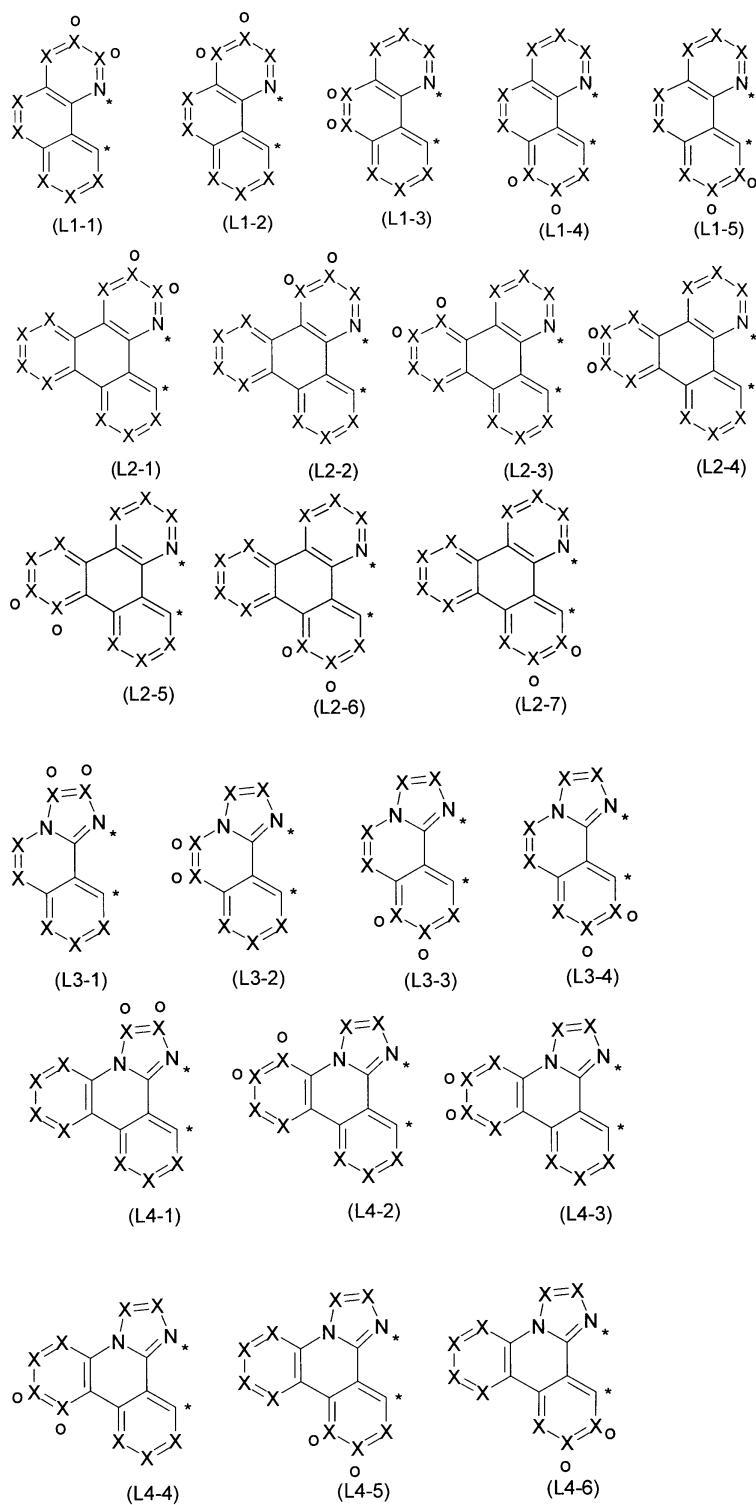
20

30

40

50

## 【化 4 3 - 1】



10

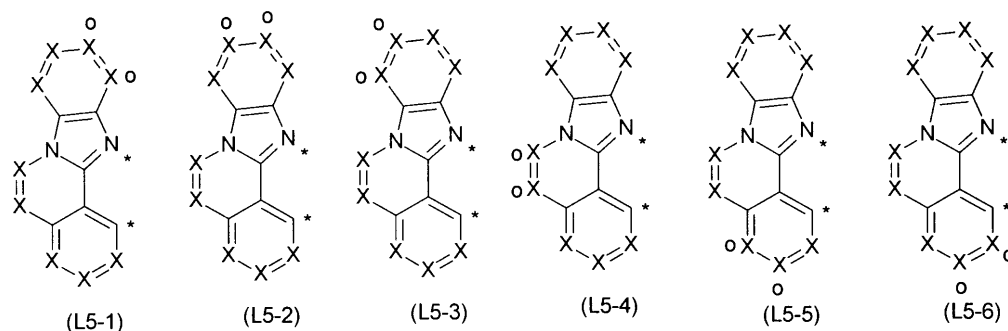
20

30

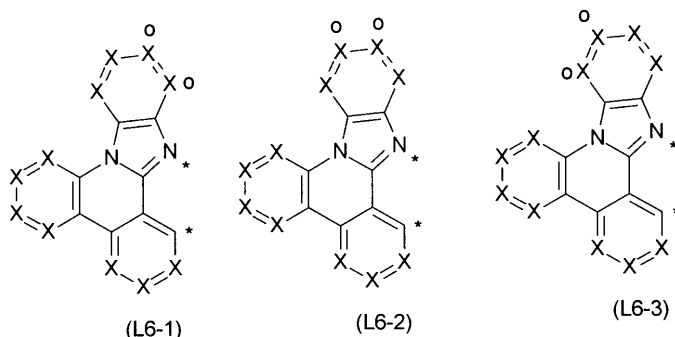
40

50

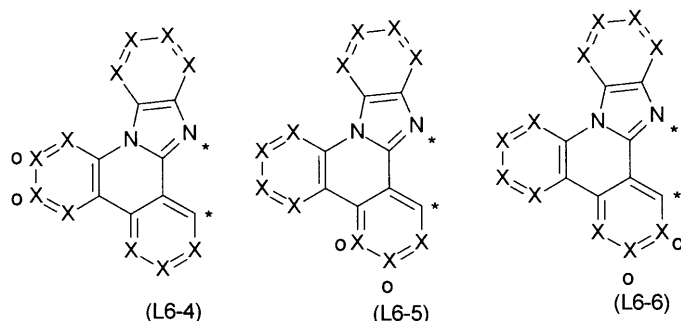
## 【化 4 3 - 2】



10



20



30

式中、使用される記号は上記に記載の意味を有しており、かつそれぞれのケースにおいて $\circ$ は、C Rを表す位置を示す。ここで、それぞれのラジカルRは、それらが結合する炭素原子とともに、上記の式(R I - 1) ~ (R I - 8)の環を形成する。

## 【0 1 1 2】

式(R I - 1) ~ (R I - 8)の基でないRラジカルが式(2)の部分構造内に結合されている場合、これらのRラジカルは、出現毎に同一であるかまたは異なり、好ましくはH、D、F、Br、I、N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、CN、Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>、B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、C(=O)R<sup>1</sup>、1 ~ 10の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基または2 ~ 10の炭素原子を有する、アルケニル基3 ~ 10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル基(これらのそれぞれは、1以上のR<sup>1</sup>ラジカルによって置換されていてもよく、ここで1以上水素原子がDまたはFによって置き換えられていてもよい)、または5 ~ 30の芳香族環原子を有し、それぞれのケースにおいて1以上のR<sup>1</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系からなる群から選択され；同時に、2つの隣接するRラジカルが共に、またはRがR<sup>1</sup>と共に、単環式もしくは多環式の、脂肪族または芳香族環系を形成していてもよい。より好ましくは、これらのRラジカルが、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、1 ~ 6の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基または3 ~ 10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル基(ここで、1以上の水素原子がDまたはFによって置き換えられていてもよい)、または5 ~ 24の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上のR<sup>1</sup>ラジカルによ

40

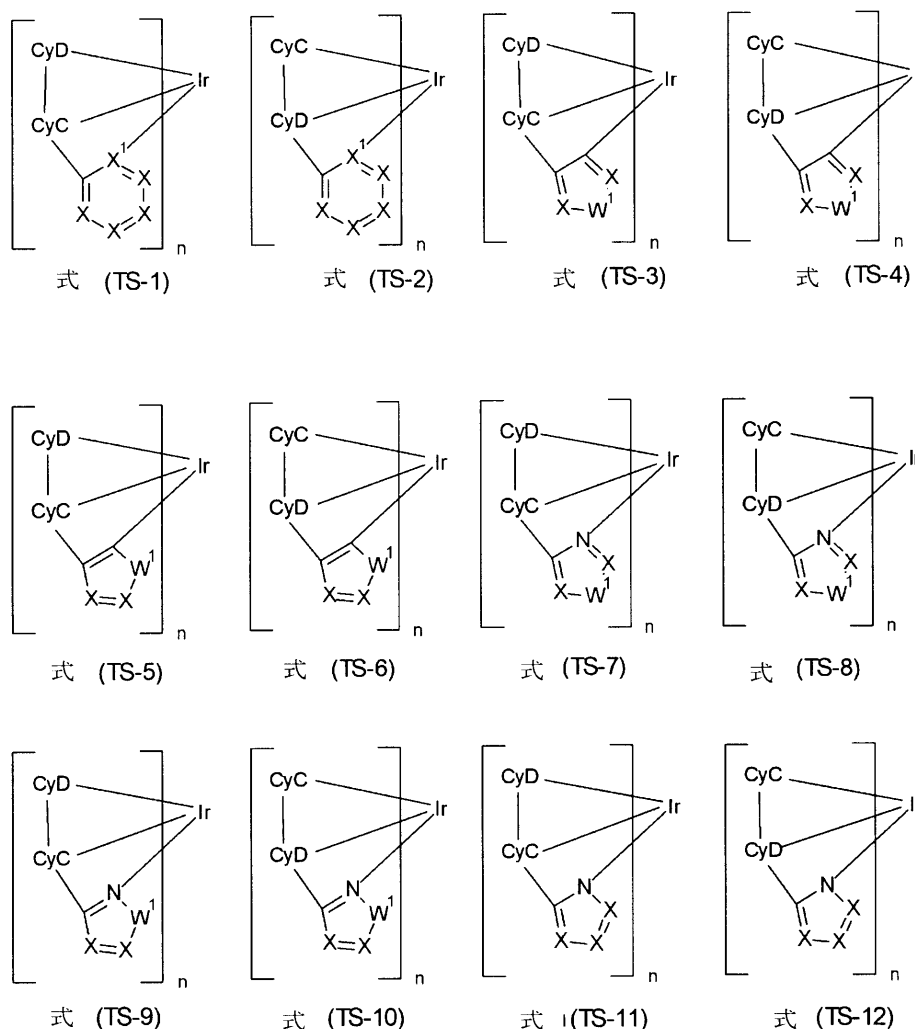
50

て置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系からなる群から選択され；同時に、2つの隣接するRラジカルが共に、またはRがR<sup>1</sup>と共に、単環式もしくは多環式の、脂肪族または芳香族環系を形成していてもよい。さらに、上記のように、CyCとCyDとの環形成も可能である。

#### 【0113】

さらに、金属配位に対してオルト位で結合される置換基Rは、同様に、金属Mに配位されるか、結合される、基を表すことも可能である。好ましい配位R基は、アリールもしくはヘテロアリール基（例えば、フェニルまたはピリジル）、アリールもしくはアルキルシアニド、アリールもしくはアルキルイソシアニド、アミンもしくはアミド、アルコールもしくはアルコキシド、チオアルコールもしくはチオアルコキシド、ホスフィン、ホスファイト、カルボニル官能、カルボキシレート、カルバミド、またはアリールもしくはアルキルアセチリドである。CyDがピリジンの意味し、CyCがベンゼンを意味する、式(2)の部分構造IrLの例としては、以下の式(TS-1)～(TS-12)の構造である：

#### 【化44】



式中、使用される記号および添え字は、上記と同じ意味を有し、X<sup>1</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、CまたはNであり、かつW<sup>1</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、S、OまたはNR<sup>1</sup>である。

#### 【0114】

式(TS-1)～(TS-12)は、単に例を通して、置換基Rが付加的に金属にどのように配位できるかを示す。イリジウムに配位する他のR基（例えば、カルベン）は、さらなる創作的工夫を要せずに、全体に同様に使用しうる。

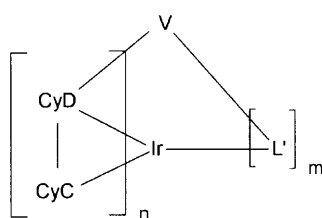
## 【0115】

上記のように、Rラジカルの中の1つの代わりに、この配位子Lを1以上のさらなる配位子LまたはL'に結合する架橋単位が存在することも可能である。本発明の好ましい形態において、Rラジカルの中の1つの代わりに、特に配位原子にオルトまたはメタ位に存在するラジカルRの代わりに、架橋単位が存在し、そのため、配位子は、三座もしくは多座または多脚（poly podal）特性を有する。2つがそのような架橋単位として存在することも可能である。これによって、大環状配位子またはクリプテートが形成される。

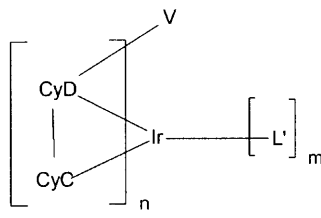
## 【0116】

多座配位子を有する好ましい構造は、以下の式（V-1）～（V-6）の金属錯体である：

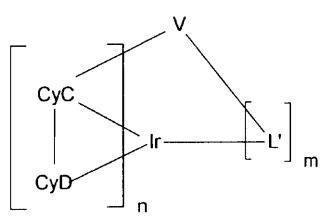
## 【化45】



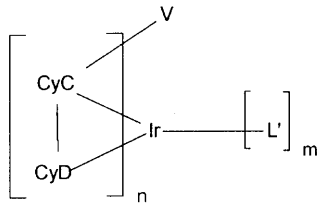
式 (V-1)



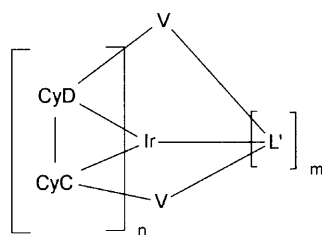
式 (V-2)



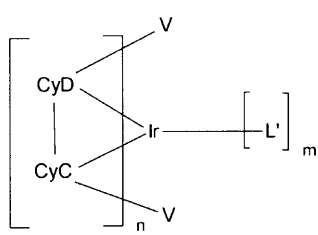
式 (V-3)



式 (V-4)



式 (V-5)



式 (V-6)

式中、使用される記号および添え字は、上記の意味を有する。

## 【0117】

配位子は、同様に、式（RI-1）～（RI-8）の環状基を介して互いに架橋される。

## 【0118】

式（V-1）～（V-6）のこれらの構造において、Vは、好ましくは、単結合、または第III族、第IV族、第V族および／または第VI族（IUPACによる13、14、15または16族）の1～80の原子を含む架橋単位、または3～6員同素環もしくは複素環（これは、配位子Lの部分と互いに、またはLをL'に共有結合する）である。このケースにおいて、架橋V単位は、非対称な構造を有していてもよく、つまりVのLおよびL'への結合が同一でなくてよい。架橋V単位は、電荷を有していなくてもよく、一価、二価、三価のマイナスの電荷を有していてもよく、一価、二価、三価のプラスの電荷を有して

10

20

30

40

50

いてもよい。好ましくは、Vは電荷を有していないか、一価のプラスもしくはマイナスの電荷を有しており、特に好ましくは電荷を有さない。このケースにおいて、Vの電荷は、錯体全体が電荷を有さないように選択される。同時に、 $ML_n$ の部分構造の上記の好ましい形態は、配位子に適用され、nは好ましくは少なくとも2である。

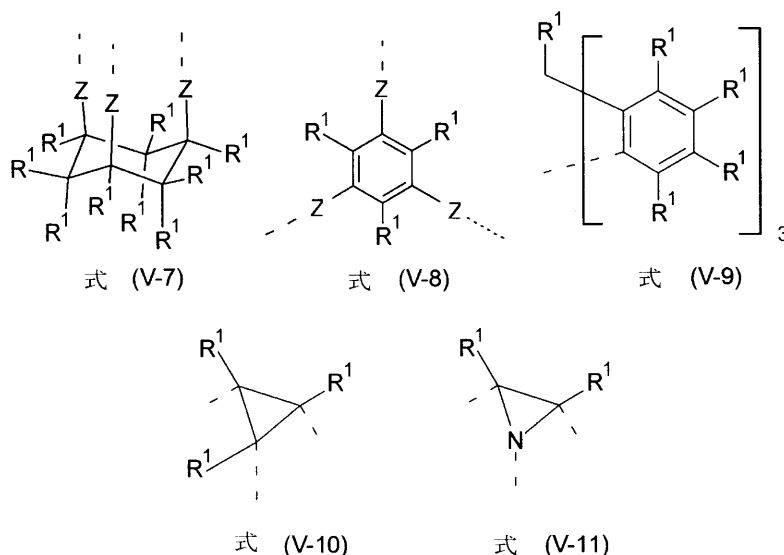
#### 【0119】

V基の厳密な構造および化学組成は、錯体の電氣的な特性に重要な影響を与えない。なぜなら、この基の役割は、基本的に、Lを互いに、またはL'に架橋することによって、錯体の化学的および熱的安定性を向上させることであるからである。

#### 【0120】

Vが三価基、つまり3つの配位子Lが互いに、または2つの配位子LがL'に、または1つの配位子Lが2つの配位子L'に架橋される、場合、Vは、好ましくは、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $B$ 、 $B(R^1)_-$ 、 $B(C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)B(C(R^1)_2)_3^-$ 、 $B(O)_3$ 、 $(R^1)B(O)_3^-$ 、 $B(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)B(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3^-$ 、 $B(C(R^1)_2O)_3$ 、 $(R^1)B(C(R^1)_2O)_3^-$ 、 $B(OC(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)B(OC(R^1)_2)_3^-$ 、 $C(R^1)$ 、 $CO^-$ 、 $CN(R^1)_2$ 、 $(R^1)C(C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)C(O)_3$ 、 $(R^1)C(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)C(C(R^1)_2O)_3$ 、 $(R^1)C(OC(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)C(Si(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)C(Si(R^1)_2C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)C(C(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)C(Si(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$ 、 $Si(R^1)$ 、 $(R^1)Si(C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)Si(O)_3$ 、 $(R^1)Si(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)Si(OC(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)Si(C(R^1)_2O)_3$ 、 $(R^1)Si(Si(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)Si(Si(R^1)_2C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)Si(C(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)Si(Si(R^1)_2Si(R^1)_2)_3$ 、 $N$ 、 $NO$ 、 $N(R^1)^+$ 、 $N(C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)N(C(R^1)_2)_3^+$ 、 $N(C=O)_3$ 、 $N(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$ 、 $(R^1)N(C(R^1)_2C(R^1)_2)^+$ 、 $P$ 、 $P(R^1)^+$ 、 $PO$ 、 $PS$ 、 $P(O)_3$ 、 $PO(O)_3$ 、 $P(OC(R^1)_2)_3$ 、 $PO(OC(R^1)_2)_3$ 、 $P(C(R^1)_2)_3$ 、 $P(R^1)(C(R^1)_2)_3^+$ 、 $PO(C(R^1)_2)_3$ 、 $P(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$ 、 $P(R^1)(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3^+$ 、 $PO(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3$ 、 $S^+$ 、 $S(C(R^1)_2)_3^+$ 、 $S(C(R^1)_2C(R^1)_2)_3^+$ 、または式(V-7)～(V-11)の単位からなる群から選択される。

#### 【化46】



式中、破線は、それぞれ、副配位子LまたはL'との結合を示し、かつZは、出現毎に同一

であるかまたは異なり、単結合、O、S、S(=O)、S(=O)<sub>2</sub>、NR<sup>1</sup>、PR<sup>1</sup>、P(=O)R<sup>1</sup>、C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、C(=O)、C(=NR<sup>1</sup>)、C(=C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>)、Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>またはBR<sup>1</sup>からなる群から選択される。使用されるさらなる記号は上記記載の意味を有する。

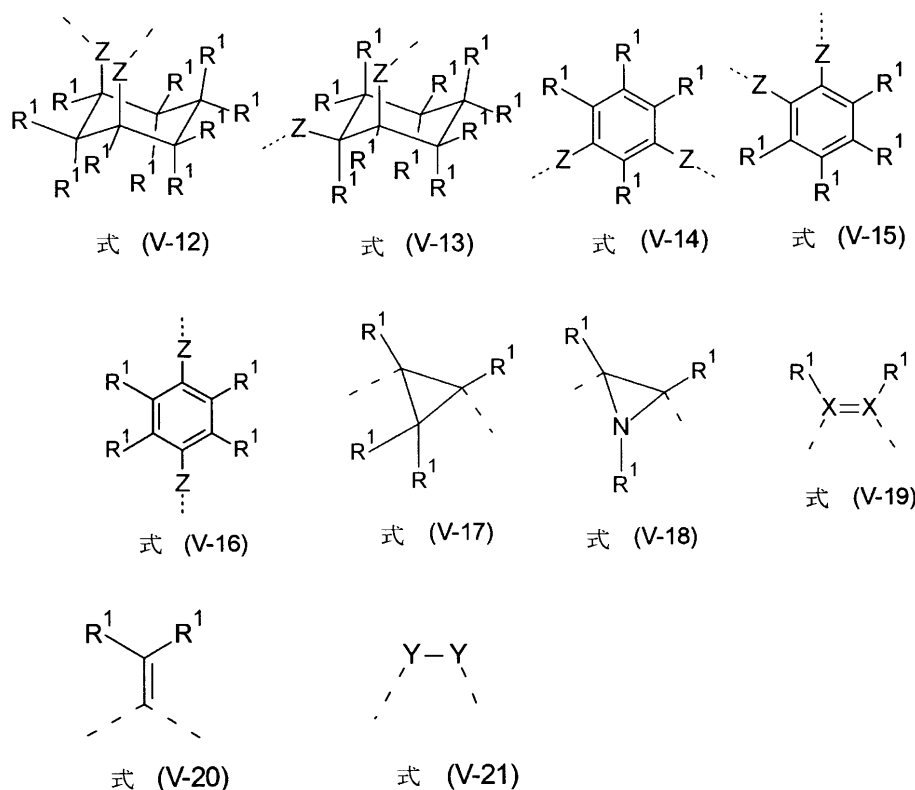
【0121】

VがCR<sub>2</sub>基である場合、2つのRラジカルは互いに結合していてもよく、そして結果として、例えば9,9-フルオレンのような構造もまた好適なV基である。

【0122】

Vが二価基、つまり2つの配位子Lが互いにまたは1つの配位子LがL'に架橋する場合、Vは、好ましくは、出現毎に同一であるかまたは異なり、BR<sup>1</sup>、B(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub><sup>-</sup>、C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、C(=O)、Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、NR<sup>1</sup>、PR<sup>1</sup>、P(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub><sup>+</sup>、P(=O)(R<sup>1</sup>)、P(=S)(R<sup>1</sup>)、O、S、Se、または式(V-12)~(V-21)の単位からなる群から選択される。

【化47】



式中、破線は、それぞれ、副配位子LまたはL'への結合を示し、Yは、出現毎に同一であるかまたは異なり、C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>1</sup>)、OまたはSであり、かつ使用されるさらなる記号は、それぞれ上記に記載の意味を有する。

【0123】

好ましい形態において、反応性金属錯体は、一般式

【化48】



に従う。

【0124】

これらの錯体は、光学活性ホウ素化合物と反応することができる少なくとも1つの官能基を有する。好ましい官能基は、最初に示される基である。

【0125】

ここで、記号m、nおよび配位子Lおよび／またはL'は、上記に記載の意味を有し、かつブリッジを介して結合され、所望により式(2)の部分構造を形成し、好ましくは三脚型六座配位子を含む金属錯体が形成され、かつ配位子LおよびL'は金属に配位する3つの二座副配位子とみなされうる。好ましくは、本発明の方法において、モノメタル金属錯体

#### 【0126】

3つの二座副配位子は、同一であるかまたは異なってもよい。3つの二座副配位子の全てが同一に選択される場合、式(1)の単位もC<sub>3</sub>対称性を有する、C<sub>3</sub>対称性金属錯体となり、配位子の合成において、有利であろう。しかしながら、3つの二座副配位子を別々に選択する、または2つの同一の副配位子および異なる3つめの副配位子を選択し、C<sub>1</sub>対称性金属錯体を生じさせることも有利であろう。これにより、より多くの配位子のバリエーションが許容されるからであり、錯体の所望の特性（例えば、HOMOおよびLUMO位、発光カラー）をより容易に変化させうるのである。さらに、長い脂肪族または芳香族の溶解性付与基をつけることなく、錯体の溶解性を向上させることもできる。さらに、非対称性錯体は、しばしば、類似の対称性錯体よりもより低い昇華温度を有する。

