

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5234965号
(P5234965)

(45) 発行日 平成25年7月10日 (2013. 7. 10)

(24) 登録日 平成25年4月5日 (2013. 4. 5)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 15/00 (2006. 01)

C O 7 F 15/00 C S P E

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 6 O

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 B

請求項の数 6 (全 75 頁)

(21) 出願番号 特願2008-547942 (P2008-547942)
 (86) (22) 出願日 平成18年12月18日 (2006. 12. 18)
 (65) 公表番号 特表2009-522228 (P2009-522228A)
 (43) 公表日 平成21年6月11日 (2009. 6. 11)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/069803
 (87) 国際公開番号 W02007/074093
 (87) 国際公開日 平成19年7月5日 (2007. 7. 5)
 審査請求日 平成21年12月16日 (2009. 12. 16)
 (31) 優先権主張番号 05113030.0
 (32) 優先日 平成17年12月28日 (2005. 12. 28)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508120547
 チバ ホールディング インコーポレーテ
 ッド
 C I B A H O L D I N G I N C .
 スイス国, 4 0 5 7 バーゼル, クリベッ
 クシュトラーセ 1 4 1
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎
 (74) 代理人 100116919
 弁理士 齋藤 房幸

最終頁に続く

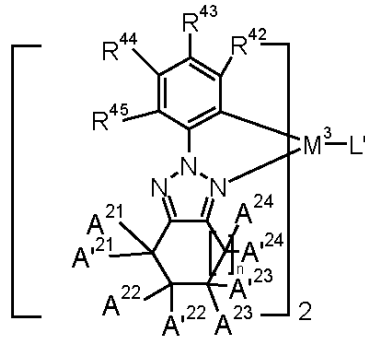
(54) 【発明の名称】 トリアゾールとのエレクトロルミネセンス金属錯体

(57) 【特許請求の範囲】

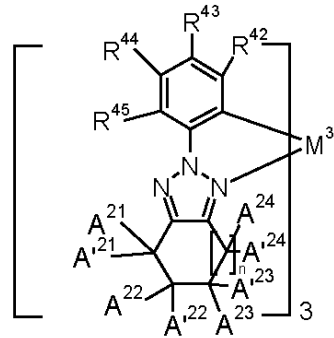
【請求項 1】

式 (V a) 、 (V b) 又は (V g) :

【化 2 2】

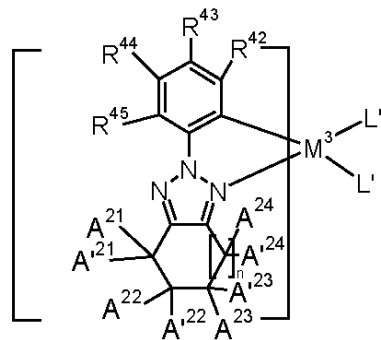


(Va),



(Vb),

10



(Vg)

20

〔式中、

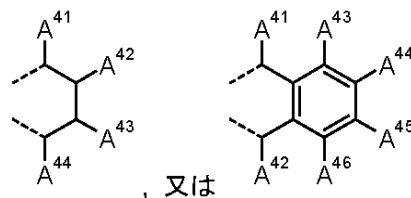
 M^3 は、Rh、Re 又は Ir であり、 n は、0、1 又は 2 であり；

A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 及び A^{24} は、互いに独立して、水素、CN、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_{24}$ ペルフルオロアルキル、場合により G で置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 、若しくは $-COOR^{27}$ 、又は場合により G で置換されている $C_2 \sim C_{10}$ ヘテロアリール；又はそれぞれ場合により G で置換されている、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルコキシ、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルチオであるか；あるいは

30

近接原子と結合している 2 つの隣接基 A^{21} 、 A^{22} ；又は A^{22} 、 A^{23} ；又は A^{23} 、 A^{24} は、一緒になって、下記式：

【化 2 4】



, 又は

40

の基であり、

ここで、 A^{41} 、 A^{42} 、 A^{43} 、 A^{44} 、 A^{45} 及び A^{46} は、互いに独立して、H、ハロゲン、CN、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{24}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルチオ、場合により G、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 若しくは $-COOR^{27}$ で置換されていてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール、又は $C_2 \sim C_{10}$ ヘテロアリールであり；

一方、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 及び A^{24} は、それぞれ独立して、水素又は C

50

$1 \sim C_{24}$ アルキルであるか；あるいは

同じ炭素原子に結合している2つの隣接基 A^{21} 、 A^{22} ； A^{23} 、 A^{24} は、一緒になって、 $=O$ 又は $=NR^{25}$ であり；

R^{25} 及び R^{26} は、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_7 \sim C_{18}$ アラルキル又は $C_1 \sim C_{24}$ アルキルであり、

R^{27} は、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール又は $C_7 \sim C_{18}$ アラルキルであり；

G は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $-OR^{305}$ 、 $-SR^{305}$ 、 $-NR^{305}R^{306}$ 、 $-CONR^{305}R^{306}$ 又は $-CN$ であり、 R^{305} 及び R^{306} は、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであるか；又は R^{305} 及び R^{306} は、一緒になって、5員若しくは6員環を形成し、

R^{42} は、 H 、 F 、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ又は $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキルであり、

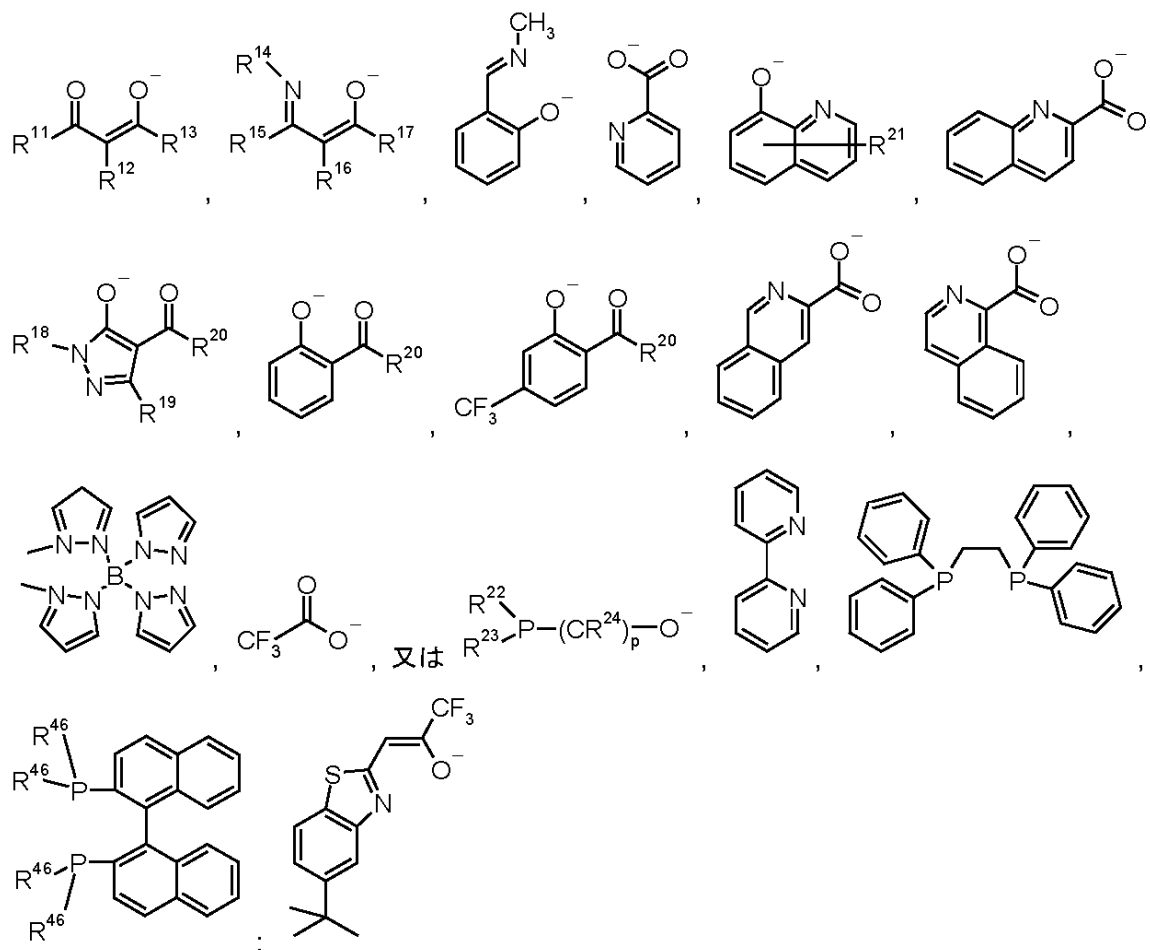
R^{43} は、 H 、 F 、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ又は $C_6 \sim C_{10}$ アリールであり、

R^{44} は、 H 、 F 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_7 \sim C_{15}$ フェニルアルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ又は $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキルであり、

R^{45} は、 H 、 F 、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ又は $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキルであり、

L' は、下記：

【化26】



10

20

30

40

50

から選択される二座配位子であり

ここで、

R^{11} 及び R^{15} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_2 \sim C_{10}$ ヘテロアリール又は $C_1 \sim C_8$ ペルフルオロアルキルであり、

R^{12} 及び R^{16} は、互いに独立して、水素又は $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、

R^{13} 及び R^{17} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_2 \sim C_{10}$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_8$ ペルフルオロアルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシであり、

R^{14} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール又は $C_7 \sim C_{11}$ アラルキルであり、

R^{18} は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールであり、

R^{19} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、

R^{20} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_6 \sim C_{10}$ アリールであり、

R^{21} は、水素、部分的に若しくは完全にフッ素化されていてもよい、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシであり、

R^{22} 及び R^{23} は、互いに独立して、 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 又は $C_6(H+F)_5$ であり、 R^{24} は、それぞれの場合に同一又は異なっていることができ、 H 又は $C_n(H+F)_{2n+1}$ から選択され、

p は、2 又は 3 であり、

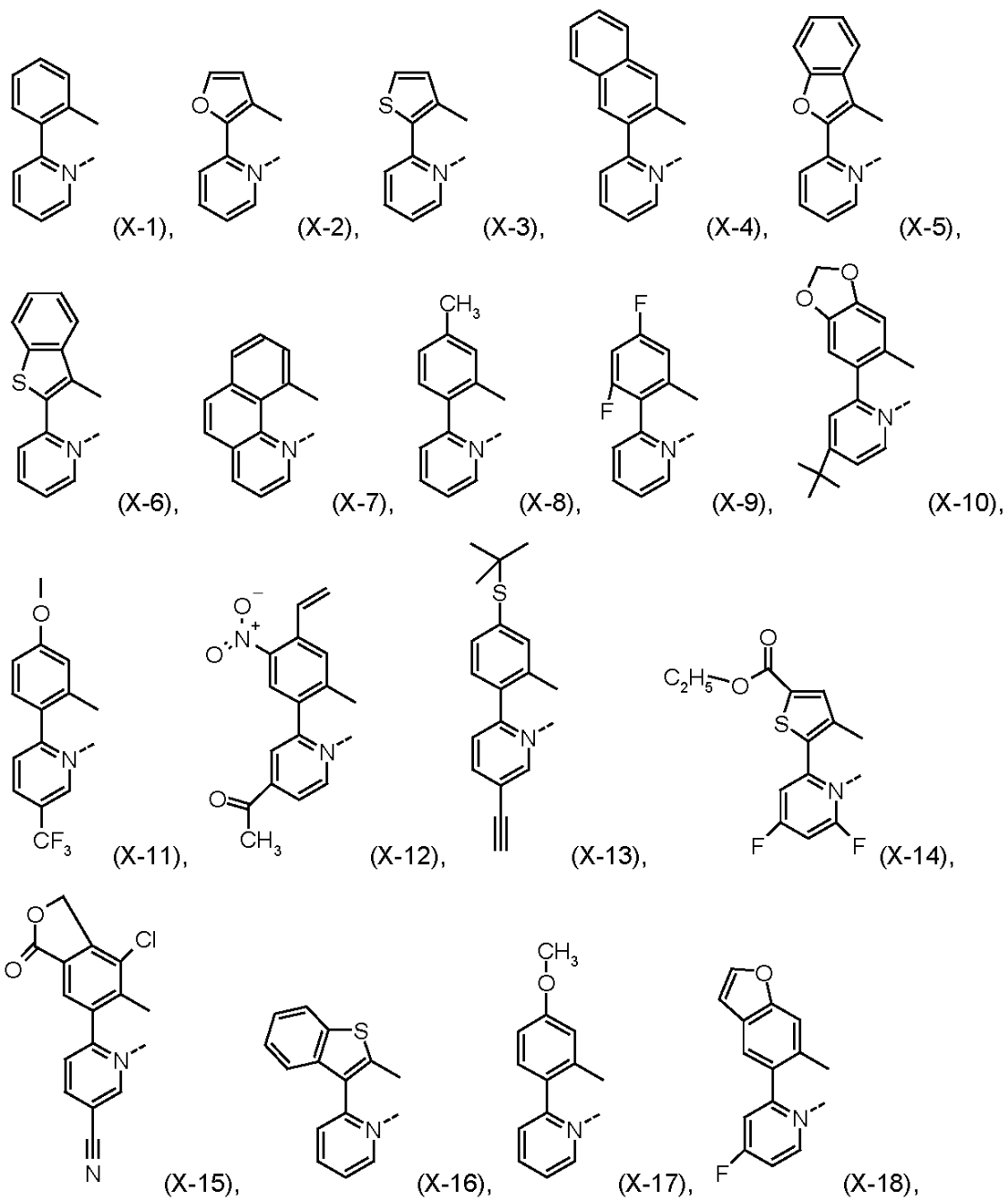
R^{46} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、又は $C_1 \sim C_8$ アルキルで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリールであるか、あるいは

二座配位子 L' は、下記：

10

20

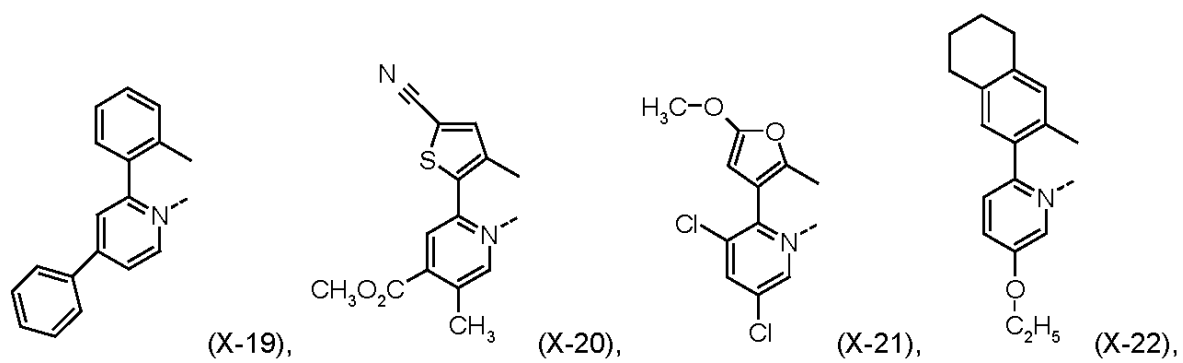
【化 28】



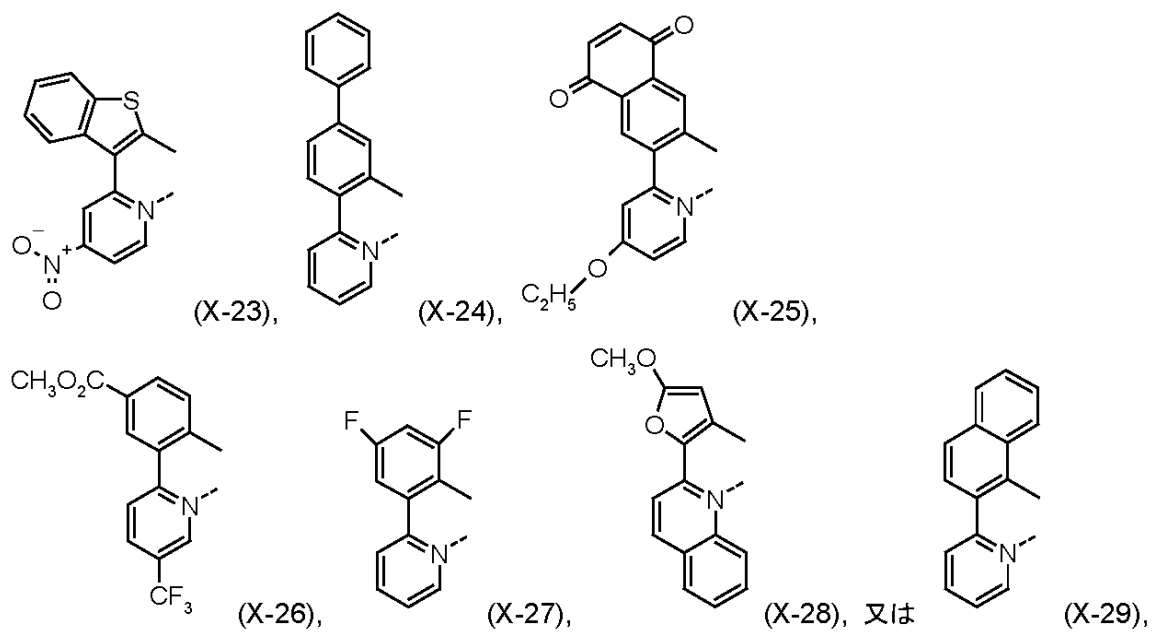
10

20

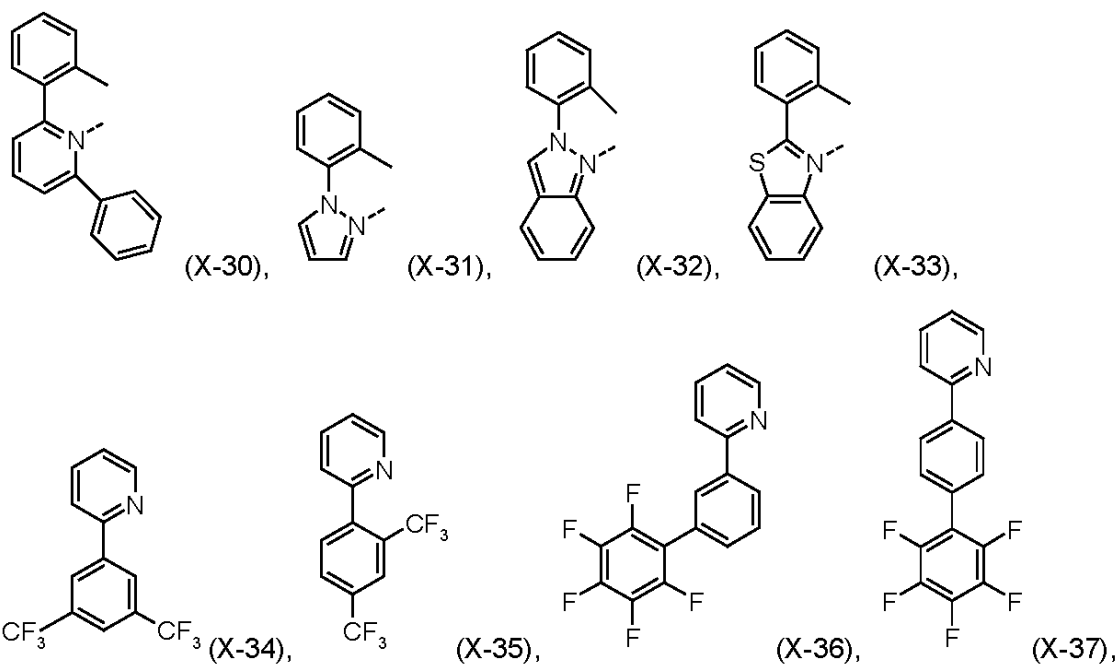
30



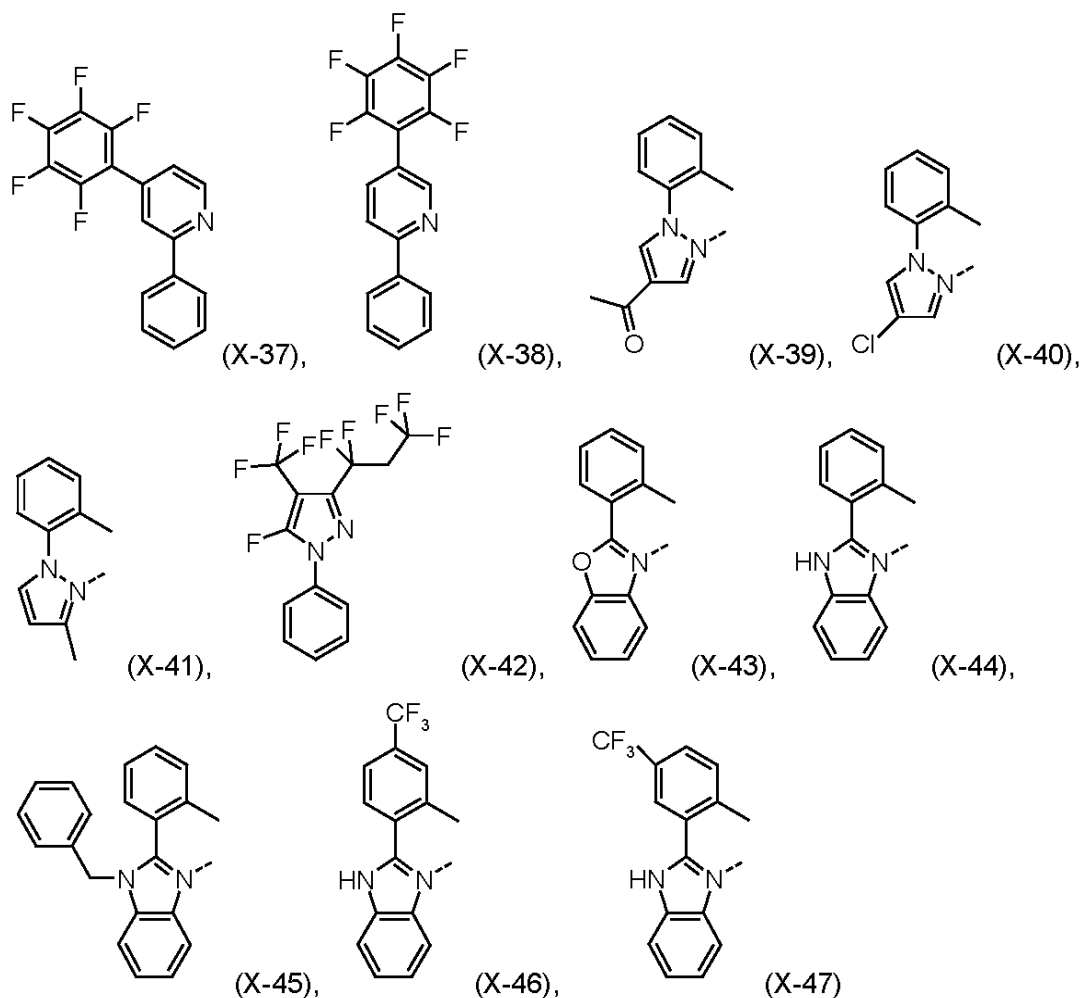
10



20



40



10

20

から選択される二座配位子である〕
 で示される化合物。

30

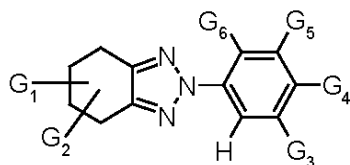
【請求項 2】

n が 1 である、請求項 1 記載の化合物。

【請求項 3】

下記式：

【化 29】

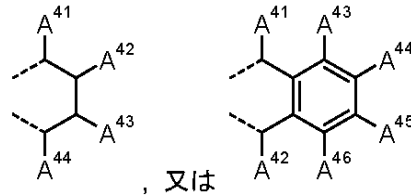


40

〔式中、

G_1 及び G_2 は、独立して、水素、CN、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルコキシ、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルチオ、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_2 \sim C_{10}$ ヘテロアリール、 $C_7 \sim C_{15}$ アリールアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールアミノであるか；あるいは
 近接原子と結合している G_1 及び G_2 は、一緒になって、下記式：

