

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4083243号
(P4083243)

(45) 発行日 平成20年4月30日 (2008. 4. 30)

(24) 登録日 平成20年2月22日 (2008. 2. 22)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 51/50 (2006. 01)	H O 5 B 33/14 B
C O 9 K 11/06 (2006. 01)	C O 9 K 11/06 6 6 O
C O 7 D 231/12 (2006. 01)	C O 7 D 231/12 Z
C O 7 D 231/54 (2006. 01)	C O 7 D 231/54
C O 7 D 231/56 (2006. 01)	C O 7 D 231/56 Z

請求項の数 9 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-501831	(73) 特許権者 アイシス イノベーション リミテッド イギリス, オックスフォード オーエック ス1 3ユービー, サウス パークス ロ ード 2
(86) (22) 出願日 平成10年6月1日 (1998. 6. 1)	(74) 代理人 弁理士 風早 信昭
(65) 公表番号 特表2002-513440 (P2002-513440A)	(72) 発明者 クリストウ, ヴィクター イギリス, オックスフォード オーエック ス1 3キューアール, サウス パークス ロード (番地なし) イノーガニック ケ ミストリイ ラボラトリイ, ザ ユニヴァ ーシティ オブ オックスフォード
(43) 公表日 平成14年5月8日 (2002. 5. 8)	
(86) 国際出願番号 PCT/GB1998/001587	
(87) 国際公開番号 W01998/055561	
(87) 国際公開日 平成10年12月10日 (1998. 12. 10)	
審査請求日 平成17年6月1日 (2005. 6. 1)	
(31) 優先権主張番号 9711237. 9	
(32) 優先日 平成9年6月2日 (1997. 6. 2)	
(33) 優先権主張国 英国 (GB)	審査官 井上 千弥子 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機金属錯体

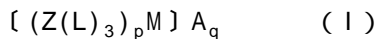
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

配位子 1 ~ 3 個と錯体を形成したランタニド金属カチオンを含む錯体から成る発光装置であって、配位子がトリスピラゾリルホウ酸塩アニオンであり、ピラゾリル基が置換されたまたは置換されていない、複素環式または炭素環式、芳香族性または非芳香族性環系で任意に置換され、かつこれら環系と任意に縮合していて、ホウ素原子のところで任意に置換されており、ピラゾリル基の窒素原子の 1 つが金属と配位結合を形成している発光装置。

【請求項 2】

錯体が構造式 (I) を有する請求の範囲 1 に記載の装置：



上記式中、ZはR¹-B断片、

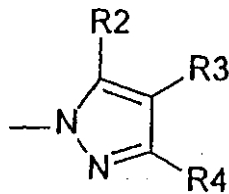
pは1, 2または3、

qは3 - p、

Aは対イオンであり、

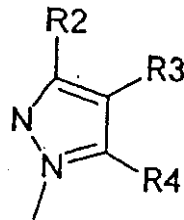
R¹は、(i) 水素、それぞれが 1 ~ 5 個のハロゲンで任意に置換されたアリール基またはアラルキル基、或いはC₁ ~ C₆アルキル基、または(ii) それぞれが 1 個以上のハロゲン原子で任意に置換されたC₁ ~ C₆アルキル、C₁ ~ C₆アルケニルまたはC₁ ~ C₆アルキニル基であり、

LはそれぞれがZにBの位置で共有結合し、構造式 (II) または (III) の群から独立に選択され、



(II)

または



(III)

上記式中、 R^2 、 R^3 および R^4 は (i) ハロゲン、シアノ、ニトロ、スルホン、アミノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミド、カルボキシル、 $C_1 \sim C_6$ アルキルオキシカルボニル、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボニルオキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルコキシおよび水素基と、(ii) アリール基の場合はアリール環で、アラルキル基の場合はアルキレン鎖で上記(i)記載の1種類以上の基で任意に置換されたアリール基またはアラルキル基と、(iii) それぞれ上記(i)および(ii)記載の1種類以上の基で任意に置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルケニルまたは $C_1 \sim C_6$ アルキニルと、から独立に選択されるか、或いは、

R^2 と R^3 または R^3 と R^4 のいずれかがLのピラゾリル環と連結して、縮合した芳香族性または非芳香族性環系を形成して、

Mは3価のランタニド金属イオンである。

【請求項3】

MがTb、Ce、Eu、Er、Gd、Tm、SmまたはNdである請求の範囲2に記載の装置。

【請求項4】

R^4 および/または R^2 が $-(CX_2)_nX$ (式中nは0または1～6の正の整数、Xはハロゲン)、或いはオルトハロゲン化またはオルトジペルハロメチル化されたアリールである請求の範囲2または3に記載の装置。

【請求項5】

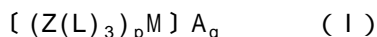
ZがH-Bである請求の範囲2～4のいずれか1項に記載の装置。

【請求項6】

装置がフラットパネルディスプレイである請求の範囲1～5のいずれか1項に記載の装置。

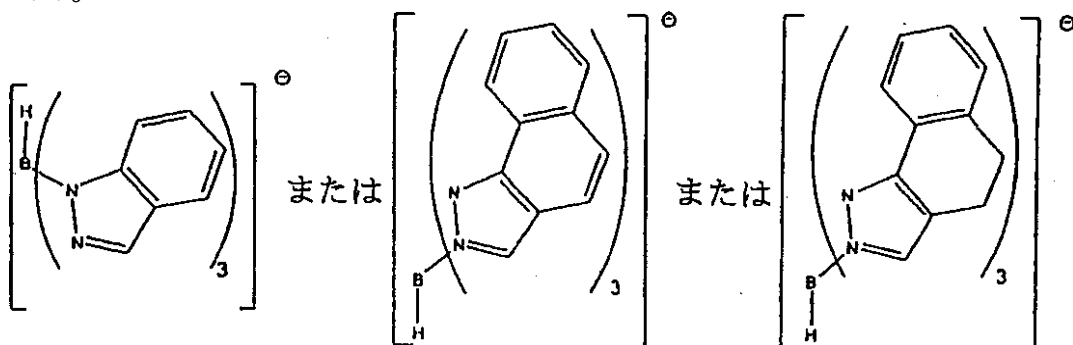
【請求項7】

構造式(1)を有する有機金属錯体：



上記式中、p、A、qおよびMは請求の範囲2に規定したとおりであり、

$Z(L)_3$ は



である。

【請求項8】

MがTb、Ce、Eu、Er、Gd、Tm、SmまたはNdである請求の範囲7に記載の錯体。

【請求項9】

溶液中で M^{3+} イオンと ZL_3^- イオンとを反応させるステップと反応混合物から錯体を分離す

10

20

30

40

50

るステップとから成る請求の範囲 7 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の錯体を製造するプロセス。