#### 【0127】

本発明の好ましい形態において、3つの二座副配位子が同一に選ばれるか、または、二座副配位子のうちの2つが同一に選ばれかつ3つ目の二座副配位子がその2つの二座配位子とは異なるように選択される。

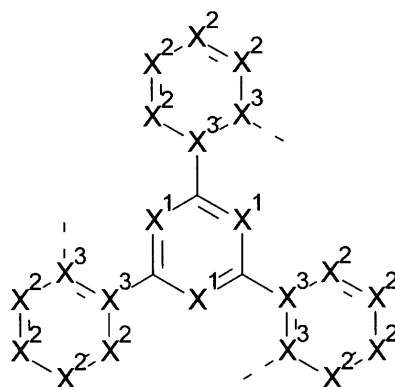
#### 【0128】

好ましい形態において、ブリッジ（これを介して、配位子Lおよび／またはL'が結合される）は、5～36の芳香族環原子を有し、かつ1以上のRラジカルによって置換されていてもよい、アリールまたはヘテロアリール基であるケースであってよい。

#### 【0129】

特に好ましい形態において、ブリッジ（配位子はこれを介して結合される）は式(3)に従う。

#### 【化49】



式 (3)

式中、破線は配位子、好ましくは二座配位子、のこの構造への結合を示し、かつ使用される記号は以下のとおりである：

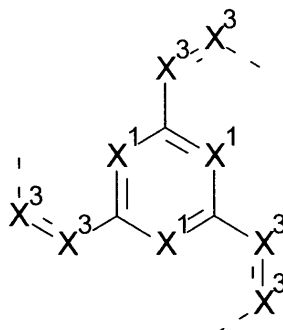
X<sup>1</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、置換されていてもよいC、またはNであり；  
X<sup>2</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、置換されていてもよいC、またはNであるか、または2つの隣接するX<sup>2</sup>基が、共に、置換されていてもよいN、O、またはSであり、五員環を形成し；または環中のX<sup>3</sup>基のうちの1つがNである場合に、2つの隣接するX<sup>2</sup>基が、共に、置換されていてもよいC、またはNであり、五員環を形成し；ただし、それぞれの環において、隣接するX<sup>2</sup>基のうち2以下がNであり；同時に、存在する任意の置換基が、互いに、またはX<sup>1</sup>に結合された置換基とともに、環系を形成していてもよく；

X<sup>3</sup> は、1つの環中で出現毎にCであるか、1つのX<sup>3</sup>基がNであり、かつ同一の環中の他のX<sup>3</sup>がCであり、ここで、3つの環中のX<sup>3</sup>基は独立に選択されてよく；ただし、環中のX<sup>3</sup>基のうちの1つがNである場合、2つの隣接するX<sup>2</sup>基は、共に、置換されていてもよいC、またはNである。

【0130】

さらなる好ましい形態において、ブリッジ（配位子はこれを介して結合される）が式（4）に従う。

【化50】



式 (4)

式中、破線は配位子、好ましくは二座配位子、のこの構造への結合を示し、かつ使用される記号は以下のとおりである：

X<sup>1</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、置換されていてもよいC、またはNであり；

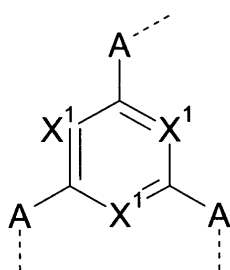
X<sup>3</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、CRまたはNであり、ただし、2つの窒素原子が互いに直接結合されることはなく、ここでRは上記に記載の意味を有し；

同時に、3つの二座配位子が、式（4）のブリッジとは別に、さらなるブリッジによって閉環され、クリプテートを形成していてもよい。

【0131】

さらなる好ましい形態において、ブリッジ（配位子はこれを介して結合される）が式（5）に従う。

【化51】



式 (5)

式中、破線は配位子、好ましくは二座配位子、のこの構造への結合を示し、かつ使用される記号は以下のとおりである：

X<sup>1</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、置換されていてもよいC、またはNであり；

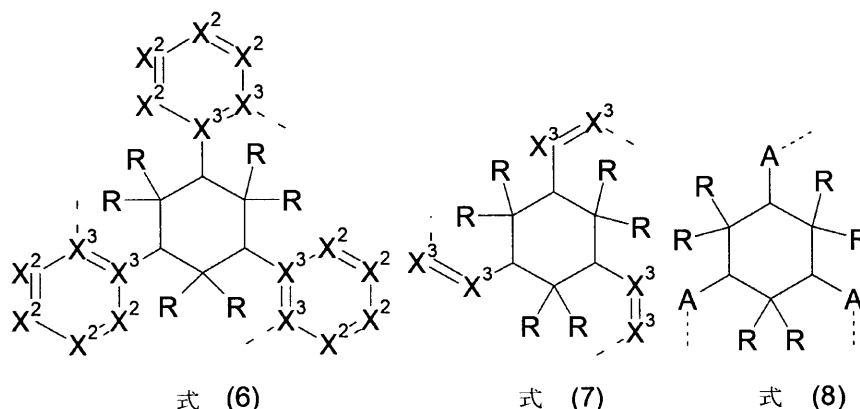
Aは、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NR-C(=O)-$ または $-CR_2-CR_2-$ からなる群から選択され、ここでRは上記に記載の意味を有し、かつ窒素原子に結合されたRラジカルは、HまたはDではなく；

同時に、3つの二座配位子が、式（5）のブリッジとは別に、さらなるブリッジによって閉環され、クリプテートを形成していてもよい。

【0132】

さらなる好ましい形態において、ブリッジ（配位子はこれを介して結合される）が式（6）、（7）または（8）に従う。

【化52】



10

式中、破線は配位子のこの構造への結合を示し、かつ式（6）において使用される記号は式（3）で記載した意味を有し、かつ式（7）中の記号は式（4）で記載した意味を有し、かつ式（8）中の記号は式（5）で記載した意味を有する。

【0133】

X<sup>1</sup>またはX<sup>2</sup>がCの場合、この炭素原子または窒素原子は、水素原子を有するか、または水素以外で置換されている。2つの隣接するX<sup>2</sup>基が合わさってNであり、かつ同一の環のX<sup>3</sup>基の両方がCである場合、この窒素原子は、水素原子を有するか、または水素以外の置換基によって置換されている。好ましくは、窒素原子は水素以外の置換基によって置換されている。2つの隣接するX<sup>2</sup>基が合わさってNであり、かつ同一の環の基X<sup>3</sup>のうちの1つがNである場合、2つの隣接するX<sup>2</sup>基を示す窒素原子は、非置換である。X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>が置換された炭素原子であるか、または2つの隣接するX<sup>2</sup>基が置換された窒素原子である場合、置換基は、好ましくは上記、特に式（2）から選択される。

20

【0134】

2つのRまたはR<sup>1</sup>ラジカル共に環系を形成する場合、単環状もしくは多環状、および脂肪族、ヘテロ脂肪族、芳香族またはヘテロ芳香族であってよい。このケースにおいて、共に環系を形成するこれらのラジカルは隣接していてもよく、これらのラジカルが同一の炭素原子または互いに直接隣接している炭素原子に結合されているか、またはこれらがさらに互いから取り除かれていてもよいことを意味する。例えば、X<sup>2</sup>基に結合されたRラジカルがX<sup>1</sup>基に結合されたRラジカルと共に環を形成することも可能である。X<sup>2</sup>基に結合されたRラジカルとX<sup>1</sup>基に結合されたRラジカルの上にこのような環が形成されている場合、この環は好ましくは3つの架橋原子を有する、好ましくは3つの炭素原子を有する、基によって、より好ましくは-(CR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-基によって形成される。

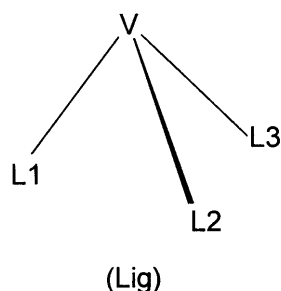
30

【0135】

好ましくは式（3）～（8）のうちの1つのブリッジを有していてもよい好ましい形態における配位子は、3つの二座副配位子を有する三脚型六座配位子である。三脚型六座配位子の構造は、以下の式（Lig）によって概略的に示される。

40

## 【化 5 3】

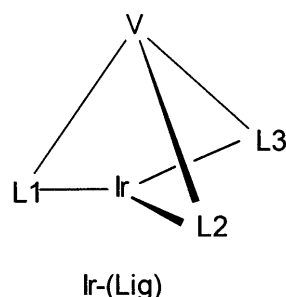


式中、Vは、好ましくは式(3)～(8)のうちの1つの、ブリッジを示し、かつL1、L2およびL3は、出現毎に同一であるかまたは異なり、かつそれぞれ二座副配位子である。「二座(Bidentate)」は、錯体中の特定の副配位子が2つの配位部位を介して金属に配位、または結合することを意味する。「三脚型(Tripodal)」は、配位子が、ブリッジV、好ましくは式(3)のブリッジ、に結合された、3つの副配位子を有することを意味する。配位子が3つの二座副配位子を有するので、全体として、6座配位子、つまり6つの配位部位を介して金属に配位または結合する配位子である。本発明の意味において、「二座副配位子(bidentate sub-ligand)」は、式(3)～(8)のブリッジが存在しない場合にこの単位は二座配位子であることを意味する。しかしながら、この二座配位子から水素原子の形式上取り去られ、式(1)のブリッジに結合した結果、もはや分離した配位子ではなく、六座配位子の一部であり、それゆえ、用語「副配位子」が使用される。

## 【0136】

式(Lig)のこの配位子と形成された金属錯体Ir-(Lig)は、以下の式によって概略的に示される：

## 【化 5 4】



式中、Vは、ブリッジ、好ましくは式(3)のブリッジを示し、L1、L2およびL3は出現毎に同一であるかまたは異なり、それぞれ二座副配位子であり、かつIrはイリジウムである。

## 【0137】

式(3)～(8)のブリッジの好ましい形態は、以下に示される。

## 【0138】

X<sup>1</sup>および／またはX<sup>2</sup>が置換炭素原子である場合、および／または2つの隣接するX<sup>2</sup>基が置換窒素原子である場合、置換基は好ましくは以下の置換基Rから選択される：

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(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、CN、NO<sub>2</sub>、OH、COOH、C(=O)N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>、B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、C(=O)R<sup>1</sup>、C(=O)OR<sup>1</sup>、P(=O)(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、S(=O)R<sup>1</sup>、S(=O)<sub>2</sub>R<sup>1</sup>、OSO<sub>2</sub>R<sup>1</sup>、1～20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コキシ基または2～20の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルキニル基または3～20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基(ここで、アルキル、アルコキシ、チオアルコキシ

、アルケニルまたはアルキニル基は、それぞれ1以上の $R^1$ ラジカルによって置換されていてもよく、ここで1以上の隣接しない $CH_2$ 基が $R^1C=CR^1$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $NR^1$ 、 $O$ 、 $S$ または $CONR^1$ によって置き換えられていてもよい)、または5～40の芳香族環原子を有し、かつ1以上の $R^1$ ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または5～40の芳香族環原子を有し、かつ1以上の $R^1$ ラジカルによって置換されていてもよい、アリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基であり；同時に、2つの $R$ ラジカルが共に環系を形成していてもよく； $R^1$ は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $N(R^2)_2$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $Si(R^2)_3$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $C(=O)R^2$ 、 $C(=O)OR^2$ 、 $P(=O)(R^2)_2$ 、 $S(=O)R^2$ 、 $S(=O)_2R^2$ 、 $OSO_2R^2$ 、1～20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コキシ基2～20の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルキニル基3～20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基（ここで、アルキル、アルコキシ、チオアルコキシ、アルケニル、またはアルキニル基は、1以上の $R^2$ ラジカルによって置換されていてもよく、ここで1以上の隣接しない $CH_2$ 基は、 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $NR^2$ 、 $O$ 、 $S$ または $CONR^2$ によって置き換えられていてもよい)、または5～40の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上の $R^2$ ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または5～40の芳香族環原子を有し、かつ1以上の $R^2$ ラジカルによって置換されていてもよい、アリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基であり；同時に、2以上の $R^1$ ラジカルが共に環系を形成していてもよく； $R^2$ 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の炭素原子を有し、1以上の水素原子が $F$ によって置き換えられていてもよい、脂肪族、芳香族および／またはヘテロ芳香族有機ラジカル、特にヒドロカルビルラジカルである。

【0139】

式(3)または(4)基の好適な形態は、以下の式(3-1)～(3-4)または(4-1)～(4-4)の構造である：

10

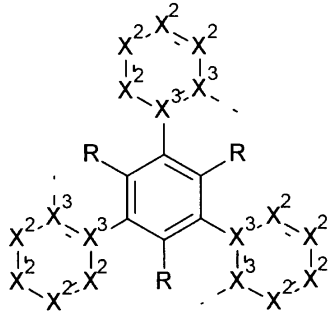
20

30

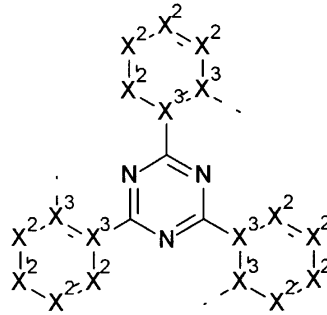
40

50

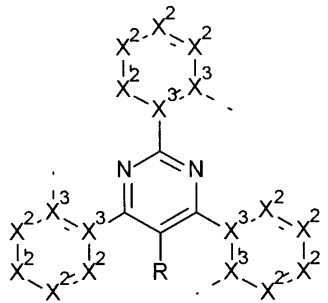
## 【化 5 5】



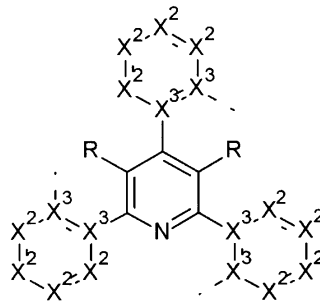
式 (3-1)



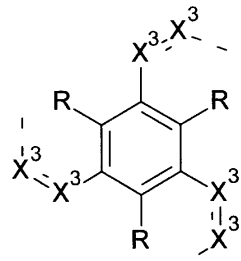
式 (3-2)



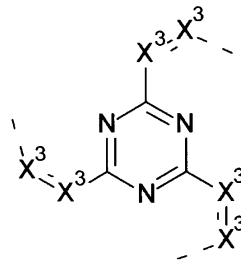
式 (3-3)



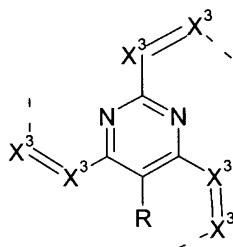
式 (3-4)



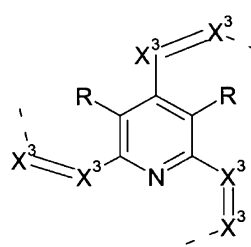
式 (4-1)



式 (4-2)



式 (4-3)



式 (4-4)

式中、使用される記号は上記に記載の意味を有する。

## 【0140】

本発明の1つの好ましい形態において、式(3)、(4)または(5)基中の全てのX<sup>1</sup>基が、所望により置換された炭素原子であり、ここで置換基は好ましくは上記のR基から選択され、式(3)、(4)または(5)の中央の三価の環はベンゼンである。より好ましくは、全てのX<sup>1</sup>基がCHである。本発明のさらに好ましい形態において、全てのX<sup>1</sup>基が窒素原子であり、それゆえ、式(3)、(4)または(5)の中央の3価の環はトリアジンである。式(3)または(4)の好ましい形態は、したがって、式(3-1)または(4-1)の構造である。

10

20

30

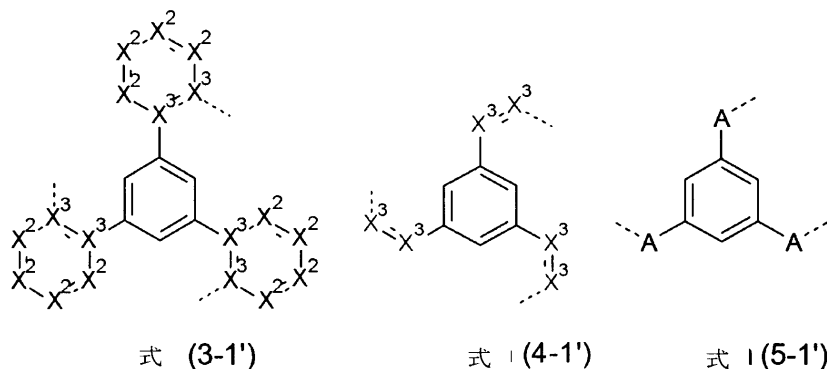
40

50

## 【0141】

より好ましくは、式(3-1)、(4-1)または(5)の構造は、以下の式(3-1')、(4-1')または(5-1')の構造である：

## 【化56】



10

式中、使用される記号は上記に記載の意味を有する。

## 【0142】

さらに、式(3)～(8)またはこれらの好ましい形態の構造中に存在する置換基Rが上記に説明された式(RI-1)～(RI-8)またはこれらの好ましい形態の環構造を形成するケースであってよい。

20

## 【0143】

式(3-1)または(4-1)の中央の三価のベンゼン環の好ましいラジカルRは、以下である：

Rは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、CN、1～10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2～10の炭素原子を有するアルケニル基または3～10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基（これらのそれぞれは、1以上のラジカルR<sup>1</sup>によって置換されていてもよい）、または5～24の芳香族環原子を有し、それぞれのケースにおいて1以上のラジカルR<sup>1</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環原子であり；同時に、RラジカルはX<sup>2</sup>のRラジカルと共に環系を形成していてもよく；

30

R<sup>1</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、CN、1～10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2～10の炭素原子を有するアルケニル基または3～10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基（これらのそれぞれは、1以上のラジカルR<sup>2</sup>によって置換されていてもよい）、または5～24の芳香族環原子を有し、それぞれのケースにおいて1以上のラジカルR<sup>2</sup>によって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環原子であり；同時に、2以上の隣接するラジカルR<sup>1</sup>が共に環系を形成していてもよく、

R<sup>2</sup>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（これは1以上の水素原子がFによって置き換えられていてもよい）。

40

## 【0144】

式(3-1)または(4-1)の中央の三価のベンゼン環の好ましいラジカルRは、以下である：

Rは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、CN、1～4の炭素原子を有する直鎖のアルキル基または3～6の炭素原子を有する、分岐もしくは環状のアルキル基（これらのそれぞれは、1以上のラジカルR<sup>1</sup>によって置換されていてもよい）、6～12の芳香族環原子を有し、それぞれのケースにおいて1以上のラジカルR<sup>1</sup>によって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環原子であり；同時に、ラジカルRがX<sup>2</sup>のラジカルRと共に環系を形成していてもよく；

R<sup>1</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、CN、1～4の炭素原子を有

50

する直鎖のアルキル基または3～6の炭素原子を有する、分岐もしくは環状のアルキル基（これらのそれぞれは、1以上のラジカルR<sup>2</sup>によって置換されていてもよい）、6～12の芳香族環原子を有し、それぞれのケースにおいて1以上のラジカルR<sup>2</sup>によって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環原子であり；同時に、2以上の隣接するR<sup>1</sup>ラジカルが共に環系を形成していてもよく、

R<sup>2</sup>は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、または1～12の炭素原子を有する、脂肪族もしくは芳香族ヒドロカルビルラジカルである。

【0145】

式(3)、好ましくは(3-1)～(3-4)、および(6)の構造に表れるような好ましい二価のアリーレンまたはヘテロアリーレン単位の記載に従う。式(3)、好ましくは(3-1)～(3-4)および(6)の構造から明らかなように、これらの構造は、3つのオルト結合された二価のアリーレンまたはヘテロアリーレン単位を含む。

【0146】

本発明の好ましい形態において、式(3)、(4)、(6)および(7)中の記号X<sup>3</sup>がCであり、よって、式(3)、好ましくは(3-1)～(3-4)、の基が、以下の式(3-a)、好ましくは(3-1a)～(3-4a)および(4-a)、好ましくは(4-1a)～(4-4a)、(6-a)および(7-a)によって示されうる：

10

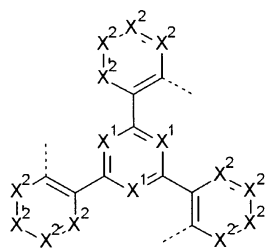
20

30

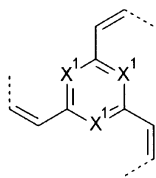
40

50

## 【化 5 7 - 1】

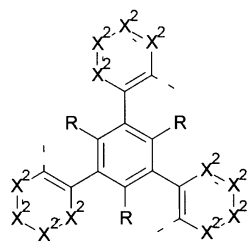


式 (3-a)

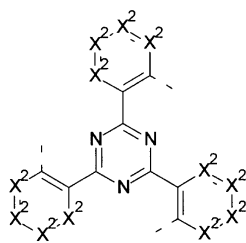


式 (4-a)

10

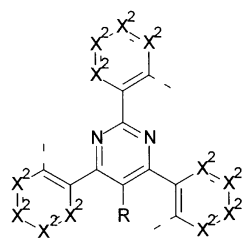


式 (3-1a)

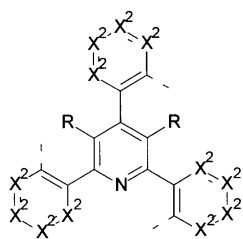


式 (3-2a)

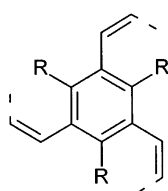
20



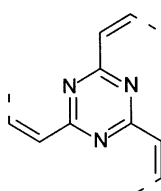
式 (3-3a)



式 (3-4a)

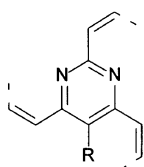


式 (4-1a)

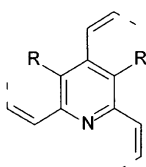


式 (4-2a)

30



式 (4-3a)

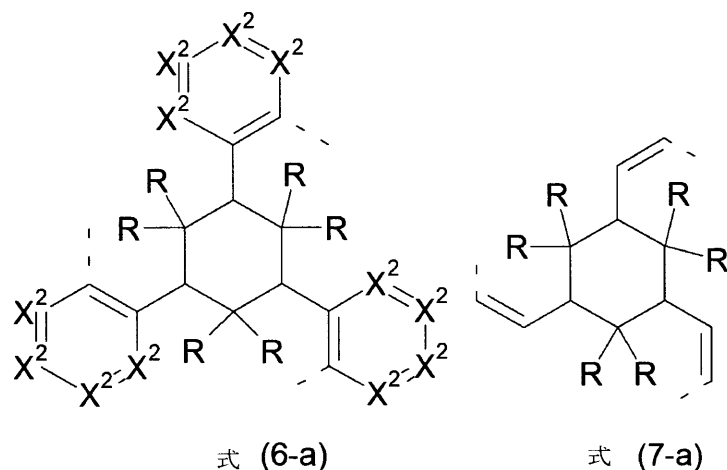


式 (4-4a)

40

50

【化 5 7 - 2】



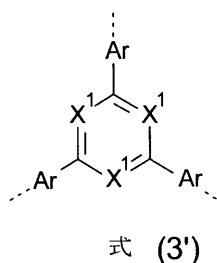
10

式中、記号は上記に示される意味を有する。

【 0 1 4 7】

式 (3) の単位は、以下の式 (3') によって形式的に示すことができ、式 (3) および (3') は同一の構造を含む：

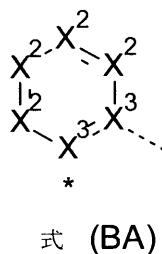
【化 5 8】



20

式中、Ar は、それぞれのケースにおいて、同一であるかまたは異なり、以下の式 (BA) の基である：

【化 5 9】



30

40

式中、点線は、それぞれのケースにおいて、二座副配位子のこの構造への結合の位置を示し、\* は、式 (BA) の単位の、中央の三価のアリールまたはヘテロアリール基への結合の位置を示し、かつ X2 は上記に記載の意味を有する。式 (BA) の基の好ましい置換基は、上述の置換基 R から選択される。

【 0 1 4 8】

したがって、式 (BA) の基は、ヘテロ芳香族 5 員環またはヘテロ芳香族 6 員環を示してよい。本発明の好ましい形態において、式 (BA) の基は、アリールまたはヘテロアリール基において 2 以下のヘテロ原子、より好ましくは 1 つのヘテロ原子を含む。これは、この基に結合されたどの置換基もヘテロ原子を含むことができないことを意味するわけ