【化 3 0】



の基であり、

ここで、 A^{41} 、 A^{42} 、 A^{43} 、 A^{44} 、 A^{45} 及び A^{46} は、互いに独立して、H、ハロゲン、CN、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールであるか；あるいは

同じ炭素原子に結合している G_1 及び G_2 は、一緒になって、 $=O$ 又は $=NR^{25}$ 又は $=N-OR^{25}$ 又は $=N-OH$ であり；ここで、 R^{25} は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又はシクロヘキシルであり；

G_3 、 G_4 、 G_5 及び G_6 は、独立して、水素、 $C_4 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ ペルフルオロアルキル、フルオロから選択され； G_3 、 G_4 、 G_5 及び G_6 のうちの少なくとも1つは、水素と異なっている]

で示される化合物。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 記載の化合物を含む発光層を含む、有機電子デバイス。

【請求項 5】

ポリビニル - カルバゾール、 N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス(3 - メチルフェニル) - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン(TPD)、1, 1 - ビス[(ジ - 4 - トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)、 N, N' - ビス(4 - メチルフェニル) - N, N' - ビス(4 - エチルフェニル) - [1, 1' - (3, 3' - ジメチル)ピフェニル]4, 4' - ジアミン(ETPD)、テトラキス - (3 - メチルフェニル) - N, N, N', N' - 2, 5 - フェレンジアミン(PDA)、 α - フェニル - 4 - N, N - ジフェニルアミノスチレン(TPS)、 p - (ジエチルアミノ)ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン(DEH)、トリフェニルアミン(TPA)、ビス[4 - (N, N - ジエチルアミノ) - 2 - メチルフェニル](4 - メチルフェニル)メタン(MPMP)、1 - フェニル - 3 - [p - (ジエチルアミノ)スチリル] - 5 - [p - (ジエチルアミノ)フェニル]ピラゾリン(PPR又はDEASP)、1, 2 - トランス - ビス(9H - カルバゾール - 9 - イル)シクロブタン(DCZB)、 N, N, N', N' - テトラキス(4 - メチルフェニル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン(TTB)、ポルフィリン化合物、及びこれらの組み合わせから選択される正孔輸送層を更に含む、請求項 4 記載のデバイス。

【請求項 6】

電子デバイスにおける、酸素感受性インジケータとしての、又はバイオアッセイにおけるリン光性インジケータとしての、請求項 1 又は 2 記載の化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トリアゾールとのエレクトロルミネセンス金属錯体、それらを調製するための新たな中間体、金属錯体を含む電子デバイス、及び電子デバイス、特に有機発光ダイオード(OLED)における、酸素感受性インジケータとしての、バイオアッセイでのリン光性インジケータとしての又は触媒としてのそれらの使用に関する。

【0002】

ディスプレイを形成する発光ダイオードのような発光する有機電子デバイスは、多くの異なる種類の電子装置に存在する。そのような全てのデバイスにおいて、有機活性層が 2

10

20

30

40

50

つの電気接触層の間に挟まれている。少なくとも1つの電気接触層は、光が電気接触層を通過できるように光透過性である。有機活性層は、電気接触層の全体への電気の適用によって、光透過性電気接触層を通して発光する。

【0003】

発光ダイオードにおける活性成分として有機エレクトロルミネセンス化合物を使用することは、よく知られている。アントラセン、チアジアゾール誘導体及びクマリン誘導体のような単純な有機分子は、エレクトロルミネセンスを示すことが知られている。半導電性共役ポリマーも、例えばUS - B - 5, 247, 190、US - B - 5, 408, 109及びEP - A - 443 861で開示されているように、エレクトロルミネセンス成分として使用されている。8 - ヒドロキシキノレートと三価金属イオン、特にアルミニウムとの錯体が、例えばUS - A - 5, 552, 678で開示されているように、エレクトロルミネセンス成分として広く使用されてきた。

【0004】

Burrows及びThompsonは、ファク - トリス (2 - フェニルピリジン) イリジウムが有機発光デバイスにおける活性成分として使用できることを報告した (Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4.)。その性能は、イリジウム化合物がホスト導電性物質中に存在すると最大になる。Thompsonは、更に、活性層がファク - トリス [2 - (4', 5' - ジフルオロフェニル) ピリジン] - C', s u p . 2, N] イリジウム (III) でドーピングしたポリ (N - ビニルカルバゾール) であるデバイスを報告した (Polymer Preprints 2000, 41 (1), 770.)。

【0005】

J. A. C. Allison et al., J. Heterocyclic Chem. 12 (1975) 1275-1277は、パラジウムの2 - フェニル - 1, 2, 3 - トリアゾールクロロ錯体及び塩素化フェニル triazolin の合成における触媒としてのそれらの使用を開示する。

【0006】

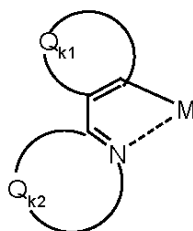
M. Nonoyama and C. Hayata, Transition Met. Chem. 3 (1978) 366-369は、2 - アリール - 4, 5 - ジメチル - 1, 2, 3 - トリアゾール [H (C - N)] と、パラジウム (II)、白金 (II)、ロジウム (II) 及びイリジウム (III) クロリドとのシクロメタル化を記載し、その結果、M = Pd又はPtでは [MCl (C - N)]₂ もたらし、M = Rh又はIrでは [MCl (C - N)]₂ 種をもたらし、これらの錯体は、ピリジン及びトリ - n - ブチルホスフィンのような単座配位子Lと反応して、MCl (C - N) L及びMCl (C - N)₂ L錯体を与える。

【0007】

US 20020055014は、リン光性化合物を含む発光デバイスに関する。好ましいリン光性化合物は、下記で示される式：

【0008】

【化32】



【0009】

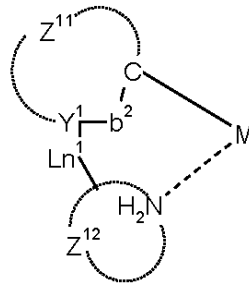
〔式中、Mは、遷移金属を表し；Q_{k1}は、5員又は6員芳香族環を形成するのに必要な原子群を表し；そしてQ_{k2}は、5員又は6員芳香族アゾール環を形成するのに必要な原子群を表す〕により表される部分構造を有する化合物を含む。Q_{k2}で完成した5員又は6員芳香族アゾール環は、トリアゾールを含んでもよいが、1, 2, 3 - トリアゾールは含まない。

【 0 0 1 0 】

US 2 0 0 1 0 0 1 9 7 8 2 は、下記式：

【 0 0 1 1 】

【 化 3 3 】



10

【 0 0 1 2 】

〔式中、 Z^{11} 及び Z^{12} は、それぞれ、炭素原子と窒素原子のうちの少なくとも 1 つを持つ 5 員又は 6 員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、前記環は、場合により、置換基を有するか又は他の環と縮合環を形成し； Ln^1 は、二価基を表し； Y^1 は、窒素原子又は炭素原子を表し；そして b^2 は、単結合又は二重結合を表す〕により表される部分構造を有する化合物を含む発光物質を開示する。そのうち、 Z^{11} 及び Z^{12} で形成される 5 員又は 6 員環の好ましい例は、1, 2, 3 - トリアゾール環及び 1, 2, 4 - トリアゾール環である。二価基 Ln^1 は、単結合を含まない。

20

【 0 0 1 3 】

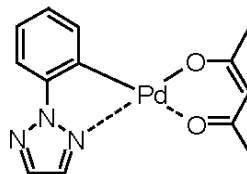
ベンゾイミダゾール系配位子を含有するリン光性ビス - シクロメタル化イリジウム錯体は、W.-S. Huang et al. in Chem. Mater. 16 (2004) 2480-2488により記載されている。

【 0 0 1 4 】

以下のシクロパラジウム化金属錯体の 1H 及び ^{13}C NMR が、P. J. Steel, G. B. Caygill, Journal of Organometallic Chemistry 327 (1987) 101-114に記載されている：

【 0 0 1 5 】

【 化 3 4 】



30

【 0 0 1 6 】

しかし、改善された効率を有するエレクトロルミネセンス化合物が引き続き要望されている。

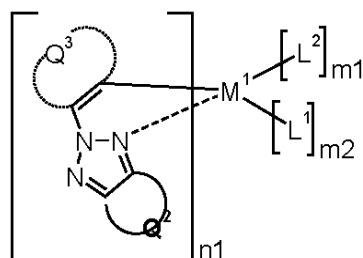
【 0 0 1 7 】

したがって、本発明は、式 (I)：

40

【 0 0 1 8 】

【 化 3 5 】



(I)

50

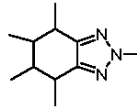
この部分の空原子価 (open valence) は、その置換に限定されない共有結合を表すことが理解される。本発明によると、金属錯体は、少なくとも 1 つの上記のトリアゾール配位子を含み、すなわち 2 つ又は 3 つ又はそれ以上を含んでもよい。したがって、上記の式における開放線は、それぞれ、同じ配位子 (置換基を含む) の別の部分又は更なる水素原子への結合の位置を示す。

【 0 0 2 6 】

例えば下記：

【 0 0 2 7 】

【 化 3 8 】



10

【 0 0 2 8 】

には、とりわけ、

4 - フェニルアミノ - 6 , 6 - ジメチル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロ - ベンゾトリアゾール - 2 - イル、

4 - オキソ - 6 , 6 - ジメチル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロ - ベンゾトリアゾール - 2 - イル、

4 - ヒドロキシイミノ - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロ - ベンゾトリアゾール - 2 - イル、 20

5 - フルオロ - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロ - ベンゾトリアゾール - 2 - イル、

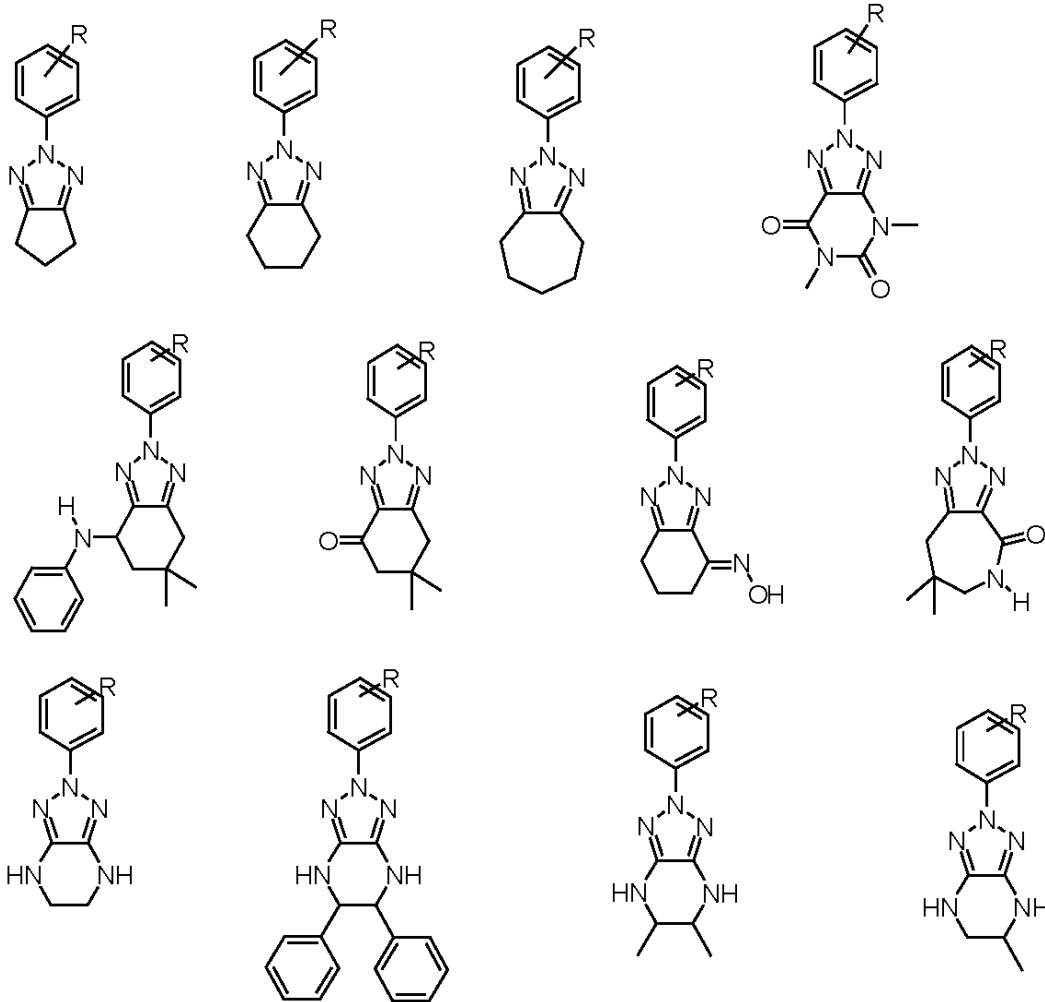
5 - フルオロメチル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロ - ベンゾトリアゾール - 2 - イル
が含まれる。

【 0 0 2 9 】

適切なトリアゾール配位子の幾つかの例には、下記式：

【 0 0 3 0 】

【化 3 9】



10

20

【0031】

〔式中、Rは、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、ヒドロキシル基、メルカプト基、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ アルキルチオ、ハロゲン、ハロ- $C_1 \sim C_8$ アルキル、シアノ基、アルデヒド基、ケトン基、カルボキシル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基又シリル基から選択される〕

で示されるものが挙げられる。

【0032】

適切なトリアゾール配位子は、例えば、それらの不飽和前駆体（不飽和環 Q^1 を含有する下記の式を参照すること）の水素化、続いて当該技術で既知の方法により調製することができる。トリアゾロピペラジンのような複素環誘導体の調製は、例えば、Sato et al., J. Organic Chemistry 1978, 43, 341に記載されているか、又はこれに記載されている

30

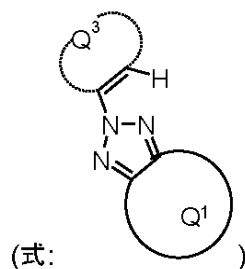
40

【0033】

環 Q^1 を含有する本発明のトリアゾール配位子

【0034】

【化 4 0】



【 0 0 3 5】

10

〔式中、 Q^1 は、不飽和（すなわち、例えばベンゾトリアゾールの場合のように、環系において最大限の数のエチレン性二重結合を含有する）であることを除いて本発明の配位子の Q^2 に対応する〕は、多くの場合に既知であるか、又は既知の方法に従って製造することができる（例えば、WO 03 / 105538、WO 05 / 054212、並びにこれらに引用されている参考文献を参照すること）。

【 0 0 3 6】

炭素原子を介して非芳香族環に縮環しており、かつ本発明の範囲内においてトリアゾール配位子として有用なトリアゾールを調製する幾つかの更なる手順が、WO 05 / 093007 及び Abdel Hamid et al., Egypt. Organic Preparations and Procedures International (1993), 25(5), 569-75 (CAN 120:217442) に記載されている。

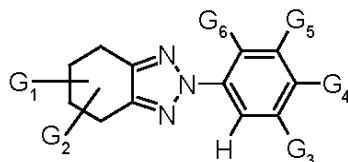
20

【 0 0 3 7】

本発明の範囲内において有用なトリアゾール配位子の幾つかは、新規化合物である。したがって本発明は、また、下記式：

【 0 0 3 8】

【化 4 1】



30

【 0 0 3 9】

〔式中、

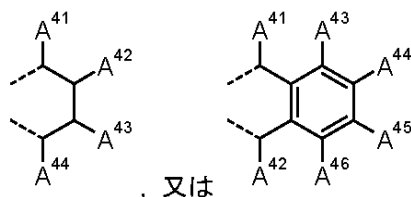
G_1 及び G_2 は、独立して、水素、CN、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ ハロアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルコキシ、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルチオ、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_2 \sim C_{10}$ ヘテロアリール、 $C_7 \sim C_{15}$ アリールアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールアミノであるか；あるいは

近接原子と結合している G_1 及び G_2 は、一緒になって、下記式：

【 0 0 4 0】

【化 4 2】

40



【 0 0 4 1】

の基であり、

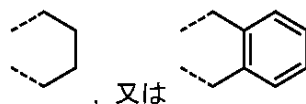
ここで、 A^{41} 、 A^{42} 、 A^{43} 、 A^{44} 、 A^{45} 、 A^{46} 及び A^{47} は、互いに独立して、H、ハロゲン、CN、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ ハロアルキル、 $C_1 \sim$

50

C₁₋₂ アルコキシ、C₁₋₂ アルキルチオ、C₆₋₁₂ アリール；特に下記：

【0042】

【化43】



【0043】

であるか；あるいは

同じ炭素原子に結合している G₁ 及び G₂ は、一緒になって、= O 又は = N R^{2.5} 又は = N - O R^{2.5} 又は = N - O H であり；ここで、R^{2.5} は、C₁₋₁₂ アルキル又はシクロヘキシルであり；

10

G₃、G₄、G₅ 及び G₆ は、独立して、水素、C₄₋₁₈ アルキル、C₁₋₈ ペルフルオロアルキル、フルオロから選択され；

G₃、G₄、G₅ 及び G₆ のうちの少なくとも1つは、水素と異なっており；

特に、G₃、G₄、G₅ 及び G₆ のうちの1つは、C F₃ 又は F であり、その他は水素又は F である]

で示される化合物に関する。

【0044】

下記：

20

【0045】

【化44】



【0046】

の特定の例は、Y¹、Y² 及び Y³ の定義について下記に提示されている。

【0047】

用語「配位子」とは、金属イオンの配位領域に結合している、分子、イオン又は原子を意味することが意図される。用語「錯体」とは、名詞として使用される場合、少なくとも1つの金属イオン及び少なくとも1つの配位子を有する化合物を意味することが意図される。用語「基」とは、有機化合物中の置換基又は錯体中の配位子のような、化合物の一部を意味することが意図される。用語「面」とは、3個の「a」基が全て隣接している、すなわち八面体の1つの三角面の角にある、八面体の形状を有する錯体 M a₃ b₃ の1つの異性体を意味することが意図される。用語「子午線」とは、3個の「a」基が、2個が互いにトランスになるように3か所を占めている、すなわち、3個の「a」基が、子午線を思わせることができる、配位領域を横切る弧を形成する共平面上の3か所に位置する、八面体の形状を有する錯体 M a₃ b₃ の1つの異性体を意味することが意図される。語句「隣接する」とは、デバイスの層について使用される場合、1つの層が別の層のすぐ隣にあることを必ずしも意味しない。用語「光活性」とは、エレクトロルミネセンス及び/又は感光性を示すあらゆる物質を意味する。

30

40

【0048】

金属は、一般に、40を超える原子量の金属 M¹ である。

好ましくは、金属 M¹ は、Fe、Ru、Ni、Co、Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Ag 及び Au からなる群より選択される。

【0049】

より好ましくは、金属は、Ir、Rh 及び Re、並びに Pt 及び Pd から選択され、ここで Ir が最も好ましい。

50

【 0 0 5 0 】

配位子は、好ましくはモノアニオン性二座配位子である。一般に、これらの配位子は、配位原子としてN、O、P又はSを有し、イリジウムに配位する場合、5員又は6員環を形成する。適切な配位基には、アミノ、イミノ、アミド、アルコキシド、カルボキシレート、ホスフィノ、チオレートなどが含まれる。これらの配位子に適切な親化合物の例には、 α,β -ジカルボニル (α,β -エノレート配位子) 及びそれらのN及びS類似体；アミノカルボン酸 (アミノカルボキシレート配位子)；ピリジンカルボン酸 (イミノカルボキシレート配位子)；サリチル酸誘導体 (サリチレート配位子)；ヒドロキシキノリン (ヒドロキシキノリネート配位子) 及びそれらのS類似体；並びにジアリールホスフィノアルカノール (ジアリールホスフィノアルコキシド配位子) が挙げられる。

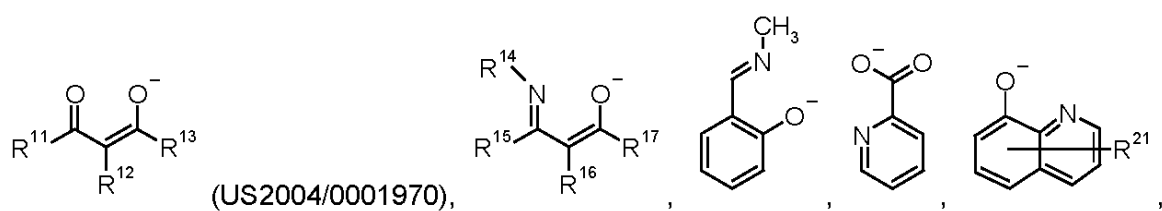
10

【 0 0 5 1 】

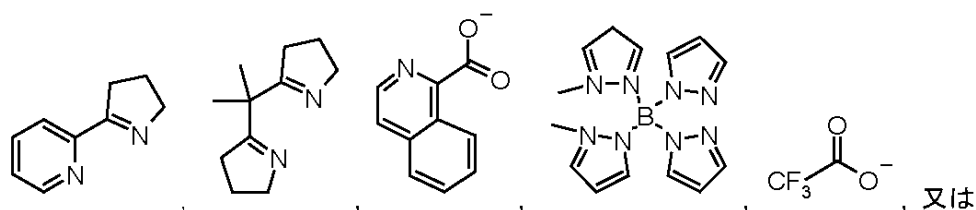
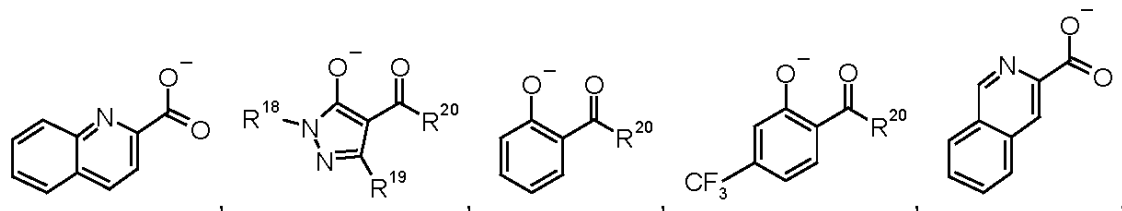
二座配位子 L^1 又は L^1 の例は下記：

【 0 0 5 2 】

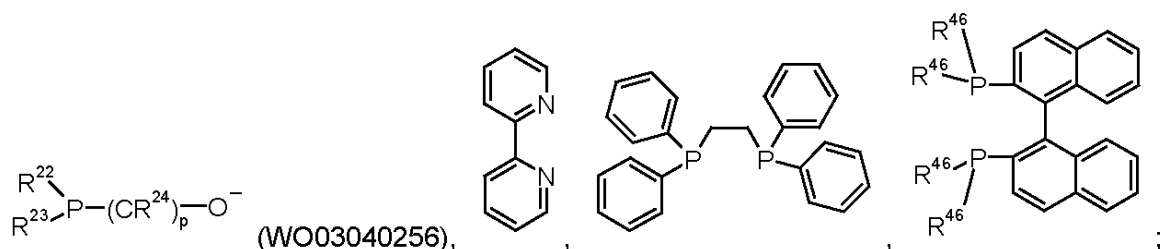
【 化 4 5 】



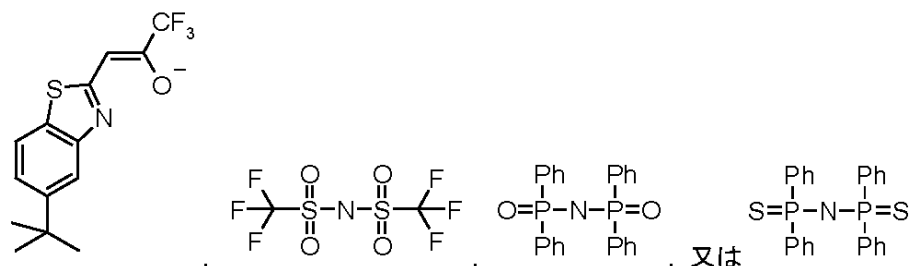
20



30



40



【 0 0 5 3 】

であり、

ここで

R^1 及び $R^{1'}$ は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリ

50

ール、 $C_2 \sim C_{10}$ ヘテロアリール又は $C_1 \sim C_8$ ペルフルオロアルキルであり、

R^{12} 及び R^{16} は、互いに独立して、水素又は $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、