【発明の詳細な説明】

本発明は有機金属錯体、その製造プロセス、錯体を組み込む発光物質および錯体または物質を含む発光装置に関する。本発明の装置はフラットパネルディスプレイでもよい。

フラットパネルディスプレイは、従来のブラウン管ディスプレイに比べコンパクトさおよび低電力消費を含む種々の潜在的な利点を持つので、ラップトップコンピュータやヘッドアップディスプレイを含め、多くの電流応用分野の技術を可能にするのにきわめて重要である。

現在、フラットパネルディスプレイの市場は液晶技術で支配されているが、液晶材料は操作観察角が小さい、イメージコントラストが良くない、消費電力が大きいなど種々の欠点を持つ。フラットパネルディスプレイに代わる技術として、半導体性有機ポリマーを用いるエレクトロルミネセンスディスプレイは低コスト、改良された観察角、良好なコントラスト、低電力消費などの可能性を提供する。しかしながら、これら材料では往々にして発光プロフィールが広く、その結果として色度が悪く、装置効率が減少する。

標準的に、フラットパネルディスプレイは透明電極、絶縁体、蛍光体および金属電極からなる構造的に重要な膜の多層アセンブリである。すべてが装置の製作に重要であるが、多色エレクトロルミネセンス装置の開発で最も重要な要素は蛍光体である。

有機金属錯体がエレクトロルミネセンス装置の蛍光体として使用されるのは周知である。たとえば、米国特許第5552547号は1個の配位子が組込蛍光色素として作用するアルミニウム、ガリウムおよびインジウム錯体を開示する。この錯体が発する光色は色素として作用する配位子によって決まる。

蛍光体としてランタニド錯体をエレクトロルミネセンス装置に用いることが提案された。M. A. Pavierらはジスプロシウムおよびネオジム含有ラングミュア・ブロッジェット膜に由来するエレクトロルミネセンスを記述する〔「固体薄膜 (Thin Solid Films)」、284-285 (1996)、644-647〕。錯体に使用された配位子はピラゾロンベースの分子であり、分子中における配位子の金属への結合はジケトン型の配置を介して生じる。

ユウロピウムとフェナントロリンおよびテノイルトリフルオロアセトンとの錯体はSanoら〔Jpn. J. Appl. Phys. Vol.34 (1995), p.1883-1887〕およびCamposら〔J. Appl. Phys. Vol.80, no.12 (1996), p.7144-7150〕が記述している。SanoらおよびCamposらは、両者ともに、錯体を使用してエレクトロルミネセンス装置で赤色が得られることを教示する。Pavierらが開示する錯体のように、これは金属に結合する配位子のジケトン化された部分である。

Camposらはジケトン化された配位子部のフッ素化が錯体に高度な増感効果を付与すると説明する。錯体の増感効果はエレクトロルミネセンスに伴う励起段階時にエネルギーが配位子から金属へ移転するプロセスの効率の尺度である。

有機ランタニド錯体におけるジケトン化配位子のフッ素化は、錯体が水溶液に存在するときに、水分子による消光から金属イオンをシールドする方法として提案された〔Meshkovaら、Sov. J. Coord. Chem., 18, 183 (1992)〕。しかしながら、ほとんどの発光装置では、金属錯体は薄膜状か水分子が実質的に存在しないポリマーマトリックス中に分散した形状のどちらかであり、金属イオンの消光はこの機構では発生しない。したがって、水分子が金属に密着できないことを保証するMeshkovaらの教示は発光装置に使用する有機金属錯体にほとんど妥当性はない。

本発明の目的は金属が発光装置に使用するための既知の錯体よりもさらに効果的な蛍光体であるランタニド (有機ランタニド錯体) である有機金属錯体を提供することにある。

本発明は、さらに、単に錯体の中の金属を変えることで同じ配位子が電磁場スペクトルの異なる部分からの照射、たとえば赤色光、青色光、UVまたはIR照射を与えるために、異なるランタニド圏で有効な有機ランタニド錯体の配位子体系を提供することを目的とする。本発明のさらなる目的は有機ランタニド錯体の放射効率を改良することにある。有機金属錯体の放射効率は非放射性経路を介しての損失エネルギー量に対する錯体から放射された

10

20

30

40

50

エネルギー量の尺度である。既知の有機ランタニド錯体では、金属からのエネルギー損失に関しいくつかの非放射経路があり、このために放射効率が相対的に低い。

本発明は、その一実施例において、ピラゾリル化学種が発光装置の蛍光体として有用な有機ランタニド錯体を製造するための極めて効果的な配位子であるという所見に基づく。したがって、本発明は 1 ~ 3 個のポリデントな配位子と錯体を形成したランタニド金属カチオンを含む錯体から成る発光装置を提供する。ここでそれぞれの配位子は、置換されたまたは置換されていない、複素環式または炭素環式、芳香族性または非芳香族性環系で任意に置換され、かつこれらの環系と縮合した 1 個以上のピラゾリル基を含み、ピラゾリル基の窒素原子の 1 つは金属に配位結合している。

好ましくは、配位子はトリスピラゾリルホウ酸塩アニオンであり、ピラゾリル基は、置換されたまたは置換されていない、複素環式または炭素環式、芳香族性または非芳香族性環系で任意に置換され、かつこれら環系と縮合して、ホウ素原子のところで任意に置換されている。

