

(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 1

C07F 15/00 (2006.01)

C07F 15/00

C S P E

C09K 11/06 (2006.01)

C09K 11/06

6 6 O

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/14

B

請求項の数 6 (全 75 頁)

(21) 出願番号	特願2008-547942 (P2008-547942)	(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, 4057 バーゼル, クリベツ クシュトラーセ 141
(86) (22) 出願日	平成18年12月18日 (2006.12.18)	(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇
(65) 公表番号	特表2009-522228 (P2009-522228A)	(74) 代理人	100113653 弁理士 東田 幸四郎
(43) 公表日	平成21年6月11日 (2009.6.11)	(74) 代理人	100116919 弁理士 齋藤 房幸
(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	欧洲特許庁 (EP)		

最終頁に続く

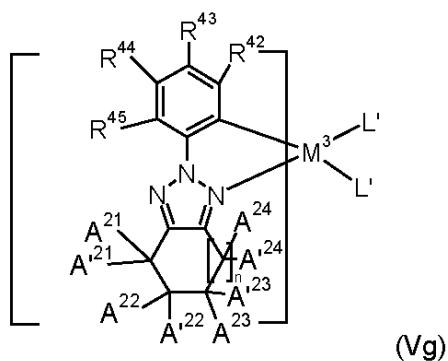
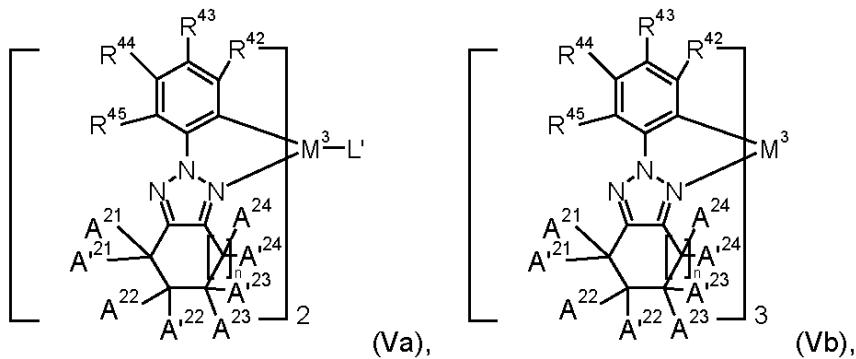
(54) 【発明の名称】 トリアゾールとのエレクトロルミネセンス金属錯体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (V a) 、 (V b) 又は (V g) :

【化22】



〔式中、

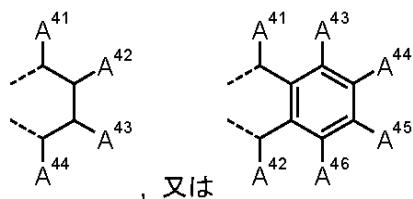
M^3 は、 R_h 、 R_e 又は I_r であり、

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 ~ C_{24} アルキル、 C_1 ~ C_{24} アルコキシ、 C_1 ~ C_{24} アルキルチオ、 C_1 ~ 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 ~ C_{18} アリール； $-NR^2$ 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 ~ 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 ~ C_{12} シクロアルキル、 C_5 ~ C_{12} シクロアルコキシ、 C_5 ~ C_{12} シクロアルキルチオであるか； あるいは

近接原子と結合している 2 つの隣接基 A^{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24】



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 ~ C_{24} アルキル、 C_1 ~ C_{24} ペルフルオロアルキル、 C_1 ~ C_{24} アルコキシ、 C_1 ~ 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 ~ C_{18} アリール、 又は C_2 ~ 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

$C_1 \sim C_{2 \sim 4}$ 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 $A', 2^1, A^{2 \sim 1}$; $A', 2^2, A^{2 \sim 2}$; $A', 2^3, A^{2 \sim 3}$; $A', 2^4, A^{2 \sim 4}$ は、一緒になって、=O又は=N R^{2 5} であり；

R^{2 5} 及び R^{2 6} は、互いに独立して、C₆ ~ C_{1 8} アリール、C₇ ~ C_{1 8} アラルキル又はC₁ ~ C_{2 4} アルキルであり、

R^{2 7} は、C₁ ~ C_{2 4} アルキル、C₆ ~ C_{1 8} アリール又はC₇ ~ C_{1 8} アラルキルであり；

G は、C₁ ~ C_{1 8} アルキル、-OR^{3 0 5}、-SR^{3 0 5}、-NR^{3 0 5}R^{3 0 6}、-CONR^{3 0 5}R^{3 0 6} 又は-CN であり、R^{3 0 5} 及び R^{3 0 6} は、互いに独立して、C₆ ~ C_{1 8} アリール；C₁ ~ C_{1 8} アルキル若しくはC₁ ~ C_{1 8} アルコキシで置換されているC₆ ~ C_{1 8} アリール；C₁ ~ C_{1 8} アルキル又は-O-で中断されているC₁ ~ C_{1 8} アルキルであるか；又はR^{3 0 5} 及び R^{3 0 6} は、一緒になって、5員若しくは6員環を形成し、

R^{4 2} は、H、F、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₈ アルコキシ又はC₁ ~ C₄ ペルフルオロアルキルであり、

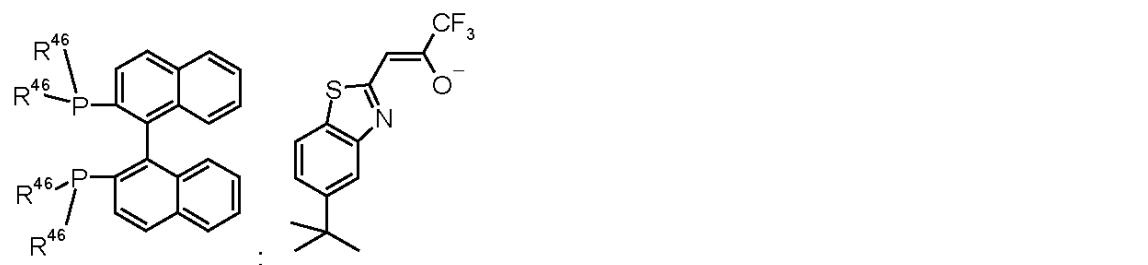
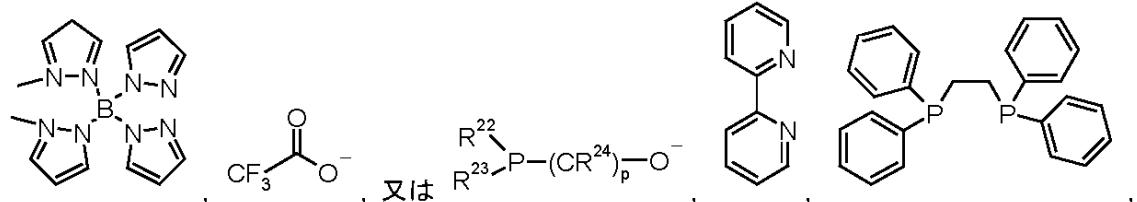
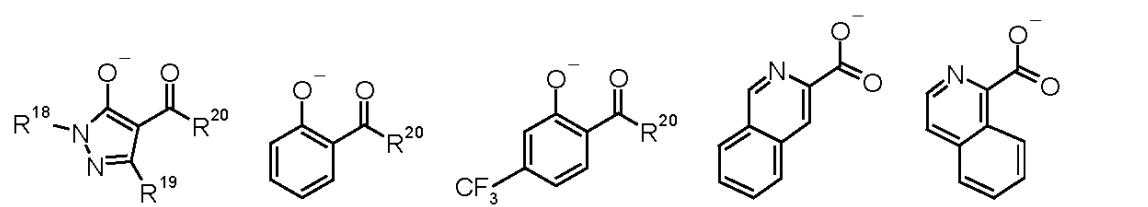
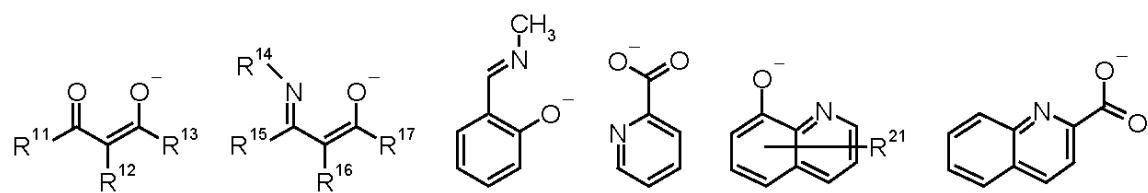
R^{4 3} は、H、F、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₄ ペルフルオロアルキル、C₁ ~ C₈ アルコキシ又はC₆ ~ C_{1 0} アリールであり、

R^{4 4} は、H、F、C₁ ~ C_{1 2} アルキル、C₇ ~ C_{1 5} フェニルアルキル、C₁ ~ C₈ アルコキシ又はC₁ ~ C₄ ペルフルオロアルキルであり、

R^{4 5} は、H、F、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₈ アルコキシ又はC₁ ~ C₄ 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^{1-1} 及び R^{1-5} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{1-8}$ アリール、 $C_2 \sim C_{1-0}$ 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^{1-2} 及び R^{1-6} 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^{1-3} 及び R^{1-7} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{1-8}$ アリール、 $C_2 \sim C_{1-0}$ 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^{1-4} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{1-0}$ アリール又は $C_7 \sim C_{1-1}$ アラルキルであり、

R^{1-8} は、 $C_6 \sim C_{1-0}$ アリールであり、

R^{1-9} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキルであり、

R^{2-0} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_6 \sim C_{1-0}$ アリールであり、

R^{2-1} 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^{2-2} 及び R^{2-3} は、互いに独立して、 $C_n (H + F)_{2-n+1}$ 又は $C_6 (H + F)_5$ であり、 R^{2-4} 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 $C_n (H + F)_{2-n+1}$ から選択され、

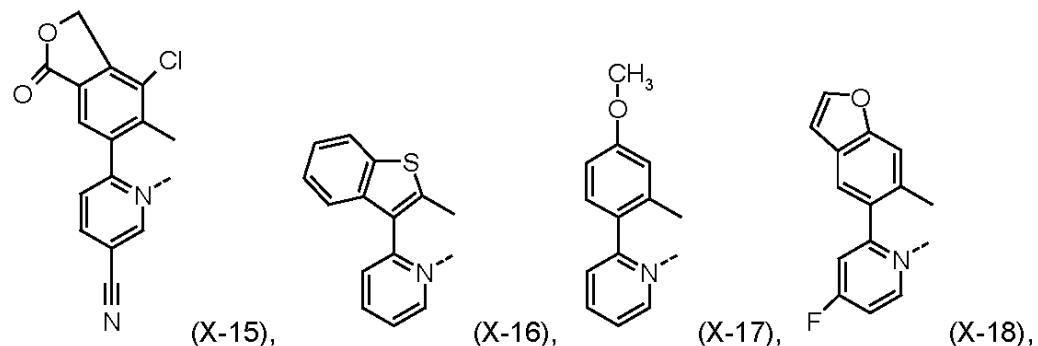
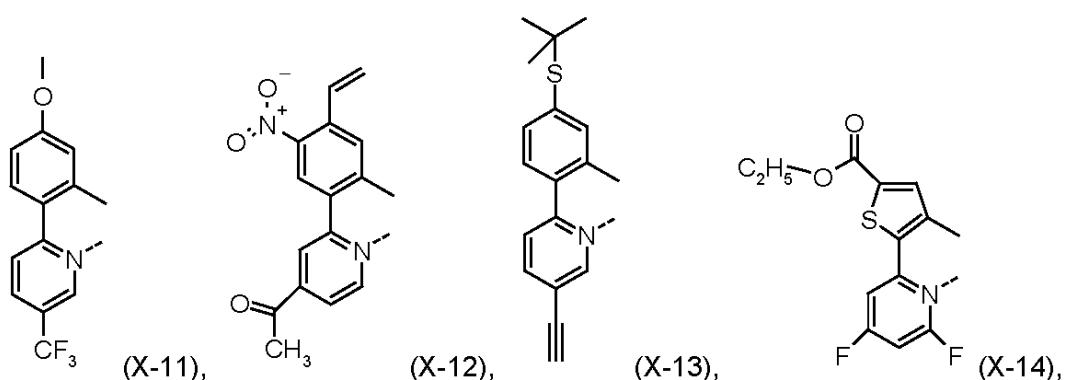
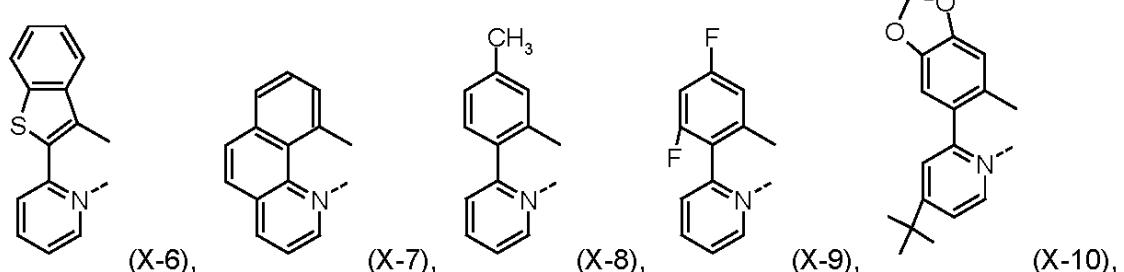
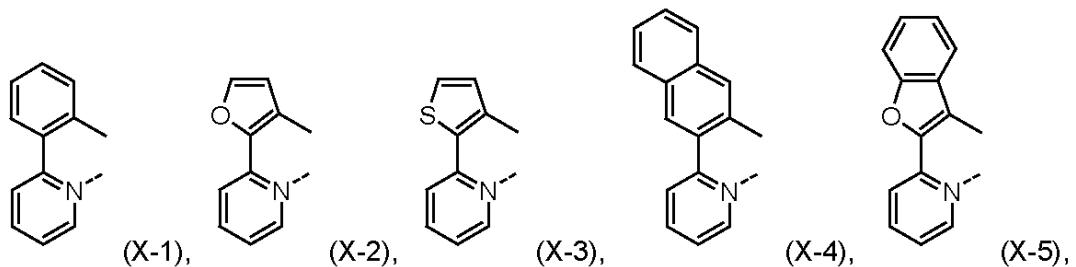
p は、2 又は 3 であり、

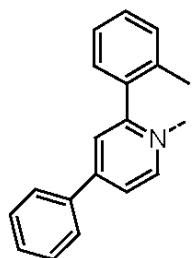
R^{4-6} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_{1-8}$ アリール、 $C_1 \sim C_8$ アルコキシ、又は $C_1 \sim C_8$ アルキルで置換されている $C_6 \sim C_{1-8}$ アリールであるか、あるいは二座配位子 L' は、下記：

