

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7030781号

(P7030781)

(45)発行日 令和4年3月7日(2022.3.7)

(24)登録日 令和4年2月25日(2022.2.25)

(51)国際特許分類

F I

C 0 7 F 15/00 (2006.01)

C 0 7 F

15/00

E C S P

C 0 9 K 11/06 (2006.01)

C 0 9 K

11/06

6 6 0

H 0 1 L 51/50 (2006.01)

H 0 5 B

33/14

B

H 0 1 L 51/30 (2006.01)

H 0 1 L

29/28

2 5 0 F

請求項の数 8 (全106頁)

(21)出願番号 特願2019-503704(P2019-503704)

(86)(22)出願日 平成29年7月20日(2017.7.20)

(65)公表番号 特表2019-523262(P2019-523262
A)

(43)公表日 令和1年8月22日(2019.8.22)

(86)国際出願番号 PCT/EP2017/068292

(87)国際公開番号 WO2018/019688

(87)国際公開日 平成30年2月1日(2018.2.1)

審査請求日 令和2年7月17日(2020.7.17)

(31)優先権主張番号 16180990.0

(32)優先日 平成28年7月25日(2016.7.25)

(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者 591032596

メルク パテント ゲゼルシャフト ミット
ベシュレンクテル ハフツングMerck Patent Gesell
schaft mit beschräe
nkter Haftungドイツ連邦共和国 デー - 6 4 2 9 3 ダ
ルムシュタット フランクフルター シュ
トラーセ 2 5 0Frankfurter Str. 25
0, D - 6 4 2 9 3 Darmstad
t, Federal Republic
of Germany

(74)代理人 100091982

弁理士 永井 浩之

最終頁に続く

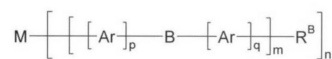
(54)【発明の名称】 金属錯体の、有機エレクトロルミネッセンス素子における発光体としての使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)の化合物。

【化1】

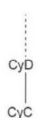


式 (1)

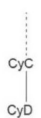
(式中、使用される記号および添え字は以下のとおりである：

Mは、出現毎に同一であるかまたは異なり、3つの二座モノアニオン性配位子または1つの三脚型六座トリアニオン性配位子を含む有機金属イリジウム錯体であり；ここで、三脚型六座トリアニオン性配位子は、同一であるかまたは異なり、同一または異なり、式(L-1)、(L-2)および(L-3)の構造から選択される3つの二座副配位子を含んでなり

【化2】



式 (L-1)



式 (L-2)

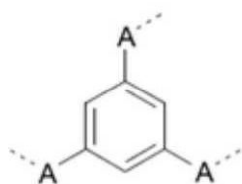


式 (L-3)

式中、破線の結合は、架橋基への副配位子の結合を示し；

ここで、3つの二座副配位子は式(6')の基を介して結合されており

【化3】



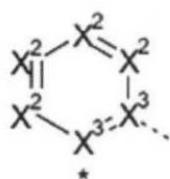
Formula (6')

10

式中、破線の結合は、二座副配位子のこの構造への結合を示し、さらに

Aは、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $-CR_2-CR_2-$ または以下の式(5)基であり；

【化4】



式 (5)

20

式中、破線の結合は、二座副配位子のこの構造への結合の位置を表し、かつ*は、式(5)の単位、式(6')中の中央環状基への結合の位置を表し；

ここで二座配位子は、式(L-1')および(L-3')の構造から選択され

【化5】



式 (L-1')



式 (L-3')

30

ここで、使用される記号は以下であり；

CyCは、出現毎に同一であるかまたは異なり、5～14の芳香族環原子を有する、置換もしくは非置換の、アリールまたはヘテロアリール基であり、これらのそれぞれは炭素原子を介して金属に配位しており、かつそれぞれのケースにおいて共有結合を介してCyDに結合されており；

40

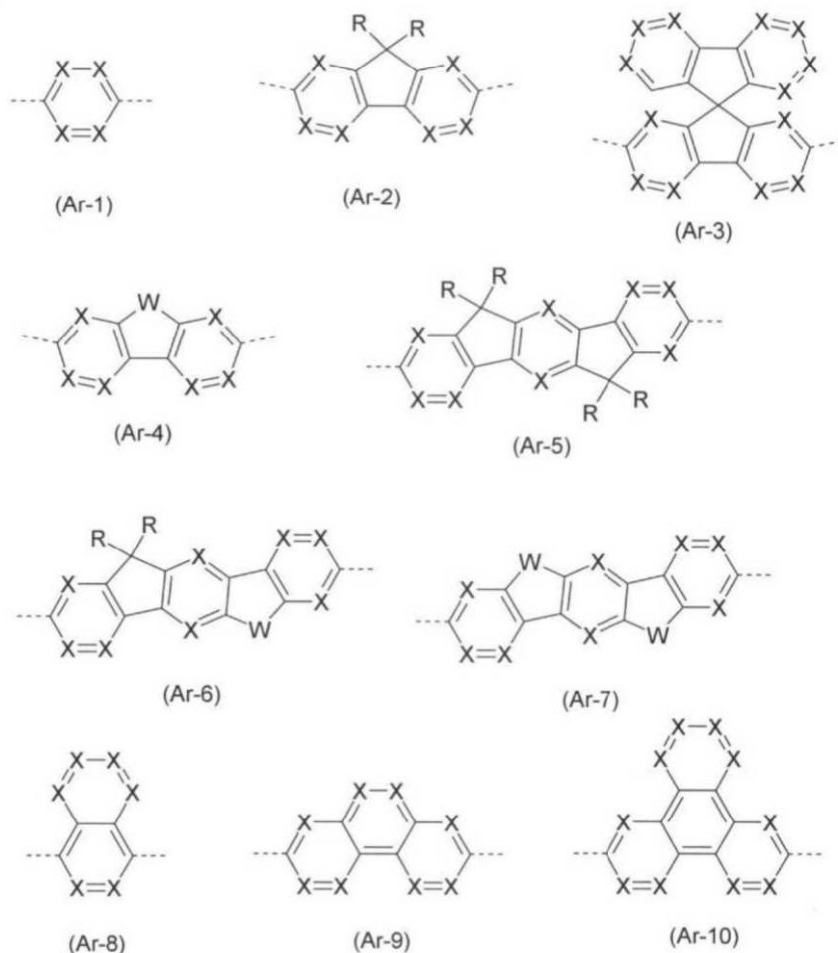
CyDは、出現毎に同一であるかまたは異なり、5～14の芳香族環原子を有し、かつ窒素原子もしくはカルベン炭素原子を介して金属に配位する、置換または非置換の、ヘテロアリール基であり、これは共有結合を介してCyCに結合されており；

同時に、2以上の任意の置換基がともに環系を形成していてもよく；

Arは、出現毎に同一であるかまたは異なり、式(Ar-1)～(Ar-10)の基から選択される、直線に結合された、アリーレンまたはヘテロアリーレン基であり

50

【化 6】



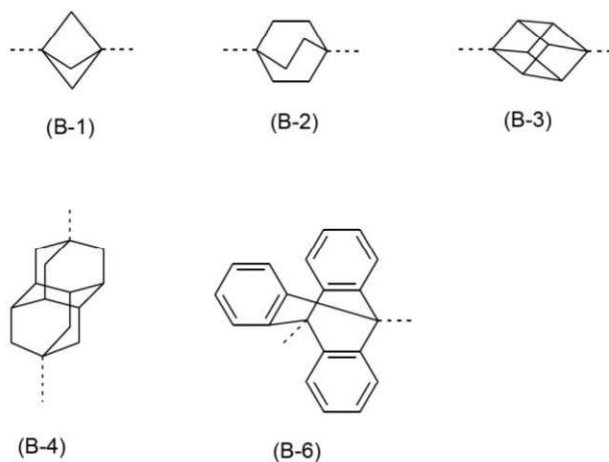
10

20

式中、破線の結合はこの基への結合を示し、Xは、出現毎に同一であるかまたは異なり、C Rであり、Wは、出現毎に同一であるかまたは異なり、N R、OまたはSであり；
Bは、以下の式（B - 1）、（B - 2）、（B - 3）、（B - 4）および（B - 6）のうちの1つの基であり

30

【化 7】



40

式中、破線の結合は、A rまたはR Bへのこの基の結合を示し；

R Bは、出現毎に同一であるかまたは異なり、MまたはH、D、1 ~ 10の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基または3 ~ 10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル基（ここで、アルキル基はそれぞれのケースにおいて1以上のR¹ラジカルによって

50

置換されていてもよい)、または6 ~ 24の芳香族環原子を有し、1以上のR¹ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系から選択され;

Rは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、N(R¹)₂、CN、1 ~ 10の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基または3 ~ 10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル基(ここで、アルキル基は1以上のR¹ラジカルによって置換されていてもよい)、または5 ~ 30の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上のR¹ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり;同時に、2つのRラジカルがともに環系を形成していてもよく;

R¹は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、N(R²)₂、CN、1 ~ 10の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基または3 ~ 10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル基(ここで、アルキル基はそれぞれのケースにおいて1以上のR²ラジカルによって置換されていてもよい)、または5 ~ 24の芳香族環原子を有し、それぞれのケースにおいて1以上のR²ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり;同時に、2以上のR¹ラジカルがともに環系を形成していてもよく;

R²は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、または1 ~ 5の炭素原子を有する脂肪族ヒドロカルビルラジカルまたは6 ~ 12の炭素原子を有する芳香族ヒドロカルビルラジカルであり;

nは、1、2、または3であり;

pは、出現毎に同一であるかまたは異なり、1 ~ 10であり;

qは、出現毎に同一であるかまたは異なり、0 ~ 10であり;

mは、出現毎に同一であるかまたは異なり、1 ~ 10である)

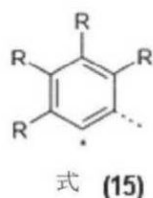
【請求項2】

フラグメントMの三重項エネルギーがq = 0のときのフラグメント - [[Ar]_p - B]_m - R^Bの三重項エネルギー、またはq = 1 ~ 10のときのフラグメント - [[Ar]_p - B - [Ar]_p]_m - R^Bの三重項エネルギーよりも、最大で0.1 eV大きいことを特徴とする、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

2つのA基が同一であり、かつ同じ置換を有し、3つ目のA基が最初の2つのA基とは異なっていること、または3つ全てのA基が同一であり、かつ同じ置換を有すること(ここで、Aは、出現毎に同一であるかまたは異なり、式(15)の基から選択される)を特徴とする、請求項1または2に記載の化合物。

【化8】



(式中、記号は請求項1に記載の意味を有する)

【請求項4】

R^Bが、H、M、1 ~ 10の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基または3 ~ 10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状のアルキル基(ここで、アルキル基は1以上のR¹ラジカルによって置換されていてもよい)、または6 ~ 24の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上のR¹ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系から選択される、請求項1 ~ 3のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項5】

請求項1 ~ 4のいずれか一項に記載の少なくとも1つの化合物、および少なくとも1つの別の化合物を含んでなることを特徴とする、配合物。

【請求項 6】

電子デバイスにおける、または酸素増感剤としての、または光触媒における、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の化合物の使用。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つの化合物を含んでなる、有機エレクトロルミネッセンス素子、有機集積回路、有機電界効果トランジスタ、有機薄膜トランジスタ、有機発光トランジスタ、有機太陽電池、有機光検出器、有機光受容器、有機電場消光素子、発光電気化学電池、酸素センサー、および有機レーザーダイオードからなる群から選択される電子デバイス。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の化合物が、発光化合物として、1 以上の発光層に使用されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である、請求項 7 に記載の電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、芳香族および二環式脂肪族置換基によって置換されており、有機エレクトロルミネッセンス素子における発光体としての使用に好適な、金属錯体に関するものである。

【0002】

従来技術によれば、燐光性の有機エレクトロルミネッセンス素子（OLED）で用いられる三重項発光体は、特に、芳香族配位子を有する、オルトメタル化イリジウムまたはプラチナ錯体であり、同時に、この配位子は、負に帯電した炭素原子と非荷電の窒素原子を介して、または負に帯電した炭素原子と非荷電のカルベン炭素原子を介して、金属に結合している。そのような錯体の例は、トリス（フェニルピリジル）イリジウム（III）およびその誘導体であり、同時に、用いられる配位子は、例えば、1 -、もしくは 3 - フェニルイソキノ、2 - フェニルキノリン、またはフェニルカルベンである。

【0003】

本発明によって取り扱われた課題は、OLED に使用される発光体として適した新規な金属錯体を提供することである。具体的な目的は、指向性の発光を示し、および / もしくは効率、動作電圧および / もしくは寿命に関して、改善された特性を示す発光体を提供することである。指向性の発光を通して、構成要素からの光の取り出しの改善によって、高量子効率を得ることができ、OLED 全体として高効率となる。結果として、構成要素は低電流で駆動し、さらなる利点として、より長い寿命へと導く。

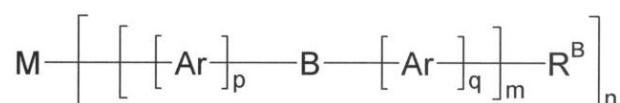
【0004】

驚くべきことに、この課題は、アリーレンおよびヘテロアリーレン基、ならびに脂肪族の二環もしくはオリゴ環基からの 1 以上の置換基を含み、有機エレクトロルミネッセンス素子における使用に非常に好適である、イリジウム錯体またはプラチナ錯体によって、解決されることが見出された。本発明は、これらの錯体およびこれらの錯体を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【0005】

本発明は、以下の式（1）の化合物を提供する：

【化 01】



式 (1)

式中、使用される記号および添え字は以下のとおりである：

M は、出現毎に同一であるかまたは異なり、有機金属イリジウム錯体または有機金属プラ

10

20

30

40

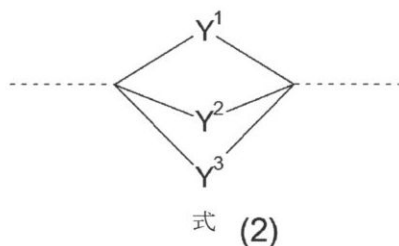
50

チナ錯体であり；

A r は、出現毎に同一であるかまたは異なり、6 ～ 30 の芳香族環原子を有し、かつ1以上のRラジカルによって置換されているか、直線に結合された、アリーレンまたはヘテロアリーレン基であり；

B は、以下の式(2)の基；

【化02】



10

(式中、破線の結合は、ArまたはRBへのこの基の結合を示し、さらに；

Y1、Y2、Y3は、出現毎に同一であるかまたは異なり、CR2、CR2-CR2、CR2-CR2-CR2、CR2-CR2-CR2-CR2、CR=CR、または1以上のRラジカルによって置換されているか、オルト結合されたフェニレン基であり；同時に、Y1、Y2および/またはY3基が互いに単結合またはRラジカルを介して結合され、オリゴ環基を形成しているか）であり；

20

RBは、出現毎に同一であるかまたは異なり、MまたはH、D、1～20の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基または3～20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル基（ここで、アルキル基はそれぞれのケースにおいて1以上のR1ラジカルによって置換されているか）、または5～40の芳香族環原子を有し、1以上のR1ラジカルによって置換されているか、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系から選択され；

Rは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、N(R1)2、CN、NO2、OR1、SR1、COOH、C(=O)N(R1)2、Si(R1)3、B(OR1)2、C(=O)R1、P(=O)(R1)2、S(=O)R1、S(=O)2R1、OSO2R1、1～20の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基または3～20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル基（ここで、アルキル基は1以上のR1ラジカルによって置換されているか、ここで1以上の隣接しないCH2基がR1C=CR1、C-C、Si(R1)2、C=O、NR1、O、SまたはCONR1によって置き換えられているか）、または5～40の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上のR1ラジカルによって置換されているか、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；同時に、2つのRラジカルがともに環系を形成しているか；

30

R1は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、Cl、Br、I、N(R2)2、CN、NO2、OR2、SR2、Si(R2)3、B(OR2)2、C(=O)R2、P(=O)(R2)2、S(=O)R2、S(=O)2R2、OSO2R2、1～20の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基または3～20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル基（ここで、アルキル基はそれぞれのケースにおいて1以上のR2ラジカルによって置換されているか、ここで1以上の隣接しないCH2基がR2C=CR2、C-C、Si(R2)2、C=O、NR2、O、SまたはCONR2によって置き換えられているか）、または5～40の芳香族環原子を有し、それぞれのケースにおいて1以上のR2ラジカルによって置換されているか、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；同時に、2以上のR1ラジカルがともに環系を形成しているか；

40

R2は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、または1～20の炭素原子を有する、脂肪族、芳香族、もしくはヘテロ芳香族有機ラジカル、特にヒドロカルビルラジカル（ここで、1以上の水素原子がFによって置き換えられているか）であり；

nは、1、2、3、4、5、または6であり；

pは、出現毎に同一であるかまたは異なり、1～100であり；

50

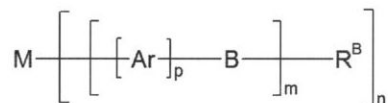
q は、出現毎に同一であるかまたは異なり、0 ~ 1 0 0 であり；

m は、出現毎に同一であるかまたは異なり、1 ~ 1 0 0 である。

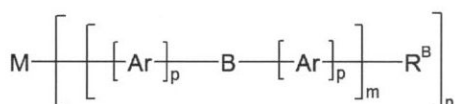
【 0 0 0 6 】

q = 0 のとき、化合物は以下の式 (1 A) の化合物であり、かつ q = 1 ~ 1 0 0 のとき、化合物は以下の式 (1 B) の化合物である。：

【 化 0 3 】



式 (1A)



式 (1B)

式中、使用される記号および添え字は、上記に記載の意味を有する。

【 0 0 0 7 】

好ましくは、p は、出現ごとに同一であるかまたは異なり、1 ~ 5 0、より好ましくは 1 ~ 2 0、さらにより好ましくは 1 ~ 1 0、特には 1、2、3 または 4 である。好ましくは、さらに、q は出現ごとに同一であるかまたは異なり、0 ~ 5 0、より好ましくは 0 ~ 1 0、さらにより好ましくは 0 ~ 1 0、特には 0、1、2、3 または 4 である。好ましくは、m は、出現ごとに同一であるかまたは異なり、1 ~ 5 0、より好ましくは 1 ~ 2 0、さらにより好ましくは 1 ~ 1 0、特には 1、2、3、4 または 5 である。より特には、ここで示される p および m の好ましい形態は、同時に適用されうる。

【 0 0 0 8 】

好ましくは、さらに n = 1、2 または 3 であり、より好ましくは n = 1 または 2、さらにより好ましくは n = 1 である。

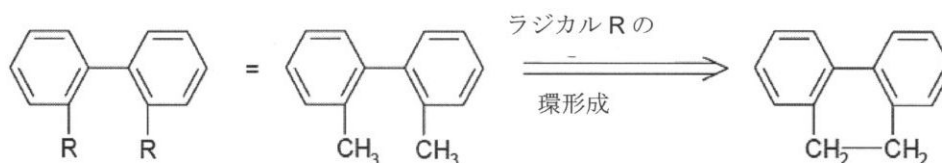
【 0 0 0 9 】

2 つの R または R¹ ラジカルがともに環系を形成するとき、それは単環もしくは多環の、かつ脂肪族、ヘテロ脂肪族、芳香族、またはヘテロ芳香族であってもよい。この場合、ともに環系を形成するラジカルは、隣接していてもよく、すなわち、これらのラジカルが、同じ炭素原子に、もしくは互いに直接結合している炭素原子に結合しているか、またはそれらが互いにさらに取り除かれてもよいことを意味する。

【 0 0 1 0 】

2 以上のラジカルがともに環を形成してもよいという記述は、本明細書の意味においては、とりわけ、2 つのラジカルが、2 つの水素原子の形式的脱離を伴う化学結合によって互いに連結されていることを意味するものと解されるべきである。これは、以下のスキームにより示される：

【 化 0 4 】



【 0 0 1 1 】

同様に、二環、三環、およびオリゴ環構造の環形成も可能である。また、しかしながら、上記の表現は、2 つのラジカルの中の 1 つが水素であり、2 つ目のラジカルが、その水

10

20

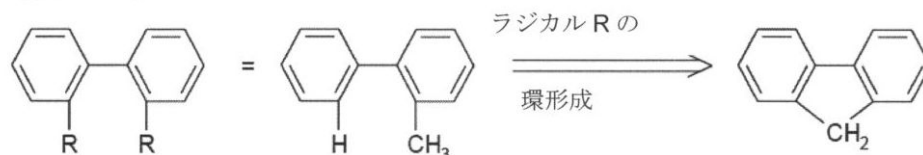
30

40

50

素原子が結合されていた位置に結合して環を形成することも意味するものと解されるべきである。これは、以下のスキームにより示される：

【化 0 5】



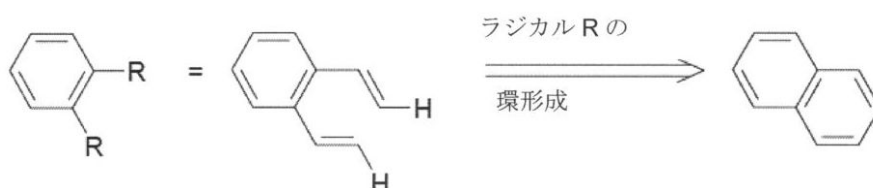
【 0 0 1 2】

全体的に類似の方法で、両方のラジカルが水素原子である場合に、環形成が、2つの水素原子に代わり、単結合を介して起こることと意味するものと介されるべきである。

【 0 0 1 3】

芳香族環系の形成は、以下のスキームにより示される：

【化 0 6】



【 0 0 1 4】

この種の環形成は、互いに直接結合した炭素原子に結合しているラジカル中において、または、さらに除去された炭素原子に結合しているラジカル中において可能である。好ましくは、互いに直接結合した炭素原子に、または同一の炭素原子に結合しているラジカル中におけるこの種の環形成である。

【 0 0 1 5】

本発明の意味におけるアリール基は、6～40の炭素原子を含む。本発明の意味におけるヘテロアリール基は、2～40の炭素原子と少なくとも1つのヘテロ原子を含むが、ただし、炭素原子とヘテロ原子の合計が少なくとも5である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、Oおよび/またはSから選択される。アリール基またはヘテロアリール基は、単一の芳香環、すなわちベンゼン、または単一のヘテロ芳香環、例えば、ピリジン、ピリミジン、チオフェン等、または縮合したアリールもしくはヘテロアリール基、例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、キノリン、イソキノリン等のいずれかを意味するものと解される。さらに、本発明の意味において、アリール基は、互いに直接結合される、2、3以上のフェニル基が、CR₂基によって互いにブリッジされる基、つまり、例えばフルオレン基、スピロビフルオレン基、またはインデノフルオレン基を意味するものと解される。

【 0 0 1 6】

本発明の意味における芳香族環系は、環系に6～40の炭素原子を含み；本発明の意味におけるヘテロ芳香族環系は、1～40の炭素原子と少なくとも1つのヘテロ原子を含むが、ただし、炭素原子とヘテロ原子の合計が少なくとも5である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、Oおよび/またはSから選択される。本発明の意味における芳香族またはヘテロ芳香族環系は、必ずしもアリールまたはヘテロアリール基のみを含む系ではなく、2以上のアリールまたはヘテロアリール環系が、非芳香族単位（好ましくは、10%未満の、H以外の原子）、例えば、炭素、窒素もしくは酸素原子、またはカルボニル基により中断されていることもできる系を意味するものと解される。例えば、トリアリールアミン、ジアリールエーテル、スチルベン等の系は、したがって、本発明の意味において、芳香族環系とみなされ、また、2以上のアリール基が、例えば、直鎖状もしくは環状のアルキル基によ

10

20

30

40

50

り、またはシリル基により中断されている系も同様である。さらに、2以上のアリアルまたはヘテロアリアル基が互いに直接結合されている系、例えば、ピフェニル、ターフェニル、クワーターフェニル、またはビピリジンも同様に、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系とみなされる。

【0017】

本発明の意味における、環状の、アルキル、アルコキシもしくはチオアルコキシ基は、単環、二環もしくは多環の基を意味するものと解される。

【0018】

本発明の意味において、各々の水素原子もしくはCH₂基が前述の基によって置き換えられていてもよいC₁~C₂₀-アルキル基は、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、シクロプロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、シクロブチル、2-メチルブチル、n-ペンチル、s-ペンチル、t-ペンチル、2-ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、n-ヘキシル、s-ヘキシル、t-ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、ネオヘキシル、シクロヘキシル、1-メチルシクロペンチル、2-メチルペンチル、n-ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、4-ヘプチル、シクロヘプチル、1-メチルシクロヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、シクロオクチル、1-ビスシクロ[2.2.2]オクチル、2-ビスシクロ[2.2.2]オクチル、2-(2,6-ジメチル)オクチル、3-(3,7-ジメチル)オクチル、アダマンチル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2,2,2-トリフルオロエチル、1,1-ジメチル-n-ヘキサ-1-イル、1,1-ジメチル-n-ヘプタ-1-イル、1,1-ジメチル-n-オクト-1-イル、1,1-ジメチル-n-デカ-1-イル、1,1-ジメチル-n-ドデカ-1-イル、1,1-ジメチル-n-テトラデカ-1-イル、1,1-ジメチル-n-ヘキサデカ-1-イル、1,1-ジメチル-n-オクタデカ-1-イル、1,1-ジエチル-n-ヘキサ-1-イル、1,1-ジエチル-n-ヘプタ-1-イル、1,1-ジエチル-n-オクト-1-イル、1,1-ジエチル-n-デカ-1-イル、1,1-ジエチル-n-ドデカ-1-イル、1,1-ジエチル-n-テトラデカ-1-イル、1,1-ジエチル-n-ヘキサデカ-1-イル、1,1-ジエチル-n-オクタデカ-1-イル、1-(n-プロピル)シクロヘキサ-1-イル、1-(n-ブチル)シクロヘキサ-1-イル、1-(n-ヘキシル)シクロヘキサ-1-イル、1-(n-オクチル)シクロヘキサ-1-イルおよび1-(n-デシル)シクロヘキサ-1-イルラジカルを意味するものと解される。アルケニル基は、例えば、エテニル、プロベニル、ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、シクロヘプテニル、オクテニル、シクロオクテニルまたはシクロオクタジエニルを意味するものと解される。アルキニル基は、例えば、エチニル、プロビニル、ブチニル、ペンチニル、ヘキシニル、ヘプチニルまたはオクチニルを意味するものと解される。C₁~C₂₀-アルコキシ基は、例えば、メトキシ、トリフルオロメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、i-プロポキシ、n-ブトキシ、i-ブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシまたは2-メチルブトキシを意味するものと解される。

【0019】

各々の場合において前述のラジカルによって置換されていてもよく、かつ任意の位置を介して芳香族またはヘテロ芳香族系に結合していてもよい、5~40の芳香族環原子を有する、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系は、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ベンズアントラセン、フェナントレン、ベンゾフェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、フルオランテン、ベンゾフルオランテン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、ピフェニル、ピフェニレン、ターフェニル、ターフェニレン、フルオレン、スピロビフルオレン、ジヒドロフェナントレン、ジヒドロピレン、テトラヒドロピレン、シス-またはトランス-インデノフルオレン、シス-またはトランス-モノベンゾインデノフルオレン、シス-またはトランス-ジベンゾインデノフルオレン、トルキセン、イソトルキセン、スピロトルキセン、スピロイソトルキセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、イソベンゾチオフエン、ジベンゾ

10

20

30

40

50

チオフェン、ピロール、インドール、イソインドール、カルバゾール、インドロカルバゾール、インデノカルバゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ - 5 , 6 - キノリン、ベンゾ - 6 , 7 - キノリン、ベンゾ - 7 , 8 - キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントリイミダゾール、ピリジウムイミダゾール、ピラジニウムイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナントロオキサゾール、イソキサゾール、1 , 2 - チアゾール、1 , 3 - チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1 , 5 - ジアザアントラセン、2 , 7 - ジアザピレン、2 , 3 - ジアザピレン、1 , 6 - ジアザピレン、1 , 8 - ジアザピレン、4 , 5 - ジアザピレン、4 , 5 , 9 , 10 - テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルピン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1 , 2 , 3 - トリアゾール、1 , 2 , 4 - トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1 , 2 , 3 - オキサジアゾール、1 , 2 , 4 - オキサジアゾール、1 , 2 , 5 - オキサジアゾール、1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、1 , 2 , 3 - チアジアゾール、1 , 2 , 4 - チアジアゾール、1 , 2 , 5 - チアジアゾール、1 , 3 , 4 - チアジアゾール、1 , 3 , 5 - トリアジン、1 , 2 , 4 - トリアジン、1 , 2 , 3 - トリアジン、テトラゾール、1 , 2 , 4 , 5 - テトラジン、1 , 2 , 3 , 4 - テトラジン、1 , 2 , 3 , 5 - テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジンおよびベンゾチアジアゾールから誘導される基を意味するものと解される。

10

20

【0020】

本発明の好ましい形態において、フラグメントMの三重項エネルギーは、フラグメント - $[[Ar]p - B - [Ar]q]m - R^B$ の三重項エネルギーよりも最大で 0.1 eV 大きい。このフラグメントは、 $q = 0$ ときの - $[[Ar]p - B]m - R^B$ 、または $q = 1 \sim 100$ のときの - $[[Ar]p - B - [Ar]p]m - R^B$ に対応する。より好ましくは、フラグメントM三重項エネルギーは、フラグメント - $[[Ar]p - B - [Ar]q]m - R^B$ の三重項エネルギーに等しいか、それより少ない、より好ましくは少なくとも 0.1 eV 低い。

【0021】

本発明の意味において、フラグメントMの三重項エネルギーは、Mの構造を有するが、それぞれのケースにおいて、 - $[[Ar]p - B - [Ar]q]m - R^B$ 置換基の他に、水素原子を有する化合物の三重項エネルギーを意味するものと解される。フラグメント - $[[Ar]p - B - [Ar]q]m - R^B$ の三重項エネルギーは、構造H - $[[Ar]p - B - [Ar]q]m - R^B$ を有する化合物の三重項エネルギーを意味するものと解される。三重項エネルギーは、量子化学計算によって求められ、後ろの実施例の欄の一般的な用語で表現される。

30

【0022】

以降に、好ましいイリジウム錯体またはプラチナ錯体について説明する。上記のように、これらは、有機金属錯体である。本発明の意味における有機金属錯体は、少なくとも1つの金属 - 炭素結合を有する錯体である。

40

【0023】

本発明の好ましい形態において、イリジウム錯体またはプラチナ錯体は非荷電、つまり電氣的に中性である。ここで、イリジウム錯体は、好ましくは、3つの二座モノアニオン性配位子または1つの三脚型六座トリアニオン性配子を含み、かつプラチナ錯体は2つの二座モノアニオン性配位子または一つの四座ジアニオン性配位子を含む。

【0024】

イリジウムへの配位子の結合は、配位結合または共有結合であってよく、つまり結合の共有部分は、配位子によって異なっていてよいのである。本明細書において、配位子または副配位子がイリジウムに配位または結合していると記載されているとき、これは、本発明の意味において、結合の共有部分に関わらず、配位子または副配位子のイリジウムへの任

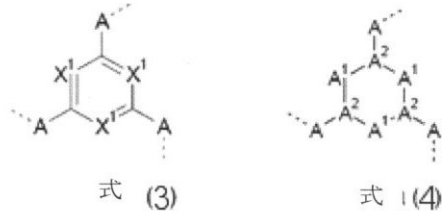
50

意の種類の結合のことである。

【 0 0 2 5 】

本発明の好ましい形態において、Mはイリジウム錯体である。より好ましくは、より好ましくはMは、後述される三脚型六座配位子を有するイリジウム錯体である。このケースにおいて、三脚型六座配位子は、同一であるかまたは異なってもよく、イリジウム原子に配位する、3つの二座副配位子を含み、かつ3つの副配位子は以下の式(3)または(4)のブリッジを介して結合される。

【 化 0 7 】



10

式中、破線の結合は、二座副配位子のこの構造への結合を示し、R¹およびR²は上記に記載の意味を有し、さらに：

X¹は、出現毎に同一であるかまたは異なり、CRまたはNであり；

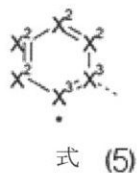
A¹は、出現毎に同一であるかまたは異なり、C(R)₂またはOであり；

A²は、出現毎に同一であるかまたは異なり、CR、P(=O)、BまたはSiRであり、ただし、A²がP(=O)、BまたはSiRである場合、記号A¹はOであり、かつこのA²に結合された記号Aは、-C(=O)-NR'-または-C(=O)-O-ではなく；

20

Aは、出現毎に同一であるかまたは異なり、-CR=CR-、-C(=O)-NR'-、-C(=O)-O-、-CR₂-CR₂-または以下の式(5)基：

【 化 0 8 】



30

式中、破線の結合は、二座副配位子のこの構造への結合の位置を表し、かつ*は、式(5)の単位の、中央環基、つまり式(3)または式(4)中の基への結合の位置を表し；

X²は、出現毎に同一であるかまたは異なり、CRもしくはNであるか、または2つの隣接するX²基はともに、NR、OまたはSであって、5員環を形成し、かつ残りのX²は、出現毎に同一であるかまたは異なり、CRまたはNであるか；または、環中のX³基の1つがNである場合、2つの隣接するX²基がともに、CRまたはNであって、5員環を形成しており；ただし、最大2つの隣接するX²基は、Nであり；

X³は、出現毎にCであるか、または1つのX³基がNであり、かつ同じ環中の他のX³基がCであり；ただし、環中のX³基の1つがNである場合、2つの隣接するX²基は、ともに、CRまたはNであり；

40

R'は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、1~20の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基または3~20の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル基(ここで、それぞれのケースにおいてアルキル基は、1以上のR¹ラジカルによって置換されていてもよく、かつここで1以上の隣接しないCH₂基がSi(R¹)₂によって置き換えられていてもよい)、または5~40の芳香族環原子を有し、かつそれぞれのケースにおいて1以上のR¹ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；

同時に、3つの二座副配位子は、式(3)または(4)のブリッジとは別に、さらなるブ

50

リッジによって閉環してクリプテートを形成してもよい。

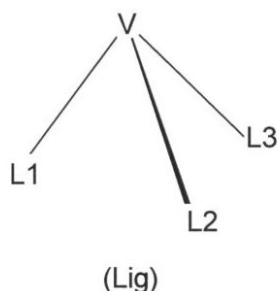
【0026】

- [[Ar]_p - B - [Ar]_q]_m - R^B基は、式(3)もしくは(4)の基で、または副配位子のうちの1つで、錯体Mに結合されていてもよい。

【0027】

三脚型六座配位子の構造は、以下の式(Lig)によって模式的に表すことができる：

【化09】



10

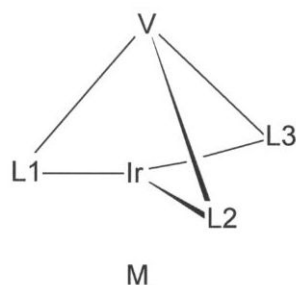
式中、Vは、式(3)または(4)のブリッジを表し、また、L1、L2およびL3は、出現毎に同一であるかまたは異なり、それぞれ二座副配位子、好ましくはモノアニオン性二座副配位子である。「二座」は、錯体M中の特定の副配位子が2つの配位位置を介してイリジウムに、配位しているか結合していることを意味する。「三脚型」は、配位子が、ブリッジV、または式(3)もしくは(4)のブリッジに結合した3つの副配位子を有することを意味する。この配位子は、3つの二座副配位子を有するので、結果的には全体で、六座配位子、すなわち、6つの配位位置を介してイリジウムに、配位しているか結合している配位子である。本発明の意味における用語「二座副配位子」は、式(3)または(4)のブリッジが存在しない場合、この単位は二座配位子であることを意味する。しかしながら、この二座配位子中の水素原子の形式的な引き抜き反応、および式(3)または(4)のブリッジへの接合の結果として、それは別の配位子ではなく、このように発生して六座配位子の一部であるので、用語「副配位子」がそれに対して使用される。

20

【0028】

式(Lig)の配位子と形成されたイリジウム錯体Mは、したがって、以下の式で模式的に表すことができる：

【化10】



40

式中、Vは、式(3)または(4)のブリッジを示し、かつL1、L2およびL3は、出現毎に同一であるかまたは異なり、それぞれ二座副配位子である。

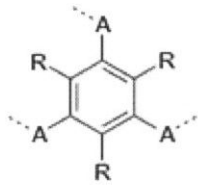
【0029】

3つの二座副配位子に結合するし基(3)または(4)の好ましい形態について、以降記載する。

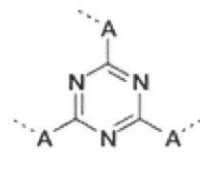
式(3)の基の好適な形態は、以下の式(6)～(9)の構造であり、かつ式(4)の基の好適な形態は、下記式(10)～(4)の構造である：

50

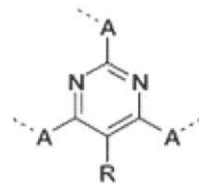
【化 1 1】



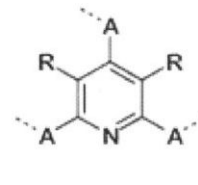
式 (6)



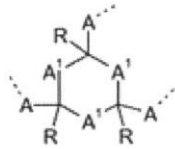
式 (7)



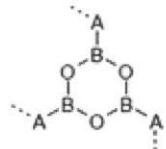
式 (8)



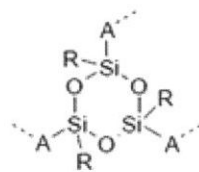
式 (9)



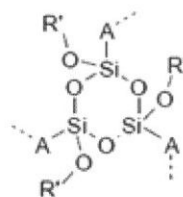
式 (10)



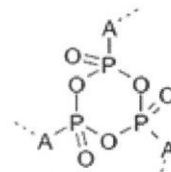
式 (11)



式 (12)



式 (13)



式 (14)

式中、記号は上記に記載の意味を有する。

【0030】

式(6)～(14)中の好ましいRラジカルは以下のとおりである：

Rは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、CN、OR¹、1～10の炭素原子を有する、直鎖の、アルキル基、または3～10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル基（これらの各々は、1以上のR¹ラジカルによって置換されていてもよい）、または5～24の芳香族環原子を有し、各々の場合において1以上のR¹ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；