本発明に適切に使用される錯体は構造式 (I) を有するものが望ましい。



上記式中、Z は炭素原子または R¹-B 断片、

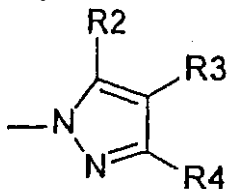
p は 1, 2 または 3、

q は 3 - p、

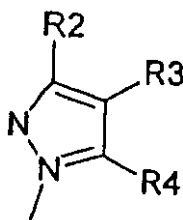
A は対イオンを表し、

R¹ は、(i) 水素、それぞれが 1 ~ 5 個のハロゲンで任意に置換されたアリール基またはアラルキル基、あるいは C₁ ~ C₆ アルキル基、または (ii) それぞれが 1 個以上のハロゲン原子で任意に置換された C₁ ~ C₆ アルキル、C₁ ~ C₆ アルケニルまたは C₁ ~ C₆ アルキニル基を表し、

それぞれの L は Z に共有結合し、かつ構造式 (II) または (III) の群から独立に選択される。



または



(II)

(III)

上記式中、R²、R³およびR⁴は (i) ハロゲン、シアノ、ニトロ、スルホン、アミノ、C₁ ~ C₆ アルキルアミノ、C₁ ~ C₆ アルキルアミド、カルボキシル、C₁ ~ C₆ アルキルオキシカルボニル、ヒドロキシ、C₁ ~ C₆ アルコキシ、C₁ ~ C₆ アルキルカルボニルオキシ、C₁ ~ C₆ アルキルカルボニル、C₁ ~ C₆ ハロアルコキシおよび水素基と、(ii) アリール基の場合はアリール環で、アラルキル基の場合はアルキレン鎖で上記 (i) 記載の 1 種類以上の基で任意に置換されたアリール基またはアラルキル基と、(iii) それぞれが上記 (i) および (ii) 記載の 1 種類以上の基で任意に置換された C₁ ~ C₆ アルキル、C₁ ~ C₆ アルケニルまたは C₁ ~ C₆ アルキニルと、から独立に選択されるが、

或いは、R²とR³またはR³とR⁴のいずれかがLのピラゾリル環と連結して、縮合した芳香族性環系または非芳香族性環系を形成して、

M は 3 価のランタニド金属イオンであり、p は 1 または 2 が適切であり、2 が好適である。

本発明の発光装置はフラットパネルディスプレイであってもよい。

R⁴および/またはR²が -(CX₂)_nX (n は 0 または 1 ~ 6 の正の整数、X はハロゲン)、或いは R⁴および/またはR²がオルトジハロゲン化アリールまたはオルトジハロメチル化アリールであり、さらにアリール環上で (たとえば、1 ~ 3 個のハロゲン原子または C₁ ~ C₆ アルキ

ル基で)任意に置換された構造式(1)の錯体、或いは R^2 と R^3 または R^3 と R^4 がLのピラゾリル環と連結して縮合した芳香族性環系または非芳香族性環系を形成する構造式(1)の錯体は新規であると考えられ、本発明によって提供される。

本明細書で使用する用語「アルキル」は枝分かれしたおよび枝分かれしていない $C_1 \sim C_6$ 基および $C_3 \sim C_6$ の脂環式基に適用される。用語「アルケニル」、「アルキニル」は基が1個以上の不飽和な $C=C$ 結合または $C \equiv C$ 結合を含むかの違いだけで同様に定義する。

用語「アリール」はフェニル基、ナフチル基などの $C_6 \sim C_{10}$ 芳香族基、ピリジル基、フリル基などの複素環およびチオフェニルに適用される。用語「アラルキル」はベンジル基などのアリール基で置換された $C_1 \sim C_3$ アルキルを言う。

用語「ハロゲン」はフッ素、塩素、臭素またはヨウ素を意味する。これらのうち、フッ素は本発明の錯体に好適なハロゲンである。

10

好適なMはテルビウム(Tb)、セリウム(Ce)、ユウロピウム(Eu)、エルビウム(Er)、ガドリニウム(Gd)、ツリウム(Tm)、サマリウム(Sm)またはネオジム(Nd)である。しかしながら、Mはたとえばプラセオジム(Pr)などのほかのランタニド金属でもよい。金属は本発明の錯体ではM(III)酸化状態であるのが適切である。セリウム、ユウロピウム、エルビウムおよびガドリニウムとの錯体は、これらがそれぞれ青色光、赤色光、IR放射およびUV放射を放射し、帯域が電磁場スペクトルを横切っているので好適である。エレクトロルミネセンス装置では、テルビウムとの錯体は通常テルビウムで予期される緑色光でなく、予想外の青色光を与える。これは、青色光を出すために通常用いられるセリウム錯体では、発光帯域幅が比較的広いという問題があるので特に利点がある。本発明のテルビウム錯体は帯域幅が従来使用されたセリウム化合物よりも狭い青色光を発光するので、発光装置における青色光の改良代替発光源を供給する。

20

本発明に使用されるトリスピラゾリル配位子はその増感効率、すなわち発光(たとえば、エレクトロルミネセンス)プロセスの励起段階における金属へのエネルギー移転、という観点で特に効率的であることが判明した。この配位子は緩和(relaxation)の非放射経路(すなわち、励起状態における金属からのエネルギー損失)を提供しないことによって、錯体へ高い放射効率を付与する。配位子は報告されていて、Diasら(*Inorg. Chem.*, 1995, 34, 1975および1996, 25, 267)、Rennら(*Helv. Chim. Acta* (1995), 78, 993)はフッ素化トリスピラゾリルホウ酸塩配位子の合成を記述する。Juliaら[「有機合成および方法インターナショナル(Organic Preparations and Procedures International)」, 16, 299, 1984]はトリスピラゾリルメタン誘導配位子を開示する。

30

本明細書中では本発明の錯体を一般的に「有機金属錯体」と呼称する。しかしながら、この用語は「配位錯体」と同義に用いられることは当業者に理解されるであろう。本明細書で用いる用語「錯体」は中性化学種および荷電有機ランタニド種を錯塩の一部として含む化合物の両方に適用される。

本発明は有機ランタニド錯体における緩和の非放射経路が相対的に金属に密近接した配位子の中の炭素-水素結合によるという広範に亘る所見と、配位子をフッ素化して炭素-水素結合を炭素-フッ素結合で置換するか、さもなければ炭素-水素結合が金属中心(金属原子の中心)の5以内、好ましくは8以内、より好ましくは10以内に存在しないように配位子を設計することによって、これらの経路がブロックされるという発見とに基づくものである。したがって、別の実施例において、本発明は膜状またはポリマーマトリックス中に分散した形状のいずれかの有機金属錯体からなり、有機金属錯体は配位子が錯体中で任意にフッ素化され、金属中心の5以内に炭素-水素結合が存在しないように金属の周りに配置している錯体であることを特徴とする発光物質を提供する。