10

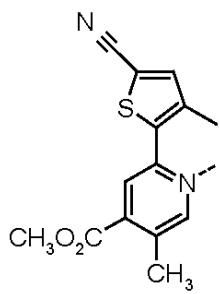
20

【化 2 8】

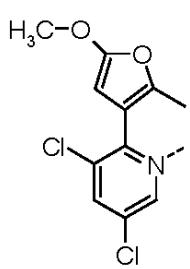




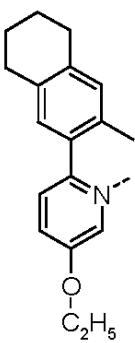
(X-19),



(X-20),

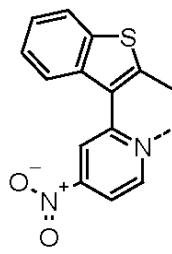


(X-21),

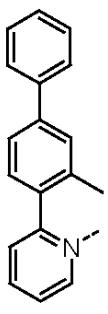


(X-22),

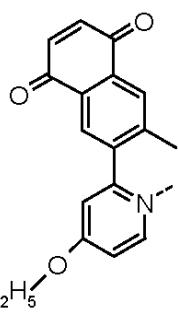
10



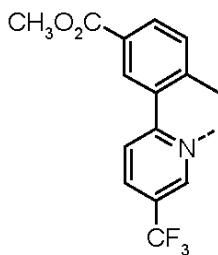
(X-23),



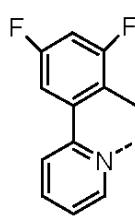
(X-24),



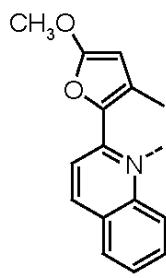
(X-25),



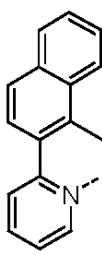
(X-26),



(X-27),

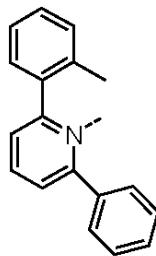


(X-28), 又は

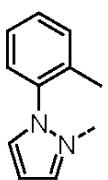


(X-29),

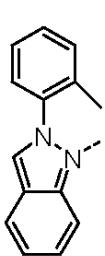
20



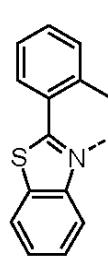
(X-30),



(X-31),

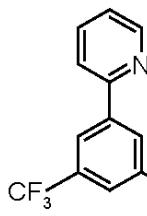


(X-32),



(X-33),

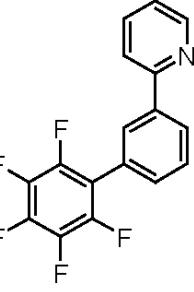
30



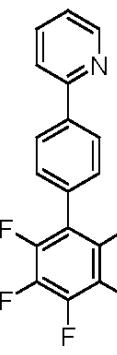
(X-34),



(X-35),

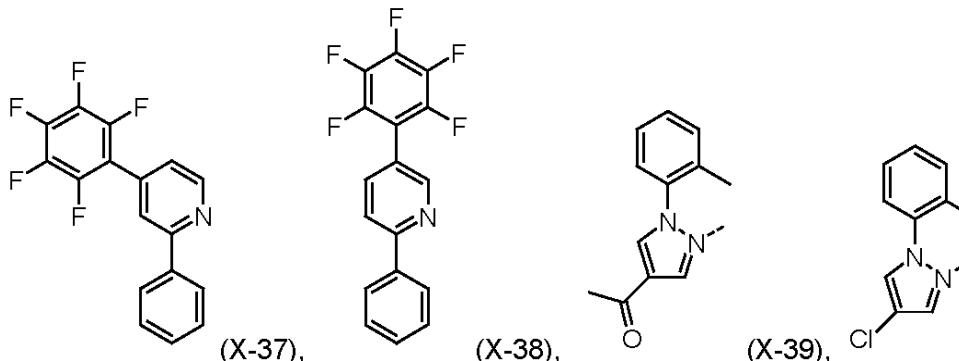


(X-36),

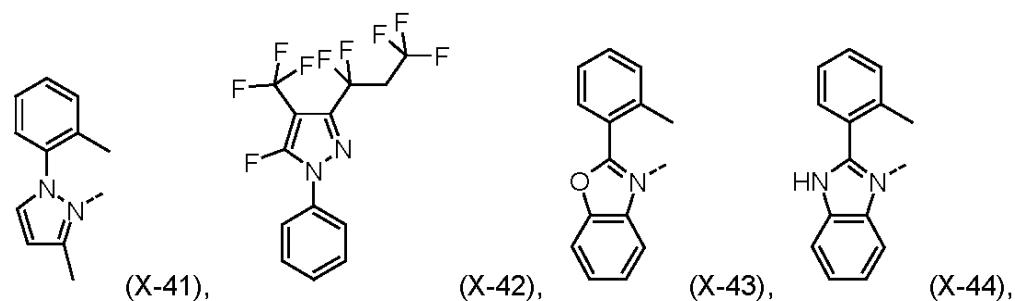


(X-37),

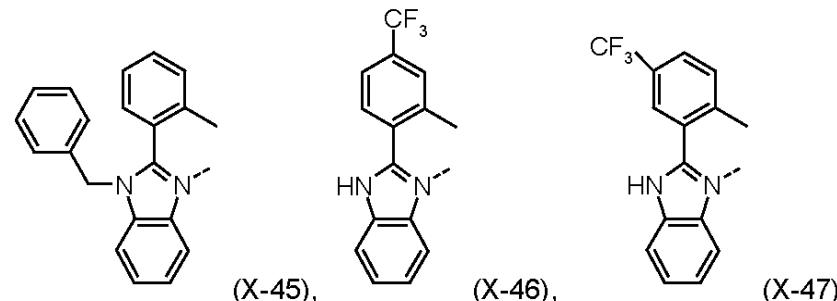
40



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。

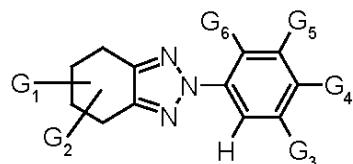
【請求項2】

n が 1 である、請求項 1 記載の化合物。

【請求項3】

下記式：

【化 2 9】

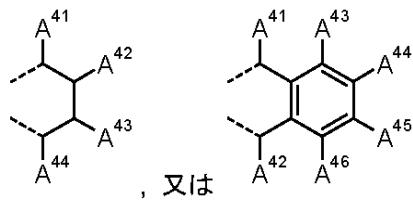


40

〔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、二緒になって、下記式：

【化 3 0】



の基であり、

ここで、A^{4 1}、A^{4 2}、A^{4 3}、A^{4 4}、A^{4 5}及びA^{4 6}は、互いに独立して、H 10
、ハロゲン、CN、C₁～C_{1 2}アルキル、C₁～C_{1 2}ハロアルキル、C₁～C_{1 2}アルコキシ、C₁～C_{1 2}アルキルチオ、C₆～C_{1 2}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 - OHであり；ここで、R^{2 5}は、C₁～C_{1 2}アルキル又はシクロヘキシルであり；

G₃、G₄、G₅及びG₆は、独立して、水素、C₄～C_{1 8}アルキル、C₁～C₈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' - デフェニル - N,N' - ビス(3 - メチルフェニル) - [1,1' - ビフェニル] - 4,4' - デアミン(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' - デメチル)ビフェニル]4,4' - デアミン(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 - デ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ロゾン(DEH)、トリフェニルアミン(TPA)、ビス[4 - (N,N - デエチルアミノ) - 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' - デアミン(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U.S.-B-5,247,190、U.S.-B-5,408,109及びE.P.-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U.S.-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してきた。

【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. 19 99, 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'.sup.2,N]イリジウム(III)でドープしたポリ(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トリアジン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】

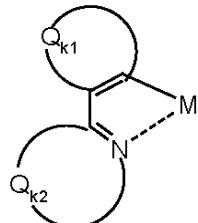
M. Nonoyama and C. Hayata, Transition Met. Chem. 3 (1978) 366-369は、2-アリール-4,5-ジメチル-1,2,3-トリアゾール[H(C-N)]と、パラジウム(II)、白金(II)、ロジウム(II)及びイリジウム(III)クロリドとのシクロメタル化を記載し、その結果、M=Pd又はPtでは[MCl(C-N)]₂もたらし、M=Rh又はIrでは[MCl(C-N)]₂種をもたらす。これらの錯体は、ピリジン及びトリ-n-ブチルホスフィンのような单座配位子Lと反応して、MCl(C-N)L及びMCl(C-N)₂L錯体を与える。

【0007】

U.S.20020055014は、リン光性化合物を含む発光デバイスに関する。好み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。

10

20

30

40

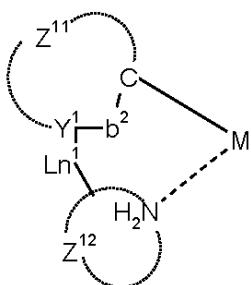
50

【0010】

U S 2 0 0 1 0 0 1 9 7 8 2 は、下記式：

【0011】

【化33】



10

【0012】

〔式中、 $Z^{1\ 1}$ 及び $Z^{1\ 2}$ 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、 $Z^{1\ 1}$ 及び $Z^{1\ 2}$ 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

【0013】

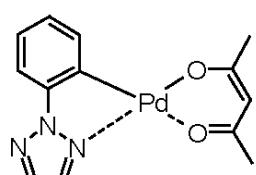
ベンゾイミダゾール系配位子を含有するリン光性ビス - シクロメタル化イリジウム錯体は、W.-S. Huang et al. in Chem. Mater. 16 (2004) 2480-2488により記載されている。

【0014】

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：

【0015】

【化34】



30

【0016】

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

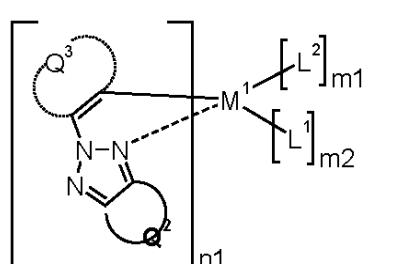
【0017】

したがって、本発明は、式(I)：

40

【0018】

【化35】



(I)

50

【0019】

〔式中、

n₁は、1～3の整数であり、m₁及びm₂は、0、1又は2の整数であり、M¹は、40を超える原子量の金属であり、L¹は、単座配位子又は二座配位子であり、L²は、単座配位子であり、Q²は、トリアゾール環の結合炭素原子と一緒にになって、場合により置換されていてもよい、縮環した炭素環式又は複素環式非芳香族環を完成する、有機架橋基を意味し、Q³は、場合により置換されていることができる縮合芳香族又は芳香族複素環を形成する基を表す〕

で示される化合物（すなわち、金属錯体）を対象とし、

更には、それらの調製方法、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を対象とする。

【0020】

本発明は、炭素原子を介して非芳香族炭素環式又は複素環式の環に縮環しているトリアゾール、特に2,4,5,6,7-ペンタヒドロ-ベンゾトリアゾールから誘導される少なくとも1つの配位子を含む金属錯体を対象とする。本発明の文脈におけるペンタヒドロ-ベンゾトリアゾール化合物とは、（炭素環式）ベンゾトリアゾール又はヘテロ-ベンゾトリアゾールを意味する。

【0021】

上記の式Iに含有されている、トリアゾール配位子の下記式：

【0022】

【化36】

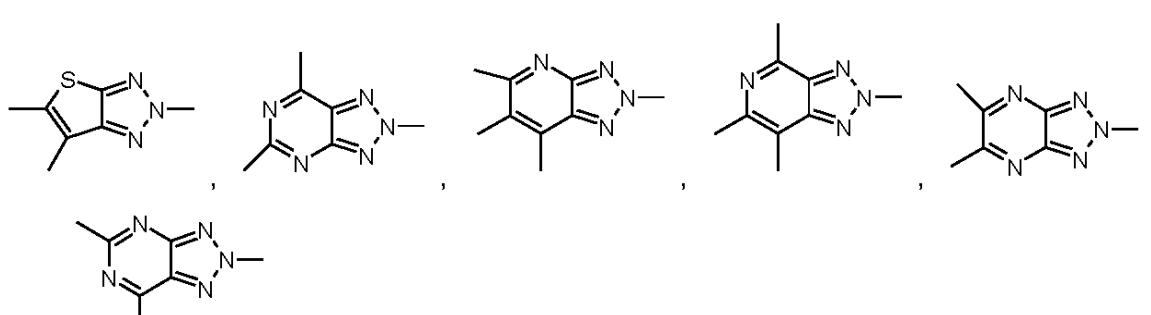
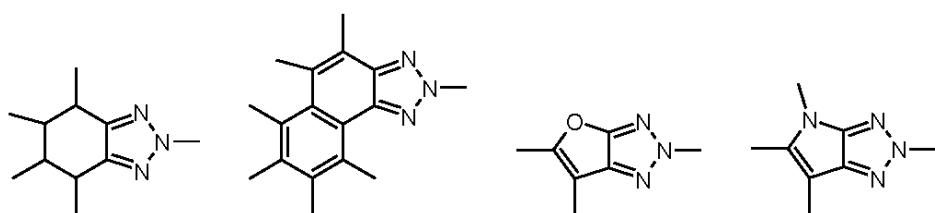


【0023】

の部分の例には、以下のものが挙げられる：

【0024】

【化37】



又は

【0025】

10

20

30

40

50

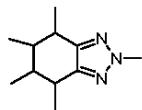
この部分の空原子価 (open valence) は、その置換に限定されない共有結合を表すことが理解される。本発明によると、金属錯体は、少なくとも 1 つの上記のトリアゾール配位子を含み、すなわち 2 つ又は 3 つ又はそれ以上を含んでもよい。したがって、上記の式における開放線は、それぞれ、同じ配位子 (置換基を含む) の別の部分又は更なる水素原子への結合の位置を示す。

【0026】

例えば下記：

【0027】

【化38】



10

【0028】

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、

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。

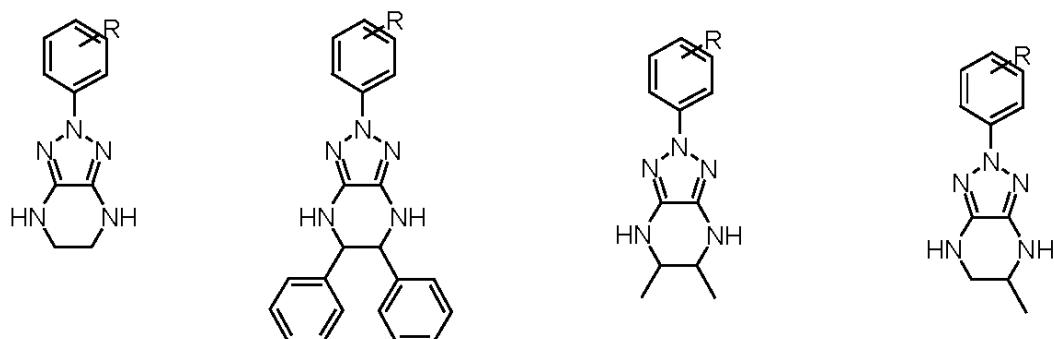
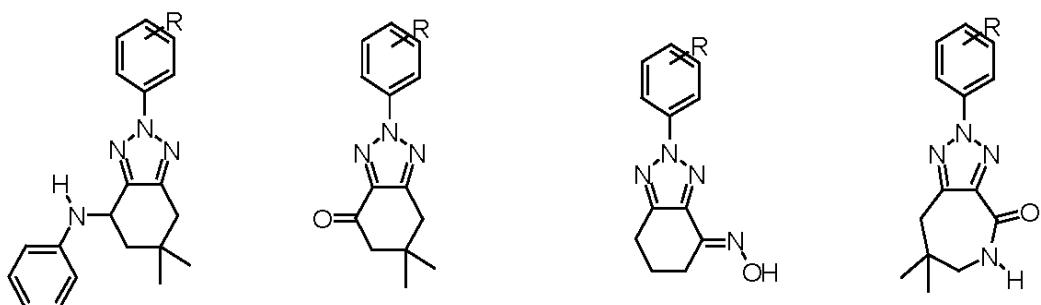
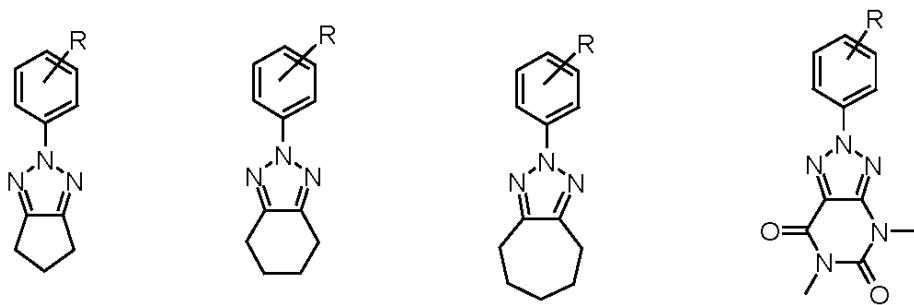
【0029】

適切なトリアゾール配位子の幾つかの例には、下記式：

【0030】

20

【化39】



【0031】

[式中、Rは、水素、C₁～C₈アルキル、ヒドロキシル基、メルカプト基、C₁～C₈アルコキシ、C₁～C₈アルキルチオ、ハロゲン、ハロ-C₁～C₈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Q¹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手順に従うことができる。

【0033】

環Q¹を含有する本発明のトリアゾール配位子

【0034】

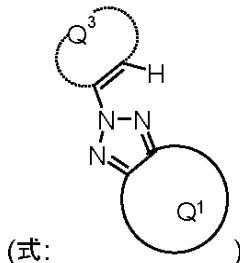
10

20

30

40

【化40】



【0035】

10

[式中、Q¹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Q²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)。

【0036】

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。

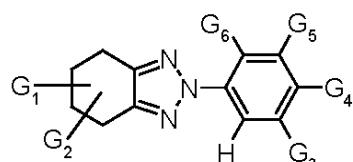
20

【0037】

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:

【0038】

【化41】



30

【0039】

【式中、

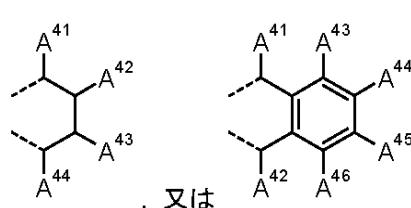
G₁及びG₂は、独立して、水素、CN、ハロゲン、C₁~C₁₂アルキル、C₁~C₁₂ハロアルキル、C₁~C₁₂アルコキシ、C₁~C₁₂アルキルチオ、C₅~C₁₂シクロアルキル、C₅~C₁₂シクロアルコキシ、C₅~C₁₂シクロアルキルチオ、C₆~C₁₂アリール、C₂~C₁₀ヘテロアリール、C₇~C₁₅アリールアルキル、C₆~C₁₂アリールオキシ、C₆~C₁₂アリールアミノであるか；あるいは

近接原子と結合しているG₁及びG₂は、一緒になって、下記式:

【0040】

【化42】

40



【0041】

の基であり、

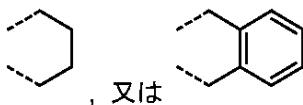
ここで、A⁴¹、A⁴²、A⁴³、A⁴⁴、A⁴⁵、A⁴⁶及びA⁴⁷は、互いに独立して、H、ハロゲン、CN、C₁~C₁₂アルキル、C₁~C₁₂ハロアルキル、C₁~

50

C_{1-2} アルコキシ、 C_1-C_{1-2} アルキルチオ、 C_6-C_{1-2} アリール；特に下記：

【0042】

【化43】



，又は

【0043】

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、一緒にあって、=O 又は =NR²⁻⁵ 又は =N-OR²⁻⁵ 又は =N-OH であり；ここで、R²⁻⁵ は、 C_1-C_{1-2} 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-C_{1-8} アルキル、 C_1-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、水素と異なっており；

特に、 G_3 、 G_4 、 G_5 及び G_6 のうちの 1 つは、 CF_3 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、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 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、化合物の一部分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 Ma_3b_3 の 1 つの異性体を意味することができる。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 Ma_3b_3 の 1 つの異性体を意味することができる。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、エレクトロルミネンス及び／又は感光性を示すあらゆる物質を意味する。

30

【0048】

金属は、一般に、40を超える原子量の金属 M^1 である。

好ましくは、金属 M^1 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。

40

50

【0050】

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、 $\text{---}\text{---}\text{ジカルボニル}$ ($\text{---}\text{エノレート配位子}$) 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。