R¹は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、CN、OR²、1～10の炭素原子を有する、直鎖の、アルキル基、または3～10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル基（これらの各々は、1以上のR²ラジカルによって置換されていてもよい）、または5～24の芳香族環原子を有し、各々の場合において1以上のR²ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；同時に、2以上の隣接するR¹ラジカルが一緒に、環系を形成していてもよく；

R²は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、または1～20の炭素原子を有し、その中の1以上の水素原子がまた、Fで置き換えられていてもよい、脂肪族、芳香族および/またはヘテロ芳香族の有機ラジカルである。

【0031】

式(6)～(14)中の特に好ましいRラジカルは以下のとおりである：

Rは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、CN、1～4の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基、または3～6の炭素原子を有する、分岐状もしくは環状のアルキル基（これらの各々は、1以上のR¹ラジカルによって置換されていてもよい）、または6～12の芳香族環原子を有し、各々の場合において1以上のR¹ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；

R¹は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、CN、1～4の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基、または3～6の炭素原子を有する、分岐もしくは環状のアルキル基（これらの各々は、1以上のR²ラジカルによって置換されていてもよい）、または

10

20

30

40

50

6 ~ 12 の芳香族環原子を有し、各々の場合において 1 以上の R^2 ラジカルによって置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；同時に、2 つの R^1 ラジカルと一緒に、環系を形成していてもよく；

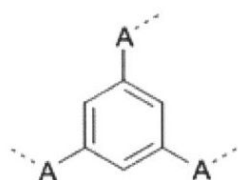
R^2 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、または 1 ~ 12 の炭素原子を有する、脂肪族もしくは芳香族炭化水素ラジカルである。

【0032】

本発明の好ましい形態において、式(3)の基中の全ての X^1 基は C R であり、したがって、式(3)の中央の三価の環はベンゼンである。より好ましくは、全ての X^1 基は C H である。本発明のさらに好ましい形態において、全ての X^1 基は窒素原子であり、したがって、式(3)の中央の三価の環はトリアジンである。このように、式(3)の好ましい形態は、上述の式(6)および(7)の構造である。より好ましくは、式(6)の構造は、下記式(6')の構造である：

10

【化12】



式 (6)

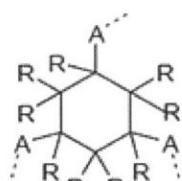
20

式中、記号は上記に記載の意味を有する。

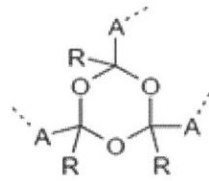
【0033】

本発明のさらに好ましい形態において、式(4)の基中の全ての A^2 基は C R である。より好ましくは、全ての A^2 基は C H である。式(4)の好ましい形態は、したがって、上述の式(10)の構造である。より好ましくは、式(10)の構造は、以下の(10')または(10'')の構造である：

【化13】



式 (10')



式 (10'')

30

式中、記号は上記の意味を有し、また R は好ましくは H である。特に好ましいのは、ここでは式(10')の基である。

【0034】

A^2 基が C R である場合、特に全ての A^2 基が C R である場合、格別に A^1 の 0、1、2 もしくは 3、特に 3 つが、さらに C R₂ である場合、 A^2 上の R ラジカルは、立体配座次第で異なる位置をとることができる。

40

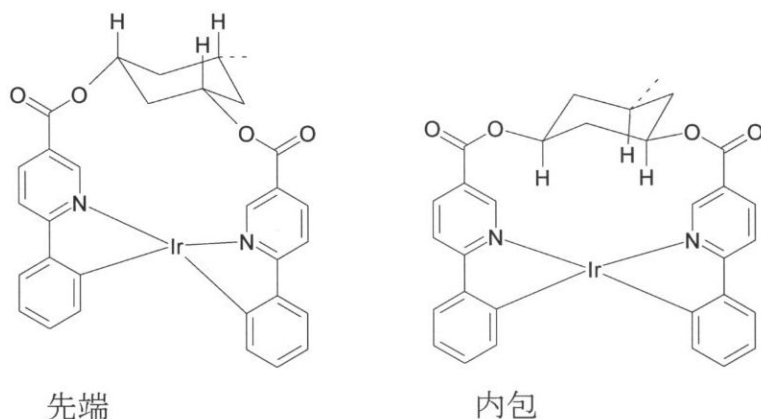
【0035】

好ましくは、H または D 等の小さな R ラジカルである。それらが、全て金属から離れた方向を向いている(尖端 (apical)) か、全て金属に向かって内側に向いている(内包 (endohedral)) のいずれかであることが好ましい。これは、エステルブリッジを持つ錯体の例を用いて以下に示される。ブリッジがどのように配向されているか、すなわち、エステル/アミド-ブリッジのカルボニル基またはイミン-ブリッジの窒素原子が、シクロヘキサン環に、または二座副配位子の芳香族系に結合しているかどうかとは関係なく、これは、オルト-アリーレン、オルト-ヘテロアリーレン、1,2-オレフィ

50

ン、イミンおよびアミド結合に等しく当てはまる。

【化 1 4】



10

【 0 0 3 6】

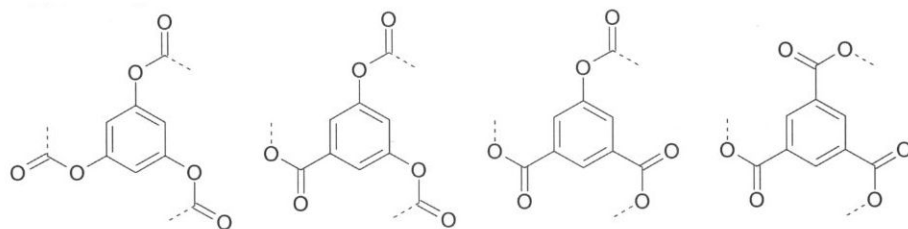
明確にするために、3つ目の副配位子は図示されておらず、破線でのみ示されている。したがって、好ましいのは、2つの立体配座のうちの少なくとも1つをとることができる錯体である。これらは、3つのA基の全てが中央の環上でエカトリアル配座された錯体である。

【 0 0 3 7】

式(3)および(4)、ならびに(6)～(14)の構造に存在するような、好ましいA基について以下に記載する。基Aは、出現毎に同一であるかまたは異なり、アルケニル基、アミド基、エステル基、または、式(5)の、オルト結合したアリーレンもしくはヘテロアリーレン基であることができる。Aがアルケニル基である場合、それはシス結合したアルケニル基である。非対称のA基の場合、基の任意の配向が可能である。これは、Aが $-C(=O)-O-$ である場合を例にして模式的に以下に示される。これは、Aについての以下の可能な配向をもたらし、その全ては本発明に包含される：

20

【化 1 5】



30

【 0 0 3 8】

本発明の好ましい形態において、Aは、出現毎に同一であるかまたは異なり、より好ましくは同一であり、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NR'$ および式(5)の基からなる群から選択される。さらに好ましくは、2つのA基は同一であり、また同じ置換を有し、かつ3つ目のA基は、最初の2つのA基とは異なるか、または3つのA基の全てが同じであり、かつ同じ置換を有する。式(3)および(4)中の3つのA基の好ましい組み合わせ、および好ましい形態は次の通り：

40

【化 1 6】

A	A	A
式 (5)	式 (5)	式 (5)
$-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$	$-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$	$-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$
$-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$	$-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$	式 (5)
$-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$	式 (5)	式 (5)
$-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}'-$	$-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}'-$	$-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}'-$
$-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}'-$	$-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}'-$	式 (5)
$-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}'-$	式 (5)	式 (5)

10

【0039】

特に好ましくは、3つ全てのA記号が、それぞれ式(5)の基である。

【0040】

Aが $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}'-$ ある場合、R'は、出現毎に同一であるかまたは異なり、1～10の炭素原子を有する直鎖のアルキル基、または3～10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状のアルキル基、または6～24の芳香族環原子を有し、各々の場合において、1個の以上のR¹基により置換されてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系である。
より好ましくは、R'は、出現毎に同一であるかまたは異なり、1～5の炭素原子を有する直鎖のアルキル基、または3～6の炭素原子を有する、分岐もしくは環状のアルキル基、または6～12の芳香族環原子を有し、各々の場合において、1以上のR¹基により置換されてもよいが、好ましくは非置換である、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系である。

20

【0041】

式(5)の基の好ましい形態を以下に記載する。式(5)の基は、ヘテロ芳香族5員環、または芳香族もしくはヘテロ芳香族6員環を表すことができる。本発明の好ましい形態において、式(5)の基は、芳香族もしくはヘテロ芳香族単位中に最大で2つのヘテロ原子、より好ましくは最大で1つのヘテロ原子を含む。これは、この基に結合されている任意の置換基もまた、ヘテロ原子を含有することができないということを意味するものではない。さらに、この定義は、置換基による環形成が、例えば、ナフタレン、ベンゾイミダゾール等の、縮合した芳香族もしくはヘテロ芳香族構造を生じさせることができないということを意味するものではない。

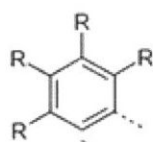
30

【0042】

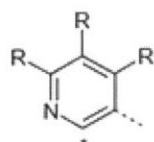
式(5)中のX³基の両方が、炭素原子である場合、式(5)の基の好ましい形態は、以下の式(15)～(31)の構造であり、また、1つのX³基が炭素原子であり、同じ環中の他のX³基が窒素原子である場合、式(4)の基の好ましい形態は、以下の式(32)～(39)の構造である：

40

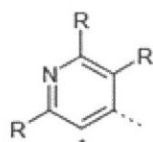
【化 17】



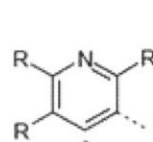
式 (15)



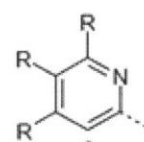
式 (16)



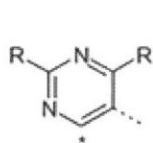
式 (17)



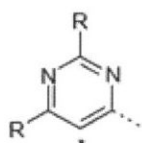
式 (18)



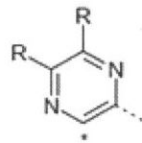
式 (19)



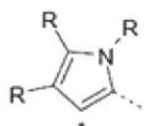
式 (20)



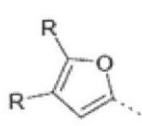
式 (21)



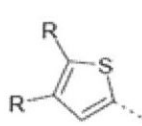
式 (22)



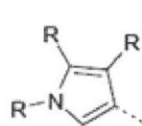
式 (23)



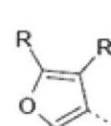
式 (24)



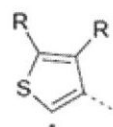
式 (25)



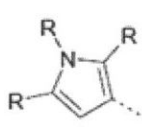
式 (26)



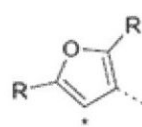
式 (27)



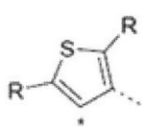
式 (28)



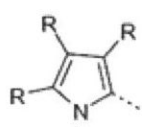
式 (29)



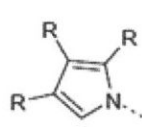
式 (30)



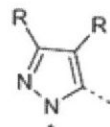
式 (31)



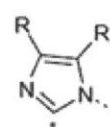
式 (32)



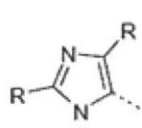
式 (33)



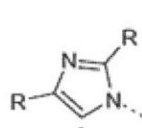
式 (34)



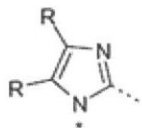
式 (35)



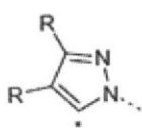
式 (36)



式 (37)



式 (38)



式 (39)

式中、記号は上記に記載の意味を有する。

【0043】

特に好ましいのは、上述の式(15)～(19)の6員環の、芳香族化合物およびヘテロ芳香族環系である。格別に好ましいのは、オルト-フェニレン、つまり、上記式(15)の基である。好ましくは、全てのRがHである。上記式(14)の基である。

【0044】

同時に、隣接する置換基Rは、一緒になって環系を形成することもでき、したがって、縮合したアリールおよびヘテロアリール基、例えば、ナフタレン、キノリン、ベンゾイミダゾール、カルバゾール、ジベンゾフランまたはジベンゾチオフェン、を含む縮合した構造を形成することができる。そのような環の形成は、上記式(15)の基において以下に模式的に示され、これは例えば、以下の式(15a)～(15j)の基に導くことができる：

10

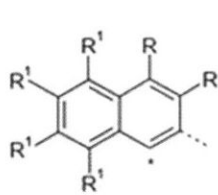
20

30

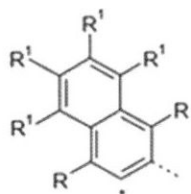
40

50

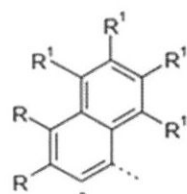
【化 18】



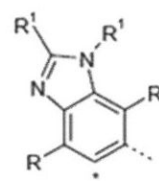
式 (15a)



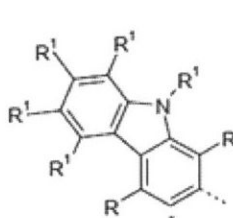
式 (15b)



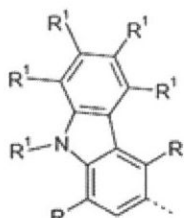
式 (15c)



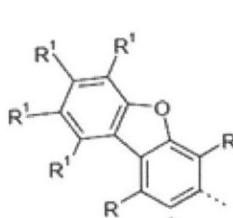
式 (15d)



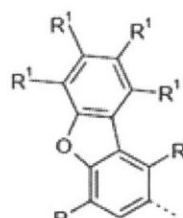
式 (15e)



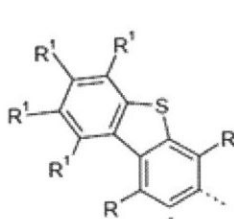
式 (15f)



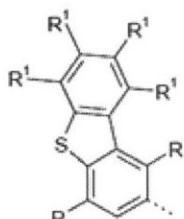
式 (15g)



式 (15h)



式 (15i)



式 (15j)

式中、記号は上記に記載の意味を有する。

【0045】

一般的に、式(15a)～(15c)中で縮合したベンゾ基によって示されるように、縮合した基は式(5)の単位の任意の位置で縮合されていることができる。式(15d)～(15j)において式(5)の単位の縮合しているような基は、したがって、式(5)の単位のその他の位置で縮合されていることもできる。

【0046】

式(3)の基は、より好ましくは以下の式(3a)～(3m)によって表すことができ、かつ式(4)の基は、より好ましくは以下の式(4a)～(4m)によって表すことができる：

10

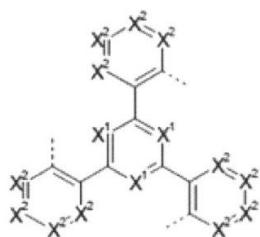
20

30

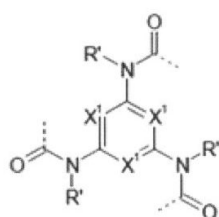
40

50

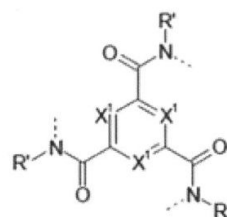
【化 19 - 1】



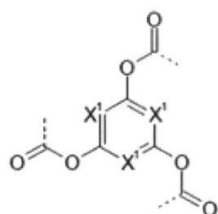
式 (3a)



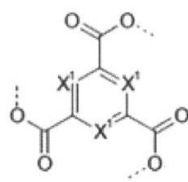
式 (3b)



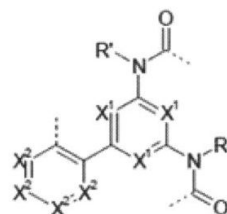
式 (3c)



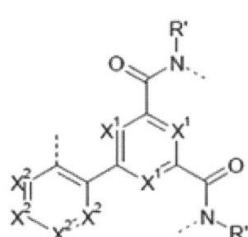
式 (3d)



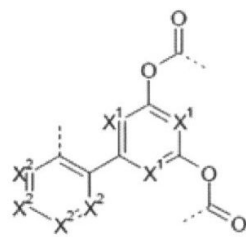
式 (3e)



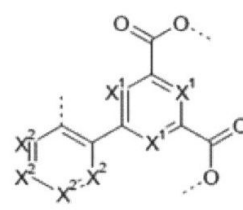
式 (3f)



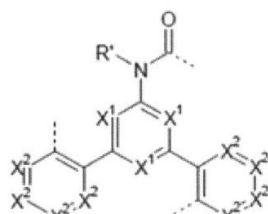
式 (3g)



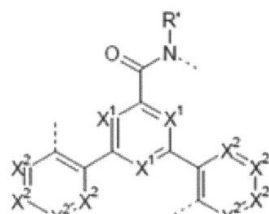
式 (3h)



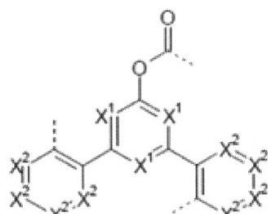
式 (3i)



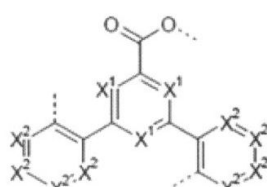
式 (3j)



式 (3k)



式 (3l)



式 (3m)

10

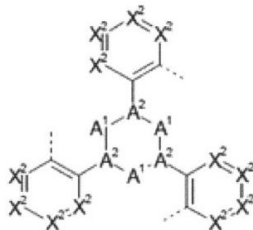
20

30

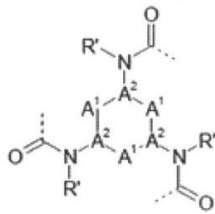
40

50

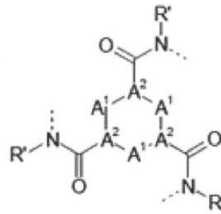
【化 19 - 2】



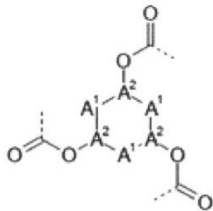
式 (4a)



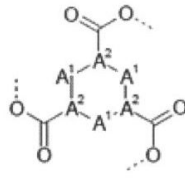
式 (4b)



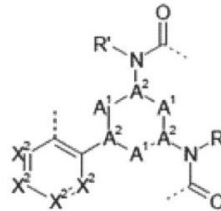
式 (4c)



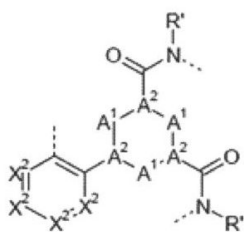
式 (4d)



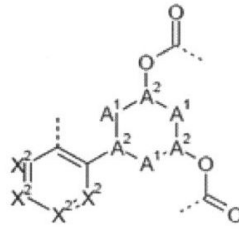
式 (4e)



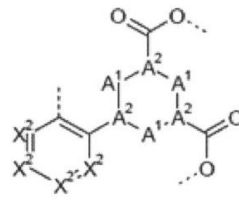
式 (4f)



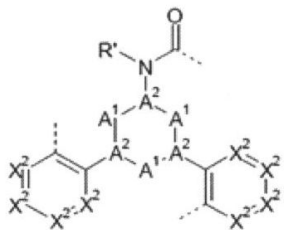
式 (4g)



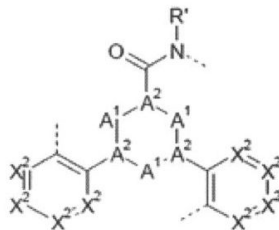
式 (4h)



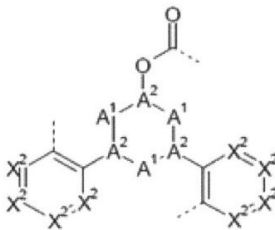
式 (4i)



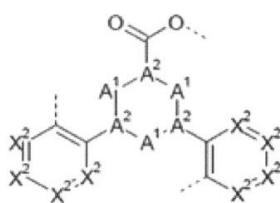
式 (4j)



式 (4k)



式 (4l)



式 (4m)

式中、記号は上記に記載の意味を有する。好ましくは、 X^2 は出現ごとに同一であるかまたは異なり、CRである。

【0047】

本発明の好ましい形態において、式(3a)～(3m)の基は、式(6a')～(6m')の基から選択され、また、式(4a)～(4m)の基は式(10a')～(10m')の基から選択される：

10

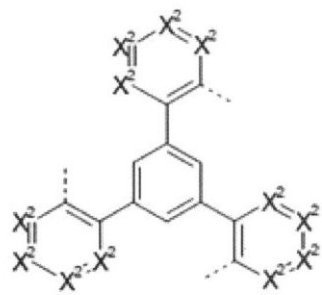
20

30

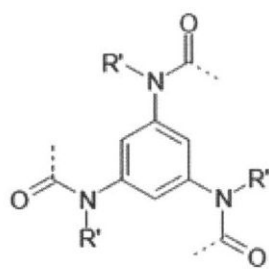
40

50

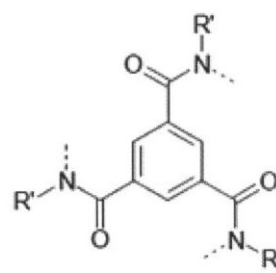
【化 20 - 1】



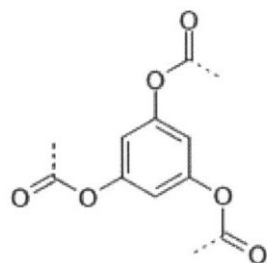
式 (6a')



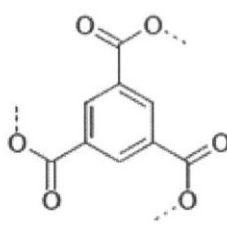
式 (6b')



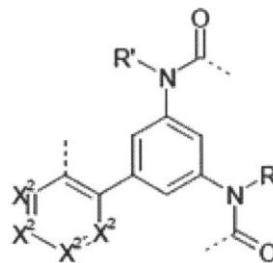
式 (6c')



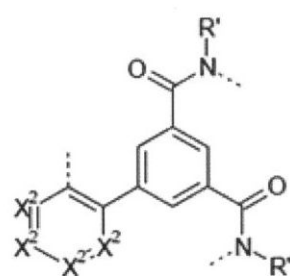
式 (6d')



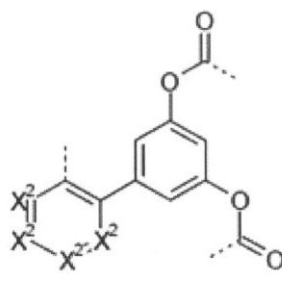
式 (6e')



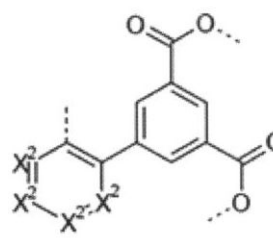
式 (6f')



式 (6g')



式 (6h')



式 (6i')

10

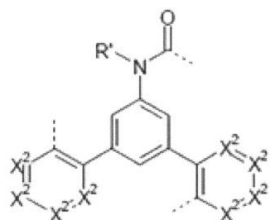
20

30

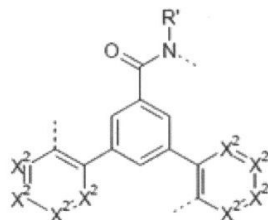
40

50

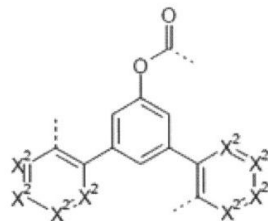
【化 20 - 2】



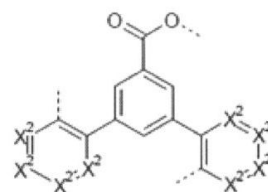
式 (6j)



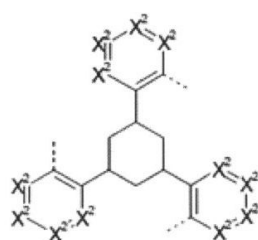
式 (6k)



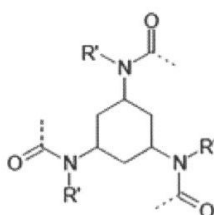
式 (6l)



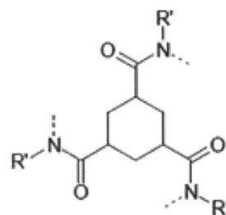
式 (6m)



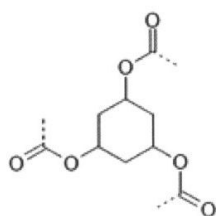
式 (10a)



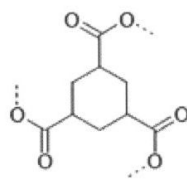
式 (10b)



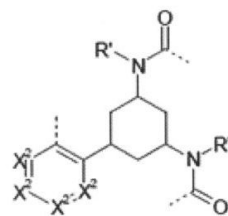
式 (10c)



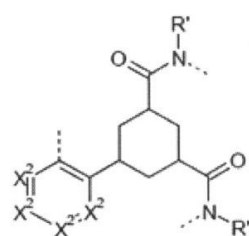
式 (10d)



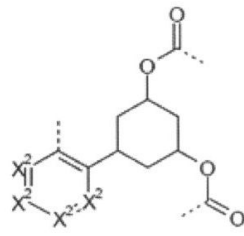
式 (10e)



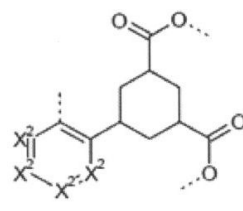
式 (10f)



式 (10g)



式 (10h)



式 (10i)

10

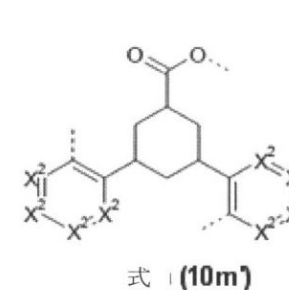
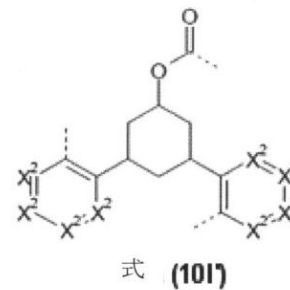
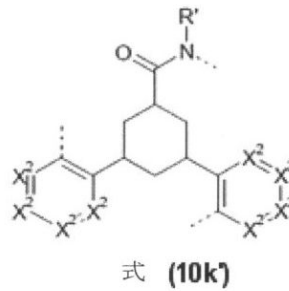
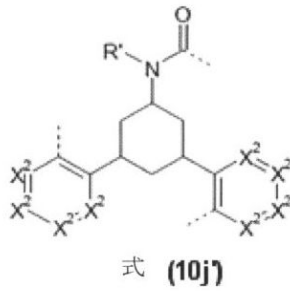
20

30

40

50

【化 20 - 3】

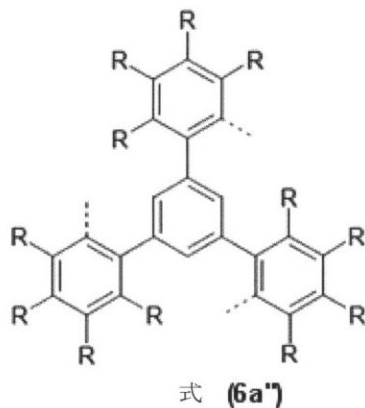


式中、記号は上記に記載の意味を有する。好ましくは、 X^2 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、C Rであり、特にC Hである。

【0048】

式(3)の基の特に好ましい形態は、以下の式(6a'')の基である：

【化 21】



式中、記号は上記に記載の意味を有する。

【0049】

より好ましくは、上記式中のR基は、同一であるかまたは異なり、H、D、または1～4の炭素原子を有するアルキルである。最も好ましくは、 $R = H$ である。格別に好ましくは、したがって、以下の式(6a''')の構造である。

10

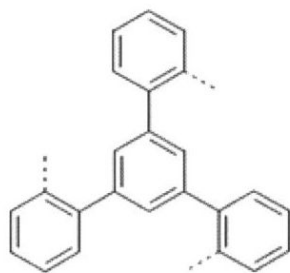
20

30

40

50

【化 2 2】



式 1 (6a'')

10

式中、記号は上記に記載の意味を有する。

【0050】

M中で式(3)もしくは(4)の、または上記の好ましい形態のブリッジに結合された、二座副配位子について以下に記載する。

【0051】

3つの二座副配位子は同じであっても異なってもよく、好ましくはモノアニオン性である。二座副配位子が同じである場合、それらは、好ましくは、また同じ置換を有している。選択された3つの二座副配位子の全てが同じである場合、式(3)もしくは(4)の単位もC₃対称であれば、C₃対称イリジウム錯体が生じることになり、このことは、配位子合成の点において有利である。C₁対称の金属錯体を生じさせるように、3つの二座副配位子が異なるように選択すること、または2つの同一の副配位子と異なる3つ目の副配位子を選択することもまた、有利でありうる。それは、これが錯体により大きな変動の幅をもたらし、したがって錯体に求められる特性、例えば、HOMOおよびLUMO位置または発光色、をより容易に変えることができるからである。さらに、長い、脂肪族もしくは芳香族の、溶解性付与基を結合させずに、錯体の溶解性をまた改善することもできる。本発明の好ましい形態においては、3つの二座副配位子が同一に選択されるか、または2つの二座副配位子が同一に選択され、かつ3つ目の二座副配位子が最初の2つの二座副配位子とは異なるかのいずれかである。

20

【0052】

本発明のさらに好ましい形態において、二座副配位子の配位原子は、出現毎に同一であるかまたは異なり、C、N、P、O、Sおよび/またはB、より好ましくはC、Nおよび/またはO、そして最も好ましくはCおよび/またはNから選択される。二座副配位子は、好ましくは、1つの炭素原子と1つの窒素原子、または2つの炭素原子、または2つの窒素原子、または2つの酸素原子、または1つの酸素原子と1つの窒素原子を、配位原子として有する。この場合、3つの副配位子各々の配位原子は同じでも異なってもよい。好ましくは、二座副配位子の少なくとも1つは、1つの炭素原子と1つの窒素原子、または2つの炭素原子、特に、1つの炭素原子と1つの窒素原子を、配位原子として有する。より好ましくは、二座副配位子の少なくともうちの2つ、そして最も好ましくは、3つの二座副配位子の全てが、1つの炭素原子と1つの窒素原子、または2つの炭素原子、特に1つの炭素原子と1つの窒素原子を、配位原子として有する。したがって、特に好ましいのは、3つの二座副配位子の全てがオルトメタル化されている、すなわち、少なくとも1つのイリジウム-炭素結合が存在している、イリジウムとの金属環状化合物を形成しているイリジウム錯体である。

30

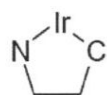
【0053】

さらに好ましいのは、イリジウムと二座副配位子から形成される金属環状化合物が5員環である場合であり、配位原子がCとN、NとN、またはNとOである場合が特に好ましい。配位原子がOである場合、金属環状の6員環もまた好ましい。これは以下に模式的に示される：

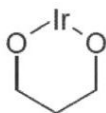
40

50

【化 2 3】



5員環



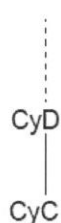
六員環

式中、Nは配位窒素原子であり、Cは配位炭素原子であり、かつOは配位酸素原子を示し、そして、表示されている炭素原子は二座配位子の原子である。

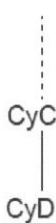
【0054】

本発明の好ましい形態において、少なくとも1つの二座副配位子、より好ましくは少なくとも2つの二座副配位子、最も好ましくは3つの二座副配位子の全てが、出現毎に同一であるかまたは異なり、式(L-1)、(L-2)および(L-3)の構造から選択される：

【化 2 4】



式 (L-1)



式 (L-2)



式 (L-3)

式中、破線の結合は、式(3)または(4)の、または好ましい形態のブリッジへの副配位子の結合を示し、かつ、使用される他の記号は以下の通りである：

CyCは、出現毎に同一であるかまたは異なり、5～14の芳香族環原子を有する、置換もしくは非置換の、アリールもしくはヘテロアリール基であり、その各々は炭素原子を介して金属に配位しており、かつ各々の場合において共有結合を介してCyDに結合しており；

CyDは、出現毎に同一であるかまたは異なり、窒素原子もしくはカルベン炭素原子を介して金属に配位しており、かつ共有結合を介してCyCに結合している、5～14の芳香族環原子を有する、置換もしくは非置換の、ヘテロアリール基であり；

同時に、2以上の任意の置換基と一緒に環系を形成していてもよく；さらに、任意のラジカルは、好ましくは上記のRラジカルから選択される。

【0055】

同時に、式(L-1)および(L-2)の副配位子中のCyDは、好ましくは、非荷電の窒素原子を介して、またはカルベン炭素原子を介して、特に非荷電の窒素原子を介して配位する。さらに好ましくは、式(L-3)の配位子中の2つのCyD基のうちの1つが、非荷電の窒素原子を介して、また2つのCyD基の他方がアニオン性窒素原子を介して配位する。さらに好ましくは、式(L-1)および(L-2)の副配位子中のCyCがアニオン性炭素原子を介して配位する。

【0056】

2以上の置換基、特に2以上のラジカルRと一緒に環系を形成する場合、直接隣接する炭素原子に結合している置換基から環系を形成することができる。また、式(L-1)および(L-2)中の、CyCおよびCyD上の置換基、または式(L-3)中の2つのCyD基上の置換基が、ともに環を形成することも可能であるが、その結果として、CyCおよびCyD、または2つのCyD基、または2つのCyC基もまた、ともに、二座配位子として、単一の縮合した、アリールもしくはヘテロアリール基を形成していてもよい。

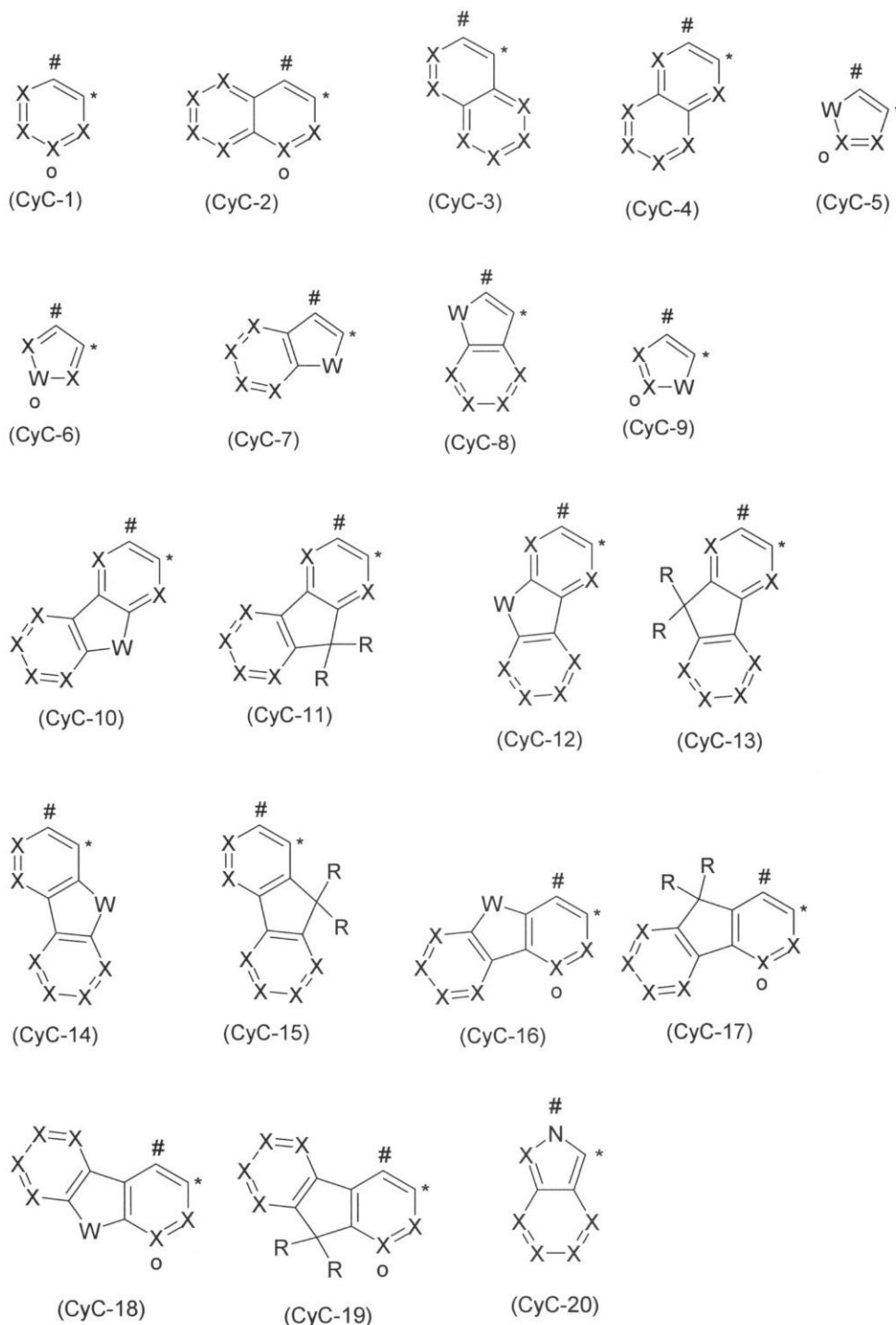
【 0 0 5 7 】

本発明の好ましい形態において、C y Cは、6 ~ 13の芳香族環原子、より好ましくは、6 ~ 10の芳香族環原子、最も好ましくは、6の芳香族環原子、特にフェニルを有し、炭素原子を介して金属に配位し、1以上のラジカルRにより置換されていてもよく、かつ、共有結合を介してC y Dに結合している、アリールもしくはヘテロアリール基である。

【 0 0 5 8 】

C y C基の好ましい形態は、以下の式(C y C - 1) ~ (C y C - 20)の構造である：

【 化 2 5 】



式中、C y Cは、各々の場合において、#で示す、C y D中の位置に結合しており、かつ、*で示す位置で金属に配位しており、Rは上記された定義を有し、そして、使用されるさらなる記号は以下の通りである：