40

本発明の発光装置から放射される光は種々の機構、たとえばエレクトロルミネセンス、フォトルミネセンス、或いはブラウン管ルミネセンス等で発生させることができ、エレクトロルミネセンスが好適である。

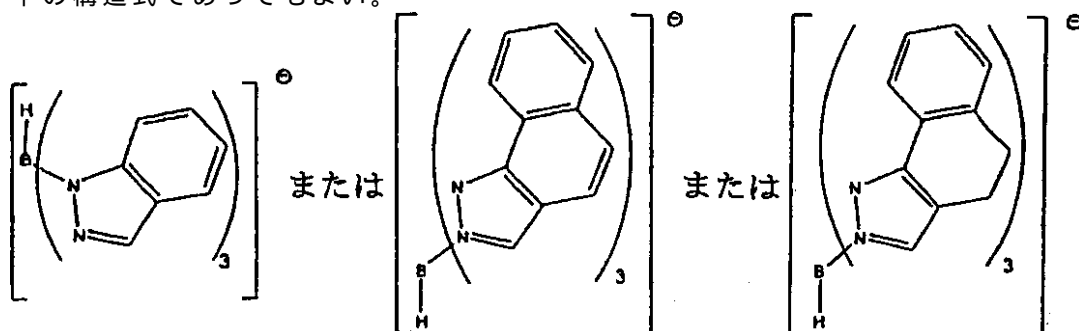
マトリックスは発光(たとえば、エレクトロルミネセンス)装置で通常用いられる好適な形式であり、2-(4-ピフェニル)-5-(5-三級ブチルベンゼン)-1,3,4-オキサジアゾール(BBO)などの正孔輸送物質を伴うポリビニルカルバゾール(PVK)またはボ

50

リメチルメタアクリレート（PMMA）等のポリマー系を基材とする。本発明に使用される有機ランタニド錯体は発光装置において、蛍光体であることは別に、或いは蛍光体であることに加えて、それ自体が電子輸送物質として作用することもある。

R^4 および/または R^2 が $-(CH_2)_nX$ であるか、或いはオルトジハロゲン化されたアリール基またはオルトジペルハロメチル化されたアリール基である本発明の錯体に使用される配位子 ZL_3 は、金属中心の5以内に炭素-水素結合（C-H）が存在しない錯体を提供するので、本発明のエレクトロルミネセンス物質に特に有用である。しかしながら、その他の配位子も同じ効果を達成することができ、したがって緩和の非放射経路をブロックすると評価される。上述の発光装置のマトリックスに用いられる既知な錯体のすべてにおいて、炭素-水素結合が非放射緩和に利用されていることは注目に値する。

本発明の錯体では、 R^4 および/または R^2 は、トリフルオロメチルであることが好都合である。 R^3 は水素でもよく、 R^2 はトリフルオロメチルでもよい。別の選択肢として、 ZL_3 は以下の構造式であってもよい。



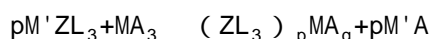
縮合した2環系および多環系の共役が増加することは錯体内の電子移転にとって有利である。

本発明に用いられる錯体が正に荷電している場合、正に荷電した錯体は錯体と対イオンとを含む化合物で与えられる。好適な対イオンは金属緩和の非放射経路を供給すべきでない。したがって、対イオンは炭素-水素結合など水素と他の金属との間の結合を含まないことが好適である。トリフルオロメチルスルホン酸塩、 $CF_3SO_3^-$ 、ハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物）、硝酸塩、 NO_3^- 、過塩素酸塩、 ClO_4^- はこの目的に適した対イオンである。

さらに別の実施例では、本発明は M^{3+} イオン（すなわち、3価のランタニドイオン）を ZL_3 アニオンと溶液中で反応させるステップと、反応混合物から錯体を分離するステップとから成る本発明の錯体を製造するプロセスを提供する。このプロセスは溶媒中において、ほぼ室温または溶媒の沸点までの室温を超える温度で、錯体の抽出可能量を生成するのに十分な時間、好ましくは攪拌しながら行われる。

錯体は、好ましくは、溶媒抽出によって反応混合物から分離される。非放射性緩和経路をもたらすと思われる錯体中の水分子の存在を避けるために、プロセスは無水条件下で行うことが好適である。プロセスを不活性ガス、たとえば窒素またはアルゴン雰囲気下で実施することで、反応混合物から酸素を排除することも有利である。

プロセスは次の反応を介して行われてもよい。



上記式中、 M' はアルカリ金属、たとえばナトリウム、カリウム、或いはタリウムまたは銀（それぞれ、 Ti^+ および Ag^+ として）等の一価の金属を表し、

p 、 M 、 Z および L は既に定義したとおりであり、

q は $3 - p$ 、 A は対イオンである。

好適なプロセスでは、2当量の $M'ZL_3$ を溶媒中に溶解または懸濁させ、1当量の三価ランタニド塩で処理する。反応混合物を室温か標準状態における溶媒の沸点のどちらかで、1～100時間、攪拌する。溶媒を（たとえば、減圧下での蒸発によって）除去し、錯体を反応溶媒と極性の異なる溶媒中に抽出することで副産物から分離する。生成物を抽出溶媒か極性の異なる溶媒の組合せのどちらかから結晶化させて純化する。