R^{13} 及び R^{17} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_2 \sim C_{10}$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_8$ ペルフルオロアルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシであり、

R^{14} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール又は $C_7 \sim C_{11}$ アラルキルであり、

R^{18} は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールであり、

R^{19} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、

R^{20} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_6 \sim C_{10}$ アリールであり、

R^{21} は、水素、部分的に若しくは完全にフッ素化されていてもよい、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシであり、

R^{22} 及び R^{23} は、互いに独立して、 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 又は $C_6(H+F)_5$ であり、 R^{24} は、それぞれの場合に同一又は異なっていることができ、 H 又は $C_n(H+F)_{2n+1}$ から選択され、

p は、2 又は 3 であり、そして

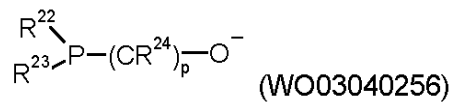
R^{46} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキルで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリールである。

【0054】

適切なホスフィノアルコキシド配位子：

【0055】

【化46】



【0056】

の例が、下記に提示されている：

3 - (ジフェニルホスフィノ) - 1 - オキシプロパン [dppO]、

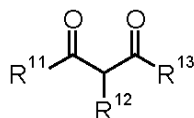
1, 1 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - (ジフェニルホスフィノ) - エトキシド [tfdmpeO]。 30

【0057】

配位子 L が誘導される特に適切な化合物 HL：

【0058】

【化47】



【0059】

の例には、下記：

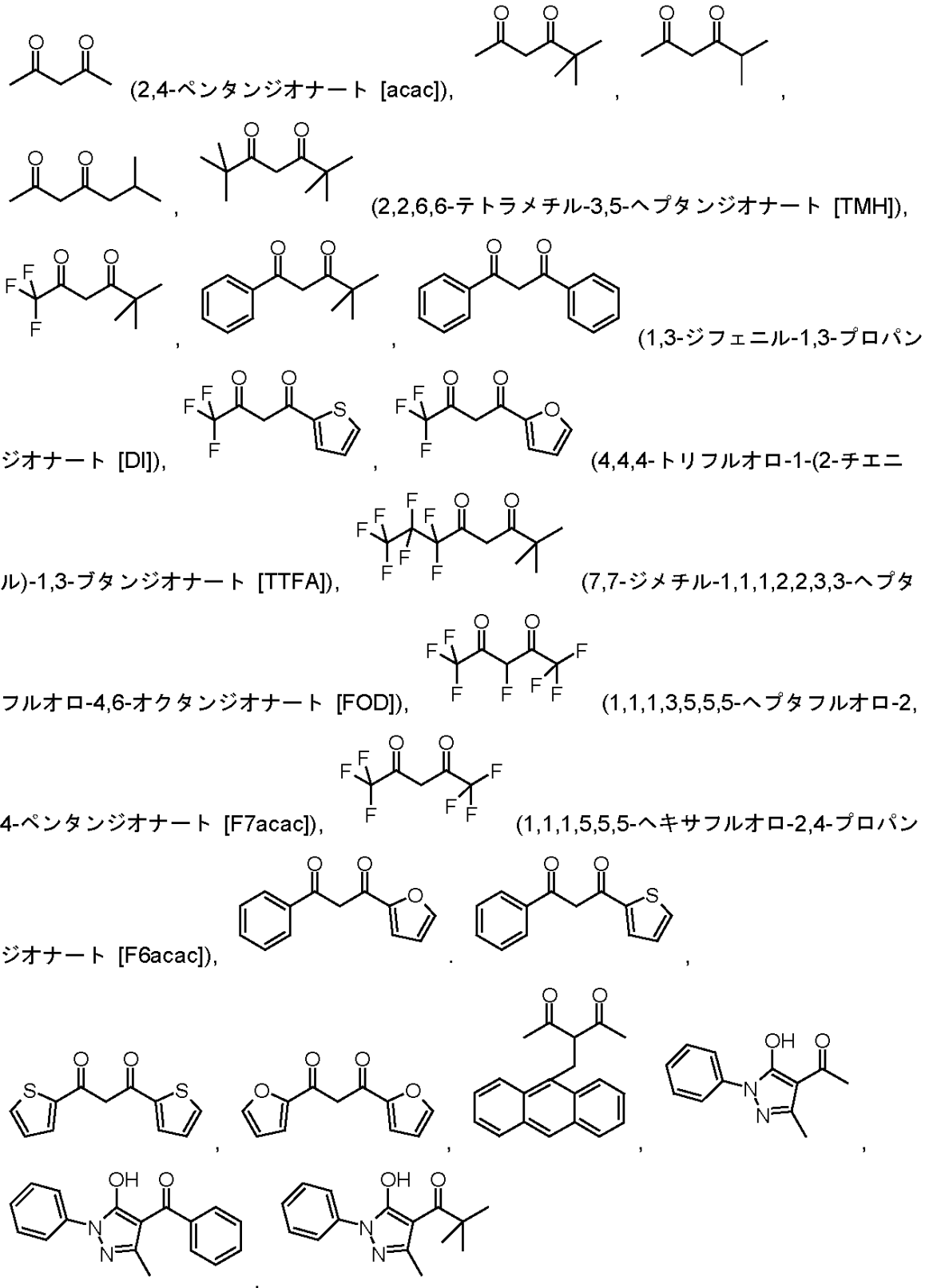
【0060】

10

20

40

【化 4 8】



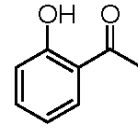
10

20

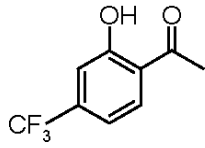
30

40

(1-フェニル-3-メチル-4-*i*-ブチリル-ピラゾリノナート [FMBP]),



, 及び



【 0 0 6 1 】

10

が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

ヒドロキシキノリン親化合物 H L は、部分的又は完全にフッ素化されていてもよいアルキル又はアルコキシ基のような基で置換されていることができる。一般に、これらの化合物は市販されている。適切なヒドロキシキノリネート配位子 L の例には、下記が挙げられる：

8 - ヒドロキシキノリネート [8 h q]、

2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリネート [M e - 8 h q]、

10 - ヒドロキシベンゾキノリネート [10 - h b q]。

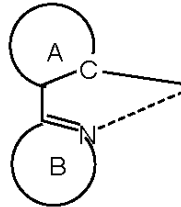
【 0 0 6 3 】

20

本発明の更なる実施態様において、二座配位子 L¹ 又は L' は、下記式：

【 0 0 6 4 】

【 化 4 9 】



30

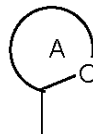
【 0 0 6 5 】

〔 式中、

環 A :

【 0 0 6 6 】

【 化 5 0 】



40

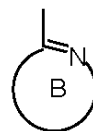
【 0 0 6 7 】

は、場合によりヘテロ原子を含有することができる、場合により置換されているアリール基を表し、

環 B :

【 0 0 6 8 】

【 化 5 1 】



50

【 0 0 6 9 】

は、場合により更なるヘテロ原子を含有することができる、場合により置換されている窒素含有アリール基を表すか、又は環 A は、環 A に結合している環 B と一緒に環を形成してもよい]

で示される配位子である。

【 0 0 7 0 】

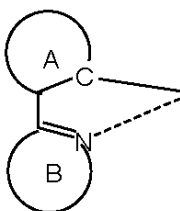
好ましい環 A には、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、フリル基、置換フリル機、ベンゾフリル基、置換ベンゾフリル基、チエニル基、置換チエニル基、ベンゾチエニル基、置換ベンゾチエニル基などが含まれる。置換フェニル基、置換ナフチル基、置換フリル基、置換ベンゾフリル基、置換チエニル基、及び置換ベンゾチエニル基の置換基には、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{24}$ アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、 $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルチオ基、シアノ基、 $C_2 \sim C_{24}$ アシル基、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキレンジオキシ基など、例えば $C_1 \sim C_{24}$ ハロアルキルが含まれる。

【 0 0 7 1 】

前記の実施態様において、二座配位子：

【 0 0 7 2 】

【 化 5 2 】

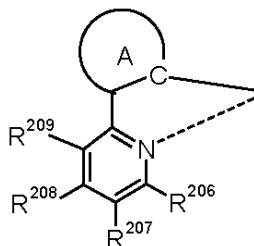


【 0 0 7 3 】

は、好ましくは、下記式：

【 0 0 7 4 】

【 化 5 3 】



【 0 0 7 5 】

〔式中、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 及び R^{209} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルキニル、アリール、ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルチオ、シアノ、アシル、アルキルオキシカルボニル、ニトロ基又はハロゲン原子であり；環 A は、場合により置換されているアリール若しくはヘテロアリール基を表すか；又は環 A は、環 A に結合しているピリジル基と一緒に環を形成してもよく； R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 及び R^{209} により表されているアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシル基及びアルキルオキシカルボニル基は、置換されていてもよい〕

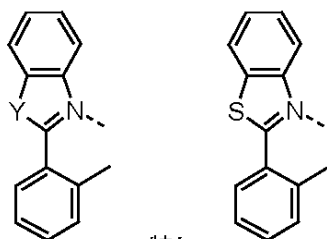
で示される基である。

【 0 0 7 6 】

二座配位子 L^1 、 L' 又は L'' の好ましい種類の例は、下記式：

【0077】

【化54】



，特に

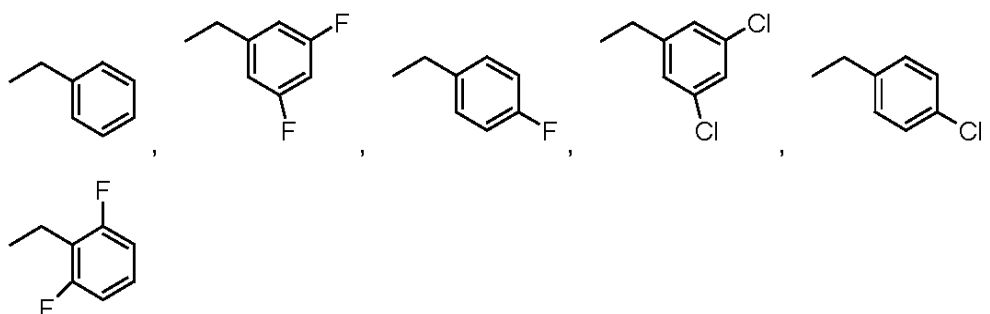
10

【0078】

〔式中、Yは、S、O、 NR^{200} であり、ここで NR^{200} は、水素、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、場合により置換されている $C_6 \sim C_{10}$ アリール、特にフェニル、 $-(CH_2)_r-Ar$ （ここで、Arは、場合により置換されている $C_6 \sim C_{10}$ アリール、特に下記：

【0079】

【化55】



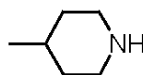
20

【0080】

である）、基 $-(CH_2)_{r'}X^{20}$ （ここで、 r' は、1～5の整数であり、 X^{20} は、ハロゲン、特にF若しくはCl；ヒドロキシ、シアノ、 $-O-C_1 \sim C_4$ アルキル、ジ（ $C_1 \sim C_4$ アルキル）アミノ、アミノ又はシアノである）；基 $-(CH_2)_rOC(O)(CH_2)_{r''}CH_3$ （ここで、rは、1又は2であり、そして r'' は、0又は1である）；下記：

【0081】

【化56】



【0082】

$-NH-Ph$ 、 $-C(O)CH_3$ 、 $-CH_2-O-(CH_2)_2-Si(CH_3)_3$ 、又は下記：

【0083】

【化57】



【0084】

である〕で示される化合物である。

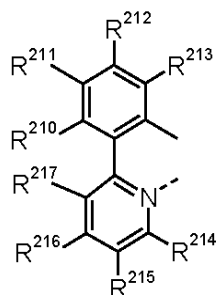
【0085】

二座配位子 L^1 、 L' 又は L'' の別の好ましい種類は、下記式：

50

【 0 0 8 6 】

【 化 5 8 】



10

【 0 0 8 7 】

〔式中、 R^{214} は、水素、ハロゲン、特にF若しくはCl；ニトロ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、又は場合により置換されている $C_6 \sim C_{10}$ アリール、特にフェニルであり、

R^{215} は、水素、ハロゲン、特にF若しくはCl； $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキル、場合により置換されている $C_6 \sim C_{10}$ アリール、特にフェニル、又は場合により置換されている $C_6 \sim C_{10}$ ペルフルオロアリール、特に C_6F_5 であり、

R^{216} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキル、場合により置換されている $C_6 \sim C_{10}$ アリール、特にフェニル、又は場合により置換されている $C_6 \sim C_{10}$ ペルフルオロアリール、特に C_6F_5 であり、

20

R^{217} は、水素、ハロゲン、特にF若しくはCl；ニトロ、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、又は場合により置換されている $C_6 \sim C_{10}$ アリール、特にフェニルであり、

R^{218} は水素であり、

R^{219} は、水素、ハロゲン、特にF若しくはCl；ニトロ、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、 $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキル、 $-O-C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキル、トリ($C_1 \sim C_4$ アルキル)シラニル、特にトリ(メチル)シラニル、場合により置換されている $C_6 \sim C_{10}$ アリール、特にフェニル、又は場合により置換されている $C_6 \sim C_{10}$ ペルフルオロアリール、特に C_6F_5 であり、

30

R^{220} は、水素、ハロゲン、特にF若しくはCl；ニトロ、ヒドロキシ、メルカプト、アミノ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、 $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $-O-C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキル、 $-S-C_1 \sim C_4$ アルキル、基 $-(CH_2)_rX^{20}$ (ここで、 r は、1又は2であり、 X^{20} は、ハロゲン、特にF又はCl；ヒドロキシ、シアノ、 $-O-C_1 \sim C_4$ アルキル、ジ($C_1 \sim C_4$ アルキル)アミノ、 $-CO_2X^{21}$ であり、ここで X^{21} は、H又は $C_1 \sim C_4$ アルキルである)； $-CH=CHCO_2X^{22}$ (ここで X^{22} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルである)； $-CH(O)$ 、 $-SO_2X^{23}$ 、 $-SOX^{23}$ 、 $-NC(O)X^{23}$ 、 $-NSO_2X^{23}$ 、 $-NHX^{23}$ 、 $-N(X^{23})_2$ (ここで X^{23} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルである)；トリ($C_1 \sim C_4$ アルキル)シロキサニル、場合により置換されている $-O-C_6 \sim C_{10}$ アリール、特にフェノキシ、シクロヘキシル、場合により置換されている $C_6 \sim C_{10}$ アリール、特にフェニル、又は場合により置換されている $C_6 \sim C_{10}$ ペルフルオロアリール、特に C_6F_5 であり、そして

40

R^{221} は、水素、ニトロ、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、 $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキル、 $-O-C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキル、トリ($C_1 \sim C_4$ アルキル)シラニル、又は場合により置換されている $C_6 \sim C_{10}$ アリール、特にフェニルである〕

で示される化合物である。

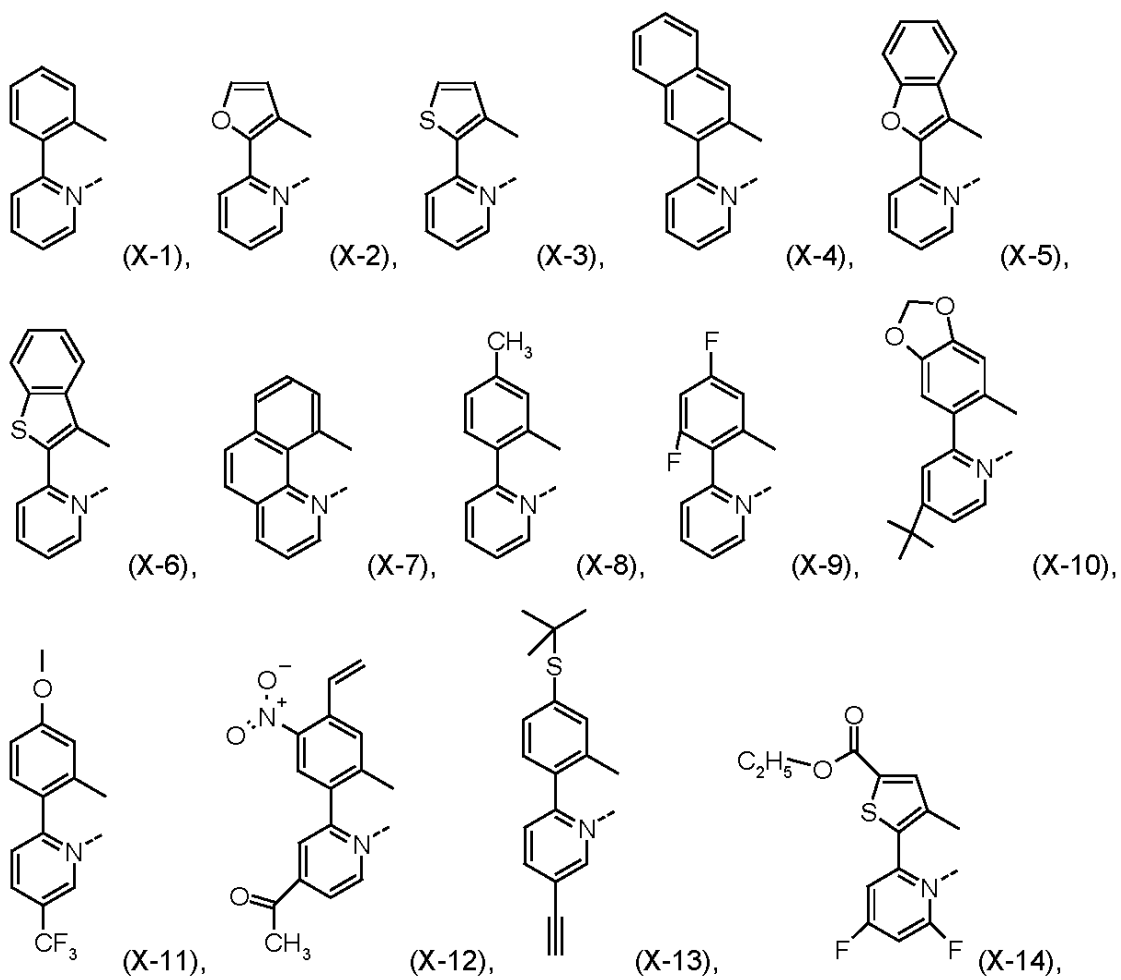
【 0 0 8 8 】

二座配位子 L^1 、 L' 又は L'' の特定の例は、以下の化合物($X1$)～($X47$)：

50

【 0 0 8 9 】

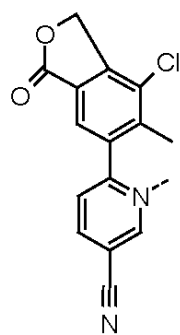
【 化 5 9 】



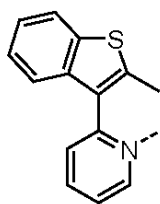
10

20

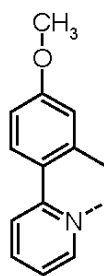
30



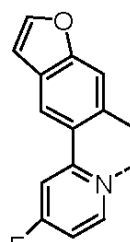
(X-15),



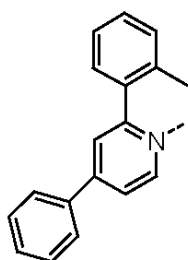
(X-16),



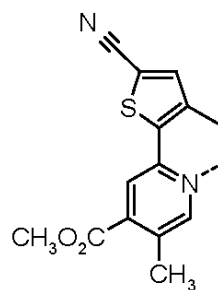
(X-17),



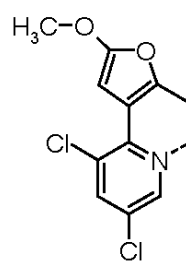
(X-18),



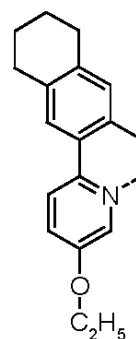
(X-19),



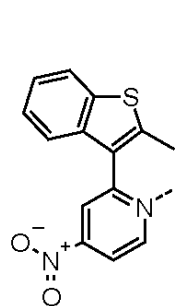
(X-20),



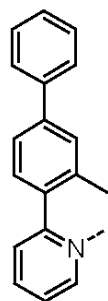
(X-21),



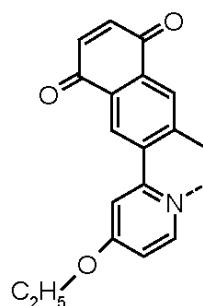
(X-22),



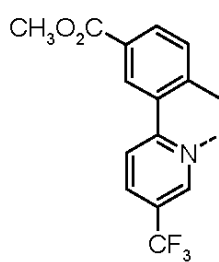
(X-23),



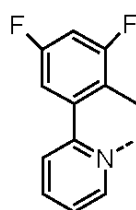
(X-24),



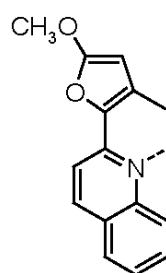
(X-25),



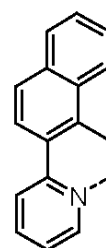
(X-26),



(X-27),



(X-28), 又は

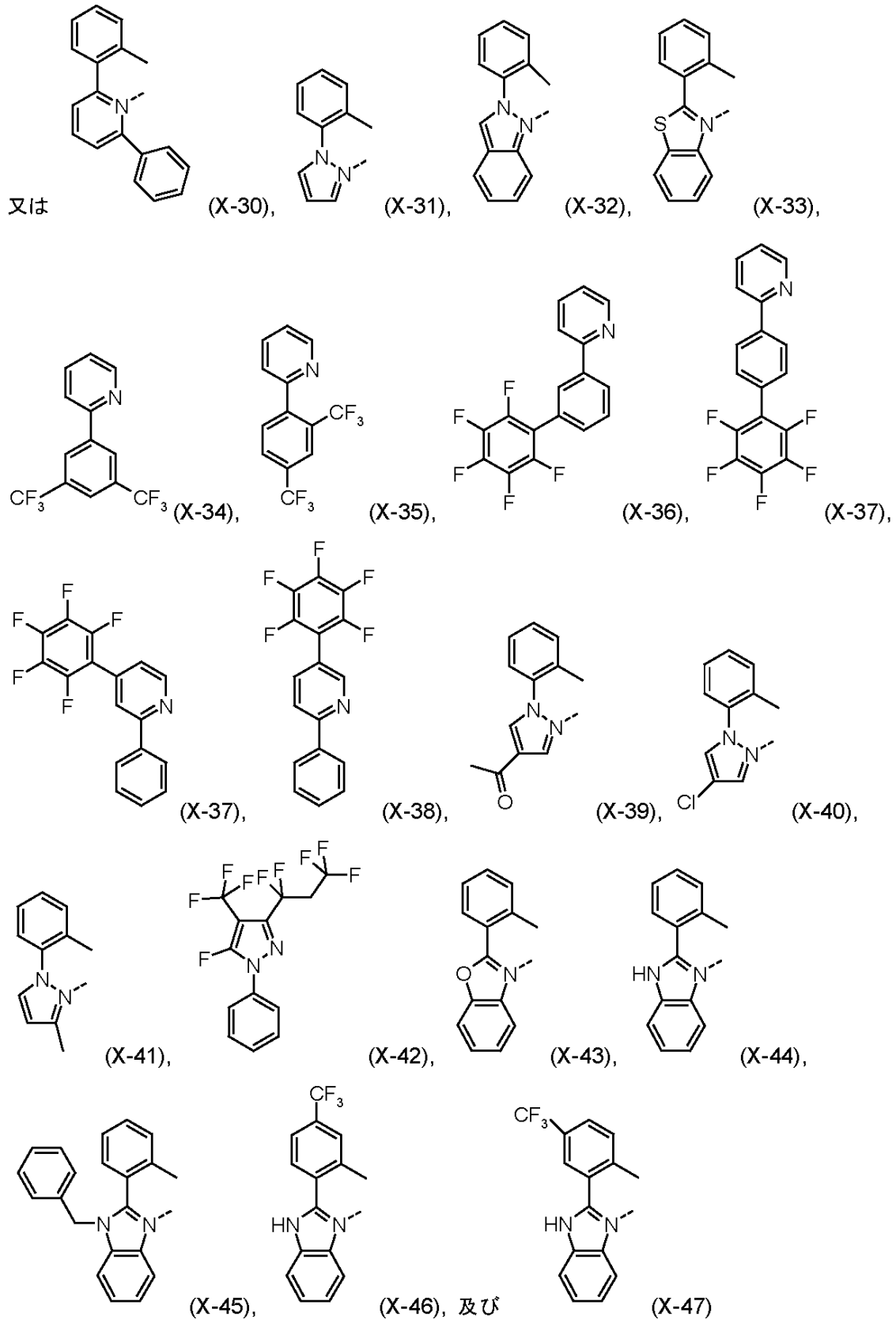


(X-29),

10

20

30



10

20

30

40

【 0 0 9 0 】

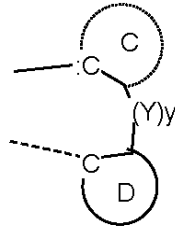
である。

【 0 0 9 1 】

二座配位子 L^1 、 L^1 の別の好ましい種類は、下記式：

【 0 0 9 2 】

【化 6 0】



【 0 0 9 3】

〔式中、

基 C :