Xは、出現毎に同一であるかまたは異なり、C RまたはNであり、ただし、環当たり最大

で 2 つの記号 X は N であり；

W は、N R、O または S であり；

ただし、式 (3) もしくは (4) の、または好ましい形態のブリッジが C y C に結合している場合、1 つの記号 X は C であり、かつ、式 (3) もしくは (4) の、または好ましい形態のブリッジは、この炭素原子に結合しており、そしてさらに、ただし、A r 基が C y C に結合している場合、1 つの記号 X は C であり、A r 基はこの炭素原子に結合している。C y C 基が、式 (3) もしくは (4) の、または好ましい形態のブリッジに結合している場合、その結合は好ましくは、上記の式中で「o」と印を付けた位置を介しており、そしてそれ故、「o」と印を付けられた記号 X はその場合、好ましくは、C である。「o」と印を付けられた記号 X を含有しない、上記の構造は、式 (3) もしくは (4) の、または好ましい形態のブリッジに、好ましくは直接結合していない。これは、ブリッジへのそのような結合が立体的な理由から有利でないからである。

10

【 0 0 5 9 】

好ましくは、C y C 中の最大で 1 つの記号 X は、N であり、そしてより好ましくは、全ての記号 X は C R であり、ただし、式 (3) もしくは (4) の、または好ましい形態のブリッジが C y C に結合している場合、1 つの記号 X は C であり、かつ式 (3) もしくは (4) の、または好ましい形態のブリッジがこの炭素原子に結合していること、および A r 基が C y C に結合している場合、1 つの記号 X が C であり、かつ A r 基がこの炭素原子に結合していることを条件とする。

【 0 0 6 0 】

20

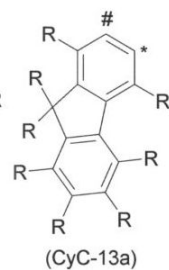
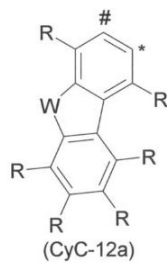
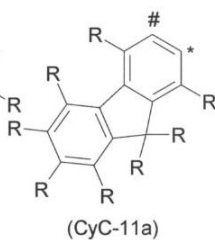
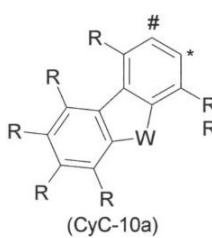
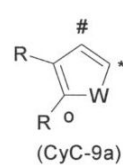
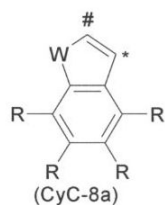
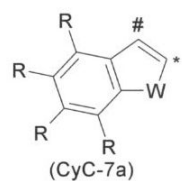
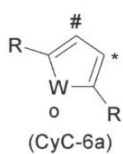
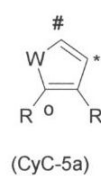
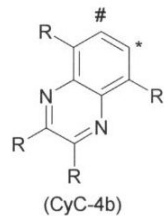
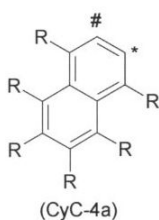
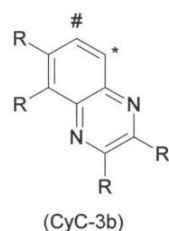
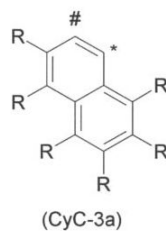
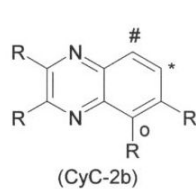
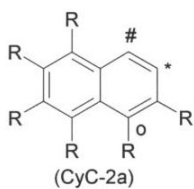
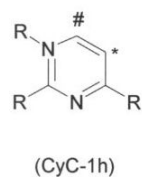
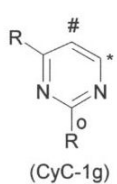
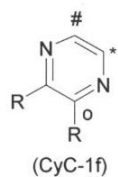
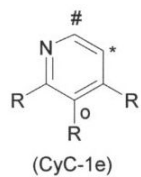
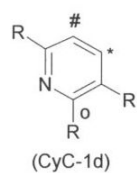
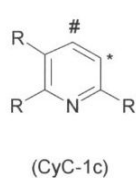
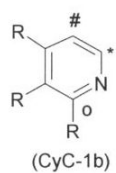
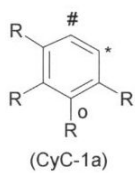
特に好ましい C y C 基は、以下の式 (C y C - 1 a) ~ (C y C - 2 0 a) の基である：

30

40

50

【化 2 6 - 1】



10

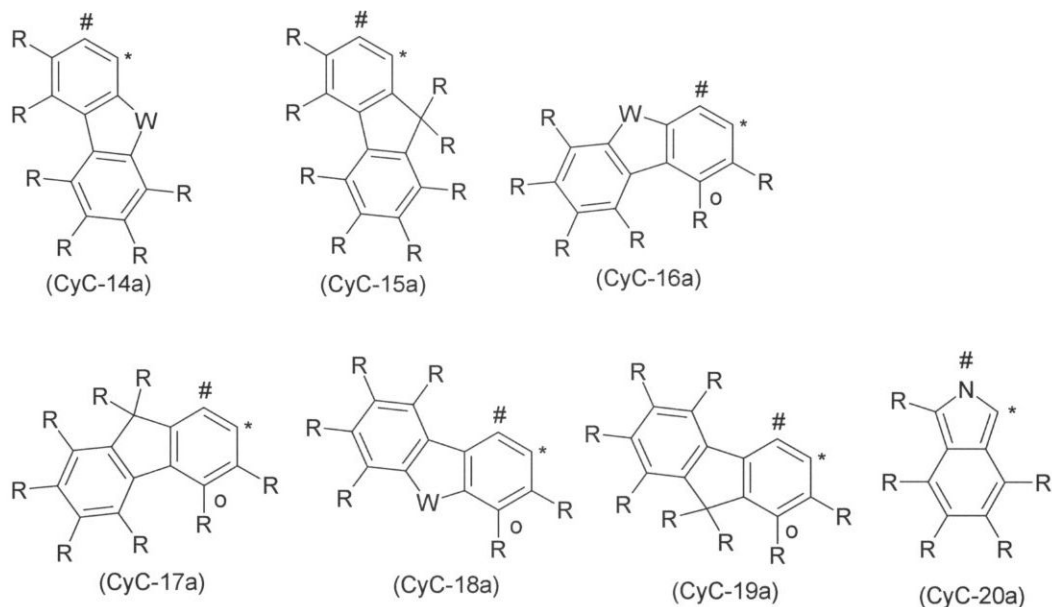
20

30

40

50

【化 26 - 2】



式中、使用される記号は上記の意味を有し、そして、式(3)もしくは(4)の、または好ましい形態のブリッジがCyCに結合している場合、1つのRラジカルが存在せず、かつ、式(3)もしくは(4)の、または好ましい形態のブリッジは、対応する炭素原子に結合しており、そしてさらに、ただし、Ar基がCyCに結合している場合、1つのRラジカルは存在せず、Ar基は対応する炭素原子に結合している。CyC基が、式(3)もしくは(4)の、または好ましい形態のブリッジに結合している場合、その結合は好ましくは、上記の式中で「o」と印を付けた位置を介しており、そしてそれ故、この位置のラジカルRはその場合、好ましくは、存在しない。「o」と印を付けられた炭素原子を含有しない、上記の構造は、式(3)もしくは(4)の、または好ましい形態のブリッジに、好ましくは直接結合していない。

【0061】

(CyC-1) ~ (CyC-20) 基のうちで好ましい基は、(CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13)および(CyC-16)基であり、特に好ましいのは、(CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a)および(CyC-16a)基である。

【0062】

本発明のさらなる好ましい形態において、CyDは、5 ~ 13の芳香族環原子、より好ましくは、6 ~ 10の芳香族環原子を有し、非荷電の窒素原子を介して、もしくはカルベン炭素原子を介して金属に配位し、かつ、1以上のラジカルRにより置換されていてもよく、かつ、共有結合を介してCyCに結合している、ヘテロアリアル基である。

【0063】

CyD基の好ましい形態は、下記式(CyD-1) ~ (CyD-14)の構造である：

10

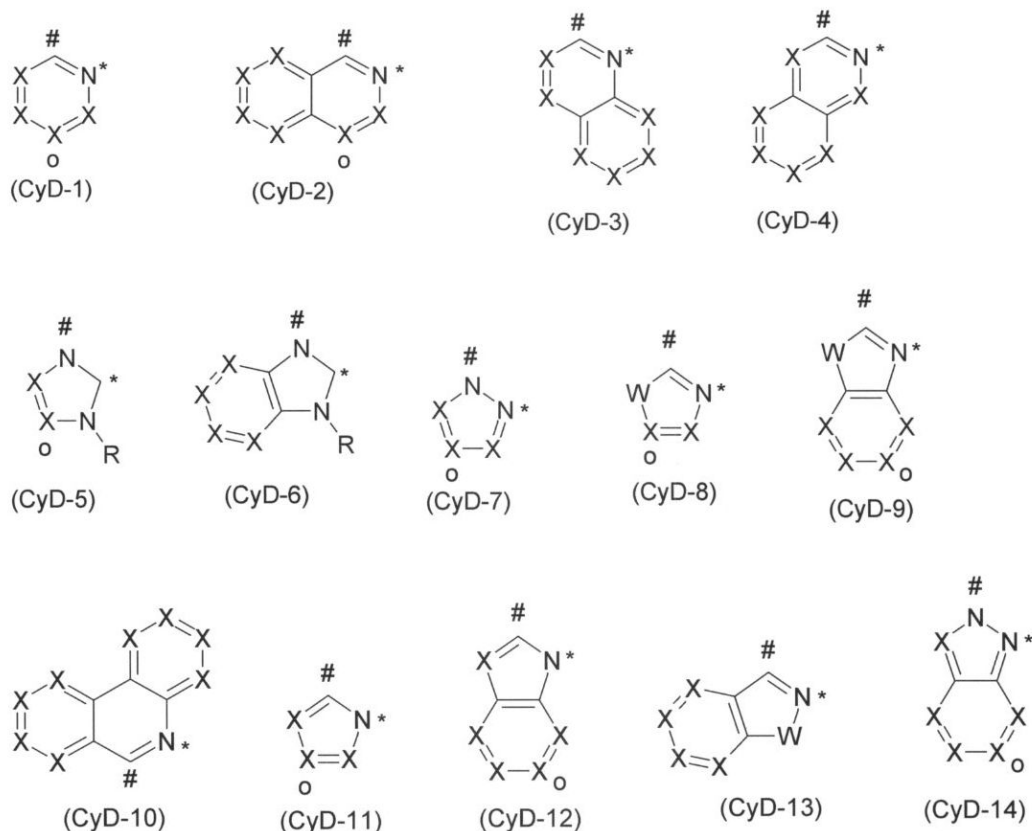
20

30

40

50

【化 2 7】



10

20

式中、CyD基は、各々の場合において、#で示す、CyC中の位置に結合しており、かつ、*で示す位置で金属に配位しており、X、WおよびRは、上記された意味を有し、ただし、式(3)もしくは(4)の、または好ましい形態のブリッジがCyDに結合している場合、1つの記号XはCであり、かつ、式(3)もしくは(4)の、または好ましい形態のブリッジは、この炭素原子に結合しており、そしてさらに、ただし、Ar基がCyDに結合している場合、1つの記号XはCであり、Ar基はこの炭素原子に結合している。CyD基が、式(3)もしくは(4)の、または好ましい形態のブリッジに結合している場合、その結合は好ましくは、上記の式中で「o」と印を付けた位置を介しており、そしてそれ故、「o」と印を付けられた記号Xはその場合、好ましくは、Cである。「o」と印を付けられた記号Xを全く含有しない、上記の構造は、式(3)もしくは(4)の、または好ましい形態のブリッジに、好ましくは直接結合していない。これは、ブリッジへのそのような結合が立体的な理由から有利でないからである。

30

【0064】

この場合、(CyD-1)~(CyD-4)、(CyD-7)~(CyD-10)、(CyD-13)および(CyD-14)基は、非荷電の窒素原子を介して、(CyD-5)および(CyD-6)基は、カルベン炭素原子を介して、また、(CyD-11)および(CyD-12)基は、アニオン性窒素原子を介して、金属に配位している。

40

【0065】

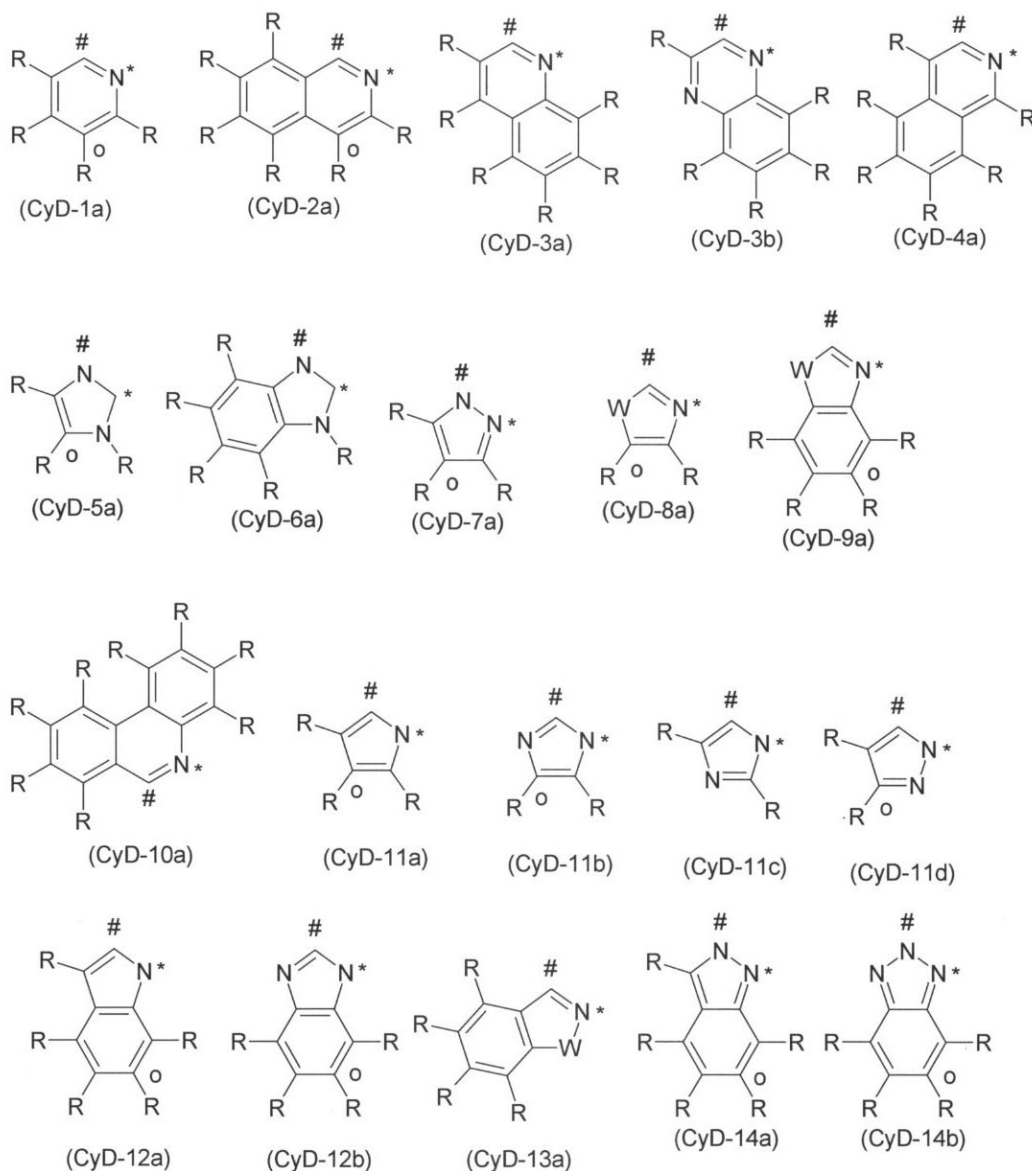
好ましくは、CyD中の、最大で1つの記号XがNであり、より好ましくは記号Xの全てがCRであり、ただし、式(3)もしくは(4)の、または好ましい形態のブリッジがCyDに結合している場合、記号Xの1つがCであり、かつ、式(3)もしくは(4)の、または好ましい形態のブリッジがこの炭素原子に結合している。さらに、Ar基がCyDに結合している場合、記号Xの1つはCであり、Ar基はこの炭素原子に結合している。

【0066】

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

50

【化 2 8】



式中、使用される記号は上記の意味を有し、そして、式(3)もしくは(4)の、または好ましい形態のブリッジがCyDに結合している場合、ラジカルRの1つが存在せず、かつ、式(3)もしくは(4)の、または好ましい形態のブリッジは、対応する炭素原子に結合しており、そしてさらに、ただし、Ar基がCyDに結合している場合、1つの記号Xは存在せず、Ar基は対応する炭素原子に結合している。CyD基が、式(3)もしくは(4)の、または好ましい形態のブリッジに結合している場合、その結合は好ましくは、上記の式中で「o」と印を付けた位置を介しており、そしてそれ故、この位置のラジカルRはその場合、好ましくは、存在しない。「o」と印を付けられた炭素原子を全く含有しない、上記の構造は、式(3)もしくは(4)の、または好ましい形態のブリッジに、好ましくは直接結合していない。さらに、Ar基がCyDに結合している場合、1つの位置がRラジカルにより置換されておらず、Ar基がこの炭素原子に結合している

【0067】

(CyD-1)~(CyD-14)基のうちで好ましい基は、(CyD-1)、(CyD-2)、(CyD-3)、(CyD-4)、(CyD-5)および(CyD-6)基、特に、(CyD-1)、(CyD-2)および(CyD-3)基であり、特に好ましいのは、(CyD-1a)、(CyD-2a)、(CyD-3a)、(CyD-4a)、(CyD-5a)および(CyD-6a)基、特に、(CyD-1a)、(CyD-2a)およ

び (C y D - 3 a) である。

【 0 0 6 8 】

本発明の好ましい形態において、C y C は、6 ~ 13 の芳香族環原子を有する、アリールもしくはヘテロアリール基であり、そして同時に、C y D は、5 ~ 13 の芳香族環原子を有するヘテロアリール基である。より好ましくは、C y C は、6 ~ 10 の芳香族環原子を有する、アリールもしくはヘテロアリール基であり、そして同時に、C y D は、5 ~ 10 の芳香族環原子を有するヘテロアリール基である。最も好ましくは、C y C は、6 の芳香族環原子を有する、アリールもしくはヘテロアリール基、特にフェニル基であり、そしてC y D は、6 ~ 10 の芳香族環原子を有するヘテロアリール基である。同時に、C y C およびC y D は、1 以上のラジカルRによって置換されていてもよい。

10

【 0 0 6 9 】

上記の好ましい、(C y C - 1) ~ (C y C - 2 0) および (C y D - 1) ~ (C y D - 1 4) 基は、式 (L - 1) および (L - 2) の副配位子において、所望により互いに組み合わせることができ、ただし、C y C もしくはC y D 基の少なくとも1つは、式 (3) もしくは (4) の、または好ましい形態のブリッジへの適当な結合部位を有しており、適当な結合部位は上記の式中で「o」と印付けられている。上記で特に好ましいものと特定されたC y C およびC y D 基、すなわち、式 (C y C - 1 a) ~ (C y C - 2 0 a) の基および式 (C y D 1 - a) ~ (C y D - 1 4 b) の基、が互いに組み合わせられる場合が特に好ましく、ただし、好ましい、C y C もしくはC y D 基の少なくとも1つは、式 (3) もしくは (4) の、または好ましい形態のブリッジへの適当な結合部位を有しており、適当な結合部位は上記の式中で「o」と印付けられている。式 (3) もしくは (4) の、または好ましい形態のブリッジへの適当な結合部位をC y C とC y D のいずれもが有していない組み合わせは、したがって、好ましくない。

20

【 0 0 7 0 】

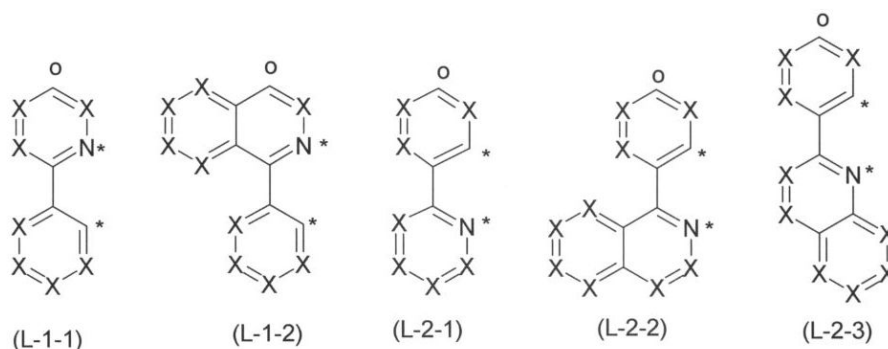
格別に好ましいのは、(C y C - 1)、(C y C - 3)、(C y C - 8)、(C y C - 1 0)、(C y C - 1 2)、(C y C - 1 3) および (C y C - 1 6) 基、特に、(C y C - 1 a)、(C y C - 3 a)、(C y C - 8 a)、(C y C - 1 0 a)、(C y C - 1 2 a)、(C y C - 1 3 a) および (C y C - 1 6 a) 基のうちの1つが、(C y D - 1)、(C y D - 2) および (C y D - 3) 基のうちの1つと、そして特に、(C y D - 1 a)、(C y D - 2 a) および (C y D - 3 a) 基のうちの1つと、組み合わせられる場合である。

30

【 0 0 7 1 】

好ましい副配位子 (L - 1) は、以下の式 (L - 1 - 1) および (L - 1 - 2) の構造であり、そして、好ましい副配位子 (L - 2) は、以下の式 (L - 2 - 1) ~ (L - 2 - 3) の構造である：

【 化 2 9 】



40

式中、使用される記号は上記の意味を有し、* は、イリジウムに配位する位置を示し、そして「o」は、式 (3) もしくは (4) の、または好ましい形態のブリッジに結合する位置を示すが、ただし、A r 基がこの副配位子に結合している場合、1 つの記号 X は C であ

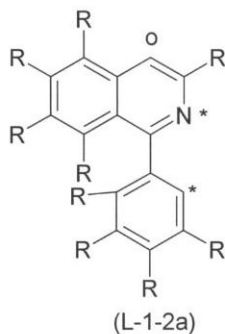
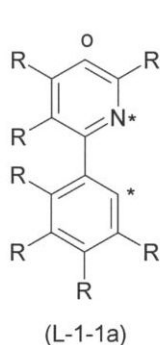
50

り、かつ Ar 基はこの炭素原子に結合している

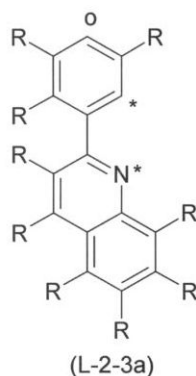
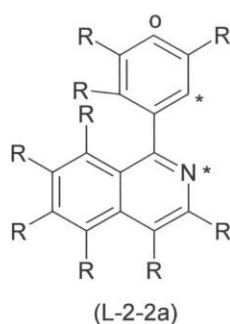
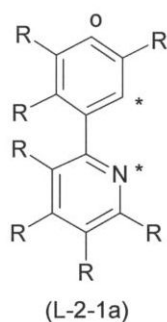
【 0 0 7 2 】

特に好ましい副配位子 (L - 1) は、下記式 (L - 1 - 1 a) および (L - 1 - 2 b) の構造であり、そして、特に好ましい副配位子 (L - 2) は、下記式 (L - 2 - 1 a) ~ (L - 2 - 3 a) の構造である：

【 化 3 0 】



10



20

式中、使用される記号は上記された意味を有し、そして、「o」は、式 (3) もしくは (4) の、または好ましい形態のブリッジに結合する位置を示し、ただし、Ar 基がこの副配位子に結合する場合、1つのRラジカルは存在せず、かつAr 基は、この炭素原子に結合している

30

【 0 0 7 3 】

同様に、(L - 3) の副配位子中の上記の好ましい Cy D 基を、所望により、互いに組み合わせることができ、好ましくは、非荷電の Cy D、すなわち、(Cy D - 1) ~ (Cy D - 1 0)、(Cy D - 1 3) もしくは (Cy D - 1 4) 基を、アニオン性の Cy D 基、すなわち、(Cy D - 1 1) もしくは (Cy D - 1 2) 基と結合させることができ、ただし、好ましい Cy D 基の少なくとも1つが、式 (3) もしくは (4) の、または好ましい形態のブリッジに対する適当な結合部位を有しており、適当な結合部位は上記の式中で「o」と印付けられている。

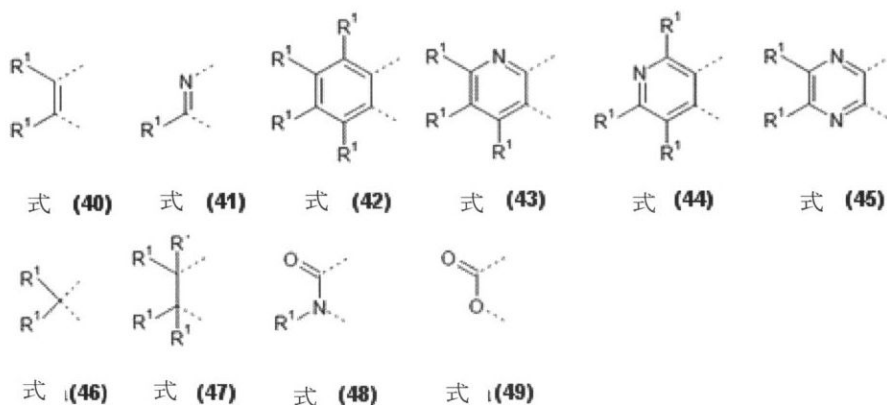
【 0 0 7 4 】

2つのRラジカル (式 (L - 1) および (L - 2) 中で、その一方が Cy C に結合し、他方が Cy D に結合している；または式 (L - 3) 中で、その一方が Cy D の一方に結合し、他方が Cy D の他方に結合している) が互いに芳香族環系を形成する場合、これは橋架けされた副配位子になり、そして、例えば、ベンゾ [h] キノリン等のような、全体として、単一のより大きなヘテロアリアル基を表わす副配位子にもなる。式 (L - 1) および (L - 2) における、Cy C および Cy D 上の置換基の間、または式 (L - 3) における、2つの Cy D 基上の置換基の間での環形成は、好ましくは、下記式 (4 0) ~ (4 9) のうちの1つに従う基を介する：

40

50

【化 3 1】



10

式中、 R^1 は、上記された意味を有し、破線の結合は、C y C または C y D への結合を示す。同時に、上記基中の非対称のものは、2つの可能な選択肢のそれぞれに組み込まれることができる；例えば、式 (49) の基において、酸素原子が C y C 基に結合し、かつ、カルボニル基が C y D 基に結合してもよい、または酸素原子が C y D 基に結合し、かつ、カルボニル基が C y C 基に結合してもよい。同時に、Ar 基はまた、これらの基のうちの1つに結合していてもよい。

20

【0075】

同時に、式 (46) の基は、これが、例えば、式 (L - 22) および (L - 23) によって以下に示されるように、環形成により6員環をもたらす場合が特に好ましい。

【0076】

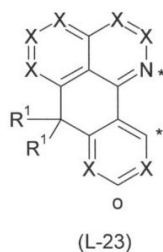
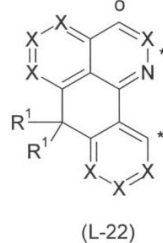
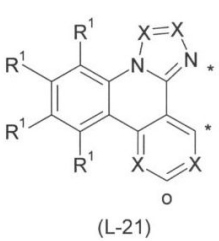
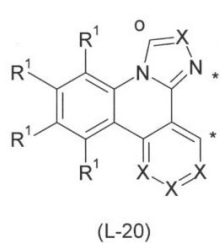
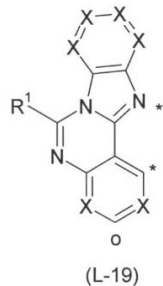
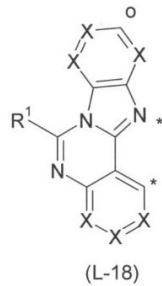
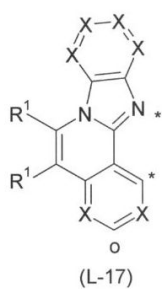
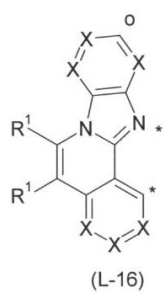
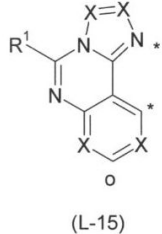
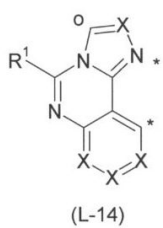
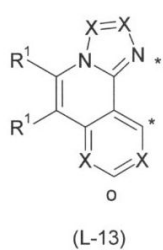
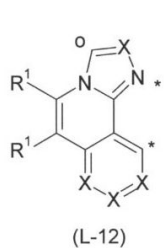
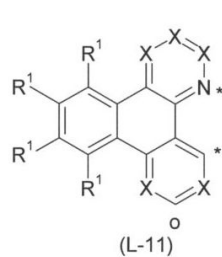
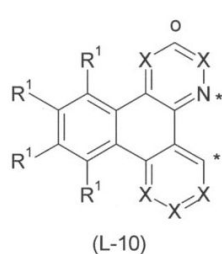
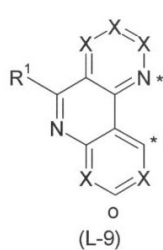
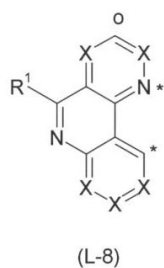
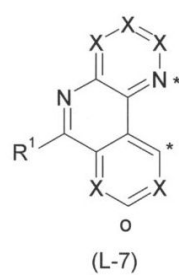
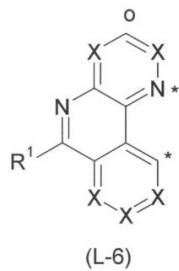
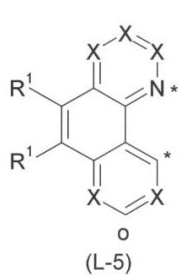
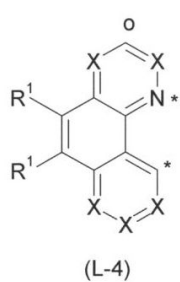
異なる環にある2つのRラジカル間での環形成によって生じる、好ましい配位子は、以下の式 (L - 4) ~ (L - 31) の構造である：

30

40

50

【化 3 2 - 1】



10

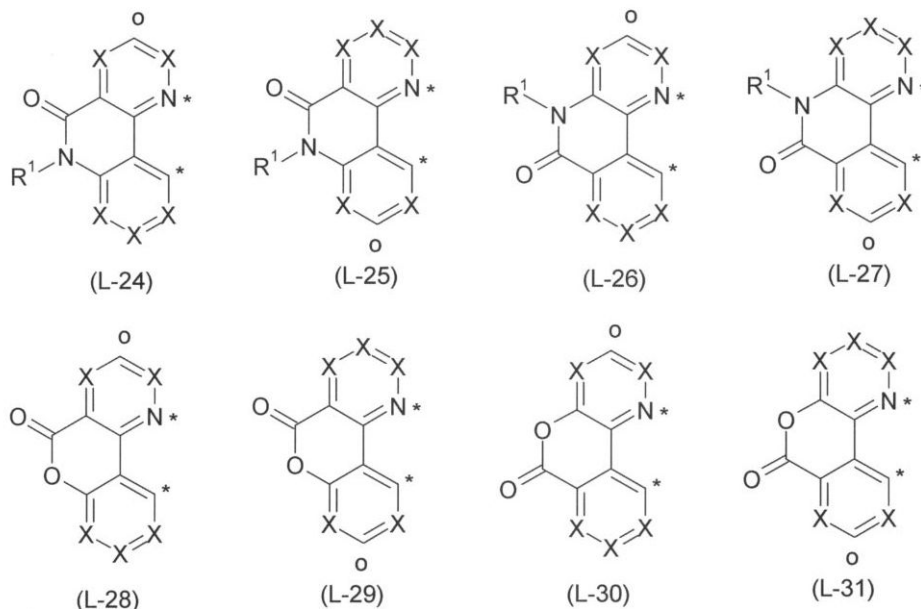
20

30

40

50

【化 3 2 - 2】



10

式中、使用される記号は上記された意味を有し、そして、「o」は、この副配位子が、式 (3) もしくは (4) の、または好ましい形態のブリッジに結合する位置を示し、ただし、Ar 基がこの副配位子に結合している場合、1つの記号XはCであり、かつAr 基は、この炭素原子に結合している。

20

【0077】

式 (L-4) ~ (L-31) の副配位子の好ましい形態において、全体として、1つの記号XがNであり、かつその他の記号XがCRであるか、または記号Xの全てがCRであり、ただし、Ar 基がこの副配位子に結合している場合、1つの記号XはCであり、かつAr 基はこの炭素原子に結合している。

【0078】

本発明のさらなる形態では、(CyC-1) ~ (CyC-20) もしくは (CyD-1) ~ (CyD-14) 基において、または、(L-1-1) ~ (L-2-3) および (L-4) ~ (L-31) 副配位子において、原子Xの1つがNであることが好ましいが、これは、この窒素原子に隣接する置換基として結合されたR基が、水素もしくは重水素ではない場合である。これは、好ましい構造、(CyC-1a) ~ (CyC-20a) もしくは (CyD-1a) ~ (CyD-14b) に同様に適用され、そこでは、非配位の窒素原子に隣接して結合された置換基が、水素もしくは重水素ではない、R基であることが好ましい。この置換基Rは、好ましくは、CF₃、OCF₃、OR¹、1~10の炭素原子を有する、アルキル基、特に、3~10の炭素原子を有する、分枝もしくは環状の、アルキル基、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、またはアラルキルもしくはヘテロアラルキル基から選択される基である。これらの基は、立体的に嵩高い基である。さらに好ましくは、このRラジカルはまた、隣接するRラジカルと環を形成してもよい。

30

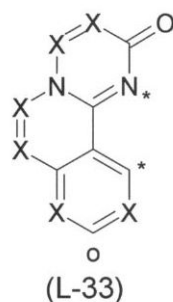
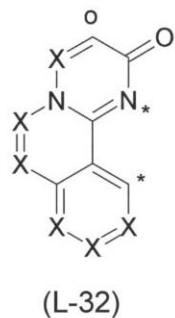
40

【0079】

さらに好適な二座副配位子は、以下の式 (L-32) または (L-33) の副配位子である：

50

【化 3 3】



10

式中、R は上記の意味を有し、* は金属への配位の位置を表し、「o」は、この副配位子が、式(3)もしくは(4)の、または好ましい形態の基に結合する位置を示し、そしてその他の記号は、次の通りである。

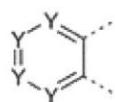
X は、出現毎に同一であるかまたは異なり、C R または N であり、ただし、環当たり最大で1つの記号 X は N であり、また、ただし、1つの記号 X が C であり、かつ式(3)もしくは(4)の、または好ましい形態の基がこの炭素原子に結合されており、またただし、Ar 基がこの副配位子に結合している場合、1つの記号 X は C であり、かつ Ar 基はこの炭素原子に結合している。

【0080】

20

副配位子(L-32)および(L-33)中の隣接する炭素原子に結合している、2つのRラジカルが、互いに芳香族環を形成する場合、この環は、好ましくは、その2つの隣接する炭素原子と一緒に、以下の式(50)の構造である：

【化 3 4】



式 (50)

30

式中、破線の結合は、副配位子内の、この基の連結を表わし、かつ、Y は、出現毎に同一であるかまたは異なり、C R¹ もしくは N であり、そして好ましくは、最大で1つの記号 Y は、N である。同時に、Ar 基はまた、この基に結合していてもよい

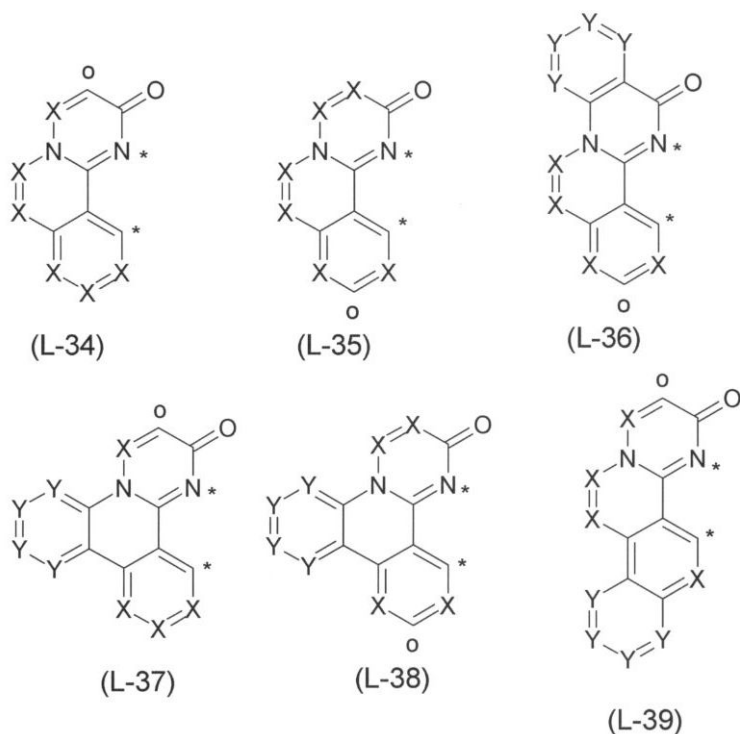
【0081】

副配位子(L-32)および(L-33)の好ましい形態において、最大で1つの、式(50)の基が存在する。この副配位子は、したがって、好ましくは、以下の式(L-34)～(L-39)の副配位子である：

40

50

【化 3 5】



式中、Xは、出現毎に同一であるかまたは異なり、C RまたはNであるが、ラジカルRは一緒になって、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系を形成せず、そして、その他の記号は上記された意味を有し、ただし、Ar基がこの副配位子に結合している場合、1つの記号XはCであり、かつAr基はこの炭素原子に結合している。

【0082】

本発明の好ましい形態では、式(L-32)～(L-39)の副配位子において、合計で0、1もしくは2つの記号Xと、存在する場合のYが、Nである。より好ましくは、合計で0もしくは1つの記号Xと、存在する場合のYが、Nである。