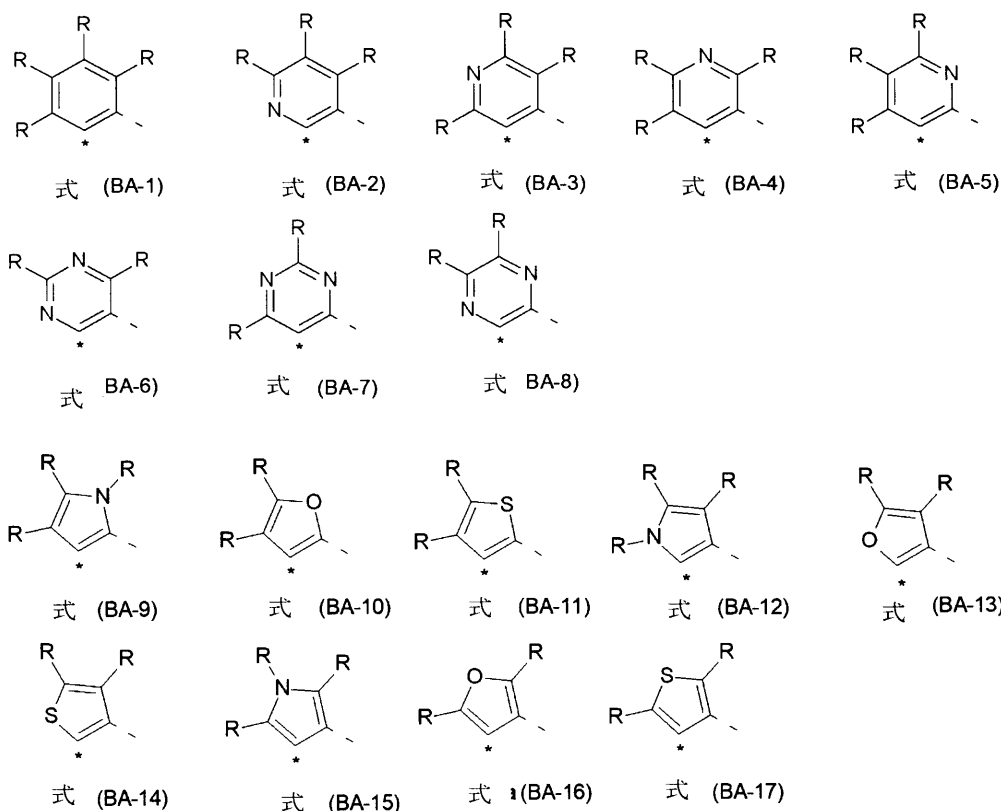
50

ではない。さらにこの定義は、置換基による環の形成によって、縮合された、芳香族もしくはヘテロ芳香族構造（例えば、ナフタレン、ベンゾイミダゾール等）を生じさせることができないことを意味するわけではない。このように、式（BA）の基は、好ましくは、ベンゼン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、ピロール、フラン、チオフェン、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾールおよびチアゾールから選択される。

【0149】

環のX<sup>3</sup>基の両方が、炭素原子である場合に、好ましい式（BA）の基の形態は、以下の式（BA-1）～（BA-17）の構造である：

【化60】

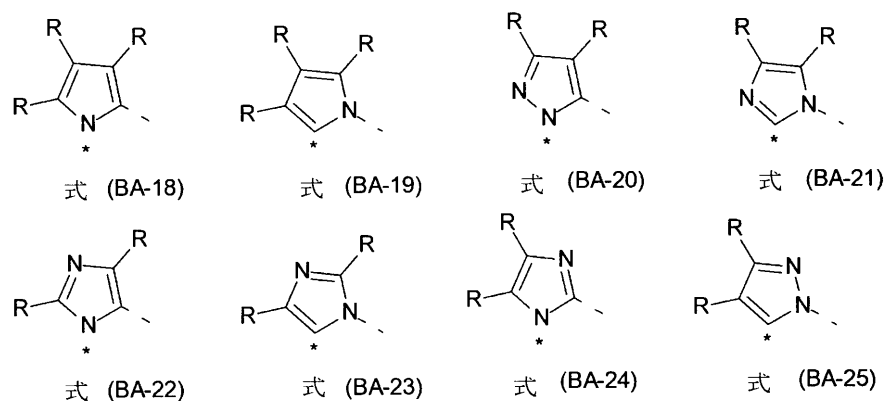


式中、使用される記号は上記に記載の意味を有する。

【0150】

環において1つのX<sup>3</sup>基が炭素原子であり、かつ同一の環において他のX<sup>3</sup>基が窒素原子である場合、式（BA）の基の好ましい形態は、以下の式（BA-18）～（BA-25）の構造である：

【化61】



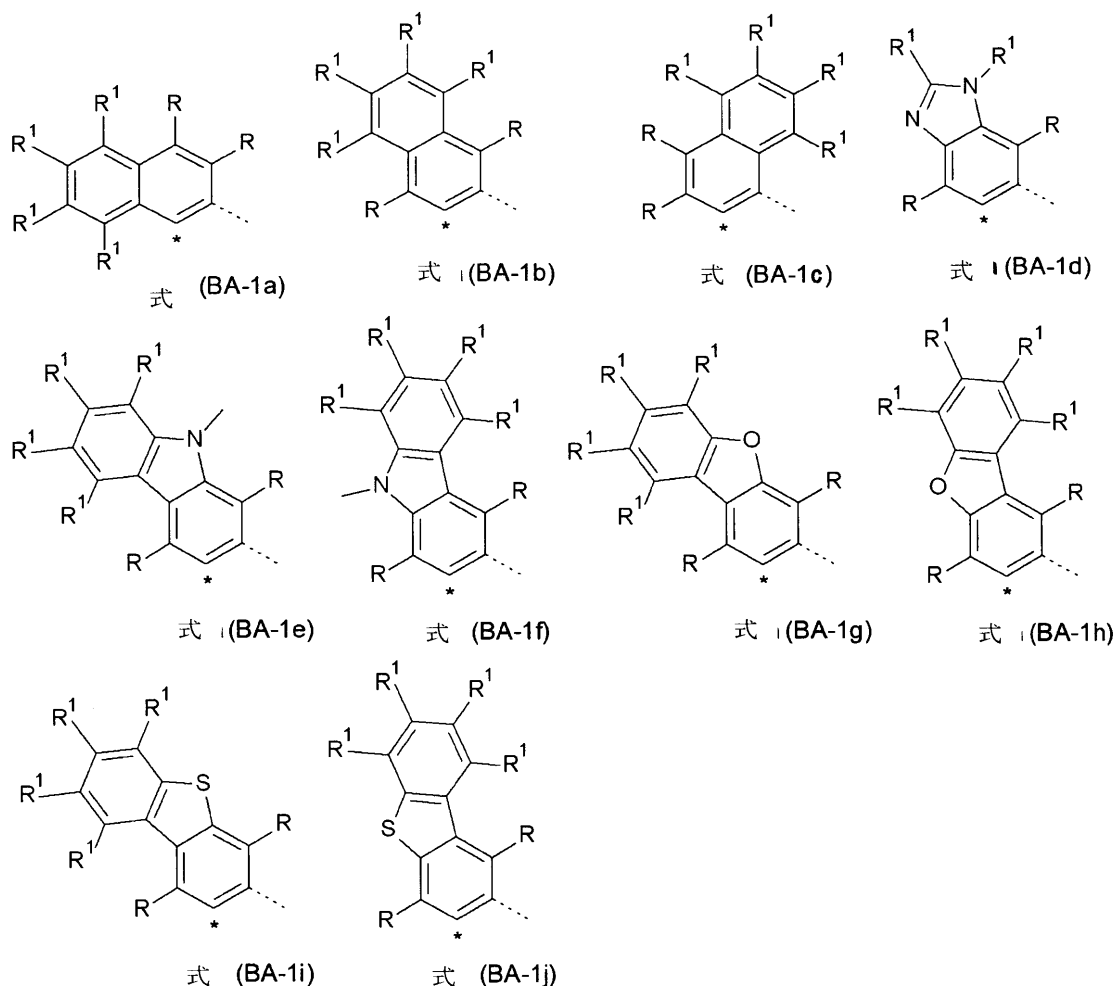
式中、使用される記号は上記に記載の意味を有する。

【0151】

特に好ましくは、上記の式(BA-1)~(BA-5)の所望により置換された六員環の芳香族環および6員環のヘテロ芳香族環である。さらに特に好ましくは、オルトフェニレン、つまり上記式(BA-1)である。

【0152】

同時に、上述の置換基の記述において示されたように、隣接する置換基が共に環を形成することが可能であり、縮合アリールおよびヘテロアリール基を含む縮合構造(例えば、ナフタレン、キノリン、ベンゾイミダゾール、カルバゾール、ジベンゾフランまたはジベンゾチオフェン)を形成する。このような環形成は、上述の式(BA-1)の基において概略的に示され、以下の式(BA-1a)~(BA-1j)の基となる：



式中、使用される記号は上記に記載の意味を有する。

【0153】

一般に、縮合される基は、式(BA-1a)~(BA-1c)の縮合ベンゾ基によって示されるように、式(BA)の単位における任意の位置で縮合されていてもよい。それゆえ、式(BA-1d)~(BA-1j)において、式(BA)の単位に縮合されるような基は、式(BA)の単位において、他の位置で縮合されていてもよい。

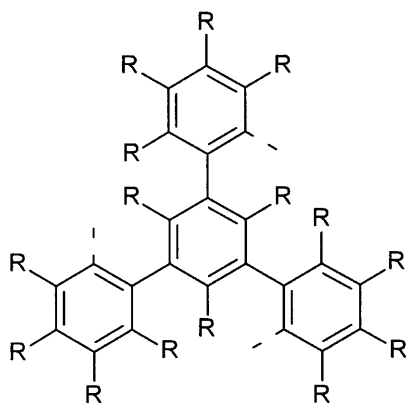
【0154】

このケースにおいて、式(3)、(3-1)~(3-4)の単位、または式(6)において全体に同様に、存在する式(BA)の3つの基は、同一であっても異なってもよい。本発明の好ましい形態において、式(BA)の3つの基の全てが、式(3)、(3-1)~(3-4)の単位において同一であり、かつ同じ置換基を有する。

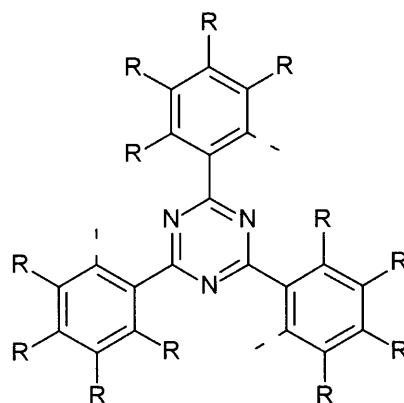
【 0 1 5 5 】

より好ましくは、式 (3-1) ~ (3-4) の基は、以下の式 (3-1b) ~ (3-4b) の基から選択される：

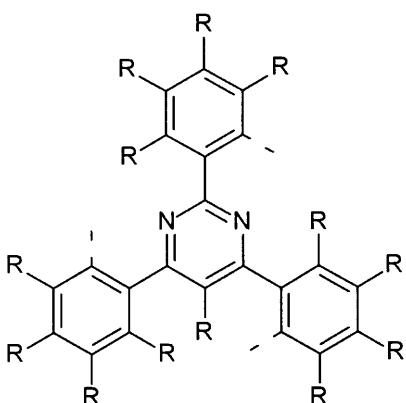
【化 6 3】



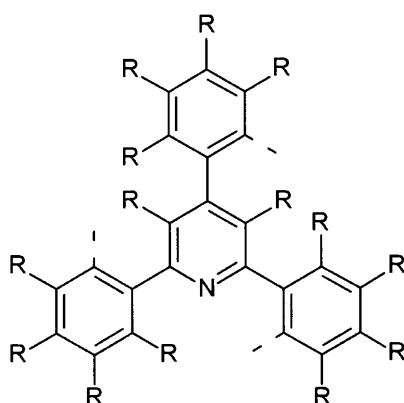
式 (3-1b)



式 (3-2b)



式 (3-3b)



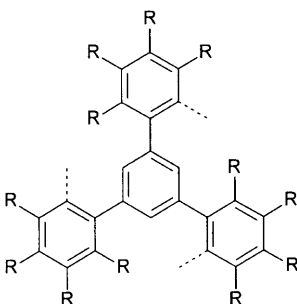
式 (3-4b)

式中、使用される記号は上記に記載の意味を有する。

【 0 1 5 6 】

式 (3-1b) の好ましい形態は、以下の式 (3-1b') の基である：

【化 6 4】



式 (3-1b')

式中、使用される記号は上記に記載の意味を有する。

【 0 1 5 7 】

より好ましくは、式 (3)、(3-1) ~ (3-4) の R 基は同一であるかまたは異なり、H、D、または 1 ~ 4 の炭素原子を有する、アルキル基である。最も好ましくは、R = H である。さらに特に好ましくは、以下の式 (3-1c) ~ (3-2c) の構造である：

10

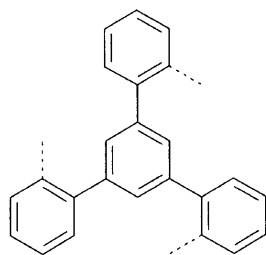
20

30

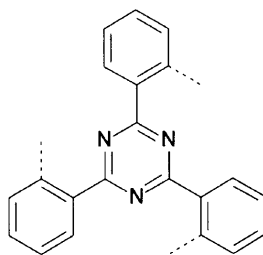
40

50

## 【化 6 5】



式 (3-1c)



式 (3-2c)

10

式中、使用される記号は上記に記載の意味を有する。

## 【0158】

Rラジカルが、二座副配位子内に、または式(3)、好ましくは(3-1)～(3-4)、または好ましい形態内に結合された式(BA)の二価のアリーレンもしくはヘテロアリーレン基内に、結合された場合、これらのRラジカルは、出現毎に同一であるかまたは異なり、好ましくは、H、D、F、Br、I、N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、CN、Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>、B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、C(=O)R<sup>1</sup>、1～10の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基または2～10の炭素原子を有する、アルケニル基または3～10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル基(ここで、アルキル、アルケニル基は、それぞれのケースにおいて1以上のR<sup>1</sup>ラジカルによって置換されていてもよい)、または5～30の芳香族環原子を有し、それぞれのケースにおいて1以上のR<sup>1</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系からなる群から選択され；同時に、2つの隣接するRラジカルが共に、またはRがR<sup>1</sup>と共に、単環式もしくは多環式の、脂肪族または芳香族環系を形成していてもよい。より好ましくは、これらのRラジカルは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、1～6の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基3～10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル基(ここで、1以上の水素原子がDまたはFによって置き換えられていてもよい)、または5～24の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上のR<sup>1</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系からなる群から選択され；同時に、2つの隣接するRラジカルが共に、またはRがR<sup>1</sup>と共に、単環式もしくは多環式の、脂肪族または芳香族環系を形成していてもよい。

20

30

## 【0159】

Rに結合された好ましいR<sup>1</sup>ラジカルは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、CN、1～10の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基、または2～10の炭素原子を有する、アルケニル基または3～10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル基(ここで、アルキル基はそれぞれのケースにおいて1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい)、または5～24の芳香族環原子を有し、かつ1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；同時に、2以上の隣接するR<sup>1</sup>ラジカルが共に単環状もしくは多環状の、脂肪族環系を形成していてもよい。特に好ましいRに結合されたR<sup>1</sup>ラジカルは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、F、CN、1～5の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基または3～5の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の炭素原子(これらのそれぞれは、1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい)、または5～13の芳香族環原子を有し、それぞれのケースにおいて1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；同時に、2以上の隣接するR<sup>1</sup>ラジカルが共に単環状または多環状の、脂肪族環系を形成していてもよい。

40

## 【0160】

好ましいR<sup>2</sup>ラジカルは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、Fまたは1～5の炭素原子を有する、脂肪族ヒドロカルビルラジカルまたは6～12の炭素原子を有する芳香

50

族ヒドロカルビルラジカルであり；同時に、2以上のR<sup>2</sup>置換基が共に単環状または多環状の、脂肪族環系を形成していてもよい。

#### 【0161】

式(1)に表れる好ましい配位子L'は、以下に示される。配位基L'は、それらが架橋（例えば式(3)または(4)）、または架橋V単位を介してLに結合された場合に、式(V-1)、(V-2)および(V-3)に示されるように、選択される。

#### 【0162】

配位子L'は、好ましくは、電荷を有さないか、モノアニオン性、ジアニオン性またはトリアニオン性の配位子であり、より好ましくは、電荷を有さないかモノアニオン性の配位子である。それらは、一座、二座、三座または四座であってもよく、好ましくは二座、つまり好ましくは2つの配位サイトを有する。上述のように、配位子L'は、架橋（例えば式(3)または(4)）、または架橋V単位を介してLに結合されていてもよい。

#### 【0163】

好ましい電荷を有さない一座配位子L'は、一酸化炭素、一酸化窒素、アルキルシアニド、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、モルフォリン、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また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、ジメチルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ビス（tert-ブチル）フェニルホスフィン、ホスファイト、例えばトリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、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、スチビン、例えばトリフルオロスチビン、トリメチルスチビン、トリシクロヘキシルスチビン、トリ-tert-ブチルスチビン、トリフェニルスチビン、トリス（ペンタフルオロフェニル）スチビン、窒素含有複素環、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）カルベンからなる群から選択される。

#### 【0164】

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、ハロゲン化物F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>およびI<sup>-</sup>、アルキルアセチリド、例えばメチル-C≡C<sup>-</sup>、tert-ブチル-C≡C<sup>-</sup>、アリールアセチリド、例えばフェニル-C≡C<sup>-</sup>、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、イソプロポキシド、tert-ブトキシド、フェノキシド、芳香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、イソ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-イソプロピルアミド、モルホライド、カルボキシラート、例えばアセテート、トリフルオロアセテート、プロピオネート、安息香酸エステル、アリール基、例えばフェニル、ナフチル、およびピロライド、イミダゾライド、ピラゾライドなどのアニオン性窒素含有複素環から選択される。同時に、これらの基のアルキル基は、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル基、より好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキル基、最も好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキル基である。アリール基は、ヘテロアリール基を意味するものと解される。これらの基は、上述で記載の意味を有する。

#### 【0165】

好ましいジまたはトリアニオン性配位子は、O<sup>2-</sup>、S<sup>2-</sup>、R-C≡M型の配位に導くカーバイド、R-N≡M型の配位に導くナイトレン（式中、Rは通常置換基である）、またはN<sup>3-</sup>である。

## 【0166】

好ましい電荷を有さない、またはモノもしくはジアニオン性の、二座もしくはそれ以上の多座配位子 $L'$ は、ジアミン、例えばエチレンジアミン、 $N, N, N'$ ,  $N'$ -テトラメチルエチレンジアミン、プロピレンジアミン、 $N, N, N'$ ,  $N'$ -テトラメチルプロピレンジアミン、シス-もしくはトランス-ジアミノシクロヘキサン、シス-もしくはトランス- $N, N, N'$ ,  $N'$ -テトラメチルジアミノシクロヘキサン、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-イソ-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-(イソ-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(イソ-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(イソ-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-イソ-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-イソ-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'-ビピリジン、ortho-フェナントロリン、ジホスフィン、例えばビス(ジフェニホスフィノ)メタン、ビス(ジフェニホスフィノ)エタン、ビス(ジフェニホスフィノ)プロパン、ビス(ジフェニホスフィノ)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-ジケトン由来の1,3-ジケトネート、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、3-ケトエステル由来の3-ケトネート、例えばエチルアセトアセテート、アミノカルボン酸由来のカルボキシレート、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、 $N, N$ -ジメチルアミノアラニン、サリチルイミン由来のサリチルイミネート、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、ジアルコール由来のジアルコキサイド、例えばエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、およびジチオール由来のジチオレート、例えばエチレン-1,2-ジチオール、プロピレン-1,3-ジチオール、ビス(ピラゾリルボレート)、ビス(イミダゾリル)ボレート、3-(2-ピリジリル)ジアゾール、または3-(2-ピリジリル)トリアゾールから選択される。

## 【0167】

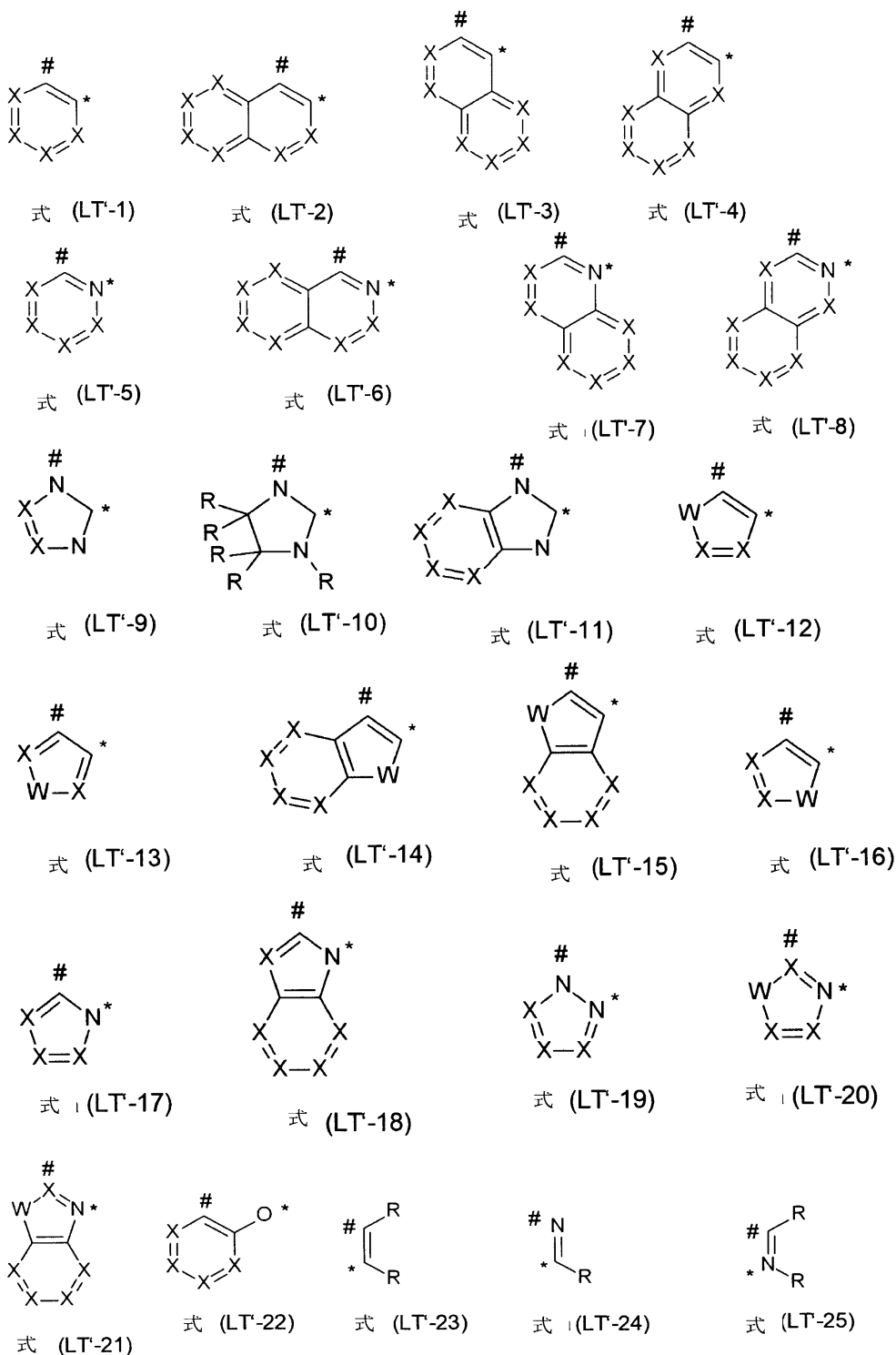
好ましい三座配位子は、窒素含有複素環のボレート、例えば、テトラキス(1-イミダゾリル)ボレートおよびテトラキス(1-ピラゾリル)ボレート、である。

## 【0168】

さらに好ましくは、金属とともに、少なくとも1つの金属-炭素結合を有するシクロメタル化5員環もしくは6員環、特にシクロメタル化5員環、を有する二座モノアニオン性の、電荷を有さない、またはジアニオン性配位子 $L'$ 、特にモノアニオン性配位子、である。これらは、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子の燐光金属錯体において通常使用される配位子、すなわちフェニルピリジン、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型等(それぞれは1以上のRラジカルによって置換されていてもよい)の配位子である。燐光エレクトロルミネッセンス素子分野の当業者に、この種の多くの配位

子が知られており、発明的な技術を行することなく、さらなるこの種の配位子を式(1)の化合物の配位子L'として選択することができるであろう。この目的の特に適切な組み合わせが、以下の式(LT'-1)~(LT'-25)(式中、1つの基は好ましくは電荷を有さない窒素原子もしくはカルベン原子を介して、もう一方の基は好ましくはマイナスの電荷を有する炭素原子もしくはマイナスの電荷を有する窒素原子を介して、結合される)に表される2つの基であることが通常の場合である。配位子L'は、#によって示される位置で互いに結合するこれらの基に基づき、式(LT'-1)~(LT'-25)の基から形成される。それらの基が金属に配位する位置は、\*によって示される。これらの基は、配位子Lに、1または2の架橋V単位を介して、結合されていてもよい。