本発明を以下の図面を参照して、限定するものでない単なる例によって示す。

図 1 は有機フラットパネルディスプレイなど、本発明に拠るエレクトロルミネセンス装置の簡単な断面図である。

図 2 は本発明に拠るエレクトロルミネセンス装置の電流対電圧のプロットである。

図 3 , 4 および 5 は本発明のユウロピウム、テルビウムおよびセシウム錯体に関するフォトルミネセンスプロットである。

図 6 は本発明のテルビウム錯体を含む本発明のエレクトロルミネセンス装置に関するエレクトロルミネセンス強度対波長のプロットである。

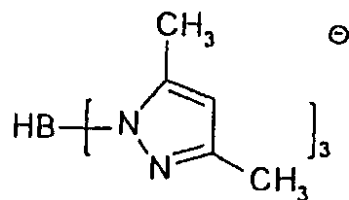
図 1 の装置 10 は、一般的に、実質的に平坦な表面 1a を有し、ガラスプレートでもよい基板 1 を含むが、この目的にその他の適切な材料を用いることもできる。導電層 2 は平坦な表面 1a 上に付着していて、比較的均一な電氣的接点を形成する。層 3 , 4 および 5 は導電性物質とルミネセンスドーバント（本発明の錯体など）との混合物から成る単一層（たとえば、本発明のエレクトロルミネセンス物質）であってもよい。しかしながら、これは結果的に装置効率の減少に繋がることが知られていて、より効率的に作動する装置は正孔輸送物質としての第 1 有機層 3、ホスト放射性物質 4（たとえば、本発明のエレクトロルミネセンス物質）、電子輸送物質（蛍光体としても有用な本発明の有機ランタニドを含むこともある）としての第 2 有機層 5 および第 2 の電氣接点を形成する第 2 導電層 6 から成る。

ホスト放射性物質 4 内で発生した光は第 1 有機層 3、導電層 2 および基板 1 を経由するか、第 2 有機層 5 および第 2 導電層 6 を経由するか、いずれかで放射されることが判る。図 1 の装置 10 では、基板 1 はガラス製、導電層 2 は導電性ポリアニリン（PANI）またはインジウム - スズ酸化物（ITO）などの有機および無機の導体からできていて、これらの物質は実質的に可視光に透過性であるので、図に示す装置 10 のように、放射光は基板 1 を経由して下方に出る。

装置 10 には、電位源 7 の手段によって層 2 と 6 との間に電位をかけてある。図に示す本発明の実施例では、導電層 2 は p 型接点、導電層 6 は n 型接点である。電位源 7 の負の端末は導電層 6 に接続し、正の端末は導電層 2 に接続している。n 型接点を經由して注入された電子は有機層 5 を經由して有機金属層 4（放射層）内に輸送される。p 型接点から注入された正孔は有機層 3 を經由して有機金属層 4 内に輸送され、ここで電子と正孔の再結合によって光子が放射される。

以後、本発明を下記例によってさらに詳細に説明するが、これらの例はいかなる方法においても本発明の範囲を限定するものでない。例中、Tf は CF_3SO_3^- を表し、

Bpz は



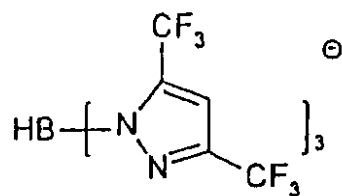
10

20

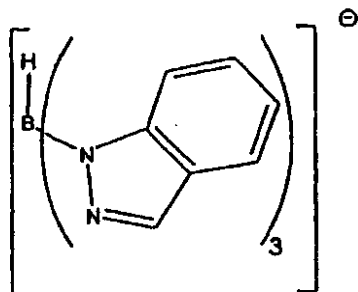
30

40

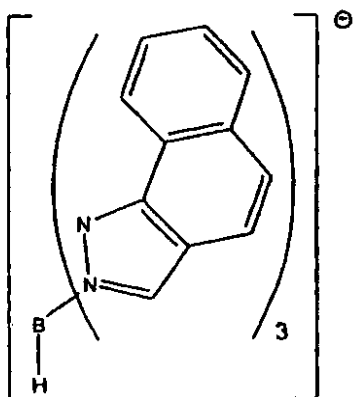
Bpfは



Tindは

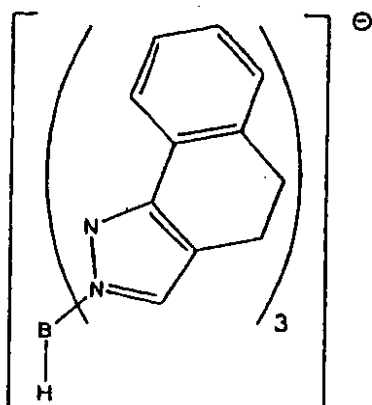


10

Bpz¹⁴は

20

30

Bpz¹²は

40

を表す。

実施例 1〔Ce(Bpz)₂(OTf)〕

THF (1 0 0 mL) 中のCe (OTf)₃ (1 . 0 g 、 1 . 6 5 mmol) とKBpz (1 . 1 g 、 3 . 3 1 mmol) との混合物を窒素雰囲気の下、室温で撹拌した。溶液は 1 時間で徐々に黄色になった。溶液をさらに 1 4 時間、撹拌して、次に減圧下でTHFを除いて黄色の残渣が得られ

50

た。黄色残渣から CH_2Cl_2 (5 0 mL) で生成物を抽出した。真空中で CH_2Cl_2 を除去した後に、生成物が淡黄色の固体で得られた (0 . 6 9 g、4 7 %)。この錯体のフォトルミネセンスプロットを図 5 に示す。

実施例 2

[Tb(Bpz)₂(OTf)]

THF (1 0 0 mL) 中のTb (OTf)₃ (1 g、1 . 6 5 mmol) とKBpz (1 . 1 g、3 . 3 1 mmol) との混合物を1 4 時間撹拌した。この間に無色の沈澱が生成した。減圧下でTHFを除き、無色残渣を CH_2Cl_2 (2 × 5 0 mL) で処理し、上澄みを濾過した。減圧下で CH_2Cl_2 を除去して生成物が無色の微細結晶固形物として得られた (0 . 8 7 g、5 8 %)。この錯体のフォトルミネセンスプロットを図 4 に示す。

この錯体を蛍光体として用い、エレクトロルミネセンス装置を作成した。装置は有機金属蛍光体、電子輸送物質および正孔輸送物質の均一混合物から成る単一層構造体である。インジウム - スズ酸化物を被覆したガラス基板上にこの単一層を、乾燥室素雰囲気下で、これら物質の原液をスピコートして付着させた。原液は有機金属蛍光体、ポリビニルカルバゾール (PVK) および 2 - (4 - ピフェニリル) - 5 - 三級ブチルベンゼン) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール (BBO) の混合物を用いて乾燥室素雰囲気下で調製した。この固形混合物をTHFに溶解させて、濃度が [Tb(Bpz)₂(OTf)] : 4 . 0 gdm⁻³、PVK : 2 0 . 0 gdm⁻³、BBO : 2 0 . 0 gdm⁻³の溶液を得た。対電極はアルミニウムでオーバーコートしたマグネシウム接点から成る。この装置の電流対電圧プロットを図 2 に、エレクトロルミネセンス強度対波長プロットを図 6 に示す。