【0083】

本発明の好ましい形態では、金属への配位に対してオルト位にあるX基はC Rである。このラジカル中で、金属への配位に対してオルト位で結合したRは、好ましくは、H、D、Fおよびメチルからなる群から選択される。

【0084】

本発明のさらなる形態において、原子Xのうちの1つ、または、存在する場合のYは、Nであることが好ましいが、これは、この窒素原子に隣接して結合された置換基が、水素もしくは重水素ではない、R基である場合である。この置換基Rは、好ましくは、CF₃、OCF₃、OR¹¹～¹⁰の炭素原子を有する、アルキル基、特に、3～10の炭素原子を有する、分枝もしくは環状の、アルキル基、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、またはアラルキルもしくはヘテロアラルキル基から選択される基である。これらの基は、立体的に嵩高い基である。さらに好ましくは、このRラジカルはまた、隣接するRラジカルとともに環を形成していてもよい。

【0085】

さらに好適な二座副配位子は、以下の式(L-40)～(L-44)の構造であり、ここで、好ましくは3つの二座副配位子のうちの最大で1つが、その構造のうちの1つである。

10

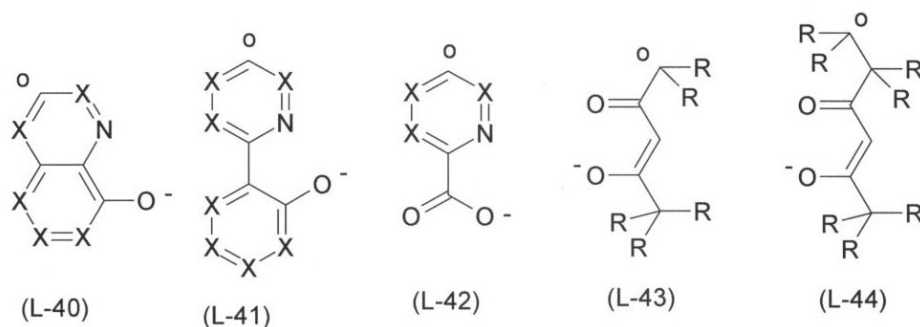
20

30

40

50

【化 3 6】



10

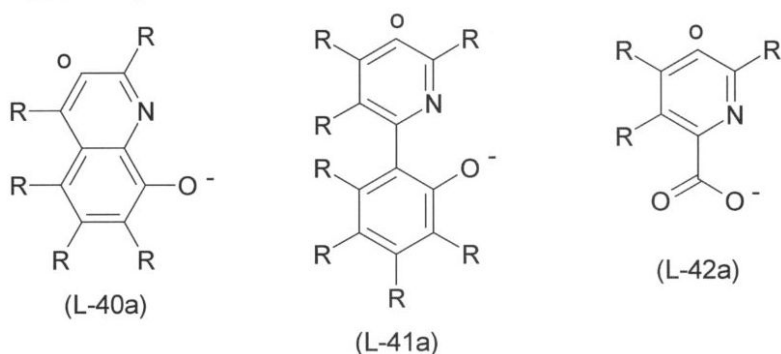
式中、副配位子（L - 40）～（L - 42）は、明示されている窒素原子および負に荷電されている酸素原子を介してそれぞれ金属に配位し、そして、副配位子（L - 43）および（L - 44）は、2つの酸素原子を介して金属に配位し、Xは、上記した意味を有し、そして、「o」は、副配位子が、式（3）もしくは（4）の、または好ましい形態の基にそれを介して結合している位置を示し、ただし、Ar基がこの副配位子に結合している場合、1つの記号XはCであり、かつAr基はこの炭素原子に結合している

【0086】

Xの上記の好ましい形態はまた、一般式（L - 40）～（L - 42）の副配位子にも好ましい。式（L - 40）～（L - 42）の好ましい副配位子は、したがって、下記式（L - 40a）～（L - 42a）の副配位子である

20

【化 3 7】



30

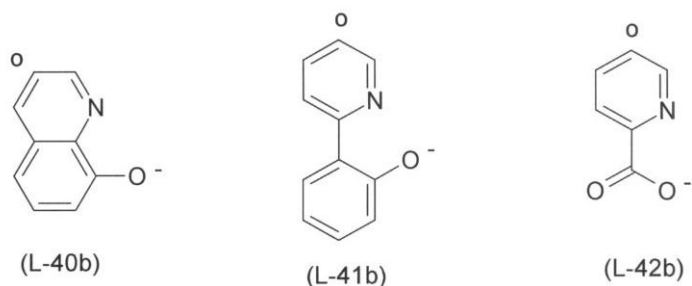
式中、使用される記号は上記された意味を有し、そして、「o」は、副配位子が、式（3）もしくは（4）の、または好ましい形態の基に結合している位置を示し、Ar基がこの副配位子に結合する場合、1つのRラジカルは存在せず、かつAr基は対応する炭素原子に結合している

【0087】

より好ましくは、これらの式において、Rは水素であり、ここで、「o」は、副配位子が、式（3）もしくは（4）の、または好ましい形態の基にそれを介して結合している位置を示しており、そしてそれ故、その構造は、下記式（L - 40b）～（L - 42b）のものである：

40

【化 3 8】



50

式中、使用される記号は上記に記載の意味を有する。

【 0 0 8 8 】

本発明のさらに好ましい形態において、錯体Mは、同一または異なっていてもよい、3つの二座配位子が1つのイリジウム原子の配位する。このケースにおいて、 $[[[Ar]_p - B]_m - R^B]$ 基が、3つの副配位子のうちの1つに、またはこれらの基のうちの1より多くが存在する場合に、2以上の二座配位子に、結合する。

【 0 0 8 9 】

二座配位子は、好ましくは、以下の式 (L-1') および (L-3') の構造から選択される。

【 化 3 9 】



式 (L-1')



式 (L-3')

式中、記号は上記に記載の意味を有する。

【 0 0 9 0 】

本発明の意味において、副配位子 (L-1)、(L-2) および (L-3) に対して記載された同じ優先性は、式 (L-1') および (L-3') の配位子に適用されるが、式 (L-1') および (L-3') の配位子は、式 (3) または (4) のブリッジに結合していないという違いがある。

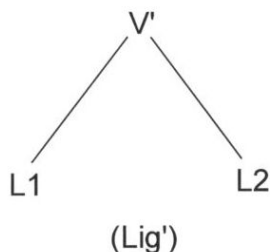
【 0 0 9 1 】

本発明のさらに好ましい形態において、Mは、有機金属プラチナ錯体である。Mが2つの二座配位子を有する有機金属プラチナ錯体である場合、これらは、同一であるかまたは異なり、好ましくは上記の式 (L-1') および (L-3') の配位子から選択される。ここで、上記の好ましい形態はこれらにも適用される。

【 0 0 9 2 】

Mが四座配位子を有する有機金属プラチナ錯体である場合、これは、以下の式 (Lig') によって概略的に表されうる：

【 化 4 0 】



式中、V'は、好ましくはCR₂、NR、O、SおよびBR、より好ましくはCR₂およびNRから選択され、ここでRは上記に記載の意味を有し、かつL1およびL2は、出現毎に同一であるかまたは異なり、それぞれ二座副配位子、好ましくはモノアニオン性二座副配位子である。配位子が2つの二座副配位子を有するため、全体として四座配位子、つまりプラチナに4つの配位サイトを介して配位または結合する配位子である。このケースにおいて、L1およびL2は、好ましくは、式 (L-1)、(L-2) および (L-3) によって上記で示された構造、またはその好ましい構造である。

【 0 0 9 3 】

この式 (Lig') の配位子と形成されたプラチナ錯体Mは、よって、以下の式によって概

10

20

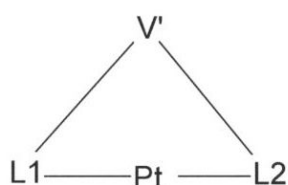
30

40

50

略的に示されうる：

【化 4 1】



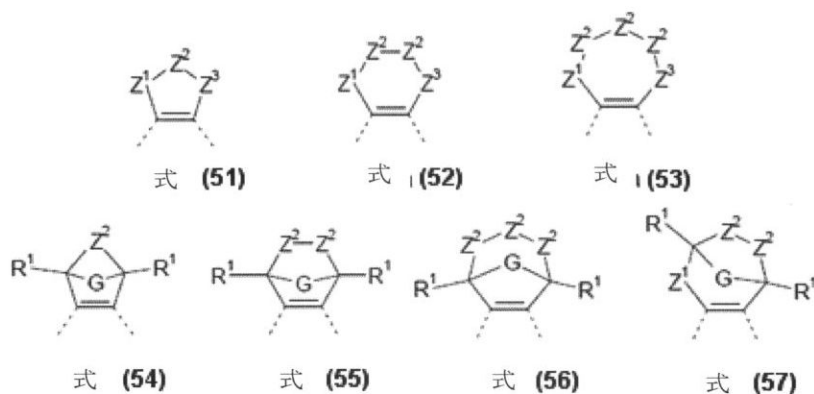
式中、使用される記号は上記に記載の意味を有する。

【 0 0 9 4】

次に、上記した副配位子および配位子上に、また式(5)の構造における2価のアリーレンもしくはヘテロアリーレン基上に、存在することのできる、好ましい置換基について記載する。

【 0 0 9 5】

本発明の好ましい形態において、本発明の金属錯体は、隣接する炭素原子に結合し、かつ、ともに、これ以降に記載する式の1つに従う、脂肪族環を形成する、2つの置換基Rを含有する。この場合、この脂肪族環を形成する、2つの置換基Rは、式(3)もしくは(4)の、または好ましい形態のブリッジ上に、および/または1以上の二座副配位子上に存在していてもよい。2つの置換基Rが一緒になったの環形成により形成される、脂肪族環は、好ましくは、下記式(51)～(57)の1つによって記載される：



式中、R¹およびR²は上記の意味を有し、破線の結合は、配位子中の2つの炭素原子の結合を意味し、かつさらに：

Z¹、Z³は、出現毎に同一であるかまたは異なり、C(R³)₂、O、S、NR³またはC(=O)であり；

Z²は、C(R¹)₂、O、S、NR³またはC(=O)であり；

Gは、1、2もしくは3つの炭素原子を有し、かつ、1以上のR²ラジカルで置換されていてもよいアルキレン基、-CR²=CR²-、または5～14の芳香族環原子を有し、かつ、1以上のR²ラジカルで置換されていてもよい、オルト結合した、アリーレンもしくはヘテロアリーレン基であり；

R³は、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、F、1～10の炭素原子を有する、直鎖の、アルキルもしくはアルコキシ基、3～10の炭素原子を有する、分枝もしくは環状の、アルキルもしくはアルコキシ基（ここで、アルキルもしくはアルコキシ基は、各々の場合において、1以上のR²ラジカルにより置換されていてもよく、またここで、1以上の非隣接のCH₂基は、R²C=CR²、C-C、Si(R²)₂、C=O、NR²、O、S、もしくはCONR²で置き換えられていてもよい）、または5～24の芳香族環原子を有し、かつ、各々の場合において、1以上のR²ラジカルにより置換されていてもよ

い、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系、または5～24の芳香族環原子を有し、かつ、各々の場合において、1以上の R^2 ラジカルにより置換されていてもよい、アリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基であり；同時に、同じ炭素原子に結合した2つの R^3 ラジカルは、ともに、脂肪族もしくは芳香族環系を形成し、このためスピロ系を形成していてもよく；さらに、 R^3 は、隣接するラジカル R もしくは R^1 とともに、脂肪族環系を形成してもよく；

ただし、これらの基中の2つのヘテロ原子が直接互いに結合せず、かつ2つの基 $C=O$ が、直接互いに結合していないことを条件する

【0096】

本発明の好ましい形態において、 R^3 は、Hではない。

10

【0097】

式(51)～(57)の上記の構造および好ましいとして特定されたこれらの構造のさらなる形態において、二重結合が2つの炭素原子間で形式的に表現されている。これは、これらの2つの炭素原子が芳香族もしくはヘテロ芳香族系に組み入れられる際の化学構造を簡素化したものであり、したがって、これらの2つの炭素原子間の結合は形式的には、単結合の結合レベルと二重結合の結合レベルの間である。形式的な二重結合の図示は、したがって、その構造を制限するためのものであると解釈すべきではない；しかし、当業者には、これが芳香族結合であるということは明らかであろう。

【0098】

本発明の構造において隣接するラジカルが脂肪族環系を形成する場合、後者が酸性ベンジルプロトンを持たない場合が好ましい。ベンジルプロトンは、配位子に直接結合している炭素原子に結合するプロトンを意味すると解される。これは、完全に置換されており、結合した水素原子を含有していない、アリールもしくはヘテロアリール基に直接結合する脂肪族環系の炭素原子により達成される。したがって、式(50)～(52)における酸性ベンジルプロトンの不存在は、 Z^1 および Z^3 が $C(R^3)_2$ (R^3 は水素ではないと定義される)である場合、 Z^1 および Z^3 により達成される。これは、さらに、二環式もしくは多環式構造における橋頭である、アリールもしくはヘテロアリール基に直接結合する脂肪族環系の炭素原子により達成される。橋頭の炭素原子に結合したプロトンは、二環式もしくは多環式の立体的構造のために、二環式もしくは多環式構造内で結合されていない炭素原子上のベンジルプロトンよりも極めて弱い酸性であり、そして、本発明の意味において、非酸性プロトンとみなされる。したがって、式(53)～(56)における酸性のベンジルプロトンの不存在は、この二環式構造であることにより達成され、その結果として、二環式構造の対応するアニオンがメソメリー的に安定化していないので、 R^1 は、それがHであるとき、ベンジルプロトンよりも非常に弱い酸性である。式(53)～(56)における R^1 がHである場合、これは、したがって、本発明の意味において、非酸性プロトンである。

20

30

【0099】

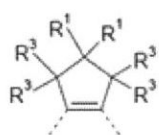
式(51)～(57)の構造の好ましい形態において、 Z^1 、 Z^2 および Z^3 の最大で1つは、ヘテロ原子、特に、Oもしくは NR^3 であり、かつ、その他の基は、 $C(R^3)_2$ もしくは $C(R^1)_2$ であるか、または、 Z^1 および Z^3 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、Oもしくは NR^3 であり、かつ、 Z^2 は、 $C(R^1)_2$ である。本発明の特に好ましい形態において、 Z^1 および Z^3 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、 $C(R^3)_2$ であり、かつ、 Z^2 は、 $C(R^1)_2$ 、さらに好ましくは、 $C(R^3)_2$ もしくは CH_2 である。

40

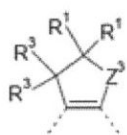
【0100】

式(51)の好ましい形態は、したがって、式(51-A)、(51-B)、(51-C)および(51-D)の構造であり、そして、式(51-A)の特に好ましい形態は、式(51-E)および(51-F)の構造である：

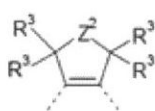
【化 4 3】



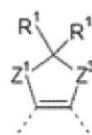
式 (51-A)



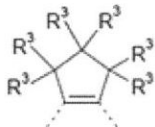
式 (51-B)



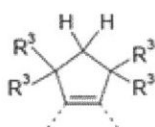
式 (51-C)



式 (51-D)



式 (51-E)



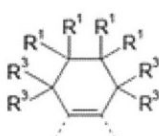
式 (51-F)

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

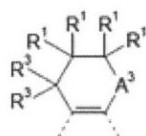
【0101】

式 (52) の好ましい形態は、以下の式 (52-A) ~ (52-F) の構造である：

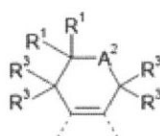
【化 4 4】



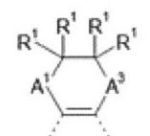
式 (52-A)



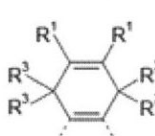
式 (52-B)



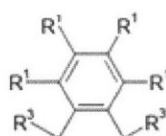
式 (52-C)



式 (52-D)



式 (52-E)



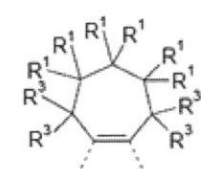
式 (52-F)

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

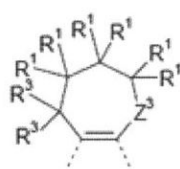
【0102】

式 (53) の好ましい形態は、以下の式 (53-A) ~ (53-E) の構造である：

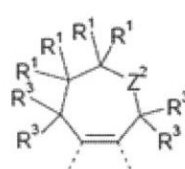
【化 4 5】



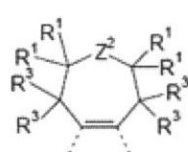
式 (53-A)



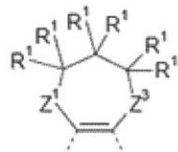
式 (53-B)



式 (53-C)



式 (53-D)



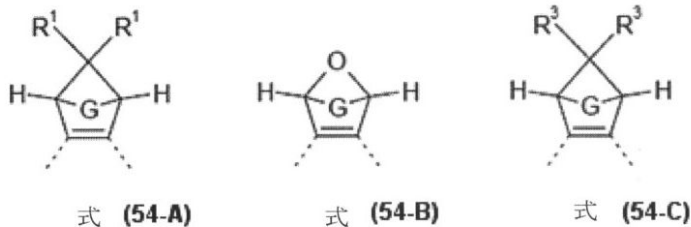
式 (53-E)

式中、 R^1 および R^3 は、上記に記載の意味を有し、かつ Z^1 、 Z^2 および Z^3 は、出現

毎に同一であるかまたは異なり、Oまたは NR^3 である。

【0103】

式(54)の構造の好ましい形態では、橋頭に結合したラジカル R^1 は、H、D、Fまたは CH_3 である。さらに好ましくは、 Z^2 は、 $\text{C}(\text{R}^1)_2$ もしくはOであり、より好ましくは、 $\text{C}(\text{R}^3)_2$ である。式(54)の好ましい形態は、したがって、式(54-A)および(54-B)の構造であり、そして、式(54-A)の特に好ましい形態は、式(54-C)の構造である：



10

式中、使用される記号は上記に記載の意味を有する。

【0104】

式(55)、(56)および(57)の構造の好ましい形態において、橋頭に結合したラジカル R^1 は、H、D、Fまたは CH_3 である。さらに好ましくは、 Z^2 は、 $\text{C}(\text{R}^1)_2$ である。式(55)、(56)および(57)の好ましい形態は、したがって、式(55-A)、(56-A)および(57-A)の構造である：

20

【化47】



30

式中、使用される記号は上記に記載の意味を有する。

【0105】

さらに好ましくは、式(54)、(54-A)、(54-B)、(54-C)、(55)、(55-A)、(56)、(56-A)、(57)および(57-A)中のG基は、1以上の R^2 ラジカルで置換されていてもよい、1,2-エチレン基(ここで、 R^2 は好ましくは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、もしくは1~4の炭素原子を有するアルキル基である)、または、6~10の炭素原子を有し、かつ、1以上のラジカル R^2 で置換されていてもよいが、好ましくは非置換である、オルトアリーレン基、特に、1以上のラジカル R^2 で置換されていてもよいが、好ましくは非置換である、オルトアリーレン基である。

40

【0106】

本発明のさらに好ましい形態では、式(51)~(57)の基および好ましい形態における R^3 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、F、1~10の炭素原子を有する直鎖のアルキル基、または3~20の炭素原子を有する、分枝もしくは環状の、アルキル基(ここで、1以上の非隣接の CH_2 基は、各々の場合において、 $\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2$ で置き換えられていてもよく、そして1以上の水素原子はDもしくはFで置き換えられていてもよい)、または5~14の芳香族環原子を有し、かつ、各々の場合において、1以上のラジカル R^2 により置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；同時に、同じ炭素原子に結合した2つのラジカル R^3 は、一緒になって、脂肪族もしくは芳香族環系を形成し、このためスピロ系を形成していてもよく；さらに、 R^3 は、隣接するラジカル

50

R もしくは R¹ とともに、脂肪族環系を形成してもよい。

【0107】

本発明の特に好ましい形態では、式(51)～(57)の基および好ましい形態における R³ は、出現毎に同一であるかまたは異なり、F、1～3の炭素原子を有する直鎖のアルキル基、特にメチル、または5～12の芳香族環原子を有し、かつ、各々の場合において、1以上のラジカル R² により置換されていてもよいが、好ましくは非置換である、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；同時に、同じ炭素原子に結合した2つのラジカル R³ は、ともに、脂肪族もしくは芳香族環系を形成し、このためスピロ系を形成していてもよく；さらに、R³ は、隣接するラジカル R もしくは R¹ とともに、脂肪族環系を形成してもよい。

10

【0108】

式(51)の基の特に好適な例は、以下の基である：

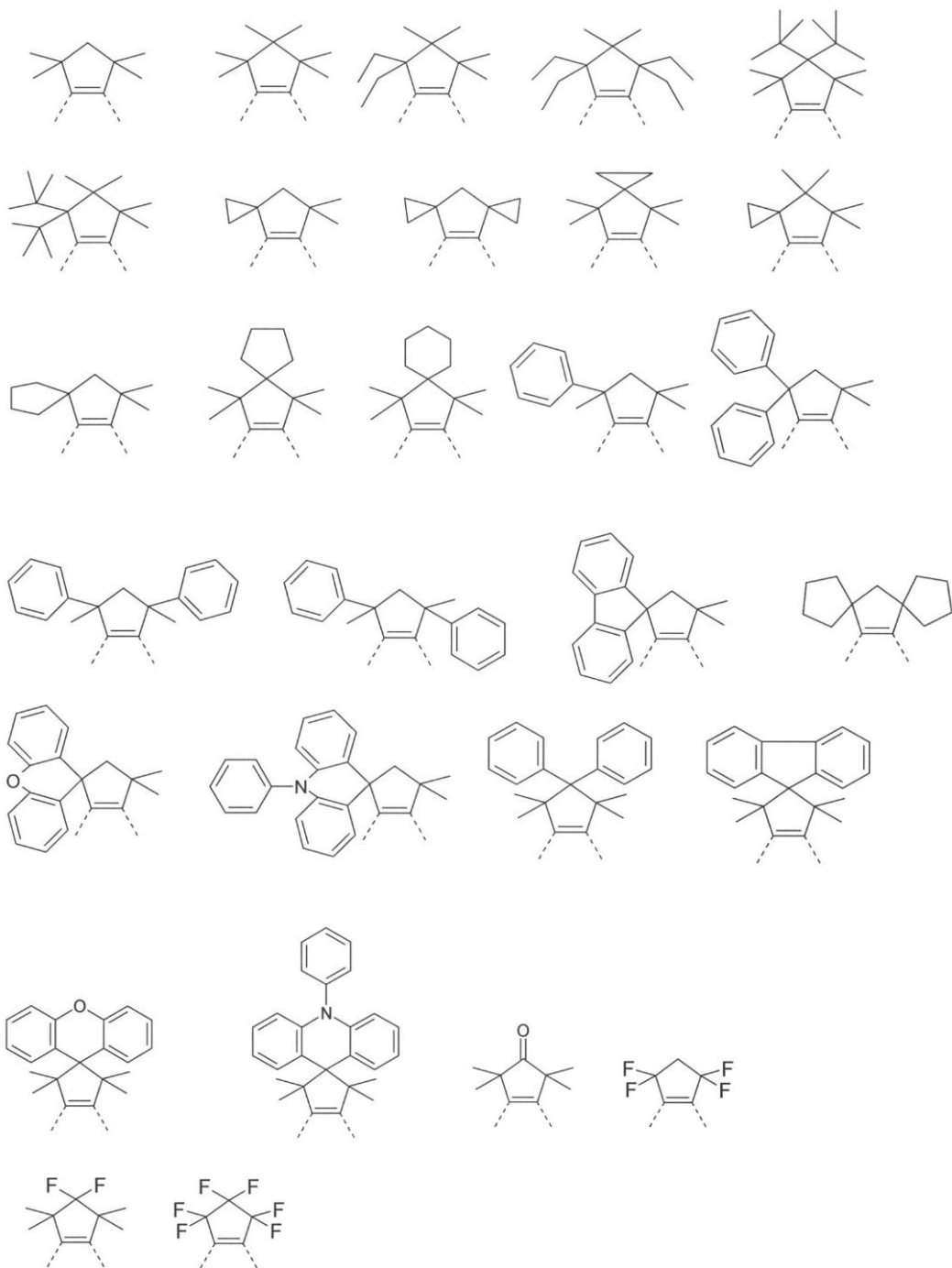
20

30

40

50

【化 4 8 - 1】



10

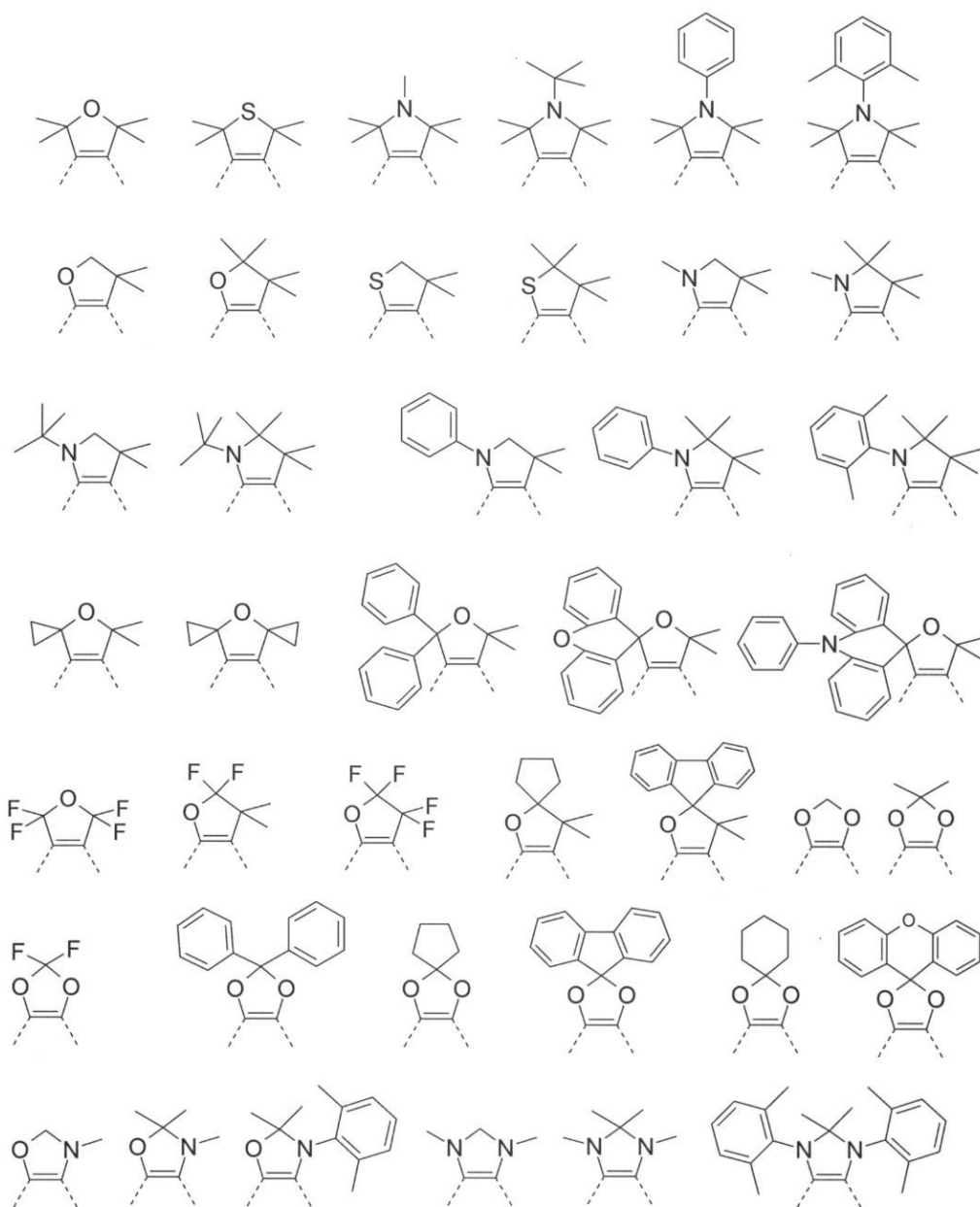
20

30

40

50

【化 4 8 - 2】



10

20

30

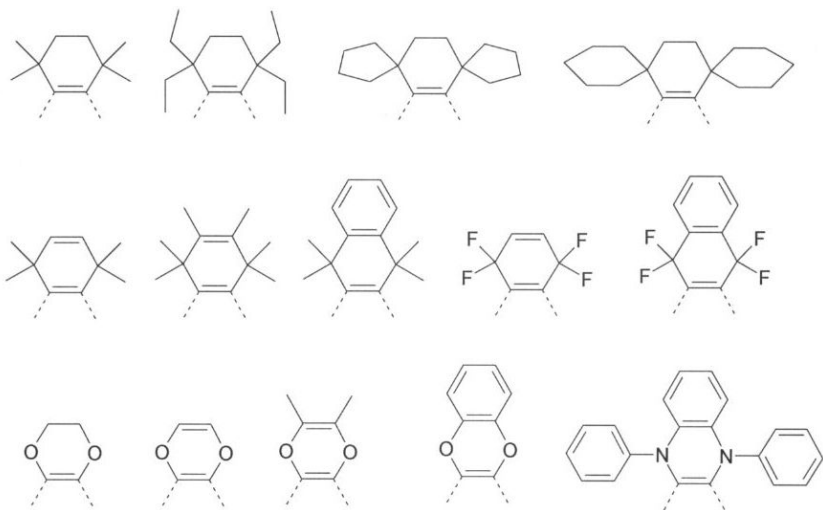
【 0 1 0 9】

式 (5 2) の基の特に好適な例は、以下の基である：

40

50

【化 4 9】

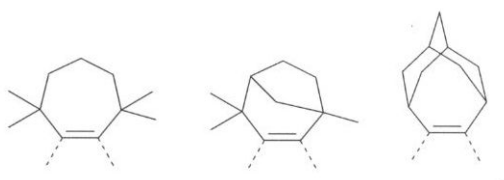


10

【 0 1 1 0】

式 (5 3)、(5 6)、および (5 7) の基の特に好適な例は、以下の基である：

【化 5 0】

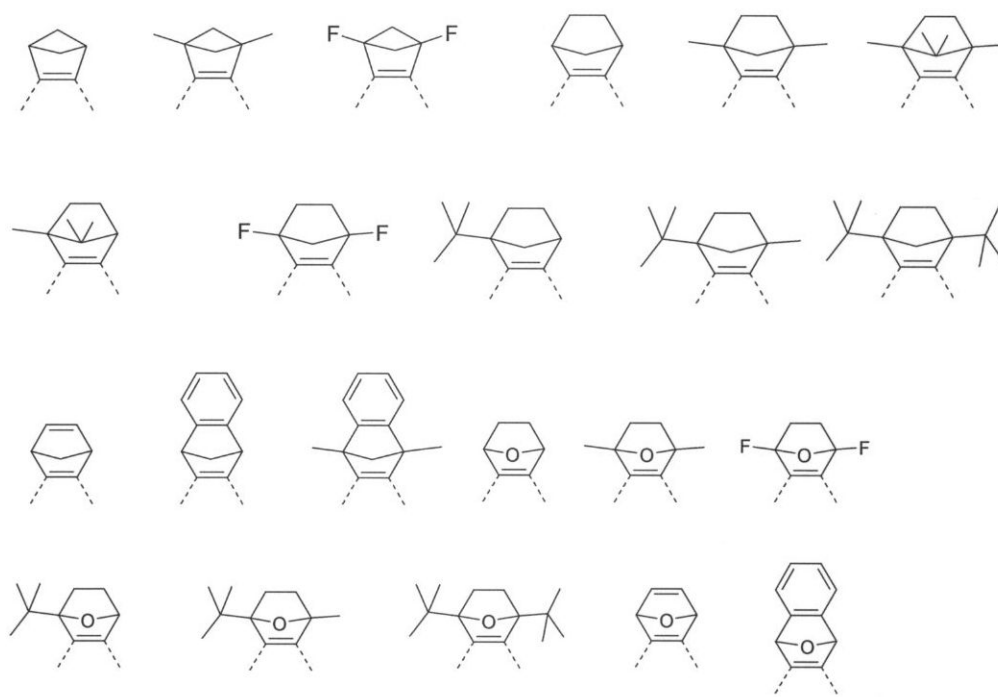


20

【 0 1 1 1】

式 (5 4) の基の特に好適な例は、以下の基である：

【化 5 1】



30

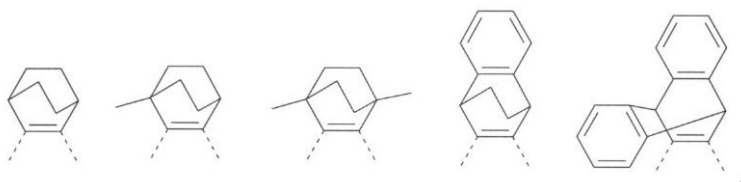
40

【 0 1 1 2】

式 (5 5) の基の特に好適な例は、以下の基である：

50

【化 5 2】



【 0 1 1 3 】

R ラジカルが、二座副配位子もしくは配位子内で、または式 (3) もしくは (4) または好ましい形態内で、式 (5) の、2 価のアリーレンもしくはヘテロアリーレン基に結合されている場合、これらの R ラジカルは、出現毎に同一であるかまたは異なり、好ましくは、H、D、F、Br、I、 $N(R^1)_2$ 、CN、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(OR^1)_2$ 、 $C(=O)R^1$ 、1 ~ 10 の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基、または 2 ~ 10 の炭素原子を有するアルケニル基、または 3 ~ 10 の炭素原子を有する、分枝もしくは環状の、アルキル基 (ここで、アルキルもしくはアルケニル基は、各々の場合において、1 以上のラジカル R^1 により置換されていてもよい)、または 5 ~ 30 の芳香族環原子を有し、かつ、各々の場合において、1 以上のラジカル R^1 により置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系からなる群から選択され；同時に、2 つのラジカル R がともに、または R が R^1 とともに、単環式もしくは多環式の、脂肪族もしくは芳香族環系を形成してもよい。より好ましくは、これらのラジカル R は、出現毎に同一であるかまたは異なり、好ましくは、H、D、F、 $N(R^1)_2$ 、1 ~ 6 の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基、または 3 ~ 10 の炭素原子を有する、分枝状もしくは環状の、アルキル基 (ここで、1 以上の水素原子は、D もしくは F により置き換えられてもよい)、または 5 ~ 24、好ましくは 6 ~ 24、より好ましくは 6 ~ 13 の芳香族環原子を有し、かつ、各々の場合において、ラジカル R^1 により置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系からなる群から選択され；同時に、2 つの隣接するラジカル R がともに、または R が R^1 とともに、単環式もしくは多環式の、脂肪族もしくは芳香族環系を形成してもよい。

【 0 1 1 4 】

好ましい、R に結合される R^1 ラジカルは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、D、F、 $N(R^2)_2$ 、CN、1 ~ 10 の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基、または 2 ~ 10 の炭素原子を有するアルケニル基、または 3 ~ 10 の炭素原子を有する、分枝もしくは環状の、アルキル基 (ここで、アルキル基は、各々の場合において、1 以上のラジカル R^2 により置換されていてもよい)、または 5 ~ 24 の芳香族環原子を有し、かつ、各々の場合において、1 以上の R^2 ラジカルにより置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；同時に、2 以上の R^1 ラジカルはともに、単環式もしくは多環式の、脂肪族環系を形成してもよい。特に好ましい、R に結合される R^1 ラジカルは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、F、CN、1 ~ 5 の炭素原子を有する、直鎖のアルキル基、または 3 ~ 5 の炭素原子を有する、分枝もしくは環状の、アルキル基 (これらの各々は、1 以上のラジカル R^2 により置換されていてもよい)、または 5 ~ 13、好ましくは 6 ~ 13 の芳香族環原子を有し、かつ、各々の場合において、1 以上の R^2 ラジカルにより置換されていてもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系であり；同時に、2 以上の隣接する R^1 ラジカルがともに、単環式もしくは多環式の、脂肪族環系を形成してもよい。

【 0 1 1 5 】

好ましい R^2 ラジカルは、出現毎に同一であるかまたは異なり、H、F、または 1 ~ 5 の炭素原子を有する脂肪族炭化水素ラジカル、または 6 ~ 12 の炭素原子を有する芳香族炭化水素ラジカルであり；同時に、2 以上の置換基 R^2 がまた、ともに、単環式もしくは多環式の、脂肪族環系を形成してもよい。

【 0 1 1 6 】

$q = 0$ の場合に置換基 - [[Ar] p - B] m - R^B である、本発明の好ましい形態の -

$[Ar]_p - B - [Ar]_q]_m - R^B$ 置換基は、以降に記載される。

【0117】

上記のように、Arは、6～30の芳香族環原子を有し、かつ1以上のRラジカルによって置換されていてもよい、直線に結合された、アリーレンまたはヘテロアリール基である。