【化66】



## 【0169】

ここで、Wは上記に記載の意味を有し、かつXは、出現毎に同一であるかまたは異なり、CRまたはNを意味する。Rは上記と同一の意味を有する。好ましくは、それぞれの基において3以下の記号XがNを意味し、より好ましくは、それぞれの基において2以下の記号XがNを意味し、さらに特に好ましくは、それぞれの基において1以下の記号XがNを意味する。特に好ましくは、全ての記号XがCRである。

## 【0170】

同様に、好ましい配位子L'は、 $\eta^5$ -シクロペンタジエニル、 $\eta^5$ -ペンタメチルシクロペンタジエニル、 $\eta^6$ -ベンゼン、または $\eta^7$ -シクロヘプタトリエニル（それぞれ、1以上のRラジカルによって置換されていてもよい）である。

## 【0171】

上記で示された構造における好ましいRラジカルは、出現毎に、同一であるかまたは異なり、H、D、F、Br、N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、CN、B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、C(=O)R<sup>1</sup>、P(=O)(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、1～10の炭素原子を有する直鎖のアルキル基または2～10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3～10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状のアルキル基（これらのそれぞれは、1以上のラジカルR<sup>1</sup>によって置換されていてもよく、ここで、1以上の水素原子はDまたはFによって置き換えられていてもよい）、または5～14の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上のラジカルR<sup>1</sup>によって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系からなる群から選択され；ここで、2以上の隣接するRラジカルは、互いに、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もよい。特に好ましいRラジカルは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、Br、CN、B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、1～5の炭素原子を有する直鎖のアルキル基、特にメチル、または3～5の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル基、特にイソプロピルもしくはtert-ブチル（ここで、1以上の水素原子がDまたはFによって置き換えられていてもよい）、または5～12の芳香族環原子を有し、それぞれのケースにおいて1以上のラジカルR<sup>1</sup>によって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系からなる群から選択され；同時に、2以上のRラジカルは、互いに、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もよい。

## 【0172】

本発明の好ましい形態において、L'は、1以上の芳香族もしくはヘテロ芳香族基を介して金属原子、好ましくはIrに配位するが、非芳香族および非ヘテロ芳香族基を介しては、配位されない。

## 【0173】

本発明による使用のための、または得られる、錯体は、フェイシャル体(facial)もしくは疑似フェイシャル体(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。

## 【0174】

配位子Lは、構造により、キラルであってよい。例えば、式(RI-4)の構造においてA<sup>6</sup>およびA<sup>7</sup>基が異なるか、それらが置換基（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ルキル基）を含む場合、これらは、1以上のステレオ中心を有するケースである。錯体の基本構造がキラル構造であってよいので、ジアステレオマーの形成および複数のエナンチオマーのペアが可能である。本発明による使用のための錯体は、さまざまなジアステレオマーもしくは対応するラセミ体の混合物、およびそれぞれ分離されたジアステレオマーもしくはエナンチオマーを包含する。

## 【0175】

本発明による使用のための反応性金属錯体は、基本的に、さまざまな方法によって調製される。一般に、この目的のために、金属塩が対応する自由配位子と反応する。

## 【0176】

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ネートラジカルを有する、金属化合物、特にイリジウム化合物、を用いることができる。これらの化合物は、帯電されていてもよい。反応物質として特に適したイリジウム化合物に相当するものが、WO 2004/085449に開示されている。特に適したものは、 $[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]^-$ 、例えば $\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$ 、である。配位子としてアセチルアセトネート誘導体との金属錯体、例えば $\text{Ir}(\text{acac})_3$ またはトリス(2, 2, 6, 6-テトラメチルヘプタン-3, 5-ジオネート)イリジウム、および $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (式中、 $x$ は典型的には2~4の数である)である。

#### 【0177】

錯体の合成は、WO 2002/060910、WO 2004/085449に開示されているように行われることが好ましい。この場合、その合成は、例えば、熱的もしくは光化学的方法および／またはマイクロ波放射によって、活性化される。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。

#### 【0178】

反応は、原則として、対応のオー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。好適な溶媒は、脂肪族および／または芳香族アルコール(メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等)、オリゴアルコールおよびポリアルコール(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等)、アルコールエーテル(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(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(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(NMP)、スルホキシド(DMSO)、またはスルホン(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、ビフェニル、m-ターフェニル、トリフェニル、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、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。特に好ましくは、ヒドロキノンの使用である。

#### 【0179】

使用のための金属錯体は反応性であり、よって、これらはホウ素化合物と反応しうる。好ましくは、これらの反応性金属錯体は、反応基、例えば脱離基を含んでなり、好ましくはハロゲン、より好ましくはClまたはBr、から選択される。このような錯体のハロゲン化は、例えばWO 2002/068435に開示される。したがって、使用のための金属錯体の調製のための配位子は、これらの反応基を含んでいてもよく、または上記の方法によって調製された錯体は例えばハロゲン化によって反応性金属錯体に転化されうる。反応性金属錯体とキラルホウ素化合物との反応の想定される方法によって、ハロゲン化金属錯体は、有機金属反応基を有する金属錯体に、金属または有機金属化合物(例えばセープチルリチウム)との反応を介して、転化されうる。これに関して、例は当業者はさらに重要な情報を含むが、これによって本発明を限定する意図はない。

#### 【0180】

これらの方法によって、必要に応じて精製(例えば、クロマトグラフィ、再結晶化、または昇華)が行われ、本発明に使用できる式(1)の化合物を、高純度、特に99%超( $^1\text{H}$  NMRおよび／またはHPLCによって決定される)で、得ることができる。

#### 【0181】

上記の好ましい形態は、必要に応じて、互いに組み合わせられる。本発明の特に好ましい形態において、上記の好ましい形態は同時に適用される。

10

20

30

40

50

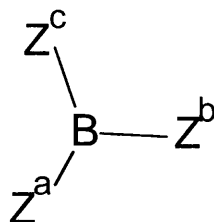
【0182】

好ましい反応性金属錯体はキラル構造である。

【0183】

上記の反応性金属錯体は、工程B)において、光学活性ホウ素化合物と反応し、ジアステレオマー混合物が得られる。用語「光学活性」は、化合物が少なくとも1つのキラル中心を有し、かつこの化合物がラセミ体の形ではないことを意味する。ホウ素化合物の種類は、本質的に重要ではない。好ましくは、式(BE-1)の光学活性ホウ素化合物である。

【化67】



式 (BE-1)

式中、記号は以下のとおりである：

$Z^a$  は、H、D、OR、ハロゲン、 $B(R)_2$  から選択され；

$Z^b$ 、 $Z^c$  は、出現毎に同一であるかまたは異なり、OR、 $N(R)_2$ 、1～40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コキシ基または2～40の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルキニル基または3～40の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基（ここで、アルキル、アルコキシ、チオアルコキシ、アルケニルまたはアルキニル基は、それぞれのケースにおいて1以上のRラジカルによって置換されていてもよく、ここで1以上の隣接しない $CH_2$ 基が $RC=CR$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R)_2$ 、 $C=O$ 、 $NR$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $CO$ または $CONR$ によって置き換えられていてもよい）であり、同時にRラジカルが互いに環系を形成していてもよく；

Rは上記に記載の意味を有し、

ここで、 $Z^b$ および／または $Z^c$ ラジカルの中の少なくとも1つがキラル中心を含んでなる。

【0184】

$Z^a$ ラジカルは、特に、ジアステレオマー混合物を得るために行われる反応によって選択されていてもよい。例えば、反応性金属錯体を得るために、金属錯体は、有機金属化合物（1つの例は、 $t$ -ブチルリチウムである）と反応されうる。求核性基を有する反応性金属錯体は、好ましくはホウ素求電子剤と反応させることができ、このケースにおいて、 $Z^a$ 基は、好ましくはORまたはハロゲン、より好ましくはOR、フッ素、塩素または臭素（ここで、Rは上記に記載の意味を有する）から選択される。

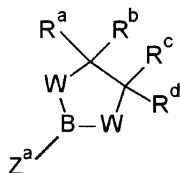
【0185】

特に好ましい形態において、反応性金属錯体とホウ素化合物との反応は、遷移金属、例えばパラジウムによって、触媒作用を受ける。このケースにおいて、キラルホウ素化合物は、好ましくはH、D、 $B(R)_2$ （ここで、Rは上記に記載の意味を有する）から選択される $Z^a$ 基を含んでなる。

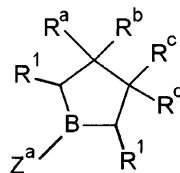
【0186】

本発明の方法のさらに好ましい形態において、光学活性ホウ素化合物は、式(BE-2)または(BE-3)のホウ素化合物である。

【化 6 8】



式 (BE-2)



式 (BE-3)

式中、 $Z^a$ は上記に記載の意味を有し、かつさらなる記号は以下のとおりである：

$W$ は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $NR$ 、 $O$ または $S$ 、好ましくは $NR$ または $O$ 、より好ましくは $O$ であり；

$R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $N(R^1)_2$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $OH$ 、 $COOH$ 、 $C(=O)N(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(OR^1)_2$ 、 $C(=O)R^1$ 、 $P(=O)(R^1)_2$ 、 $S(=O)R^1$ 、 $S(=O)_2R^1$ 、 $OSO_2R^1$ 、1～20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コキシ基または2～20の炭素原子を有する、アルケニルもしくはアルキニル基または3～20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基（ここで、それぞれアルキル、アルコキシ、チオアルコキシ、アルケニルまたはアルキニル基は、1以上の $R^1$ ラジカルによって置換されている）としてもよく、ここで1以上の隣接しない $CH_2$ 基は $R^1C=CR^1$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $NR^1$ 、 $O$ 、 $S$ または $CONR^1$ によって置き換えられていてもよい）、または5～40の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上の $R^1$ ラジカルによって置換されている）としてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または5～40の芳香族環原子を有し、かつ1以上の $R^1$ ラジカルによって置換されている）としてもよい、アリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基であり；同時に、2つの $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ および／または $R^d$ ラジカルが共に環系を形成していてもよく；

$R$ 、 $R^1$ は、上記に記載の意味を有する。

【0187】

式(BE-1)、(BE-2)および(BE-3)の好ましい $R$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ ラジカル：

$R$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $C(=O)OR^1$ 、1～10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2～10の炭素原子を有する、アルケニル基または3～10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基（これらのそれぞれは1以上の $R^1$ ラジカルによって置換されている）としてもよい）、または5～24の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上の $R^1$ ラジカルによって置換されている）としてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系；同時に、2つの $R$ ラジカルまたは1つの $R$ ラジカルが $R^1$ ラジカルと共に、環系を形成していてもよく；

$R^1$ は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $C(=O)OR^2$ 、1～10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2～10の炭素原子を有する、アルケニル基3～10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基（これらのそれぞれは1以上の $R^2$ ラジカルによって置換されている）としてもよい）、または5～24の芳香族環原子を有し、かつ1以上の $R^2$ ラジカルによって置換されている）としてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；同時に、2以上の隣接する $R^1$ ラジカルが共に環系を形成していてもよく；

$R^2$ 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（これは、1以上の水素原子が $F$ によって置き換えられていてもよい）である。

【0188】

式 (B E - 1)、(B E - 2) および (B E - 3) の化合物は、光学活性であり、よって、これらの化合物は少なくとも1つのキラル中心を有し、かつラセミ体の形ではない。したがって、Z<sup>b</sup> および / または Z<sup>c</sup> または R<sup>1</sup>、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup> および / または R<sup>d</sup> ラジカルは、少なくとも1つのキラル中心が形成されるように選択される。

【0189】

式 (B E - 1)、(B E - 2) および (B E - 3) における特に好ましい R、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup> 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、C(=O)OR<sup>1</sup>、1~4の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基または3~6の炭素原子を有する、分岐もしくは環状のアルキル基（これらのそれぞれは1以上のR<sup>1</sup>ラジカルによって置換されていてもよい）、または6~12の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上のR<sup>1</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；同時に、2つのRラジカルまたは1つのRラジカルがR<sup>1</sup>ラジカルと共に、環系を形成していてもよく；

R<sup>1</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、C(=O)OR<sup>2</sup>、1~4の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基または3~6の炭素原子を有する、分岐もしくは環状のアルキル基（これらのそれぞれは1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい）、または6~12の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上のR<sup>2</sup>ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；同時に、2以上の隣接するR<sup>1</sup>ラジカルが共に環系を形成していてもよく；

R<sup>2</sup> は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、Fまたは1~12の炭素原子を有する、脂肪族もしくは芳香族ヒドロカルビルラジカルである。

【0190】

好ましくは、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>ラジカルが合計最大40、好ましくは最大20の炭素原子を有し、好ましくはアルキルまたはシクロアルキルラジカルであるケースであってよい。

【0191】

さらに、光学活性ホウ素化合物が少なくとも1つの光学活性アルコールラジカルを含んでなるホウ素ジエステルであるケースであってよい。

【0192】

光学活性アルコールのホウ素ジエステルが、環状もしくは多環状のジオール、好ましくはピネン、酒石酸誘導体、またはカンファー由来のジオール y であるケースであってよい。

【0193】

さらなる形態において、光学活性ホウ素化合物はプロリン誘導体であってよい。

【0194】

特に好ましいホウ素化合物は、以下から選択される。

10

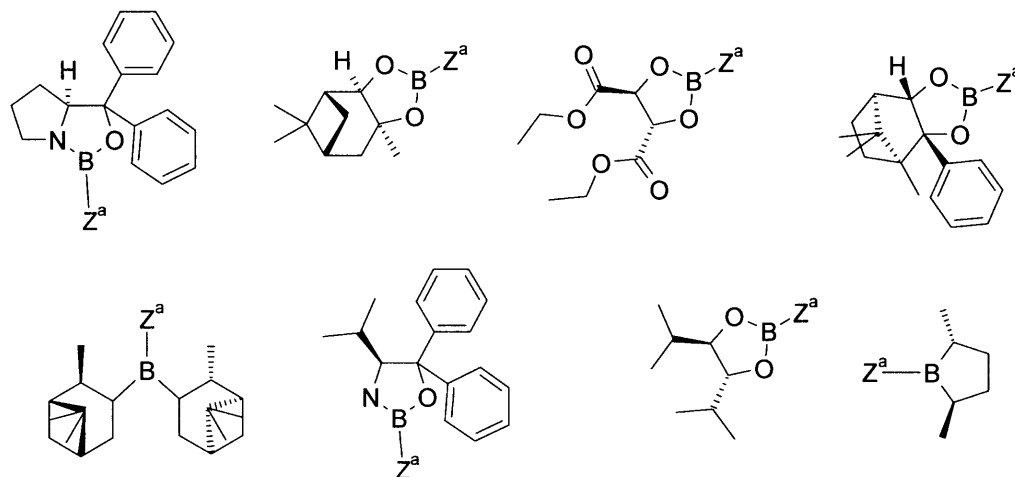
20

30

40

50

## 【化 6 9】



10

式中、 $Z^a$ は上記に記載の意味を有し、好ましくはH、 $B(R)_2$ または1～10の炭素原子を有するアルキルである。さらに、上記に記載の特に好ましいホウ素含有置換基のそれぞれのエナンチオマーを用いることも可能である。

## 【0195】

ホウ素化合物は光学活性であり、よって、少なくとも1つのキラル中心を含む。本発明の方法のパフォーマンスのために、ここで、光学活性ホウ素化合物の2つのエナンチオマーの混合物を使用することができる。ここで、使用されるホウ素化合物の2つのエナンチオマーの混合比は、本発明の方法によって得られた金属錯体のエナンチオマー純度で確立される。好ましくは、光学活性ホウ素化合物は、少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%、特に好ましくは少なくとも99%、最も好ましくは少なくとも99.9%の、エナンチオマー過剰で使用されうる。光学活性ホウ素化合物のエナンチオマー過剰が大きくなるにつれ、ジアステレオマー混合物の分離およびホウ素置換基の所望による分離後の金属錯体のエナンチオマー純度が高くなる。

20

## 【0196】

工程B)の光学活性ホウ素化合物との反応性金属錯体の反応における反応条件は、それ自体が知られた方法によって定められることが可能であり、適した反応条件は、使用される反応性金属錯体および光学活性ホウ素化合物の性質とは独立である。これに関して、実施例は重要な情報を与えるが、これによって本発明が限定されることを意図しない。

30

## 【0197】

工程B)における反応は、溶液または二相系（例えば、反応の種類によって、水性懸濁液）で行うことができる。好適な溶媒は、脂肪族および／または芳香族アルコール（メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等）、オリゴアルコールおよびポリアルコール（エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、グリセロール等）、アルコールエーテル（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（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（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（DMF、DMAC等）、ラクタム（NMP）、スルホキシド（DMSO）、またはスルホン（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。

40

## 【0198】

本発明の好ましい形態において、反応は、遷移金属触媒、特にパラジウム触媒、によって、特にスズキまたはそれらに由来の方法（例えば、スズキミヤウラ）によって、行われうる。これらの方法は、専門家の間で広く知られており、よって、参照され、実施例は当業者にさらなる情報を与える。

50

## 【0199】

本方法の好ましい形態において、光学活性ホウ素化合物の金属錯体の脱離基に対するモル比は、好ましくは1:1~10:1、好ましくは2:1~4:1である。

## 【0200】

さらに、工程B)およびC)が140℃より低い、好ましくは120℃より低い温度で行われるケースであってよい。

## 【0201】

工程C)において、工程B)で得られたジアステレオマー混合物は、光学活性金属錯体を得るために、分離される。ここで、得られた金属錯体のエナンチオマー純度は、使用されるホウ素化合物の純度に依存し、得られた金属錯体のエナンチオマー過剰は、使用されるホウ素化合物のエナンチオマー過剰によって制御されうる。好ましくは、エナンチオマー的に純粋なホウ素化合物の使用であり、エナンチオマー的に純粋な金属錯体を得られる。

10

## 【0202】

工程B)で得られるジアステレオマー混合物の分離は、通常の方法によって行うことができ、特にクロマトグラフィ、再結晶および／または昇華が挙げられる。さらには、ジアステレオマーが含まれるため、キラルを含まないクロマトグラフィカラムがこの目的のために必要である。

## 【0203】

上記の好ましい形態は、所望により互いに結合されうる。本発明の特に好ましい形態において、上記の好ましい形態は同時に適用される。

20

## 【0204】

芳香族および／またはヘテロ芳香族配位子を有する金属錯体のエナンチオマーを含む混合物の分離のための本発明の方法は、模式図を用いて簡単に以下に説明される。

## 【0205】

例えば、 $C_3$ —または $C_3v$ —対称性配位子がオルト—メタル化で使用される場合、得られるのは、典型的に、 $C_3$ —対称性錯体、つまり $\Delta$ および $\Lambda$ エナンチオマーのラセミ体混合物である。キラルホウ素化合物の反応によって、ジアステレオマー混合物に転化され、これは標準的な方法（例えば、クロマトグラフィ／結晶化）によって分離される。これは以下のスキームで示され、3つのフェニルピリジン副配位子を有する $C_3$ —対称性配位子の例を用い、そして同様に他の全ての $C_3$ —または $C_3v$ —対称性配位子に適用される。

30

40

50

o-メタル化からのラセミ体

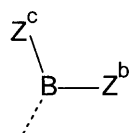
クロマトグラフィーによる、  
または分留結晶化による、  
または昇華による、分離

式中、記号 $L$ および $L'$ は上記に記載の意味を有し、かつ配位子 $L$ および／または $L'$ の少なくとも1つはキラル中心を有するホウ素含有置換基を含んでなる。ここで、ホウ素含有置換基は、ブリッジ（例えば式（3）または（4）の基）または式（R I - 1）～（R I - 8）の環構造に結合されていてもよい。

【0208】

好ましくは、キラル中心を有するホウ素含有置換基が式（B S - 1）に従うケースであってよい。

【化72】



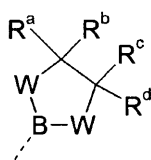
式 (BS-1)

式中、記号 $Z^b$ および $Z^c$ は上記に記載の意味を有する。

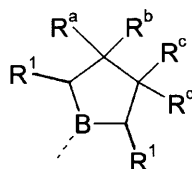
【0209】

式（B E - 1）の上記の $Z^b$ および $Z^c$ 基の好ましい形態は、式（B S - 1）にも適用する。したがって、式（B S - 2）および（B S - 3）は、式（1 b）の配位子に結合されたキラル中心を有するホウ素含有置換基の好ましい形態である。

【化73】



式 (BS-2)



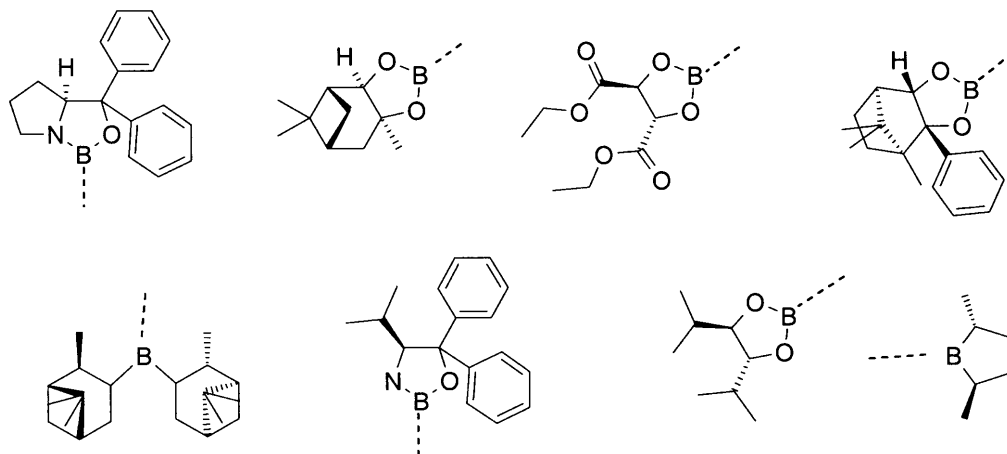
式 (BS-3)

式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ および $W$ ラジカルは上記に記載の意味を有し、かつ破線は結合サイトを示す。

【0210】

特に好ましいホウ素含有置換基は以下から選択される。

【化74】



式中、点線は結合サイトを示す。さらに、上記の特に好ましいホウ素含有置換基のそれぞ

れ他のエナンチオマーを使用することもできる。

#### 【0211】

本発明による金属錯体は、例えば、比較的長鎖のアルキル基（約4～20の炭素原子）、特に分岐のアルキル基、または所望により置換されたアリール基（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）による適切な置換によって可溶化されてもよい。金属錯体の溶解性を明確に向上させる別の特別な方法が例えば上記の式（R I - 1）～（R I - 8）によって、示されるように、縮合脂肪族基の使用である。このような化合物は、標準的な有機溶媒（例えば、トルエンまたはキシレン）に、室温で、十分な濃度で可溶である。これらの可溶性化合物は、特に、溶液からの処理、例えば印刷法による、によく適している。

10

#### 【0212】

本発明による金属錯体はポリマーと混合してもよい。同様に、これらの化合物をポリマーに共有結合により組み込むこともできる。これは特に、臭素、ヨウ素、塩素、ボロン酸もしくはボロン酸エステルのような反応性脱離基、またはオレフィンもしくはオキセタンのような反応性重合性基によって置換された化合物の場合に可能である。これらは、対応するオリゴマー、デンドリマーまたはポリマーの製造のためのモノマーとして利用してもよい。オリゴマー化またはポリマー化は、ハロゲン官能性もしくはボロン酸官能性により、または重合可能な基により、達成されることが好ましい。さらに、ポリマーをこの種の基を介して架橋させることもできる。本発明によって得られる化合物およびポリマーは、架橋された、または架橋されていない層の形で使用されてもよい。

20

#### 【0213】

それゆえ、本発明はさらに、1以上の上述の金属錯体を含む、オリゴマー、ポリマーもしくはデンドリマー、すなわち本発明の化合物であって、本発明による金属錯体のポリマー、オリゴマーもしくはデンドリマーへの1以上の結合が存在するものを提供するものである。本発明の金属錯体の結合によれば、それらはオリゴマーもしくはポリマーの側鎖を形成するか、主鎖に結合される。ポリマー、オリゴマーもしくはデンドリマーは共役化されていても、部分的に共役化されていても、共役化されてなくてもよい。オリゴマーまたはポリマーは、直鎖状、分枝状、または樹枝状であってもよい。オリゴマー、デンドリマーおよびポリマーにける本発明の金属錯体の繰り返し単位のために、同様の好ましいことが上述のように適用される。