実施例 3

[Eu(Bpz)₂(OTf)]

Eu(OTf)₃ (1 g、1 . 6 7 mmol) とKBpz (1 . 1 1 g、3 . 3 0 mmol) との混合物をTHF (1 0 0 mL) に懸濁させ、混合物を室温で1 2 時間、撹拌した。微細な淡色沈澱が1 時間後に生成し、溶液は淡黄色になった。真空中でTHFを除き、生成物は得られた淡黄色溶液から CH_2Cl_2 (2 × 5 0 mL) で抽出して得られた。減圧下で CH_2Cl_2 を蒸発させて、生成物が淡黄色粉末として得られた (1 . 1 6 g、7 8 %)。この錯体のフォトルミネセンスプロットを図 3 に示す。

実施例 4

[Er(Bpz)₂(OTf)]

Er(OTf)₃ (2 g、3 . 2 5 mmol) とKBpz (2 . 1 9 g、6 . 5 1 mmol) を窒素中で混合し、THF (1 0 0 mL) を加えた。反応の1 時間後に微細な無色沈澱が生成し、この間溶液は薄いピンク色のままであった。混合物を1 2 時間、一晩撹拌して、次にTHFを減圧下で除去した。残渣から生成物を CH_2Cl_2 (2 × 5 0 mL) で抽出し、溶液を減圧下で蒸発させて生成物を粉末として単離した (2 . 4 6 g、8 3 %)。

実施例 5

[Eu(Bpz)₂(Cl)]

EuCl₃ (1 g、3 . 8 7 mmol) とKBpz (2 . 6 g、7 . 8 2 mmol) を窒素中で混合し、THF (1 0 0 mL) を加えた。得られた混合物を1 時間撹拌した。この間に溶液はオレンジ色に変色し、微細な無色沈澱が生成した。この混合物を1 4 時間撹拌してから、次に真空中でTHFを除去した。得られた淡黄色固形物から CH_2Cl_2 (2 × 5 0 mL) で抽出し、次に溶液を蒸発乾燥して淡黄色の粉末の生成物が得られた。この粉末をヘキサン (5 0 mL) で洗浄し、温トルエンから再結晶させて生成物が黄色固形物として得られた (0 . 4 8 g)。トルエンの上澄み液を濃縮して第2結晶 (0 . 8 7 g) を得た (合計で1 . 3 5 g、4 5 %)。

実施例 6

[Eu(Bpf)₂Cl]

KBpf

KBH₄ (0 . 1 2 g、2 . 2 mmol) とpf[H] (2 . 5 7 g、1 2 . 6 mmol) の混合物を乾燥デカリン (2 0 mL) 中に懸濁させ、混合物を2 5 0 °C に加熱した。4 時間後に混合物を窒

10

20

30

40

50

温まで冷却し、淡黄色のデカリン溶液を濾過して無色粘着性残渣を得た。残渣をペンタン（50 mL）で碎き、ペンタンを濾過除去し、残渣を減圧下で乾燥して生成物を無色粉末として得た（0.62 g、42%）。

Eu(OTf)₃（0.257 g、0.43 mmol）とKBpf(DMAC)（0.64 g、0.86 mmol）とを窒素中で混合し、混合物にTHF（100 mL）を室温で滴下しながら加えた。26時間後に真空中でTHFを除去し、得られたオレンジ色の油からTHF（100 mL）で抽出して生成物を得た。溶液を10 mLに濃縮した後に多量のヘキサン（500 mL）を加えて沈澱させ、THF溶液から淡褐色固形物として生成物を回収した。固形物を動的真空下で4時間、室温で乾燥した。収率：0.36 g（54%）。

実施例 7

Tm(Bpz)₂(OTf)

Tm(OTf)₃（0.62 g、1.0 mmol）とKBpz（0.67 g、2.0 mmol）との混合物をTHF（50 mL）に溶解させ、溶液を室温で12時間、撹拌した。微細な無色の沈澱が1時間後に生成した。12時間後に、THFを真空中で除去し、得られた無色固形物をCH₂Cl₂（50 mL）で抽出して生成物を得た。真空中でCH₂Cl₂を除去し、生成物が無色固形物として得られた（0.72 g、79%）。

実施例 8

Sm(Bpz)₂(OTf)

Sm(OTf)₃（1.97 g、2.0 mmol）とKBpz（1.33 g、4.0 mmol）との混合物をTHF（50 mL）に溶解させ、溶液を室温で48時間、撹拌した。次にTHFを真空下で除去し、得られた無色固形物をCH₂Cl₂（50 mL）で抽出して生成物を得た。真空中でCH₂Cl₂を除去し、生成物が無色固形物として得られた（1.59 g、89%）。

実施例 9

Gd(Bpz)₂(OTf)

THF（50 mL）中のGd(OTf)₃（1.21 g、2.0 mmol）とKBpz（1.33 g、4.0 mmol）の混合物を室温で20時間、撹拌した。溶媒を減圧下で除去し、固形残渣からCH₂Cl₂（50 mL）で抽出して生成物を得た。減圧下でCH₂Cl₂を除去し、生成物が淡黄色固形物として得られた（1.29 g、62%）。

実施例 10

Nd(Bpz)₂(OTf)

Nd(OTf)₃（1.18 g、2.0 mmol）とKBpz（1.33 g、4.0 mmol）との混合物をTHF（50 mL）に溶解させ、紫色の溶液を室温で24時間、撹拌した。微細な無色沈澱が1時間以内に生成した。24時間後に溶液はピンク色であった。溶媒を真空下で除去し、得られた無色固形物をCH₂Cl₂（50 mL）で抽出して生成物を得た。真空中でCH₂Cl₂を除去し、生成物が無色固形物として得られた（1.36 g、77%）。

実施例 11

Ce(T_{ind})₂(OTf)