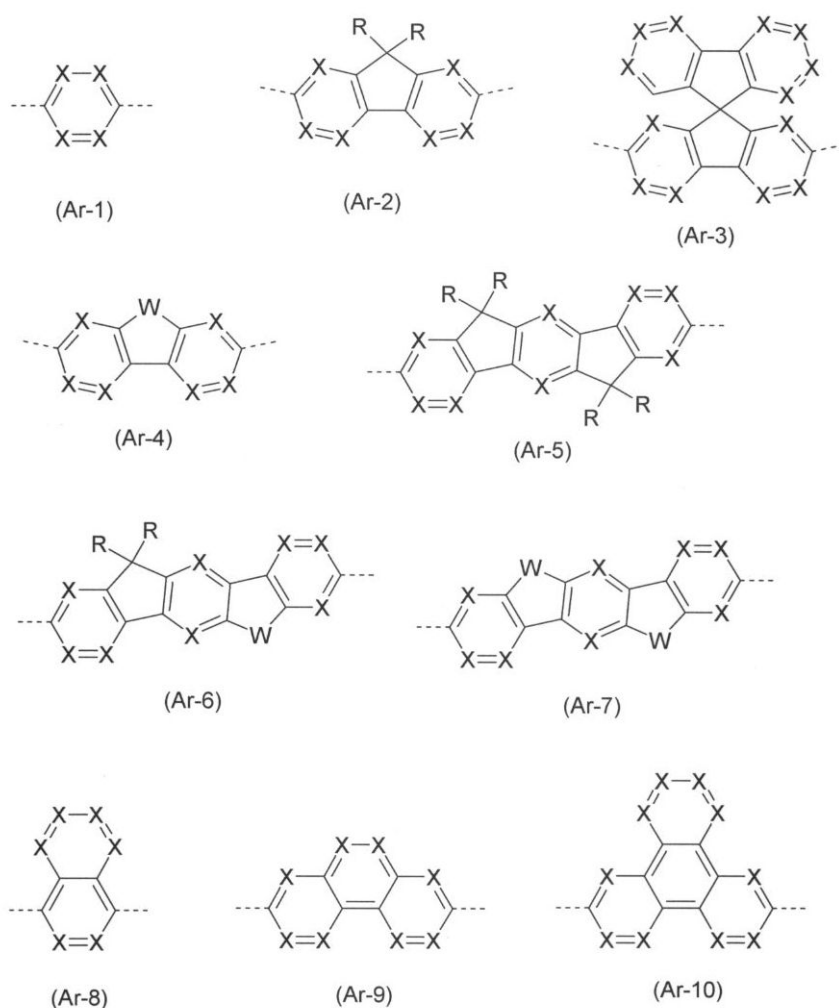
【0118】

本発明の意味において、直線に結合された、アリーレンまたはヘテロアリール基は、パラ結合された6員のアリーレンまたはヘテロアリーレン基を意味するものと解される。これは、さらなる基がこの基に縮合される場合、例えば、1,4-結合されたナフタレン、の場合も同様に当てはまる。これは、形式的な意味でAr基が、複数の6員のアリーレンまたはヘテロアリーレン基を含む場合、例えば、2,7-結合されたフルオレン、対応する結合されたインデノフルオレン、または2,7-結合されたカルバゾール、の場合も同様に当てはまる。

【0119】

本発明の好ましい形態において、Arは、出現ごとに同一であるかまたは異なり、以下の式(Ar-1)～(Ar-10)の基から選択される：

【化53】



式中、点線の結合はこの基への結合を示し、かつ使用される記号は上記に記載の意味を有する。好ましくは、Ar基あたり最大2つの記号XがNであり、かつその他の記号XがCRである。最も好ましくは、全ての記号XがCRであり、それゆえ、Ar基は、より好ましくは以下の式(Ar-1a)～(Ar-10a)から選択される。

10

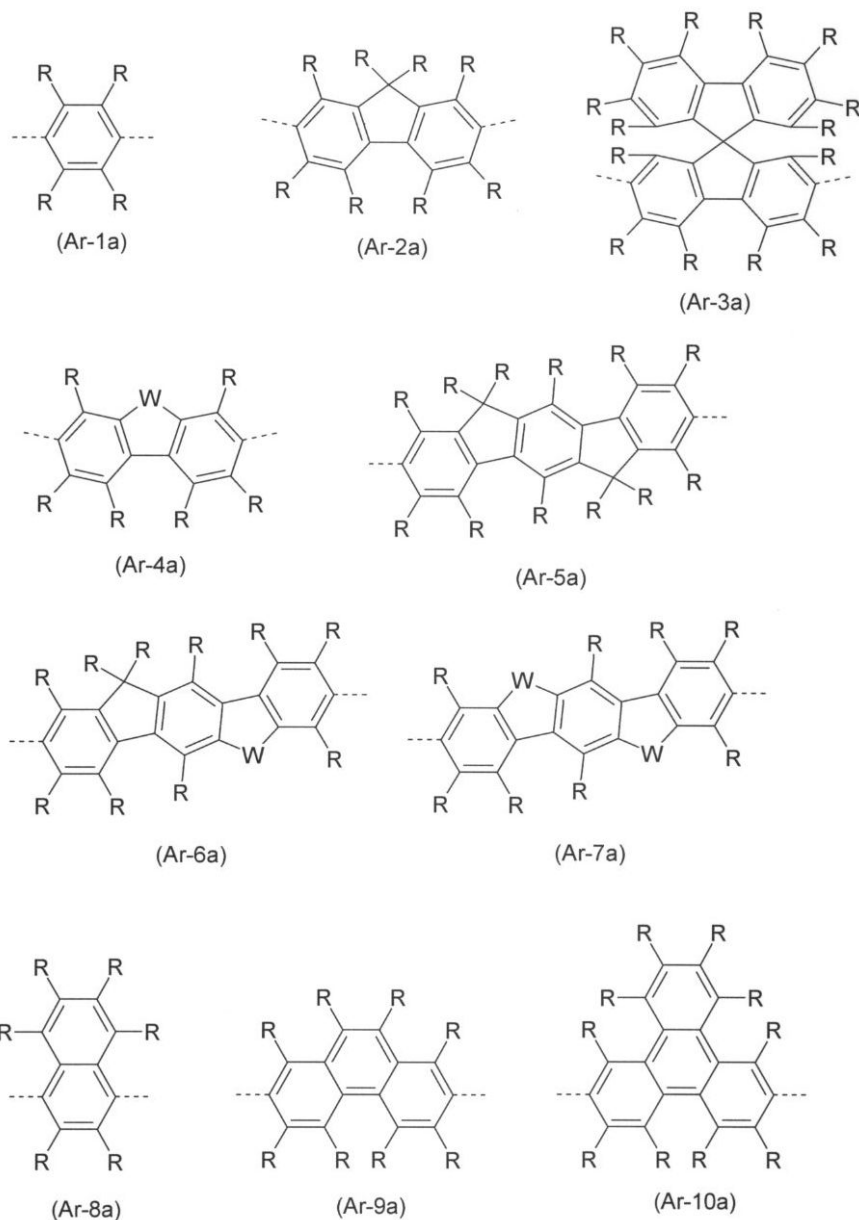
20

30

40

50

【化 5 4】



式中、使用される記号は上記に記載の意味を有する。

【 0 1 2 0】

上記のように、B 基は、式 (2) の二環またはオリゴ環基である。本発明の好ましい形態において、Y 1、Y 2 および Y 3 は、出現毎に同一であるかまたは異なり、好ましくは同一であり、かつ C R 2、C R 2 - C R 2、C R 2 - C R 2 - C R 2、C R 2 - C R 2 - C R 2 - C R 2、またはオルト結合されたフェニレン基（これは、1 以上の R ラジカルによって置換されていてもよい）であり；Y 1、Y 2 および / または Y 3 は、ここで、単結合によって互いに、または R ラジカルを介して、結合されて、オリゴ環を形成していてもよい。

【 0 1 2 1】

より好ましくは、Y 1、Y 2 および Y 3 基は、同一であり、C H 2、C H 2 - C H 2、C H 2 - C H 2 - C H 2、C H 2 - C H 2 - C H 2 - C H 2、または非置換のオルトフェニレン基である。

【 0 1 2 2】

適切で特に好ましい式 (2) の基の例は、以下の (B - 1) ~ (B - 6) の構造である：

10

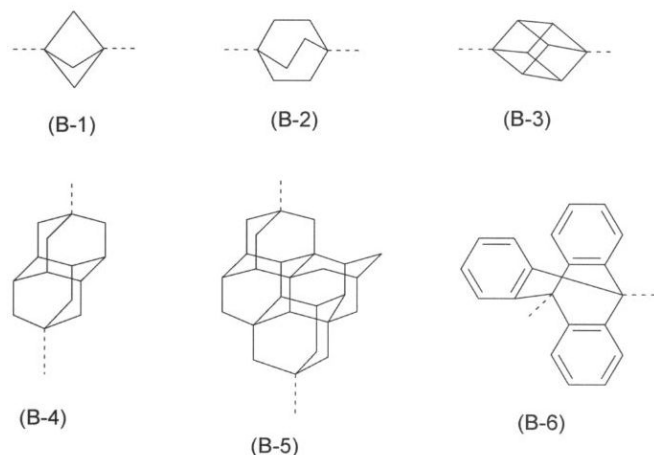
20

30

40

50

【化 5 5】



式中、それぞれのケースにおいて、点線の結合は、この基の結合を示す。

【0123】

本発明の好ましい形態において、置換基 R^B は、H、M、1～10の炭素原子を有する、直鎖の、アルキル基または3～10の炭素原子を有する、分岐もしくは環状のアルキル基（ここで、アルキル基は、それぞれのケースにおいて1以上の R^1 ラジカルによって置換されているもよいが、好ましくは非置換である）、または6～24の芳香族環原子を有し、それぞれのケースにおいて1以上の R^1 ラジカルによって置換されているもよい、芳香族もしくはヘテロ芳香族環系から選択される。より好ましくは、置換基 R^B は、M、1～6の炭素原子を有する、直鎖の、アルキル基または3～6の炭素原子を有する、分岐もしくは環状の、アルキル基、または6～12の芳香族環原子を有し、1以上の R^1 ラジカルによって置換されているもよいが、このましくは非置換である、芳香族環系から選択される。 R^B がMである場合、本発明の化合物中の他のM基で上記で記載されたものと同様に好適なものが適用できる。

【0124】

本発明の化合物は、キラル構造である。錯体および配位子の正確な構造によれば、ジアステレオマーの、および鏡像異性体の複数の対の形成が可能である。本発明の錯体は、異なるジアステレオマーもしくは対応するラセミ体の混合物と、個々の分離された、ジアステレオマーもしくは鏡像異性体との両方を含む。

【0125】

単核錯体合成単位が、本発明の多核錯体を形成するために用いられる場合、これらは通常、および異性体のラセミ体の形で用いられる。これは、本発明の多核化合物中にジアステレオマー混合物を、例えば、二核化合物に対して、および（メソ）-、体をもたらす。特に断らない限り、これらは、変換されるか、または、ジアステレオマー混合物としてさらに使用される。また、クロマトグラフィー法、または分別晶析によってこれらを分離することができる。

【0126】

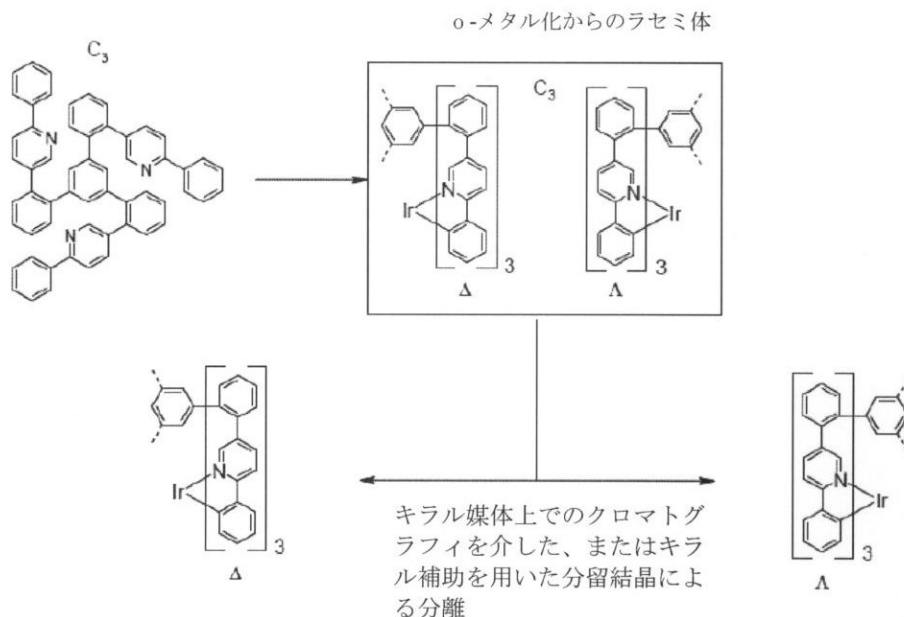
単核錯体合成単位の、鏡像異性的に純粋な および 異性体が、本発明の多核錯体を形成するために用いられる場合、例えば、二核錯体に対して、または、または（メソ）-、体を選択的に製造することができる。同じことがまた、本発明の三核およびそれ以上の多核の錯体に対して適用される。

【0127】

そのために必要とされる単核錯体合成単位の、または 異性体は、以下のように得ることができる。 C_3 -もしくは C_3v -対称性の配位子が単核錯体合成単位の合成に使用される場合、通常得られるものは、 C_3 -対称性の錯体のラセミ混合物、すなわち、鏡像異性体と 鏡像異性体のラセミ混合物である。これらは、通常の方法（キラル材料/カラムを用いたクロマトグラフィー、または結晶化による光学分割）により分離することがで

きる。これは、3つのフェニルピリジン副配位子を持つ C_3 - 対称性の配位子の例を用いて、下記のスキームに示され、そして同様にその他の C_3 - もしくは C_{3v} - 対称性の配位子の全てにも適用される。

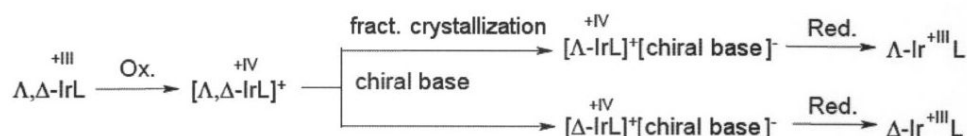
【化56】



【0128】

対のジアステレオマー塩の分別晶析による光学分割は、通常の方法により行うことができる。この目的のための1つのオプションは、次に概略的に示すように、非荷電の $Ir(III)$ 錯体を（例えば、過酸化水素もしくは H_2O_2 で、または電気化学的手段により）酸化し、このようにして製造されたカチオン性 $Ir(IV)$ 錯体に、鏡像異性的に純粋なモノアニオン性塩基（キラル塩基）を加え、このようにして製造されたジアステレオマー塩を分別晶析によって分離し、次いで、還元剤（例えば、亜鉛、ヒドラジン水和物、アスコルビン酸等）を用いてそれらを還元して、鏡像異性的に純粋な非荷電の錯体を得る：

【化57】



【0129】

さらに、鏡像異性的に純粋な、もしくは鏡像異性的に富化させる合成は、キラル媒体（例えば、R - もしくは S - 1,1'-ビナフトール）中での錯体化によって可能である。

【0130】

同様の手法はまた、 C_5 - 対称性配位子の錯体についても行なうことができる。

【0131】

C_1 - 対称性配位子は錯体化に使用され、通常得られるのは、通常の方法（クロマトグラフィ、結晶化）により分離することができる錯体のジアステレオマー混合物である。

【0132】

鏡像異性的に純粋な C_3 - 対称性の錯体はまた、次のスキームに示すように、選択的に合成することができる。このためには、鏡像異性的に純粋な C_3 - 対称性の配位子を製造し、そして錯体化し、得られたジアステレオマー混合物を分け、次いで、キラル基を分離する。

10

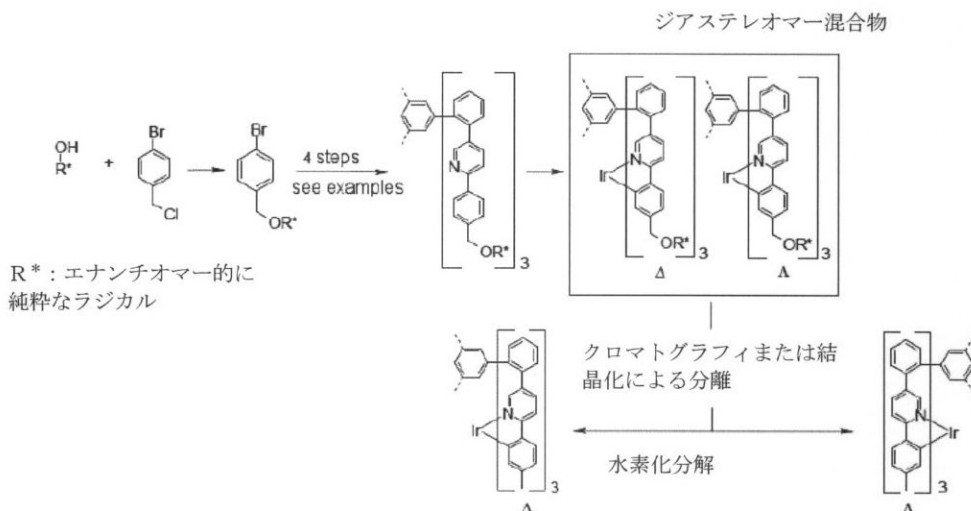
20

30

40

50

【化 5 8】



10

【 0 1 3 3】

このようにして得られた、単核錯体合成単位の または 異性体は、最終的に官能化され、例えば、ハロゲン化され、またはホウ素化され、そしてその後のカップリング反応、例えば鈴木カップリングにより結合され、本発明の多核錯体を得る。

20

【 0 1 3 4】

上記の好ましい形態は、所望により互いに組み合わせることができる。本発明の特に好ましい形態では、上記の好ましい形態が同時に適用される。

【 0 1 3 5】

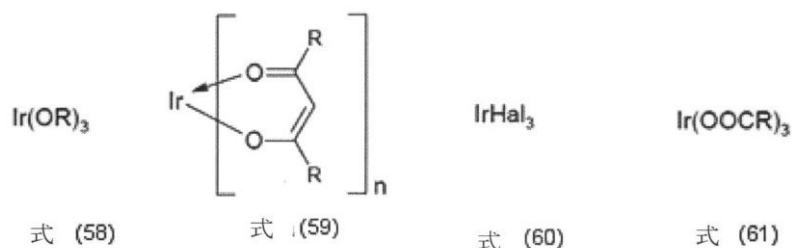
本発明の錯体は、特に 2 つの経路で製造することができる。第一に、二巻または多環単位 B を含む配位子 (2、4、6、8、10、または 12 座) を製造し、金属または金属フラグメントに配位させることができる。一般的には、このために、イリジウムまたはプラチナ塩を対応する遊離配位子と反応させる。

【 0 1 3 6】

したがって、本発明はさらに、対応する遊離の配位子と、式 (58) の金属アルコキシドとの、式 (59) の金属ケトケトナートとの、式 (60) の金属ハライドとの、または式 (61) の金属カルボン酸塩との反応により、本発明のイリジウム錯体を製造する方法を提供する：

30

【化 5 9】



40

式中、R は上記された意味を有し、Hal は F、Cl、Br もしくは I であり、およびイリジウム反応物は、対応する水和物の形をとることができる。ここで、R は、好ましくは、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基である

【 0 1 3 7】

同様に、アルコキシドおよび / またはハライドおよび / またはヒドロキシルと、ケトケトナートラジカルとの両方を備えたイリジウム化合物を使用することができる。これらの化合物はまた、荷電されていてもよい。反応物として特に好適な、対応するイリジウム化合物は、WO 2004 / 085449 に開示されている。特に好適なのは、[IrCl₂(

50

$a c a c)_2]^-$ 、例えば、 $Na [IrCl_2 (a c a c)_2]$ 、配位子としてのアセチルアセトナート誘導体との金属錯体、例えば、 $Ir (a c a c)_3$ 、またはトリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルヘプタン - 3 , 5 - ジオナート) イリジウム、および $IrCl_3 \cdot x H_2O$ (ここで、 x は通常、2 ~ 4 の数である) である。

【 0 1 3 8 】

錯体の合成は、好ましくは、WO 2 0 0 2 / 0 6 0 9 1 0 および WO 2 0 0 4 / 0 8 5 4 4 9 に記載されるように行なわれる。この場合、合成はまた、例えば、熱的もしくは光化学的手段および / またはマイクロ波照射によって活性化することができる。さらに、合成はまた、オートクレーブ中にて、高圧および / または高温で行うことができる。

【 0 1 3 9 】

前記反応は、 σ - メタル化される、対応の配位子の溶融物中で、溶媒もしくは溶融助剤を加えることなく行うことができる。必要に応じて、溶媒もしくは溶融助剤を加えることができる。適当な溶媒は、プロトン性もしくは非プロトン性溶媒であり、例えば、脂肪族および / または芳香族アルコール類 (メタノール、エタノール、イソプロパノール、 t - ブタノール等)、オリゴ - およびポリアルコール類 (エチレングリコール、プロパン - 1 , 2 - ジオール、グリセロール等)、アルコールエーテル類 (エトキシエタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等)、エーテル類 (ジ - およびトリエチレングリコールジメチルエーテル、ジフェニルエーテル等)、芳香族類、ヘテロ芳香族および / または脂肪族炭化水素類 (トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、ピリジン、ルチジン、キノリン、イソキノリン、トリデカン、ヘキサデカン等)、アミド類 (DMF、DMAC 等)、ラクタム類 (NMP)、スルホキンド類 (DMSO)、またはスルホン類 (ジメチルスルホン、スルホラン等) である。適当な溶融助剤は、室温で固体であるが、反応混合物を加熱したときに溶融し、さらに反応物を溶解させて均質な溶融を形成するような化合物である。特に好適なのは、ピフェニル、 m - テルフェニル、トリフェニル、 R - もしくは S - ビナフトールまたは対応するラセミ体、1 , 2 - 、1 , 3 - もしくは1 , 4 - ビスフェノキシベンゼン、トリフェニルホスフィンオキシド、1 8 - クラウン - 6、フェノール、1 - ナフトール、ヒドロキノン等である。特に好ましいのは、ここではヒドロキノンを使用することである。

【 0 1 4 0 】

代替として、ハロゲンまたはボロン酸またはボロン酸エステル基で官能化された、1 以上の金属錯体が、適切に官能化された $[[Ar]_p - B] - R^B$ と、または官能化された Ar および B 単位の混合物と、カップリング反応、好ましくは、鈴木カップリングで、反応させて本発明の化合物を得ることができる。このさらなる詳細は実施例から推察できる。

【 0 1 4 1 】

これらの方法によって、必要に応じて、精製、例えば、再結晶もしくは昇華を伴い、式 (1) の本発明の化合物を、高純度で、好ましくは 9 9 % (1H - NMR および / または HPLC による測定で) より高い純度で得ることができる。

【 0 1 4 2 】

本発明の金属錯体はまた、適切な置換により、例えば、比較的長いアルキル基 (約 4 ~ 20 の炭素原子)、特に分枝アルキル基、または場合により置換されているアリール基、例えば、キシリル、メシチル、または分枝の、テルフェニルもしくはクウォーターフェニル基により、可溶性を付与することもできる。金属錯体の溶解性に関する明確な改善をもたらすもう 1 つの特別な方法は、例えば、これまでに開示した式 (5 1) ~ (5 7) により示されるような縮合した脂肪族基を使用することである。このような化合物は、溶液から錯体を処理できるように、室温において十分な濃度で一般的な溶剤、例えば、トルエンもしくはキシレンに可溶性である。これらの可溶性化合物は、溶液からの処理、例えば、印刷法による処理に特に好適である。

【 0 1 4 3 】

本発明の化合物はポリマーと混合してもよい。同様に、これらの化合物をポリマーに共有結合により組み込むこともできる。これは特に、臭素、ヨウ素、塩素、ボロン酸もしくは

10

20

30

40

50

ボロン酸エステルのような反応性離脱基、またはオレフィンもしくはオキセタンのような反応性重合性基によって置換された化合物の場合に可能である。これらは、対応するオリゴマー、デンドリマーまたはポリマーの製造のためのモノマーとして利用してもよい。オリゴマー化またはポリマー化は、ハロゲン官能性もしくはボロン酸官能性により、または重合可能な基により、達成されることが好ましい。本発明の好ましい形態において、本発明の化合物は、オリゴマー、デンドリマー、またはポリマーに使用され、それらの末端基として使用される。

【0144】

それゆえ、本発明はさらに、1以上の上述の本発明による化合物を含む、オリゴマー、ポリマーもしくはデンドリマーに関するものであり、ここで、本発明による化合物から、ポリマー、オリゴマーもしくはデンドリマーに、1以上の結合が存在するものである。本発明による化合物の結合により、それらはオリゴマーもしくはポリマーの側鎖を形成するか、または主鎖に結合されるか、または末端基を構成する。ポリマー、オリゴマーもしくはデンドリマーは共役化されていても、部分的に共役化されていても、共役化されてなくてもよい。オリゴマーまたはポリマーは、直鎖状、分岐状、または樹枝状であってもよい。オリゴマー、デンドリマーおよびポリマーにける本発明の化合物の繰り返し単位のために、同様の好ましいことが上述のように適用される。

【0145】

液相から本発明の金属錯体を、例えば、スピンコーティングもしくは印刷法によって、処理するためには、本発明の金属錯体の配合物が必要とされる。これらの配合物は、例えば、溶液、分散液またはエマルジョンであってもよい。この目的のために、2以上の溶媒の混合物を使用することが好ましい。適当で好ましい溶媒は、例えば、トルエン、アニソール、*o*-、*m*-もしくは*p*-キシレン、安息香酸メチル、メシチレン、テトラリン、ペラトロール、THF、メチル-THF、THP、クロロベンゼン、ジオキサン、フェノキシトルエン、特に3-フェノキシトルエン、(-)-フェンコン、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン、1-メチルナフタレン、2-メチルベンゾチアゾール、2-フェノキシエタノール、2-ピロリジノン、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、3,4-ジメチルアニソール、3,5-ジメチルアニソール、アセトフェノン、-テルピネオール、ベンゾチアゾール、安息香酸ブチル、クメン、シクロヘキサノール、シクロヘキサン、シクロヘキシルベンゼン、デカリン、ドデシルベンゼン、安息香酸エチル、インダン、NMP、*p*-シメン、フェネトール、1,4-ジイソプロピルベンゼン、ジベンジルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、2-イソプロピルナフタレン、ペンチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、ヘプチルベンゼン、オクチルベンゼン、1,1-ビス(3,4-ジメチルフェニル)エタン、ヘキサメチルインダン、2-メチルピフェニル、3-メチルピフェニル、1-メチルナフタレン、1-エチルナフタレン、オクタン酸エチル、セバシン酸ジエチル、オクタン酸オクチル、ヘプチルベンゼン、イソ吉草酸メンチル、ヘキサン酸シクロヘキシル、またはこれらの溶媒の混合物である。

【0146】

それゆえ、本発明はさらに、少なくとも1つの、本発明の化合物および少なくとも1つの、さらなる化合物を含んでなる配合物を提供する。このさらなる化合物は、例えば、溶媒、特に上記の溶媒の1つか、またはこれらの溶媒の混合物であってもよい。あるいは、このさらなる化合物は、電子素子に同様に使用される、さらなる、有機もしくは無機化合物、例えば、マトリックス材料であってもよい。このさらなる化合物は、また、ポリマーであってもよい。

【0147】

上記の本発明の金属錯体もしくは上記の好ましい形態は、電子素子または光触媒における

10

20

30

40

50

、活性成分として、または酸素増感剤として使用することができる。本発明は、したがって、さらに、本発明の化合物の電子素子中での、または酸素増感剤もしくは光触媒としての使用を提供する。本発明は、さらになお、本発明の化合物を少なくとも1つ含んでなる電子素子を提供する。

【0148】

電子素子は、アノード、カソードおよび少なくとも1つの層を含んでなり、この層が、少なくとも1つの、有機もしくは有機金属化合物を含んでなる、任意の素子を意味するものと解される。したがって、本発明の電子素子は、アノード、カソード、および本発明の金属錯体の少なくとも1つを含んでなる、少なくとも1つの層を含んでなる。好ましい電子素子は、有機エレクトロルミネッセンス素子(OLED、PLED)、有機集積回路(OTIC)、有機電界効果トランジスタ(OFET)、有機薄膜トランジスタ(OTFT)、有機発光トランジスタ(OLET)、有機太陽電池(OSC)(後者は、純粹に有機の太陽電池と色素増感型太陽電池の両方を意味するものと解される)、有機光検出器、有機光受容器、有機電場消光素子(OFQD)、発光電気化学電池(LEC)、酸素センサー、および有機レーザーダイオード(O-laser)からなる群から選択され、少なくとも1つの層に、少なくとも1つの、本発明の金属錯体を含んでなる。特に好ましいのは、有機エレクトロルミネッセンス素子である。活性成分は、一般に、アノードとカソードの間に導入される、有機もしくは無機材料であり、例えば、電荷注入、電荷輸送もしくは電荷ブロック材料であるが、特に発光材料およびマトリックス材料である。本発明の化合物は、有機エレクトロルミネッセンス素子における発光材料として特に優れた特性を示す。したがって、本発明の好ましい形態は、有機エレクトロルミネッセンス素子である。さらに、本発明の化合物は、一重項酸素の製造に、または光触媒に使用することができる。

【0149】

特に、金属がルテニウムである場合、色素増感型太陽電池(「グレッツェルセル」)における光増感剤として使用することが好ましい。

【0150】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、カソード、アノードおよび少なくとも1つの発光層を含んでなる。これらの層とは別に、それはさらなる層を含むことができ、例えば、各々の場合において、1以上の、正孔注入層、正孔輸送層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層、励起子ブロック層、電子ブロック層、電荷発生層および/または有機もしくは無機のp/n-接合である。同時に、1以上の正孔輸送層が、例えば、 MoO_3 もしくは WO_3 等の金属酸化物で、または(過)フッ素化された電子不足芳香族系でp-ドープされていることができ、および/または1以上の電子輸送層がn-ドープされていることができる。同様に、2つの発光層の間に中間層を導入することができ、これらは、例えば、励起子をブロックする機能を有し、および/または有機エレクトロルミネッセンス素子における電荷バランスを制御する。しかしながら、これらの層はいずれも、必ずしも存在する必要がないということが指摘される。

【0151】

この場合、有機エレクトロルミネッセンス素子は、1つの発光層を含むか、または複数の発光層を含むことができる。複数の発光層が存在する場合、これらは、好ましくは、380nm~750nm全体に複数の発光極大を有し、その結果、全体として白色発光を生じる、すなわち、蛍光または燐光を発することができる様々な発光化合物が、発光層中に用いられる。特に好ましいのは、3つの層が青色、緑色および橙色もしくは赤色の発光を示す3層系(基本的な構成については、例えば、WO2005/011013参照)、または3つより多い発光層を有する系である。この系は、1以上の層が蛍光を発し、かつ、1以上の層が燐光を発する、ハイブリッド系であってもよい。タンデム式OLEDも、白色発光性OLEDとして特に好適である。白色発光性の有機エレクトロルミネッセンス素子は、照明用途に、あるいはカラーフィルターと一緒に、フルカラーディスプレイに使用することができる。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 2 】

本発明の好ましい形態では、有機エレクトロルミネッセンス素子は、1以上の発光層中の発光性の化合物として本発明の金属錯体を含んでなる。

【 0 1 5 3 】

本発明の金属錯体が発光層中の発光性化合物として使用される場合、それは好ましくは1以上のマトリックス材料と組み合わせて使用される。本発明の金属錯体とマトリックス材料との混合物は、発光体とマトリックス材料との混合物全体に対して、0.1～99重量%、好ましくは1～90重量%、より好ましくは3～40重量%、そして特に5～25重量%の、本発明の金属錯体を含む。これに対応して、この混合物は、発光体とマトリックス材料との混合物全体に対して、99.9～1重量%、好ましくは99～10重量%、より好ましくは97～60重量%、そして特に95～75重量%の、マトリックス材料を含む。

10

【 0 1 5 4 】

使用されるマトリックス材料は一般に、その目的に対して従来技術により既知の任意の材料である。マトリックス材料の三重項準位が発光体の三重項準位よりも高いことが好ましい。

【 0 1 5 5 】

本発明の化合物に好適なマトリックス材料は、ケトン類、ホスフィンオキシド類、スルホキシド類およびスルホン類（例えば、WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627もしくはWO 2010/006680による）、トリアリールアミン類、カルバゾール誘導体類（例えば、CBP（N,N-ビスカルバゾリルピフェニル）、m-CBP、またはWO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851もしくはUS 2009/0134784に開示されるカルバゾール誘導体類）、インドロカルバゾール誘導体類（例えば、WO 2007/063754もしくはWO 2008/056746による）、インデノカルバゾール誘導体類（例えば、WO 2010/136109もしくはWO 2011/000455による）、アザカルバゾール誘導体類（例えば、EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160による）、双極性マトリックス材料（例えば、WO 2007/137725による）、シラン類（例えば、WO 2005/111172による）、アザボロール類もしくはボロン酸エステル類（例えば、WO 2006/117052による）、ジアザシロール誘導体類（例えば、WO 2010/054729による）、ジアザホスホール誘導体類（例えば、WO 2010/054730による）、トリアジン誘導体類（例えば、WO 2010/015306、WO 2007/063754もしくはWO 2008/056746による）、亜鉛錯体類（例えば、EP 652273もしくはWO 2009/062578による）、ジベンゾフラン誘導体類（例えば、WO 2009/148015もしくはWO 2015/169412による）、または架橋カルバゾール誘導体類（例えば、US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107もしくはWO 2011/088877による）である。

20

30

【 0 1 5 6 】

複数の異なるマトリックス材料を混合物として、特に、少なくとも1つの電子伝導性マトリックス材料と少なくとも1つの正孔伝導性マトリックス材料との混合物を使用することが好ましい。好ましい組み合わせは、例えば、芳香族ケトン、トリアジン誘導体もしくはホスフィンオキシドを、トリアリールアミン誘導体もしくはカルバゾール誘導体とともに、本発明に係る金属錯体のための混合マトリックスとして使用することである。好ましいのは、同様に、例えば、WO 2010/108579に記載されているような、電荷輸送マトリックス材料と、電荷輸送に、あるとしても重大な関与をしない、電気的に不活性なマトリックス材料との混合物の使用である。好ましいのは、同様に、2つの電子輸送マトリックス材料の使用、例えば、WO 2014/094964に記載されているような、例えば、トリアジン誘導体およびラクタム誘導体の使用である。

40

50

【 0 1 5 7 】

さらに、2以上の三重項発光体の混合物をマトリックスと一緒に使用することが好ましい。この場合、より短い波長の発光スペクトルを持つ三重項発光体は、より長い波長の発光スペクトルを持つ三重項発光体のための共マトリックス (c o - m a t r i x) として働く。例えば、本発明に係る金属錯体を、より長い波長を発光する三重項発光体、例えば、緑色 - もしくは赤色 - 発光性の三重項発光体、に対する共マトリックスとして使用することができる。この場合、より短い波長 - およびより長い波長 - 発光性の両方の金属錯体が本発明の化合物である場合がまた好ましい。

【 0 1 5 8 】

本発明の金属錯体はまた、電子素子中で他の機能に使用することができ、例えば、正孔注入もしくは輸送層の正孔輸送材料として、電荷発生材料として、電子ブロック材料として、正孔ブロック材料として、または、例えば、電子輸送層中の電子輸送材料としてである。同様に、本発明の金属錯体を発光層中における他の燐光性金属錯体に対するマトリックス材料として使用することもできる。

【 0 1 5 9 】

好ましいカソードは、低い仕事関数を有する金属、金属合金もしくは様々な金属からなる、多層構造体であり、例えば、アルカリ土類金属、アルカリ金属、主族の金属もしくはランタノイド (例えば、C a、B a、M g、A l、I n、M g、Y b、S m等) である。さらに、適しているのは、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属と銀とからなる合金 (例えば、マグネシウムと銀とからなる合金) である。多層構造体の場合には、前記金属に加えて、相対的に高い仕事関数を有するさらなる金属 (例えば、A g) を用いることもでき、この場合、例えば、M g / A g、C a / A gまたはB a / A gのような金属の組合せが、一般に用いられる。また、好ましくは、高い誘電率を有する材料からなる薄い中間層を、金属カソードと有機半導体の間に導入することもできる。この目的のために有用な材料の例は、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のフッ化物であり、また、対応する、酸化物もしくは炭酸塩 (例えば、L i F、L i₂ O、B a F₂、M g O、N a F、C s F、C s₂ C O₃等) である。同様に、この目的のために有用なのは、有機アルカリ金属錯体、例えば、L i q (リチウムキノリナート) である。この層の層厚は、好ましくは、0 . 5 ~ 5 n mである。

【 0 1 6 0 】

好ましいアノードは、高い仕事関数を有する材料である。好ましくは、アノードは、真空に対して4 . 5 e Vより大きな仕事関数を有する。第一に、高い酸化還元電位を有する金属がこの目的に適しており、例えば、A g、P tまたはA uである。第二に、好ましくはまた、金属 / 金属酸化物の電極 (例えば、A l / N i / N i O_x、A l / P t O_x) であってもよい。いくつかの用途では、有機材料の照射 (O - S C) もしくは光の発光 (O L E D / P L E D、O - l a s e r) のいずれかを可能にするために、少なくとも1つの電極が透明もしくは部分的に透明である必要がある。ここで、好ましいアノード材料は、導電性の混合された金属酸化物である。特に好ましいのは、酸化インジウムスズ (I T O) または酸化インジウム亜鉛 (I Z O) である。好ましいのは、さらに、導電性のドーピングされた有機材料、特に、導電性のドーピングされたポリマー、例えば、P E D O T、P A N I、またはこれらのポリマーの誘導体である。さらに好ましいのは、p - ドープされた正孔輸送材料が、正孔注入層としてアノードに適用される場合であり、その際には、適当なp - ドーパントは、例えば、M o O₃もしくはW O₃等の酸化金属、または (過) フッ素化された電子不足芳香族系である。さらに適当なp - ドーパントは、H A T - C N (ヘキサシアノヘキサアザトリフェニレン) またはノバレッド (N o v a l e d) 社製の化合物N P D 9である。このような層は、低いH O M O、すなわち、強度的には大きなH O M O、を有する材料への正孔注入を簡単にする。

【 0 1 6 1 】

このような層は、低いH O M O、すなわち、強度的には大きなH O M O、を有する材料への正孔注入を簡単にする。

【 0 1 6 2 】

さらなる層においては、これらの層に対して従来技術にしたがって使用される任意の材料を使用することが一般的に可能であり、また、当業者は、発明的工夫をすることなしに、電子素子において、任意のこれらの材料を本発明の材料と組み合わせることができる。

【 0 1 6 3 】

このような素子の寿命は、水および／または空気が存在すると著しく短くなるので、素子は、相応に（用途に応じて）構造化され、接点が備えられ、最後に密閉される。

【 0 1 6 4 】

1以上の層を昇華法により塗布したことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子がさらに好ましい。この場合、材料は、通常は 10^{-5} mbar未満、好ましくは 10^{-6} mbar未満の初期圧力で、真空昇華系中で真空蒸着により塗布される。初期圧力は、より低くあるいはより高く、例えば 10^{-7} mbar未満にすることも可能である。

10

【 0 1 6 5 】

同様に、OVPD（有機気相蒸着）法により、またはキャリアガスを用いた昇華により、1以上の層を塗布したことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子も好ましい。この場合、 10^{-5} mbar～1 barの圧力で材料を塗布する。この方法の特別な場合は、OVJP（有機蒸気ジェット印刷）法であり、この方法では、材料を、ノズルにより直接塗布し、そしてこのようにして構造化する。