【 0 0 9 4】

【化 6 1】



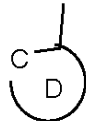
【 0 0 9 5】

は、場合によりヘテロ原子を含有することができる、非環式カルベン又は環状カルベン（環 C）を表し、

環 D :

【 0 0 9 6】

【化 6 2】



【 0 0 9 7】

は、場合によりヘテロ原子を含有することができる、場合により置換されているアリール基を表し、

Y は、 $-C(=O)-$ 又は $-C(X^1)_2-$ であり、ここで X^1 は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、特に水素であり、そして

y は、0 又は 1、特に 0 である

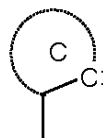
で示されるものである。

【 0 0 9 8】

下記の基 :

【 0 0 9 9】

【化 6 3】



【 0 1 0 0】

が、非環式の求核カルベンを表す場合、好ましくは、以下の式 :

【 0 1 0 1】

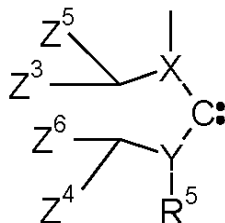
10

20

30

40

【化 6 4】



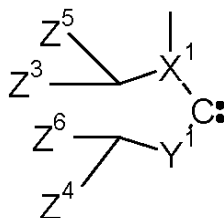
【 0 1 0 2】

〔式中、 $X = Y = N$ 、 B 又は P である〕；

10

【 0 1 0 3】

【化 6 5】



【 0 1 0 4】

20

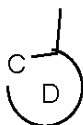
〔式中、 X^1 は、 N 又は P であり、 Y^1 は、 S 又は O ； $>SiX^2X^3$ 又は $>CZ^5Z^3$ であり、ここで X^2 及び X^3 は、互いに独立して $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、そして R^5 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及び Z^6 は、下記で定義されているとおりである〕
で示される基である。

【 0 1 0 5】

y は、0 又は 1、特に 0 である。環 D：

【 0 1 0 6】

【化 6 6】



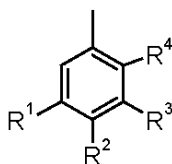
30

【 0 1 0 7】

は、好ましくは、下記式：

【 0 1 0 8】

【化 6 7】



40

【 0 1 0 9】

〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、置換基であり、一緒になって環を形成することができる〕で示される基である。

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、互いに独立して、水素、ハロゲン、特に F 若しくは Cl ；ニトロ、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキル又は $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 $-S-C_1 \sim C_4$ アルキル、 $-O-C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキル、 $-SO_2X^{22}$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CO_2X^{22}$ （ここで X^{22} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキルである）； $C_6H_4CF_3$ 、シクロヘキシル、場合により置換されている $C_6 \sim C_{10}$ アリール、特にフェニル、場合により置換されている $-O-CH_2-C_6 \sim C_{10}$ アリール、特

50

にベンゾイルオキシ、又は場合により置換されている - O - C₆ ~ C₁₀ アリール、特にフェノキシであり；

R¹ は、好ましくは、水素、ハロゲン、特に F 若しくは Cl；ニトロ、シアノ、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₄ ペルフルオロアルキル、又は C₁ ~ C₄ アルコキシである。

R² は、好ましくは、水素、ニトロ、シアノ、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₄ ペルフルオロアルキル、C₁ ~ C₄ アルコキシ、- S - C₁ ~ C₄ アルキル、- O - C₁ ~ C₄ ペルフルオロアルキル、- SO₂ X^{2 2}、- CO₂ X^{2 2}（ここで X^{2 2} は、C₁ ~ C₄ アルキルである）；C₆H₄CF₃、又は場合により置換されている - O - C₆ ~ C₁₀ アリール、特にフェノキシである。

R³ は、好ましくは、水素、ニトロ、シアノ、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₄ ペルフルオロアルキル、C₁ ~ C₄ アルコキシ、- S - C₁ ~ C₄ アルキル又は - O - C₁ ~ C₄ ペルフルオロアルキルである。

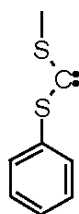
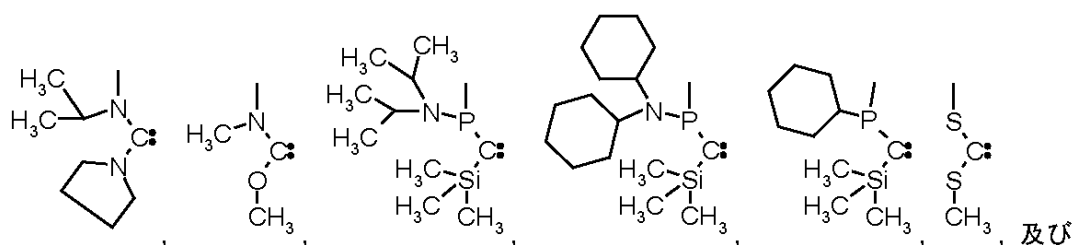
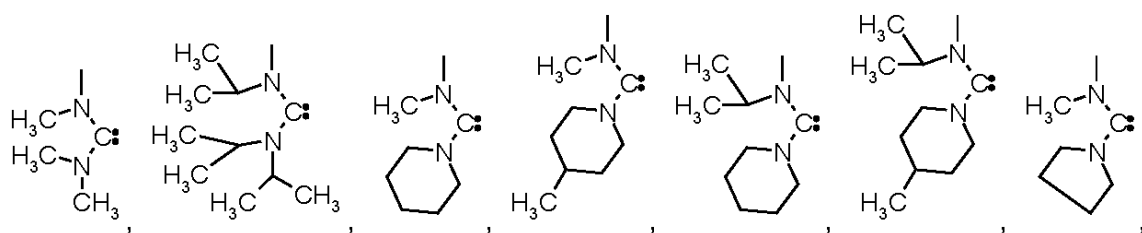
R⁴ は、好ましくは水素である。

【0110】

上記で指定された基の特定の可能性の例は、以下：

【0111】

【化68】



【0112】

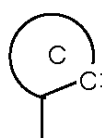
である。

【0113】

環状カルベン：

【0114】

【化69】



【0115】

(環C) が、非環式カルベンよりも好ましい。環Cの例は、以下：

【0116】

10

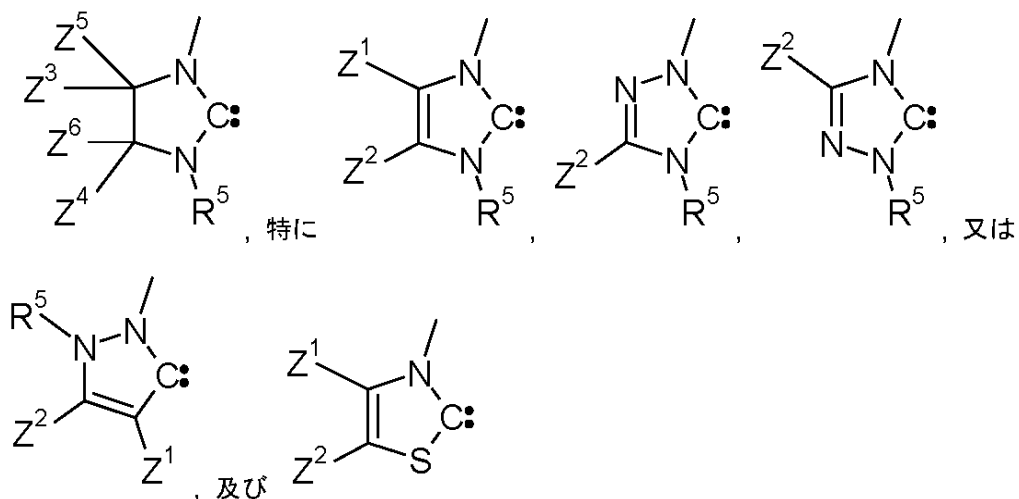
20

30

40

50

【化 7 0】



10

【 0 1 1 7】

であり、

ここで、

R^5 は、置換基、特に水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルキニル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルコキシカルボニル、アリール、 $C_1 \sim C_{24}$ カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{24}$ アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{24}$ アルキニルオキシか、又はアリールオキシであり、これは場合により $C_1 \sim C_8$ アルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシにより、又はハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで置換されていることができるフェニル基により置換されていることができ；そして

20

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及び Z^6 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルキニル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルコキシカルボニル、アリール、 $C_1 \sim C_{24}$ カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{24}$ アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{24}$ アルキニルオキシ又はアリールオキシからなる群より選択され、ここで Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 は、それぞれ、場合により $C_1 \sim C_8$ アルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシにより、又は場合によりハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで置換されていることができるフェニルにより置換されているか、あるいは

30

Z^1 及び Z^2 は、可能であれば、芳香族又は芳香族複素環を形成する、並びに / あるいは

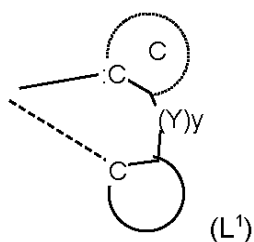
Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及び Z^6 は、可能であれば、アルキル又はヘテロアルキル環を形成する。

【 0 1 1 8】

前記の実施態様において、配位子：

【 0 1 1 9】

【化 7 1】



40

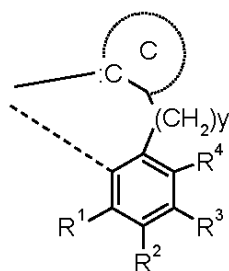
【 0 1 2 0】

は、好ましくは、下記式：

50

【 0 1 2 1 】

【 化 7 2 】



10

【 0 1 2 2 】

〔 式中、

R¹ ~ R⁴ は、置換基であり、一緒になって環を形成することができ、

y は、0 又は 1、特に 0 であり、

基 C :

【 0 1 2 3 】

【 化 7 3 】



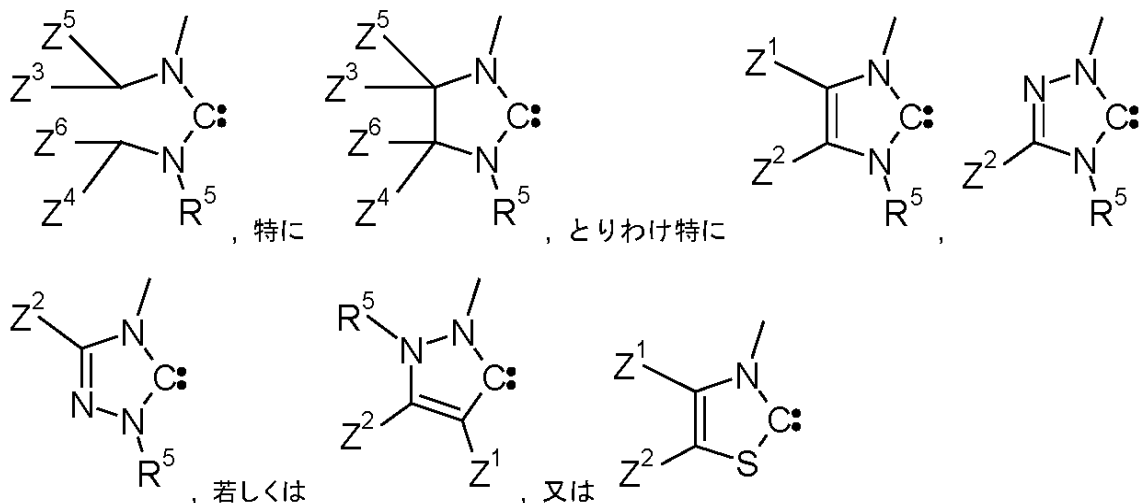
20

【 0 1 2 4 】

は、下記式 :

【 0 1 2 5 】

【 化 7 4 】



30

【 0 1 2 6 】

の基 (求核カルベン) であり、

ここで、

R⁵ は、置換基、特に水素、C₁ ~ C₂₄ アルキル、C₂ ~ C₂₄ アルケニル、C₂ ~ C₂₄ アルキニル、C₂ ~ C₂₄ アルコキシカルボニル、アリール、C₁ ~ C₂₄ カルボキシレート、C₁ ~ C₂₄ アルコキシ、C₂ ~ C₂₄ アルケニルオキシ、C₂ ~ C₂₄ アルキニルオキシか、又はアリールオキシであり、これは場合により C₁ ~ C₈ アルキル、ハロゲン、C₁ ~ C₈ アルコキシにより、又はハロゲン、C₁ ~ C₈ アルキル若しくは C₁ ~ C₈ アルコキシで置換されていることができるフェニル基により置換されていることができ ; そして

40

Z¹、Z²、Z³、Z⁴、Z⁵ 及び Z⁶ は、互いに独立して、水素、C₁ ~ C₂₄ アル

50

キル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルキニル、 $C_2 \sim C_{24}$ アルコキシカルボニル、アリール、 $C_1 \sim C_{24}$ カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{24}$ アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{24}$ アルキニルオキシ又はアリールオキシからなる群より選択され、ここで Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 は、それぞれ、場合により $C_1 \sim C_8$ アルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシにより、又は場合によりハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_8$ アルコキシで置換されていることができるフェニルにより置換されているか、あるいは

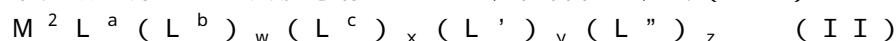
Z^1 及び Z^2 は、可能であれば、芳香族又は芳香族複素環を形成する、並びに / あるいは

Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及び Z^6 は、可能であれば、アルキル又はヘテロアルキル環を形成する]

で示される基である。

【0127】

本発明の好ましい実施態様において、化合物は、式 (II) :



[式中、

$w = 0$ 又は 1 であり、 $x = 0$ 又は 1 であり、 $y = 0$ 、 1 又は 2 であり、 $z = 0$ 又は 1 であり、

M^2 は、Pt、Pd、Rh、Re 又は Ir であり、

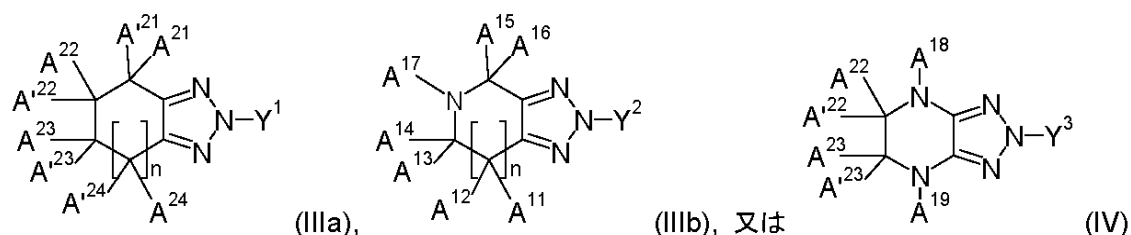
L' は、二座配位子又は単座配位子であるが、但し、 L' が単座配位子である場合、 $y + z = 2$ であり、 L' が二座配位子である場合、 $z = 0$ であり；

L'' は、単座配位子であり；そして

L^a 、 L^b 及び L^c は、互いに同一又は異なっており、 L^a 、 L^b 及び L^c は、それぞれ、下記の構造 (IIIa)、(IIIb) 又は (IV) :

【0128】

【化75】



【0129】

を有し、

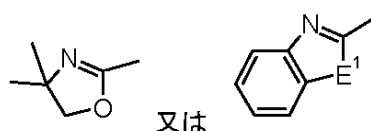
ここで、

n は、 0 、 1 又は 2 、特に 1 であり；

A^{12} 、 A^{14} 、 A^{16} 、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 及び A^{24} は、互いに独立して、水素、CN、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_{24}$ ペルフルオロアルキル、場合により G で置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 、若しくは $-COOR^{27}$ 、又は場合により G で置換されている $C_2 \sim C_{10}$ ヘテロアリール；又はそれぞれ場合により G で置換されている、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルコキシ、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルチオ；特に下記式：

【0130】

【化76】



10

20

30

40

50

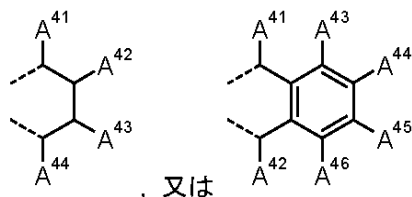
【0131】

の基であるか；あるいは

近接原子と結合している2つの隣接基 A^{12} 、 A^{14} ；又は A^{14} 、 A^{17} ；又は A^{17} 、 A^{16} ；又は A^{21} 、 A^{22} ；又は A^{22} 、 A^{23} ；又は A^{23} 、 A^{24} ；又は A^{18} 、 A^{22} ；又は A^{23} 、 A^{19} は、一緒になって、下記式：

【0132】

【化77】



10

【0133】

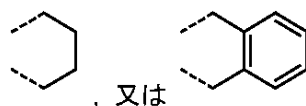
基であり、

ここで、 A^{41} 、 A^{42} 、 A^{43} 、 A^{44} 、 A^{45} 、 A^{46} 及び A^{47} は、互いに独立して、H、ハロゲン、CN、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{24}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルチオ、場合によりG、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 若しくは $-COOR^{27}$ で置換されていてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール、又は $C_2 \sim C_{10}$ ヘテロアリール；特に下記：

20

【0134】

【化78】



【0135】

の基であり；

一方、 A^{11} 、 A^{13} 、 A^{15} 、 A'^{21} 、 A'^{22} 、 A'^{23} 及び A'^{24} は、それぞれ独立して、水素又は $C_1 \sim C_{24}$ アルキルであるか；あるいは

30

同じ炭素原子に結合している2つの隣接基 A^{11} 、 A^{12} ； A^{13} 、 A^{14} ； A^{15} 、 A^{16} ； A'^{21} 、 A'^{22} ； A'^{23} 、 A'^{24} ； A^{21} 、 A^{22} ； A^{23} 、 A^{24} は、一緒になって、 $=O$ 又は $=NR^{25}$ 又は $=N-OR^{25}$ 又は $=N-OH$ であり；

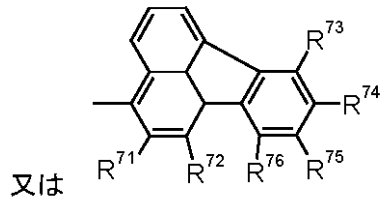
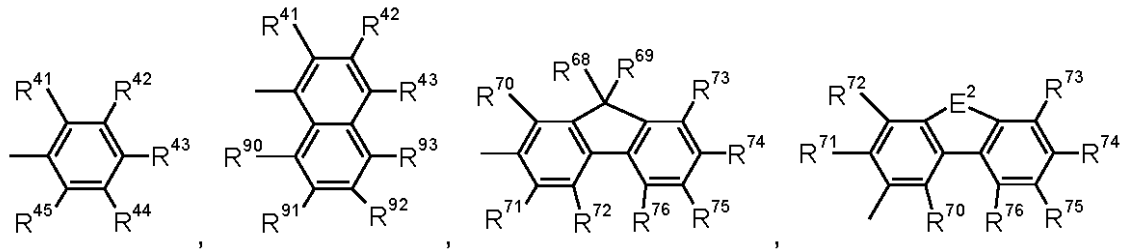
E^1 は、O、S 又は NR^{25} であり、

R^{25} 及び R^{26} は、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_7 \sim C_{18}$ アラルキル若しくは $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、又は $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルであり、 R^{27} は、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール又は $C_7 \sim C_{18}$ アラルキルであり；

Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、互いに独立して、下記式：

【0136】

【化 7 9】



10

【 0 1 3 7 】

の基であり、

ここで、

$R^{4 \ 1}$ は、 M^2 への結合であり、

$R^{7 \ 1}$ は、 M^2 への結合であり、

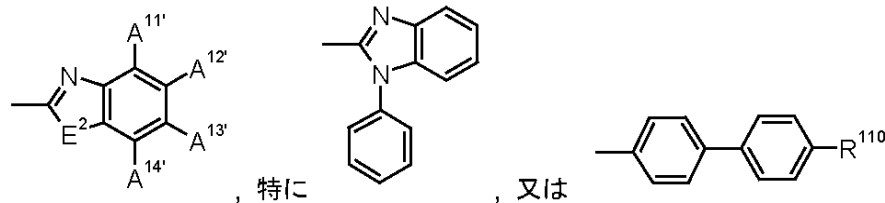
R^{4 2} は、水素、又は C₁ ~ C_{2 4} アルキル、CN、F で置換されている C₁ ~ C_{2 4} アルキル、ハロゲン、特に F、C₆ ~ C_{1 8} アリール、C₁ ~ C_{1 2} アルキルで置換されている C₆ ~ C_{1 8} アリール、又は C₁ ~ C₈ アルコキシであり、

20

R^{4 3} は、水素、CN、ハロゲン、特にF、Fで置換されているC₁ ~ C_{2 4} アルキル、C₆ ~ C_{1 8} アリール、C₁ ~ C_{1 2} アルキルで置換されているC₆ ~ C_{1 8} アリール、又はC₁ ~ C₈ アルコキシ、-CONR^{2 5}R^{2 6}、-COOR^{2 7}、下記：

【 0 1 3 8 】

【化 8 0】



30

【 0 1 3 9 】

であり、

ここで、

E² は、-S-、-O- 又は -NR^{2 5'}- であり、R^{2 5'} は、C₁ ~ C_{2 4} アルキル又は C₆ ~ C_{1 0} アリールであり、