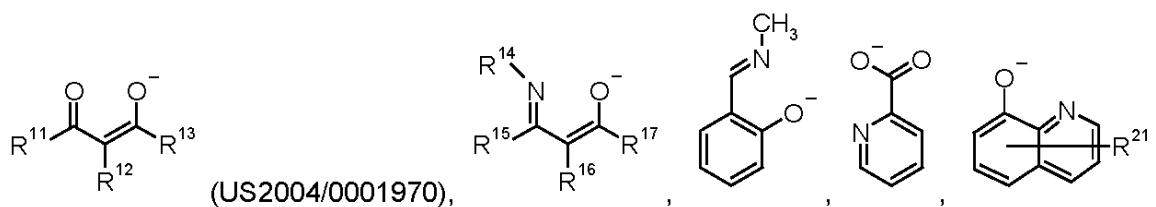
10

【0051】

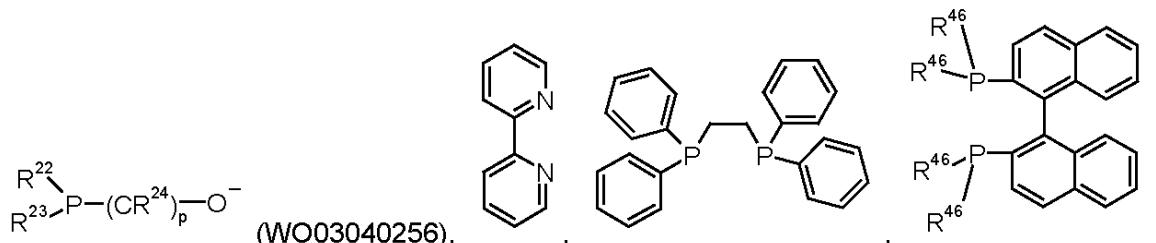
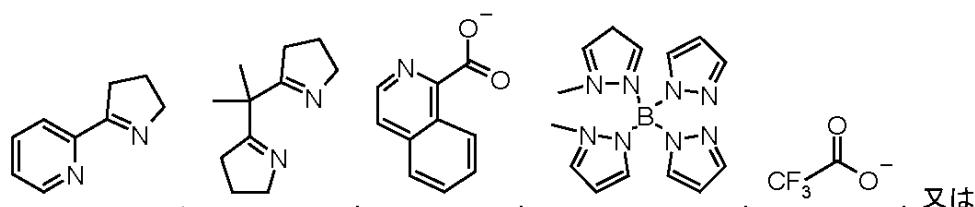
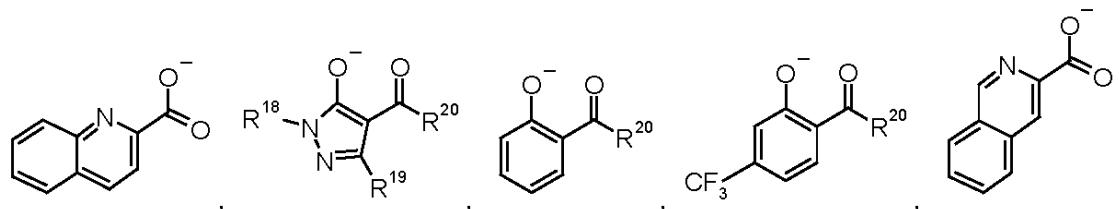
二座配位子 L^1 又は L' の例は下記：

【0052】

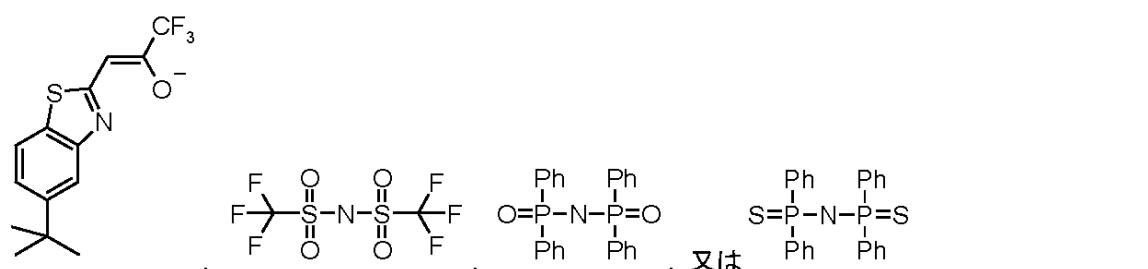
【化45】



20



30



40

【0053】

であり、

ここで

$\text{R}^{1\sim 1}$ 及び $\text{R}^{1\sim 5}$ は、互いに独立して、水素、C₁ ~ C₈アルキル、C₆ ~ C₁₈アリ

50

ー¹ル、C₂ ~ C₁₀ ヘテロアリール又はC₁ ~ C₈ ペルフルオロアルキルであり、R¹₂ 及びR¹₆ は、互いに独立して、水素又はC₁ ~ C₈ アルキルであり、R¹₃ 及びR¹₇ は、互いに独立して、水素、C₁ ~ C₈ アルキル、C₆ ~ C₁₈ アリール、C₂ ~ C₁₀ ヘテロアリール、C₁ ~ C₈ ペルフルオロアルキル又はC₁ ~ C₈ アルコキシであり、

R¹₄ は、C₁ ~ C₈ アルキル、C₆ ~ C₁₀ アリール又はC₇ ~ C₁₁ アラルキルであり、

R¹₈ は、C₆ ~ C₁₀ アリールであり、

R¹₉ は、C₁ ~ C₈ アルキルであり、

R²₀ は、C₁ ~ C₈ アルキル又はC₆ ~ C₁₀ アリールであり、

R²₁ 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、C₁ ~ C₈ アルキル又はC₁ ~ C₈ アルコキシであり、

R²₂ 及びR²₃ は、互いに独立して、C_n(H + F)_{2n+1} 又はC₆(H + F)₅ であり、R²₄ 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

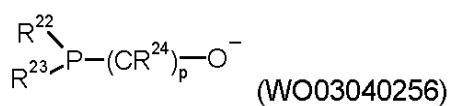
R⁴₆ は、C₁ ~ C₈ アルキル、C₆ ~ C₁₈ アリール、又はC₁ ~ C₁₈ アルキルで置換されているC₆ ~ C₁₈ アリールである。

【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 [d p p O]、

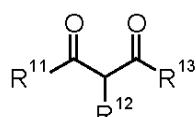
1, 1 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - (ジフェニルホスフィノ) - エトキシド [t f m d p e O]。

【0057】

配位子Lが誘導される特に適切な化合物HL：

【0058】

【化47】

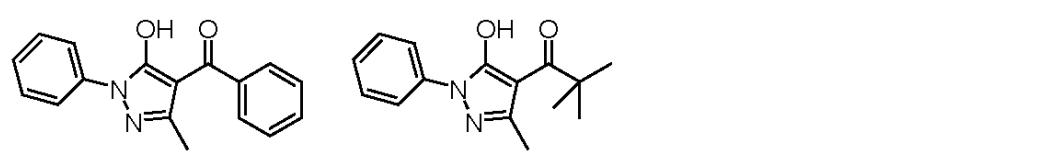
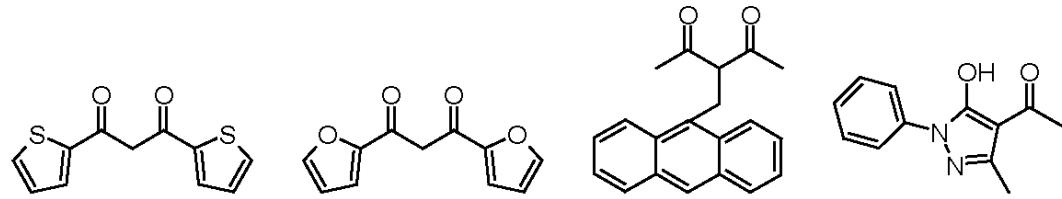
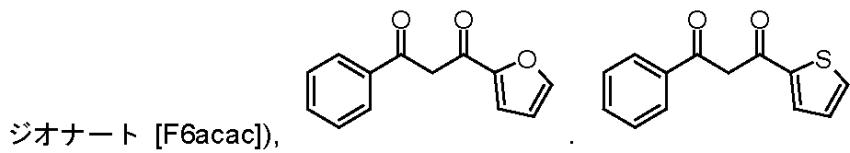
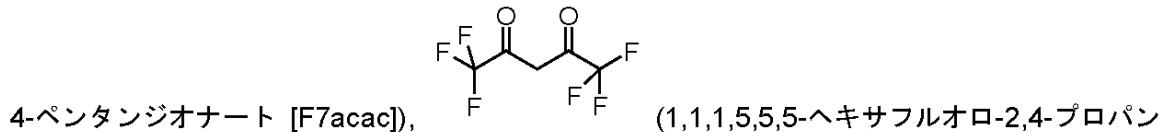
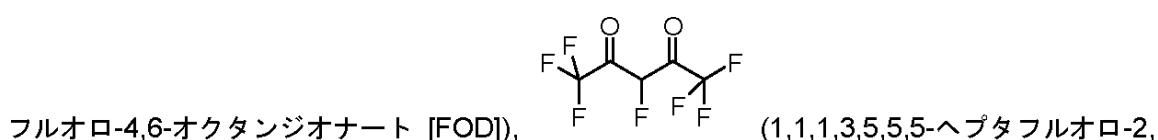
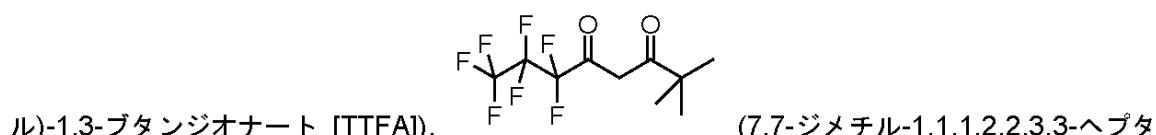
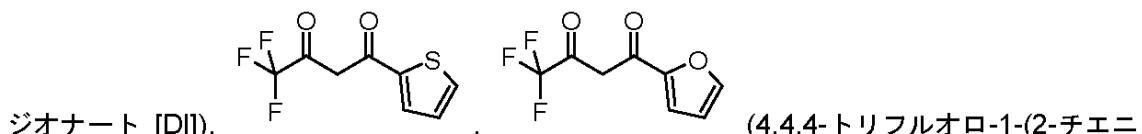
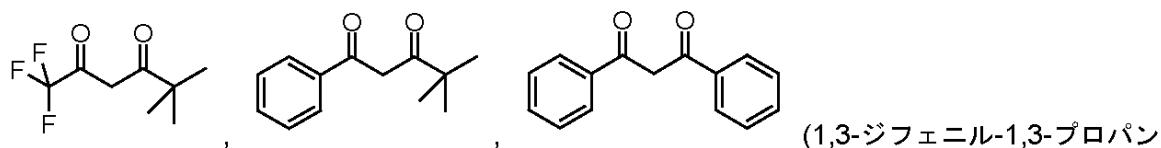
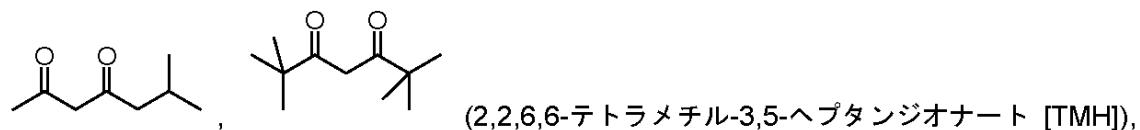
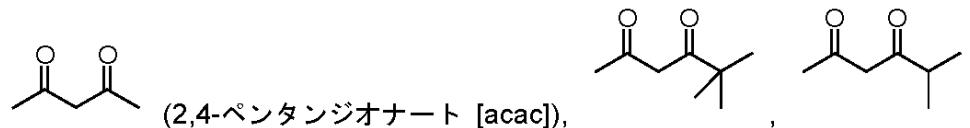


【0059】

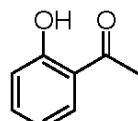
の例には、下記：

【0060】

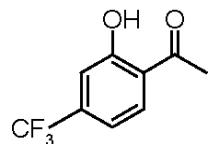
【化48】



(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



【0061】

10

が挙げられる。

【0062】

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 [Me - 8 h q]、
- 10 - ヒドロキシベンゾキノリネート [10 - h b q]。

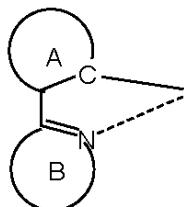
【0063】

20

本発明の更なる実施態様において、二座配位子 L^1 又は L' は、下記式：

【0064】

【化49】



30

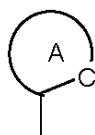
【0065】

〔式中、

環 A :

【0066】

【化50】



40

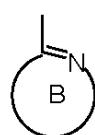
【0067】

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 :

【0068】

【化51】



50

【0069】

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。

【0070】

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、置換フリル基、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、C₁～C_{2～4}アルキル基、C₂～C_{2～4}アルケニル基、C₂～C_{2～4}アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、C₁～C_{2～4}アルコキシ基、C₁～C_{2～4}アルキルチオ基、シアノ基、C₂～C_{2～4}アシル基、C₁～C_{2～4}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C₁～C_{2～4}ハロアルキルが含まれる。

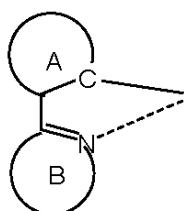
10

【0071】

前記の実施態様において、二座配位子：

【0072】

【化52】



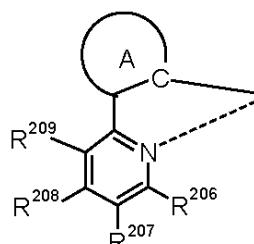
20

【0073】

は、好ましくは、下記式：

【0074】

【化53】



30

【0075】

〔式中、R²⁰⁶、R²⁰⁷、R²⁰⁸及びR²⁰⁹は、互いに独立して、水素、C₁～C_{2～4}アルキル、C₂～C_{2～4}アルケニル、C₂～C_{2～4}アルキニル、アリール、ヘテロアリール、C₁～C_{2～4}アルコキシ、C₁～C_{2～4}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；R²⁰⁶、R²⁰⁷、R²⁰⁸及びR²⁰⁹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〕

40

で示される基である。

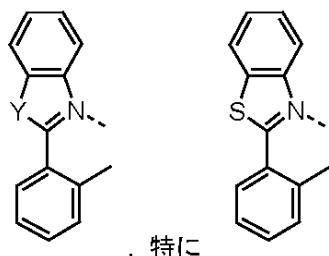
【0076】

50

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】



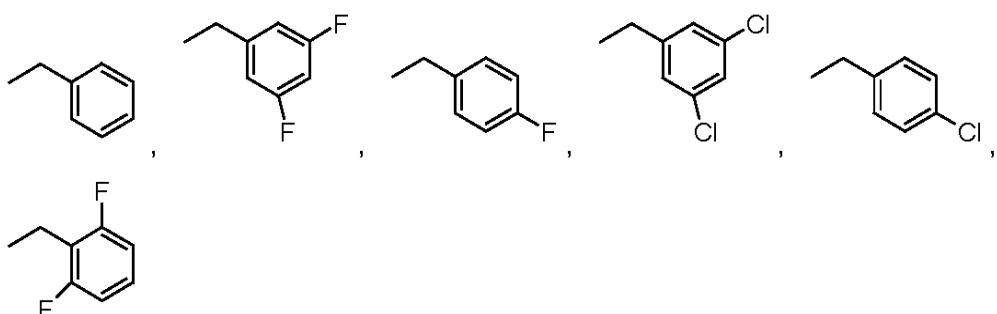
10

【0078】

〔式中、Yは、S、O、NR²⁰⁰であり、ここでNR²⁰⁰は、水素、シアノ、C₁～C₄アルキル、C₂～C₄アルケニル、場合により置換されているC₆～C₁₀アリール、特にフェニル、-(CH₂)_r-Ar(ここで、Arは、場合により置換されているC₆～C₁₀アリール、特に下記：

【0079】

【化55】



20

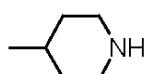
【0080】

である)、基-(CH₂)_r-X²⁰(ここで、r'は、1～5の整数であり、X²⁰は、ハロゲン、特にF若しくはCl; ヒドロキシ、シアノ、-O-C₁～C₄アルキル、ジ(C₁～C₄アルキル)アミノ、アミノ又はシアノである); 基-(CH₂)_rOOC(O)(CH₂)_{r''}CH₃(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：

30

【0081】

【化56】



【0082】

-NH-Ph、-C(O)CH₃、-CH₂-O-(CH₂)₂-Si(CH₃)₃、又は下記：

40

【0083】

【化57】



【0084】

である]で示される化合物である。

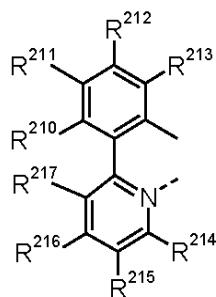
【0085】

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

【0086】

【化58】



10

【0087】

[式中、R²¹⁴は、水素、ハロゲン、特にF若しくはC1；ニトロ、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、又は場合により置換されているC₆～C₁₀アリール、特にフェニルであり、

R²¹⁵は、水素、ハロゲン、特にF若しくはC1；C₁～C₄アルキル、C₁～C₄ペルフルオロアルキル、場合により置換されているC₆～C₁₀アリール、特にフェニル、又は場合により置換されているC₆～C₁₀ペルフルオロアリール、特にC₆F₅であり、

R²¹⁶は、水素、C₁～C₄アルキル、C₁～C₄ペルフルオロアルキル、場合により置換されているC₆～C₁₀アリール、特にフェニル、又は場合により置換されているC₆～C₁₀ペルフルオロアリール、特にC₆F₅であり、

R²¹⁷は、水素、ハロゲン、特にF若しくはC1；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、又は場合により置換されているC₆～C₁₀アリール、特にフェニルであり、

R²¹⁸は水素であり、

R²¹⁹は、水素、ハロゲン、特にF若しくはC1；ニトロ、シアノ、C₁～C₄アルキル、C₂～C₄アルケニル、C₁～C₄ペルフルオロアルキル、-O-C₁～C₄ペルフルオロアルキル、トリ(C₁～C₄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C₆～C₁₀アリール、特にフェニル、又は場合により置換されているC₆～C₁₀ペルフルオロアリール、特にC₆F₅であり、