【 0 1 6 6 】

例えば、スピンコーティングにより、または、印刷法（例えばスクリーン印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、もしくはノズル印刷により）、より好ましくは、LEITI（光誘起熱画像化、熱転写印刷）もしくはインクジェット印刷により、1以上の層を溶液から作成したことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子がさらに好ましい。この目的のためには、可溶性の化合物が必要とされるが、これは、例えば、適当な置換により得られる。本発明の好ましい形態において、本発明の化合物を含んでなる層は、溶液から塗布される。

20

【 0 1 6 7 】

有機エレクトロルミネッセンス素子はまた、ハイブリッド系として、1以上の層を溶液から塗布し、さらに1以上の他の層を真空蒸着で塗布することにより製造することもできる。例えば、本発明の金属錯体とマトリックス材料を含んでなる発光層を溶液から塗布し、そして、それに正孔ブロック層および／または電子輸送層を減圧下で真空蒸着により塗布することができる。

30

【 0 1 6 8 】

これらの方法は、当業者に一般的に知られており、そして当業者によって、式（1）の、または上記で詳述した好ましい形態の化合物を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子に容易に適用することができる。

【 0 1 6 9 】

本発明の電子素子、特に有機エレクトロルミネッセンス素子は、従来技術に優る以下の驚くべき利点の1以上により注目に値する：

- 1．本発明の金属錯体は、指向性の発光（oriented emission）を示す。これによって、構成要素からの改良された光の取り出しによるより高い量子効率、およびそれゆえOLEDのより高い効率を可能にする。OLEDは低電流で駆動されうるため、これによって、寿命の増加も可能となる。
- 2．本発明の金属錯体は、非常に短い反応時間及び比較的低い反応温度で、非常に高い収率および非常に高純度で合成されることができる。
- 3．本発明の金属錯体は、優れた熱安定性を有する。
- 4．本発明の金属錯体は、熱的な、または光化学的な、fac/mer異性化もしくはmer/facの異性化を示さず、このことは、これらの錯体の使用における利点となる。このことは、多脚錯体に特にあてはまる。
- 5．本発明の金属錯体のあるものは、非常に狭い発光スペクトルを有しており、このこと

40

50

は、特にディスプレイ用途に望まれているような発光での高い色純度をもたらす。

6．発光材料として本発明の金属錯体を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子は、非常に良好な寿命を有する。

7．発光材料として本発明の金属錯体を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子は、優れた効率を有する。

【0170】

これらの上記の利点は、他の電子的な特性の劣化を伴わない。

【0171】

以下の実施例により本発明を詳細に説明するが、それらによって本発明を限定することを意図しない。当業者は、記載される詳細を用いて、発明的工夫をなさずして、本発明のさらなる電子素子を製造し、そして、結果として特許が請求された範囲の全体にわたり本発明を実施することができる。

【0172】

実施例：

軌道エネルギーおよび電子準位を決定するための一般的な方法

材料のHOMOおよびLUMOエネルギーおよび三重項準位および一重項準位は、量子化学計算により決定される。この目的のために、現在のケースにおいて、「Gaussian

n09、Revision D.01」ソフトウェアパッケージ（Gaussian Inc.）が使用される。金属を除く有機物質を計算するために（「org.」方法とよばれる）

、構造最適化が、半経験的方法AM1（Gaussian インプットライン「# AM1 opt」）によって、チャージ0および多重度1で、最初に行われる。引き続き、

最適化された構造をもとに、シングルポイントエネルギー計算が、電子基底状態および三

重項準位のために、行われる。これは、TDDFT（時間依存密度汎関数法）方法B3P

W91であり、6-31G(d) 基底集合（Gaussian インプットライン「# B3PW91/6-31G(d) td=(50-50, nstates=4)」）（チャージ0、多重度1）を用いて行われる。有機金属化合物（ref「M-org」方法とよばれる）では、構造は、ハートリー-フォック法およびLanL2MB基底集合（Gaussian インプットライン「# HF/LanL2MB opt」）（チャージ0、多重度1）によって、最適化される。エネルギー計算は、上記の有機物質のときと同様に計算されるが、「LanL2DZ」基底集合が、金属原子に使用され、「6-31G(d)」基底集合が配位

子に使用されることは異なる（Gaussian インプットライン「# B3PW91/gen pseudo=lanl2 td=(50-50, nstates=4)」）。エネルギー計算から、HOMOは、ハートリーラインにおいて、2つの電子によって占められる最後の軌道として得られ（alpha occ. 固有値）、かつLUMOは最初に占められていない軌道として得られ（alpha virt. 固有値）、ここでHEhおよびLEhは、それぞれハートリー単位におけるHOMOエネルギーおよびハートリー単位におけるLUMOエネルギーである。エレクトロンボルトでのHOMOおよびLUMOエネルギー準位は、サイクリックボルタンメトリー測定を基準に較正され、以下のように決定される：

HOMO (eV) (HEh * 27.212) * 0.8308 - 1.118

LUMO (eV) = (LEh * 27.212) * 1.0658 - 0.5049

これらの値は、材料のHOMOおよびLUMOとみなされる。

【0173】

材料の三重項準位T1は、量子化学エネルギー計算によってわかった最低エネルギーを有する三重項状態の相対励起エネルギー（eV）として定義される。

【0174】

材料の一重項準位S1は、量子化学エネルギー計算によってわかった二番目に低いエネルギーを有する一重項状態の相対励起エネルギー（eV）として定義される。

【0175】

エネルギー的に一番低い一重項準位は、Sとよばれる。

【0176】

ここで記述される方法は、使用されるソフトウェアパッケージと独立であり、毎回同じ結果を与えるものである。この目的で頻繁に使用されるプログラムの例として、「Gaussian 0」(Gaussian Inc.)およびQ-Chem 4.1(Q-Chem, Inc.)が挙げられる。本ケースにおいて、エネルギーは、ソフトウェアパッケージ「Gaussian 09、Revision D.01」を用いて計算されている。

【0177】

以下の合成は、特に断りのない限り、乾燥溶媒中で、保護ガス雰囲気下で行われる。金属錯体は、さらに、遮光して、または黄色の光の下で取り扱われる。溶媒および試薬は、例えば、シグマ-アルドリッチ社(Sigma-Aldrich)またはエービーシーアル社(ABCR)から購入できる。角括弧内の各々の数字または個々の化合物に対して示されている番号は、文献既知の化合物のCAS番号に関する。

【0178】

A. 有機シント

1. 文献公知のシントLS

以下のシントは、文献から知られており、本発明の化合物の調製に使用される：

10


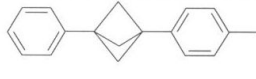
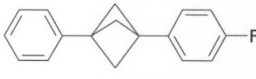


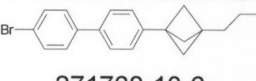
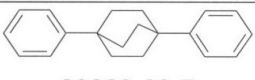
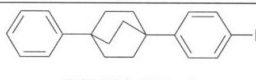
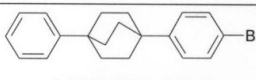

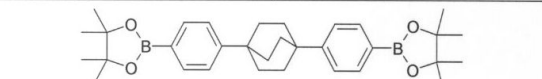
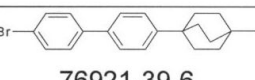
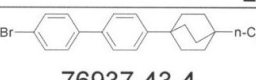



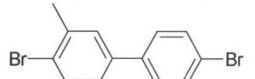
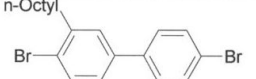

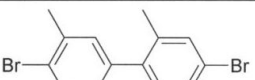

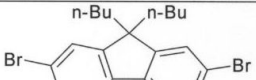
20

30

40

50

【化 6 0 - 1】

 <p>245508-15-0 LS1</p>	 <p>271767-93-2 LS2</p>	 <p>271767-92-1 LS3</p>
 <p>936502-32-8 LS4</p>	 <p>1364397-29-4 LS5</p>	 <p>271768-10-6 LS6</p>
 <p>23062-63-7 LS7</p>	 <p>68756-32-1 LS8</p>	 <p>1253571-34-4 LS9</p>
 <p>33732-71-7 LS10</p>	 <p>178742-53-5 LS11</p>	
 <p>76921-39-6 LS12</p>	 <p>76937-43-4 LS13</p>	 <p>162259-31-6 LS14</p>
 <p>133180-91-3 LS15</p>	 <p>167013-15-2 LS16</p>	
 <p>61794-96-5 LS100</p>	 <p>450398-41-1 LS101</p>	 <p>22409-76-3 LS102</p>
		 <p>188200-91-1</p>

10

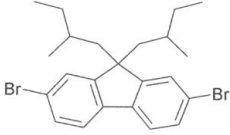


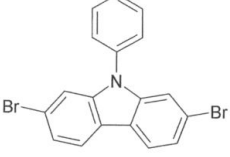
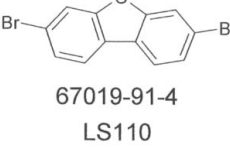
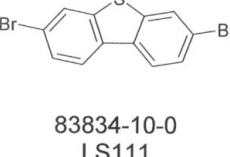
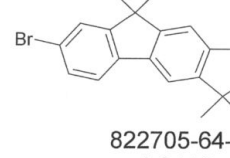
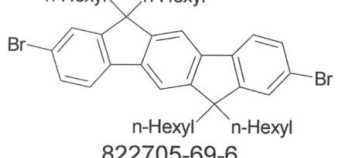
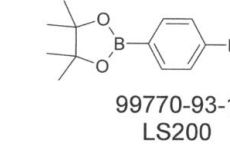
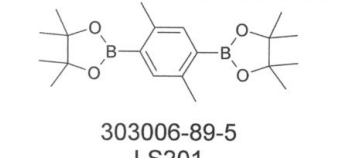
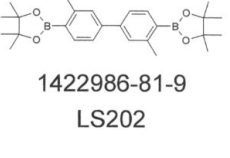
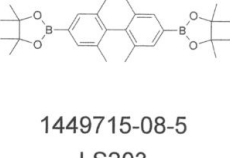
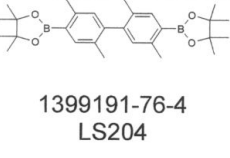
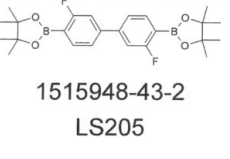
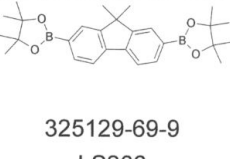
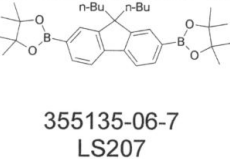
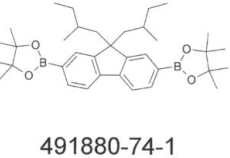
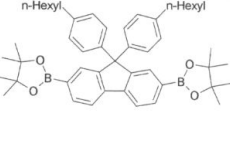
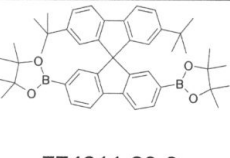
20

30

40

50

【化 6 0 - 2】

492434-55-6 LS103  500343-25-9 LS106	28320-32-3 LS104  1059179-65-5 LS107	LS105  439791-57-8 LS108
 444796-09-2 LS109	 67019-91-4 LS110	 83834-10-0 LS111
 822705-64-1 LS112	 822705-69-6 LS113	
 99770-93-1 LS200	 303006-89-5 LS201	
 1422986-81-9 LS202	 1449715-08-5 LS203	 1399191-76-4 LS204
 1515948-43-2 LS205	 325129-69-9 LS206	 355135-06-7 LS207
 491880-74-1	 1206875-64-0	 774611-20-0

10

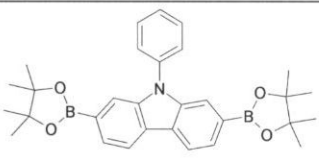
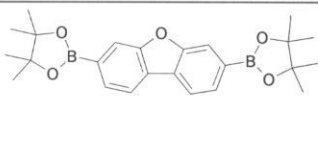
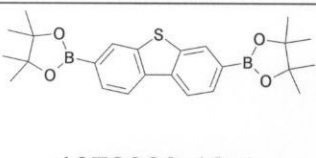
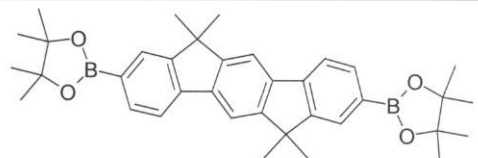
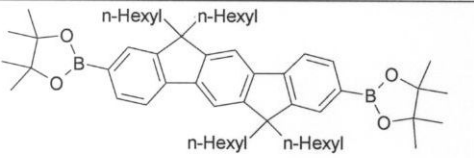
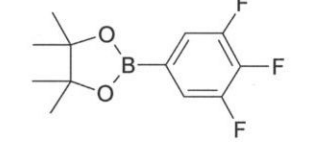
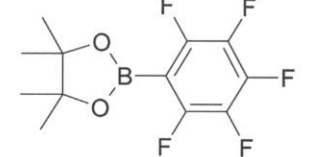
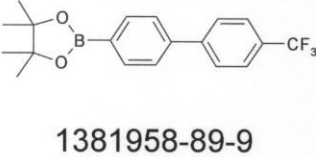
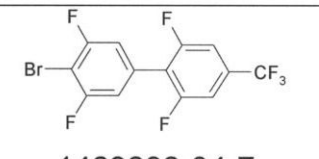
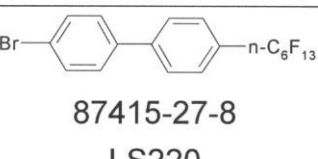
20

30

40

50

【化 6 0 - 3】

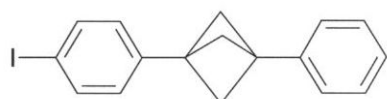
LS208	LS209	LS210
 1035631-57-2 LS211	 1821662-15-0 LS212	 1378383-16-4 LS213
 1563177-81-2 LS214	 1210388-13-8 LS215	
 827614-70-0 LS216	 325142-81-2 LS217	 1381958-89-9 LS218
 1469898-34-7 LS219	 87415-27-8 LS220	

【 0 1 7 9】

2. ヨード化によるヨウ化物の合成

実施例 S 1 :

【化 6 1】



1000 ml のクロロホルム中の 22.0 g (100 mmol) の LS1 の溶液に、暗
中、43.0 g (100 mmol) のビス(トリフルオロアセトキシ)ヨードベンゼン [2712-78-9]、そして 12.7 g (50 mmol) のヨウ素 [7553-56-2] が加えられ、そして混合物は室温で 2 時間攪拌される。反応混合物は、攪拌しながら 500 ml の飽和チオ硫酸ナトリウム溶液に注がれ、さらに 10 分攪拌される。有機相は除去され、硫酸マグネシウムで乾燥される。乾燥剤は濾過され、そして濾液は乾燥濃縮される。残留物は、フラッシュクロマトグラフィにより精製される (アクセルサムラウ社コンピフラッシュトレント)。収量: 7.6 g (22 mmol)、22%; 純度: 95% H-NMR による。

10




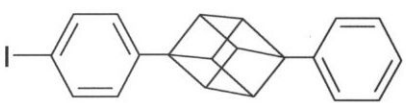
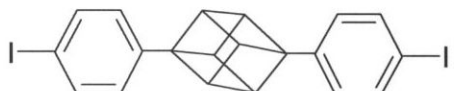
20

30

40

50

【化 6 2】

例	反応物質 生成物	収率
S2	LS2 	68%
S3	LS3 	72%
S4	LS8 	76%
S5	LS15 	54%
S6	LS15, 50mmol 	77%

以下の化合物は同様の方法で調製されうる：

【 0 1 8 0 】

3．ホウ素化によるボロン酸エステルの合成

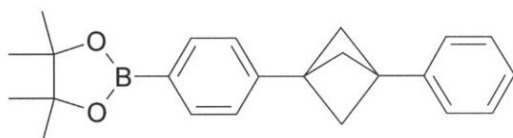
一般的な手順：

1 0 0 m m o l のモノ臭化物 / - ヨウ化物または 5 0 m m o l のジ臭化物 / - ヨウ化物、
 1 0 5 m m o l のビス（ピナコラト）ジボラン [7 3 1 8 3 - 3 4 - 3]、2 0 0 m m o l
 の酢酸カリウム [1 2 7 - 0 8 - 2]、無水、および 3 0 0 m l のジオキサンの混合物
 に、攪拌しながら、2 m m o l のトリシクロヘキシルホスフィン [2 6 2 2 - 1 4 - 2]
 および 1 m m o l の酢酸パラジウム（II） [3 3 7 5 - 3 1 - 3] が加えられ、そして
 混合物は 1 0 0 で 1 6 時間攪拌される。冷却後、ジオキサンは減圧下で実質的に取り除
 かれ、残留物は 5 0 0 m l のトルエンに採取され、3 0 0 m l の水で 3 回、3 0 0 m l の
 飽和 N a C l 溶液で 1 回洗浄され、有機相は硫酸マグネシウムで乾燥される。乾燥剤がト
 ルエンスラリーの形でセライト床を通して濾過され、トルエンが減圧下で取り除かれた後
 、残留物は、酢酸エチル/メタノールから 2 回再結晶化される。オリゴマーまたはポリマ
 ーの調製のためのモノマーとして使用される、このように得られたジボロン酸エステルは
 、繰り返しの再結晶化および引き続きの昇華により、純度 > 9 9 . 9 % (H P L C による
) とされる。

【 0 1 8 1 】

実施例 S 2 0 :

【化 6 3】



10

20

30

40

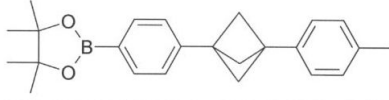
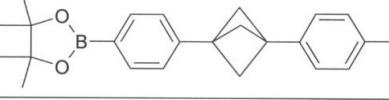
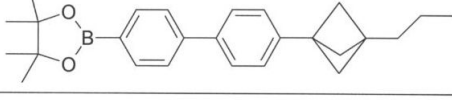
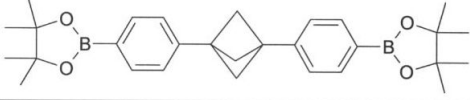
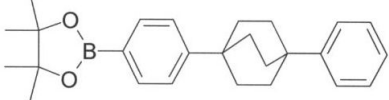
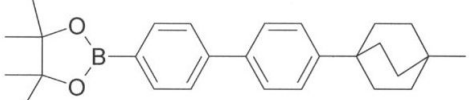
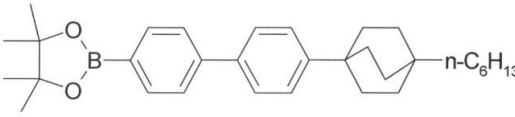
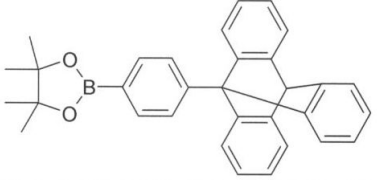
50

34.6 g (100 mmol) の S1、26.6 g (105 mmol) のビス(ピナコラト)ジボラン、19.6 g (200 mmol) の酢酸カリウム、561 mg (2 mmol) のトリシクロヘキシルホスフィンおよび225 mg (1 mmol) の酢酸パラジウム(II)の使用。収量：15.2 g (44 mmol)、44%；純度：>99% ¹H NMR による。

【0182】

以下の化合物は同様の方法で調製される：

【化64-1】

例.	反応物質 生成物	収率
S21	S2 	46%
S22	S3 	41%
S23	LS6 	45%
S24	LS4 	33%
S25	LS9 	89%
S26	LS12 	90%
S27	LS13 	81%
S28	LS14 	94%
S29	S4 	85%

10

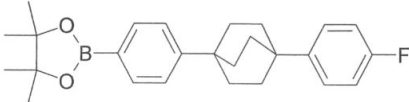
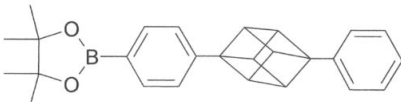
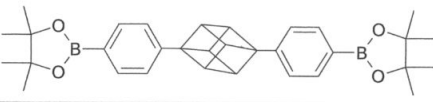
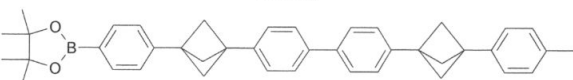
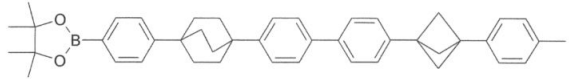
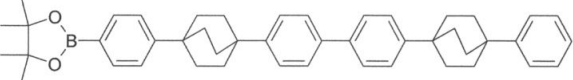
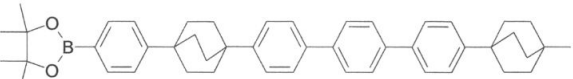
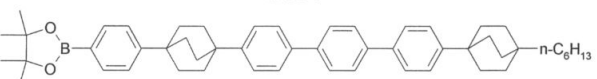
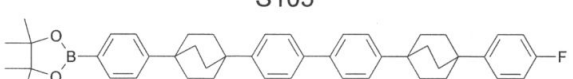
20

30

40

50

【化 6 4 - 2】

		
S30	S5	76%
		
S31	S6	80%
		
S32	LS16	84%
		
S33	S100	33%
		
S34	S101	40%
		
S35	S102	93%
		
S36	S103	91%
		
S37	S104	85%
		
S38	S105	85%
S39	S106	76%

10

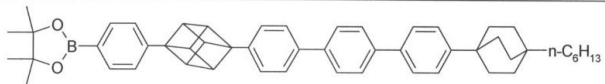
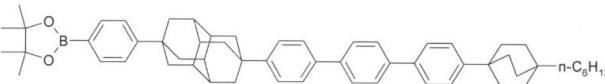
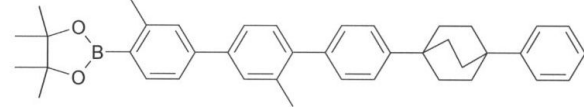
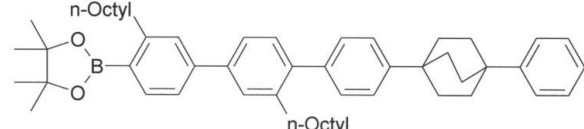
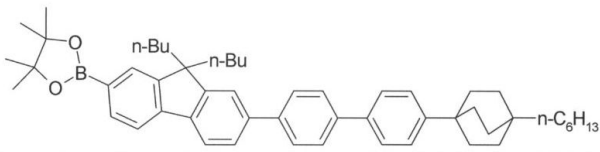
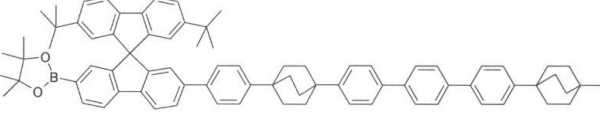
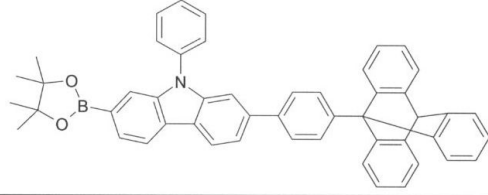
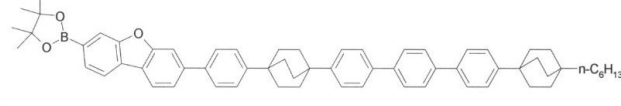
20

30

40

50

【化 6 4 - 3】

		
S40	S107 	94%
S41	S108 	89%
S42	S109 	90%
S43	S110 	93%
S44	S111 	90%
S45	S112 	95%
S46	S113 	86%
S90	LS219	45%

10

20

30

40

50

【化 6 4 - 4】

S91	LS220 	78%
S92	S114 	85%
S93	S115 	87%

10

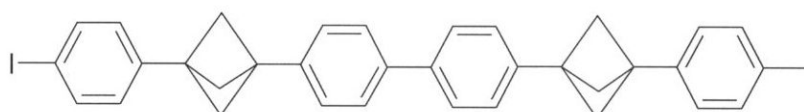
20

【 0 1 8 3】

4. 鈴木カップリングによる臭化物 / ヨウ化物の合成

実施例 S 1 0 0 :

【化 6 5】



30

39.6 g (100 mmol) の LS 4、36.0 g (100 mmol) の S 2 1、63.7 g (300 mmol) のリン酸三カリウム [7 7 7 8 - 5 3 - 2]、500 ml のトルエン、200 ml のジオキサンおよび500 ml の水の混合物に、1.83 g (6 mmol) のトリ - o - トリルホスフィン [6 1 6 3 - 5 8 - 2] および225 mg (1 mmol) の酢酸パラジウム (II) [3 9 7 5 - 3 1 - 3] が加えられ、そして混合物は100 で18時間十分に攪拌される。冷却後、析出固体は濾過される (ダブルカップリング生成物の部分)。母液の有機相は分離され、それぞれ300 ml の水で2回、300 ml の飽和塩化ナトリウム溶液で1回洗浄され、硫酸マグネシウムで乾燥される。乾燥剤がトルエンスラリーの形でセライト床を通して吸引る過され、トルエンが除去された後に得られた残留物は、フラッシュクロマトグラフィによって精製される (アクセルサムラウ社 コンビフラッシュトレント)。収量: 27.8 g (48 mmol)、48%; 純度: 97% HPLC による。

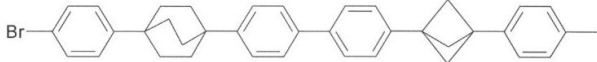
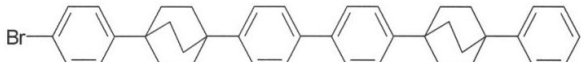
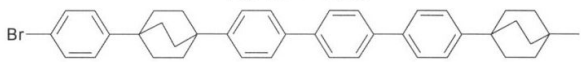
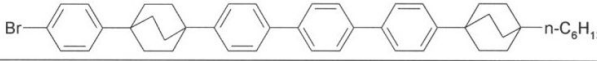
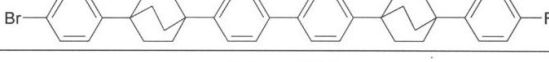
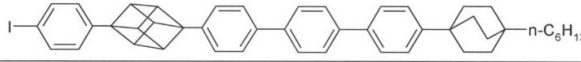
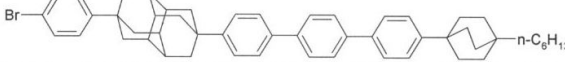
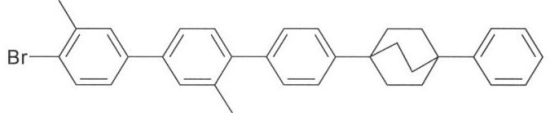
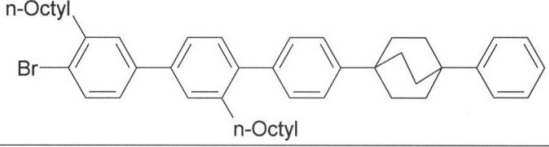
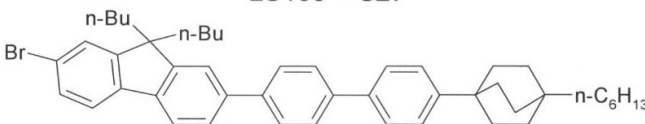
40

【 0 1 8 4】

以下の化合物は同様の方法で調製されうる:

50

【化 6 6 - 1】

例.	反応物質 生成物	収率
S101	LS10 + S21 	34%
S102	LS10 + S25 	49%
S103	LS10 + S26 	53%
S104	LS10 + S27 	48%
S105	LS10 + S29 	50%
S106	S6 + S27 	51%
S107	LS16 + S27 	49%
S108	LS100 + S25 	56%
S109	LS101 + S25 	51%
S110	LS105 + S27 	49%
S111	LS108 + S36 	37%

10

20

30

40

50

【化 6 6 - 2】

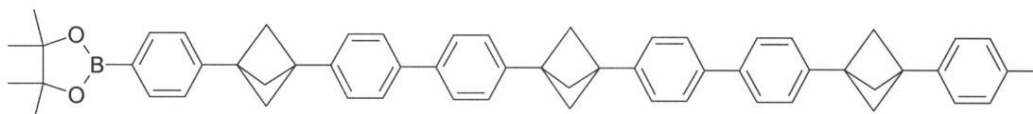
S112	LS109 + S28 	55%
S113	LS110 + S37 	43%
S114	LS10 + S90 	21%
S115	LS10 + S91 	40%
S116	LS101 + S92 	47%

【 0 1 8 5】

5．鈴木カップリングによるボロン酸エステルの合成：

実施例 S 2 0 0：

【化 6 7】



47.2 g (100 mmol) の S 2 4、57.9 g (100 mmol) の S 1 0 0、23.0 g (100 mmol) のリン酸三カリウム一水和物 [2 7 1 7 6 - 1 0 - 9] および 500 ml の DMSO の混合物に、1.16 g (1 mmol) のテトラキス(トリフェニルホスフィノ) - パラジウム (0) [1 4 2 2 1 - 0 1 - 3] が加えられ、混合物は 80 で 18 時間十分に撹拌される。冷却後、DMSO は減圧下で実質的に除去され、残留

10

20

30

40

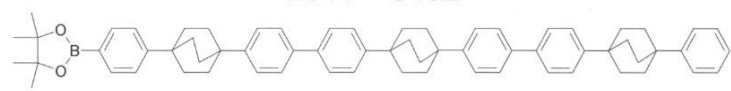
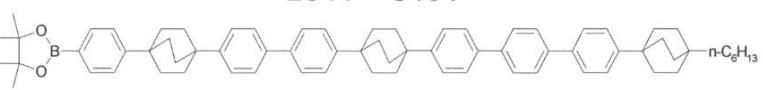
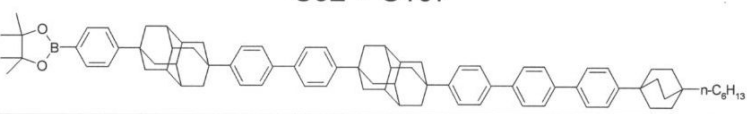
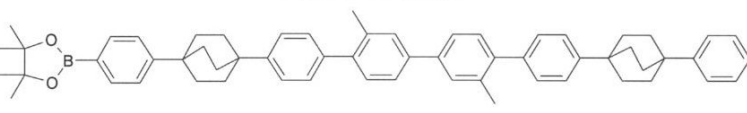
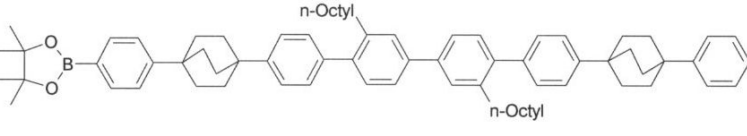
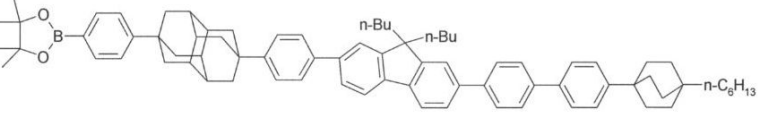
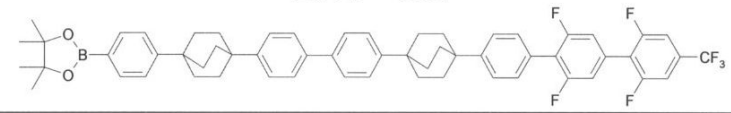
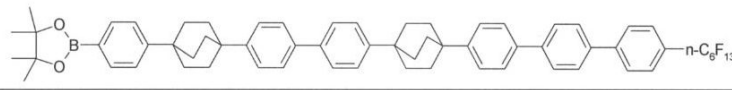
50

物は 1 0 0 0 m l の熱トルエンに採取され、熱トルエンスラリーの形でシリカゲル床を通して濾過され、5 0 0 m l の熱トルエンで洗浄され、そして有機相は、減圧下で濃縮乾燥される。残留物は 5 0 0 m l のイソプロパノールで煮沸される。粗生成物が吸引濾過され、減圧下で乾燥された後、フラッシュクロマトグラフィにより精製される（アクセルサムラウ社コンビフラッシュトレント）。収量：2 2 . 3 g (2 8 m m o l)、2 8 %；純度約 9 7 % ^1H NMR による。

【 0 1 8 6 】

以下の化合物は同様の方法で調製されうる：

【 化 6 8 】

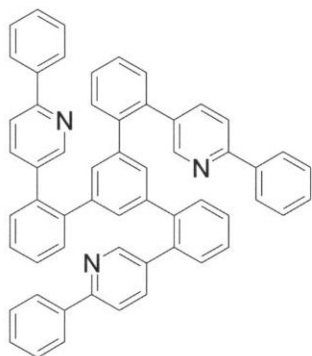
例.	反応物質 生成物	収率
S201	LS11 + S102 	33%
S202	LS11 + S104 	29%
S203	S32 + S107 	35%
S204	LS11 + S108 	42%
S205	LS11 + S109 	34%
S206	S32 + S110 	36%
S207	LS11 + S92 	27%
S208	LS11 + S93 	24%

【 0 1 8 7 】

6. 六座配位子 1 の合成：

実施例 L 1：

【化 6 9】



10

54.1 g (100 mmol) の 1, 3, 5 - トリス (2 - ブロモフェニル) ベンゼン [380626-56-2]、98.4 g (350 mmol) の 2 - フェニル - 5 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル [1, 3, 2] ジオキサボロラン - 2 - イル) - ピリジン、106.0 g (1 mol) の炭酸ナトリウム、5.8 g (5 mmol) のテトラキス (トリフェニルホスフィノ) パラジウム (0)、750 ml のトルエン、200 ml のエタノールおよび 500 ml の水からなる混合物を、還流下で非常に激しく攪拌しながら 24 時間加熱した。24 時間後、300 ml の 5 重量 % アセチルシステイン水溶液を加え、混合物を還流下でさらに 16 時間攪拌し、そして放冷し、水相を分離し、そして有機相を乾燥状態まで濃縮させた。鈴木カップリングからの有機相を濃縮した後、褐色の泡をジクロロメタン：酢酸エチル (8 : 1 v/v) の混合物 300 ml 中に取り、そして褐色の成分を除去するために、ジクロロメタン：酢酸エチル (8 : 1 v/v) のスラリーの形で、シリカゲル床 (直径 15 cm、長さ 20 cm) を通して濾過した。濃縮後、残りの泡を、沸騰状態の 400 ml のメタノールを加えながら 800 ml の酢酸エチルから、次いで、二度目に 1000 ml の純粋な酢酸エチルから再結晶させ、次いで、高真空中 (p : 約 5 mbar、T : 280 °C) でクーゲルロールを用いて昇華させた。収量 : 50.6 g (66 mmol)、66 %。純度 : ¹H - NMR により約 99.7 %。

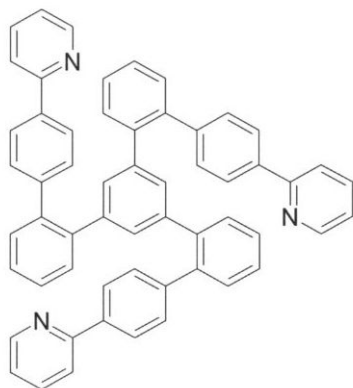
20

30

【0188】

実施例 L 2：

【化 7 0】



40

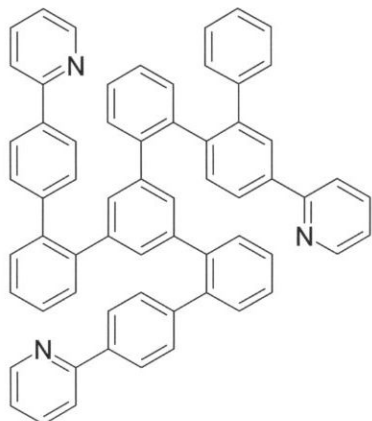
配位子 L 2 は、同様の方法で調製されうる。2 - フェニル - 5 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - [1, 3, 2] ジオキサボロラン - 2 - イル) ピリジン [879291-27-7] ではなく、2 - [4 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - [1, 3, 2] ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル] ピリジン [908350-80-1] が使用される。収量 : 56.0 g (73 mmol)、73 %。純度 : 約 99.7 % ¹H - NMR による。

50

【 0 1 8 9 】

実施例 L 3 :

【 化 7 1 】



10

L 3 - 中間体 1 :

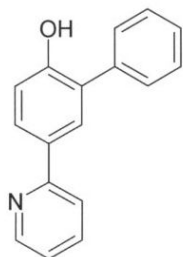
22.6 g (100 mmol) の (6 - メトキシ - [1 , 1 ' - ビフェニル] - 3 - イル) ボロン酸 [459423 - 16 - 6]、16.6 g (105 mmol) の 2 - プロモピリジン [109 - 04 - 6]、21.2 g (200 mmol) の炭酸ナトリウム、1.2 g (1 mmol) のテトラキス(トリフェニルホスフィノ)パラジウム [14221 - 01 - 3]、300 ml のトルエン、100 ml のエタノール、および 300 ml の水の混合物が、還流下で十分攪拌されながら 18 時間加熱される。冷却後、有機相は分離され、それぞれ 300 ml の水で 2 回、300 ml の飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄され、硫酸マグネシウムで乾燥される。有機相の蒸発後得られた油分は、真空オイルポンプ下で 80 で乾燥され、さらなる精製なく転換される。生成量：25.6 g (98 mmol)、98 % ; 純度：約 95 % ^1H - NMR による。

20

【 0 1 9 0 】

L 3 - 中間体 2 :

【 化 7 2 】



30

26.1 g (100 mmol) の L 3 - 中間体 1 および 81.9 g (700 mmol) のピリジニウム塩酸塩の混合物が、190 で 3 時間加熱される。冷却後、反応混合物は 500 ml の水に注がれ、それぞれ 200 ml のジクロロメタンで 5 回抽出され、有機相は、200 ml の水で 2 回、200 ml の飽和 NaCl 溶液で 1 回洗浄され、溶媒は減圧下で除去され、300 ml のトルエンが共沸乾燥のために加えられ、後者の全ては減圧下で蒸留により除去される。このように得られた粘性油分は、さらなる精製がされずに転換される。生成量：21.0 g (85 mmol) 85 % ; 純度：約 95 % ^1H - NMR による。

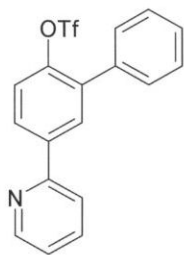
40

【 0 1 9 1 】

L 3 - 中間体 3 :