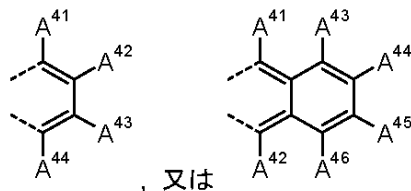
R^{110} は、H、CN、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルチオ、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 又は $-COOR^{27}$ であるか、あるいは

40

$R^{4,2}$ 及び $R^{4,3}$ は、下記式：

【 0 1 4 0 】

【化 8 1】



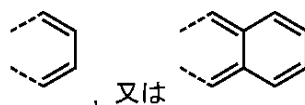
【0141】

の基であり、

ここで、 A^{41} 、 A^{42} 、 A^{43} 、 A^{44} 、 A^{45} 、 A^{46} 及び A^{47} は、互いに独立して、H、ハロゲン、CN、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{24}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルチオ、場合により G、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 若しくは $-COOR^{27}$ で置換されていてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール、又は $C_2 \sim C_{10}$ ヘテロアリール；特に下記：

【0142】

【化 8 2】



【0143】

であり、

R^{44} は、水素、CN、又は $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、F で置換されている $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、ハロゲン、特に F、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール、又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシであり、

R^{45} は、水素、CN、又は $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、F で置換されている $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、ハロゲン、特に F、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール、又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシであり、

$A^{11'}$ 、 $A^{12'}$ 、 $A^{13'}$ 及び $A^{14'}$ は、互いに独立して、H、ハロゲン、CN、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルチオ、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 又は $-COOR^{27}$ であり、

R^{68} 及び R^{69} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、特に $C_4 \sim C_{12}$ アルキルであり、特に 1 又は 2 個の酸素原子で中断されていることができる、ヘキシル、ヘプチル、2-エチルヘキシル及びオクチルであり、

R^{70} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 、 R^{90} 、 R^{91} 、 R^{92} 及び R^{93} は、互いに独立して、H、ハロゲン、特に F、CN、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール、 $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルチオ、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 又は $-COOR^{27}$ であり、ここで、 R^{25} 、 R^{26} 及び R^{27} は、上記で定義されたとおりであり、

G は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $-OR^{305}$ 、 $-SR^{305}$ 、 $-NR^{305}R^{306}$ 、 $-CONR^{305}R^{306}$ 又は $-CN$ であり、ここで R^{305} 及び R^{306} は、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $C_1 \sim C_{18}$ アルキル又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであるか；又は

R^{305} 及び R^{306} は、一緒になって、5 員又は 6 員環、特に下記：

【0144】

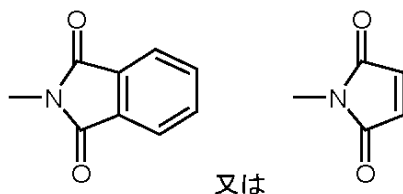
10

20

30

40

【化 8 3】



【 0 1 4 5 】

を形成する〕を有する。

【 0 1 4 6 】

10

好ましいものは、中心金属原子（例えば、 M^1 又は M^2 又は M^3 、特に Ir ）が、錯体中に存在する配位子により 6 配位されている化合物、すなわち、

錯体が 1 つの二座配位子と 4 つの単座配位子を含有する、又は

錯体が 2 つの二座配位子と 2 つの単座配位子を含有する、又は、好ましくは

錯体が 3 つの二座配位子を含有し、単座配位子を含有しない、化合物である。

また好ましいものは、中心金属原子（例えば、 M^1 又は M^2 又は M^3 ；特に Pd 、 Pt ）が、錯体中に存在する配位子により 4 配位されている化合物、すなわち、

錯体が 1 つの二座配位子と 2 つの単座配位子を含有する、又は

錯体が 2 つの二座配位子を含有し、単座配位子を含有しない、化合物である。

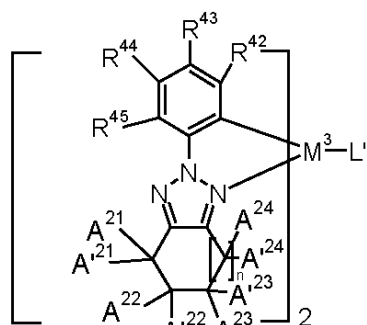
【 0 1 4 7 】

20

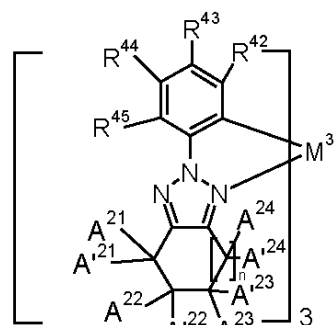
前記の実施態様において、 $w = 1$ であり、 $x = 1$ であり、 $y = 0$ であり、そして $z = 0$ である化合物、及び $w = 1$ であり、 $x = 0$ であり、 $y = 1$ であり、そして $z = 0$ である化合物、又は下記の構造 (Va)、(Vb)、(Vc)、(Vd)、(Ve)、(Vf) 若しくは (Vg)：

【 0 1 4 8 】

【化 8 4】

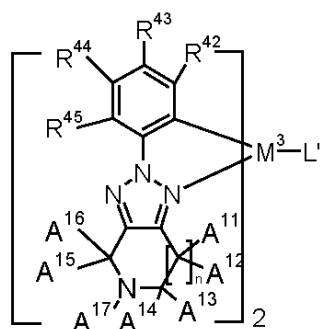


(Va),

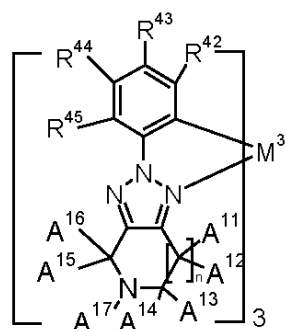


(Vb),

10

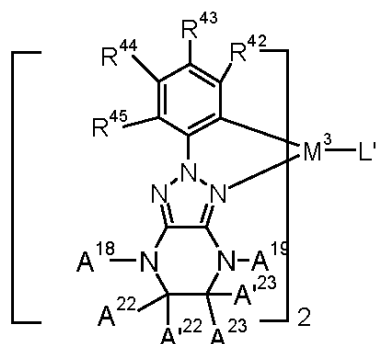


(Vc),

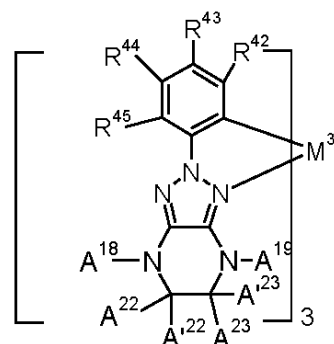


(Vd),

20

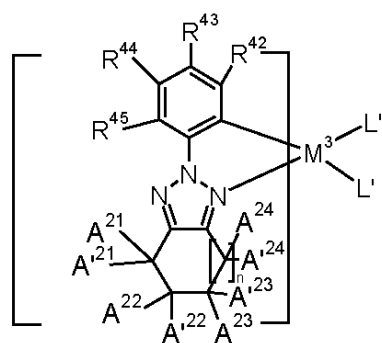


(Ve),



(Vf),

30



(Vg)

40

【 0 1 4 9 】

を有する化合物が、より好ましく、
ここで、

M^3 は、Rh 又は Re、特に Ir であり、

n は、0、1 又は 2、特に 1 であり；

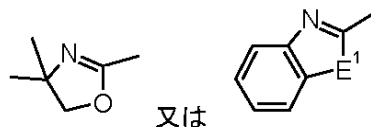
A^{12} 、 A^{14} 、 A^{16} 、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{23} 及び A^{24} は、互いに独立して、水素、CN、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルチオ、 $C_1 \sim C_{24}$ ペルフルオロアルキル、場合により G で置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール； $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 、若しくは $-COOR^{27}$ 、又は場合により G で置換されている $C_2 \sim C_{10}$ ヘテロアリール；又はそれぞれ場合によ

50

りGで置換されている、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルコキシ、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルチオ；特に下記式：

【0150】

【化85】



【0151】

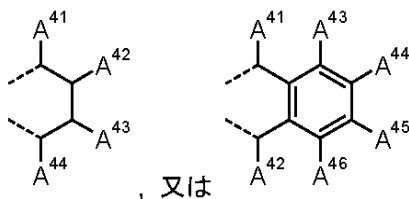
の基であるか；あるいは

10

近接原子と結合している2つの隣接基 A^{12} 、 A^{14} ；又は A^{14} 、 A^{17} ；又は A^{17} 、 A^{16} ；又は A^{21} 、 A^{22} ；又は A^{22} 、 A^{23} ；又は A^{23} 、 A^{24} ；又は A^{18} 、 A^{22} ；又は A^{23} 、 A^{19} は、一緒になって、下記式：

【0152】

【化86】



20

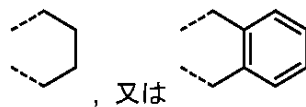
【0153】

の基であり、

ここで、 A^{41} 、 A^{42} 、 A^{43} 、 A^{44} 、 A^{45} 、 A^{46} 及び A^{47} は、互いに独立して、H、ハロゲン、CN、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{24}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルチオ、場合によりG、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 若しくは $-COOR^{27}$ で置換されていてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール、又は $C_2 \sim C_{10}$ ヘテロアリール；特に下記：

【0154】

【化87】



30

【0155】

であり；

一方、 A^{11} 、 A^{13} 、 A^{15} 、 A'^{21} 、 A'^{22} 、 A'^{23} 及び A'^{24} は、それぞれ独立して、水素又は $C_1 \sim C_{24}$ アルキルであるか；あるいは

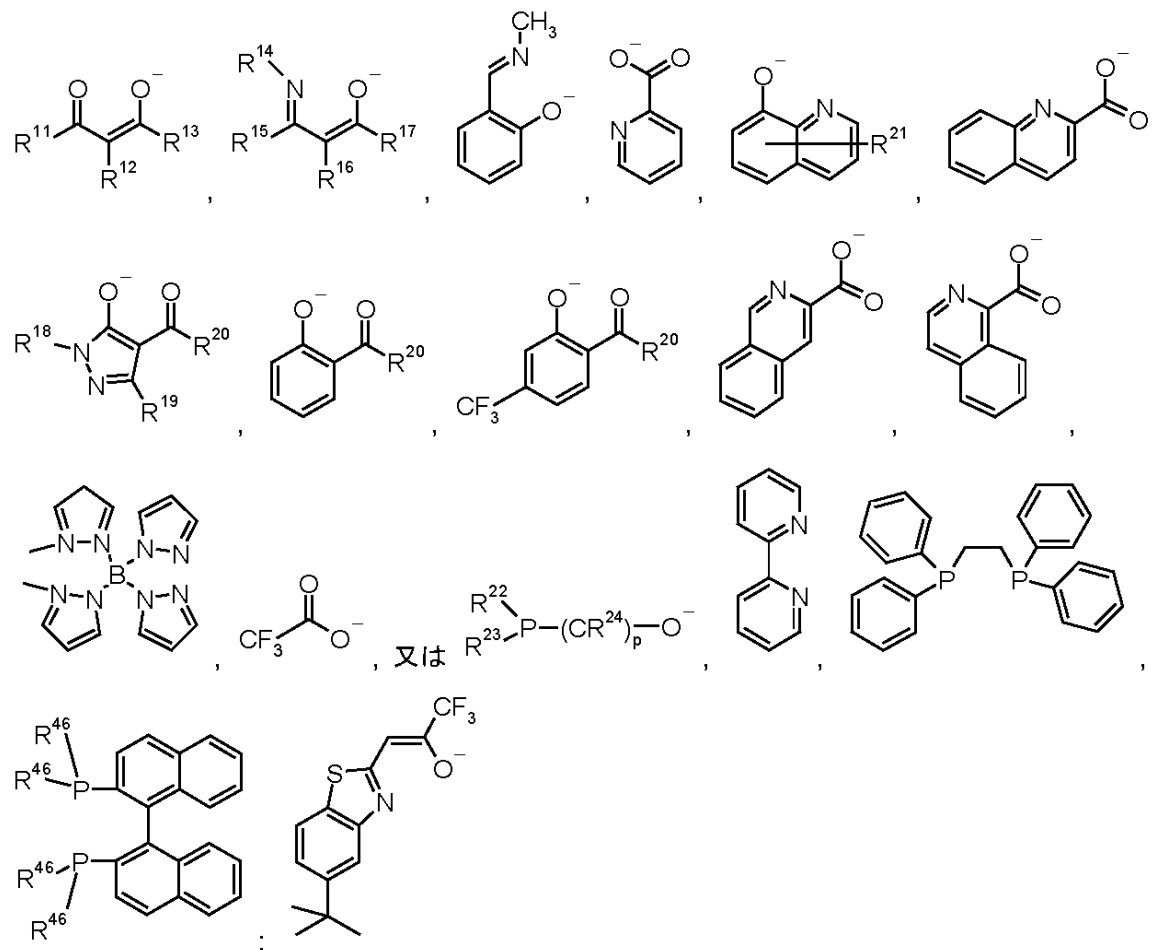
同じ炭素原子に結合している2つの隣接基 A^{11} 、 A^{12} ； A^{13} 、 A^{14} ； A^{15} 、 A^{16} ； A'^{21} 、 A'^{21} ； A'^{22} 、 A'^{22} ； A'^{23} 、 A'^{23} ； A'^{24} 、 A'^{24} は、一緒になって、 $=O$ 又は $=NR^{25}$ であり；

40

L' は、下記：

【0156】

【化 8 8】



10

20

【0157】

から選択される二座配位子であり、

ここで、

R^{11} 及び R^{15} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_2 \sim C_{10}$ ヘテロアリール又は $C_1 \sim C_8$ ペルフルオロアルキルであり、

R^{12} 及び R^{16} は、互いに独立して、水素又は $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、

R^{13} 及び R^{17} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_2 \sim C_{10}$ ヘテロアリール、 $C_1 \sim C_8$ ペルフルオロアルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシであり、

R^{14} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール又は $C_7 \sim C_{11}$ アラルキルであり、

R^{18} は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールであり、

R^{19} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、

R^{20} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_6 \sim C_{10}$ アリールであり、

R^{21} は、水素、部分的に若しくは完全にフッ素化されていてもよい、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシであり、

R^{22} 及び R^{23} は、互いに独立して、 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 又は $C_6(H+F)_5$ であり、 R^{24} は、それぞれの場合に同一又は異なっていることができ、 H 又は $C_n(H+F)_{2n+1}$ から選択され、

p は、2 又は 3 であり、

R^{42} は、 H 、 F 、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ又は $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキルであり、

R^{43} は、 H 、 F 、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C$

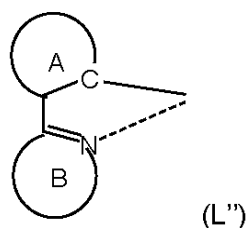
30

40

50

R^{44} アルコキシ又は $C_6 \sim C_{10}$ アリールであり、
 R^{44} は、H、F、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_7 \sim C_{15}$ フェニルアルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ又は $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキルであり、
 R^{45} は、H、F、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ又は $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキルであり、
 R^{46} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、又は $C_1 \sim C_8$ アルキルで置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリールであるか、あるいは
 二座配位子 L' は、下記式：
 【0158】
 【化89】

10



【0159】
 の配位子であり、とりわけ、上記に記載された化合物 (X - 1) ~ (X - 47) である。
 【0160】

20

特に興味深い幾つかの化合物において、
 A^{11} 及び A^{12} は、独立して、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、特に水素であり、
 A^{13} は、水素であり、
 A^{14} は、水素であり、
 A^{15} は水素であり、そして A^{16} は水素であるか、又は A^{15} 及び A^{16} は、一緒になってオキソであり、
 A^{17} は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、
 A^{18} 及び A^{19} は、独立して、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、
 A^{21} は、水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、フェニル、フェニルアミノであり、そして A'^{21} は、水素若しくは $C_1 \sim C_4$ アルキルであるか、又は A^{21} 及び A'^{21} は、一緒になってオキソ、ヒドロキシイミノ若しくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシイミノであり、
 A^{22} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニルアミノ又は $C_6 \sim C_{10}$ アリールであり、
 A'^{22} は、水素であり、
 A^{23} は、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニルアミノ又は $C_6 \sim C_{10}$ アリールであり、
 A'^{23} は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、
 A^{24} 及び A'^{24} は、それぞれ水素であり、
 R^{42} は、H、F、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ又は $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキルであり、
 R^{43} は、H、F、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ又は $C_6 \sim C_{10}$ アリールであり、
 R^{44} は、H、F、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_7 \sim C_{15}$ フェニルアルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ又は $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキルであり、
 R^{45} は、H、F、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ又は $C_1 \sim C_4$ ペルフルオロアルキルである。

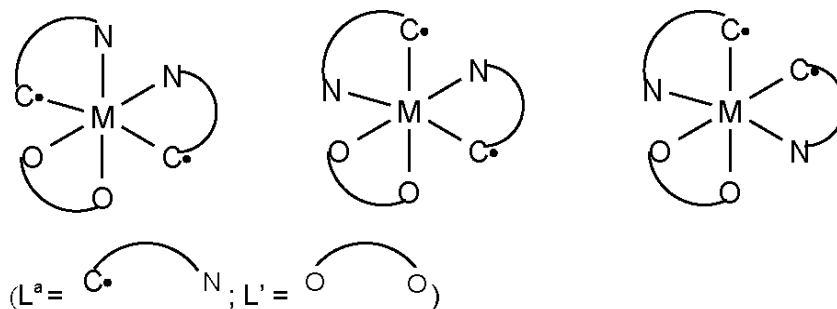
30

40

【0161】
 金属錯体 $(L^a)_2 ML'$ の場合は、3つの異性体が存在することができる (Mは、中心原子、例えばIrである)：
 【0162】

50

【化 9 0】



10

【 0 1 6 3 】

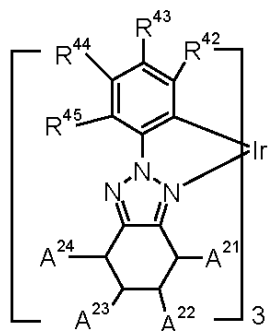
幾つかの場合において、異性体の混合物が得られる。多くの場合、混合物は個々の異性体を単離することなく使用することができる。

【 0 1 6 4 】

本発明の最も好ましい化合物の幾つかを下記に示し、符号は前に定義したか又は特に提示したとおりである：

【 0 1 6 5 】

【表 1】



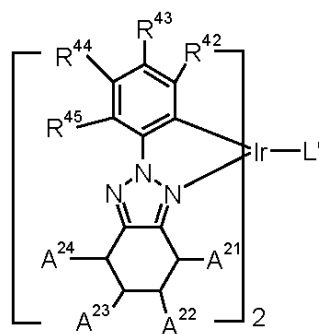
化合物	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
A-1	H	H	H	H	H	H	H	H
A-2	F	H	H	H	H	H	H	H
A-3	H	H	F	H	H	H	H	H
A-4	F	H	F	H	H	H	H	H
A-5	F	H	H	F	H	H	H	H
A-6	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
A-7	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
A-8	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
A-9	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
A-10	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
A-11	H	H	Ph	H	H	H	H	H
A-12	H	H	OMe	H	H	H	H	H
A-13	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
A-14	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
A-15	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
A-16	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H
A-17	H	²⁾	H	H	H	H	H	H

¹⁾ 異性体の混合物。

²⁾ 2,4,4-トリメチルペンタ-2-イル。

【 0 1 6 6 】

【表 2】



10

化合物	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
B-1	<u>A²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
B-2	A ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
B-3	A ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
B-4	A ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
B-5	<u>A²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
B-6	A ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
B-7	A ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
B-8	A ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
B-9	<u>A²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
B-10	A ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
B-11	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
B-12	<u>A²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
B-13	A ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
B-14	A ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
B-15	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
B-16	A ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
B-17	<u>B²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
B-18	B ²⁾	F	F	H	H	H	H	H	H
B-19	B ²⁾	H	H	H	F	H	H	H	H
B-20	B ²⁾	F	F	H	F	H	H	H	H
B-21	<u>B²⁾</u>	F	F	H	H	F	H	H	H

20

30

40

B-22	B ⁽²⁾	H	H	H	CF ₃	H	H	H	H
B-23	B ⁽²⁾	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H
B-24	B ⁽²⁾	CF ₃	CF ₃	H	H	H	H	H	H
B-25	<u>B⁽²⁾</u>	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
B-26	B ⁽²⁾	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
B-27	B ⁽²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H	H
B-28	<u>B⁽²⁾</u>	H	H	H	OMe	H	H	H	H
B-29	B ⁽²⁾	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H
B-30	B ⁽²⁾	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
B-31	B ⁽²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H/Ph ⁽¹⁾	Ph/H ⁽¹⁾
B-32	B ⁽²⁾	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H
B-33	<u>C⁽²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
B-34	C ⁽²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
B-35	C ⁽²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
B-36	C ⁽²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
B-37	<u>C⁽²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
B-38	C ⁽²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
B-39	C ⁽²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
B-40	C ⁽²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
B-41	<u>C⁽²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
B-42	C ⁽²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
B-43	C ⁽²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
B-44	<u>C⁽²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
B-45	C ⁽²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
B-46	C ⁽²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
B-47	C ⁽²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ⁽¹⁾	Ph/H ⁽¹⁾	H
B-48	C ⁽²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
B-49	<u>D⁽²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
B-50	D ⁽²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
B-51	D ⁽²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H

10

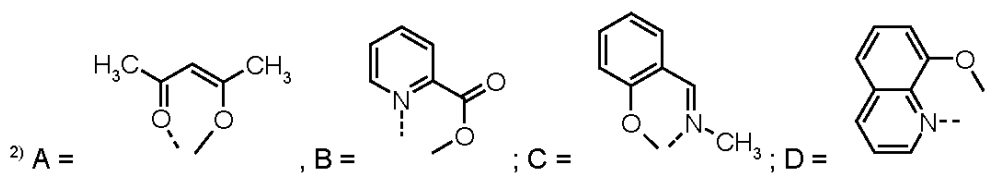
20

30

40

B-52	D ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
B-53	<u>D²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
B-54	D ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
B-55	D ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
B-56	D ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
B-57	<u>D²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
B-58	D ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
B-59	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
B-60	<u>D²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
B-61	D ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
B-62	D ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
B-63	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
B-64	D ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
B-65	A	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
B-66	B	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
B-67	C	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
B-68	D	H	³⁾	H	H	H	H	H	H

¹⁾ 異性体の混合物。



³⁾ 2,4,4-トリメチルペンタ-2-イル。

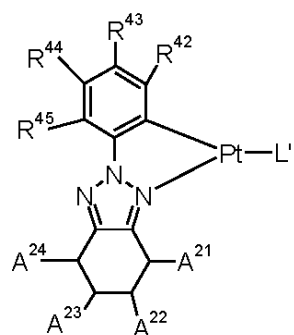
【 0 1 6 7 】

10

20

30

【表 3】



化合物	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
H-1	<u>A²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
H-2	A ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
H-3	A ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
H-4	A ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
H-5	<u>A²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
H-6	A ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
H-7	A ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
H-8	A ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
H-9	<u>A²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
H-10	A ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-11	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
H-12	<u>A²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
H-13	A ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
H-14	A ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-15	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
H-16	A ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
H-17	<u>B²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
H-18	B ²⁾	F	F	H	H	H	H	H	H
H-19	B ²⁾	H	H	H	F	H	H	H	H
H-20	B ²⁾	F	F	H	F	H	H	H	H
H-21	<u>B²⁾</u>	F	F	H	H	F	H	H	H
H-22	B ²⁾	H	H	H	CF ₃	H	H	H	H