30

#### 【0214】

オリゴマーまたはポリマーを調製するために、本発明のモノマーは単重合されるか、またはさらなるモノマーと共重合される。本発明の金属錯体が、0.01～99.9 mol %、好ましくは5～90 mol %、より好ましくは5～50 mol %、の範囲で存在するコポリマーであることが好ましい。適切で好ましい、ポリマーの基本骨格を形成するコモノマーは、フルオレン（例えば、EP 842208またはWO 2000/022026）、スピロビフルオレン（例えば、EP 707020、EP 894107またはWO 2006/061181）、パラフェニレン（例えばWO 92/18552）、カルバゾール（例えばWO 2004/070772またはWO 2004/113468）、チオフェン（例えばEP 1028136）、ジヒドロフェナントレン（例えばWO 2005/014689）、シスーおよびトランスーインデノフルオレン（例えばWO 2004/041901またはWO 2004/113412）、ケトン（例えばWO 2005/040302）、フェナントレン（例えばWO 2005/104264またはWO 2007/017066）または他、これらの単位の複数から選択される。ポリマー、オリゴマーおよびデンドリマーは、さらなる単位、例えば正孔輸送単位、特にトリアリールアミン、および／または電子輸送単位、を含んでいてもよい。

40

#### 【0215】

本発明の金属錯体の液相からの例えばスピンコートまたは印刷法による製造には、本発明の金属錯体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ってよい。この目的で、2以上の溶媒の混合物を使用することが好ましい

50

可能性がある。適切かつ好ましい溶媒は、例えば、トルエン、アニソール、*o*-、*m*-もしくは*p*-キシレン、安息香酸メチル、メシチレン、テトラリン、ベラトロール、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-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、 $\alpha$ -テルピネオール、ベンゾチアゾール、安息香酸ブチル、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、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、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、ヘキサメチルインダン、2-メチルビフェニル、3-メチルビフェニル、1-メチルナフタレン、1-エチルナフタレン、オクタン酸エチル、セバシン酸ジエチル、オクタン酸オクチル、ヘプチルベンゼン、メンチルイソバレレート、シクロヘキシルヘキサノエート、またはそれらの溶媒の混合物である。

#### 【0216】

さらに、本発明は、少なくとも1つの本発明によって得られる金属錯体もしくは式(1b)の金属錯体、または少なくとも一つの本発明によるオリゴマー、ポリマーもしくは dendrimer、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に関するものである。更なる化合物は、溶媒、特に上述の溶媒のうちの一つまたはそれらの溶媒の混合であってよい。さらなる化合物は、電子素子において同様に使用される有機または無機化合物、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、重合体であってもよい。

#### 【0217】

上記の、本発明の金属錯体または上記の好ましい実施態様は、電子素子における活性成分として使用することができ、または光触媒として、または酸素増感剤として使用することができる。本発明は、従って、さらに、本発明によって得られる化合物の電子素子中での、または光触媒として、もしくは酸素増感剤としての使用を提供する。本発明は、さらに、少なくとも1つの本発明による化合物を含んでなる電子素子を提供する。

#### 【0218】

さらに、本発明によって得られる金属錯体または式(1b)の金属錯体は、光学活性金属錯体を調製するために使用されうる。よって、本発明は、さらに、好ましくは使用される金属錯体より少ない、少なくとも1つのホウ素原子を有する、光学活性金属錯体を調製するための、本発明の金属錯体、または本発明のオリゴマー、ポリマー、もしくは dendrimer の使用について提供するものである。このケースにおいて、好ましくは、基(BS-1)は、使用される金属錯体から分離される。したがって、基(BS-1)は、好適な方法によって、任意の所望のラジカルによって置き換えられうる。

#### 【0219】

好ましくは、本発明によって得られる金属錯体または式(1b)の金属錯体は、官能化錯体を得るために、知られている反応、例えばスズキまたはスズキーミヤウラカップリング、で転化されうる。好ましいRラジカル(これによって、基(BS-1)は置き換えられる)としては、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、OHおよび/またはハロゲン化物、好ましくはBrまたはClが挙げられる。この目的のために、対応する化合物、特にハロゲン化アリール、ハロゲン化ヘテロアリール、ハロゲン化アルキルを使用することができる。さらに、基(BS-1)は還元的に取り除かれ、基(BS-1)よりも、水

素（好ましくはHまたはD）が錯体に結合される。

【0220】

これらの錯体は式（1c）に従う。

【化75】



式中、記号LおよびL'は上記に記載の意味を有し、かつ配位子Lおよび／またはL'の少なくとも1つは、Qが上記のRラジカルから選択されるQ基を含んでなる。好ましくは、Qは5～24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から選択される。

10

【0221】

工程C）後に得られた組成物または金属錯体が、ホウ素化合物を除いたカップリング反応で転化されるケースであってもよい。さらに、本発明は、光学活性金属錯体を調製する方法に関するものであり、工程C）後、得られた組成物は、ホウ素化合物を除いたカップリング反応で転化され、好ましくは式（1c）の錯体を得る。

【0222】

これらの方法によって、必要に応じて精製（例えば、クロマトグラフィ、再結晶化、または昇華）が行われ、本発明に使用得られる式（1c）の化合物を、高純度、特に99%超（<sup>1</sup>H NMRおよび／またはHPLCによって決定される）で、得ることができる。

【0223】

本発明の化合物、または本発明の方法によって得られる化合物は、電子素子において使用されうる。

20

【0224】

電子素子は、アノード、カソードおよび少なくとも1層（この層は少なくとも1つの有機または有機金属化合物を含んでなる）を具備してなる任意の素子を意味するものと解される。よって、本発明による電子素子は、アノード、カソードおよび少なくとも1つの本発明による金属錯体を含む少なくとも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つの層に本発明の少なくとも1つの金属錯体を含んでなる、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）、後者は純粋な有機太陽電池および色素増感太陽電池の両方を意味するものと解される、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子（O-FQD）、発光電子化学電池（LEC）、酸素センサー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。特に好ましくは、有機エレクトロルミネッセンス素子である。これは、金属がイリジウムまたはアルミニウムの場合に特にあてはまる。活性成分は、通常アノードとカソードの間に導入された有機または無機材料、例えば電荷注入、電荷輸送もしくは電荷ブロッカー材料、特に発光材料およびマトリックス材料、である。本発明によって得られる化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子中の発光材料として、特に良好な特性を示す。本発明の好ましい態様は、それゆえ、有機エレクトロルミネッセンス素子である。さらに、本発明によって得られる化合物は、一重項酸素の生成のために、または光触媒反応において使われる。特に金属がルテニウムの場合に、好ましくは、色素増感太陽電池（「Gratzel cell」）における光増感剤として使用される。

30

【0225】

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つの発光層を具備してなる。これらの層とは別に、さらなる層、例えばそれぞれの場合において、1以上の正孔注入層、正孔輸送層、正孔ブロッカー層、電子輸送層、電子注入層、励起子ブロッカー層、電子ブロッカー層、電荷発生層および／または有機もしくは無機p/n結合、を具備してなっている。同時に、1以上の正孔輸送層が、例えばMoO<sub>3</sub>もしくはWO<sub>3</sub>のような金属酸化物または（パー）フルオロ化電子欠損芳香族系によって、pドー

40

50

プされることも可能であり、および／または、1以上の電子輸送層がnドープされることも可能である。例えば励起子ブロッキング機能を有する、および／またはエレクトロルミネッセンス素子中の電荷バランスを制御する、2つの発光層の間に導入される中間層にとっても同様に可能である。しかしながら、これらの層の必ずしも全てが存在する必要がないことに留意すべきである。

このケースにおいて、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～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。特に好ましい態様は、3つの層が青色、緑色および橙色または赤色発光を示す3層系（基本構造は、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。この系は、1以上の層が蛍光を発し、1以上の層が燐光を発するハイブリッドの系であってもよい。白色発光OLEDのさらなる形態はタンデムOLEDである。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、またはフルカラーディスプレイのからフィルターと共に使用されていてもよい。

#### 【0226】

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以上の発光層中の発光性の化合物として、本発明による金属錯体を含んでなる。

#### 【0227】

本発明による金属錯体が発光層における発光物質として使用されるとき、好ましくは1以上のマトリックス材料との組み合わせで使用される。本発明による金属錯体とマトリックス材料の混合物は、発光体およびマトリックス材料の混合物全体に対し、体積で0.1%～99%、好ましくは体積で1%～90%、より好ましくは体積で3%～40%、特に体積で5%～15%、の本発明による金属錯体を含む。それに対応して、混合物は、発光体およびマトリックス材料の混合物全体に対し、体積で99.9%～1%、好ましくは体積で99%～10%、より好ましくは体積で97%～60%、特に体積で95%～85%のマトリックス材料を含む。

#### 【0228】

使用されるマトリックス材料は、通常、公知技術によってその目的として知られているいかなる材料であってもよい。マトリックス材料の三重項準位は、好ましくは発光体の三重項準位よりも高い。

#### 【0229】

本発明によって得られる化合物の好適な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または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-ビスカルバゾニルピフェニル））、m-CBPもしくはカルバゾール誘導体（WO2005/039246、US2005/0069729、JP2004/288381、EP1205527、WO2008/086851またはUS2009/0134784による）、インドロカルバゾール誘導体（例えば、WO2007/063754またはWO2008/056746による）、インデノカルバゾール誘導体（例えば、WO2010/136109またはWO2011/000455による）、アザカルバゾール（例えば、EP1617710、EP1617711、EP1731584、JP2005/347160による）、バイポーラマトリックス材料（例えば、WO2007/137725による）、シラン（例えば、WO2005/111172による）、アザボロ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、WO2010/015306、WO2007/063754、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

10

20

30

40

50

導体（例えば、WO2009/148015、WO2015/169412による）、架橋カルバゾール誘導体（例えば、US2009/0136779、WO2010/050778、WO2011/042107またはWO2011/088877）である。

#### 【0230】

混合物として複数の異なったマトリックス材料、特に少なくとも1つの電子伝導マトリックス材料および少なくとも1つの正孔伝導マトリックス材料、を使用することも好ましい。好ましい組み合わせは、本発明による金属錯体の混合マトリックスとして、例えば、芳香族ケトン、トリアジン誘導体またはホスフィンオキシド誘導体を、トリアリールアミン誘導体またはカルバゾール誘導体と共に使用することである。同様に、電荷輸送マトリックス材料および電荷輸送においてたとえあったとしても明らかな関与がない電気的に不活性なマトリックス材料（例えばWO2010/108579に開示される）の混合物の使用も好ましい。同様に、2つの電子輸送マトリックス材料、例えば、トリアジン誘導体およびラクタム誘導体（例えばWO2014/094964に開示される）を使用することも好ましい。

10

#### 【0231】

さらに好ましくは、2以上の三重項発光体の混合物をマトリックスと共に使用することである。このケースにおいて、より短い発光波長スペクトルを有する三重項発光体が、より長い発光波長スペクトルを有する三重項発光体の共マトリックスとして機能する。例えば、緑色もしくは赤色発光三重項発光体を本発明の金属錯体の共マトリックスとして使用することが可能である。このケースにおいて、より短い、およびより長く発光する金属錯体の両方が本発明による化合物であることも好ましい。

20

#### 【0232】

本発明による金属錯体は、電子素子において他の機能で使用されうる。金属および配位子の構造により、例えば、正孔注入または輸送層における正孔輸送材料として、電荷発生材料として、電子ブロック材料として、正孔ブロック材料として、または電子輸送材料としてであり、例えば電子輸送層において、である。本発明による金属錯体がアルミニウム錯体である場合に、電子輸送層において使用されることが好ましい。同様に、本発明による金属錯体を発光層における、他の燐光発光金属錯体のためのマトリックス材料として使用することも可能である。

#### 【0233】

カソードは、好ましくは、様々な金属、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）を含んでなる、低仕事関数を有する金属、金属合金もしくは多層構造体を含んでなる。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んでなる合金（例えば、マグネシウムと銀を含んでなる合金）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、金属の組合せ、例えば、Mg/Ag、Ca/AgまたはBa/Agが、一般に用いられる。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また、好ましいことがある。この目的に使用できる材料の例は、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、対応する酸化物もしくは炭酸塩（例えば、LiF、Li<sub>2</sub>O、BaF<sub>2</sub>、MgO、NaF、CsF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等）である。同様に、この目的で使用できるのは、有機アルカリ金属錯体、例えばLi<sub>q</sub>（キノリン酸リチウム）である。この層の層厚は、好ましくは、0.5～5 nmである。

30

40

#### 【0234】

好ましいアノードは、仕事関数の高い材料である。好ましくは、アノードは真空に対し4.5 eVよりも大きい仕事関数を有する。まず、高い酸化還元電位を有する金属はこの目的に合う。例えば、Ag、PtまたはAuである。次に、金属/金属酸化物電極（例えば、Al/Ni/NiO<sub>x</sub>、Al/PtO<sub>x</sub>）もまた好ましい。いくつかの用途において、少なくとも1つの電極は、透明または部分的に透明であるべきである。有機材料（O-S

50

C) の放射または発光 (O L E D / P L E D、O - L A S E R) を可能にするためである。ここで、好ましいアノード材料は、導電性の高い混合金属酸化物である。特に好ましくは、イリジウムスズ酸化物 (I T O) またはインジウムスズ酸化物 (I Z O) である。さらに、好ましいものとして、伝導性のドーパされた有機材料、特に導電性ドーパされたポリマー、例えば P E D O T、P A N I またはこれらのポリマーの誘導体、が挙げられる。さらに好ましくは、p - ドープされた正孔輸送材料が正孔注入としてアノードに適用されるとき、適切な p - ドーパントは、金属酸化物、例えば  $M o O_3$  もしくは  $W O_3$  または (過) フッ素化電子欠損芳香族系である。さらに適切な p - ドーパントは、H A T - C N (ヘキサシアノヘキサアザトリフェニレン) または N o v a l e d 製の化合物 N P D 9 である。このような層によって、低 H O M O、すなわち大きな H O M O 値を有する材料における正孔注入が簡単になる。

10

#### 【0235】

従来技術で層に使用される任意の材料は、一般に、さらなる層に使用されうる。当業者であれば、発明的工夫なしで、電子素子において、それぞれの材料を本発明による材料と結び付けることができるであろう。

#### 【0236】

素子は、相応に、(用途に応じて) 構造化され、接続され、最終的に密封される。そのような素子の寿命は、水および／または空気存在で、劇的に短くなるからである。

#### 【0237】

さらに好ましくは、1 以上の層が昇華法より適用される有機エレクトロルミネッセンス素子である。このケースにおいて、材料は、典型的には  $10^{-5}$  m b a r 未満、好ましくは  $10^{-6}$  m b a r 未満の初期圧力で、真空昇華系で蒸着により適用される。初期圧力は、より低くても、またより高くてもよく、例えば、 $10^{-7}$  m b a r 未満でもよい。

20

#### 【0238】

同様に、1 つ以上の層が O V P D (有機気相堆積) 法を用いることによって、またはキャリアガス昇華を利用して塗布され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。このケースにおいて、材料は、 $10^{-5}$  ミリバール～1 バールの圧力で適用される。この方法の特別な方法は、O V J P (有機蒸気ジェット印刷) 法であり、その材料は、ノズルを介して直接適用され、したがって構造化される (例えば M. S. A r n o l d ら、A p p l. P h y s. L e t t. 2008、92、053301)。

30

#### 【0239】

さらに、1 つ以上の層が、例えばスピンコーティングによって、または任意の印刷法、例えばスクリーン印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷もしくはノズル印刷などによって、特に好ましくは L I T I (光誘導熱画像化、熱転写印刷) またはインクジェット印刷によって、溶液から生成され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が好ましい。この目的では、可溶性化合物が必要であり、この化合物は、例えば適切な置換を介して得られる。

有機エレクトロルミネッセンス素子を、1 つ以上の層を溶液から適用し、蒸着によって 1 つ以上の他の層を適用することによる、ハイブリッドの系として製造することもできる。例えば、本発明による金属錯体およびマトリックス材料を含んでなる発光層を溶液から適用し、正孔ブロック層および／または電子輸送層を減圧下で蒸着によって適用することができる。

40

#### 【0240】

これらの方法は、一般に当業者に知られており、当業者によって困難なく、式 (1 b) の化合物もしくは本発明によって得られる金属錯体、または上述の好ましい形態を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子に、適用されうる。

#### 【0241】

本発明の方法は、1 以上の以下の驚くべき利点によって従来技術と区別される：

1. 本発明の方法は広く採用することができ、非常にコストが高く、不便な装置を全く必要としない。

50

2. 本発明の方法によって、光学活性金属錯体は、容易にかつ安価に得られ、通常のクロマトグラフィ手法が使用でき、通常の方法は、活性金属錯体を得るために、光学活性ホウ素化合物を使用することによってわずかに変更されてもよい。キラルカラムのクロマトグラフィ手法は必要とされない。

3. 本発明の方法によって、光学活性金属錯体の調製が、非常に短い反応時間および比較的低い反応温度で、非常に高い収率かつ非常に高い純度で可能となる。

4. 光学活性金属錯体は多くの利点と結び付く。例えば、遷移金属錯体の昇華温度を、エナンチオマー的に純粋な化合物に使用によって、対応するラセミ体よりも、低下させる。さらに、光学活性金属錯体は標準的な溶媒に非常に高い溶解性を示し、これはラセミ体と比較して顕著である。

5. 本発明によって得られる金属錯体は優れた耐熱性を有する。これは、錯体の昇華においても見られ、特別な利点は、架橋された配位子、特に式(3)または(4)のブリッジを有する配位子、または環構造、好ましくは式(RI-1)~(RI-8)、より好ましくは(RI-4)の環構造、を含む配位子、の使用によって得られる。

6. 本発明によって得られる架橋された／多脚の金属錯体は、熱的にも、あるいは光化学的にも、*fac/mer*および*mer/fac*の異性化を示さず、このことは、これらの錯体の使用における利点となる。特別な利点は、架橋された配位子、特に、式(3)または(4)のブリッジを有する配位子、の使用により得られる。

7. 本発明によって得られる金属錯体のいくつかは、非常に狭い発光スペクトルを有しており、このことは特にディスプレイ用途に望ましいように発光の高い色純度をもたらす。特別な利点は、架橋された配位子、特に式(3)または(4)のブリッジを有する配位子、または環構造、好ましくは式(RI-1)~(RI-8)、より好ましくは(RI-4)の環構造、を含む配位子、の使用によって得られる。

8. 本発明による金属錯体を発光材料として含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子は、非常に長い寿命を有する。特別な利点は、架橋された配位子、特に式(3)または(4)のブリッジを有する配位子、または環構造、好ましくは式(RI-1)~(RI-8)、より好ましくは(RI-4)の環構造、を含む配位子、の使用によって得られる。

9. 本発明による金属錯体を発光材料として含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子は、優れた効率を有する。特別な利点は、架橋された配位子、特に式(3)または(4)のブリッジを有する配位子、または環構造、好ましくは式(RI-1)~(RI-8)、より好ましくは(RI-4)の環構造、を含む配位子、の使用によって得られる。

10. 本発明によって得られる金属錯体は、特定の用途に応じてさらなる利点をもたらす。例えば、対応する素子の偏光フィルターを用いないことが可能である。さらに、本発明によって得られる金属錯体は、セキュリティラベルにおける使用に特に好適である。発光と同様、容易に読める特徴として偏光を有しているからである。

【0242】

これらの上述の利点は、他の電気的特性の劣化を伴わないものである。

【0243】

本発明は、続いて実施例によって詳細に例示されるが、それによっていかなる限定を意図しない。当業者は、記載される詳細を使用し、発明的工夫をなさずして、さらなる本発明による電子素子を製造し、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。

【0244】

実施例：

以下の合成は、特に断らなければ、乾燥溶剤中で、保護ガス雰囲気下に行われる。

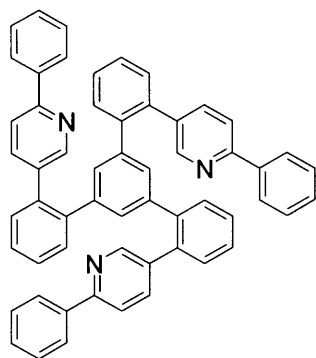
金属錯体は、さらに光を排除して、もしくは黄色光の下で取り扱われる。溶剤および試薬は、例えば*sigma-ALDRICH*または*ABC R*から購入できる。角括弧内の各数字または個別化合物に示された数字は、文献から知られる化合物のCAS番号に関する。

【0245】

A：六座配位子の合成：

## 実施例 L 1 :

## 【化 7 6】

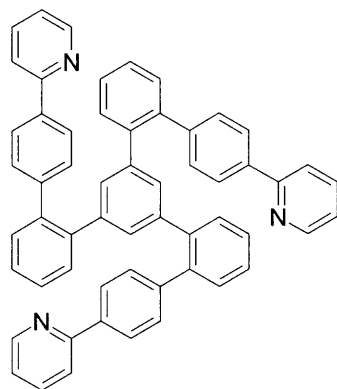


54.1 g (100 mmol) の 1, 3, 5-トリス (2-ブロモフェニル) ベンゼン [380626-56-2]、98.4 g (350 mmol) の 2-フェニル-5-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-[1, 3, 2] ジオキサボロラン-2-イル) ピリジン [879291-27-7]、106.0 g (1 mol) の炭酸ナトリウム、5.8 g (5 mmol) のテトラキス (トリフェニルホスフィノ) パラジウム (0)、750 ml のトルエン、200 ml のエタノールおよび 500 ml の水の混合物が、還流下で 24 時間非常によく攪拌しながら加熱される。24 時間後、300 ml の 5 重量% アセチルシステイン溶液が加えられ、混合物はさらに還流下でさらに 10 時間攪拌され、冷却され、水相は除去され、有機相は濃縮乾燥される。スズキカップリングからの有機相は濃縮され、茶色の泡は、300 ml のジクロロメタン：酢酸エチル (8 : 1、v / v) に採取され、茶色の成分を取り除くために、ジクロロメタン：酢酸エチルスラリー (8 : 1、v / v) (直径 1.5 cm、長さ 20 cm) の形態のシリカゲル床を通してろ過される。濃縮後、残った泡は 800 ml の酢酸エチルから、400 ml の沸騰状態のメタノールを用いて再結晶化され、次に沸騰中の 1000 ml の純粋な酢酸エチルから 2 回再結晶化され、そして、高真空下 (p 約 10<sup>-5</sup> mbar、T 280 °C) でクーゲルロール昇華に付される。生成量：50.6 g (66 mmol)、66%。純度：約 99.7% <sup>1</sup>H NMR による。

## 【0246】

## 実施例 L 2 :

## 【化 7 7】



配位子 L 2 は同様に調製されうる。2-フェニル-5-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-[1, 3, 2] ジオキサボロラン-2-イル) ピリジン [879291-27-7] ではなく、2-[4-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-[1, 3, 2] ジオキサボロラン-2-イル) フェニル] ピリジン [908350-80-1] が使用される。生成量：56.0 g (73 mmol)、73%。純度：約 99.5% <sup>1</sup>H NMR による。

## 【0247】

10

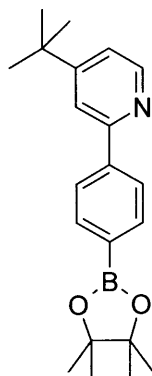
20

30

40

50

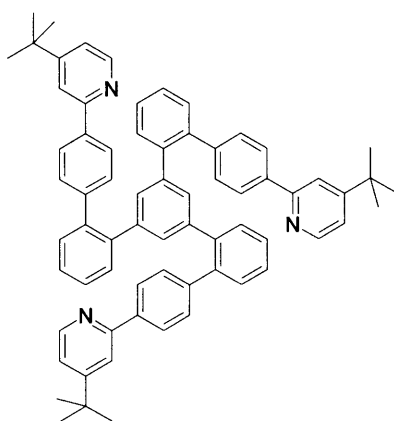
実施例 L 3 :  
シントンス 1 :  
【化 7 8】



29.0 g (100 mmol) の 2-(4-ブロモフェニル)-4-tert-ブチルピリジン [1246851-70-6]、25.4 g (100 mmol) のビス(ピナコラト)ジボラン [73183-34-3]、49.1 g (500 mmol) の酢酸カリウム、1.5 g (2 mmol) の 1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンジクロロパラジウム(II) DCM 付加錯体 [95464-05-4]、200 g のガラスビーズ(直径 3 mm)、700 ml の 1,4-ジオキサンおよび 700 ml のトルエンの混合物が、還流下で 16 時間加熱される。冷却後、懸濁液はセライト床を通してろ過され、そして溶媒は減圧下で除去される。黒色の残留物は、1000 ml の加熱 n-ヘプタンに取り込まれ、加熱された状態のままセライト床を通してろ過され、そして、約 200 ml に凝縮され、その過程で生成物は結晶化し始める。結晶化は、冷蔵庫で一晩で完了し、結晶はろ過され、少量の n-ヘプタンで洗浄される。二次生成留分は、母液から得られる。生成量：26.6 g (79 mmol) 79%。純度：約 95%  $^1\text{H-NMR}$  による。

【0248】

配位子 L 3 :  
【化 7 9】



配位子 L 3 は、配位子 L 1 と同様に調製されうる。2-フェニル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-[1,3,2]ジオキサボロラン-2-イル)ピリジン [879291-27-7] ではなく、シントンス 1 が使用される。生成量：65.4 g (70 mmol)、70%。純度：約 99%  $^1\text{H-NMR}$  による。