R²²⁰は、水素、ハロゲン、特にF若しくはC1；ニトロ、ヒドロキシ、メルカプト、アミノ、C₁～C₄アルキル、C₂～C₄アルケニル、C₁～C₄ペルフルオロアルキル、C₁～C₄アルコキシ、-O-C₁～C₄ペルフルオロアルキル、-S-C₁～C₄アルキル、基-(CH₂)_rX²⁰ (ここで、rは、1又は2であり、X²⁰は、ハロゲン、特にF又はC1；ヒドロキシ、シアノ、-O-C₁～C₄アルキル、ジ(C₁～C₄アルキル)アミノ、-CO₂X²¹であり、ここでX²¹は、H又はC₁～C₄アルキルである)；-CH=CHCO₂X²² (ここでX²²は、C₁～C₄アルキルである)；-CH(O)、-SO₂X²³、-SOX²³、-NC(O)X²³、-NSO₂X²³、-N(H)X²³、-N(X²³)₂ (ここでX²³は、C₁～C₄アルキルである)；トリ(C₁～C₄アルキル)シロキサン、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、シクロヘキシル、場合により置換されているC₆～C₁₀アリール、特にフェニル、又は場合により置換されているC₆～C₁₀ペルフルオロアリール、特にC₆F₅であり、そして

R²²¹は、水素、ニトロ、シアノ、C₁～C₄アルキル、C₂～C₄アルケニル、C₁～C₄ペルフルオロアルキル、-O-C₁～C₄ペルフルオロアルキル、トリ(C₁～C₄アルキル)シラニル、又は場合により置換されているC₆～C₁₀アリール、特にフェニルである]

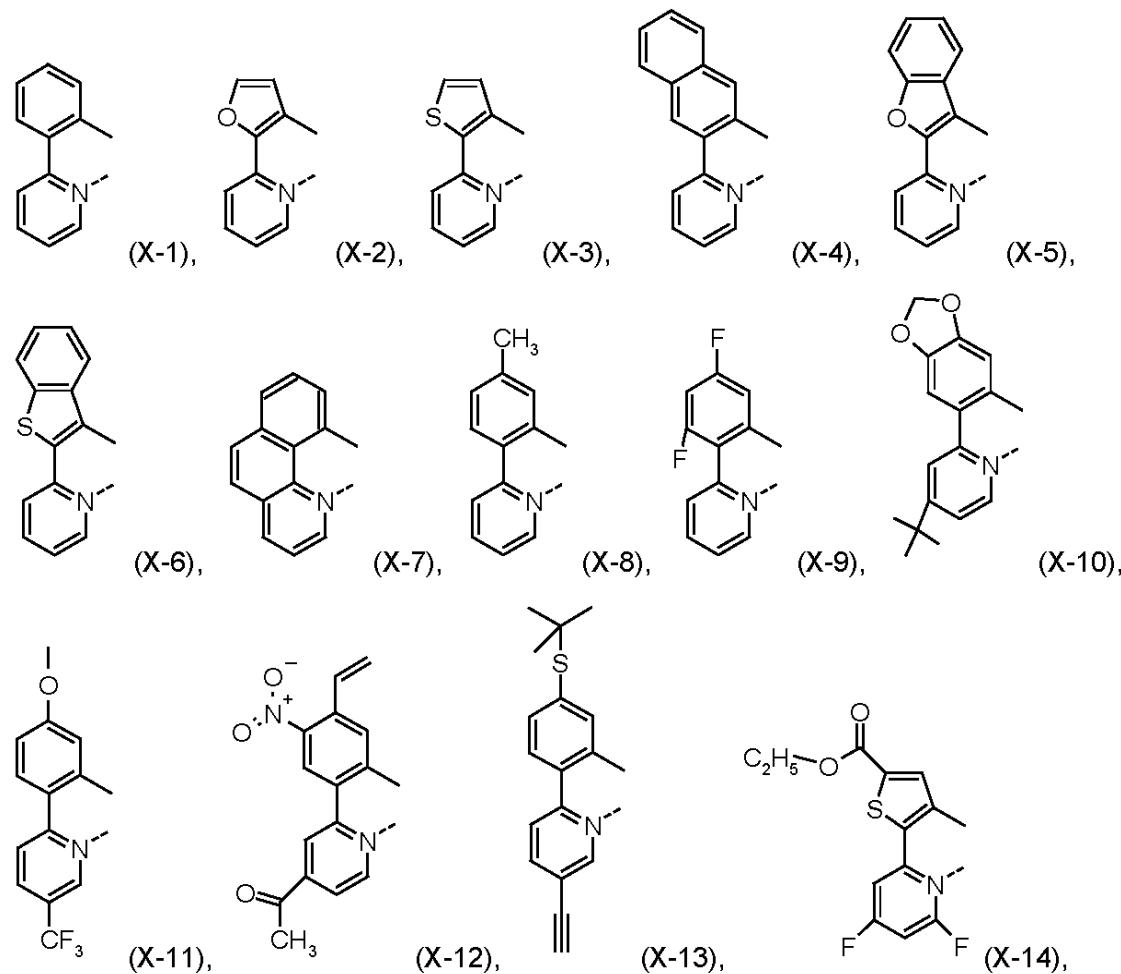
で示される化合物である。

【0088】

二座配位子L¹、L'又はL"の特定の例は、以下の化合物(X1)～(X47)：

50

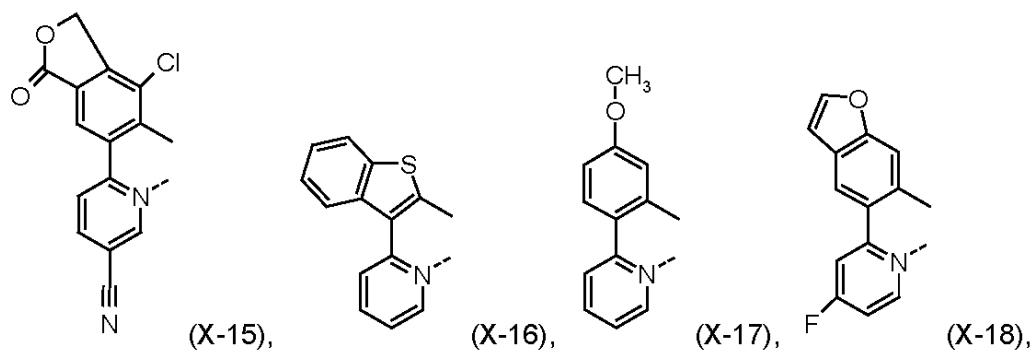
【 0 0 8 9 】
【 化 5 9 】



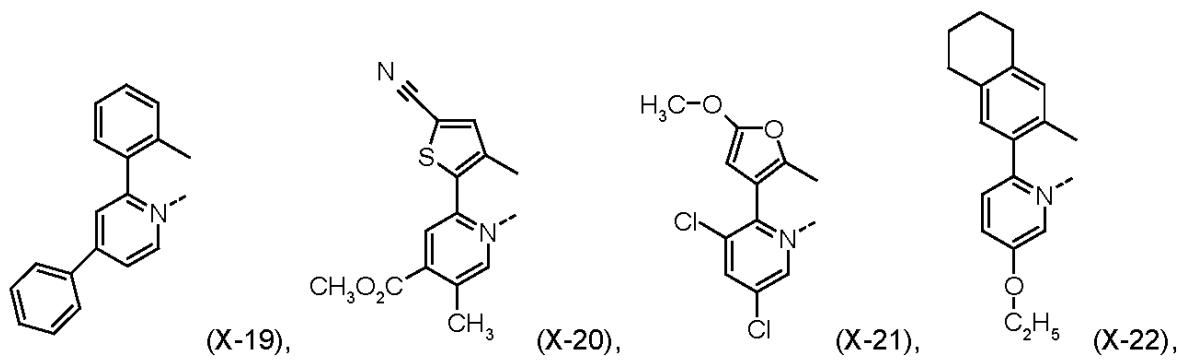
10

20

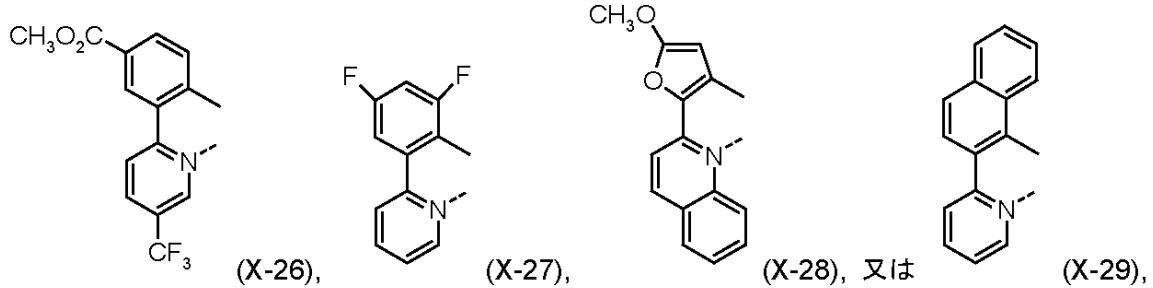
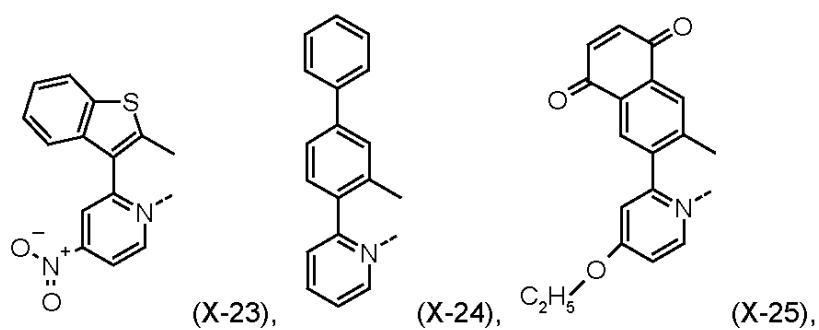
30



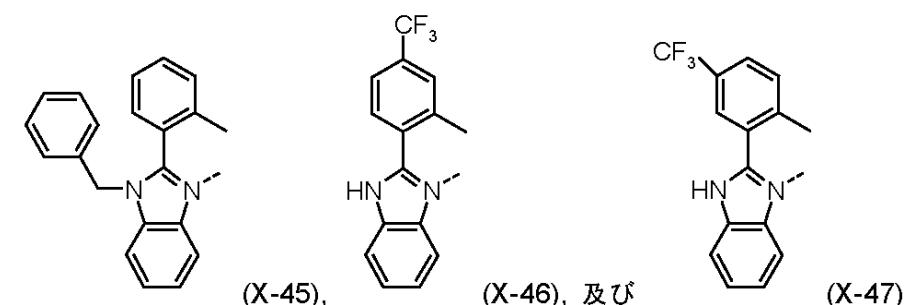
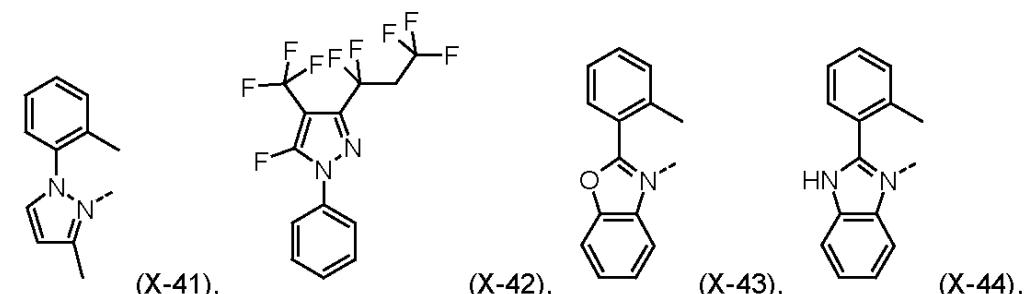
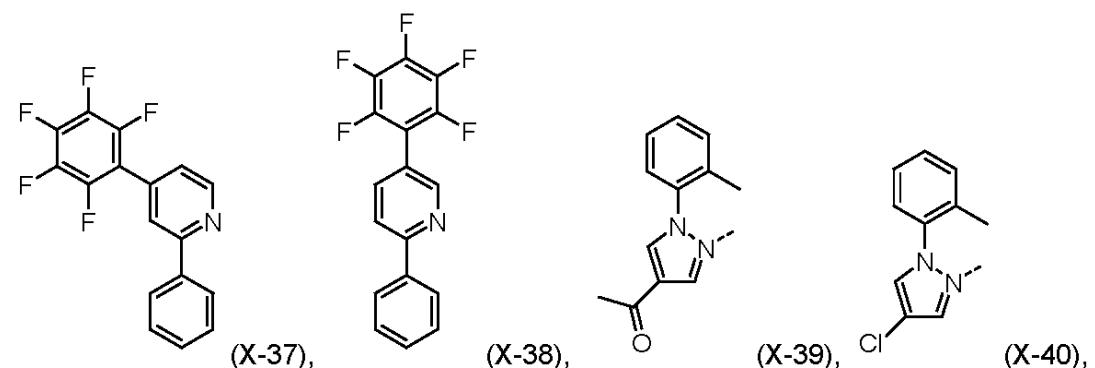
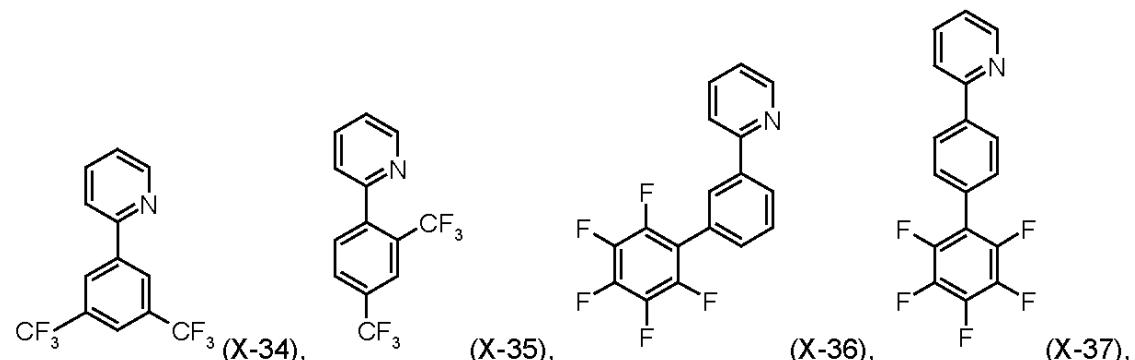
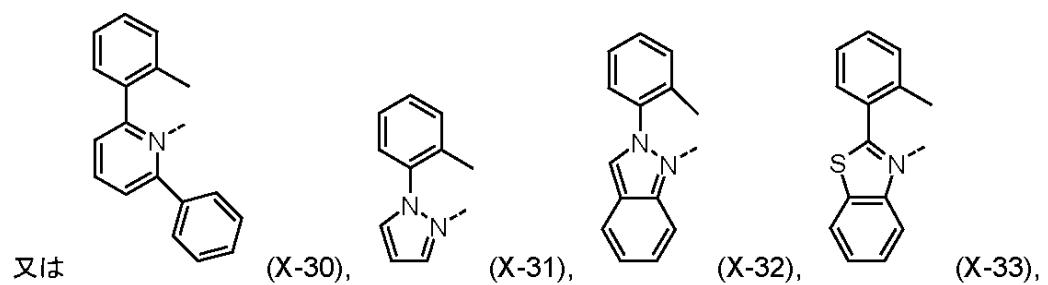
10



20



30



【0090】

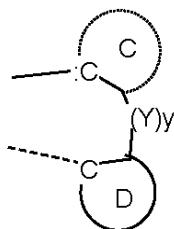
である。

【0091】

二座配位子 L^{-1} 、 L' の別の好ましい種類は、下記式：

【0092】

【化60】



【0093】

〔式中、

基C :

【0094】

【化61】

10



【0095】

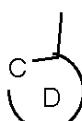
は、場合によりヘテロ原子を含有することができる、非環式カルベン又は環状カルベン（環C）を表し、

20

環D :

【0096】

【化62】



【0097】

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、

30

Yは、-C(=O)-又は-C(X¹)₂-であり、ここでX¹は、水素又はC₁~C₄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】

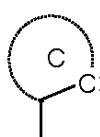
で示されるものである。

【0098】

下記の基 :

【0099】

【化63】



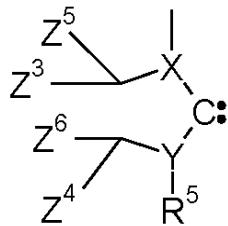
40

【0100】

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：

【0101】

【化64】



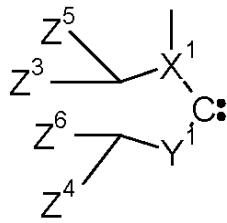
【0102】

〔式中、X=Y=N、B又はPである〕;

10

【0103】

【化65】



【0104】

20

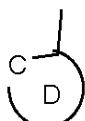
〔式中、 X^1 は、N又はPであり、 Y^1 は、S又はO； $>S$ i X^2 X^3 又は $>C$ Z^5 Z^3 であり、ここで X^2 及び X^3 は、互いに独立して C_1 ～ C_4 アルキルであり、そして R^5 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及び Z^6 は、下記で定義されているとおりである〕
で示される基である。

【0105】

yは、0又は1、特に0である。環D：

【0106】

【化66】



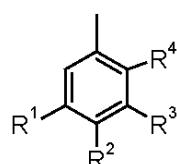
30

【0107】

は、好ましくは、下記式：

【0108】

【化67】



40

【0109】

〔式中、 R^1 ～ 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C1；ニトロ、シアノ、 C_1 ～ C_4 アルキル、 C_1 ～ C_4 ペルフルオロアルキル又は C_1 ～ C_4 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、-SO2X22、-CO2H、-CO2X22（ここで X^2 は、 C_1 ～ C_4 アルキルである）； C_6 H4CF3、シクロヘキシル、場合により置換されている C_6 ～ 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-CH2-C6～C10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 C₁ ; 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 X²⁻² 、- CO₂ X²⁻² (ここで X²⁻² は、C₁ ~ C₄ アルキルである) ; C₆ H₄ CF₃ 、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。 10