10

20

30

40

H-23	B ²⁾	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H
H-24	B ²⁾	CF ₃	CF ₃	H	H	H	H	H	H
H-25	<u>B²⁾</u>	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
H-26	B ²⁾	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
H-27	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H	H
H-28	<u>B²⁾</u>	H	H	H	OMe	H	H	H	H
H-29	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H
H-30	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
H-31	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾
H-32	B ²⁾	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H
H-33	<u>C²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
H-34	C ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
H-35	C ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
H-36	C ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
H-37	<u>C²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
H-38	C ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
H-39	C ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
H-40	C ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
H-41	<u>C²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
H-42	C ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-43	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
H-44	<u>C²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
H-45	C ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
H-46	C ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-47	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
H-48	C ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
H-49	<u>D²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
H-50	D ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
H-51	D ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
H-52	D ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H

10

20

30

40

H-53	<u>D²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
H-54	D ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
H-55	D ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
H-56	D ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
H-57	<u>D²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
H-58	D ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-59	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
H-60	<u>D²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
H-61	D ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
H-62	D ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-63	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
H-64	D ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
H-65	A	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
H-66	B	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
H-67	C	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
H-68	D	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
H-69	<u>E²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
H-70	E ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
H-71	E ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
H-72	E ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
H-73	<u>E²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
H-74	E ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
H-75	E ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
H-76	E ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
H-77	<u>E²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
H-78	E ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-79	E ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
H-80	<u>E²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
H-81	E ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
H-82	E ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H

10

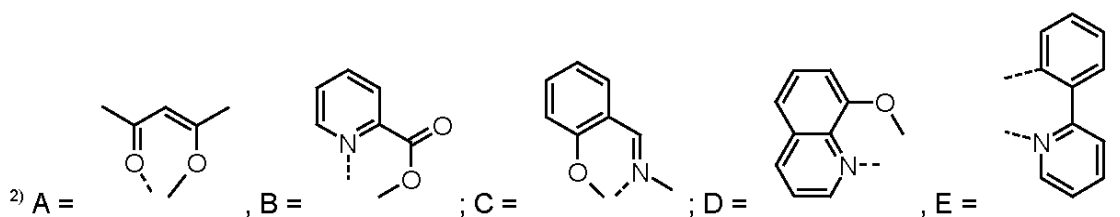
20

30

40

H-83	E ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
H-84	E ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
H-85	E ²⁾	H	³⁾	H	H	H	H	H	H

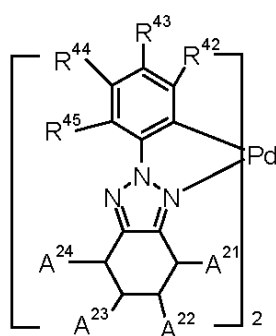
¹⁾ 異性体の混合物。



10

【 0 1 6 8 】

【 表 4 】



20

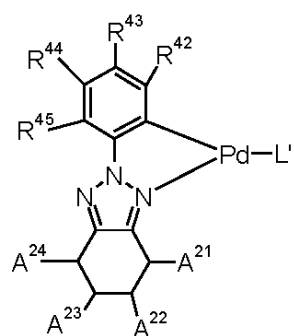
化合物	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
M-1	H	H	H	H	H	H	H	H
M-2	F	H	H	H	H	H	H	H
M-3	H	H	F	H	H	H	H	H
M-4	F	H	F	H	H	H	H	H
M-5	F	H	H	F	H	H	H	H
M-6	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
M-7	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
M-8	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
M-9	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
M-10	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
M-11	H	H	Ph	H	H	H	H	H
M-12	H	H	OMe	H	H	H	H	H
M-13	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
M-14	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
M-15	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
M-16	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H

¹⁾ 異性体の混合物。

50

【 0 1 6 9 】

【 表 5 】



化合物	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
N-1	<u>A²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
N-2	A ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
N-3	A ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
N-4	A ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
N-5	<u>A²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
N-6	A ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
N-7	A ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
N-8	A ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
N-9	<u>A²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
N-10	A ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-11	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
N-12	<u>A²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
N-13	A ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
N-14	A ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-15	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
N-16	A ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
N-17	<u>B²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
N-18	B ²⁾	F	F	H	H	H	H	H	H
N-19	B ²⁾	H	H	H	F	H	H	H	H
N-20	B ²⁾	F	F	H	F	H	H	H	H
N-21	<u>B²⁾</u>	F	F	H	H	F	H	H	H

10

20

30

40

N-22	B ²⁾	H	H	H	CF ₃	H	H	H	H
N-23	B ²⁾	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H
N-24	B ²⁾	CF ₃	CF ₃	H	H	H	H	H	H
N-25	<u>B²⁾</u>	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
N-26	B ²⁾	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
N-27	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H	H
N-28	<u>B²⁾</u>	H	H	H	OMe	H	H	H	H
N-29	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H
N-30	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
N-31	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾
N-32	B ²⁾	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H
N-33	<u>C²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
N-34	C ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
N-35	C ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
N-36	C ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
N-37	<u>C²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
N-38	C ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
N-39	C ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
N-40	C ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
N-41	<u>C²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
N-42	C ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-43	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
N-44	<u>C²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
N-45	C ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
N-46	C ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-47	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
N-48	C ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
N-49	<u>D²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
N-50	D ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
N-51	D ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H

10

20

30

40

N-52	D ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
N-53	<u>D²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
N-54	D ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
N-55	D ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
N-56	D ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
N-57	<u>D²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
N-58	D ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-59	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
N-60	<u>D²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
N-61	D ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
N-62	D ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-63	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
N-64	D ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
N-65	A	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
N-66	B	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
N-67	C	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
N-68	D	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
N-69	<u>E²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
N-70	E ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
N-71	E ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
N-72	E ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
N-73	<u>E²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
N-74	E ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
N-75	E ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
N-76	E ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
N-77	<u>E²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
N-78	E ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-79	E ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
N-80	<u>E²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
N-81	E ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H

10

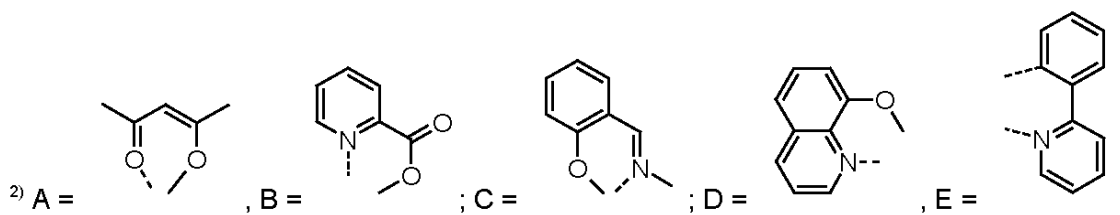
20

30

40

N-82	E ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-83	E ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
N-84	E ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
N-85	E ²⁾	H	³⁾	H	H	H	H	H	H

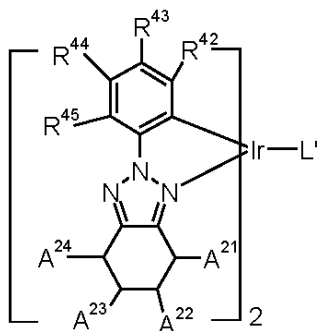
¹⁾ 異性体の混合物。



³⁾ 2,4,4-トリメチルペンタ-2-イル。

【 0 1 7 0 】

【表 6】



化合物	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
S-1	<u>A²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
S-2	A ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
S-3	A ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
S-4	A ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
S-5	<u>A²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
S-6	A ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
S-7	A ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
S-8	A ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
S-9	<u>A²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
S-10	A ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
S-11	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
S-12	<u>A²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
S-13	A ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
S-14	A ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
S-15	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
S-16	A ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
S-17	<u>B²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
S-18	B ²⁾	F	F	H	H	H	H	H	H
S-19	B ²⁾	H	H	H	F	H	H	H	H
S-20	B ²⁾	F	F	H	F	H	H	H	H
S-21	<u>B²⁾</u>	F	F	H	H	F	H	H	H

10

20

30

40

S-22	B ²⁾	H	H	H	CF ₃	H	H	H	H
S-23	B ²⁾	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H
S-24	B ²⁾	CF ₃	CF ₃	H	H	H	H	H	H
S-25	<u>B²⁾</u>	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
S-26	B ²⁾	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
S-27	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H	H
S-28	<u>B²⁾</u>	H	H	H	OMe	H	H	H	H
S-29	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H
S-30	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
S-31	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾
S-32	B ²⁾	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H
S-33	<u>C²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
S-34	C ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
S-35	C ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
S-36	C ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
S-37	<u>C²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
S-38	C ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
S-39	C ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
S-40	C ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
S-41	<u>C²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
S-42	C ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
S-43	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
S-44	<u>C²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
S-45	C ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
S-46	C ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
S-47	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
S-48	C ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
S-49	<u>D²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
S-50	D ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
S-51	D ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H

10

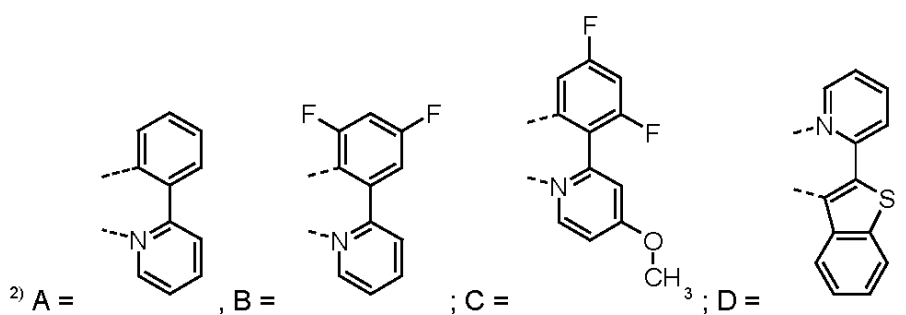
20

30

40

S-52	D ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
S-53	<u>D²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
S-54	D ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
S-55	D ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
S-56	D ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
S-57	<u>D²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
S-58	D ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
S-59	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
S-60	<u>D²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
S-61	D ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
S-62	D ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
S-63	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
S-64	D ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
S-65	A	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
S-66	B	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
S-67	C	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
S-68	D	H	³⁾	H	H	H	H	H	H

¹⁾ 異性体の混合物。



³⁾ 2,4,4-トリメチルペンタ-2-イル。

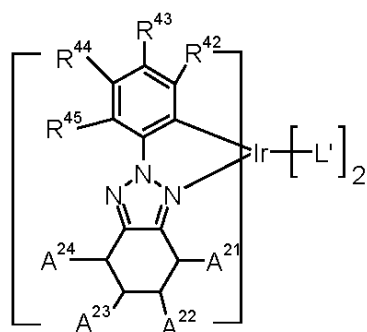
【 0 1 7 1 】

10

20

30

【表 7】



10

化合物	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
T-1	<u>A²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
T-2	A ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
T-3	A ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
T-4	A ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
T-5	<u>A²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
T-6	A ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
T-7	A ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
T-8	A ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
T-9	<u>A²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
T-10	A ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
T-11	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
T-12	<u>A²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
T-13	A ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
T-14	A ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
T-15	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
T-16	A ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
T-17	<u>B²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
T-18	B ²⁾	F	F	H	H	H	H	H	H
T-19	B ²⁾	H	H	H	F	H	H	H	H
T-20	B ²⁾	F	F	H	F	H	H	H	H
T-21	<u>B²⁾</u>	F	F	H	H	F	H	H	H

20

30

40

T-22	B ⁽²⁾	H	H	H	CF ₃	H	H	H	H
T-23	B ⁽²⁾	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H
T-24	B ⁽²⁾	CF ₃	CF ₃	H	H	H	H	H	H
T-25	<u>B⁽²⁾</u>	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
T-26	B ⁽²⁾	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
T-27	B ⁽²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H	H
T-28	<u>B⁽²⁾</u>	H	H	H	OMe	H	H	H	H
T-29	B ⁽²⁾	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H
T-30	B ⁽²⁾	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
T-31	B ⁽²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H/Ph ⁽¹⁾	Ph/H ⁽¹⁾
T-32	B ⁽²⁾	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H
T-33	<u>C⁽²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
T-34	C ⁽²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
T-35	C ⁽²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
T-36	C ⁽²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
T-37	<u>C⁽²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
T-38	C ⁽²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
T-39	C ⁽²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
T-40	C ⁽²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
T-41	<u>C⁽²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
T-42	C ⁽²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
T-43	C ⁽²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
T-44	<u>C⁽²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
T-45	C ⁽²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
T-46	C ⁽²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
T-47	C ⁽²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ⁽¹⁾	Ph/H ⁽¹⁾	H
T-48	C ⁽²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
T-49	<u>D⁽²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
T-50	D ⁽²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
T-51	D ⁽²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H

10

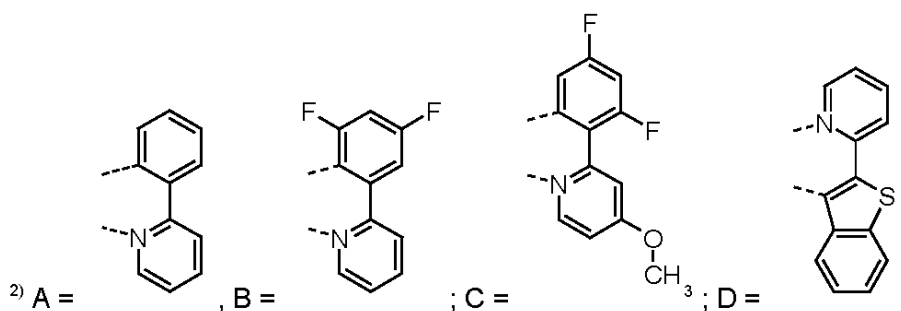
20

30

40

T-52	D ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
T-53	<u>D²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
T-54	D ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
T-55	D ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
T-56	D ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
T-57	<u>D²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
T-58	D ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
T-59	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
T-60	<u>D²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
T-61	D ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
T-62	D ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
T-63	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
T-64	D ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
T-65	A	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
T-66	B	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
T-67	C	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
T-68	D	H	³⁾	H	H	H	H	H	H

¹⁾ 異性体の混合物。



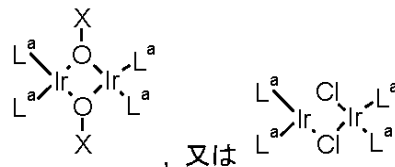
【 0 1 7 2 】

本発明の金属錯体は、当該技術で既知の通常の方法に従って調製することができる。式： $\text{Ir}(\text{L}^a)_3$ のイリジウム金属錯体を調製する従来の 1 工程法は、市販の三塩化イリジウム水和物を過剰量の L^aH と、3 当量のトリフルオロ酢酸銀の存在下、場合により溶媒（例えば、ハロゲン系溶媒、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、ニトリル系溶媒、及び水）の存在下で反応させることを含む。トリス - シクロメタル化イリジウム錯体が単離され、常法によって精製される。幾つかの場合において、異性体の混合物が得られる。多くの場合、混合物は個々の異性体を単離することなく使用することができる。

式： $\text{Ir}(\text{L}^a)_2\text{L}'$ のイリジウム金属錯体は、例えば、最初に下記式：

【 0 1 7 3 】

【化 9 1】



【0174】

〔式中、Xは、H、又はメチル若しくはエチルのような低級アルキルであり、そして L^a は、上記で定義されたとおりである〕で示される中間体のイリジウム二量体を調製し、次に HL' を加えることによって、調製することができる。イリジウム二量体は、一般に、最初に三塩化イリジウム水和物を HL^a と反応させ、 NaX を加え、そして三塩化イリジウム水和物を2-エトキシエタノールのような適切な溶媒中で HL^a と反応させることによって、調製することができる。

10

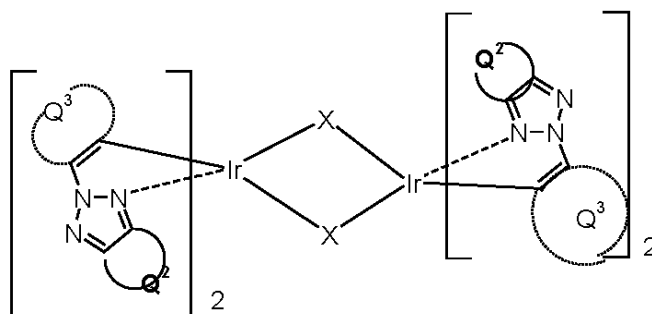
【0175】

したがって、特に技術的に重要なものは、同じIr中心原子に結合している本発明の2つのトリアゾール配位子を含有する錯体（例えば、 n_1 が2である上記式Iの錯体；トリアゾール配位子は、例えば、上記の式II Ia ~ II Icのうちの1つのもの）、そして更なる二座配位子として、更なる中心原子に配位している2個のハロゲン原子又はアルコール残基を含有し、したがって、例えば下記式：

【0176】

20

【化 9 2】



30

【0177】

〔式中、Xは、Clか、又はOH、 OCH_3 、 OC_2H_5 などのようなOR#のようなハロゲンを意味し、そして他の全ての符号は上記で定義されたとおりである〕の二量体錯体を形成する錯体である。

【0178】

ハロゲン（又はハロ）は、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素である。

【0179】

$C_1 \sim C_{24}$ アルキルは分岐鎖又は非分岐鎖の基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、2-エチルブチル、*n*-ペンチル、イソペンチル、1-メチルペンチル、1,3-ジメチルブチル、*n*-ヘキシル、1-メチルヘキシル、*n*-ヘプチル、イソヘプチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、1-メチルヘプチル、3-メチルヘプチル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、1,1,3-トリメチルヘキシル、1,1,3,3-テトラメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、1-メチルウンデシル、ドデシル、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルヘキシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、イコシル又はドコシルである。

40

【0180】

$C_1 \sim C_{24}$ ペルフルオロアルキルは分岐鎖又は非分岐鎖の基であり、例えば、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ 及び $-C(CF_3)_3$ である。

50

【0181】

C₁ ~ C₂₄ アルコキシ基は、直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、イソプロポキシ、n - ブトキシ、sec - ブトキシ、tert - ブトキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシ又はtert - アミルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ペンタデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、ヘプタデシルオキシ及びオクタデシルオキシである。

【0182】

C₂ ~ C₂₄ アルケニル基は直鎖又は分岐鎖のアルケニル基であり、例えば、ビニル、アリル、メタリル、イソプロペニル、2 - ブテニル、3 - ブテニル、イソブテニル、n - ペンタ - 2, 4 - ジエニル、3 - メチル - ブタ - 2 - エニル、n - オクタ - 2 - エニル、n - ドデカ - 2 - エニル、イソドデセニル、n - ドデカ - 2 - エニル又はn - オクタデカ - 4 - エニルである。

10

【0183】

C₂ ~ C₂₄ アルキニルは直鎖又は分岐鎖であり、好ましくはC₂ ~ C₈ アルキニルであり、これは非置換であるか又は置換されていてもよく、例えばエチニル、1 - プロピン - 3 - イル、1 - ブチン - 4 - イル、1 - ペンチン - 5 - イル、2 - メチル - 3 - ブチン - 2 - イル、1, 4 - ペンタジイン - 3 - イル、1, 3 - ペンタジイン - 5 - イル、1 - ヘキシシン - 6 - イル、シス - 3 - メチル - 2 - ペンテン - 4 - イン - 1 - イル、トランス - 3 - メチル - 2 - ペンテン - 4 - イン - 1 - イル、1, 3 - ヘキサジイン - 5 - イル、1 - オクチン - 8 - イル、1 - ノニン - 9 - イル、1 - デシン - 10 - イル又は1 - テトラコシン - 24 - イルである。

20

【0184】

C₄ ~ C₁₈ シクロアルキル、特にC₅ ~ C₁₂ シクロアルキルは、好ましくは、C₅ ~ C₁₂ シクロアルキル又は1 ~ 3つのC₁ ~ C₄ アルキル基で置換されている前記シクロアルキルであり、例えばシクロペンチル、メチルシクロペンチル、ジメチルシクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、ジメチルシクロヘキシル、トリメチルシクロヘキシル、tert - ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロドデシル、1 - アダマンチル又は2 - アダマンチルである。シクロヘキシル、1 - アダマンチル及びシクロペンチルが最も好ましい。

30

【0185】

S、O又はNR²⁵で中断されているC₄ ~ C₁₈ シクロアルキルの例は、ピペリジル、ピペラジニル及びモルホリニルである。

【0186】

C₂ ~ C₂₄ アルケニルは、例えば、ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル又はオクテニルである。

【0187】

アリールは、通常、C₆ ~ C₃₀ アリール、好ましくはC₆ ~ C₂₄ アリールであり、これは場合により置換されていることができ、例えばフェニル、4 - メチルフェニル、4 - メトキシフェニル、ナフチル、ピフェニリル、2 - フルオレニル、フェナントリル、アントリル、テトラシル、ペンタシル、ヘキサシル、テルフェニリル又はクアドフェニリル；あるいは1 ~ 3つのC₁ ~ C₄ アルキル基で置換されているフェニル、例えばo - 、m - 若しくはp - メチルフェニル、2, 3 - ジメチルフェニル、2, 4 - ジメチルフェニル、2, 5 - ジメチルフェニル、2, 6 - ジメチルフェニル、3, 4 - ジメチルフェニル、3, 5 - ジメチルフェニル、2 - メチル - 6 - エチルフェニル、4 - tert - ブチルフェニル、2 - エチルフェニル又は2, 6 - ジエチルフェニルである。

40

【0188】

C₇ ~ C₂₄ アラルキル基は、好ましくはC₇ ~ C₁₅ アラルキル基であり、これは置換されていてもよく、例えばベンジル、2 - ベンジル - 2 - プロピル、 - フェネチル、 - メチルベンジル、 - ジメチルベンジル、 - フェニル - ブチル、 - フェニル

50

- オクチル、 - フェニル - ドデシル ; あるいは例えば、 2 - メチルベンジル、 3 - メチルベンジル、 4 - メチルベンジル、 2 , 4 - ジメチルベンジル、 2 , 6 - ジメチルベンジル若しくは 4 - tert - ブチルベンジル、 又は 3 - メチル - 5 - (1 ' , 1 ' , 3 ' , 3 ' - テトラメチル - ブチル) - ベンジルのような 1 ~ 3 つの $C_1 \sim C_4$ アルキル基でフェニル環において置換されているフェニル - $C_1 \sim C_4$ アルキルである。

【 0 1 8 9 】

ヘテロアリールは、典型的には $C_2 \sim C_{26}$ ヘテロアリールであり、すなわち、窒素、酸素又は硫黄が考えられるヘテロ原子である、 5 ~ 7 個の環原子を持つ環であるか、又は縮合環系であり、典型的には、少なくとも 6 個の共役 電子を有する原子 5 ~ 3 0 個を持つ不飽和複素環式基であり、例えば、チエニル、ベンゾ [b] チエニル、ジベンゾ [b , d] チエニル、チアントレニル、フリル、フルフリル、 2 H - ピラニル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、フェノキシチエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピピリジル、トリアジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、インドリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、キノリル、イソキノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、カルボリニル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾオキサゾリル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、イソチアゾリル、フェノチアジニル、イソオキサゾリル、フラザニル又はフェノキサジニルであり、これらは非置換であるか、又は置換されていることができる。

【 0 1 9 0 】

$C_6 \sim C_{18}$ シクロアルコキシは、例えば、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ、シクロヘプチルオキシ若しくはシクロオクチルオキシ、又は 1 ~ 3 つの $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されている前記シクロアルコキシ、例えばメチルシクロペンチルオキシ、ジメチルシクロペンチルオキシ、メチルシクロヘキシルオキシ、ジメチルシクロヘキシルオキシ、トリメチルシクロヘキシルオキシ若しくは tert - ブチルシクロヘキシルオキシである。