THF（50 mL）中のCe(OTf)₃（0.59 g、1.0 mmol）とKT_{ind}（0.81 g、2.0 mmol）の混合物を窒素雰囲気下、室温で20時間、撹拌した。THFを減圧下で除去し、黄色残渣が得られた。黄色残渣をCH₂Cl₂（50 mL）で抽出して生成物を得た。真空中でCH₂Cl₂を除去し、生成物が淡黄色固形物として得られた（0.55 g、54%）。

実施例 12

Tb(T_{ind})₂(OTf)

THF（50 mL）中のTb(OTf)₃（0.61 g、1.0 mmol）とKT_{ind}（0.81 g、2.0 mmol）の混合物を16時間、撹拌した。この間に無色の沈澱が生成した。THFを減圧下で除去し、淡黄色残渣をCH₂Cl₂（50 mL）で処理して、黄色の上澄み液を濾過して無色沈澱を得た。減圧下でCH₂Cl₂を除去し、生成物が淡黄色固形物として得られた（0.71 g、69%）。

実施例 13

Eu(T_{ind})₂(OTf)

THF (5 0 mL) 中の $\text{Eu}(\text{OTf})_3$ (0 . 6 0 g 、 1 . 0 mmol) と KT_{ind} (0 . 8 1 g 、 2 . 0 mmol) の混合物を室温で 2 0 時間、撹拌した。溶媒を減圧下で除去して固形物残渣から CH_2Cl_2 (5 0 mL) で抽出して生成物を得た。減圧下で CH_2Cl_2 を除去し、生成物が淡黄色固形物として得られた (0 . 5 9 g 、 5 7 %) 。

実施例 1 4

$\text{Tm}(\text{T}_{\text{ind}})_2(\text{OTf})$

$\text{Tm}(\text{OTf})_3$ (0 . 6 2 g 、 1 . 0 mmol) と KT_{ind} (0 . 8 1 g 、 2 . 0 mmol) とを THF (5 0 mL) に溶解させ、オレンジ色の溶液を室温で 1 5 時間、撹拌した。得られた濁り溶液から溶媒を除去し、黄色残渣を CH_2Cl_2 (5 0 mL) で洗浄した。黄色濾液を減圧下で蒸発乾涸して、生成物が淡黄色固形物として得られた (0 . 6 8 g 、 6 5 %) 。

10

実施例 1 5

$\text{Sm}(\text{T}_{\text{ind}})_2(\text{OTf})$

$\text{Sm}(\text{OTf})_3$ (0 . 6 0 g 、 1 . 0 mmol) と KT_{ind} (0 . 8 1 g 、 2 . 0 mmol) とを THF (5 0 mL) に溶解させてオレンジ色の濁った溶液が得られた。この混合物を 4 8 時間、撹拌してから溶媒を減圧下で除去した。得られた黄色固形物を CH_2Cl_2 で抽出し、次に溶媒を減圧下で除去して生成物を単離した (0 . 7 3 1 g 、 7 2 %) 。

実施例 1 6

$\text{Gd}(\text{T}_{\text{ind}})_2(\text{OTf})$

$\text{Gd}(\text{OTf})_3$ (1 . 2 1 g 、 2 . 0 mmol) と KT_{ind} (1 . 6 1 g 、 4 . 0 mmol) とを THF (5 0 mL) に溶解させて黄色の濁った溶液が得られた。この混合物を 1 6 時間、撹拌してから溶媒を除去した。得られた黄色残渣を CH_2Cl_2 (5 0 mL) で抽出し、溶媒を真空中で除去した後に生成物が淡黄色粉末として単離された (1 . 5 9 g 、 7 7 %) 。

20

実施例 1 7

$\text{Nd}(\text{T}_{\text{ind}})_2(\text{OTf})$

$\text{Nd}(\text{OTf})_3$ (1 . 1 8 g 、 2 . 0 mmol) と KT_{ind} (1 . 6 1 g 、 4 . 0 mmol) とを THF (5 0 mL) に溶解させ、ライラック色の溶液を室温で 2 4 時間、撹拌した。得られた濁り溶液から溶媒を除去し、ライラック色の残渣を CH_2Cl_2 (5 0 mL) で洗浄した。ライラック色の濾液を減圧下で蒸発乾涸して、生成物がライラック色の固形物として得られた (1 . 2 7 g 、 6 2 %) 。

実施例 1 8

$\text{Tb}(\text{Bpz}^{12})_2(\text{OTf})_2$

$\text{Tb}(\text{OTf})_3$ (1 . 2 1 g 、 2 . 0 mmol) と KBpz^{12} (2 . 2 3 g 、 4 . 0 mmol) とを THF (5 0 mL) 中に懸濁させ、1 4 時間、撹拌した。最初の無色で濁った混合物は透明になり、この間に淡緑色になった。溶媒を減圧下で除去し、無色な固形残渣を CH_2Cl_2 (5 0 mL) で抽出した。濾液を濃縮乾涸して、生成物が無色固形物として得られた (2 . 0 0 g 、 7 4 %) 。

30

実施例 1 9

$\text{Ce}(\text{Bpz}^{12})_2(\text{OTf})_2$

$\text{Ce}(\text{OTf})_3$ (1 . 1 7 g 、 2 . 0 mmol) と KBpz^{12} (2 . 2 3 g 、 4 . 0 mmol) とを THF (5 0 mL) 中に懸濁させ、1 4 時間、撹拌した。最初の無色で濁った混合物はこの間に透明になった。溶媒を減圧下で除去して、無色な固形残渣を CH_2Cl_2 (5 0 mL) で抽出した。濾液を濃縮乾涸して、生成物が淡い黄緑な固形物として得られた (1 . 5 9 g 、 8 3 %) 。

40

実施例 2 0

$\text{Eu}(\text{Bpz}^{12})_2(\text{OTf})$

$\text{Tb}(\text{OTf})_3$ (1 . 2 0 g 、 2 . 0 mmol) と KBpz^{12} (2 . 2 3 g 、 4 . 0 mmol) とを THF (5 0 mL) 中に懸濁させ、1 4 時間、撹拌した。最初の無色で濁った混合物は透明になり、この間に黄色になった。この時点での生成物の分析で、配位子は 1 個だけが金属の中心に共有結合していることが判明した。次に、混合物を 8 5 °C で 6 時間、加熱し、その後混合物を室温に冷却した。溶媒を減圧下で除去して、得られた黄色固形残渣を CH_2Cl_2 (5 0 mL) で抽出した。濾液を濃縮乾涸して、生成物が淡黄色固形物として得られた。