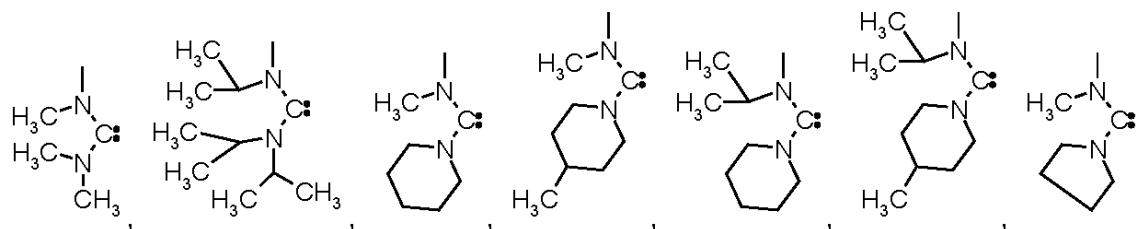
R⁴ は、好ましくは水素である。

【0110】

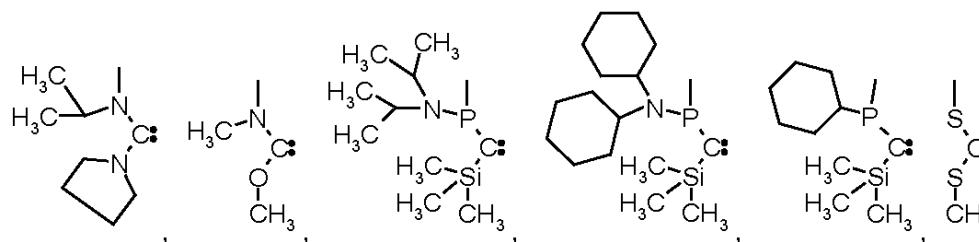
上記で指定された基の特定の可能性の例は、以下：

【0111】

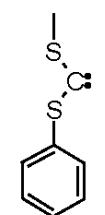
【化68】



20



30



【0112】

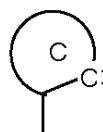
である。

【0113】

環状カルベン：

【0114】

【化69】



【0115】

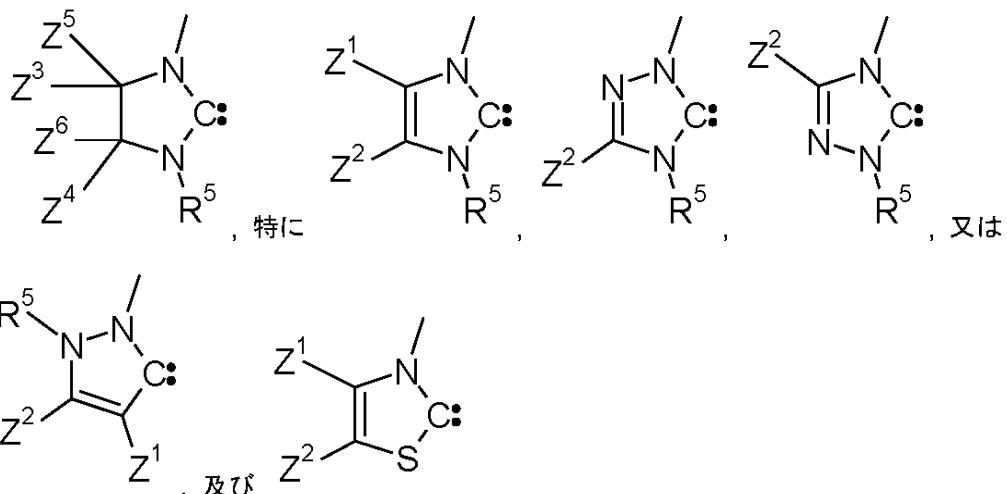
(環 C) が、非環式カルベンよりも好ましい。環 C の例は、以下：

【0116】

40

50

【化70】



10

【0117】

であり、

ここで、

R^5 は、置換基、特に水素、 $C_1 \sim C_{2-4}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{2-4}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{2-4}$ アルキニル、 $C_2 \sim C_{2-4}$ アルコキシカルボニル、アリール、 $C_1 \sim C_{2-4}$ カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{2-4}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{2-4}$ アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{2-4}$ 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

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及び Z^6 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{2-4}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{2-4}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{2-4}$ アルキニル、 $C_2 \sim C_{2-4}$ アルコキシカルボニル、アリール、 $C_1 \sim C_{2-4}$ カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{2-4}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{2-4}$ アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{2-4}$ 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。

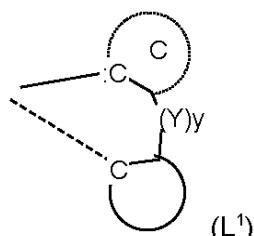
【0118】

前記の実施態様において、配位子：

【0119】

【化71】

40



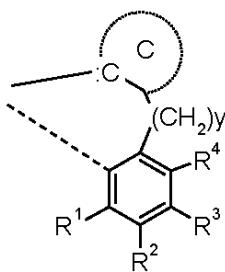
【0120】

は、好ましくは、下記式：

50

【0 1 2 1】

【化72】



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73】



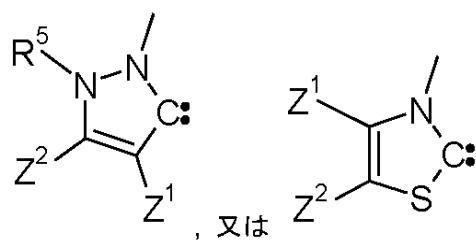
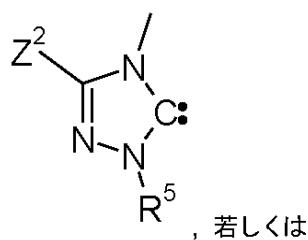
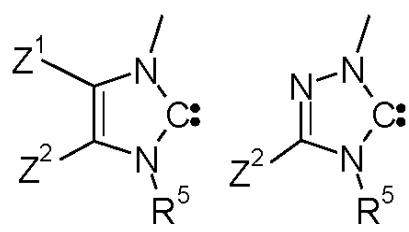
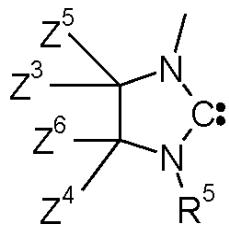
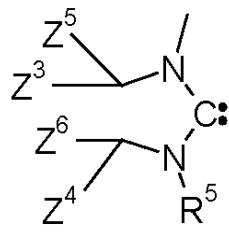
20

【0 1 2 4】

は、下記式：

【0 1 2 5】

【化74】



【0 1 2 6】

30

の基（求核カルベン）であり、

ここで、

R⁵ は、置換基、特に水素、C₁ ~ C_{2~4} アルキル、C₂ ~ C_{2~4} アルケニル、C₂ ~ C_{2~4} アルキニル、C₂ ~ C_{2~4} アルコキシカルボニル、アリール、C₁ ~ C_{2~4} カルボキシレート、C₁ ~ C_{2~4} アルコキシ、C₂ ~ C_{2~4} アルケニルオキシ、C₂ ~ C_{2~4} 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

Z¹、Z²、Z³、Z⁴、Z⁵ 及び Z⁶ は、互いに独立して、水素、C₁ ~ C_{2~4} アル

40

50

キル、C₂～C_{2,4}アルケニル、C₂～C_{2,4}アルキニル、C₂～C_{2,4}アルコキシカルボニル、アリール、C₁～C_{2,4}カルボキシレート、C₁～C_{2,4}アルコキシ、C₂～C_{2,4}アルケニルオキシ、C₂～C_{2,4}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Z¹、Z²、Z³及びZ⁴は、それぞれ、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、又は場合によりハロゲン、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により置換されているか、あるいは

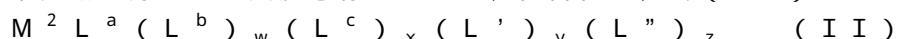
Z¹及びZ²は、可能であれば、芳香族又は芳香族複素環を形成する、並びに/あるいは

Z³、Z⁴、Z⁵及びZ⁶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) 10

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(I I) :



(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、

M²は、P_t、P_d、R_h、R_e又はI_rであり、

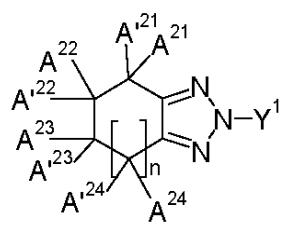
L'は、二座配位子又は单座配位子であるが、但し、L'が单座配位子である場合、y + z = 2であり、L'が二座配位子である場合、z = 0であり; 20

L''は、单座配位子であり; そして

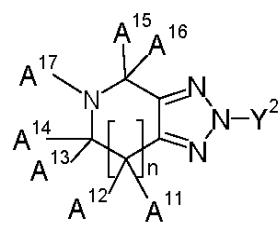
L^a、L^b及びL^cは、互いに同一又は異なっており、L^a、L^b及びL^cは、それぞれ、下記の構造(I I I a)、(I I I b)又は(IV) :

【0128】

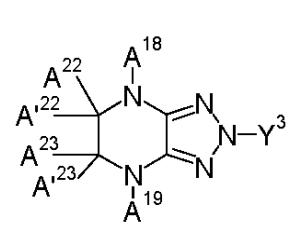
【化75】



(IIIa),



(IIIb), 又は



30

【0129】

を有し、

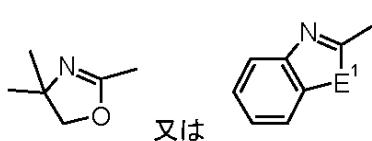
ここで、

nは、0、1又は2、特に1であり;

A^{1,2}、A^{1,4}、A^{1,6}、A^{2,1}、A^{2,2}、A^{2,3}及びA^{2,4}は、互いに独立して、水素、C_N、ハロゲン、C₁～C_{2,4}アルキル、C₁～C_{2,4}アルコキシ、C₁～C_{2,4}アルキルチオ、C₁～C_{2,4}ペルフルオロアルキル、場合によりGで置換されているC₆～C_{1,8}アリール; -NR^{2,5}R^{2,6}、-CONR^{2,5}R^{2,6}、若しくは-COO_R^{2,7}、40 又は場合によりGで置換されているC₂～C_{1,0}ヘテロアリール; 又はそれの場合によりGで置換されている、C₅～C_{1,2}シクロアルキル、C₅～C_{1,2}シクロアルコキシ、C₅～C_{1,2}シクロアルキルチオ; 特に下記式:

【0130】

【化76】



50

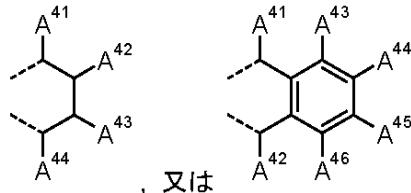
【0131】

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 $A^{1\ 2}$ 、 $A^{1\ 4}$ ；又は $A^{1\ 4}$ 、 $A^{1\ 7}$ ；又は $A^{1\ 7}$ 、 $A^{1\ 6}$ ；又は $A^{2\ 1}$ 、 $A^{2\ 2}$ ；又は $A^{2\ 2}$ 、 $A^{2\ 3}$ ；又は $A^{2\ 3}$ 、 $A^{2\ 4}$ ；又は $A^{1\ 8}$ 、 $A^{2\ 2}$ ；又は $A^{2\ 3}$ 、 $A^{1\ 9}$ は、一緒になって、下記式：

【0132】

【化77】



10

【0133】

基であり、

ここで、 $A^{4\ 1}$ 、 $A^{4\ 2}$ 、 $A^{4\ 3}$ 、 $A^{4\ 4}$ 、 $A^{4\ 5}$ 、 $A^{4\ 6}$ 及び $A^{4\ 7}$ は、互いに独立して、H、ハロゲン、CN、 $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{2\ 4}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルキルチオ、場合により G 、 $-NR^{2\ 5}R^{2\ 6}$ 、 $-CONR^{2\ 5}R^{2\ 6}$ 若しくは $-COOR^{2\ 7}$ で置換されていてもよい $C_6 \sim C_{1\ 8}$ アリール、又は $C_2 \sim C_{1\ 0}$ ヘテロアリール；特に下記：

【0134】

【化78】



20

【0135】

の基であり；

一方、 $A^{1\ 1}$ 、 $A^{1\ 3}$ 、 $A^{1\ 5}$ 、 $A^{2\ 1}$ 、 $A^{2\ 2}$ 、 $A^{2\ 3}$ 及び $A^{2\ 4}$ は、それ

30

ぞれ独立して、水素又は $C_1 \sim C_{2\ 4}$ 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 $A^{1\ 1}$ 、 $A^{1\ 2}$ ； $A^{1\ 3}$ 、 $A^{1\ 4}$ ； $A^{1\ 5}$ 、 $A^{1\ 6}$ ； $A^{2\ 1}$ 、 $A^{2\ 2}$ ； $A^{2\ 2}$ 、 $A^{2\ 3}$ ； $A^{2\ 3}$ 、 $A^{2\ 4}$ ； $A^{2\ 4}$ 、 $A^{2\ 5}$ は、一緒になって、=O 又は $=NR^{2\ 5}$ 又は $=N-OR^{2\ 5}$ 又は $=N-OH$ であり；

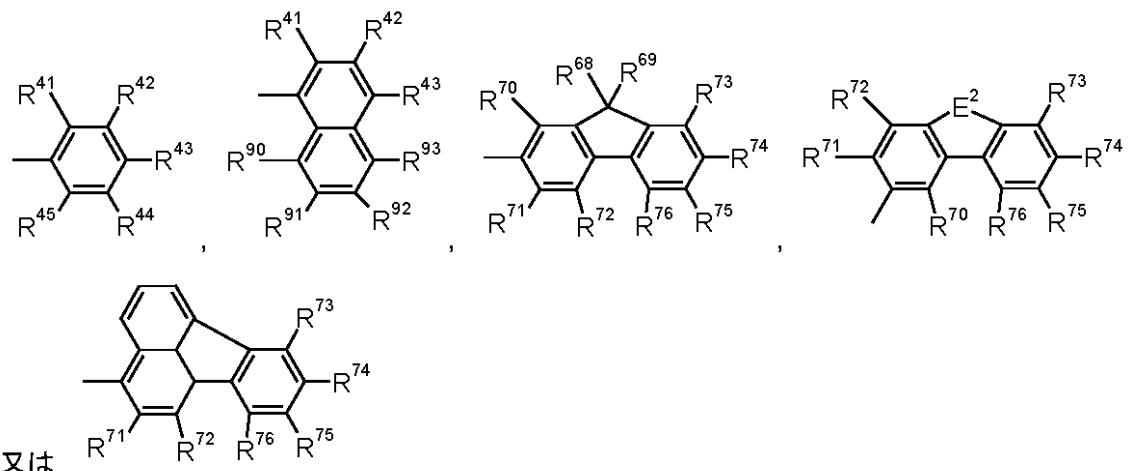
E^1 は、O、S 又は $NR^{2\ 5}$ であり、

$R^{2\ 5}$ 及び $R^{2\ 6}$ は、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{1\ 8}$ アリール、 $C_7 \sim C_{1\ 8}$ アラルキル若しくは $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルキル、又は $C_5 \sim C_{1\ 2}$ シクロアルキルであり、 $R^{2\ 7}$ は、 $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{1\ 8}$ アリール又は $C_7 \sim C_{1\ 8}$ 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79】



10

【0137】

の基であり、

ここで、

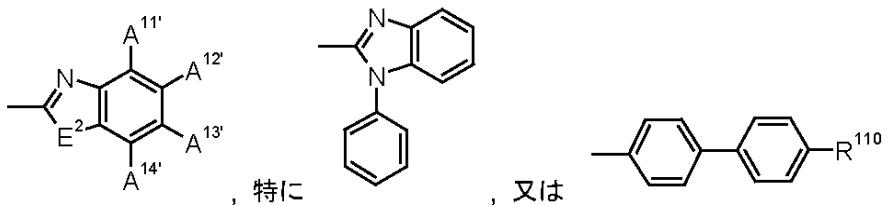
R⁴⁻¹ は、 M² への結合であり、R⁷⁻¹ は、 M² への結合であり、

R⁴⁻² は、 水素、 又は C₁ ~ C₂₋₄ アルキル、 CN、 F で置換されている C₁ ~ C₂₋₄ アルキル、 ハロゲン、 特に F、 C₆ ~ C₁₋₈ アリール、 C₁ ~ C₁₋₂ アルキルで置換されている C₆ ~ C₁₋₈ アリール、 又は C₁ ~ C₈ アルコキシであり、

R⁴⁻³ は、 水素、 CN、 ハロゲン、 特に F、 F で置換されている C₁ ~ C₂₋₄ アルキル、 C₆ ~ C₁₋₈ アリール、 C₁ ~ C₁₋₂ アルキルで置換されている C₆ ~ C₁₋₈ アリール、 又は C₁ ~ C₈ アルコキシ、 -CONR²⁻⁵R²⁻⁶、 -COOR²⁻⁷、 下記：

【0138】

【化80】



20

30

【0139】

であり、

ここで、

E² は、 -S-、 -O- 又は -NR²⁻⁵- であり、 R²⁻⁵ は、 C₁ ~ C₂₋₄ アルキル又は C₆ ~ C₁₋₁₀ アリールであり、

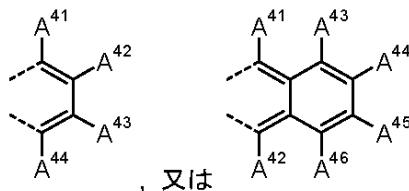
R¹⁻¹⁻⁰ は、 H、 CN、 C₁ ~ C₂₋₄ アルキル、 C₁ ~ C₂₋₄ アルコキシ、 C₁ ~ C₂₋₄ アルキルチオ、 -NR²⁻⁵R²⁻⁶、 -CONR²⁻⁵R²⁻⁶ 又は -COOR²⁻⁷ であるか、 あるいは