【 0 1 9 1 】

$C_6 \sim C_{24}$ アリールオキシは、典型的にはフェノキシ又は 1 ~ 3 つの $C_1 \sim C_4$ アルキル基で置換されているフェノキシであり、例えば o - 、 m - 若しくは p - メチルフェノキシ、 2 , 3 - ジメチルフェノキシ、 2 , 4 - ジメチルフェノキシ、 2 , 5 - ジメチルフェノキシ、 2 , 6 - ジメチルフェノキシ、 3 , 4 - ジメチルフェノキシ、 3 , 5 - ジメチルフェノキシ、 2 - メチル - 6 - エチルフェノキシ、 4 - tert - ブチルフェノキシ、 2 - エチルフェノキシ又は 2 , 6 - ジエチルフェノキシである。

【 0 1 9 2 】

$C_6 \sim C_{24}$ アラルコキシは、典型的にはフェニル - $C_1 \sim C_9$ アルコキシであり、例えばベンジルオキシ、 - メチルベンジルオキシ、 - ジメチルベンジルオキシ又は 2 - フェニルエトキシである。

【 0 1 9 3 】

$C_1 \sim C_{24}$ アルキルチオ基は、直鎖又は分岐鎖のアルキルチオ基であり、例えばメチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、 n - ブチルチオ、イソブチルチオ、ペンチルチオ、イソペンチルチオ、ヘキシルチオ、ヘプチルチオ、オクチルチオ、デシルチオ、テトラデシルチオ、ヘキサデシルチオ又はオクタデシルチオである。 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルセレン及び $C_1 \sim C_{24}$ アルキルテルルは、それぞれ、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル Se - 及び $C_1 \sim C_{24}$ アルキル Te - である。

【 0 1 9 4 】

上記の基のために可能である置換基には、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、ヒドロキシル基、メルカプト基、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ アルキルチオ、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルコキシ、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキルチオ、ハロゲン、ハロ - $C_1 \sim C_8$ アルキル、シアノ基、アルデヒド基、ケトン基、カルボキシル基、エステル

基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基又シリル基が含まれる。

【0195】

用語「ハロアルキル」は、上記のアルキル基がハロゲンにより部分的に、又は完全に置換されていることにより示される基を意味し、例えば、トリフルオロメチルなどである。「アルデヒド基、ケトン基、エステル基、カルバモイル基及びアミノ基」には、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル基、 $C_4 \sim C_{18}$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{30}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{24}$ アラルキル基又は複素環基により置換されているものが含まれ、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及び複素環基は、非置換であってもよいが、又は置換されていてもよい。用語「シリル基」は、式： $-SiR^{105}R^{106}R^{107}$ （式中、 R^{105} 、 R^{106} 及び R^{107} は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基、特に $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール基、又は $C_7 \sim C_{12}$ アラルキル基である）で示される基、例えばトリメチルシリル基を意味する。

10

【0196】

置換基が基において2回以上現われる場合、それぞれの場合において異なることができる。

【0197】

本発明は、また、金属錯体を含む電子デバイス及びその製造方法を対象とする。電子デバイスは、2つの電気接触層の間に位置する、少なくとも1つの有機活性物質を含むことができ、ここでデバイスの層の少なくとも1つは金属錯体化合物を含んでいる。電子デバイスは、陽極層(a)、陰極層(e)及び活性層(c)を含むことができる。陽極層(a)に隣接するものは、任意の正孔注入層/輸送層(b)であり、陰極層(e)に隣接するものは、任意の電子注入/輸送層(d)である。層(b)及び(d)は、電荷輸送層の例である。

20

【0198】

活性層(c)は、少なくとも約1重量%の前記で記載された金属錯体を含むことができる。

【0199】

幾つかの実施態様において、活性層(c)は、金属錯体を実質的に100%であってもよく、それは、 Alq_3 のようなホスト電荷輸送物質が必要ないからである。「実質的に100%」とは、不純物又は層を形成するプロセスからの偶発的な副産物の可能性を除いて、金属錯体が層の唯一の物質であることを意味する。それでも幾つかの実施態様において、金属錯体は、ホスト物質内でドーパントであってもよく、これは典型的には活性層(c)内で電荷輸送を助けるために使用される。あらゆる金属錯体を含む活性層(c)は、小分子活性物質であることができる。

30

【0200】

デバイスは、陽極層(a)又は陰極層(e)に隣接する支持体又は基板(示されない)を含んでもよい。最も頻繁には、支持体は陽極層(a)に隣接している。支持体は、軟質又は硬質、有機又は無機であることができる。一般に、ガラス又は軟質有機フィルムが支持体として使用される。陽極層(a)は、陰極層(e)と比較すると、正孔を注入するのにより効率的な電極である。陽極は、金属、混合金属、合金、金属酸化物又は混合金属酸化物を含有する物質を含むことができる。陽極層(a)内の適切な金属元素は、4、5、6及び8~11族の遷移金属を含むことができる。陽極層(a)が光透過性である場合、インジウム-スズ-オキシドのような12、13及び14族の金属の混合金属酸化物を使用してもよい。陽極層(a)用の物質の幾つかの非限定的で特定の例には、インジウム-スズ-オキシド(「ITO」)、アルミニウム-スズ-酸化物、金、銀、銅、ニッケル及びセレンが含まれる。

40

【0201】

陽極層(a)は、化学若しくは物理蒸着法又は回転成形法によって形成することができる。化学的蒸着法は、プラズマ強化化学蒸着(「PECVD」)又は金属有機化学蒸着(「MOCVD」)として実施することができる。

50

【 0 2 0 2 】

物理蒸着は、全ての形態のスパッタリング（例えば、イオンビームスパッタリング）、電子ビーム蒸着及び抵抗蒸着を含むことができる。

【 0 2 0 3 】

物理蒸着の特定の形態には、r t マグネトロンスパッタリング又は誘導結合プラズマ物理蒸着（「ICP - PVD」）が含まれる。これらの蒸着技術は、半導体製造技術の範囲内で周知である。

【 0 2 0 4 】

正孔輸送層（b）は、陽極に隣接していてもよい。正孔輸送小分子化合物及びポリマーの両方を使用することができる。

10

【 0 2 0 5 】

N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス（3 - メチルフェニル） - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン（TPD）及びビス[4 - (N, N - ジエチルアミノ) - 2 - メチルフェニル]（4 - メチルフェニル）メタン（MPMP）に加えて、慣用的に使用される正孔輸送分子には、ポリビニル - カルバゾール、1, 1 - ビス[(ジ - 4 - トリルアミノ) フェニル] シクロヘキサン（TAPC）；N, N' - ビス（4 - メチルフェニル） - N, N' - ビス（4 - エチルフェニル） - [1, 1' - (3, 3' - ジメチル) ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン（ETPD）；テトラキス - (3 - メチルフェニル) - N, N, N', N' - 2, 5 - フェニレンジアミン（PDA）；a - フェニル - 4 - N, N - ジフェニルアミノスチレン（TPS）；p - (ジエチルアミノ) ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン（DEH）；トリフェニルアミン（TPA）；1 - フェニル - 3 - [p - (ジエチルアミノ) スチリル] - 5 - [p - (ジエチルアミノ) フェニル] ピラゾリン（PPR又はDEASP）；1, 2 - トランス - ビス（9H - カルバゾール - 9 - イル）シクロブタン（DCZB）；N, N, N', N' - テトラキス（4 - メチルフェニル） - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン（TTB）；及び銅フタロシアニンのようなポルフィリン化合物が含まれる。

20

【 0 2 0 6 】

慣用的に使用される正孔輸送ポリマーは、ポリビニルカルバゾール、（フェニルメチル）ポリシラン、ポリ（3, 4 - エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）及びポリアニリンである。正孔輸送ポリマーは、上記のような正孔輸送分子をポリスチレン及びポリカーボネートのようなポリマー中にドーピングすることによって、得ることができる。

30

【 0 2 0 7 】

正孔注入 / 輸送層（b）は、スピンコート、流延、及びグラビア印刷のような印刷を含む、あらゆる従来の方法を使用して形成することができる。層は、インクジェット印刷、熱パターン化、又は化学若しくは物理蒸着によっても適用することができる。

【 0 2 0 8 】

通常、陽極層（a）及び正孔注入 / 輸送層（b）は、同じリトグラフ操作の間にパターン化される。パターンは、所望によって変わることができる。例えば、第一の電気接触層物質を適用する前に、パターンマスク又はレジストを第一の軟質複合バリア構造上に配置することによって、層にパターンを形成することができる。あるいは、層を、全体層として適用し（ブランクエッチ析出とも呼ばれる）、続いて、例えばパターンレジスト層及び湿式化学又はドライエッチング技術を使用してパターン化することができる。当該技術で周知のパターン化の他の方法を使用することもできる。電子デバイスがアレイ内に位置する場合、陽極層（a）及び正孔注入 / 輸送層（b）は、典型的には、実質的に同じ方向に伸びる長さを有する、実質的に平行のストリップに形成される。

40

【 0 2 0 9 】

活性層（c）は、本明細書で記載される金属錯体を含んでもよい。選択される特定の物質は、特定の用途、動作の際に使用される電圧及び他の要因に左右されうる。活性層（c）は、励起子が光電子放出機構を介して発光物質から緩和されるように、電子、正孔及び / 又は励起子を捕捉することができる発光物質でドーブされている、電子及び / 又は正孔

50

を輸送することができるホスト物質を含んでもよい。活性層(c)は、輸送と発光の特性を組み合わせた単一物質を含んでもよい。発光物質がドーパントであるか、又は主要な構成成分であるかに関わらず、活性層は、発光物質の発光に同調するドーパントのような他の物質を含んでもよい。活性層(c)は、組み合わせられて所望のスペクトルの光を発光することができる複数の発光物質を含んでもよい。リン光性発光物質の例には、本発明の金属錯体が挙げられる。蛍光発光物質の例には、DCM及びDMQAが挙げられる。ホスト物質の例には、Alq₃、CBP及びmCPが挙げられる。発光及びホスト物質の例は、US-B-6,303,238に記載されており、その全体が参照として本明細書に組み込まれる。

【0210】

活性層(c)は、スピンコート、流延及び印刷を含むあらゆる従来の技術によって、溶液から適用することができる。活性有機物質は、物質の性質に応じて、蒸着法により直接適用することができる。

【0211】

任意層(d)は、電子注入/輸送を促進すること、また、層界面でのクエンチング反応を防止する緩衝層又は閉じ込め層として役立つことの両方の機能を果たすことができる。より具体的には、層(d)は、電子の移動性を促進し、何らかの方法で層(c)と(e)が直接接触する場合にクエンチング反応が起こる可能性を低減することができる。任意層(d)の物質の例には、金属キレート化オキシノイド化合物(例えば、Alq₃など)；フェナントロリン系化合物(例えば、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(「DDPA」)、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(「DPA」)など；アゾール化合物(例えば、2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(「PBD」)など、3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール(「TAZ」)など；他の同様の化合物；又はこれらの1つ以上のいずれかの組み合わせが挙げられる。あるいは、任意層(d)は、無機であってもよく、BaO、LiF、Li₂Oなどを含んでもよい。

【0212】

電子注入/輸送層(d)は、スピンコート、流延、及びグラビア印刷のような印刷を含む、あらゆる従来の方法を使用して形成することができる。層は、インクジェット印刷、熱パターン化、又は化学若しくは物理蒸着によって適用することもできる。

【0213】

陰極層(e)は、電子又は陰電荷担体を注入するのに特に効率的な電極である。陰極層(e)は、第一の電気接触層(この場合は、陽極層(a))よりも低い仕事関数を有するあらゆる金属又は非金属であることができる。第二の電気接触層の物質は、1族(例えば、Li、Na、K、Rb、Cs)のアルカリ金属、2族(アルカリ土類)金属、12族金属、希土類、ランタニド(例えば、Ce、Sm、Euなど)及びアクチニドから選択することができる。アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、イットリウム及びマグネシウム並びにこれらの組み合わせのような物質もまた使用してもよい。Li含有有機金属化合物、LiF及びLi₂Oも、動作電圧を下げるために、有機層と陰極層の間に蒸着することができる。陰極層(e)用の物質の特定の非限定例には、バリウム、リチウム、セリウム、セシウム、ユーロピウム、ルビジウム、イットリウム、マグネシウム又はサマリウムが挙げられる。

【0214】

陰極層(e)は、通常、化学又は物理蒸着法により形成される。一般に、陰極層は、陽極層(a)及び任意の正孔注入層(b)に関して上記で考察したように、パターン化される。デバイスがアレイ内に位置する場合、陰極層(e)は、陰極層ストリップの長さが実質的に同じ方法に伸び、陽極層ストリップに対して実質的に垂直である、実質的に平行なストリップにパターン化されてもよい。

【0215】

画素と呼ばれる電子素子が、(アレイを平面又は上から見た時に、陽極層ストリップが陰極層ストリップと交差している)交差点で形成される。

【0216】

別の実施態様において、追加層が有機電子デバイス内に存在してもよい。例えば、正孔注入層(b)と活性層(c)の間の層(示されない)は、陽電荷輸送を促進し、層間のバンドギャップ整合を促進し、保護層などとして機能してもよい。同様に、電荷注入層(d)と陰極層(e)の間の追加層(示されない)は、陰電荷輸送を促進し、層の間のバンドギャップ整合を促進し、保護層などとして機能してもよい。当該技術で既知の層を使用することができる。一部又は全ての層を、電荷担体輸送効率を増大するために表面処理してもよい。それぞれの成分層の物質の選択は、製造費用、製造の複雑性、又は他の可能性のある要因に対して高い装置効率を有するデバイスを提供する目的のバランスをとることによって決定してもよい。

10

【0217】

電荷輸送層(b)及び(d)は、一般に活性層(c)と同じ種類である。より具体的には、活性層(c)が小分子化合物を有する場合、電荷輸送層(b)及び(d)は、そのいずれか又は両方が存在する場合は、異なる小分子化合物を有することができる。活性層(c)がポリマーを有する場合、電荷輸送層(b)及び(d)は、そのいずれか又は両方が存在する場合は、異なるポリマーを有することもできる。それでも、活性層(c)は、小分子化合物であってもよく、隣接するいずれかの電荷輸送層は、ポリマーであってもよい。

20

【0218】

それぞれの機能層は、2つ以上の層から作製されてもよい。例えば、陰極層は、1族金属の層とアルミニウムの層を含んでもよい。1族金属は、活性層(c)の近くに位置してもよく、アルミニウムは、水のような環境汚染物から1族金属を保護するのに役立つことができる。

【0219】

限定することを意図しないが、異なる層は以下の範囲の厚さを有することができる：無機陽極層(a)は、通常約500nm以下、例えば、約50~200nm；任意正孔注入層(b)は、通常約100nm以下、例えば、約50~200nm；活性層(c)は、通常約100nm以下、例えば約10~80nm；任意電荷注入層(d)は、通常約100nm以下、例えば、約10~80nm；及び陰極層(e)は、通常1000nm以下、例えば約30~500nm。陽極層(a)又は陰極層(e)が、少なくともいくつかの光を透過する必要がある場合、そのような層の厚さは、約100nmを超えない。

30

【0220】

デバイス中の電子-正孔再結合帯域の位置、したがって、デバイスの発光スペクトルは、それぞれの層の相対的な厚さによって影響を受ける可能性がある。例えば、Alq₃のような潜在的な発光化合物が電子輸送層(d)に使用される場合、電子-正孔再結合帯域は、Alq₃層内に位置する可能性がある。

【0221】

そして、発光はAlq₃のものであって、所望の鮮明な発光とはならない。したがって、電子輸送層の厚さは、電子-正孔再結合帯域が発光層(すなわち、活性層(c))内に位置するように選択されるべきである。層の厚さの所望の比率は、使用される物質の正確な性質によって決めることができる。

40

【0222】

金属錯体から作製されるデバイスの効率は、デバイス中の他の層を最適化することによって、更に改善することができる。例えば、Ca、Ba、Mg/Ag、又はLiF/AIのようなより効率的な陰極を使用することができる。動作電圧の低下又は量子収率の増加をもたらす造形基板及び正孔輸送物質も適用可能である。種々の層のエネルギーレベルを調整し、エレクトロルミネセンスを促進するために、追加層を加えることもできる。

【0223】

50

電子デバイスの用途に応じて、活性層(c)は、信号(例えば、発光ダイオードにおける)により活性化される発光層であることができるか、あるいは放射エネルギーに反応し、電圧の印加(例えば、検出器若しくはボルタ電池)のあり又はなしで信号を発生する物質の層であることができる。放射エネルギーに反応することができる電子デバイスの例は、光導電セル、フォトレジスター、光スイッチ、フォトトランジスター、及び光電管、及び光ボルタ電池から選択される。本明細書を読んだ後、当業者はこれらの特定の用途のための物質を選択することができる。

【0224】

OLEDにおいて、それぞれ陰極(e)及び陽極(a)層から光活性層(c)へ注入される電子及び正孔は、活性層(c)中に陰及び陽電荷ポーラロンを形成する。これらのポーラロンは、適用された電界の影響下で移動し、反対に電荷された種とポーラロン励起子を形成し、続いて放射線再結合を受ける。陽極と陰極の間の、通常約20ボルト未満、一部の場合では約5ボルト以下である、十分な電圧の差がデバイスに適用されうる。実際の電圧の差は、より大型の電子部品中でのデバイスの使用により左右されうる。多くの実施態様において、電子デバイスの動作の間、陽極層(a)は正電圧にバイアスをかけられ、陰極層(e)は実質的に接地電位すなわちゼロボルトである。電池又は他の電源が、回路の一部として電子デバイスに電氣的に接続されていてもよい。

10

【0225】

他の実施態様において、リン含有金属錯体化合物を層(b)又は(d)中で電荷輸送物質として使用することができる。

20

【0226】

化合物は、層(b)、(c)又は(d)中で使用される場合、有効であるために固体マトリックス希釈剤(例えば、ホスト電荷輸送物質)である必要はない。層の総重量に基づいて、金属錯体化合物の約1重量%より多く、錯体化合物の実質的に100%までの層を、活性層(c)として使用することができる。追加の物質が錯体化合物の活性層(c)に存在することができる。例えば、蛍光染料が、発光の色を変えるために存在してもよい。

【0227】

また、希釈剤を添加してもよい。希釈剤は、ポリ(N-ビニルカルバゾール)及びポリシランのような高分子物質であることができる。これは、4,4'-N,N'-ジカルバゾールピフェニル又は第三級芳香族アミンのような小型の分子であることもできる。希釈剤が使用される場合、錯体化合物は、一般に少量で存在し、通常、層の総重量に基づいて20重量%未満、好ましくは10重量%未満である。

30

【0228】

金属錯体を電子デバイス以外の用途で使用してもよい。例えば、錯体を、触媒又はインジケータ(例えば、酸素感受性インジケータ、バイオアッセイにおけるリン光性インジケータなど)として使用してもよい。

【0229】

以下の実施例は本発明の特定の特徴及び利点を説明する。これらは本発明を説明するのであって、限定することを意図しない。特に指示のない限り、全ての百分率は重量に基づき、「一晚」は、14~16時間の時間を意味し、室温は、20~25の範囲の温度を示す。

40

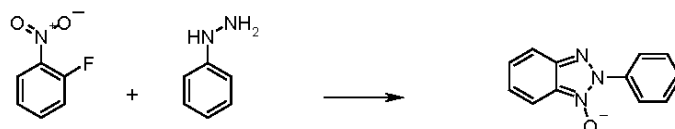
【0230】

実施例

実施例1：中間体

【0231】

【化 9 3】



【0 2 3 2】

手順：窒素流下で、酢酸ナトリウム 35 g (0.426 mol) を、エタノール 200 ml 中のフェニルヒドラジン 30.7 g (0.284 mol) の溶液に室温で加えた。1-フルオロ-2-ニトロベンゼン 15 ml (0.142 mol) を室温で加えた。反応混合物を加熱還流し、この温度で 2 時間保持し、追加のエタノール 60 ml で希釈し、一晩還流下で撹拌し、蒸発させた。残渣に、TBME 200 ml 及び水 150 ml を加え、有機相を分離し、水で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発させた。収量：橙色の油状物 37.0 g

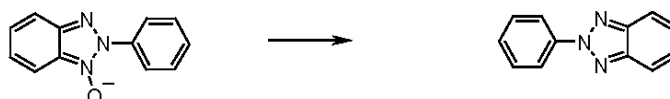
10

【0 2 3 3】

実施例 2：還元してベンゾトリアゾール中間体を得る

【0 2 3 4】

【化 9 4】



20

【0 2 3 5】

手順：水酸化ナトリウム 80 g (2 mol) を 5 つの部分に分けて、エタノール 800 ml 中の実施例 1 の生成物 37 g (0.142 mol) の溶液に加えた。温度を上昇して還流させた。混合物を 60℃ に冷却し、チオ硫酸ナトリウム 29 g (0.312 mol) を加え、反応混合物を加熱還流し、この温度で一晩保持し、蒸発させた。残渣に、TBME 300 ml 及び水 300 ml を加え、水相を分離し、TBME 150 ml で抽出した。合わせた有機相を水で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発させた。固体の残渣を、シリカゲルのカラム（ヘキサン / 4% TBME）により精製した。収量：褐色の固体 10.2 g (37%)

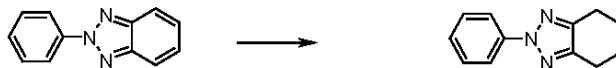
30

【0 2 3 6】

実施例 3：配位子 1

【0 2 3 7】

【化 9 5】



【0 2 3 8】

手順：2-フェニル-2-H-ベンゾトリアゾール 1.0 g (5 mmol) 及び Ba₂SO₄ 上の Pd / 5% 53 mg (0.025 mmol) を、酢酸 15 ml に加え、30℃ / 3 bar で 5 時間水素化した。反応混合物をセライトで濾過した。濾液を蒸発させ、残渣をトルエン 10 ml で撹拌し、蒸発させた。収量：オフホワイトの固体 1.0 g (100%)

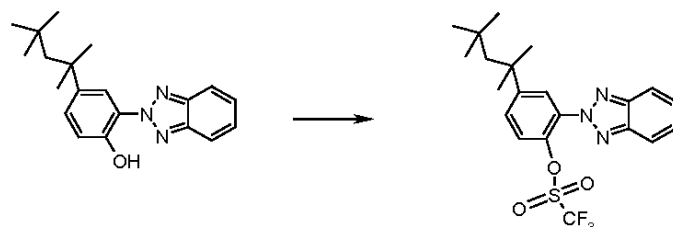
40

【0 2 3 9】

実施例 4：中間体

【0 2 4 0】

【化 9 6】



【0241】

手順：窒素流下で、2 - ベンゾトリアゾール - 2 - イル - 4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチル - ブチル) - フェノール 16 . 6 g (0 . 0513 mol) 及びピリジン 10 ml (0 . 29 mol) を、ジクロロメタン 500 ml に室温で加えた。トリフルオロメタンスルホン酸無水物 10 ml (0 . 062 mol) を最大 30 分で 10 分間かけて滴加した。黄色の溶液を室温で一晩攪拌し、水で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発させた。油状残渣を、シリカゲルのカラム (ヘキサン / 5 % 酢酸エチル) により精製した。収量：無色の油状物 23 . 4 g (約 100 %)