50

【化 7 3】

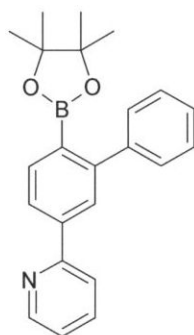


34 ml (200 mmol) のトリフルオロメタンスルホン酸無水物 [358 - 23 - 6] が、300 ml のジクロロメタンおよび80 ml のピリジンの混合物中の、0 に冷却された24.7 g (100 mmol) のL3 - 中間体2の溶液に、十分に攪拌されながら、滴下される。反応混合物は室温に戻され、さらに16時間攪拌され、1000 ml の氷水に加えられ、後者は300 ml のジクロロメタンで3回抽出される。集められた有機相は、それぞれ300 ml の氷水で2回、500 ml も飽和NaCl溶液で1回洗浄され、硫酸ナトリウムで乾燥される。真空中でジクロロメタンの除去後に残るワックスはアセトニトリルから再結晶化される。収量：32.6 g (86 mmol)、86%；純度：約95% ¹H - NMR による。

【0192】

L3 - 中間体4：

【化 7 4】



250 ml のジオキサン中の、37.9 g (100 mmol) のL3 - 中間体3および2.2 g (3 mmol) の(DPPF)PdCl₂の溶液に、攪拌しながら、41.6 ml (300 mmol) のトリエチルアミン、そして29.0 ml (200 mmol) の4,4,5,5 - テトラメチル - [1,3,2] ジオキサボロラン [25015 - 63 - 8] が加えられ、そして混合物は還流下で18時間加熱される。冷却後、溶媒は減圧下で大部分が除去され、残留物は300 ml の酢酸エチルに採取され、それぞれ100 ml の水で3回、200 ml の飽和塩化ナトリウム溶液で1回洗浄され、硫酸マグネシウムで乾燥される。乾燥剤が濾過された後、溶媒は減圧下で除去される。このように得られた油性の残留物は、さらなる精製なく、転化される。収量：33.9 g (95 mmol)、95%；純度：約95% ¹H NMR による。

【0193】

L3 - 中間体5：

10

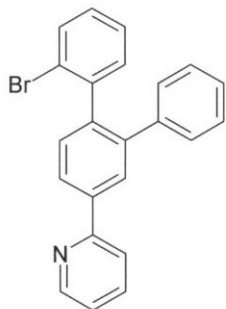
20

30

40

50

【化 7 5】



10

35.7 g (100 mmol) の L3 - 中間体 4、28.3 g (100 mmol) の 1 - プロモ - 2 - ヨードベンゼン [583 - 55 - 1]、31.8 g (300 mmol) の炭酸ナトリウム、787 mg (3 mmol) のトリフェニルホスフィン、225 mg (1 mmol) の酢酸パラジウム (II)、300 ml のトルエン、100 ml のエタノールおよび 300 ml の水の混合物が、還流下で 48 時間加熱される。冷却後、有機相は除去され、それぞれ 100 ml の水で 3 回、100 ml の飽和塩化ナトリウムで 1 回洗浄され、硫酸マグネシウムで乾燥される。乾燥剤は、トルエンスラリーの形でセライト床を通して濾過され、トルエンは減圧下で除去され、過剰な 1 - プロモ - 2 - ヨードベンゼンが減圧下で 80 °C で除去される (約 0.1 mbar)。収量：36.7 g (95 mmol)、95 %；純度：約 95 % ¹H NMR による。

20

【0194】

L3:

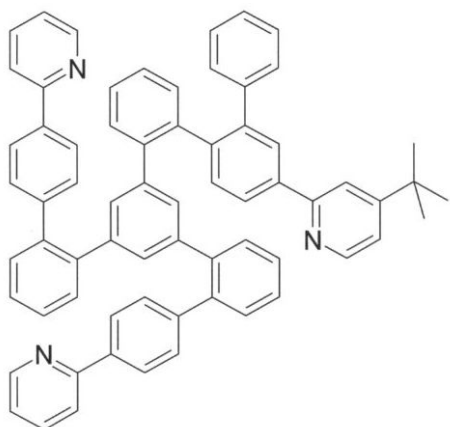
66.3 g (100 mmol) の 2 - [4 - [2 - [3 - [2 - [4 - (2 - ピリジル)フェニル]フェニル] - 5 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル)フェニル]フェニル]フェニル]ピリジン [1989597 - 72 - 9]、38.6 g (100 mmol) の L3 - 中間体 5、63.7 g (300 mmol) のリン酸三カリウム、1.6 g (4 mmol) の SPhos、449 mg (2 mmol) の酢酸パラジウム (II)、500 ml のトルエン、250 ml のジオキサンおよび 500 ml の水の混合物が、還流下で 18 時間加熱される。冷却後、有機相は分離され、それぞれ 200 ml の水で 3 回、200 ml の飽和塩化ナトリウム溶液で 1 回洗浄され、硫酸マグネシウムで乾燥され、溶媒は、減圧下で除去され、そして残留物は沸騰の約 80 ml の酢酸エチルの塩化により 300 ml のアセトニトリルから再結晶化される。収量：69.9 g (83 mmol)、83 %；純度：約 95 % ¹H NMR による。

30

【0195】

実施例 L4:

【化 7 6】



40

L4 は L3 と同様に得られうる。2 - プロモピリジンではなく、2 - プロモ - 4 - tert

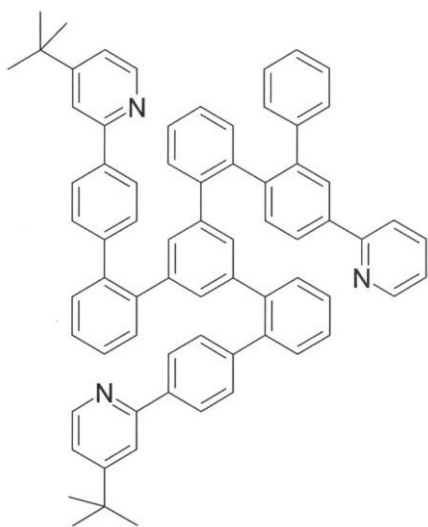
50

- ブチルピリジン [5 0 4 8 8 - 3 4 - 1] を使用する。

【 0 1 9 6 】

実施例 L 5 :

【 化 7 7 】



10

L 5 は L 3 と同様に得られうる。2 - [4 - [2 - [3 - [2 - [4 - (2 - ピリジル) フェニル] フェニル] - 5 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル] フェニル] フェニル] ピリジン [1 9 8 9 5 9 7 - 7 2 - 9] ではなく、4 - tert - ブチル - 2 - [4 - [2 - [3 - [2 - [4 - (4 - tert - ブチル - 2 - ピリジル) フェニル] フェニル] - 5 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) フェニル] フェニル] フェニル] ピリジン [1 9 8 9 5 9 7 - 7 5 - 2] を使用する。

20

【 0 1 9 7 】

B : 有機金属シントソ

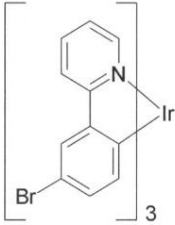
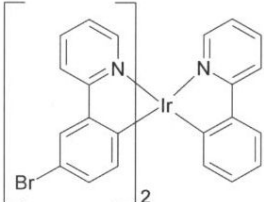
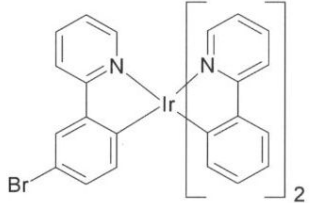
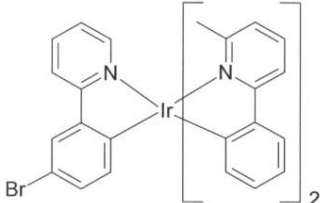
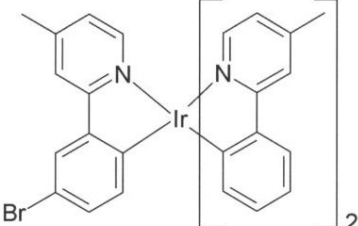
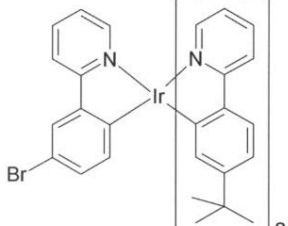
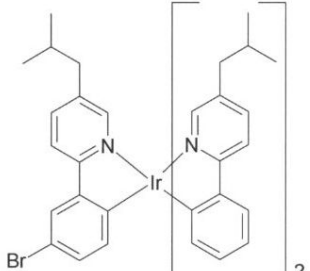
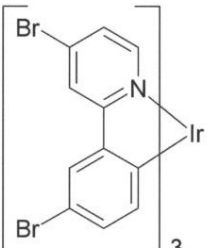
1 . 文献金属公知の金属錯体シントソ M S :

30

40

50

【化 7 8 - 1】

 <p>454454-92-3 MS1</p>	 <p>453538-21-1 MS2</p>
 <p>454454-89-8 MS3</p>	 <p>1149344-63-7 MS4</p>
 <p>1149344-49-9 MS5</p>	 <p>1252029-12-1 MS6</p>
 <p>1149344-55-7 MS7</p>	 <p>1309878-11-1 MS8</p>

10

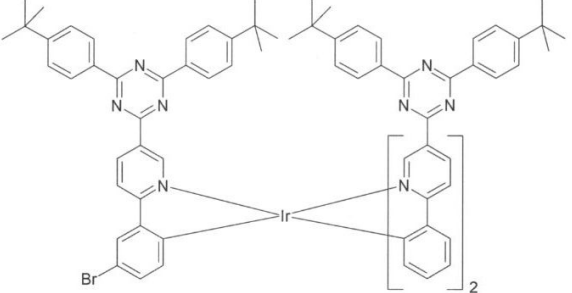
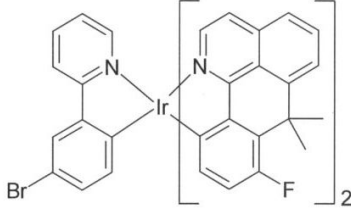
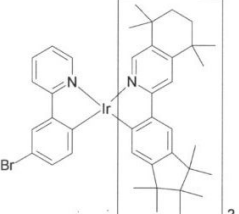
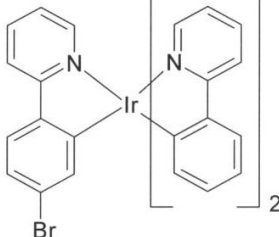
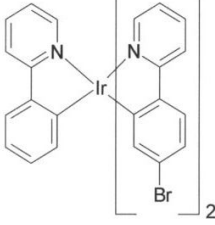
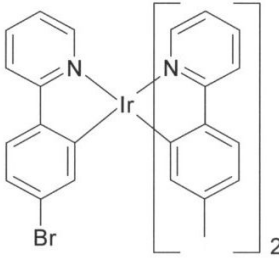
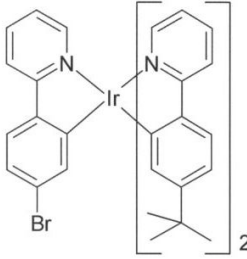
20

30

40

50

【化 7 8 - 2】

 <p>1820909-79-2</p> <p>MS9</p>	 <p>1423076-38-3</p> <p>MS10</p>	 <p>1803296-02-7</p> <p>MS11</p>	 <p>501330-36-5</p> <p>MS12</p>	 <p>1627953-70-1</p> <p>MS13</p>	 <p>1455513-03-7</p> <p>MS14</p>	 <p>1252029-10-9</p> <p>MS15</p>
--	---	--	---	---	---	--

10

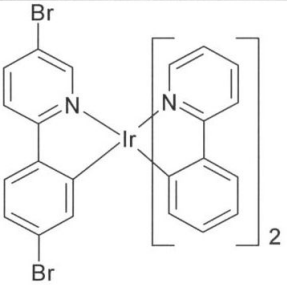
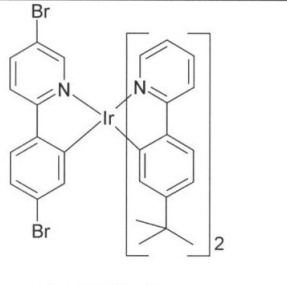
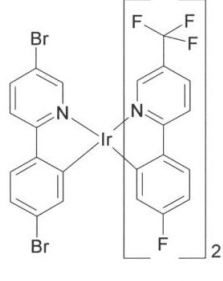
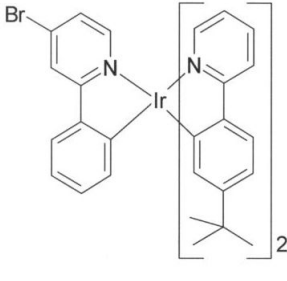
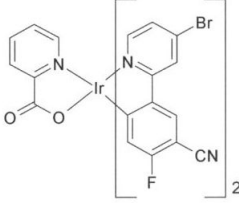
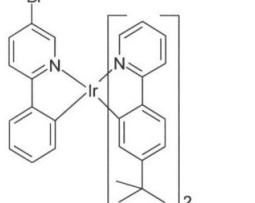
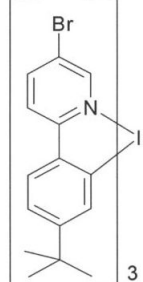
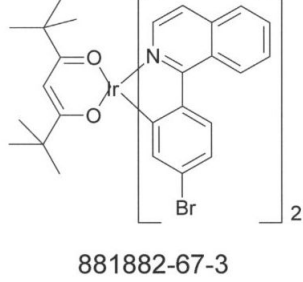
20

30

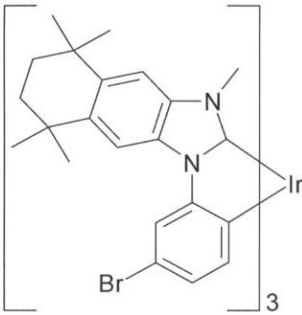
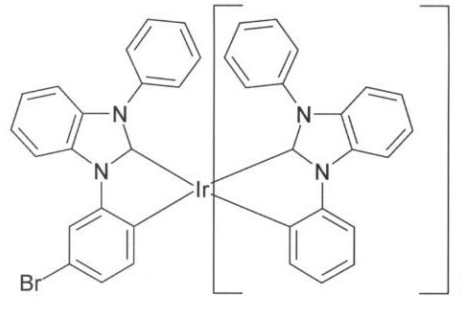
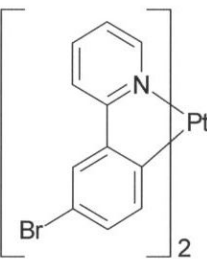
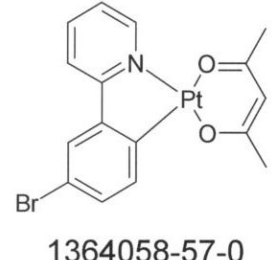
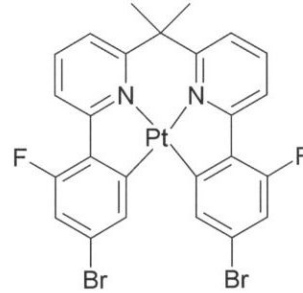
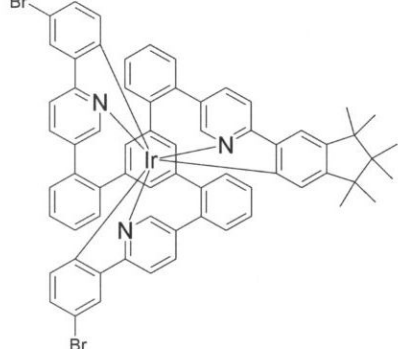
40

50

【化 7 8 - 3】

 <p>929088-09-5 MS16</p>	 <p>1252029-11-0 MS17</p>	10
 <p>387859-69-0 MS18</p>	 <p>1651859-59-4 MS19</p>	20
 <p>1783850-02-1 MS20</p>	 <p>1252029-09-6 MS21</p>	30
 <p>1651859-63-0 MS22</p>	 <p>881882-67-3 MS23</p>	40

【化 7 8 - 4】

 <p>1803319-99-4 MS24</p>	 <p>1651822-19-3 MS25</p>
 <p>690269-08-0 MS26</p>	 <p>1364058-57-0 MS27</p>
 <p>1285719-18-7 MS28</p>	 <p>1989601-69-5 MS29</p>

【 0 1 9 8 】

2 . 金属錯体 I r (L 1) の合成 :
実施例 I r (L 1) :

10

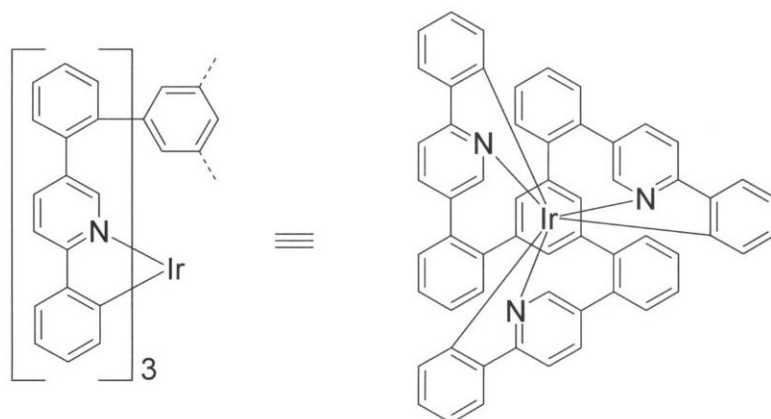
20

30

40

50

【化 7 9】



10

7.66 g (10 mmol) の配位子 L1、4.90 g (10 mmol) のトリスアセチルアセトナートイリジウム (III) [15635-87-7] および 120 g のハイドロキノン [123-31-9] の混合物を、最初に、ガラスで被覆された磁気コアを備えた、500 ml の二口丸底フラスコに充填した。フラスコには、(水よりも低い密度の媒体用) 水分離器、およびアルゴンを充填した空気冷却器を具備した。フラスコを金属加熱浴に配置した。この装置は、二口フラスコの側口からアルゴンを流出させながら、アルゴン充填システムを介して上方から 15 分間アルゴンでパージされる。二口フラスコの側口を通して、ガラスで被覆された Pt-100 熱電対をフラスコ内に導入し、そしてその端部を磁気スターラーコアのすぐ上に配置する。次に、この装置を家庭用アルミニウム箔のいくつかの巻き緩みで熱的に遮断し、この遮断は、水分離器の上昇管の中央まで行なわれる。次いで、この装置を、加熱した実験室用スターラーシステムを用いて、250 ~ 260 (攪拌された熔融反応混合物中に浸漬した Pt-100 熱センサーで測定した) に急速に加熱される。次の 1.5 時間にわたって反応混合物を 250 - 260 に保ち、その間に、少量の凝縮物を留去させ、水分離器に集められる。冷却後、熔融ケーキを機械的に粉砕し、500 ml のメタノールと共に沸騰させることにより抽出される。このようにして得られたベージュ色の懸濁液を、両頭フリットを通して濾過し、そしてベージュ色の固体を 50 ml のメタノールで 1 回洗浄し、次いで減圧下で乾燥させる。粗収量：定量的。

このようにして得られた固体を 1500 ml のジクロロメタンに溶解させ、暗中で空気を排除して、ジクロロメタンスラリー (カラムの直径：約 18 cm) の形で約 1 Kg のシリカゲルを通して濾過したところ、最初に暗色の成分が残る。コア分画を切り取り、そして結晶化するまで、同時連続的にメタノールを滴下しながら、ロータリーエバポレーター上で十分に濃縮する。吸引除去した後、少量の MeOH で洗浄し、次いで減圧下で乾燥させ、黄色の生成物をさらに、空気と光を注意深く排除して、トルエン/アセトニトリル (3 : 1 v/v) で 3 回およびトルエンで 5 回の連続的熱抽出 (各場合における当初導入量：約 150 ml、円筒濾紙：ワットマン (Whatman) 社製、セルロースの標準ソックスレーシンプル) により精製される。収量：8.52 g (8.9 mmol)、89%。

純度：> 99.9% HPLC による。

20

30

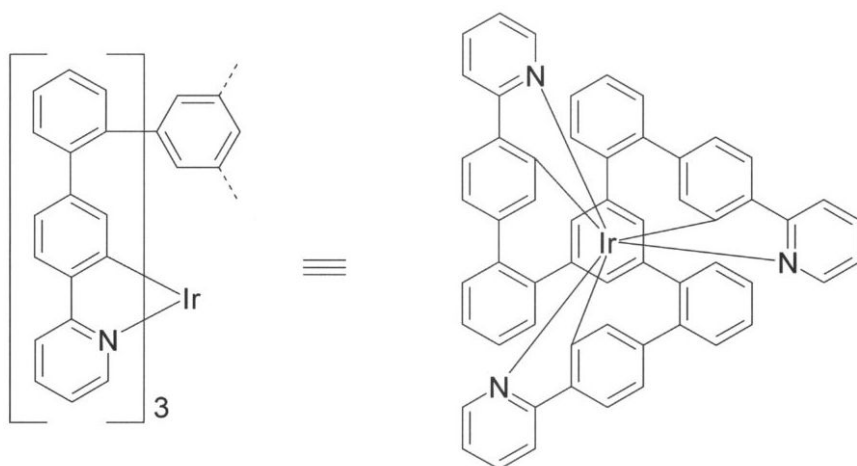
40

【0199】

実施例 Ir (L2) :

50

【化 8 0】



10

同様に、 $\text{Ir}(\text{L}2)$ は、 $\text{L}1$ ではなく $\text{L}2$ を用いて調製されうる。精製は、溶液の冷却時にメタノールを添加し、 NMP から 3 回再結晶化することによって行われる。収量：8.04 g (8.4 mmol)、84%。純度：> 99.7% HPLC による。

【0200】

同様の方法で、 $\text{Ir}(\text{L}1)$ で記載される精製を行い、以下の金属錯体を調製することができる。

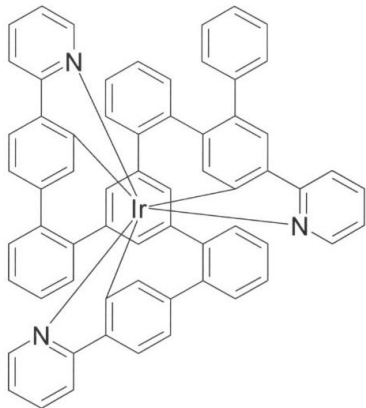
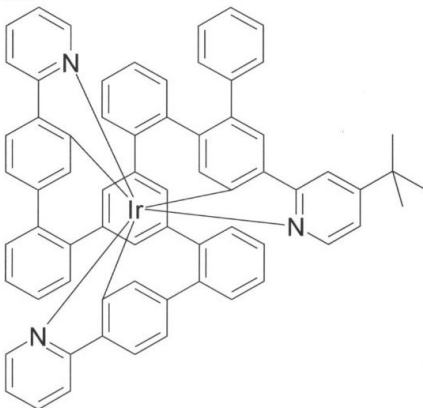
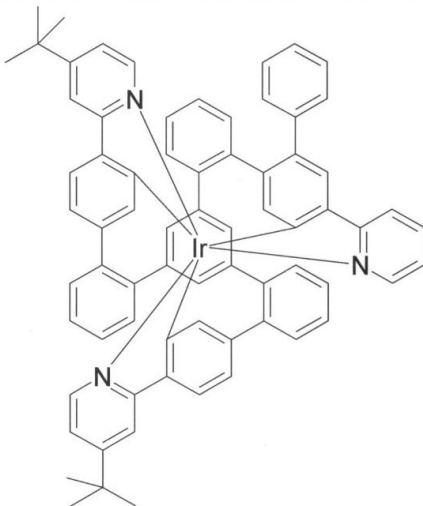
20

30

40

50

【化 8 1】

例.	配位子	錯体	収率
Ir(L3)	L3		87 %
Ir(L4)	L4		89 %
Ir(L5)	L5		86 %

【 0 2 0 1】

3. 金属錯体 Ir (L 1) の合成 :

一般的な手順 :

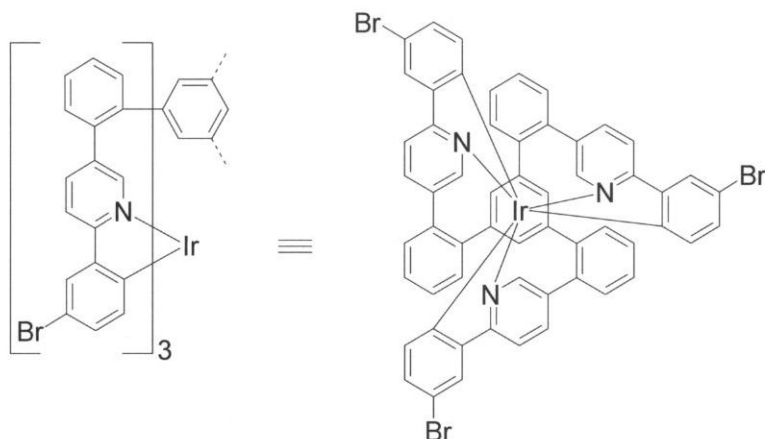
金属錯体の溶解度により、500 ml ~ 2000 ml のジクロロメタン中、イリジウムに対してパラ位に A x C - H 基を有する、10 mmol の錯体の、溶液もしくは懸濁液に、暗中、空気の排除下、-30 ~ +30 で、A x 10 . 5 ミリモルの N - ハロサクシンイミド (ハロゲン : Cl , Br , I ; A = 1 は、モノハロゲン化に相当、A = 2 はジハロゲン化に対応し、A = 3 は、トリハロゲン化に相当) を加え、そして混合物を 20 時間攪拌した。DCM に難溶性の錯体については、他の溶媒 (TCE 、 THF 、 DMF 、 クロロベ

ンゼン等)中で、かつ、昇温で変換させることもできる。次いで、減圧下で溶媒を十分に除去した。残留物を、100mlのメタノールと共に沸騰させることにより抽出し、そして固体を吸引濾過し、約30mlのメタノールで3回洗浄し、次いで減圧下で乾燥させた。準化学量論的な臭素化、例えば、イリジウムに対してパラ位に3つのC-H基を有する錯体のモノ-およびジ臭素化は、通常、化学量論的な臭素化よりも非選択的に進む。これらの臭素化の粗生成物は、クロマトグラフィー(A:サムラウ社製、コンビフラッシュトレント)により、分離することができる。

【0202】

実施例Ir(L1-3Br):

【化82】



0 で攪拌された、2000mlのジクロロメタン(DCM)中、9.6g(10mmol)のIr(L1)の懸濁液に、5.6g(31.5mmol)のN-プロモサクシイミドを一度に添加し、次いで、混合物をさらに20時間攪拌した。減圧下で約1900mlのDCMを除去した後、黄色の懸濁液に100mlのメタノールを加え、これを攪拌しながら沸騰させ、そして固体を吸引濾過し、約30mlのメタノールで3回洗浄し、次いで減圧下で乾燥させた。収量: 11.3g(9.5mmol)、95%。純度: NMRにより>99.0%。

【0203】

類似の方法で、以下の化合物を調製することができる:

10

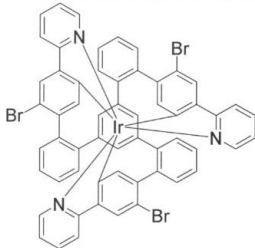
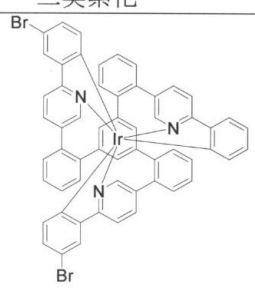
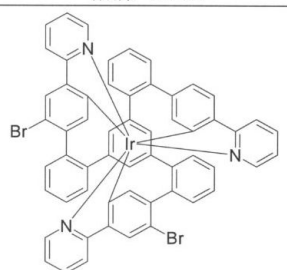
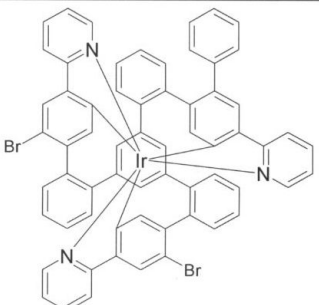
20

30

40

50

【化 8 3 - 1】

例.	反応物質 > 臭素化錯体	収率
三臭素化		
Ir(L2-3Br)	 <p>Ir(L2) + 40 mmol NBS > Ir(L2-3Br) 溶媒 DCM</p>	94 %
二臭素化		
Ir(L1-2Br)	 <p>Ir(L1) + 21 mmol NBS > Ir(L1-2Br) 溶媒 MSO</p>	33 %
Ir(L2-2Br)	 <p>Ir(L2) + 21 mmol NBS > Ir(L2-2Br) 溶媒 DMSO / 60 °C</p>	26 %
Ir(L3-2Br)		95 %

10

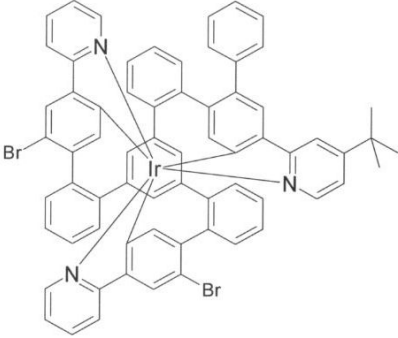
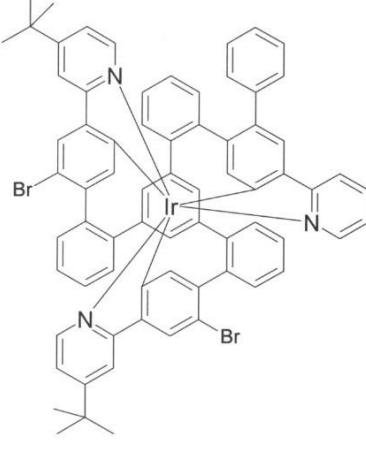
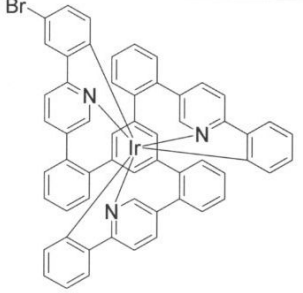
20

30

40

50

【化 8 3 - 2】

	<p>$\text{Ir}(\text{L3}) + 21 \text{ mmol NBS} > \text{Ir}(\text{L3-2Br})$ 溶媒 DCM / RT</p>	
$\text{Ir}(\text{L4-2Br})$	 <p>$\text{Ir}(\text{L4}) + 21 \text{ mmol NBS} > \text{Ir}(\text{L4-2Br})$ 溶媒 DCM / RT</p>	96 %
$\text{Ir}(\text{L5-2Br})$	 <p>$\text{Ir}(\text{L5}) + 21 \text{ mmol NBS} > \text{Ir}(\text{L5-2Br})$ 溶媒 DCM / RT</p>	95 %
一臭素化		
$\text{Ir}(\text{L1-1Br})$	 <p>$\text{Ir}(\text{L1}) + 10.5 \text{ mmol NBS} > \text{Ir}(\text{L1-1Br})$ 溶媒 DMSO</p>	24 %

10

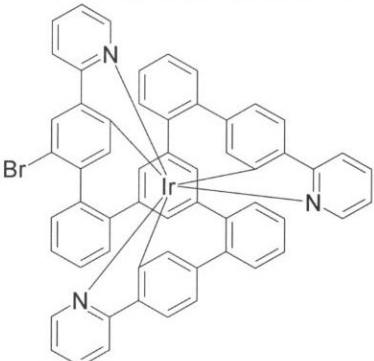
20

30

40

50

【化 8 3 - 3】

Ir(L2-1Br)	 <p data-bbox="566 593 1037 672">Ir(L2) + 10.5 mmol NBS > Ir(L2-1Br) 溶媒 DMSO / 60 °C</p>	19 %
------------	--	------

10

【 0 2 0 4】

4. 本発明の金属錯体の調製

バリエーション 1 : 二相性の水 - 有機媒体中の鈴木カップリング

10 mmol の臭素化された金属錯体、 $A \times 11$ mmol のモノボロン酸エステル（モノ、ジ、トリ臭化物は、 $A = 1, 2$ または 3 ）、 $A \times 30$ mmol のリン酸三カリウム [7 7 8 - 5 3 - 2]、300 ml のトルエン、100 ml のジオキサンおよび 100 ml の水の混合物に、 $A \times 0.6$ mmol のトリ - o - トリルホスフィン [6 1 6 3 - 5 8 - 2] および $A \times 0.1$ mmol の酢酸パラジウム (II) [3 9 7 5 - 3 1 - 3] が加えられ、そして混合物を 100 で 18 時間よく撹拌した。冷却後、析出した固体を吸引濾過した。固体が析出しない場合には、有機相を取り除き、各回 300 ml の水で 2 回および 300 ml の飽和塩化ナトリウム溶液で 1 回洗浄し、そして硫酸マグネシウム上で乾燥させ、この硫酸マグネシウムを濾過し、そして濾液を乾燥状態まで濃縮した。このようにして得られた粗生成物をクロマトグラフィーもしくはフラッシュクロマトグラフィー（アクセルセムラウ社製、コンビフラッシュトレント）により精製した。さらなる精製は、繰り返しの連続的熱抽出によって行われるが、その際には、生成物を熱い抽出器中でセルロースシンブル（ワットマン社製）に導入し、そして適当な熱い抽出剤、例えば、トルエン、クロロベンゼン、アニソール、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトニトリル、ジクロロメタン等、（初期量：約 150 ~ 200 ml）で、 $> 99.5\%$ 、好ましくは $> 99.9\%$ の純度が得られるまで、繰り返し（典型的には 3 ~ 6 回）熱抽出される。

20

30

【 0 2 0 5】

バリエーション 2 : 単相の双極性非プロトン性媒体中での鈴木カップリング

10 mmol の金属錯体、 $A \times 11$ mmol のモノボロン酸エステル（モノ、ジ、トリ臭化物は、 $A = 1, 2$ または 3 ）、 $A \times 30$ mmol のリン酸三カリウム三水和物 [2 2 7 6 3 - 0 3 - 7] および 200 ml の DMSO の混合物に、 $A \times 0.1$ mmol のテトラキス（トリフェニルホスフィノ）パラジウム (0) [1 4 2 2 1 - 0 1 - 3] が加えられ、そして混合物は 80 で 18 時間、十分に撹拌された。冷却後、DMSO を減圧下で十分に除去し、残留物を 1000 ml のジクロロメタンに取り、次いでジクロロメタンスラリーの形でシリカゲル床を通して濾過し、この床を 500 ml のジクロロメタンで洗浄し、次いで減圧下で有機相が乾燥状態まで濃縮される。このようにして得られた粗生成物のさらなる精製は、バリエーション 1 に記載したように行なわれる。

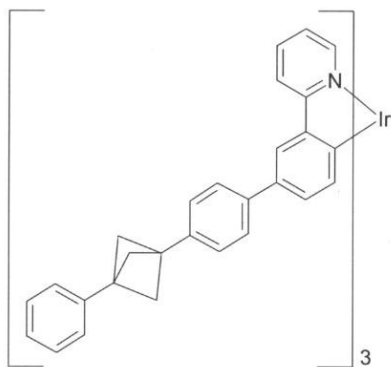
40

【 0 2 0 6】

実施例 Ir 1 : $MS1 + 3 \times S20 \quad (MS1 - 3 \times S20) = Ir1$

50

【化 8 4】



10

バリエント 1 による手順。8.92 g (10.0 mmol) の MS 1、11.43 g (33.0 mmol) の S 20、19.12 g (90.0 mmol) のリン酸三カリウム、548 mg (1.8 mmol) のトリ - o - トリルホスフィン、67 mg (0.3 mmol) の酢酸パラジウム (II) の使用。熱抽出：トルエンから 5 回。収量：(4.8 mmol)、48%。純度：> 99.8% HPLC による。

【0207】

同様の方法で、以下の化合物を調製できる：

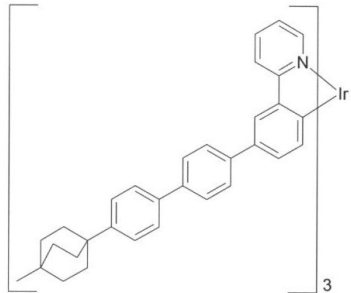

20

30

40

50

【化 8 5 - 1】

例.	反応物 → 生成物 熱抽出剤*	収率
Ir2	$MS1 + 3xS26 \rightarrow (MS1-3xS26) = Ir2$  キシレン	44 %
Ir3	$MS1 + 3xS27 \rightarrow (MS1-3xS27) = Ir3$	45 %
Ir4	$MS1 + 3xS41 \rightarrow (MS1-3xS41) = Ir4$	41 %
Ir5	$MS1 + 3xS92 \rightarrow (MS1-3xS92) = Ir5$	46 %
Ir6	$MS1 + 3xS208 \rightarrow (MS1-3xS208) = Ir6$	39 %
Ir7	$MS2 + 2xS37 \rightarrow (MS2-2xS37) = Ir7$	59 %
Ir8	$MS2 + 2xS46 \rightarrow (MS3-2xS46) = Ir8$	61 %
Ir9	$MS3 + 1xS25 \rightarrow (MS3-1xS25) = Ir9$	70 %
Ir10	$MS3 + 1xS92 \rightarrow (MS3-1xS92) = Ir10$	68 %
Ir11	$MS3 + 1xS212 \rightarrow (MS3-1xS212) = Ir11$	71 %
Ir12	$MS4 + 1xS205 \rightarrow (MS4-1xS205) = Ir12$	75 %
Ir13	$MS5 + 1xS29 \rightarrow (MS5-1xS29) = Ir13$	67 %
Ir14	$MS6 + 1xS39 \rightarrow (MS6-1xS39) = Ir14$	70 %
Ir15	$MS7 + 1xS42 \rightarrow (MS7-1xS42) = Ir15$	72 %
Ir16	$MS8 + 6xS28 \rightarrow (MS8-6xS28) = Ir16$	24 %
Ir17	$MS9 + 1xS211 \rightarrow (MS9-1xS211) = Ir17$	66 %
Ir18	$MS10 + 1xS46 \rightarrow (MS10-1xS46) = Ir18$	67 %
Ir19	$MS11 + 1xS43 \rightarrow (MS11-1xS43) = Ir19$	70 %
Ir20	$MS12 + 1xS93 \rightarrow (MS12-1xS93) = Ir20$  メシチレン	67 %
Ir21	$MS13 + 2xS26 \rightarrow (MS13-2xS26) = Ir21$	53 %
Ir22	$MS14 + 1xS210 \rightarrow (MS14-1xS210) = Ir22$	62 %
Ir23	$MS15 + 1xS207 \rightarrow (MS15-1xS207) = Ir23$	66 %