【0249】

B：有機金属シントン：

10

20

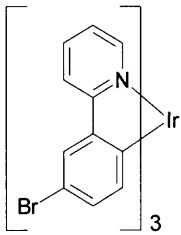
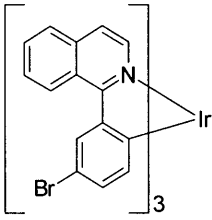
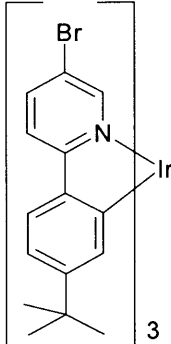
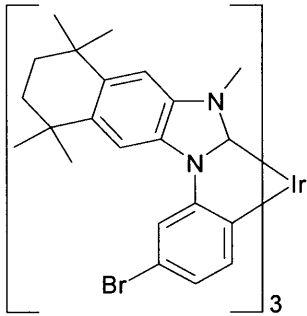
30

40

50

## 【化 8 0】

## 1. 文献から知られる金属錯体MSシントン:

|                                                                                                               |                                                                                                                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>454454-92-3<br/>MS1</p>  |  <p>873434-28-7<br/>MS2</p>  |
|  <p>1651859-63-0<br/>MS3</p> |  <p>1803319-99-4<br/>MS4</p> |

10

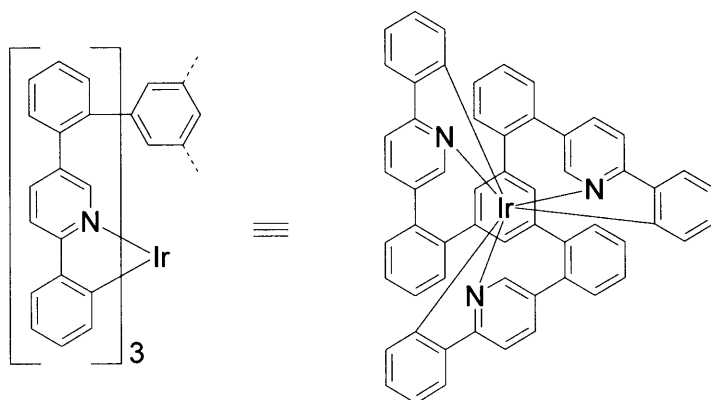
20

## 【0250】

## 2. 金属錯体Ir(L1)の合成:

実施例Ir(L1):

## 【化 8 1】



30

40

7.66 g (10 mmol) の配位子 L1、4.90 g (10 mmol) のトリスアセチルアセトナトイリジウム (III) [15635-87-7] および 120 g のヒドラキノン [123-31-9] の混合物が、ガラス被覆されたマグネチックバーを備えた 500 ml の 2 口丸底フラスコに最初に投入される。フラスコは、水分離器 (水よりも低密度媒体用) およびアルゴンブランケットのエアーコンデンサーを備える。フラスコは金属熱浴上に置かれる。装置は、アルゴンブランケットシステムを上から 15 分間アルゴンでパージされ、アルゴンを 2 口フラスコの横側から流れさせる。2 口フラスコの横側を通して、ガラス被覆された Pt-100 熱電対がフラスコに導入され、端がマグネチックスター

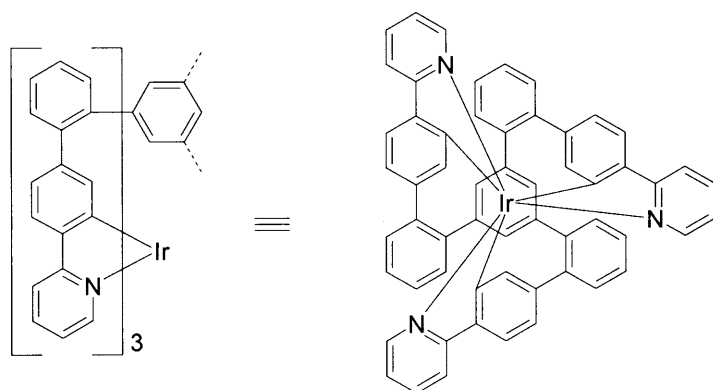
50

ラーバーのちょうど上に位置する。そして、装置は、家庭用のアルミホイルのいくつか緩く巻いたものによって断熱され、断熱は水分離器の上昇管の中心に達する。そして、装置はラボのホットプレートスターラーを用いて急速に250～260℃（溶融された攪拌反応混合物につけられたPte-100サーマルセンサーで計測される）に加熱される。さらに1.5時間にわたり、反応混合物は250～260℃に保たれ、その間に、少量の凝縮物が蒸留して取り除かれ、水分離器に集められる。冷却後、溶融ケーキを機械的に細かく碎き、500mlのメタノールと沸騰させることにより抽出される。冷却後、このように得られたベージュ色の懸濁液は、両頭フリットを通してろ過され、ベージュ色の固体は50mlのメタノールで1回洗浄され、減圧下で乾燥される。粗生成量：定量的。このように得られた固体は1500mlのジクロロメタンに溶解され、暗中で空気を排除して（最初は暗いままである）、ジクロロメタンスラリーの形で約1kgのシリカゲルを通してろ過される（カラム直径約18cm）。コア留分は取り除かれ、MeOHが結晶化するまで同時に継続的に滴下され、ロータリーエバポレーターで実質的に蒸留される。吸引除去、わずかなMeOHを用いた洗浄、および減圧下での乾燥後、黄色生成物は、慎重に空気と光を排除して、継続的に、トルエン：アセトニトリル（3：1、v/v）を用いた3回の熱抽出およびトルエンを5回用いた熱抽出（それぞれのケースにおいて最初に投入される量150ml、抽出円筒ろ紙：Whatman社のセルロース製の標準ソックスレー円筒ろ紙）によってさらに精製される。生成量：8.52g（8.9mmol）、89%。純度：>99.9% HPLCによる

【0251】

実施例Ir（L2）：

【化82】



Ir（L2）は、L1ではなくL2を用いて、同様に調製されうる。

精製は、溶液の冷却時に、メタノールの添加によってNMPから3回再結晶化されることによって行われる。生成量：8.04g（8.4mmol）、84%。純度：>99.7% HPLCによる。

【0252】

実施例Ir（L3）

10

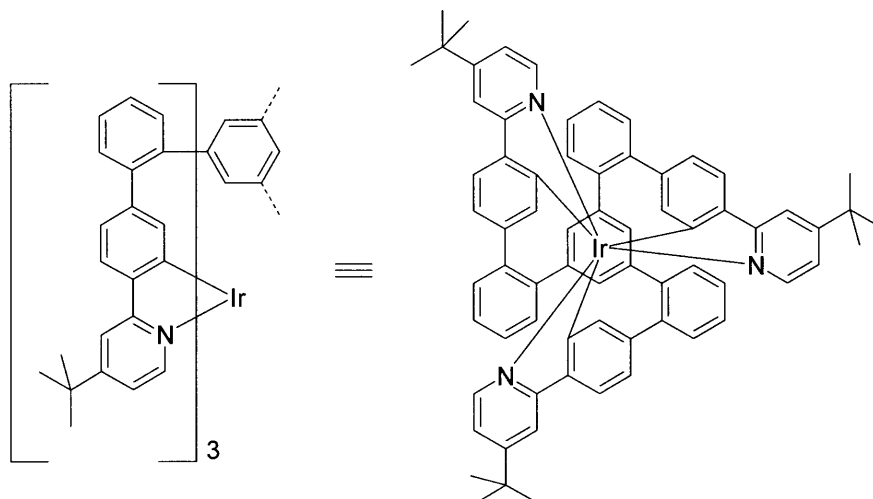
20

30

40

50

## 【化 8 3】



Ir (L 3) は、L 1ではなくL 3を用いて、同様に調製されうる。

精製はトルエンから5回熱抽出することによって行われる。生成量：8.09 g (7.2 mmol)、72%。純度：>99.7% HPLCによる。

## 【0253】

## 3. 金属錯体Ir (L 1) のハロゲン化：

一般的な手順：

金属錯体の溶解性による500ml～2000mlのジクロロメタン中の10mmolの錯体の溶液または懸濁液に、暗中、空気を排除して、-30～+30℃で、30～40mmolのN-ブロモサクシンイミドが加えられ、混合物は20時間攪拌される。DCMに溶解性の不十分な錯体は、他の溶媒（TCE、THF、DMF、クロロベンゼン等）に昇温で転換されてもよい。続いて、溶媒は減圧下で実質的に除去される。残留物は、5mlのヒドラジン水和物を添加し、100mlのメタノールによって煮沸することによって抽出され、固体は吸引ろ過され、30mlのメタノールで3回洗浄され、そして減圧下で乾燥される。

## 【0254】

一および二臭素化金属錯体を調製するための、手順は、一臭素化金属錯体の調製のために、30～40mmolのN-ブロモサクシンイミドではなく、10mmolのN-ブロモサクシンイミドが、二臭素化錯体のために20mmolのN-ブロモサクシンイミドが使用されること以外は、上記の方法と同様である。粗生成物はクロマトグラフにより精製される（例えば、A. Semrau社の自動カラムシステム）。

## 【0255】

実施例Ir (L 1-3 Br)：

10

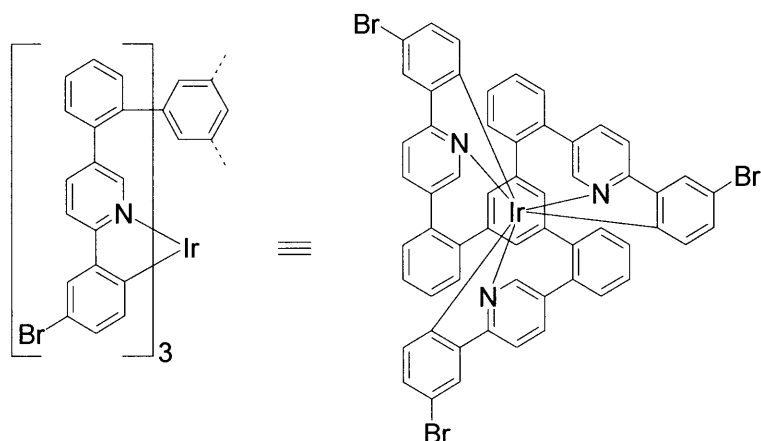
20

30

40

50

## 【化 8 4】



0℃で攪拌された2000mlのDCM中の9.6g(10mmol)のIr(L1)の懸濁液に、7.1g(40mmol)のN-ブロモサクシンイミドが一度に加えられ、混合物は20時間攪拌される。減圧下で約1900mlのDCMが除去された後、100mlのメタノールおよび5mlのヒドラジン水和物が黄色の懸濁液（これは、攪拌中煮沸される）に加えられ、固体は吸引ろ過され、約30mlのメタノールで3回洗浄され、減圧下で乾燥される。生成量：11.3g(9.5mmol)、95%；純度：>99.0% NMRによる。

## 【0256】

同様の方法で、以下の錯体を調製することができる：

10

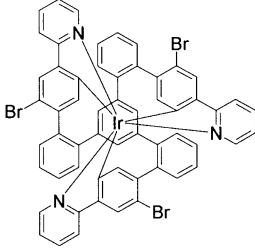
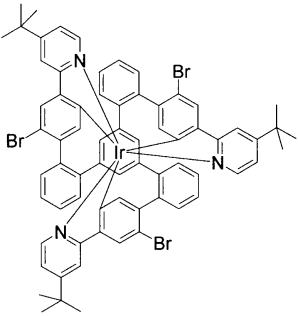
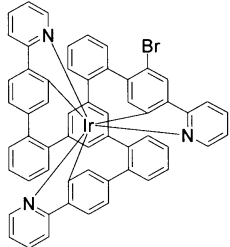
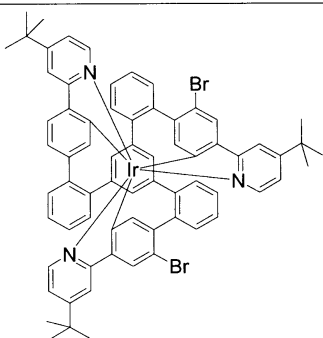
20

30

40

50

## 【化 8 5】

| 例          | 反応物質 > 臭素化錯体                                                                                                                               | 収率  |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L2-3Br) |  <p>Ir(L2) + 40 mmol NBS &gt; Ir(L2-3Br)<br/>DCM 溶媒</p>   | 93% |
| Ir(L3-3Br) |  <p>Ir(L3) + 40 mmol NBS &gt; Ir(L3-3Br)<br/>DCM 溶媒</p>   | 95% |
| Ir(L2-Br)  |  <p>Ir(L2) + 10 mmol NBS &gt; Ir(L2-Br)<br/>DCM 溶媒</p>   | 24% |
| Ir(L3-2Br) |  <p>Ir(L3) + 20 mmol NBS &gt; Ir(L3-2Br)<br/>DCM 溶媒</p> | 26% |

## 【 0 2 5 7】

4．形成されたジステレオマーの引き続きのクロマトグラフィ分離による、ハロゲン化錯体のホウ素化；一般的な手順

変形 1：

還流冷却器、マグネティックスターラーバー、熱浴、およびアルゴン接続を備えた、250mlの2口フラスコに、5mmolの三臭化金属錯体、30mmolのビス〔（+）-ピナンジオラート〕ジボラン〔230299-05-5〕、45mmolの酢酸カリウム〔127-08-2〕および0.45mmolの1,1-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセンジクロロパラジウム（II）〔95464-05-4〕が計測され、100m

ルの1, 4-ジオキサンが加えられる。反応混合物は、アルゴンで不活性化され、還流下で24～48時間攪拌される。冷却後、反応溶液はセライト床を通してろ過され、セライトは2 x 50 mlの1, 4-ジオキサンで洗浄される。続いて、ろ液はロータリーエバポレーターで濃縮され、残った残留物はDCMおよび水を用いた抽出によって、集められる。有機相は除去され、飽和塩化ナトリウム溶液によって洗浄される。50 mlのエタノールが有機相に加えられ、そして、ジクロロメタンがロータリーエバポレーターで蒸留される。析出固体は吸引ろ過され、それぞれ10 mlのエタノールで2回洗浄され、減圧下で乾燥される。続いて、1:1得られたジアステレオマー混合物がクロマトグラフィによって分離される。それぞれの生成物を、Ir (Lx-3ホウ素-(+)) またはMSx-3ホウ素-(+) という。

10

【0258】

変形2:

還流冷却器、マグネティックスターラーバー、熱浴、およびアルゴン接続を備えた、250 mlの2口フラスコに、5 mmolの三臭化金属錯体、30 mmolのビス(ジエチル-D-酒石酸グリコラト)ジボラン[312693-46-2]、45 mmolの酢酸カリウム[127-08-2] および0.45 mmolの1, 1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンジクロロパラジウム(II)[95464-05-4]が計測され、100 mlの1, 4-ジオキサンが加えられる。反応混合物は、アルゴンで不活性化され、還流下で24～48時間攪拌される。冷却後、反応溶液はセライト床を通してろ過され、セライトは2 x 50 mlの1, 4-ジオキサンで洗浄される。続いて、ろ液はロータリーエバポレーターで濃縮され、残った残留物はDCMおよび水を用いた抽出によって、集められる。有機相は除去され、飽和塩化ナトリウム溶液によって洗浄される。50 mlのエタノールが有機相に加えられ、そして、ジクロロメタンがロータリーエバポレーターで蒸留される。析出固体は吸引ろ過され、それぞれ10 mlのエタノールで2回洗浄され、減圧下で乾燥される。続いて、1:1得られたジアステレオマー混合物がクロマトグラフィによって分離される。それぞれの生成物を、Ir (Lx-3ホウ素-D) またはMSx-3-ホウ素-D という。

20

【0259】

変形3:

還流冷却器、マグネティックスターラーバー、熱浴、およびアルゴン接続を備えた、250 mlの2口フラスコに、5 mmolの三臭化金属錯体、30 mmolの(3aS, 3'aS, 4S, 4'S, 7R, 7'R, 7aS, 7'aS)-ドデカヒドロ-7, 7', 8, 8, 8', 8'-ヘキサメチル-3a, 3'a-ジフェニル-2, 2'-bi-4, 7-メタノール-1, 3, 2-ベンゾジオキサボロール[916771-67-0]、45 mmolの酢酸カリウム[127-08-2] および0.45 mmolのトランス-ジクロロビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム(II)[29934-17-6]が計測され、100 mlの1, 4-ジオキサンが加えられる。反応混合物は、アルゴンで不活性化され、還流下で24～48時間攪拌される。冷却後、反応溶液はセライト床を通してろ過され、セライトは2 x 50 mlの1, 4-ジオキサンで洗浄される。続いて、ろ液はロータリーエバポレーターで濃縮され、残った残留物はDCMおよび水を用いた抽出によって、集められる。有機相は除去され、飽和塩化ナトリウム溶液によって洗浄される。50 mlのエタノールが有機相に加えられ、そして、ジクロロメタンがロータリーエバポレーターで蒸留される。析出固体は吸引ろ過され、それぞれ10 mlのエタノールで2回洗浄され、減圧下で乾燥される。続いて、1:1得られたジアステレオマー混合物がクロマトグラフィによって分離される。それぞれの生成物を、Ir (Lx-3ホウ素-S) またはMSx-3-ホウ素-S という。報告される収率は最初はジアステレオマー混合物の収率である; ジアステレオマーの分離はポイント5に詳細に記載される。

30

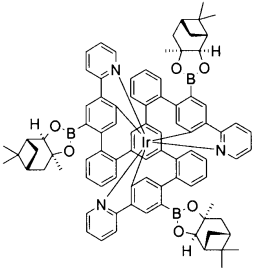
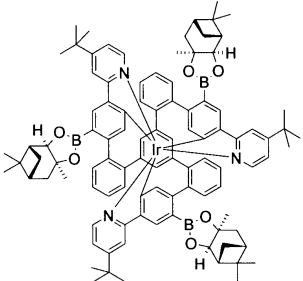
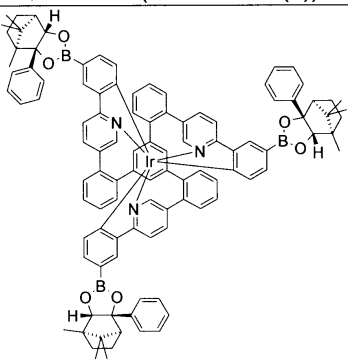
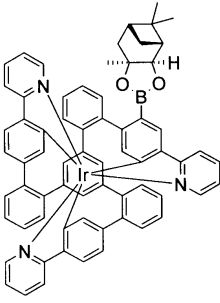
40

【0260】

以下の化合物はこれらの方法と同様に調製される:

50

## 【化 8 6 - 1】

| 反応物質       | 変形 > ホウ素化錯体                                                                                                         | 収率  |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L2-3Br) |  <p>変形 1 &gt; Ir(L2-3 ホウ素-(+))</p> | 82% |
| Ir(L3-3Br) |  <p>変形 1 &gt; Ir(L3-3 ホウ素-(+))</p> | 80% |
| Ir(L1-3Br) |  <p>変形 3 &gt; Ir(L1-3 ホウ素-S)</p>  | 76% |
| Ir(L2-Br)  |  <p>変形 1 &gt; Ir(L2-ホウ素-(+))</p> | 72% |

10

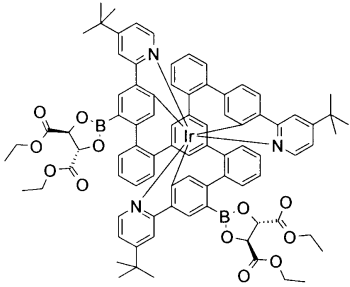
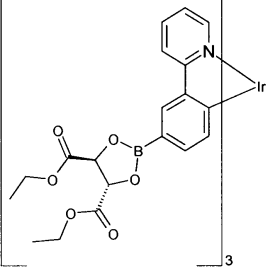
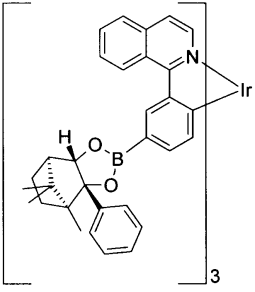
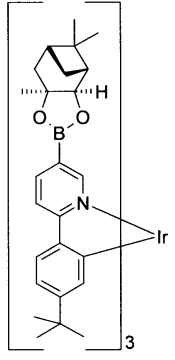
20

30

40

50

## 【化 8 6 - 2】

|                     |                                                                                                                    |     |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L3-2Br)          |  <p>変形 2 &gt; Ir(L3-2 ホウ素-D)</p>  | 80% |
| 454454-92-3<br>MS1  |  <p>変形 2 &gt; MS1-3 ホウ素-D</p>     | 78% |
| 873434-28-7<br>MS2  |  <p>変形 3 &gt; MS2-3 ホウ素-S</p>    | 85% |
| 1651859-63-0<br>MS3 |  <p>変形 1 &gt; MS3-3 ホウ素-(+)</p> | 82% |

10

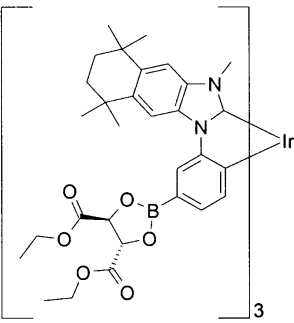
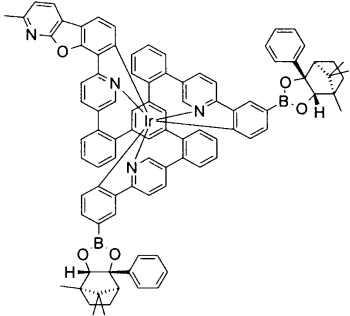
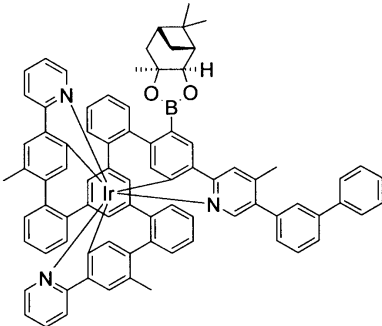
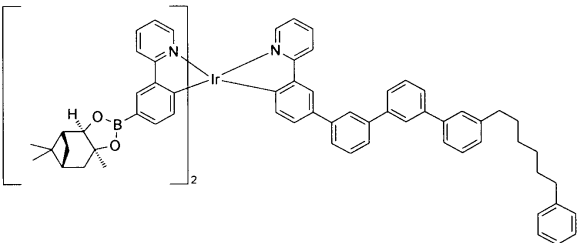
20

30

40

50

## 【化 8 6 - 3】

|                     |                                                                                                                     |     |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1803319-99-4<br>MS4 |  <p>変形 2 &gt; MS4-3 ホウ素-D</p>      | 70% |
| 1989601-72-0<br>MS5 |  <p>変形 3 &gt; MS5-2 ホウ素-S</p>      | 65% |
| 1989601-78-6<br>MS6 |  <p>変形 1 &gt; MS6-ホウ素-(+)</p>    | 67% |
| 2054152-16-6<br>MS7 |  <p>変形 1 &gt; MS7-2 ホウ素-(+)</p> | 60% |

## 【 0 2 6 1】

## 変形 4：

ハロゲン化錯体のリチル化および続いて求電子ホウ素化合物を用いたクエンチングによるホウ素化

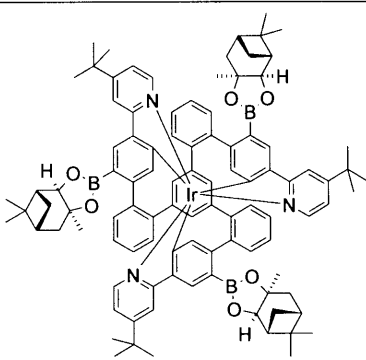
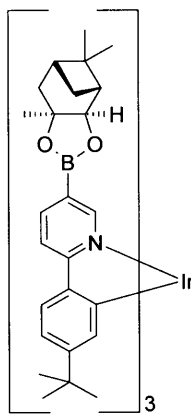
マグネティックスターラーバー、熱浴、およびアルゴン接続を備えた、250mlの2口フラスコに、1mmolの三臭化金属錯体が100mlの無水THF中に懸濁され、攪拌されながら、アセトン／ドライアイス浴で内部温度が−65℃に冷却される。そして、ペンタン中の15mmolの1.7mol/l溶液のtert-ブチルリチウム[594-19-4]が、内部温度が−55℃を超えないように滴下される。混合物は−65℃で5