R⁴⁻² 及び R⁴⁻³ は、 下記式：

【0140】

40

【化 8 1】



【0 1 4 1】

の基であり、

ここで、 $A^{4\ 1}$ 、 $A^{4\ 2}$ 、 $A^{4\ 3}$ 、 $A^{4\ 4}$ 、 $A^{4\ 5}$ 、 $A^{4\ 6}$ 及び $A^{4\ 7}$ は、互いに独立して、H、ハロゲン、CN、 $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{2\ 4}$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルキルチオ、場合により G 、 $-NR^{2\ 5}R^{2\ 6}$ 、 $-CONR^{2\ 5}R^{2\ 6}$ 若しくは $-COOR^{2\ 7}$ で置換されていてもよい $C_6 \sim C_{1\ 8}$ アリール、又は $C_2 \sim C_{1\ 0}$ ヘテロアリール；特に下記：

【0 1 4 2】

【化 8 2】



10

20

【0 1 4 3】

であり、

$R^{4\ 4}$ は、水素、CN、又は $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルキル、F で置換されている $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルキル、ハロゲン、特に F、 $C_6 \sim C_{1\ 8}$ アリール、 $C_1 \sim C_{1\ 2}$ アルキルで置換されている $C_6 \sim C_{1\ 8}$ アリール、又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシであり、

$R^{4\ 5}$ は、水素、CN、又は $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルキル、F で置換されている $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルキル、ハロゲン、特に F、 $C_6 \sim C_{1\ 8}$ アリール、 $C_1 \sim C_{1\ 2}$ アルキルで置換されている $C_6 \sim C_{1\ 8}$ アリール、又は $C_1 \sim C_8$ アルコキシであり、

$A^{1\ 1'}$ 、 $A^{1\ 2'}$ 、 $A^{1\ 3'}$ 及び $A^{1\ 4'}$ は、互いに独立して、H、ハロゲン、CN、 $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルキルチオ、 $-NR^{2\ 5}R^{2\ 6}$ 、 $-CONR^{2\ 5}R^{2\ 6}$ 又は $-COOR^{2\ 7}$ であり、

$R^{6\ 8}$ 及び $R^{6\ 9}$ は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルキル、特に $C_4 \sim C_{1\ 2}$ 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、

$R^{7\ 0}$ 、 $R^{7\ 2}$ 、 $R^{7\ 3}$ 、 $R^{7\ 4}$ 、 $R^{7\ 5}$ 、 $R^{7\ 6}$ 、 $R^{9\ 0}$ 、 $R^{9\ 1}$ 、 $R^{9\ 2}$ 及び $R^{9\ 3}$ は、互いに独立して、H、ハロゲン、特に F、CN、 $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{1\ 0}$ アリール、 $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{2\ 4}$ アルキルチオ、 $-NR^{2\ 5}R^{2\ 6}$ 、 $-CONR^{2\ 5}R^{2\ 6}$ 又は $-COOR^{2\ 7}$ であり、ここで、 $R^{2\ 5}$ 、 $R^{2\ 6}$ 及び $R^{2\ 7}$ は、上記で定義されたとおりであり、

G は、 $C_1 \sim C_{1\ 8}$ アルキル、 $-OR^{3\ 0\ 5}$ 、 $-SR^{3\ 0\ 5}$ 、 $-NR^{3\ 0\ 5}R^{3\ 0\ 6}$ 、 $-CONR^{3\ 0\ 5}R^{3\ 0\ 6}$ 又は CN であり、ここで $R^{3\ 0\ 5}$ 及び $R^{3\ 0\ 6}$ は、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{1\ 8}$ アリール； $C_1 \sim C_{1\ 8}$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_{1\ 8}$ アルコキシで置換されている $C_6 \sim C_{1\ 8}$ アリール； $C_1 \sim C_{1\ 8}$ アルキル又は $-O-$ で中断されている $C_1 \sim C_{1\ 8}$ アルキルであるか；又は

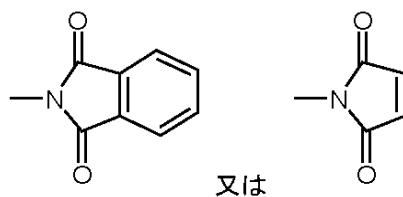
$R^{3\ 0\ 5}$ 及び $R^{3\ 0\ 6}$ は、一緒になって、5員又は6員環、特に下記：

【0 1 4 4】

30

40

【化 8 3】



【0145】

を形成する]を有する。

【0146】

好みいものは、中心金属原子（例えば、M¹又はM²又はM³、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つの单座配位子を含有する、又は

錯体が2つの二座配位子と2つの单座配位子を含有する、又は、好みくは

錯体が3つの二座配位子を含有し、单座配位子を含有しない、化合物である。

また好みいものは、中心金属原子（例えば、M¹又はM²又はM³；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つの单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、单座配位子を含有しない、化合物である。

【0147】

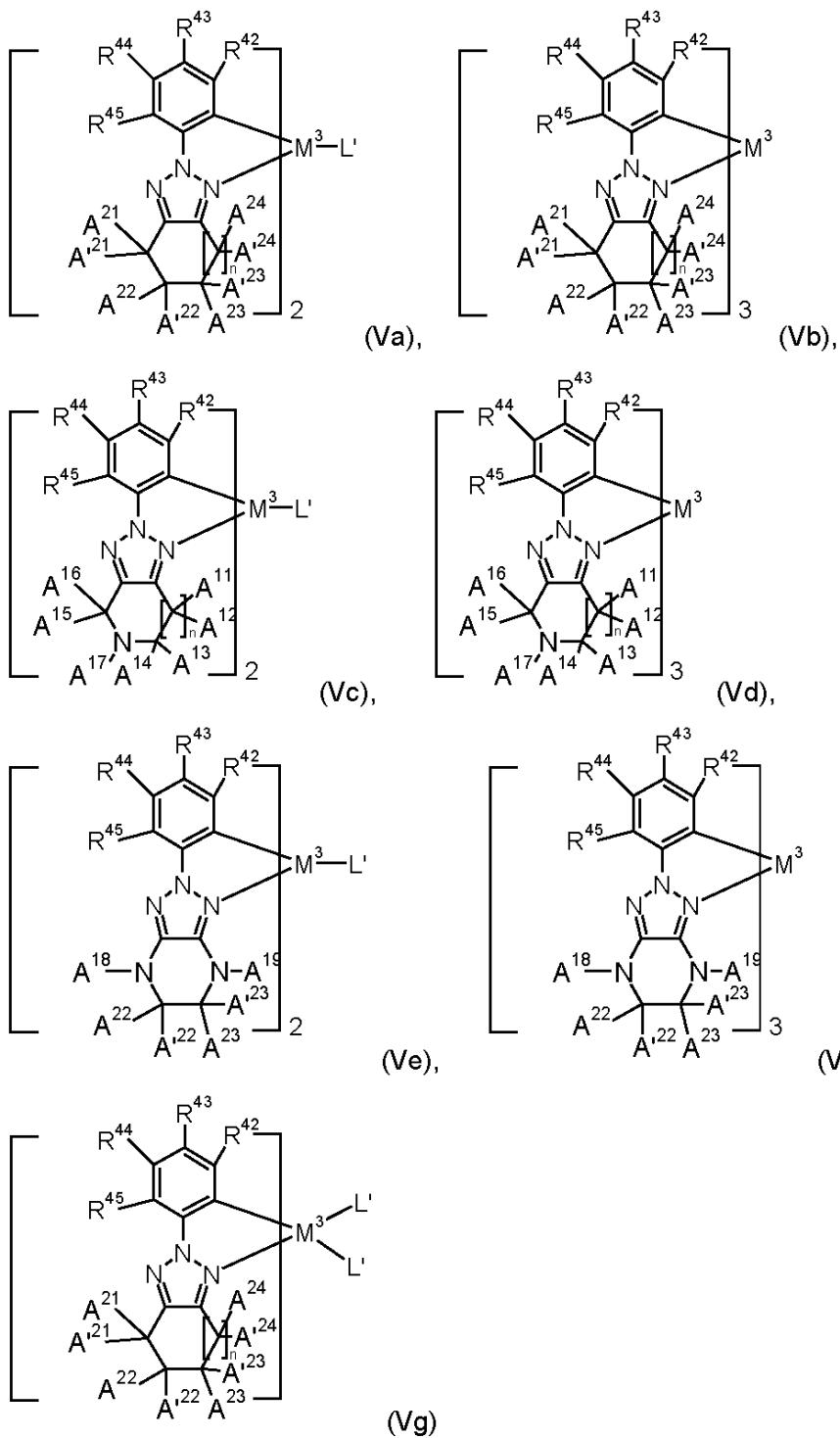
10

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（V a）、（V b）、（V c）、（V d）、（V e）、（V f）若しくは（V g）：

【0148】

20

【化 8 4】



【0149】

を有する化合物が、より好ましく、
ここで、

M^3 は、 R^h 又は R^e 、特に I^r であり、
 n は、0、1 又は 2、特に 1 であり；
 A^{1-2} 、 A^{1-4} 、 A^{1-6} 、 A^{2-1} 、 A^{2-2} 、 A^{2-3} 及び A^{2-4} は、互いに独立して、水
素、 CN 、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{2-4}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{2-4}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{2-4}$ ア
ルキルチオ、 $C_1 \sim C_{2-4}$ 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_{1-8} アリール； $-NR^{2-5}R^{2-6}$ 、 $-CONR^{2-5}R^{2-6}$ 、若しくは $-COOR^{2-7}$ 、
又は場合により G で置換されている $C_2 \sim C_{1-0}$ ヘテロアリール；又はそれぞれ場合によ

40

10

20

30

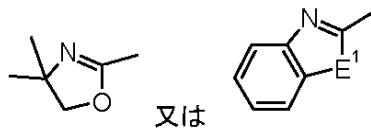
40

50

り G で置換されている、C₅ ~ C₁₂ シクロアルキル、C₅ ~ C₁₂ シクロアルコキシ、C₅ ~ C₁₂ シクロアルキルチオ；特に下記式：

【0150】

【化85】



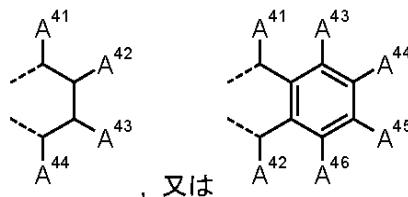
【0151】

の基であるか；あるいは

近接原子と結合している2つの隣接基A^{1~2}、A^{1~4}；又はA^{1~4}、A^{1~7}；又はA^{1~7}、A^{1~6}；又はA^{2~1}、A^{2~2}；又はA^{2~2}、A^{2~3}；又はA^{2~3}、A^{2~4}；又はA^{1~8}、A^{2~2}；又はA^{2~3}、A^{1~9}は、一緒になって、下記式：

【0152】

【化86】



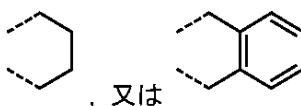
【0153】

の基であり、

ここで、A^{4~1}、A^{4~2}、A^{4~3}、A^{4~4}、A^{4~5}、A^{4~6} 及び A^{4~7} は、互いに独立して、H、ハロゲン、CN、C₁ ~ C_{2~4} アルキル、C₁ ~ C_{2~4} ペルフルオロアルキル、C₁ ~ C_{2~4} アルコキシ、C₁ ~ C_{2~4} アルキルチオ、場合により G、-NR^{2~5}R^{2~6}、-CONR^{2~5}R^{2~6} 若しくは-COO^{2~7} で置換されていてもよい C₆ ~ C_{1~8} アリール、又は C₂ ~ C_{1~0} ヘテロアリール；特に下記：

【0154】

【化87】



【0155】

であり；

一方、A^{1~1}、A^{1~3}、A^{1~5}、A^{2~1}、A^{2~2}、A^{2~3} 及び A^{2~4} は、それ

ぞれ独立して、水素又は C₁ ~ C_{2~4} 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^{1~1}、A^{1~2}；A^{1~3}、A^{1~4}；A^{1~5}、A^{1~6}；A^{2~1}、A^{2~2}；A^{2~2}、A^{2~3}；A^{2~3}、A^{2~4}；A^{2~4}、A^{2~4} は、一緒になって、=O 又は =NR^{2~5} であり；

L' は、下記：

【0156】

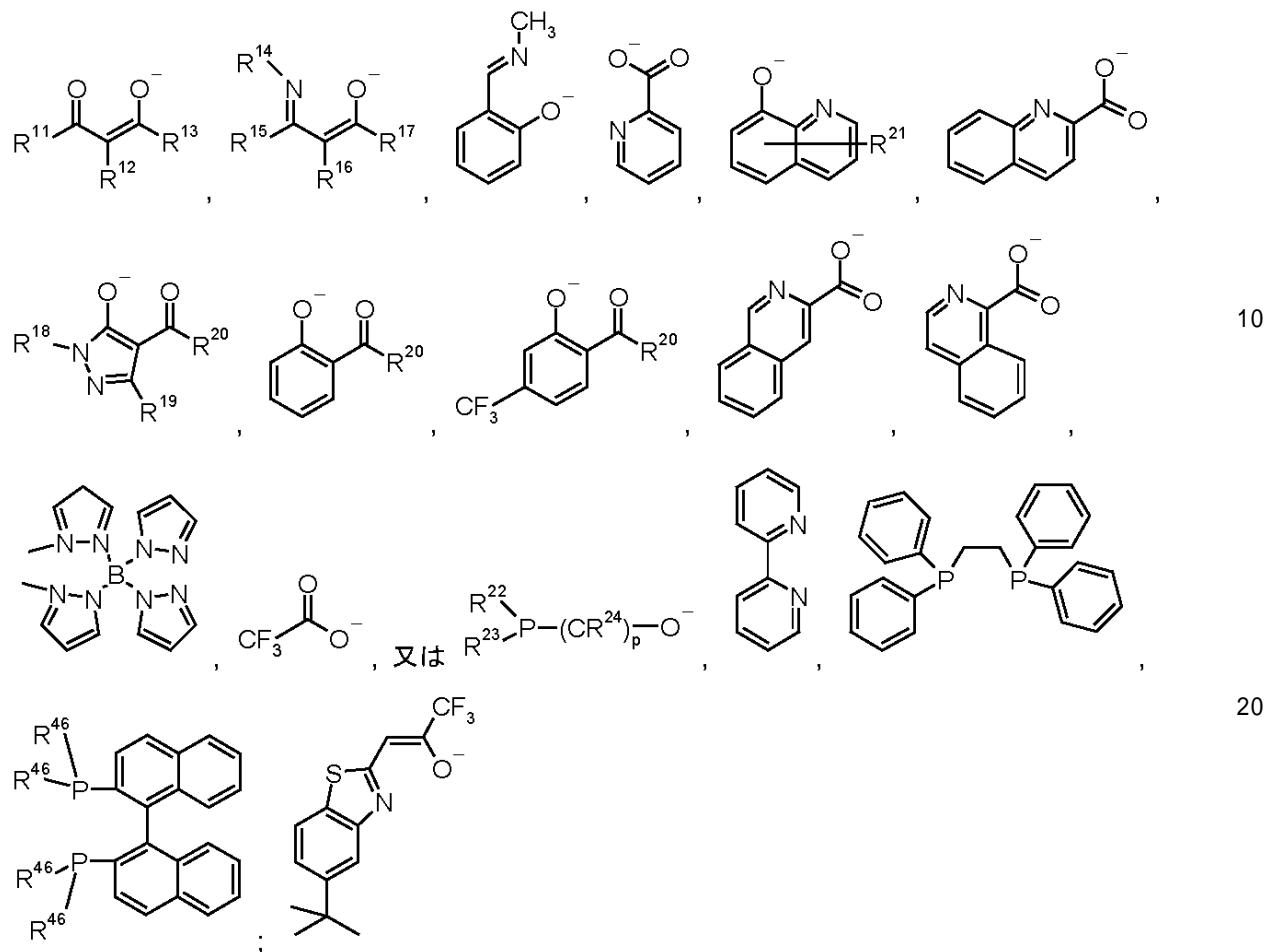
10

20

30

40

【化 8 8】



【0 1 5 7】

から選択される二座配位子であり、

ここで、

R^{1 1} 及び R^{1 5} は、互いに独立して、水素、C₁ ~ C₈ アルキル、C₆ ~ C₁₈ アリール、C₂ ~ C₁₀ ヘテロアリール又はC₁ ~ C₈ ペルフルオロアルキルであり、

R^{1 2} 及び R^{1 6} は、互いに独立して、水素又はC₁ ~ C₈ アルキルであり、

R^{1 3} 及び R^{1 7} は、互いに独立して、水素、C₁ ~ C₈ アルキル、C₆ ~ C₁₈ アリール、C₂ ~ C₁₀ ヘテロアリール、C₁ ~ C₈ ペルフルオロアルキル又はC₁ ~ C₈ アルコキシであり、

R^{1 4} は、C₁ ~ C₈ アルキル、C₆ ~ C₁₀ アリール又はC₇ ~ C₁₁ アラルキルであり、

R^{1 8} は、C₆ ~ C₁₀ アリールであり、

R^{1 9} は、C₁ ~ C₈ アルキルであり、

R^{2 0} は、C₁ ~ C₈ アルキル又はC₆ ~ C₁₀ アリールであり、

R^{2 1} 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、C₁ ~ C₈ アルキル又はC₁ ~ C₈ アルコキシであり、

R^{2 2} 及び R^{2 3} は、互いに独立して、C_n(H + F)_{2n+1} 又はC₆(H + F)₅ であり、R^{2 4} 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^{4 2} は、H、F、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₈ アルコキシ又はC₁ ~ C₄ ペルフルオロアルキルであり、