50

実施例 2 1Tb(Bpz¹²)₂(OTf)

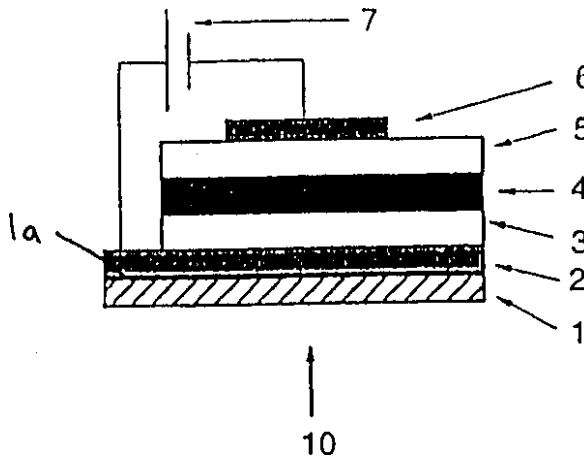
Tb(OTf)₃ (1 . 2 0 g、2 . 0 mmol) と KBpz¹² (2 . 2 3 g、4 . 0 mmol) とを THF (3 0 mL) 中に懸濁させ、混合物を還流加熱した。6 時間後に混合物を室温に冷却し、溶媒を減圧下で除去して黄色固形残渣が得られた。黄色固形残渣を CH₂Cl₂ (5 0 mL) で抽出し、不溶性残渣を濾過した。濾液を濃縮乾涸して、生成物が淡黄色固形物として得られた。

実施例 2 2Tb(Bpz¹⁴)₂(OTf)

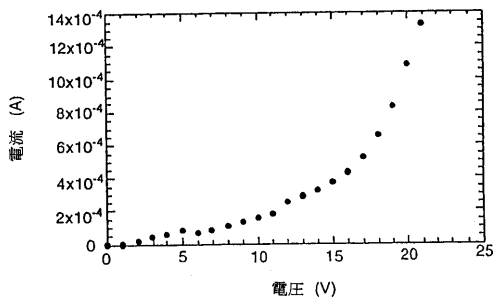
Tb(OTf)₃ (0 . 6 1 g、1 . 0 mmol) と KBpz¹² (1 . 1 1 g、2 . 0 mmol) とを THF (3 0 mL) 中に懸濁させ、混合物を還流加熱した。7 時間後に混合物を室温に冷却し、溶媒を減圧下で除去して、黄色固形残渣が得られた。黄色固形残渣を CH₂Cl₂ (5 0 mL) で抽出し、不溶性残渣を濾過した。濾液を濃縮乾涸して、生成物が淡黄色固形物として得られた (1 . 1 5 g、8 6 %)。

10

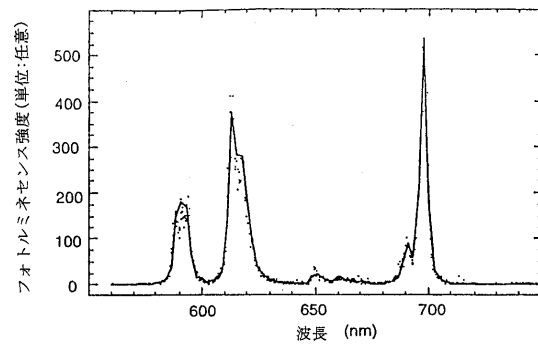
【図 1】



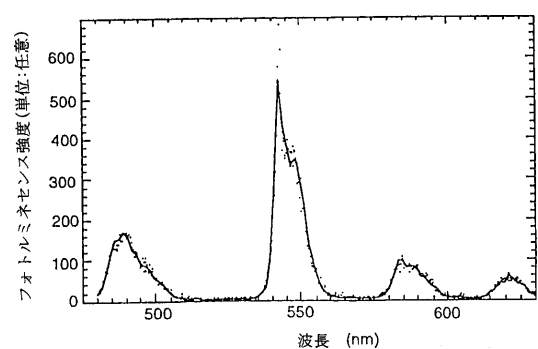
【図 2】



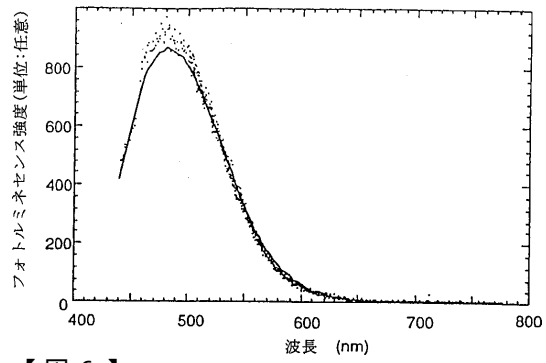
【図 3】



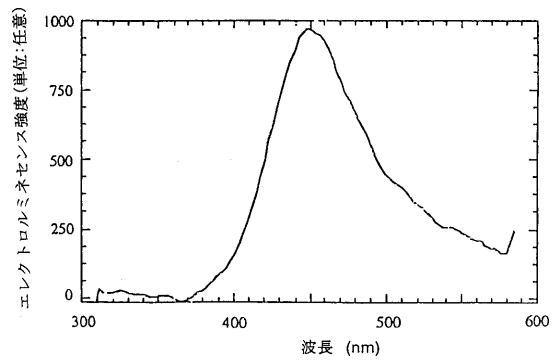
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 F 5/00 (2006.01) C 0 7 F 5/00 D

(56)参考文献 国際公開第 9 6 / 0 1 9 7 9 2 (WO , A 1)
Inorganic Chemistry (1996), 35(1), 76-81
Journal of Alloys and Compounds (1997), 249(1-2), 52-55, 15 March 1997
Polyhedron (1997), 16(7), 1057-1068, 23 January 1997
New Journal of Chemistry (1995), 19(5-6), 573-85
Journal of the American Chemical Society (1983), 105(3), 410-15
Inorganic Chemistry (1982), 21(11), 4050-3

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09K 11/06
H01L 51/50
CA(STN)
REGISTRY(STN)