時間攪拌され、20 mlの無水THF中の(3aS, 4s, 6S, 7aR)-ヘキサヒドロ-3a, 5, 5-トリメチル-2-(1-メチルエトキシ)-4, 6-メタノ-1, 3, 2-ベンゾジオキサボロール(15 mmol) [819816-59-6]が急速に滴下される。反応混合物はゆっくりと室温にもどされ、一晩中室温で攪拌される。そして、1 mlのMeOHが加えられ、混合物はロータリーエバポレーターで濃縮される。残留物は100 mlのDCMに採取され、25 mlの水で1回および25 mlの飽和NaCl溶液で1回洗浄され、硫酸ナトリウムで乾燥され、シリカゲル床を通してろ過される。シリカゲルはそれぞれ50 mlのDCMで2回リンスされ、30 mlのエタノールがろ液に加えられ、DCMは浴温度50℃でロータリーエバポレーターで500 mbarになるまで除去され、析出固体は両頭フリットを用いて吸引ろ過され、それぞれ5 mlのエタノールで2回洗浄され、そして減圧下で乾燥される。粗生成物は、ジアステレオマー分離の前に、不純物を除去するために、クロマトグラフィーによって精製されてもよい。引き続き、得られた1:1ジアステレオマー混合物は、クロマトグラフィ法によって分離される。それぞれの生成物を、Ir(Lx-3ホウ素-(+))またはMSx-3ホウ素-(+)という。

【0262】

以下の化合物は調製される：

【化87】

| 反応物質                | 変形 > ホウ素化錯体                                                                                                           | 収率  |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ir(L3-3Br)          |  <p>変形 1 &gt; Ir(L3-3 ホウ素-(+))</p> | 54% |
| 1651859-63-0<br>MS3 |  <p>変形 1 &gt; MS3-3 ホウ素-(+)</p>    | 50% |

【0263】

5. Ir(L3-3ホウ素-(+))の例を用いた、分取HPLCによる、ジアステレオマーのクロマトグラフィ分離：

$\Lambda$ -Ir(L3-3ホウ素-(+)) および  $\Delta$ -Ir(L3-3ホウ素-(+))

まず、分析HPLC-MS法が選択され、2つの異性体を分離し、それらをモル質量を基

準として確認する。ここでは、 $\Lambda$ または $\Delta$ 異性体の割り当ては起こらない。それゆえ、異性体を、今後異性体1（I1と略す）または異性体2（I2と略す）I1-Ir（Lx-3-ホウ素-y）およびI2-Ir（Lx-3-ホウ素-y）またはI1-MSx-3-ホウ素-yおよびI2-MSx-3-ホウ素-yという。ホウ素原子の数は、用語「ホウ素」の前の数字で与えられる。

#### 【0264】

分析分離はDIONEX Ultimate 3000 LCシステムで行われる；質量はAPCI（モード：ポジティブ）イオン源を用いた質量分析計で検出される。分離は、150mmx4.6mm/3 $\mu$ m Purospher Star RP-18eカラムを用いておこなわれる。アセトニトリル/テトラヒドロフラン溶媒混合物を用いた傾斜プログラムが実行される。

#### 【0265】

図1は、I1-Ir（L3-3-ホウ素-（+））の異性体の分析分離のクロマトグラムを示す。

#### 【0266】

図2は、I1-Ir（L3-3-ホウ素-（+））の異性体の保持時間の質量ピークの割り当てを示す。

#### 【0267】

引き続き、分析方法は、予備分離の出発点として使用される。予備分離において、2000mgのジアステレオマー混合物が、30HPLCランの間で分離される。このようにして、840mgの異性体I1-Ir（L3-3-ホウ素-（+））が純度99.5%で、864mgの異性体I2-Ir（L3-3-ホウ素-（+））が純度99.6%で得られる。

#### 【0268】

以下のエナンチオマー的に純粋な化合物はこの方法と同様に得られる：

#### 【化88】

| 異性体 > 量 > 純度                         | 異性体 > 量 > 純度                         |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| I1-Ir(L2-3 ホウ素-(+)) > 782 mg > 99.4% | I2-Ir(L2-3 ホウ素-(+)) > 760 mg > 99.7% |
| I1-Ir(L1-3 ホウ素-S) > 860 mg > 99.5%   | I2-Ir(L1-3 ホウ素-S) > 800 mg > 99.3%   |
| I1-Ir(L2-ホウ素-(+)) > 793 mg > 99.7%   | I2-Ir(L2-ホウ素-(+)) > 810 mg > 99.3%   |
| I1-Ir(L3-2 ホウ素-D) > 831 mg > 99.1%   | I2-Ir(L3-2 ホウ素-D) > 808 mg > 99.5%   |
| I1-MS1-3 ホウ素-D > 824 mg > 99.1%      | I2-MS1-3 ホウ素-D > 800 mg > 99.2%      |
| I1-MS2-3 ホウ素-S > 796 mg > 99.8%      | I2-MS2-3 ホウ素-S > 812 mg > 99.6%      |
| I1-MS3-3 ホウ素-(+) > 884 mg > 99.0%    | I2-MS3-3 ホウ素-(+) > 836 mg > 99.5%    |
| I1-MS4-3 ホウ素-D > 910 mg > 98.8%      | I2-MS4-3 ホウ素-D > 838 mg > 99.4%      |
| I1-MS5-2 ホウ素-S > 852 mg > 99.7%      | I2-MS5-2 ホウ素-S > 897 mg > 99.8%      |
| I1-MS6-ホウ素-(+) > 812 mg > 99.7%      | I2-MS6-ホウ素-(+) > 823 mg > 99.2%      |
| I1-MS7-2 ホウ素-(+) > 450 mg > 98.1%    | I2-MS7-2 ホウ素-(+) > 601 mg > 98.8%    |

5gのI1-Ir（L2-ホウ素-（+））およびI2-Ir（L2-ホウ素-（+））の混合物が自動カラムシステムのクロマトグラフィによって分離される（Axel SemrauのCompanion）。使用される溶離混合物は、ジクロロメタンおよびトルエ

ンの勾配である。カラム収率：I 1-I r (L 2-ホウ素-(+)) 2.1 g、純度 98.2%，および I 2-I r (L 2-ホウ素-(+)) 2.2 g、純度 98.0%。2つのジアステレオマー I 1-I r (L 2-ホウ素-(+)) および I 2-I r (L 2-ホウ素-(+)) は、互いに分離され、それぞれ酢酸エチルで三回以上熱抽出され、そして高真空下で熱処理される。

生成量：I 1-I r (L 2-ホウ素-(+)) 1.2 g、純度 99.6%，および I 2-I r (L 2-ホウ素-(+)) 1.0 g、純度 99.5%。

【0269】

6. エナンチオマータに純粋なホウ素化錯体のスズキカップリング

変形1：水-有機の二相媒体におけるスズキカップリング

1mmolのホウ素化錯体、6mmolの臭化物、12mmolのリン酸三カリウム [7778-53-2]、30mlのトルエン、10mlのジオキサンおよび10mlの水の混合物に、0.12mmolのトリ-*o*-トリルホスフィン [6163-58-2] および0.02mmolの酢酸パラジウム (II) [3975-31-3] が加えられ、100°Cで48時間十分攪拌される。冷却後、有機相は除去され、それぞれ30mlの水で2回、30mlの飽和塩化ナトリウム溶液で一回洗浄され、硫化マグネシウムで乾燥され、硫化マグネシウムはろ過され、ろ液は濃縮乾燥される。このように得られる粗生成物は、クロマトグラフィまたはフラッシュクロマトグラフィにより精製される (Axel SebrauのCombiFlash Torrent)。

【0270】

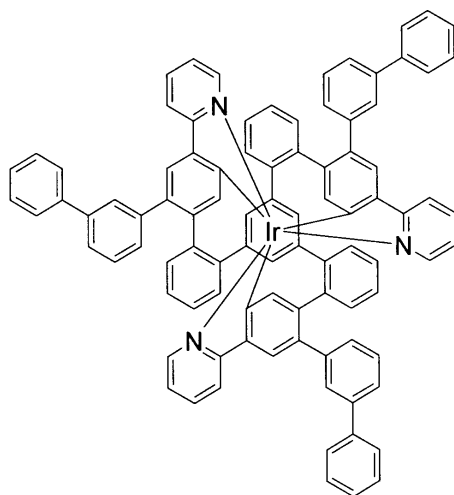
変形2：単相非プロトン性両性媒体におけるスズキカップリング

1mmolのホウ素化錯体、6mmolの臭化物、12mmolのリン酸三カリウム三水和物 [22763-03-7] および30mlのDMSOの混合物に、0.1mmolのテトラキス (トリフェニルホスフィノ) パラジウム (0) [14221-01-3] が加えられ、混合物は80°Cで48時間十分攪拌される。冷却後、DMSOは引き続き減圧下で除去され、残留物は100mlのジクロロメタンに採取され、ジクロロメタンスラリーの形のシリカゲル床を通してろ過され、床は50mlのジクロロメタンで洗浄され、有機相は減圧下で濃縮乾燥される。このように得られる粗生成物のさらなる精製は変形1で記載のように、行われる。

【0271】

実施例 I 1-I r 1：

【化89】



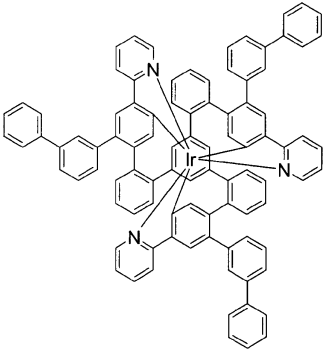
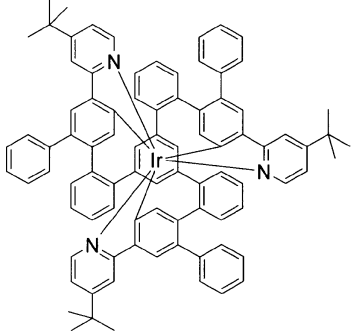
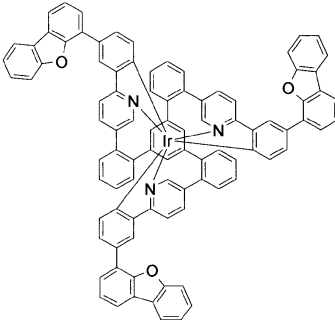
変形2による手順。1.49 g (1mmol) の I 1-I r (L 2-3ホウ素-(+))、1.40 g (6mmol) の1-ブromo-3-フェニルベンゼン [2113-57-7]、3.20 g (12mmol) のリン酸三カリウム三水和物、115 mg (0.1mmol) のテトラキス (トリフェニルホスフィノ) パラジウム (0) の使用。生成量：1.

10 g (0.78 mmol)、78%。純度：>99.8% HPLC による。

【0272】

同様の方法で、以下の化合物を調製することが可能である：

【化90-1】

| 例      | 生成物 > 反応物質 > 変形 > 臭化物                                                                                                                                        | 収率  |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I2-Ir1 |  <p>I2-Ir(L2-3 ホウ素-(+)) &gt; 変形 2 &gt;<br/>1-ブロモ-3-フェニルベンゼン [2113-57-7]</p> | 72% |
| I1-Ir2 |  <p>Ir(L3-3 ホウ素-(+)) &gt; 変形 1 &gt;<br/>ブロモベンゼン [108-86-1]</p>             | 80% |
| I2-Ir2 | I1-Ir(L3-3 ホウ素-(+)) > 変形 1 ><br>ブロモベンゼン [108-86-1]                                                                                                           | 82% |
| I1-Ir3 |  <p>I1-Ir(L1-3 ホウ素-S) &gt; 変形 2 &gt;<br/>4-ブロモジベンゾフラン [89827-45-2]</p>    | 58% |
| I2-Ir3 | I2-Ir(L1-3 ホウ素-S) > 変形 2 ><br>4-ブロモジベンゾフラン [89827-45-2]                                                                                                      | 54% |

10

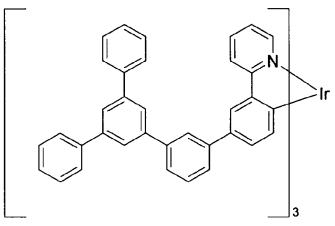
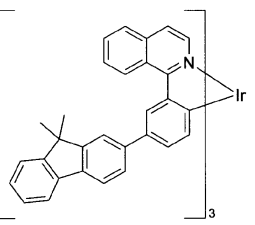
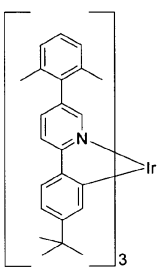
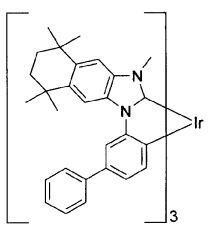
20

30

40

50

## 【化 9 0 - 2】

|        |                                                                                                                                                             |     |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I1-Ir4 |  <p>I1-MS1-3 ホウ素-D - 変形 1 &gt;<br/>m-ブロモクオターフェニル [1233200-57-1]</p>        | 88% |
| I2-Ir4 | <p>I2-MS1-3 ホウ素-D - 変形 1 &gt;<br/>m-ブロモクオターフェニル [1233200-57-1]</p>                                                                                          | 81% |
| I1-Ir5 |  <p>I1-MS2-3 ホウ素-S &gt; 変形 2 &gt;<br/>9,9-ジメチル-2-フロモフルオレン [28320-31-2]</p> | 74% |
| I2-Ir5 | <p>I2-MS2-3 ホウ素-S &gt; 変形 2 &gt;<br/>9,9-ジメチル-2-フロモフルオレン [28320-31-2]</p>                                                                                   | 79% |
| I1-Ir6 |  <p>I1-MS3-3 ホウ素-(+) &gt; 変形 1 &gt;<br/>2,6-ジメチルフェニルブロミド [576-22-7]</p>   | 48% |
| I2-Ir6 | <p>I2-MS3-3 ホウ素-(+) &gt; 変形 1 &gt;<br/>2,6-ジメチルフェニルブロミド [576-22-7]</p>                                                                                      | 50% |
| I1-Ir7 |  <p>I1-MS4-3 ホウ素-D &gt; 変形 2 &gt;</p>                                    | 39% |

10

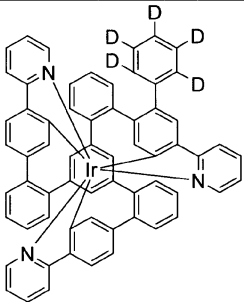
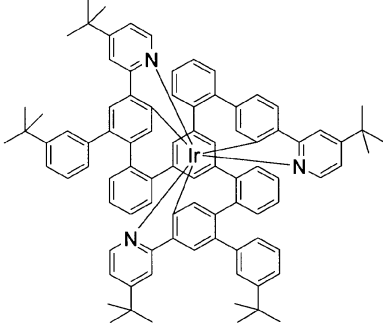
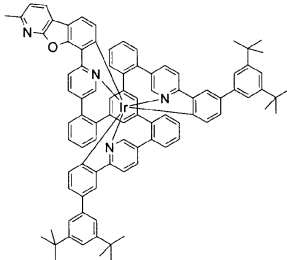
20

30

40

50

## 【化 9 0 - 3】

|         |                                                                                                                                                                                |     |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|         | ブロモベンゼン [108-86-1]                                                                                                                                                             |     |
| I2-Ir7  | I2-MS4-3 ホウ素-D > 変形 2 ><br>ブロモベンゼン [108-86-1]                                                                                                                                  | 36% |
| I1-Ir8  |  <p>I1-Ir(L2-ホウ素-(+)) &gt; 変形 2 &gt; ペンタデュートロ-ブ<br/>ロモベンゼン [4165-57-5]</p>                    | 65% |
| I2-Ir8  | I2-Ir(L2-ホウ素-(+)) > 変形 2 > ペンタデュートロ-ブ<br>ロモベンゼン [4165-57-5]                                                                                                                    | 60% |
| I1-Ir9  |  <p>I1-Ir(L3-2 ホウ素-D) &gt; 変形 1 &gt; 1-ブromo-3-<i>tert</i>-ブチ<br/>ルベンゼン [3972-64-3]</p>      | 37% |
| I2-Ir9  | I2-Ir(L3-2 ホウ素-D) > 変形 1 > 1-ブromo-3- <i>tert</i> -ブチ<br>ルベンゼン [3972-64-3]                                                                                                     | 42% |
| I1-Ir10 |  <p>I1-MS5-2 ホウ素-S &gt; 変形 2 &gt; 1-ブromo-3,5-ビス<br/>(<i>tert</i>-ブチル)-ベンゼン [3972-64-3]</p> | 55% |
| I2-Ir10 | I2-MS5-2 ホウ素-S > 変形 2 > 1-ブromo-3,5-ビス<br>( <i>tert</i> -ブチル)-ベンゼン [3972-64-3]                                                                                                 | 60% |

10

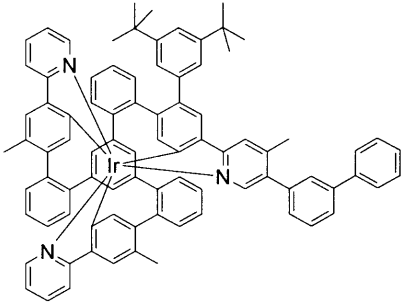
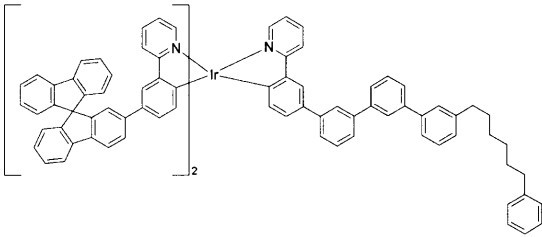
20

30

40

50

## 【化 9 0 - 4】

|         |                                                                                                                                                                       |     |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I1-Ir11 |  <p>I1-MS6-ホウ素-(+) &gt; 変形 1 &gt; 1-ブロモ-3,5-ビス(<i>tert</i>-ブチル)ベンゼン [3972-64-3]</p> | 68% |
| I2-Ir11 | <p>I2-MS6-ホウ素-(+) &gt; 変形 1 &gt; 1-ブロモ-3,5-ビス(<i>tert</i>-ブチル)ベンゼン [3972-64-3]</p>                                                                                    | 64% |
| I1-Ir12 |  <p>I1-MS7-2 ホウ素-(+) &gt; 変形 1 &gt; 9,9'-スピロビ[9<i>H</i>-フルオレン] [171408-76-7]</p>    | 41% |
| I2-Ir12 | <p>I2-MS7-2 ホウ素-(+) &gt; 変形 1 &gt; 9,9'-スピロビ[9<i>H</i>-フルオレン] [171408-76-7]</p>                                                                                       | 36% |

## 【 0 2 7 3】

## 7. ラセミ体と比較した、エナンチオマー的に純粋な化合物の物理的特性

エナンチオマー的に純粋な化合物は、特に、改良された溶解性およびラセミ体と比較してより低い昇華温度であることが特徴である。ここで特に重要であるのは、トルエン（以降、*Tol*と略する）への溶解性と、3-フェノキシトルエン（以降3-*PT*と略する）への溶解性である。これらの溶媒は、溶液処理OLEDの製造に用いられるからである。本発明の錯体の処理のため（スピンコート、インクジェットプリンティング、ノズル印刷、バーコーティング等）、5-20 mg/mlの固形分濃度を有する長期安定性の溶液が必要である。真空処理されたOLEDの製造にとっても同様に極めて重要であるのは、錯体の低い昇華温度である（高真空の条件）。

## 【化 9 1 - 1】

| 発光体        | 溶解性 at 25°C in mg/ml | 昇華温度 at 10 <sup>-5</sup> mbar in °C |
|------------|----------------------|-------------------------------------|
| Ir1 (ラセミ体) | 12 (Tol) / 22 (3-PT) | 430                                 |
| I1-Ir1     | 18 (Tol) / 35 (3-PT) | 410                                 |
| I2-Ir1     | 18 (Tol) / 35 (3-PT) | 410                                 |
| Ir2 (ラセミ体) | 6 (Tol) / 14 (3-PT)  | 420                                 |
| I1-Ir2     | 16 (Tol) / 26 (3-PT) | 405                                 |
| I2-Ir2     | 15 (Tol) / 27 (3-PT) | 405                                 |
| Ir3 (ラセミ体) | 3 (Tol) / 5 (3-PT)   | 435                                 |
| I1-Ir3     | 9 (Tol) / 14 (3-PT)  | 415                                 |
| I2-Ir3     | 8 (Tol) / 13 (3-PT)  | 420                                 |
| Ir4 (ラセミ体) | 8 (Tol) / 21 (3-PT)  | ---                                 |
| I1-Ir4     | 16 (Tol) / 34 (3-PT) | ---                                 |
| I2-Ir4     | 16 (Tol) / 32 (3-PT) | ---                                 |
| Ir5 (ラセミ体) | 4 (Tol) / 6 (3-PT)   | ---                                 |
| I1-Ir5     | 10 (Tol) / 14 (3-PT) | ---                                 |
| I2-Ir5     | 9 (Tol) / 14 (3-PT)  | ---                                 |
| Ir6 (ラセミ体) | 3 (Tol) / 4 (3-PT)   | 370                                 |
| I1-Ir6     | 10 (Tol) / 14 (3-PT) | 350                                 |
| I2-Ir6     | 9 (Tol) / 14 (3-PT)  | 355                                 |
| Ir7 (ラセミ体) | 14 (Tol) / 28 (3-PT) | 360                                 |
| I1-Ir7     | 23 (Tol) / 40 (3-PT) | 340                                 |

10

20

30

40

50

## 【化 9 1 - 2】

|            |                      |     |
|------------|----------------------|-----|
| I2-Ir7     | 25 (Tol) / 39 (3-PT) | 340 |
| Ir8 (ラセミ体) | 5 (Tol) / 10 (3-PT)  | 420 |
| I1-Ir8     | 8 (Tol) / 14 (3-PT)  | 400 |
| I2-Ir8     | 9 (Tol) / 15 (3-PT)  | 400 |
| Ir9 (ラセミ体) | 15 (Tol) / 35 (3-PT) | 425 |
| I1-Ir9     | 15 (Tol) / 40 (3-PT) | 410 |
| I2-Ir9     | 18 (Tol) / 44 (3-PT) | 410 |
| Ir10       | 12 (Tol) / 25 (3-PT) | --- |
| I1-Ir10    | 15 (Tol) / 32 (3-PT) | --- |
| I2-Ir10    | 16 (Tol) / 30 (3-PT) | --- |
| Ir11       | 20 (Tol) / 35 (3-PT) | 405 |
| I1-Ir11    | 22 (Tol) / 40 (3-PT) | 395 |
| I1-Ir11    | 20 (Tol) / 39 (3-PT) | 390 |
| Ir12       | 26 (Tol) / 52 (3-PT) | --- |
| I1-Ir12    | 30 (Tol) / 55 (3-PT) | --- |
| I2-Ir12    | 32 (Tol) / 58 (3-PT) | --- |

## 【 0 2 7 4】

実施例：OLEDの製造

1) 真空処理された素子：

本発明による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造する。

## 【 0 2 7 5】

続く例において、さまざまなOLEDの結果が示される。洗浄された被覆ガラス板が使用され（Miele laboratoryのガラス洗浄機での洗浄、MerckのExt ran洗剤）、膜厚50nm構造化ITO（酸化インジウムスズ）で被覆され、かつ25

分間のUVオゾンで前処理される（UVP製のPR-100UVオゾン発生機）。引き続き、それらは30分以内に、プロセスの改善のために、20nmのPEDOT:PSS（ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）ポリ（スチレンスルホネート）、これはHeraeus Precious Metals GmbH（ドイツ）からCLEVIOS（商標名）PVP AI 4083として購入され、水溶液からスピンコートされる）で被覆され、そして180℃で10分間ベークされる。これらの被覆されたガラス板は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／5%NDP-9（Novaledから購入できる）がドーブされたHTMからなる正孔輸送層1（HTL1）、20nm／正孔輸送層2（HTL2）／所望により電子ブロック層（EBL）／発光層（EML）／所望により正孔ブロック層（HBL）／電子輸送層（ETL）／所望により電子注入層（EIL）、および最後にカソード。カソードは膜厚100nmのアルミニウム層によって形成される。

#### 【0276】

以下の例では、種々のOLEDについての結果を示す。構造化ITO（50nm、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／5%NDP-9（Novaled社から市販されている）でドーブされたHTMからなる正孔輸送層1（HTL1）、20nm／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。

#### 【0277】

最初に、真空処理されたOLEDについて記載する。この目的では、すべての材料は、真空チャンバにおける熱蒸着によって適用される。ここで、発光層は、常に、少なくとも1つのマトリックス材料（ホスト材料）と、共蒸着によって特定の体積比でマトリッ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、M3：M2：Ir1（55%：35%：10%）のような形で示される詳細は、材料M3が55%の体積比でその層に存在し、M2が35%の割合でその層に存在し、Ir1が10%の割合でその層に存在することを意味する。

#### 【0278】

同様に、電子輸送層も2つの材料の混合物からなってもよい。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。

#### 【0279】

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/m<sup>2</sup>で測定）を電流-電圧-輝度特性（IUL特性）から求める。

#### 【0280】

さらに、電力効率（lm/Wで測定）および外部電子効率（EQE、パーセントで測定）がランベルト発光特性を仮定して、電流-電圧-輝度特性（IUL特性）から計算された、光束密度関数として求められる。エレクトロルミネッセンススペクトルは、光束密度1000cd/m<sup>2</sup>で測定され、CIE1931xおよびy色座標はそれから計算される。表2での表現U1000は、光束密度1000cd/m<sup>2</sup>に対して必要とされる電圧を示す。EQE1000は、駆動光束密度1000cd/m<sup>2</sup>での外部量子効率を示す。