R^{4 3} は、H、F、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₄ ペルフルオロアルキル、C₁ ~ C₄ 50

⁸ アルコキシ又は C₆ ~ C₁₀ アリールであり、

R⁴⁻⁴ は、H、F、C₁ ~ C₁₂ アルキル、C₇ ~ C₁₅ フェニルアルキル、C₁ ~ C₈ アルコキシ又は C₁ ~ C₄ ペルフルオロアルキルであり、

R⁴⁻⁵ は、H、F、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₈ アルコキシ又は C₁ ~ C₄ ペルフルオロアルキルであり、

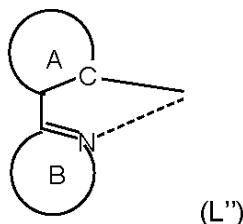
R⁴⁻⁶ は、C₁ ~ C₈ アルキル、C₆ ~ C₁₈ アリール、C₁ ~ C₈ アルコキシ、又は C₁ ~ C₈ アルキルで置換されている C₆ ~ C₁₈ アリールであるか、あるいは

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、

A¹⁻¹ 及び A¹⁻² は、独立して、水素又は C₁ ~ C₄ アルキル、特に水素であり、

A¹⁻³ は、水素であり、

A¹⁻⁴ は、水素であり、

A¹⁻⁵ は水素であり、そして A¹⁻⁶ は水素であるか、又は A¹⁻⁵ 及び A¹⁻⁶ は、一緒になってオキソであり、

A¹⁻⁷ は、水素又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

A¹⁻⁸ 及び A¹⁻⁹ は、独立して、水素又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

A²⁻¹ は、水素、C₁ ~ C₃ アルキル、フェニル、フェニルアミノであり、そして A²⁻¹ は、水素若しくは C₁ ~ C₄ アルキルであるか、又は A²⁻¹ 及び A²⁻¹ は、一緒になってオキソ、ヒドロキシイミノ若しくは C₁ ~ C₄ アルコキシイミノであり、

A²⁻² は、水素、C₁ ~ C₄ アルキル、フェニルアミノ又は C₆ ~ C₁₀ アリールであり、

A²⁻² は、水素であり、

A²⁻³ は、水素、C₁ ~ C₄ アルキル、フェニルアミノ又は C₆ ~ C₁₀ アリールであり、

A²⁻³ は、水素又は C₁ ~ C₄ アルキルであり、

A²⁻⁴ 及び A²⁻⁴ は、それぞれ水素であり、

R⁴⁻² は、H、F、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₈ アルコキシ又は C₁ ~ C₄ ペルフルオロアルキルであり、

R⁴⁻³ は、H、F、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₄ ペルフルオロアルキル、C₁ ~ C₈ アルコキシ又は C₆ ~ C₁₀ アリールであり、

R⁴⁻⁴ は、H、F、C₁ ~ C₁₂ アルキル、C₇ ~ C₁₅ フェニルアルキル、C₁ ~ C₈ アルコキシ又は C₁ ~ C₄ ペルフルオロアルキルであり、

R⁴⁻⁵ は、H、F、C₁ ~ C₄ アルキル、C₁ ~ C₈ アルコキシ又は C₁ ~ C₄ ペルフルオロアルキルである。

【0161】

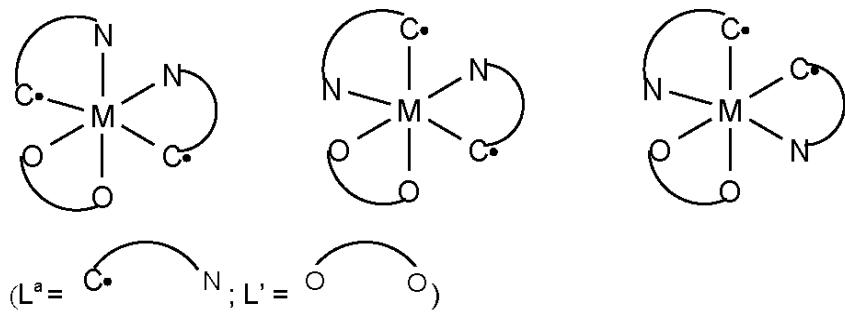
金属錯体 (L^a)₂ ML' の場合は、3つの異性体が存在することができる (M は、中心原子、例えば Ir である) :

【0162】

40

50

【化90】



10

【0163】

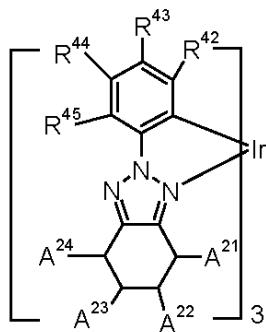
幾つかの場合において、異性体の混合物が得られる。多くの場合、混合物は個々の異性体を単離することなく使用することができる。

【0164】

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：

【0165】

【表1】



10

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

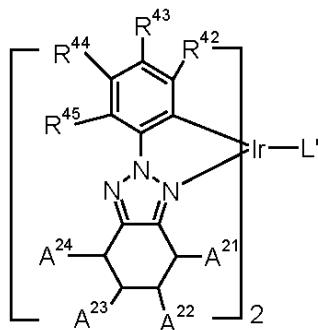
¹⁾ 異性体の混合物。²⁾ 2,4,4-トリメチルペンタ-2-イル。

20

30

【0166】

【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>B²⁾</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>B²⁾</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>C²⁾</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>C²⁾</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>C²⁾</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>C²⁾</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>D²⁾</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

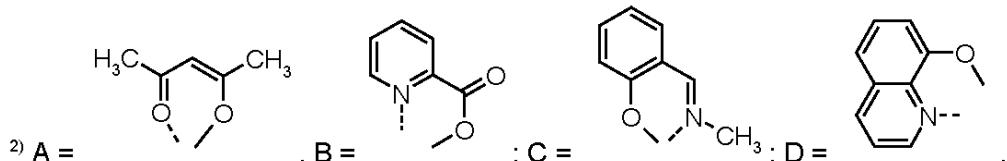
20

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。

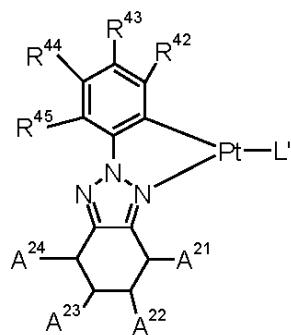
【 0 1 6 7 】

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

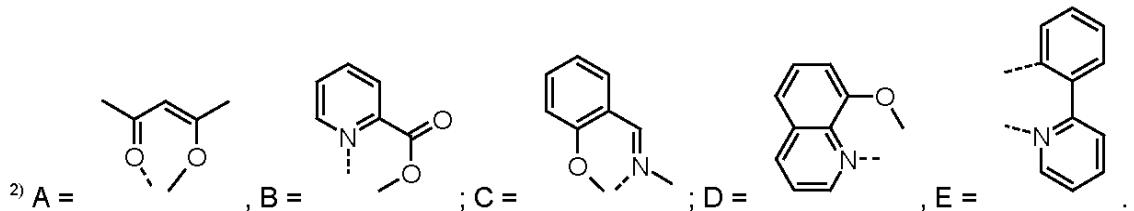
10

20

30

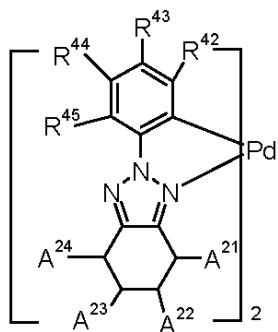
40

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。

【0 1 6 8】

【表4】



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。

10

20

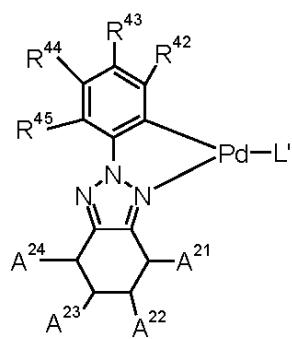
30

40

50

【0169】

【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/Ph 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/Ph 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

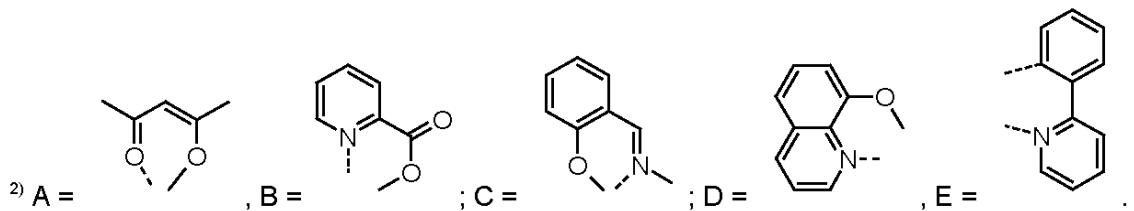
20

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

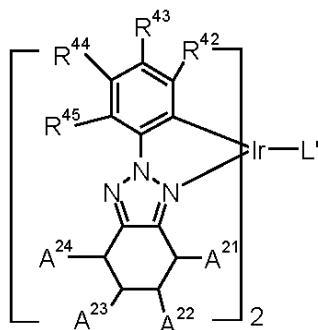
¹⁾ 異性体の混合物。



³⁾ 2,4,4-トリメチルペンタ-2-イル。

【 0 1 7 0 】

【表6】



10

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

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

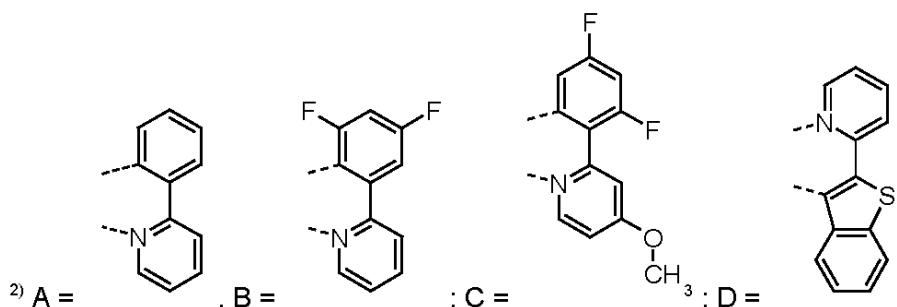
20

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

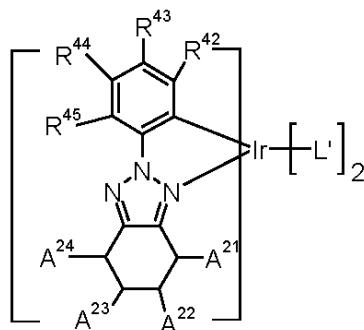
¹⁾ 異性体の混合物。



³⁾ 2,4,4-トリメチルペンタ-2-イル。

【 0 1 7 1 】

【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>$A^{2)}$</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>$A^{2)}$</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>$A^{2)}$</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>$A^{2)}$</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>$B^{2)}$</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>$B^{2)}$</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>B²⁾</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>B²⁾</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>C²⁾</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>C²⁾</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>C²⁾</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>C²⁾</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>D²⁾</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

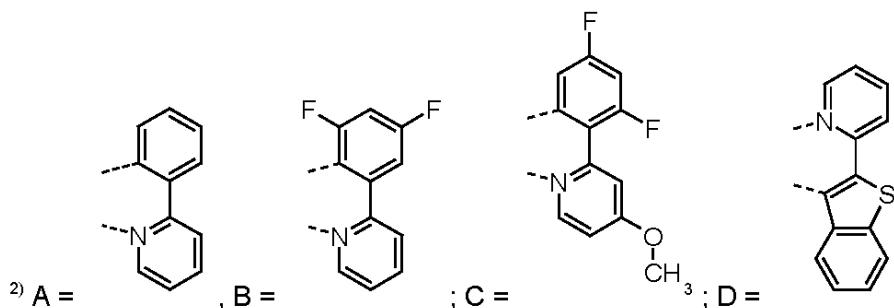
20

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 : Ir (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 ^a H 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 : Ir (L ^a) ₂ 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 】

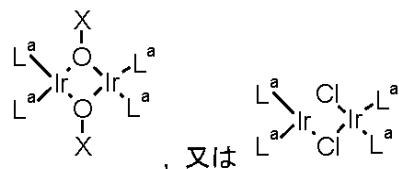
10

20

30

40

【化91】



【0174】

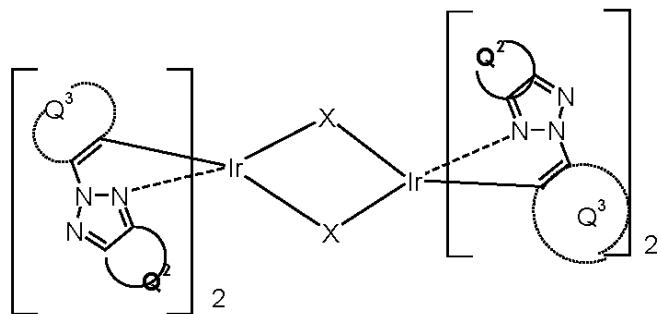
〔式中、Xは、H、又はメチル若しくはエチルのような低級アルキルであり、そしてL^aは、上記で定義されたとおりである〕で示される中間体のイリジウム二量体を調製し、次にHL'を加えることによって、調製することができる。イリジウム二量体は、一般に、最初に三塩化イリジウム水和物をHL^aと反応させ、NaXを加え、そして三塩化イリジウム水和物を2-エトキシエタノールのような適切な溶媒中でHL^aと反応させることによって、調製することができる。 10

【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、n1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I I I a～I I I c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ラート残基を含有し、したがって、例えば下記式：

【0176】

【化92】



20

30

【0177】

〔式中、Xは、Clか、又はOH、OCH₃、OC₂H₅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】

C₁～C₂₄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、ブロピル、イソブロピル、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】

C₁～C₂₄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、-CF₃、-CF₂CF₃、-CF₂CF₂CF₃、-CF(CF₃)₂、-(CF₂)₃CF₃及び-C(CF₃)₃である。 50

【0181】

$C_1 \sim C_{2,4}$ 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、ペニタデシルオキシ、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】

$C_2 \sim C_{2,4}$ 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】

$C_{2,2,4}$ アルキニルは直鎖又は分岐鎖であり、好ましくは $C_{2,2,8}$ 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】

$C_4 \sim C_{1,8}$ シクロアルキル、特に $C_5 \sim C_{1,2}$ シクロアルキルは、好ましくは、 $C_5 \sim C_{1,2}$ シクロアルキル又は1~3つの $C_1 \sim C_4$ 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NR^{2,5}で中断されている $C_4 \sim C_{1,8}$ 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】

$C_2 \sim C_{2,4}$ 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、 $C_6 \sim C_{3,0}$ アリール、好ましくは $C_6 \sim C_{2,4}$ 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、ビフェニリル、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 $C_1 \sim C_4$ 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】

$C_7 \sim C_{2,4}$ アラルキル基は、好ましくは $C_7 \sim C_{1,5}$ 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C₁~C₄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-C₁~C₄アルキルである。

【0189】

ヘテロアリールは、典型的にはC₂~C₂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5~30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、2H-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、ビピリジル、トリアジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、イントリジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、ブリニル、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、ブテリジニル、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。

【0190】

C₆~C₁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C₁~C₄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。

【0191】

C₆~C₂アリールオキシは、典型的にはフェノキシ又は1~3つのC₁~C₄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。

【0192】

C₆~C₂アラルコキシは、典型的にはフェニル-C₁~C₉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。

【0193】

C₁~C₂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。C₁~C₂アルキルセレン及びC₁~C₂アルキルテルルは、それぞれ、C₁~C₂アルキルSe-及びC₁~C₂アルキルTe-である。

【0194】

上記の基のために可能である置換基には、C₁~C₈アルキル、ヒドロキシル基、メルカプト基、C₁~C₈アルコキシ、C₁~C₈アルキルチオ、C₅~C₁₂シクロアルキル、C₅~C₁₂シクロアルコキシ、C₅~C₁₂シクロアルキルチオ、ハロゲン、ハロ-C₁~C₈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

10

20

30

40

50

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、C₁～C₂アルキル基、C₄～C₁₈シクロアルキル基、C₆～C₃₀アリール基、C₇～C₂₄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か、又は置換されていてもよい。用語「シリル基」は、式：-SiR¹⁰⁵R¹⁰⁶R¹⁰⁷（式中、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶及びR¹⁰⁷は、互いに独立して、C₁～C₈アルキル基、特にC₁～C₄アルキル基、C₆～C₂₄アリール基、又はC₇～C₁₂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、金属錯体が実質的に100%であってもよく、それは、Al₁q₃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

【0202】

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。

【0203】

物理蒸着の特定の形態には、 r t マグネッ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。

【0204】

正孔輸送層（b）は、陽極に隣接してもよい。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

【0205】

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(MMPM)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' - ディアミン(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ロゾン(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' - ディアミン(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

【0206】

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

【0207】

正孔注入 / 輸送層（b）は、スピンドルコート、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。

【0208】

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(プランケット析出とも呼ばれる)、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

【0209】

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プされている、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、組み合わさ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、D C M 及び D M Q A が挙げられる。ホスト物質の例には、A 1 q₃ 、 C B P 及び m C P が挙げられる。発光及びホスト物質の例は、U S - B - 6 , 3 0 3 , 2 3 8 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。

【 0 2 1 0 】

10

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。

【 0 2 1 1 】

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(例えは、A 1 q₃ など) ; フェナントロリン系化合物(例えは、2 , 9 - ジメチル - 4 , 7 - ジフェニル - 1 , 1 0 - フェナントロリン(「 D D P A 」)、4 , 7 - ジフェニル - 1 , 1 0 - フェナントロリン(「 D P A 」)など ; アゾール化合物(例えは、2 - (4 - ビフェニリル) - 5 - (4 - t - プチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール(「 P B D 」)など、3 - (4 - ビフェニリル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - t - プチルフェニル) - 1 , 2 , 4 - トリアゾール(「 T A Z 」)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、B a O 、 L i F 、 L i₂O などを含んでもよい。