10

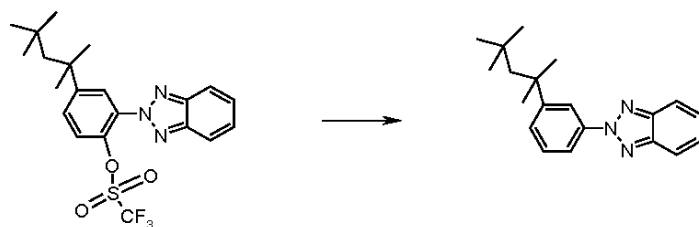
【0242】

実施例 5：中間体

【0243】

【化 9 7】

20



【0244】

手順：窒素流下で、トリフルオロ - メタンスルホン酸 2 - ベンゾトリアゾール - 2 - イル - 4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチル - ブチル) - フェニルエステル 18 g (0 . 04 mol)、トリエチルアミン 16 . 5 ml (0 . 12 mol)、ギ酸 3 . 0 ml (0 . 08 mol)、酢酸パラジウム (II) 0 . 18 g (0 . 0008 mol) 及びトリフェニルホスフィン 0 . 42 g (0 . 0016 mol) を、ジクロロメタン 80 ml に室温で加えた。反応混合物を 80 分で 2 . 5 時間攪拌し、室温に冷却した。TBME 200 ml 及び水 200 ml を加え、水相を分離し、TBME 150 ml で抽出した。合わせた有機相を水で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、蒸発させた。油状残渣を、シリカゲルのカラム (ヘキサン / 10 % 酢酸エチル) により精製した。収量：白色固体の生成物 11 g (91 %)。

30

【0245】

実施例 6：配位子 2

【0246】

【化 9 8】

40



【0247】

手順：2 - [3 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチル - ブチル) - フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール 1 . 23 g (0 . 004 mol) 及び Ba₂SO₄ 上の Pd / 5 % 42 mg (0 . 02 mmol) を、酢酸 30 ml に加え、30 / 3 bar で 5 時間水素化した。反応混合

50

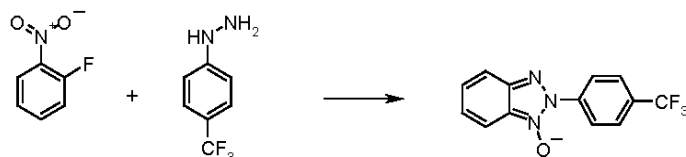
物をセライトで濾過し、濾液を蒸発させた。残渣をトルエン 10 ml で攪拌し、蒸発させた。収量：オフホワイトの固体 1.27 g (100%)。

【0248】

実施例 7：中間体

【0249】

【化99】



10

【0250】

手順：窒素流下で、酢酸ナトリウム 3.5 g (0.043 mol) を、エタノール 26 ml 中の 4-(トリフルオロメチル)フェニルヒドラジン 5 g (0.028 mol) の溶液に室温で加えた。1-フルオロ-2-ニトロベンゼン 1.5 ml (0.014 mol) を室温で加えた。反応混合物を加熱還流し、この温度で 5 日間保持し、蒸発させた。残渣に、酢酸 100 ml 及び水 50 ml を加えた。水相を分離し、酢酸エチル 50 ml で抽出した。合わせた有機相を水で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発させた。固体の残渣を、シリカゲルのカラム (ヘキサン / 25% T B M E) により精製した。収量：橙色の固体 1.7 g (40%)

20

【0251】

実施例 8：中間体

【0252】

【化100】



【0253】

手順：水酸化ナトリウム 2.8 g (0.07 mol) を、エタノール 30 ml 中の実施例 7 の生成物 1.7 g (0.005 mol) の溶液に加えた。チオ硫酸ナトリウム 1.95 g (0.011 mol) を加えた。反応混合物を加熱還流し、この温度で 4 時間保持し、蒸発させた。残渣に、T B M E 50 ml 及び水 30 ml を加え、水相を分離し、T B M E 15 ml で抽出した。合わせた有機相を水で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発させた。固体残渣を、シリカゲルのカラム (ヘキサン / 5% 酢酸エチル) により精製した。収量：黄色の固体 1.2 g (81%)。

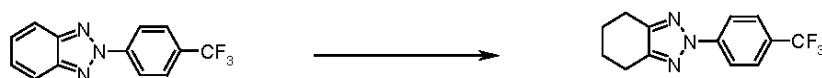
30

【0254】

実施例 9：配位子 3

【0255】

【化101】



40

【0256】

手順：2-(4-トリフルオロメチル-フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール 0.525 g (2.0 mmol) 及び Ba₂SO₄ 上の Pd / 5% 21 mg (0.01 mmol) を、酢酸 10 ml に加え、30 / 3 bar で 9 時間水素化した。反応混合物をセライトで濾過し、濾液を蒸発させた。残渣をトルエン 10 ml で攪拌し、蒸発させた。収量：オフホワイトの固体 0.48 g (90%)。

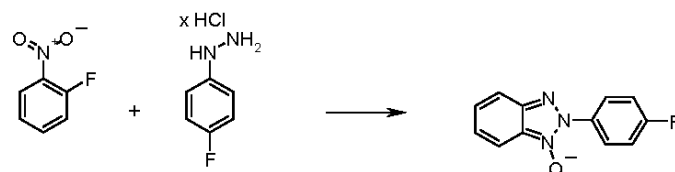
【0257】

50

実施例 10 : 中間体

【 0 2 5 8 】

【 化 1 0 2 】



【 0 2 5 9 】

10

手順：窒素流下で、炭酸ナトリウム 1.06 g (0.01 mol) を、エタノール 20 ml 中の 4-フルオロフェニルヒドラジン塩酸塩 3.3 g (0.02 mol) の懸濁液に室温で加えた。混合物を 50 に加熱し、酢酸ナトリウム 3.2 g (0.03 mol) 及び 1-フルオロ-2-ニトロベンゼン 1.04 ml (0.01 mol) を加えた。混合物を加熱還流し、この温度で 18 時間攪拌し、蒸発させた。残渣に、酢酸エチル 140 ml 及び水 100 ml を加えた。水相を分離し、酢酸エチル 140 ml で抽出した。合わせた有機相を水で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発させた。固体残渣を、シリカゲルのカラム（ヘキサン / 25 % 酢酸エチル）により精製した。収量：オフホワイトの固体 1.3 g (53 %)

【 0 2 6 0 】

20

実施例 11 : 中間体

【 0 2 6 1 】

【 化 1 0 3 】



【 0 2 6 2 】

手順：水酸化ナトリウム 2.97 g (74 mmol) を、エタノール 32 ml 中の実施例 10 の生成物 1.3 g (5.3 mmol) の溶液に加えた。チオ硫酸ナトリウム 2.0 g (11.7 mmol) を加えた。反応混合物を加熱還流し、この温度で 4 時間保持し、蒸発させた。残渣に、TBME 50 ml 及び水 30 ml を加え、水相を分離し、TBME 15 ml で抽出した。合わせた有機相を水で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発させた。固体残渣を、シリカゲルのカラム（ヘキサン / 5 % 酢酸エチル）により精製した。収量：黄色の固体 0.87 g (77 %).

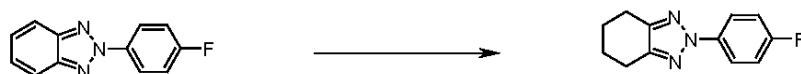
30

【 0 2 6 3 】

実施例 12 : 配位子 4

【 0 2 6 4 】

【 化 1 0 4 】



40

【 0 2 6 5 】

手順：2-(4-フルオロ-フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール 0.425 g (2 mmol) 及び BaSO₄ 上の Pd / 5 % 20 mg (0.01 mmol) を、酢酸 10 ml に加え、30 / 3 bar で 5 時間水素化した。反応混合物をセライトで濾過し、濾液を蒸発させた。残渣をトルエン 10 ml で攪拌し、蒸発させた。収量：オフホワイトの固体 0.43 g (99 %).

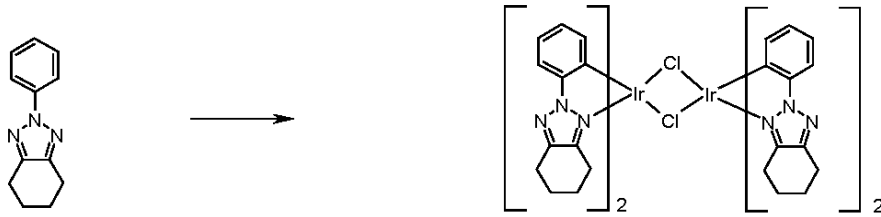
【 0 2 6 6 】

実施例 13 : 錯体 1

50

【 0 2 6 7 】

【 化 1 0 5 】



【 0 2 6 8 】

10

手順：2 - フェニル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 2 H - ベンゾトリアゾール 1 g (5 mmol) 及び三塩化イリジウム水和物 0 . 7 5 g (2 . 5 mmol) を、2 - エトキシエタノール 1 2 ml 及び水 4 ml の混合物に加えた。混合物を 1 6 時間加熱還流した。室温に冷却した後、水 1 2 ml を緑色の懸濁液に加えた。沈殿物を濾過し、エタノール及びヘキサンで洗浄し、減圧下、室温で乾燥した。収量：緑色を帯びた固体 1 . 1 6 g (7 4 %) (融点：4 3 9)

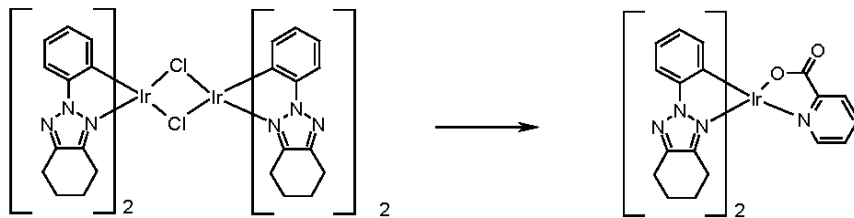
【 0 2 6 9 】

実施例 1 4 : 錯体 2

【 0 2 7 0 】

【 化 1 0 6 】

20



【 0 2 7 1 】

手順：実施例 1 3 に従って得た二量体 0 . 1 2 5 g (0 . 1 mmol) 及び 2 - ピコリン酸 0 . 0 2 5 g (0 . 2 mmol) を、1 , 2 - ジクロロエタン 8 ml に加えた。混合物を 4 時間加熱還流し、次いで蒸発させた。固体残渣を、シリカゲルのカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル / 5 % メタノール) により精製した。収量：黄色の固体 0 . 1 2 g (6 8 %)

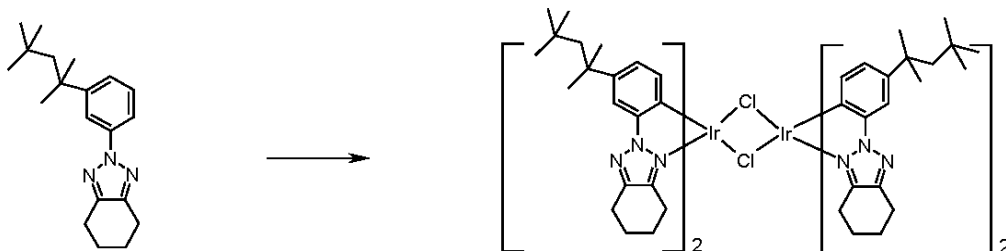
30

【 0 2 7 2 】

実施例 1 5 : 錯体 3

【 0 2 7 3 】

【 化 1 0 7 】



40

【 0 2 7 4 】

手順：2 - { 3 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチル - ブチル) - フェニル } - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 2 H - ベンゾトリアゾール 0 . 3 1 g (0 . 4 3 mmol) 及び三塩化イリジウム水和物 0 . 1 5 g (0 . 5 mmol) を、2 - エトキシエタノール 1 2 ml 及び水 4 ml の混合物に加えた。混合物を 1 6 時間加熱還流した。室温に冷却した後、水 1 ml を黄

50

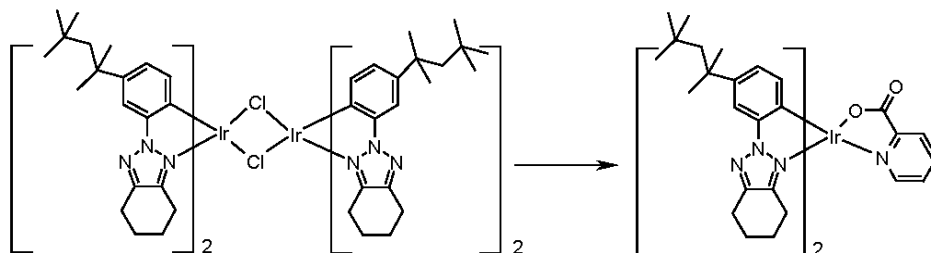
色の懸濁液に加えた。沈殿物を濾過し、エタノール及びヘキサンで洗浄し、減圧下、室温で乾燥した。収量：黄色の固体 0.30 g (71%) (融点：384)

【0275】

実施例 16：錯体 4

【0276】

【化108】



10

【0277】

手順：実施例 15 に従って得た二量体 0.085 g (0.05 mmol) 及び 2 - ピコリン酸 0.013 g (0.1 mmol) を、1, 2 - ジクロロエタン 48 ml に加えた。混合物を 3 時間加熱還流し、蒸発させた。残渣を、シリカゲルのカラム (酢酸エチル / 5% メタノール) により精製した。収量：緑色を帯びた黄色の固体 0.08 g (85%) (融点：276)。

20

【0278】

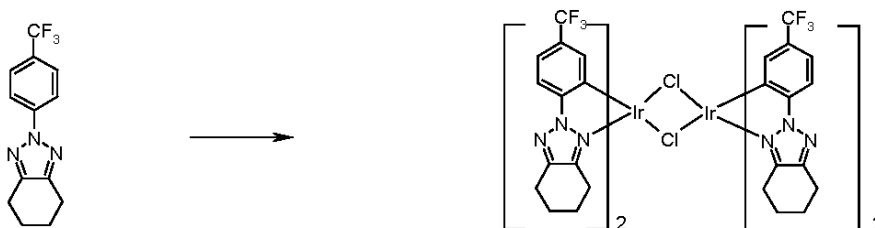
上記に示された手順に従って、以下の錯体を調製した：

【0279】

実施例 17：錯体 5

【0280】

【化109】



30

【0281】

手順：2 - (4 - トリフルオロメチル - フェニル) - 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 2H - ベンゾトリアゾール 0.47 g (1.76 mmol) 及び三塩化イリジウム水和物 0.263 g (0.88 mmol) を、2 - エトキシエタノール 4.2 ml 及び水 1.4 ml の混合物に加えた。混合物を 16 時間加熱還流した。室温に冷却した後、水 3 ml を、緑色を帯びた懸濁液に加えた。沈殿物を濾過し、エタノール及びヘキサンで洗浄し、減圧下、室温で乾燥した。収量：緑色を帯びた固体 0.37 g (収率 55%)。

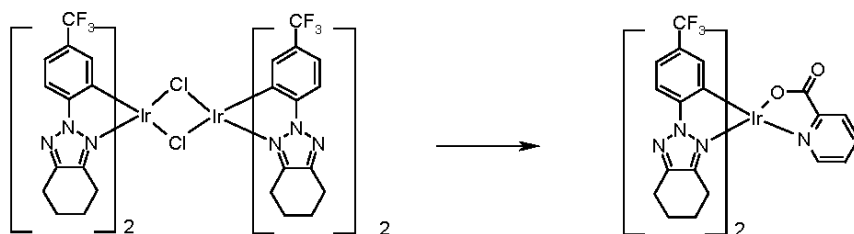
40

【0282】

実施例 18：錯体 6

【0283】

【化 1 1 0】



【 0 2 8 4】

手順：実施例 17 に従って得た二量体 0.152 g (0.1 mmol) 及び 2 - ピコリン酸 0.025 g (0.2 mmol) を、1,2 - ジクロロエタン 8 ml に加えた。混合物を 16 時間加熱還流し、蒸発させた。固体残渣を、シリカゲルのカラム（酢酸エチル / 5 % メタノール）により精製した。収量：黄色の固体 0.12 g (70 %) (融点：334)。

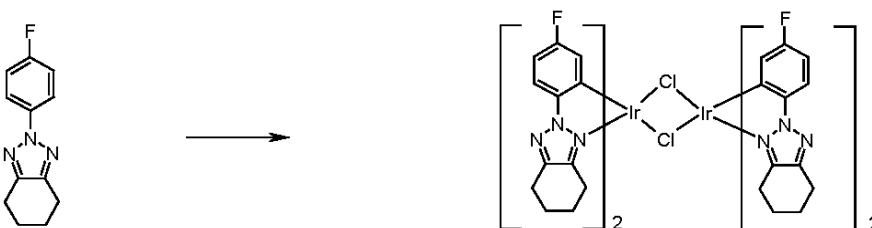
10

【 0 2 8 5】

実施例 19：錯体 7

【 0 2 8 6】

【化 1 1 1】



20

【 0 2 8 7】

手順：2 - (4 - フルオロ - フェニル) - 4,5,6,7 - テトラヒドロ - 2H - ベンゾトリアゾール 0.42 g (1.93 mmol) 及び三塩化イリジウム水和物 0.29 g (0.97 mmol) を、2 - エトキシエタノール 4.6 ml 及び水 1.2 ml の混合物に加えた。混合物を 16 時間加熱還流した。室温冷却した後、水 4 ml を黄色の懸濁液に加えた。沈殿物を濾過し、エタノール及びヘキサンで洗浄し、減圧下、室温で乾燥した。収量：黄色の固体 0.512 g (80 %) (融点：433)。

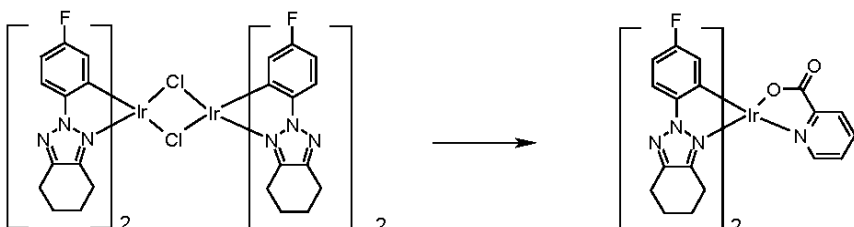
30

【 0 2 8 8】

実施例 20：錯体 8

【 0 2 8 9】

【化 1 1 2】



40

【 0 2 9 0】

手順：実施例 19 に従って得た二量体 0.132 g (0.1 mmol) 及び 2 - ピコリン酸 0.025 g (0.2 mmol) を、1,2 - ジクロロエタン 8 ml に加えた。混合物を 2 時間加熱還流し、蒸発させた。残渣を、シリカゲルのカラム（酢酸エチル / 5 % メタノール）により精製した。収量：黄色の固体 0.11 g (74 %) (融点：315)。

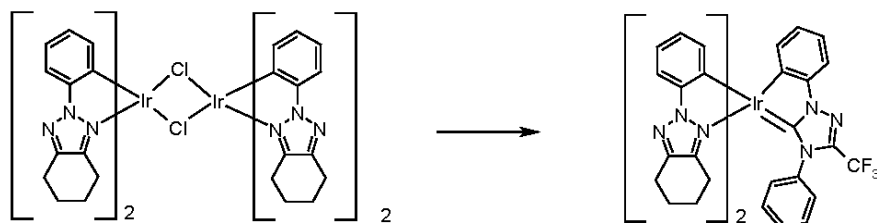
【 0 2 9 1】

実施例 21：錯体 9

【 0 2 9 2】

50

【化 1 1 3】



【 0 2 9 3】

手順：1, 4 - ジフェニル - 3 - (トリフルオロメチル) - 4H - 1, 2, 4 - トリアゾール - 1 - イウム過塩素酸塩 0.093 g (0.4 mmol) を、オルト - キシレン 5 ml 中のカリウムtert - ブトキシド 0.045 g (0.4 mmol) と一緒に、シュレンク管の中に入れ、窒素下、130℃で3時間撹拌した。最後に、実施例 13 に従って得た二量体 0.062 g (0.05 mmol) を加え、同じ温度で一晩撹拌した。冷却した後、溶媒を蒸発により除去した。粗生成物を、溶離剤混合物としてヘキサン/ジクロロメタン/メタノールを使用するカラムクロマトグラフィーにより精製して、生成物 0.05 g (46%) を得た。

10

【 0 2 9 4】

適用例 1

単一有機層を有する有機ルミネセンスデバイスを以下の方法で調製した：ガラス基板上に、100 nm 厚のITO膜をスパッタリングにより形成し、続いてパターン化した。酸素 - プラズマ処理したITO膜上に、PEDOT:PSS (Baytron P) を使用して、スピンコート、続いて200℃での加熱(5分間)により、80 nm 厚の正孔注入層を形成した。トルエン 10 g 中の錯体 2 (実施例 14) 5 mg 及びポリフルオレン (平均分子量 140,000) 95 mg の溶液を、スピンコート (2000 rpm; 10 秒間) により塗布して、80 nm の厚さを得た。このように処理された基板を真空蒸着チャンバに入れ、バリウムの 50 nm 層、続いてアルミニウムの 100 nm 層を蒸着することによって、2 層電極構造を有する陰極を形成した。1 mA/cm² (8 V) の電流密度でデバイスを駆動すると、明澄で鮮明な白色の発光 (CIE 0.30, 0.33) が観察された。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 ブレトー, ロゲール
スイス国、ツェーハー - 4 0 5 4 バーゼル、ゲネラル・ギザン - シュトラーセ 7 2
- (72)発明者 コリー, ロマン
スイス国、ツェーハー - 4 1 2 3 アルシュヴィル、バーゼルマッットヴェーク 1 6 7
- (72)発明者 シェーファー, トーマス
スイス国、ツェーハー - 4 4 1 0 リースタル、ヴァイトヴェーク 1 5 デー
- (72)発明者 ファン・デル・スハーフ, パウル・アドリアーン
フランス国、エフ - 6 8 2 2 0 アジャンタール - ル - オー、リュ・デュ・ミュゲ 1

審査官 上村 直子

- (56)参考文献 特表 2 0 0 8 - 5 0 4 3 4 2 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 0 5 0 5 5 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 4 7 8 5 9 (J P , A)
特開昭 4 8 - 0 5 6 2 4 5 (J P , A)
GAI, X. et al. , Pyrazole and benzothiazole palladacycles: stable and efficient catalysts for carbon-carbon bond formation , Chemical Communications (Cambridge) , 2 0 0 0 年 , (20) , 2053-2054
STEEL, P.J. and GAYGILL, G.B. , Cyclometallated compounds II. Proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectral assignments of cyclopalladated compounds , Journal of organometallic chemistry , 1 9 8 7 年 , 327 , 101-114
WATSON, A.A. et al. , Chiral heterocyclic ligands. III. Structural study of the cyclopalladation of (4S,7R)-7,8,8-trimethyl-1-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-4,7-methano-1H-indazole , Journal of Organometallic Chemistry , 1 9 8 6 年 , 311(3) , 387-97
BUTLER, R.N. and WALLACE, L.M. , A new synthesis of aryl isothiocyanates: carbon disulfide as a dipolarophile. The reaction of (4,5,6,7-tetrahydro-2H-1,2,3-benzotriazolium-1-yl)arylamine 1,3-dipoles with carbon disulfide: synthesis, kinetics, mechanism. Azolium 1,3-dipoles , Perkin 1 , 2 0 0 0 年 , (24) , 4335-4338
BUTLER, R.N. and GROGAN, D.C. , Spiro-fused tricyclic 7,8,9,10-tetrahydro-3H,5H-benzo[d]pyrrolo[1,2-c][1,2,3]triazoles and their thermal rearrangement to 1,3,4-trisubstituted 2-(4-cyanobutyl)pyrroles. Azolium 1,3-dipoles , Journal of Chemical Research, Synopses , 1 9 9 7 年 , (11) , 428-429
NONOYAMA, M. and HAYATA, C. , Palladium(II), platinum(II), rhodium(III) and iridium(III) complexes coordinated with 2-aryl-4,5-dimethyl-1,2,3-triazoles as bidentate nitrogen-carbon chelate ligands , Transition Metal Chemistry (Dordrecht, Netherlands) , 1 9 7 8 年 , 3(6) , 366-9

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)