#### 【0281】

選択された実験において、寿命は測定される。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/m<sup>2</sup>から500cd/m<sup>2</sup>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/m<sup>2</sup>の初期輝度に対する寿命が通常値である。寿命LD80は、40mA/cm<sup>2</sup>は、10mA/cm<sup>2</sup>の一定電流での作動時

10

20

30

40

50

に、初期輝度が80%に落ちるまでの時間として定義される。

【0282】

2) 燐光OLEDにおける本発明の化合物の発光体化合物としての使用

本発明の化合物の一つの用途は、OLEDの発光層における燐光発光化合物としてである。表6によるイリジウム化合物は、従来技術と比較で使用される。OLEDの結果は表2に示される。

【表1-1】

表1: 真空処理されたOLEDの構造

| 例      | HTL2<br>厚さ  | EBL<br>厚さ | EML<br>厚さ                                 | HBL<br>厚さ    | ETL<br>厚さ                      |
|--------|-------------|-----------|-------------------------------------------|--------------|--------------------------------|
| Ref-D1 | HTM<br>40nm |           | M1:IrPPy<br>(85%:15%)<br>35nm             | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| Ref-D2 | HTM<br>40nm |           | M1:IrPPy2<br>(85%:15%)<br>35nm            | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| Ref-D3 | HTM<br>40nm |           | M1:M3:IrPPy<br>(45%:45%:10%)<br>35nm      | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| Ref-D4 | HTM<br>40nm |           | M1:M3:IrPPy2<br>(45%:45%:10%)<br>35nm     | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D1     | HTM<br>40nm |           | M1:Ir2 (ラセミ体)<br>(80%:20%)<br>35nm        | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D1a    | HTM<br>50nm |           | M1:I1-Ir2<br>(80%:20%)<br>35nm            | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D1b    | HTM<br>40nm |           | M1:I2-Ir2<br>(80%:20%)<br>30nm            | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D2     | HTM<br>40nm |           | M1:M3:Ir2 (ラセミ体)<br>(45%:45%:10%)<br>30nm | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D2a    | HTM<br>40nm |           | M1:M3:I1-Ir2<br>(45%:45%:10%)<br>30nm     | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D2b    | HTM<br>40nm |           | M1:M3:I2-Ir2<br>(45%:45%:10%)<br>30nm     | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D3     | HTM<br>40nm |           | M1:M3:Ir2 (ラセミ体)<br>(60%:30%:10%)<br>30nm | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D3a    | HTM<br>40nm |           | M1:M3:I1-Ir2<br>(60%:30%:10%)<br>30nm     | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D3b    | HTM<br>40nm |           | M1:M3:I2-Ir2<br>(60%:30%:10%)<br>30nm     | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D4     | HTM<br>40nm |           | M6:Ir2 (ラセミ体)<br>(85%:15%)<br>30nm        | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D4a    | HTM<br>40nm |           | M6:I1-Ir2<br>(85%:15%)<br>30nm            | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

|     |             |  |                                           |              |                                |
|-----|-------------|--|-------------------------------------------|--------------|--------------------------------|
| D4b | HTM<br>40nm |  | M6:I2-Ir2<br>(85%:15%)<br>30nm            | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D5  | HTM<br>40nm |  | M6:Ir2 (ラセミ体)<br>(85%:15%)<br>30nm        | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D5a | HTM<br>40nm |  | M6:I1-Ir2<br>(85%:15%)<br>30nm            | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D5b | HTM<br>40nm |  | M6:I2-Ir2<br>(85%:15%)<br>30nm            | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D6  | HTM<br>40nm |  | M6:Ir2 (ラセミ体)<br>(85%:15%)<br>30nm        | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D6a | HTM<br>40nm |  | M6:I1-Ir2<br>(85%:15%)<br>30nm            | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D6b | HTM<br>40nm |  | M6:I2-Ir2<br>(85%:15%)<br>30nm            | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D7  | HTM<br>40nm |  | M1:M3:Ir1 (ラセミ体)<br>(60%:30%:10%)<br>30nm | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D7a | HTM<br>40nm |  | M1:M3:I1-Ir1<br>(60%:30%:10%)<br>30nm     | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D7b | HTM<br>40nm |  | M1:M3:I2-Ir1<br>(60%:30%:10%)<br>30nm     | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D8  | HTM<br>40nm |  | M1:Ir6 (ラセミ体)<br>(85%:15%)<br>30nm        | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D8a | HTM<br>40nm |  | M1:I1-Ir6<br>(85%:15%)<br>30nm            | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D8b | HTM<br>40nm |  | M1:I2-Ir6<br>(85%:15%)<br>30nm            | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D9  | HTM<br>40nm |  | M1:M2:Ir6 (ラセミ体)<br>(45%:45%:10%)<br>30nm | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D9a | HTM<br>40nm |  | M1:M2:I1-Ir6<br>(45%:45%:10%)<br>30nm     | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D9b | HTM<br>40nm |  | M1:M2:I2-Ir6<br>(45%:45%:10%)<br>30nm     | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D10 | HTM<br>30nm |  | M8:Ir2 (ラセミ体)<br>(85%:15%)<br>30nm        | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |

10

20

30

40

50

【表 1 - 3】

|      |             |  |                                                |              |                                |
|------|-------------|--|------------------------------------------------|--------------|--------------------------------|
| D10a | HTM<br>30nm |  | M8:I1-Ir2<br>(85%:15%)<br>30nm                 | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D10b | HTM<br>30nm |  | M8:I2-Ir2<br>(85%:15%)<br>30nm                 | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D11  | HTM<br>40nm |  | M7:M10:Ir2 (ラセミ<br>体)<br>(50%:30%:20%)<br>30nm | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D11a | HTM<br>40nm |  | M7:M10:I1-Ir2<br>(50%:30%:20%)<br>30nm         | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D11b | HTM<br>40nm |  | M7:M10:I2-Ir2<br>(50%:30%:20%)<br>30nm         | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D13  | HTM<br>40nm |  | M1:Ir8(ラセミ体)<br>(80%:20%)<br>35nm              | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D13a | HTM<br>50nm |  | M1:I1-Ir8<br>(80%:20%)<br>35nm                 | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D13b | HTM<br>40nm |  | M1:I2-Ir8<br>(80%:20%)<br>30nm                 | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D14  | HTM<br>40nm |  | M1:Ir9(ラセミ体)<br>(80%:20%)<br>35nm              | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D14a | HTM<br>50nm |  | M1:I1-Ir9<br>(80%:20%)<br>35nm                 | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D14b | HTM<br>40nm |  | M1:I2-Ir9<br>(80%:20%)<br>30nm                 | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D15  | HTM<br>40nm |  | M1:M3:Ir11 (ラセミ<br>体)<br>(60%:30%:10%)<br>30nm | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D15a | HTM<br>40nm |  | M1:M3:I1-Ir11<br>(60%:30%:10%)<br>30nm         | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D15b | HTM<br>40nm |  | M1:M3:I2-Ir11<br>(60%:30%:10%)<br>30nm         | ETM1<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |

10

20

30

40

50

## 【表 2 - 1】

表 2: 真空処理された OLED のデータ

| 例      | EQE1000 (%) | U1000 (V) | CIE x/y   | LD80 (h) |
|--------|-------------|-----------|-----------|----------|
| Ref-D1 | 18.3        | 3.2       | 0.33/0.62 | 65       |
| Ref-D2 | 17.4        | 3.1       | 0.34/0.62 | 180      |
| Ref-D3 | 17.2        | 3.2       | 0.31/0.63 | 90       |
| Ref-D4 | 17.8        | 3.0       | 0.32/0.63 | 260      |
| D1     | 19.2        | 3.0       | 0.33/0.63 | 260      |
| D1a    | 19.1        | 3.1       | 0.33/0.63 | 270      |
| D1b    | 19.2        | 3.1       | 0.33/0.63 | 275      |
| D2     | 20.4        | 3.0       | 0.32/0.64 | 250      |
| D2a    | 20.3        | 3.1       | 0.32/0.63 | 245      |
| D2b    | 20.2        | 3.0       | 0.32/0.64 | 250      |
| D3     | 21.8        | 2.9       | 0.32/0.64 | 270      |
| D3a    | 22.0        | 3.0       | 0.32/0.64 | 275      |
| D3b    | 22.1        | 2.9       | 0.32/0.64 | 265      |
| D4     | 21.6        | 3.0       | 0.33/0.64 | 160      |
| D4a    | 21.8        | 3.1       | 0.33/0.64 | 165      |
| D4b    | 21.7        | 3.0       | 0.33/0.64 | 160      |
| D5     | 19.7        | 3.5       | 0.33/0.64 | 220      |
| D5a    | 19.9        | 3.6       | 0.33/0.63 | 230      |
| D5b    | 19.8        | 3.5       | 0.33/0.64 | 235      |
| D6     | 20.2        | 3.4       | 0.33/0.63 | 280      |
| D6a    | 20.3        | 3.3       | 0.33/0.63 | 290      |
| D6b    | 20.5        | 3.3       | 0.33/0.64 | 265      |
| D7     | 21.7        | 3.1       | 0.34/0.63 | 240      |
| D7a    | 21.5        | 2.9       | 0.34/0.63 | 230      |
| D7b    | 21.7        | 3.0       | 0.34/0.63 | 235      |
| D8     | 17.8        | 3.0       | 0.34/0.64 | 140      |
| D8a    | 17.9        | 3.0       | 0.34/0.64 | 150      |
| D8b    | 19.2        | 3.1       | 0.32/0.64 | 135      |
| D9     | 19.3        | 3.0       | 0.32/0.64 | 170      |
| D9a    | 19.0        | 3.0       | 0.32/0.64 | 170      |
| D9b    | 18.0        | 3.0       | 0.34/0.64 | 175      |
| D10    | 20.3        | 3.5       | 0.33/0.63 | 240      |
| D10a   | 20.2        | 3.6       | 0.33/0.63 | 245      |
| D10b   | 20.0        | 3.5       | 0.33/0.63 | 230      |
| D11    | 20.7        | 3.4       | 0.33/0.64 | 250      |
| D11a   | 20.9        | 3.3       | 0.33/0.64 | 255      |

10

20

30

40

50

【表 2 - 2】

|      |      |     |           |     |
|------|------|-----|-----------|-----|
| D11b | 20.7 | 3.3 | 0.33/0.64 | 265 |
| D13  | 18.7 | 3.1 | 0.33/0.63 | 290 |
| D13a | 19.0 | 3.1 | 0.33/0.63 | 300 |
| D13b | 19.1 | 3.0 | 0.33/0.63 | 305 |
| D14  | 20.6 | 3.3 | 0.32/0.64 | 170 |
| D14a | 20.7 | 3.4 | 0.32/0.64 | 180 |
| D14b | 20.4 | 3.3 | 0.32/0.64 | 185 |
| D15  | 21.5 | 3.2 | 0.36/0.61 | 150 |
| D15a | 21.8 | 3.2 | 0.37/0.61 | 160 |
| D15b | 21.8 | 3.4 | 0.37/0.61 | 155 |

## 【0283】

## 3) 真空処理された青色発光成分

以下の実施例において、青色発光OLEDのデータが示される。プロセスおよび特徴は2)に示されるとおりである。エレクトロルミネッセンススペクトルは、光束密度1000 cd/m<sup>2</sup>で測定され、CIE 1931 xおよびy色座標はそれから計算される。表8でのパラメーターU1000は、光束密度1000 cd/m<sup>2</sup>に対して必要とされる電圧を示す。EQE1000は、駆動光束密度1000 cd/m<sup>2</sup>での外部量子効率を示す。寿命LD50は、光束密度が初期光束密度1000 cd/m<sup>2</sup>から初期光束密度の50%まで低下するまでの時間として定義される。

【表 3】

表 3:真空処理された青色OLEDの構造

| 例    | HTL2<br>厚さ  | EBL<br>厚さ     | EML<br>厚さ                          | HBL<br>厚さ    | ETL<br>厚さ                      |
|------|-------------|---------------|------------------------------------|--------------|--------------------------------|
| D12  | HTM<br>30nm | EBM1<br>10 nm | M9:Ir7 (ラセミ体)<br>(85%:15%)<br>30nm | ETM3<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D12a | HTM<br>30nm | EBM1<br>10 nm | M9:I1-Ir7<br>(85%:15%)<br>30nm     | ETM3<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |
| D12b | HTM<br>30nm | EBM1<br>10 nm | M9:I2-Ir7<br>(85%:15%)<br>30nm     | ETM3<br>10nm | ETM1:ETM2<br>(50%:50%)<br>30nm |

【表 4】

表 4:真空処理された青色OLEDのデータ

| 例    | EQE1000 (%) | U1000 (V) | CIE x/y   | LD50 (h) |
|------|-------------|-----------|-----------|----------|
| D12  | 7.2         | 5.6       | 0.16/0.11 | 100      |
| D12a | 7.1         | 5.5       | 0.16/0.11 | 110      |
| D12b | 7.4         | 5.5       | 0.16/0.11 | 100      |

## 【0284】

## 4) 溶液処理された素子：

A：低分子量の可溶性の機能性材料から

本発明に係るイリジウム錯体は、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WO2004/037887）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／正孔注入層（60nm）／中間層（20nm）／発光層（60nm）／正孔ブロック層（10nm）／電子輸送層（40nm）／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）が適用される。基板は、クリーンルーム内でDI水と洗剤（デコネックス15PF）を用いて洗浄され、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、同じくクリーンルーム内で、20nmの正孔注入層を、スピコートにより塗布する。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。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200℃で30分間焼成する。使用される中間層は、正孔輸送のために機能する。この場合、Merck社製のHL-X092が使用される。中間層は、引き続いて、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、本発明の三重項発光体をマトリックス材料とともにトルエンまたはクロロベンゼンに溶解させる。ここで、素子に対する典型的層厚である60nm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16～25g/Lである。溶液処理されたタイプ1aの素子は、M4：M5：IrL（40%：45%：15%）で構成される発光層を含み、タイプ1bは、M4：M5：IrL（20%：60%：20%）で構成される発光層を含み、タイプ2はM4：M5：IrLa：IrLb（30%：34%：30%：6%）で構成される発光層を含む。つまり、それらは2つの異なるIr錯体を含む。発光層は、不活性ガス雰囲気中、本発明の場合にはアルゴン中で、スピコートによって適用され、160℃で10分間加熱される。後者の上に正孔ブロック層（10nmETM1）および電子輸送層（40nmETM1（50%）／ETM2（50%））が蒸着される（Lesker製の蒸着装置等、典型的な蒸着圧力は $5 \times 10^{-6}$  mbar）。最後に、アルミニウム（100nm）のカソードが蒸着によって適用される（高純度金属はAldrich製）。空気および大気の湿気から素子を保護するために、素子を最後に被包し、次にその特徴を決定する。OLEDの例はまだ最適化されていないが、表5に得られた結果をまとめる。

10

20

30

40

50

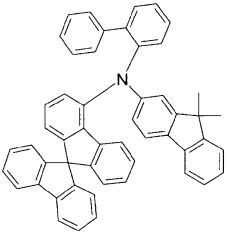
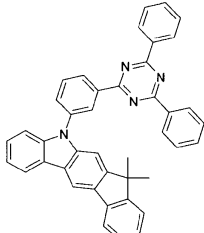
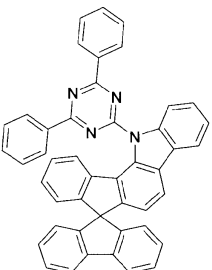
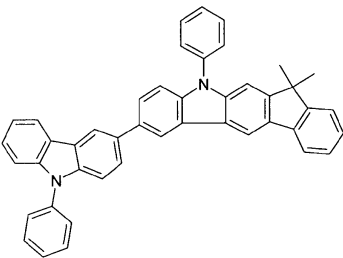
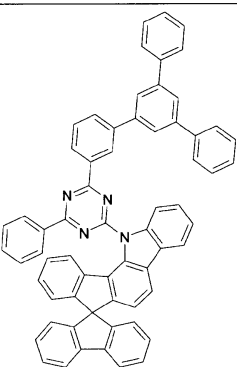
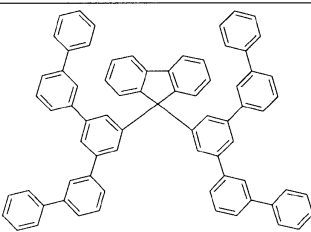
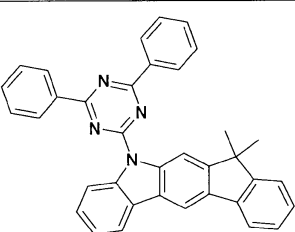
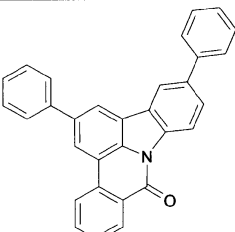
【表 5】

表 5: 溶液から処理された材料の結果

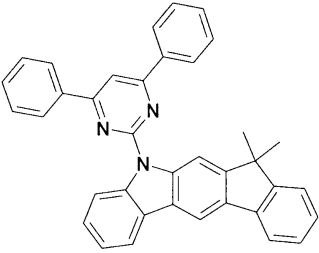
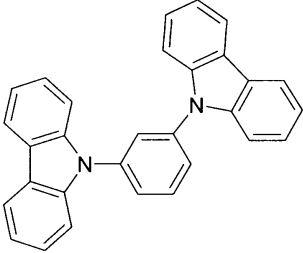
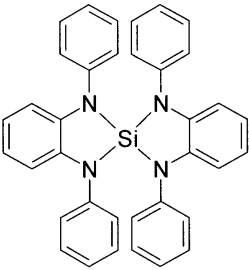
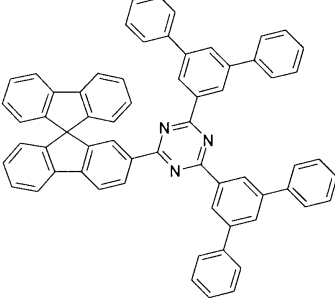
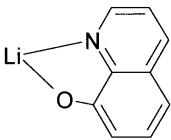
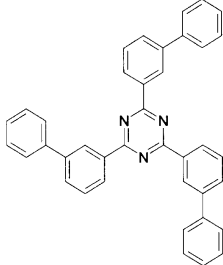
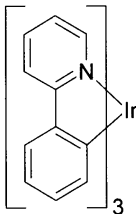
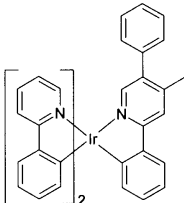
| 例             | 発光体<br>素子             | EQE (%)<br>1000 cd/m <sup>2</sup> | 電圧 (V)<br>1000 cd/m <sup>2</sup> | CIE x/y   | LD50 (h)<br>1000 cd/m <sup>2</sup> |
|---------------|-----------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------|------------------------------------|
| 緑および赤色 OLEDs  |                       |                                   |                                  |           |                                    |
| Sol-Green1    | Ir4 (ラセミ体)<br>タイプ 1a  | 19.8                              | 5.2                              | 0.36/0.61 | 200000                             |
| Sol-Green1a   | I1-Ir4<br>タイプ 1a      | 19.6                              | 5.1                              | 0.36/0.62 | 230000                             |
| Sol-Green1b   | I2-Ir4<br>タイプ 1a      | 19.9                              | 5.0                              | 0.36/0.61 | 210000                             |
| Sol-Green2    | Ir4 (ラセミ体)<br>タイプ 1b  | 19.6                              | 4.8                              | 0.36/0.61 | 210000                             |
| Sol-Green2a   | I1-Ir4<br>タイプ 1b      | 19.4                              | 4.9                              | 0.36/0.61 | 215000                             |
| Sol-Green2b   | I2-Ir4<br>タイプ 1b      | 19.5                              | 4.9                              | 0.36/0.61 | 230000                             |
| Sol-Green 3   | Ir2 (ラセミ体)<br>タイプ 1b  | 23.0                              | 4.5                              | 0.34/0.62 | 350000                             |
| Sol-Green 3a  | I1-Ir2<br>タイプ 1b      | 23.3                              | 4.4                              | 0.34/0.62 | 350000                             |
| Sol-Green 3b  | I2-Ir2<br>タイプ 1b      | 22.9                              | 4.5                              | 0.34/0.62 | 360000                             |
| Sol-Green 4   | Ir1 (ラセミ体)<br>タイプ 1b  | 21.8                              | 4.6                              | 0.34/0.63 | 230000                             |
| Sol-Green 4a  | I1-Ir1<br>タイプ 1b      | 21.9                              | 4.6                              | 0.34/0.63 | 240000                             |
| Sol-Green 4b  | I2-Ir1<br>タイプ 1b      | 21.9                              | 4.5                              | 0.34/0.63 | 240000                             |
| Sol-Red 5     | Ir-5 (ラセミ体)<br>タイプ 2  | 13.9                              | 4.6                              | 0.67/0.33 | 200000                             |
| Sol-Red 5a    | I1-Ir-5<br>タイプ 2      | 14.0                              | 4.5                              | 0.67/0.33 | 210000                             |
| Sol-Red 5b    | I2-Ir-5<br>タイプ 2      | 14.1                              | 4.5                              | 0.67/0.33 | 190000                             |
| Sol-Yellow 6  | Ir10 (ラセミ体)<br>タイプ 1b | 18.8                              | 5.1                              | 0.45/0.54 | 180000                             |
| Sol-Yellow 6a | I1-Ir10<br>タイプ 1b     | 19.2                              | 5.2                              | 0.45/0.54 | 185000                             |
| Sol-Yellow 6b | I2-Ir10<br>タイプ 1b     | 19.2                              | 5.1                              | 0.45/0.54 | 180000                             |

## 【表 6 - 1】

表 6: 使用される材料の構造式

|                                                                                                                    |                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|  <p>HTM = M9<br/>1450933-44-4</p> |  <p>M1<br/>1257248-13-7</p>   | 10 |
|  <p>M2<br/>1615703-29-1</p>       |  <p>M3<br/>1357150-54-9</p>   | 20 |
|  <p>M4<br/>1616231-60-7</p>      |  <p>M5<br/>1246496-85-4</p>  | 30 |
|  <p>M6<br/>1257220-48-6</p>     |  <p>M7<br/>1615695-76-5</p> | 40 |

【表 6 - 2】

|                                                                                                                         |                                                                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p><b>M8</b><br/>1238297-78-3</p>     |  <p><b>M9</b><br/>550378-78-4</p>                 |
|  <p><b>EBM1</b><br/>12006465-62-4</p>  |  <p><b>ETM1 = HBM1 = M10</b><br/>1233200-52-6</p> |
|  <p><b>ETM2</b><br/>25387-93-3</p>   |  <p><b>ETM3</b><br/>1201800-83-0</p>            |
|  <p><b>IrPPy</b><br/>693794-98-8</p> |  <p><b>IrPPy2</b><br/>1215692-34-4</p>          |

【図面の簡単な説明】

【 0 2 8 5 】

図面の説明

【図 1】図 1 は、Ir (L 3 - 3 ホウ素 - (+)) の異性体の分析分離のクロマトグラムを示す。

【図 2】図 2 は、Ir (L 3 - 3 ホウ素 - (+)) の異性体の保持時間の質量ピークの割り当てを示す。

10

20

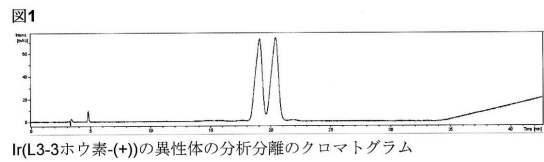
30

40

50

【図面】

【図 1】



【図 2】

図2

|   |                  |        |      |  |
|---|------------------|--------|------|--|
| 4 | 19.0<br>[47.64%] | 1658.9 | 1657 |  |
| 5 | 20.5<br>[50.81%] | 1658.9 | 1657 |  |

Ir(L3-3ホウ素-(+))の異性体の保持時間の質量ピークの割り当て

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 0 1 L 51/50 (2006.01)

H 0 5 B 33/14

B

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 57/00 (2006.01)

C 0 7 B 57/00

3 9 0

(74)代理人 100120031

弁理士 宮嶋 学

(74)代理人 100187159

弁理士 前川 英明

(74)代理人 100206265

弁理士 遠藤 逸子

(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、ギュンタースブルクアレー、93

(72)発明者 クリスティアン、エーレンライヒ

ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、アイヒベルクシュトラッセ、22

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特表2015-530982 (JP, A)

国際公開第2016/015815 (WO, A1)

特表2005-511702 (JP, A)

特表2006-521324 (JP, A)

特表2004-526700 (JP, A)

特表2004-531485 (JP, A)

Chem. Eur. J., 2012年, 18, 8765-8773

Chem. J. Inorg. Chem., 2013年, 4164-4172

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 7 F