20

【 0 2 1 2 】

30

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。

【 0 2 1 3 】

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(例えは、L i 、 N a 、 K 、 R b 、 C s)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(例えは、C e 、 S m 、 E u 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。L i 含有有機金属化合物、L i F 及び L i₂O 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。

40

【 0 2 1 4 】

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。

【 0 2 1 5 】

50

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。

【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。

【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、少なくともいくら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。

【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。

【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】

10

20

30

40

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。

【 0 2 2 4 】

O L E D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気的に接続されていてもよい。

【 0 2 2 5 】

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。

【 0 2 2 6 】

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。

【 0 2 2 7 】

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 ' - ジカルバゾールビ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。

【 0 2 2 8 】

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。

【 0 2 2 9 】

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、「一晩」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。

【 0 2 3 0 】

実施例

実施例 1 : 中間体

【 0 2 3 1 】

【化93】



【0232】

手順：窒素流下下で、酢酸ナトリウム 3.5 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 1.5 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、一晩還流下で攪拌し、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

【0233】

実施例 2：還元してベンゾトリアゾール中間体を得る

【0234】

【化94】



20

【0235】

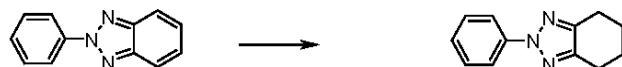
手順：水酸化ナトリウム 8.0 g (2 mol) を 5 つの部分に分けて、エタノール 800 ml 中の実施例 1 の生成物 3.7 g (0.142 mol) の溶液に加えた。温度を上昇して還流させた。混合物を 60 に冷却し、チオ硫酸ナトリウム 2.9 g (0.312 mol) を加え、反応混合物を加熱還流し、この温度で一晩保持し、蒸発させた。残渣に、TBME 300 ml 及び水 300 ml を加え、水相を分離し、TBME 150 ml で抽出した。合わせた有機相を水で 2 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、蒸発させた。固体の残渣を、シリカゲルのカラム (ヘキサン / 4% TBME) により精製した。収量：褐色の固体 10.2 g (37%)

【0236】

実施例 3：配位子 1

【0237】

【化95】



【0238】

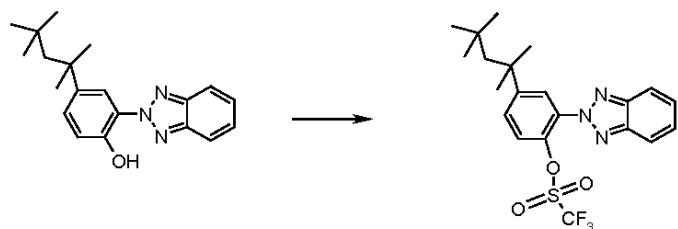
手順：2-フェニル-2-H-ベンゾトリアゾール 1.0 g (5 mmol) 及び Ba₂SO₄ 上の Pd / 5% 53 mg (0.025 mmol) を、酢酸 1.5 ml に加え、30 / 3 bar で 5 時間水素化した。反応混合物をセライトで濾過した。濾液を蒸発させ、残渣をトルエン 1.0 ml で攪拌し、蒸発させた。収量：オフホワイトの固体 1.0 g (100%)

【0239】

実施例 4：中間体

【0240】

【化96】



【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 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

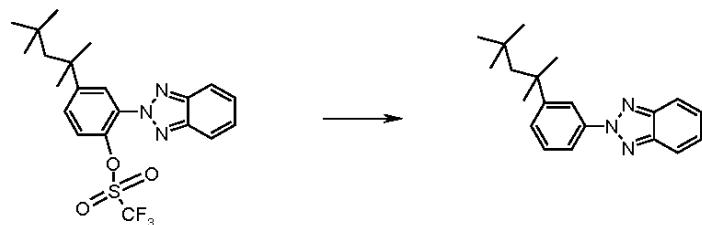
【0242】

実施例 5：中間体

【0243】

【化97】

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 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

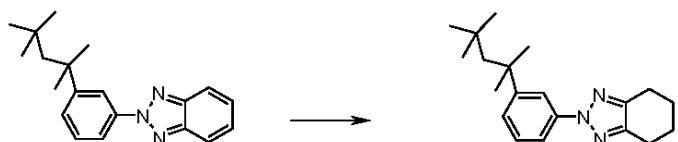
【0245】

実施例 6：配位子 2

【0246】

40

【化98】



【0247】

手順：2-[3-(1,1,3,3-テトラメチル-ブチル)-フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール 1.23 g (0.004 mol) 及び Ba₂SO₄ 上の Pd / 5 % 4.2 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 10ml で攪拌し、蒸発させた。収量：オフホワイトの固体 1.27g (100%)。

【0248】

実施例 7：中間体

【0249】

【化99】



10

【0250】

手順：窒素流下下で、酢酸ナトリウム 3.5g (0.043mol) を、エタノール 26ml 中の 4 - (トリフルオロメチル) フェニルヒドラジン 5g (0.028mol) の溶液に室温で加えた。1 - フルオロ - 2 - ニトロベンゼン 1.5ml (0.014mol) 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 100ml 及び水 50ml を加えた。水相を分離し、酢酸エチル 50ml 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% TBME) により精製した。収量：橙色の固体 1.7g (40%)

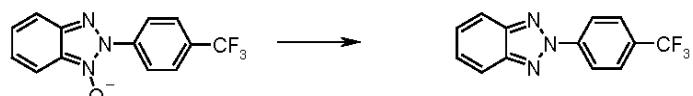
20

【0251】

実施例 8：中間体

【0252】

【化100】



【0253】

手順：水酸化ナトリウム 2.8g (0.07mol) を、エタノール 30ml 中の実施例 7 の生成物 1.7g (0.005mol) の溶液に加えた。チオ硫酸ナトリウム 1.95g (0.011mol) 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 50ml 及び水 30ml を加え、水相を分離し、TBME 15ml 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 1.2g (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 0.525g (2.0mmol) 及び Ba2SO4 上の Pd / 5% 21mg (0.01mmol) を、酢酸 10ml 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 10ml で攪拌し、蒸発させた。収量：オフホワイトの固体 0.48g (90%)。

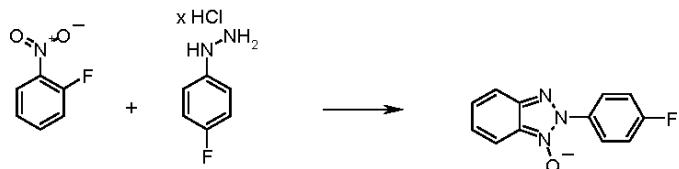
【0257】

50

実施例 10 : 中間体

【0258】

【化102】



【0259】

10

手順：窒素流下下で、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 %)

【0260】

20

実施例 11 : 中間体

【0261】

【化103】



【0262】

手順：水酸化ナトリウム 2.97 g (7.4 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、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 0.87 g (77 %)。

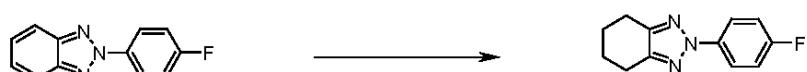
30

【0263】

実施例 12 : 配位子 4

【0264】

【化104】



【0265】

40

手順：2 - (4 - フルオロ - フェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール 0.425 g (2 mmol) 及び Ba₂SO₄ 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 %)。

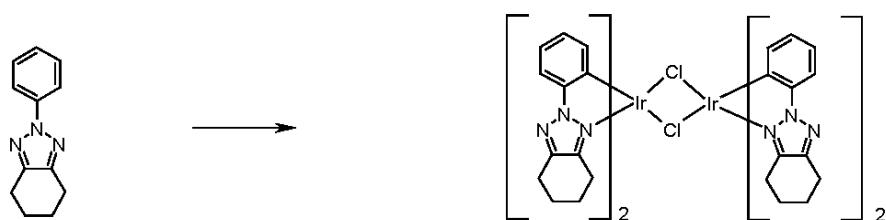
【0266】

実施例 13 : 錯体 1

50

【0267】

【化105】



【0268】

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 . 75 g (2 . 5 mmol) を、2 - エトキシエタノール 12 ml 及び水 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 12 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 . 16 g (74 %) (融点 : 439)

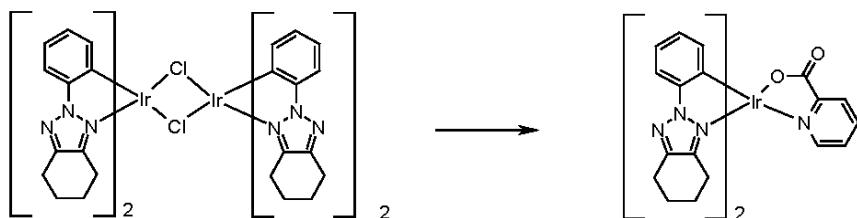
【0269】

実施例 14：錯体 2

【0270】

【化106】

20



【0271】

手順：実施例 13 に従って得た二量体 0 . 125 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 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 . 12 g (68 %) 。

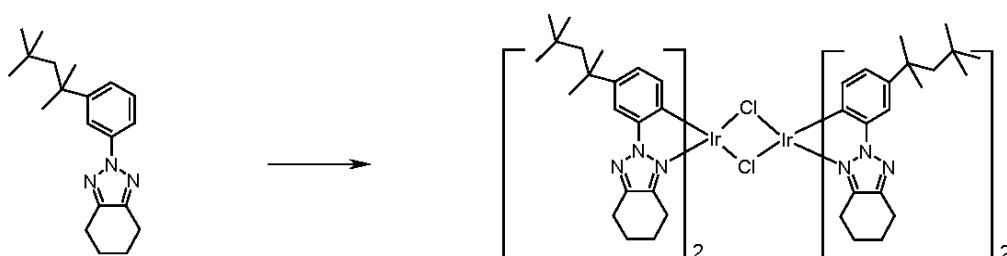
30

【0272】

実施例 15：錯体 3

【0273】

【化107】



【0274】

手順：2 - [3 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチル - プチル) - 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 . 31 g (0 . 43 mmol) 及び三塩化イリジウム水和物 0 . 15 g (0 . 5 mmol) を、2 - エトキシエタノール 12 ml 及び水 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 1 ml を黄

40

50

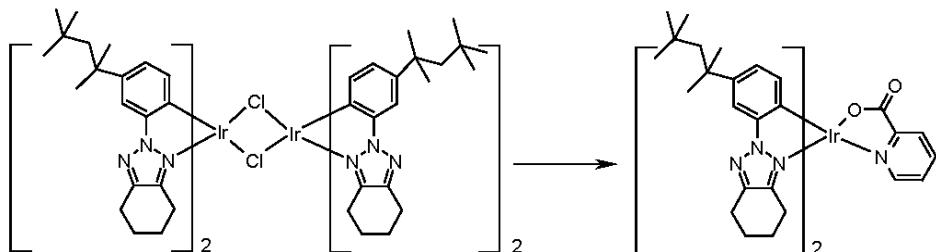
色の懸濁液に加えた。沈殿物を濾過し、エタノール及びヘキサンで洗浄し、減圧下、室温で乾燥した。収量：黄色の固体 0.30 g (71%) (融点：384°)

【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 4.8 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】

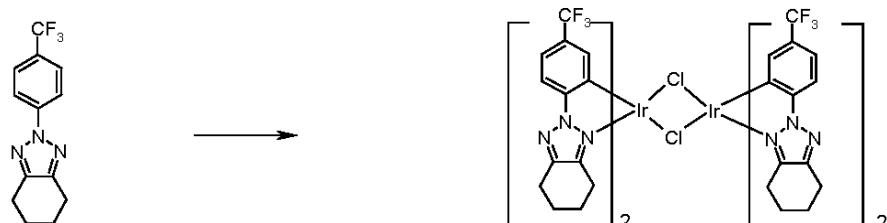
上記に示された手順に従って、以下の錯体を調製した：

【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%)。

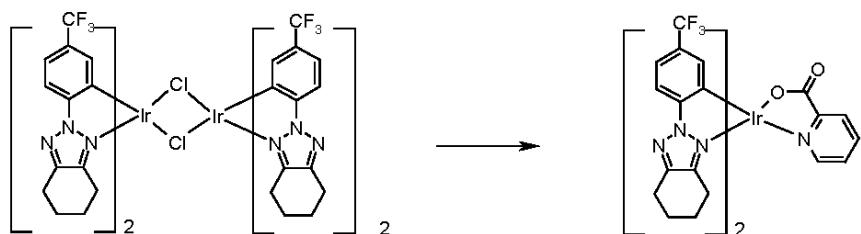
40

【0282】

実施例18：錯体6

【0283】

【化110】



【0284】

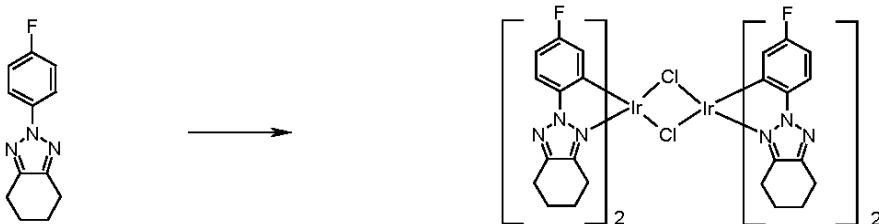
手順：実施例17に従って得た二量体0.152g(0.1mmol)及び2-ピコリン酸0.025g(0.2mmol)を、1,2-ジクロロエタン8mlに加えた。混合物を16時間加熱還流し、蒸発させた。固体残渣を、シリカゲルのカラム(酢酸エチル/5%メタノール)により精製した。収量：黄色の固体0.12g(70%)(融点：334)。

【0285】

実施例19：錯体7

【0286】

【化111】



【0287】

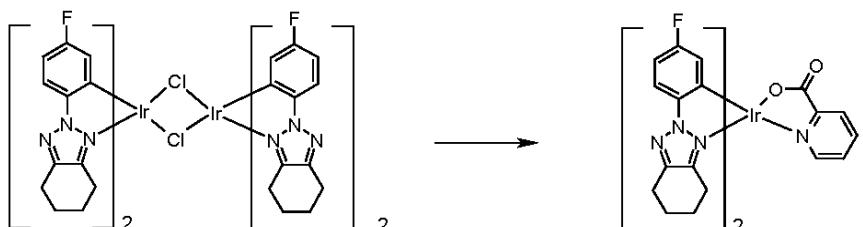
手順：2-(4-フルオロ-フェニル)-4,5,6,7-テトラヒドロ-2H-ベンゾトリアゾール0.42g(1.93mmol)及び三塩化イリジウム水和物0.29g(0.97mmol)を、2-エトキシエタノール4.6ml及び水1.2mlの混合物に加えた。混合物を16時間加熱還流した。室温冷却した後、水4mlを黄色の懸濁液に加えた。沈殿物を濾過し、エタノール及びヘキサンで洗浄し、減圧下、室温で乾燥した。収量：黄色の固体0.512g(80%)(融点：433)。

【0288】

実施例20：錯体8

【0289】

【化112】



【0290】

手順：実施例19に従って得た二量体0.132g(0.1mmol)及び2-ピコリン酸0.025g(0.2mmol)を、1,2-ジクロロエタン8ml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0.11g(74%)(融点：315)。

【0291】

実施例21：錯体9

【0292】

10

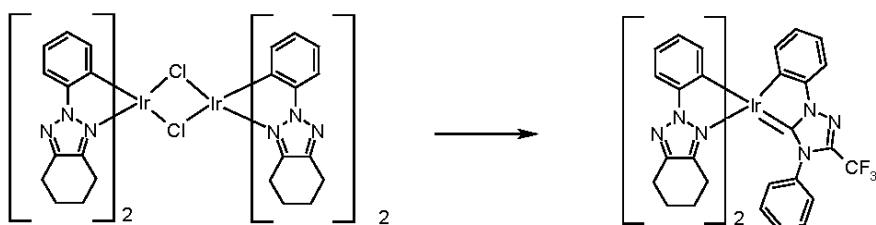
20

30

40

50

【化113】



【0293】

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0.093g(0.4mmol)を、オルト-キシレン5ml中のカリウムtert-ブトキシド0.045g(0.4mmol)と一緒に、シュレンク管の中に入れ、窒素下、130で3時間攪拌した。最後に、実施例13に従って得た二量体0.062g(0.05mmol)を加え、同じ温度で一晩攪拌した。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0.05g(46%)を得た。 10

【0294】

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、100nm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、スピンドルコート、続いて200での加熱(5分間)により、80nm厚の正孔注入層を形成した。トルエン10g中の錯体2(実施例14)5mg及びポリフルオレン(平均分子量140,000)95mgの溶液を、スピンドルコート(2000rpm; 10秒間)により塗布して、80nm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50nm層、続いてアルミニウムの100nm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。1mA/cm²(8V)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 プレトー, ロゲール
スイス国、ツェーハー - 4054 バーゼル、ゲネラール・ギザン・シュトラーセ 72

(72)発明者 コリー, ロマン
スイス国、ツェーハー - 4123 アルシュヴィル、バーゼルマットヴェーク 167

(72)発明者 シエーファー, トーマス
スイス国、ツェーハー - 4410 リースタル、ヴァイトヴェーク 15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 - 68220 アジヤンタール・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2008-504342 (JP, A)
特開2002-105055 (JP, A)
特開2001-247859 (JP, A)
特開昭48-056245 (JP, A)
GAI,X. et al., Pyrazole and benzothiazole palladacycles: stable and efficient catalysts for carbon-carbon bond formation, *Chemical Communications* (Cambridge), 2000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* , 1987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* , 1986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)arylaminide 1,3-dipoles with carbon disulfide: synthesis, kinetics, mechanism. Azolium 1,3-dipoles, *Perkin 1* , 2000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* , 1997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) , 1978年, 3(6), 366-9

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

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