10

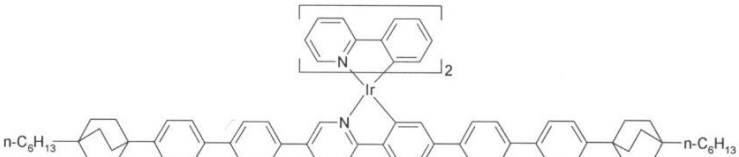
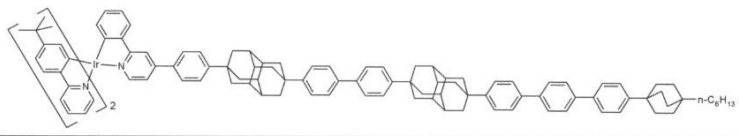
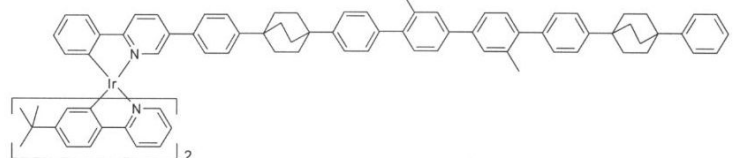
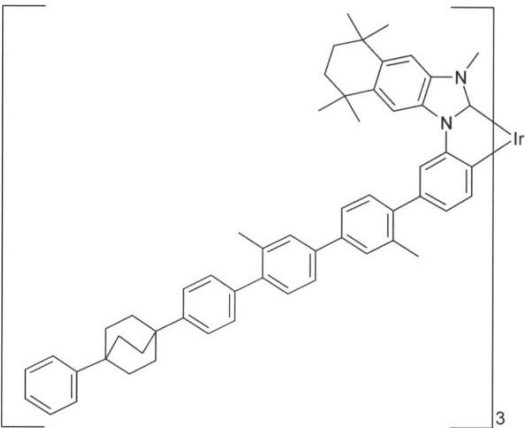
20

30

40

50

【化 8 5 - 2】

Ir24	$MS16 + 2xS27 \rightarrow (MS16-2xS27) = Ir24$ 	53 %
Ir25	$MS17 + 2xS205 \rightarrow (MS17-2xS205) = Ir25$	51 %
Ir26	$MS18 + 2xS209 \rightarrow (MS18-2xS209) = Ir26$	54 %
Ir27	$MS19 + 1xS203 \rightarrow (MS19-1xS203) = Ir27$ 	68 %
Ir28	$MS20 + 2xS91 \rightarrow (MS20-2xS91) = Ir28$	50 %
Ir29	$MS21 + 1xS204 \rightarrow (MS21-1xS204) = Ir29$ 	62 %
Ir30	$MS22 + 3xS22 \rightarrow (MS22-3xS22) = Ir30$	43 %
Ir31	$MS23 + 2xS45 \rightarrow (MS23-2xS45) = Ir31$	49 %
Ir32	$MS24 + 3xS41 \rightarrow (MS24-3xS41) = Ir32$ 	54 %
Pt2	$MS27 + 1xS37 \rightarrow (MS27-1xS37) = Pt2$	56 %
Pt3	$MS28 + 2xS205 \rightarrow (MS28-2xS205) = Pt3$	34 %

10

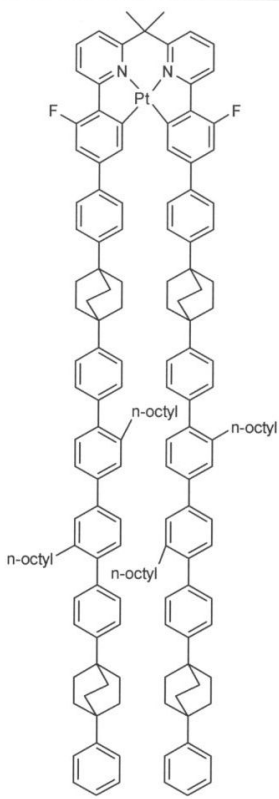
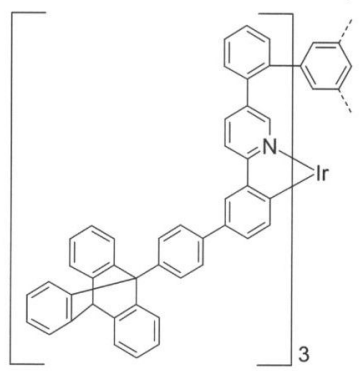
20

30

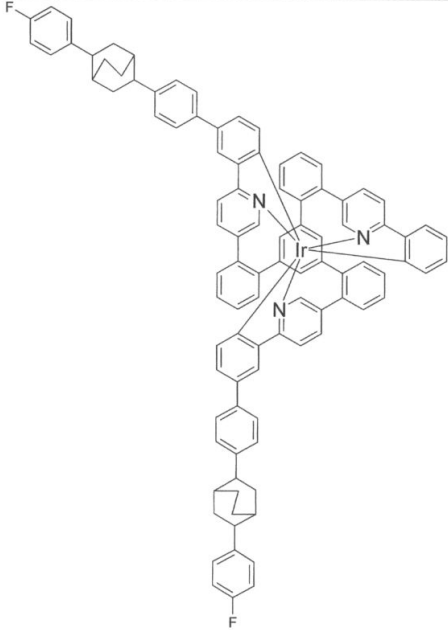
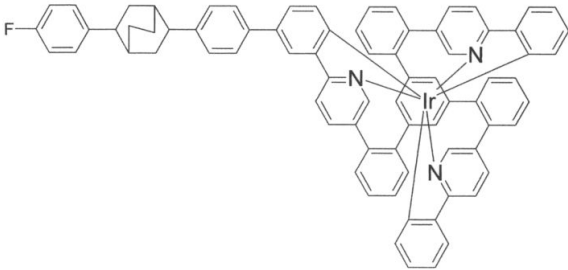
40

50

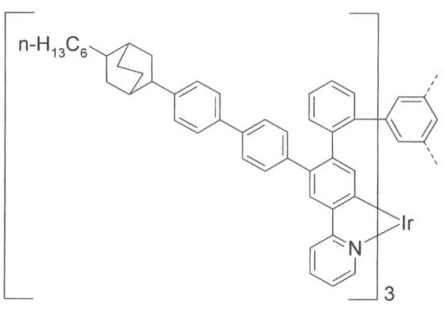
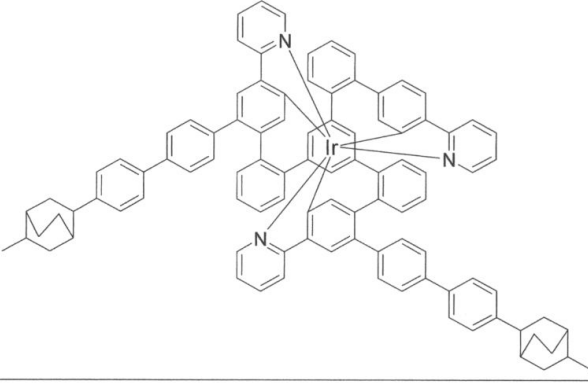
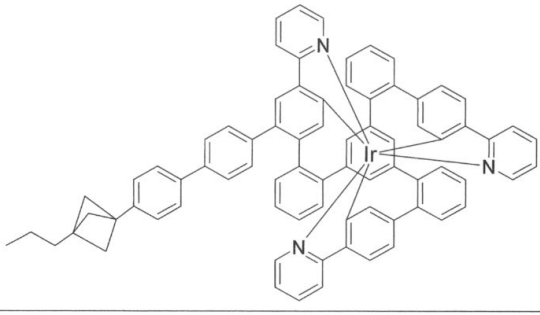
【化 8 5 - 3】

	 <p>酢酸ブチル</p>	
Ir37	$\text{Ir}(\text{L1-3Br}) + 3\text{xS28} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-3xS28}) = \text{Ir37}$  <p>バリエント 2 – also Ir38~Ir55</p>	44 %
Ir38	$\text{Ir}(\text{L1-3Br}) + 3\text{xS26} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-3xS26}) = \text{Ir38}$	46 %
Ir39	$\text{Ir}(\text{L1-3Br}) + 3\text{xS42} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-3xS42}) = \text{Ir39}$	40 %
Ir40	$\text{Ir}(\text{L1-3Br}) + 3\text{xS205} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-3xS205}) = \text{Ir40}$	41 %
Ir41	$\text{Ir}(\text{L1-2Br}) + 2\text{xS29} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-2xS29}) = \text{Ir41}$	57 %

【化 8 5 - 4】

	 <p>バリエント 2</p>	
Ir42	$\text{Ir}(\text{L1-2Br}) + 2\text{xS40} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-2xS40}) = \text{Ir42}$	55 %
Ir43	$\text{Ir}(\text{L1-2Br}) + 2\text{xS44} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-2xS44}) = \text{Ir43}$	55 %
Ir44	$\text{Ir}(\text{L1-2Br}) + 2\text{xS205} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-2xS205}) = \text{Ir44}$	58 %
Ir45	 <p>バリエント 2</p> $\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1\text{xS29} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1xS29}) = \text{Ir45}$	64 %
Ir46	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1\text{xS35} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1xS35}) = \text{Ir46}$	66 %
Ir47	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1\text{xS40} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1xS40}) = \text{Ir47}$	70 %
Ir48	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1\text{xS44} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1xS44}) = \text{Ir48}$	72 %
Ir49	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1\text{xS92} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1xS92}) = \text{Ir49}$	67 %
Ir50	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1\text{xS202} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1xS202}) = \text{Ir50}$	65 %
Ir51	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1\text{xS203} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1xS203}) = \text{Ir51}$	70 %
Ir52	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1\text{xS205} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1xS205}) = \text{Ir52}$	71 %
Ir53	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1\text{xS207} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1xS207}) = \text{Ir53}$	76 %
Ir54	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1\text{xS210} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1xS210}) = \text{Ir54}$	73 %
Ir55	$\text{Ir}(\text{L1-1Br}) + 1\text{xS212} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1xS212}) = \text{Ir55}$	69 %

【化 8 5 - 5】

Ir56	$\text{Ir}(\text{L2-3Br}) + 3\text{xS27} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-3xS27}) = \text{Ir56}$  <p>バリエーション 2 – also Ir57~Ir60</p>	42 %
Ir57	$\text{Ir}(\text{L2-2Br}) + 2\text{xS26} \rightarrow \text{Ir}(\text{L2-2xS26}) = \text{Ir57}$ 	54 %
Ir58	$\text{Ir}(\text{L2-1Br}) + 1\text{xS23} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1xS23}) = \text{Ir58}$ 	69 %
Ir59	$\text{Ir}(\text{L2-1Br}) + 1\text{xS210} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1xS210}) = \text{Ir59}$	67 %
Ir60	$\text{Ir}(\text{L2-1Br}) + 1\text{xS212} \rightarrow \text{Ir}(\text{L1-1xS212}) = \text{Ir60}$	69 %
Ir61	$\text{MS29} + 2\text{xS205} \rightarrow (\text{MS29-2xS205}) = \text{Ir61}$	55 %
Ir62	$\text{Ir}(\text{L3-2Br}) + 2\text{xS26} \rightarrow \text{Ir}(\text{L3-2xS26}) = \text{Ir62}$	53 %
Ir63	$\text{Ir}(\text{L3-2Br}) + 2\text{xS42} \rightarrow \text{Ir}(\text{L3-2xS42}) = \text{Ir63}$	49 %
Ir64	$\text{Ir}(\text{L4-2Br}) + 2\text{xS37} \rightarrow \text{Ir}(\text{L4-2xS37}) = \text{Ir64}$	51 %
Ir65	$\text{Ir}(\text{L5-2Br}) + 2\text{xS46} \rightarrow \text{Ir}(\text{L5-2xS46}) = \text{Ir65}$	57 %
IrRef 4	$\text{Ir}(\text{L3-2Br}) + 2\text{x}[5122-95-2] = \text{IrRef4}$	

10

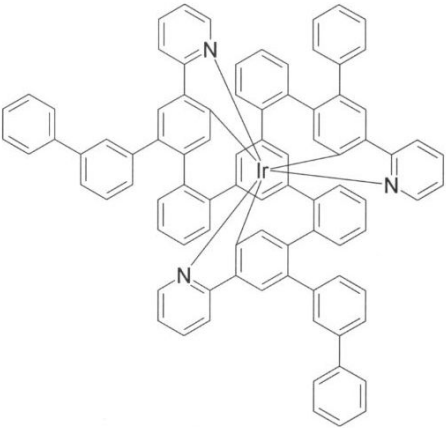
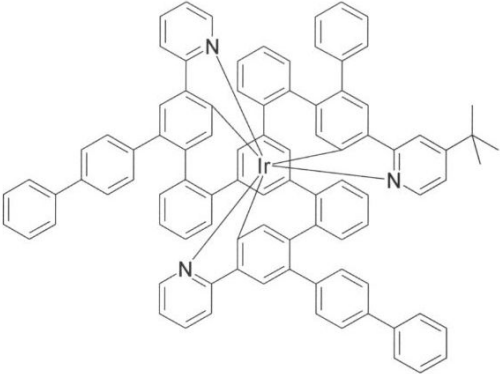
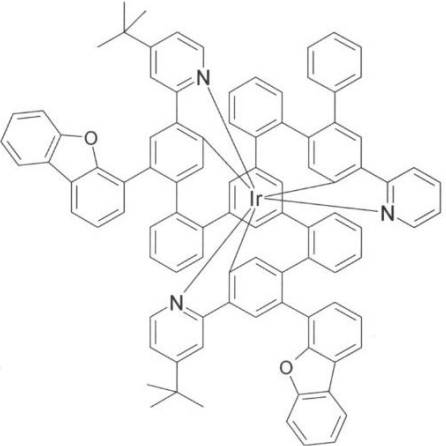
20

30

40

50

【化 8 5 - 6】

		
IrRef 5	$\text{Ir}(\text{L4-2Br}) + 2x[5122-94-1] = \text{IrRef5}$ 	
IrRef 6	$\text{Ir}(\text{L5-2Br}) + 2x[100124-06-9] = \text{IrRef6}$ 	
IrRef 7	$\text{Ir}(\text{L5-2Br}) + 2x[395087-89-5] = \text{IrRef7}$	

10

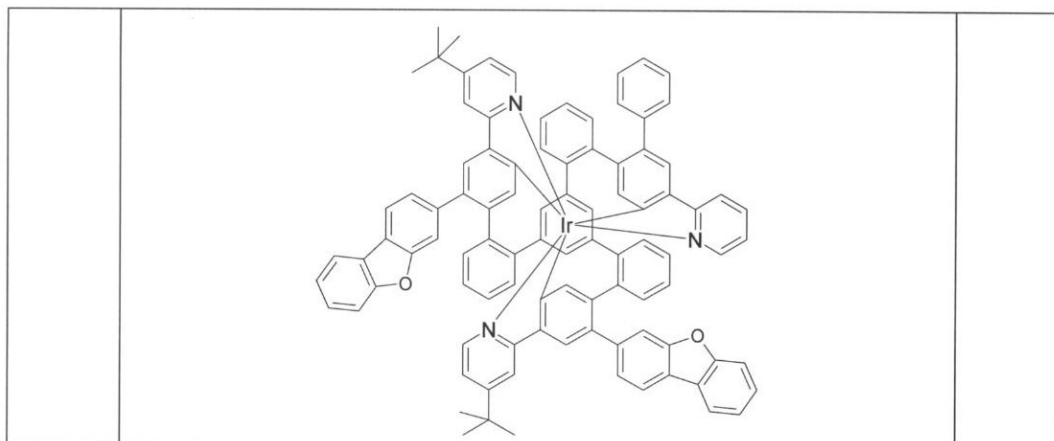
20

30

40

50

【化 8 5 - 7】



*:例 Ir1 と異なる場合に記載

【 0 2 0 8 】

5) オリゴマー / ポリマー金属錯体

重合性基としての臭化物またはボロン酸誘導体のための一般的な重合法、鈴木重合

バリエーション A : 二相性の反応混合物

手法は、不活性条件下、注意深く脱気した溶媒を用いて、WO 2 0 0 2 / 0 7 7 0 6 0 および WO 2 0 0 3 / 0 4 8 2 2 5 に従った。モノマー（臭化物およびボロン酸またはボロン酸エステル、HPLCによる純度は> 99.8%）を、3容積部のトルエン：6容積部のジオキサン：2容積部の水からなる混合物中での全体の濃度が約100ミリモル/lである、以下の表に示された組成に変更した。モノマーM1およびモノマーM2は、常に当初に完全に充填された。次いで、全体で使用された臭素官能基当たり2モル当量のリン酸三カリウムを加え、混合物をさらに5分間攪拌し、そして使用された臭素官能基当たり、0.06モル当量のトリ-オルトトリルホスフィン（トリス）を加え、次いで0.01モル当量の酢酸パラジウム（II）を加え、そして混合物を非常に激しく攪拌しながら還流下で加熱した。1時間後、表に従う残りのモノマーを全て一度に加え、そして還流下でさらに4時間加熱した。混合物の粘度が急激に上がり過ぎた場合、2容量部のトルエンと3容量部のジオキサンの混合物による希釈が可能である。4～6時間の全反応時間の後、エンドキャッピングのために、使用されたボロン酸官能基当たり0.05モル当量のモノプロモ芳香族化合物、3-プロモピフェニル[2113-57-7]をここで、次いで30分後に、使用された臭素官能基当たり0.05モル当量のモノボロン酸またはモノボロン酸エステル、3-ピフェニルボロン酸ピナコールエステル[912844-88-3]をここで加え、そして混合物をさらに1時間煮沸させた。冷却後、混合物を500mlのトルエンで希釈し、水性相を分離し、そして有機相を各回300mlの水で2回洗浄した。有機相を、5重量%濃度のN-アセチルシステイン水溶液300mlとともに、80℃で16時間攪拌し、そして有機相を分離し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、セライト床を通して濾過し、次いで濃縮乾固させた。粗ポリマーをTHF中に溶解させ（約10～30g/lの濃度）、そしてこの溶液を、非常に激しい攪拌下で2倍量のメタノール中にゆっくりと移し入れた。ポリマーを吸引濾過し、メタノールで3回洗浄し、乾燥させた。再沈殿操作を5回繰り返す、次いでポリマーを、30～50℃で一定重量となるまで減圧下で乾燥させた。

【 0 2 0 9 】

バリエーション B - 単相の反応混合物

モノマー（臭化物およびボロン酸もしくはボロン酸エステル、HPLCによる純度は> 99.8%）を、溶剤（THF、ジオキサン、キシレン、メシチレン、ジメチルアセトアミド、NMP、DMSO等）中での全体の濃度が約100ミリモル/lである、以下の表に示された組成に溶解または懸濁させた。次いで、臭素官能基当たり3モル当量の塩基（各々無水の形で、フッ化カリウム、リン酸三カリウム（無水、一水和物もしくは三水和物）

10

20

30

40

50

、炭酸カリウム、炭酸セシウム等）および等重量のガラスビーズ（直径 3 mm）を添加し、混合物をさらに 5 分間攪拌し、臭素官能基当たり、0.03 ~ 0.003 モル当量のトリ - オルト - トリルホスフィン、次いで 0.005 ~ 0.0005 モル当量の酢酸パラジウム（II）（Pd に対するホスフィンの比は、好ましくは 6 : 1）を添加し、そして混合物を 80 °C まで加熱し、2 ~ 3 時間非常に激しく攪拌しながら還流させた。あるいは、例えば、トリ - tert - ブチルホスフィン、SPhos、XPhos、RuPhos、XanthPhos 等の他のホスフィンを使用することができるが、これらのホスフィンの場合、好ましいホスフィン：パラジウムの比は、2 : 1 ~ 1.3 : 1 である。4 - 12 時間の全反応時間の後、エンドキャッピングのために、0.05 モル当量のモノプロモ芳香族化合物（上記参照）、次いで 30 分後に、0.05 モル当量のモノボロン酸もしくはモノボロン酸エステル（上記参照）を加え、次いで混合物をその後さらに 1 時間煮沸させた。溶媒を減圧下で十分に除去し、残留物をトルエンに取り、バリエーション A の下に記載されているように、ポリマーを精製した。

【0210】

モノマー M1 ~ M5 で構成されるオリゴマー / ポリマー P およびそれらの組成（数字は、mmol）

【化 86】

例.	M1	M2	M3	M4	M5	収率
IrP1	MS5 20 mmol	LS11 100 mmol	LS101 90 mmol	---	---	89 %
IrP2	Ir(L1-Br) 10 mmol	LS11 100 mmol	LS105 95 mmol	---	---	94 %
IrP3	Ir(L1-Br) 2 mmol	LS11 100 mmol	LS106 99 mmol	---	---	90 %
IrP4	Ir(L1-Br) 10 mmol	S32 100 mmol	LS106 50 mmol	LS109 45 mmol	---	95 %
IrP5	Ir(L1-Br) 20 mmol	LS11 70 mmol	LS202 30 mmol	LS101 45 mmol	LS107 45 mmol	96 %
IrP6	Ir(L2-Br) 1 mmol	LS11 100 mmol	LS106 99 mmol	---	---	88 %
IrP7	Ir(L2-Br) 6 mmol	LS208 100 mmol	LS10 97 mmol	---	---	90 %
IrP8	S210 10 mmol	LS11 95 mmol	LS101 95 mmol	MS9 10 mmol	---	92 %
IrP9	MS9 20 mmol	LS11 100 mmol	LS113 90 mmol	---	---	92 %

【0211】

立体化学：

典型的には、単核錯体合成単位は および 異性体のラセミ体の形で使用される。これは、本発明の多核化合物におけるジアステレオマー混合物、例えば、二核化合物に対する、 / , および（メソ） , 型をもたらす。特に明記しない限り、これらは、変換され、もしくはさらにジアステレオマー混合物として使用される。また、クロマトグラフィー法により、または分別晶析によりこれらを分離することができる。

【0212】

実施例：OLED の製造

1) 真空処理された素子

本発明によるOLEDおよび従来技術によるOLEDは、WO04/058911による一般的な方法によって製造され、この方法は、ここに記載する環境（層厚さの変動、使用される材料）に適合される。

【0213】

様々なOLEDの結果を、以下の例に提示する。ガラスプレートは、膜厚50nm構造化ITO（酸化インジウムスズ）とともに、OLEDが適用される基板を形成する。OLEDは、原則的に以下の層構造を有する：基板/5%のNDP-9（Novaledから市販されている）でドーピングされているHTNからなる正孔輸送層1（HTL1）、20nm/正孔輸送層2（HTL2）/任意選択の電子ブロッカー層（EBL）/発光層（EML）/任意選択の正孔ブロック層（HBL）/電子輸送層（ETL）/任意選択の電子注入層（EIL）および最後にカソード。カソードは、厚さ100nmのアルミニウム層によって形成される。

10

【0214】

最初に、真空処理されたOLEDについて説明する。この目的では、全ての材料は、真空チャンバ内で熱気相堆積によって適用される。このケースにおいて、発光層は、常に、少なくとも1つのマトリックス材料（ホスト材料）および共蒸発により一定の体積割合でマトリックス材料に加えられる発光ドーパント（発光体）からなる。M3:M2:Ir(L2)(55%:35%:10%)の形で表現され、これは材料M3が55%の体積割合で、M2が35%の割合で、Ir(L2)が10%の割合で、層中に存在することを意味する。同様に、電子輸送層は、2つの材料の混合からなってもよい。OLEDの正確な構造を表1に示す。OLEDを製造するために使用した材料を表4に示す。

20

【0215】

OLEDは、標準方法により特性決定される。この目的のために、エレクトロルミネッセンススペクトル、電流効率(c d/Aで測定)および電圧(1000 c d/m²で測定)を、電流-電圧-輝度特性線(IUL特性線)から求める。選択される実験で、寿命を求める。寿命は、輝度が初期の輝度から特定の割合低下する時間として定義される。LD50という表現は、記載された寿命は輝度が初期の輝度の50%(例えば1000 c d/m²~500 c d/m²)まで低下する時間を意味する。発光色によって、さまざまな初期の明るさが用いられる。寿命の価値は、当業者に知られる換算式を使って、その他の初期輝度の数に変換されうる。ここでは、1000 c d/m²の初期輝度での寿命が標準の数値である。

30

【0216】

燐光性OLEDにおける発光材料としての本発明の化合物の使用

本発明の化合物の1つの使い方は、OLED中の発光層における燐光性発光材料として使うことである。従来技術による比較として表4のイリジウム化合物を使用する。OLEDについての結果を表2に要約する。

40

【表 1】

表 1: OLED の構造

例	HTL2 厚さ	EBL 厚さ	EML 厚さ	HBL 厚さ	ETL 厚さ
Ref.-D1	HTM 40 nm	---	M1:IrPPy (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
Ref.-D2	HTM 40 nm	---	M1:IrPPy (90%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
Ref.-D3	HTM 40 nm	---	M1:IrPPy (85%:15%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D1	HTM 40 nm	---	M1:Ir9 (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D2	HTM 40 nm	---	M1:Ir9 (90%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D3	HTM 40 nm	---	M1:Ir9 (85%:15%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D4	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir9 (60%:30%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D5	HTM 40 nm	---	M1:M2:Ir13 (60%:30%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

【表 2】

表 2: 真空処理されたOLEDの結果

例.	EQE (%) 1000 cd/m ²	電圧 (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y 1000 cd/m ²	LD50 (h) 1000 cd/m ²
Ref.-D1	15.8	2.7	0.33/062	55000
Ref.-D2	15.6	3.3	0.33/062	70000
Ref.-D3	16.0	3.3	0.33/062	85000
D1	20.6	2.9	0.36/061	100000
D2	21.5	3.4	0.36/062	105000
D3	22.0	3.2	0.37/060	125000
D4	21.8	3.1	0.37/061	185000
D5	22.3	3.3	0.36/061	175000

【0217】

溶液処理された素子

A：低分子量で可溶性の機能材料からの形成

本発明のイリジウム錯体は、また溶液から処理することができ、真空処理されたOLEDと比較してプロセスにおいて顕著にシンプルであるが、良好な特性を有するOLEDをもたらすものである。このような構成要素の製造は、高分子発光ダイオード(PLED)の

製造に基づいており、これは既に何度も文献（例えば、WO 2 0 0 4 / 0 3 7 8 8 7）に記載されている。その構造は、基板 / I T O / 正孔注入層（6 0 n m） / 中間層（2 0 n m） / 発光層（6 0 n m） / 正孔ブロック層（1 0 n m） / 電子輸送層（4 0 n m） / カソードからなる。この目的のために、I T O 構造（酸化インジウムスズ、透明導電性アノード）が設けられたテクノプリント（Technoprint）社製の基板（ソーダ石灰ガラス）が使用される。基板を、クリーンルーム内で脱イオン水および洗浄剤（Deco nex 1 5 P F）で洗浄し、次いでUV / オゾンプラズマ処理によって活性化させる。その後、同様にクリーンルーム内で、2 0 n mの正孔注入層をスピンコーティングにより塗布する。要求されるスピン速度は、希釈の程度および具体的なスピンコーターの幾何学的形状に依存する。層から残留水分を除去するために、基板をホットプレート上で、2 0 0 で3 0分間焼成する。使用される中間層は正孔輸送の役割を果たし、この場合、メルク（Merck）社製のH L - X 0 9 2が使用される。あるいは、この中間層は、その後の溶液からE M Lを堆積する処理工程によって再び脱離しないという条件を単に満たさなければならない1以上の層で置き換えることもできる。発光層の製造のために、本発明の三重項発光体は、マトリックス材料とともにトルエンまたはクロロベンゼンに溶解される。このような溶液の通常の固形分は、スピンコーティングにより、素子が通常の層厚6 0 n mを得る場合のような素子について1 6 ~ 2 5 g / lである。溶液処理したタイプ1 aの素子は、M 4 : M 5 : I r L（4 2 % : 4 5 % : 1 3 %）で構成される発光層を含み、タイプ1 bの素子は、M 4 : M 5 : I r L（4 0 % : 3 2 % : 2 8 %）で構成される発光層を含み、タイプ2の素子は、M 4 : M 5 : I r L a : I r L b（3 0 % : 3 5 % : 3 0 % : 5 %）で構成される発光層を含み、すなわち、それらは2つの異なるI r錯体を含む。発光層を、不活性ガス雰囲気中、本件の場合ではアルゴン中でスピンオンし、そして1 6 0 で1 0分間焼成する。その上に、正孔ブロック層（1 0 n mのE T M 1）および電子輸送層（4 0 n mの、E T M 1（5 0 %） / E T M 2（5 0 %））を蒸着する（レスカー（Lesker）社製等の蒸着装置、通常の蒸着圧力：5 × 1 0⁻⁶ m b a r）。最後に、アルミニウム（1 0 0 n m）（アルドリッチ（Aldrich）社製の高純度金属）のカソードを蒸着によって設ける。素子を空気および空気の湿気から保護するために、素子を最終的にカプセル化し、次いで特徴付ける。挙げられているO L E Dの例はまだ最適化されていない。表1は、得られたデータをまとめたものである。

10

20

30

40

50

【表 3 - 1】

表 3:溶液から処理された材料の結果

例.	発光素子	EQE (%) 1000 cd/m ²	電圧 (V) 1000 cd/m ²	CIE x/y	LD50 (h) 1000 cd/m ²
Sol-Ref-Red1	IrRef3 Typ1a	15.0	6.2	0.61/0.38	4000
Sol-Ref-Red2	IrRef1 IrRef3 Typ2	17.3	6.4	0.61/0.39	240000
Sol-RedD1	IrRef1 Ir17 Typ2	19.9	6.2	0.64/0.35	310000
Sol-RedD2	IrRef1 Ir18 Typ2	20.4	6.3	0.61/0.38	160000
Sol-Ref-Green1	IrRef1 Typ1a	19.6	5.2	0.36/0.61	190000
Sol-Ref-Green2	IrRef1 Typ1b	19.8	4.9	0.36/0.61	210000
Sol-Ref-Green3	IrRef4 Typ1b	22.0	5.3	0.33/0.64	310000
Sol-Ref-Green4	IrRef5 Typ1b	21.9	5.4	0.33/0.62	340000
Sol-Ref-Green5	IrRef6 Typ1b	21.7	5.4	0.34/0.62	320000
Sol-Ref-Green6	IrRef7 Typ1b	21.9	5.5	0.34/0.62	300000
Sol-GreenD1	Ir5 Typ1a	20.4	5.7	0.38/0.58	170000
Sol-GreenD2	Ir6 Typ1b	21.4	5.1	0.37/0.60	270000
Sol-GreenD3	Ir11 Typ1b	21.4	5.1	0.37/0.60	190000
Sol-GreenD4	Ir12 Typ1b	22.1	5.1	0.37/0.60	250000
Sol-GreenD5	Ir15 Typ1b	22.0	5.1	0.37/0.60	260000
Sol-GreenD6	Ir19 Typ1b	21.5	5.0	0.40/0.58	300000
Sol-GreenD7	Ir23 Typ1b	22.1	5.3	0.39/0.58	180000
Sol-GreenD8	Ir25 Typ1b	24.6	5.2	0.43/0.55	290000
Sol-GreenD9	Ir29 Typ1b	23.1	5.2	0.40/0.58	270000
Sol-GreenD10	Pt3 Typ1b	25.0	5.0	0.29/0.64	---

10

20

30

40

50

【表 3 - 2】

Sol-GreenD11	Ir37 Typ1b	20.3	5.3	0.37/0.60	340000
Sol-GreenD12	Ir44 Typ1b	24.3	5.2	0.37/0.60	380000
Sol-GreenD13	Ir54 Typ1b	25.2	5.2	0.37/0.60	400000
Sol-GreenD14	Ir55 Typ1b	24.0	5.4	0.38/0.58	340000
Sol-GreenD15	IrP1 Typ1b	22.9	5.5	0.37/0.60	300000
Sol-GreenD16	IrP3 Typ1b	25.1	5.6	0.37/0.59	210000
Sol-GreenD17	Ir61 Typ1b	22.3	5.3	0.39/0.59	280000
Sol-GreenD18	Ir62 Typ1b	22.8	5.3	0.34/0.62	300000
Sol-GreenD19	Ir63 Typ1b	22.9	5.4	0.34/0.62	330000
Sol-GreenD20	Ir64 Typ1b	23.4	5.2	0.34/0.62	360000
Sol-GreenD21	Ir65 Typ1b	23.6	5.1	0.34/0.61	320000
Sol-GreenD15	IrP1 Typ1b	22.9	5.5	0.37/0.60	300000
Sol-GreenD16	IrP3 Typ1b	25.1	5.6	0.37/0.59	210000
Sol-GreenD17	Ir61 Typ1b	22.3	5.3	0.39/0.59	280000
Sol-GreenD18	Ir62 Typ1b	22.8	5.3	0.34/0.62	300000
Sol-GreenD19	Ir63 Typ1b	22.9	5.4	0.34/0.62	330000
Sol-GreenD20	Ir64 Typ1b	23.4	5.2	0.34/0.62	360000
Sol-GreenD21	Ir65 Typ1b	23.6	5.1	0.34/0.61	320000

10

20

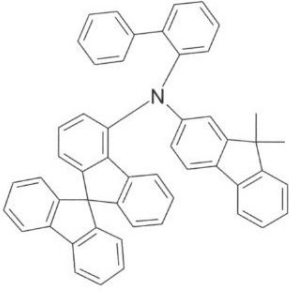
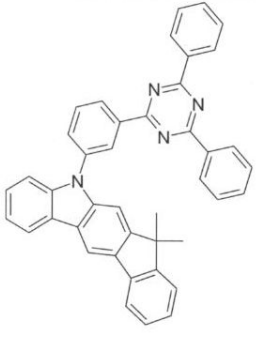
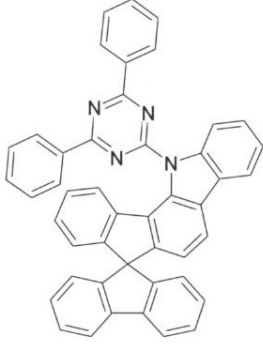
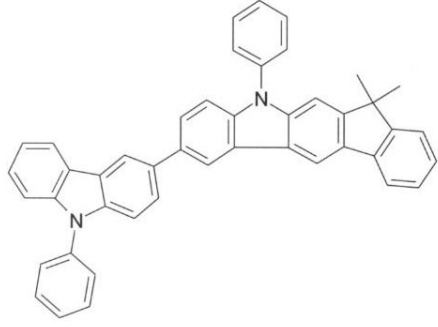
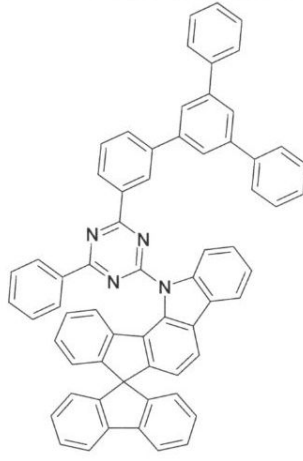
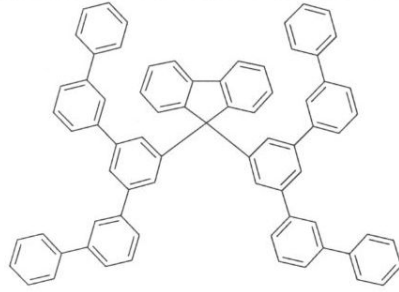
30

40

50

【表 4 - 1】

表 4 :使用される材料の構造式

 <p>HTM = M9 1450933-44-4</p>	 <p>M1 1257248-13-7</p>
 <p>M2 1615703-29-1</p>	 <p>M3 1357150-54-9</p>
 <p>M4 1616231-60-7</p>	 <p>M5 1246496-85-4</p>

10

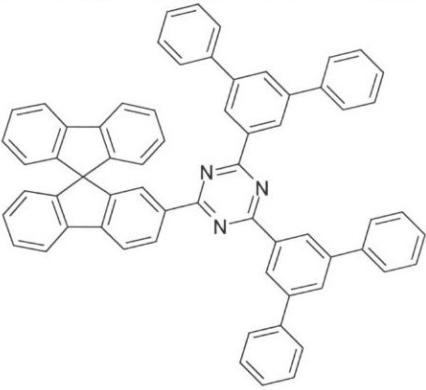
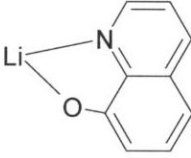
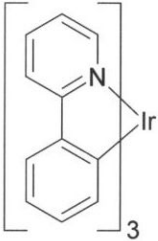
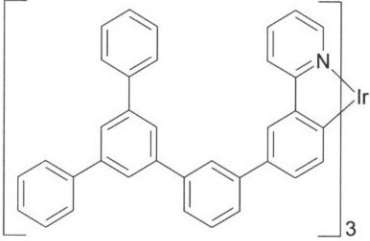
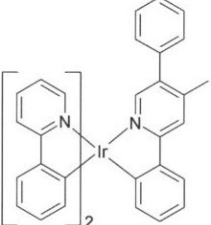
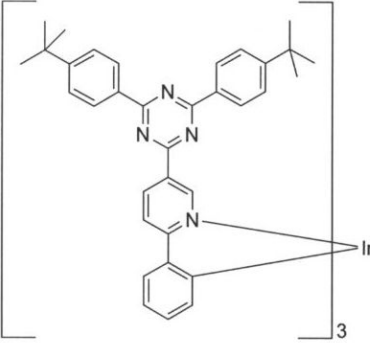
20

30

40

50

【表 4 - 2】

 <p>ETM1 = HBM1 = M10 1233200-52-6</p>	 <p>ETM2 25387-93-3</p>	10
 <p>IrPPy 693794-98-8</p>	 <p>IrRef1 1269508-30-6</p>	20
 <p>IrRef2 1215692-34-4</p>	 <p>IrRef3 1202823-72-0</p>	30

40

50

フロントページの続き

- (74)代理人 100091487
弁理士 中村 行孝
- (74)代理人 100105153
弁理士 朝倉 悟
- (74)代理人 100187159
弁理士 前川 英明
- (74)代理人 100206265
弁理士 遠藤 逸子
- (72)発明者 フィリップ、ステッセル
ドイツ連邦共和国フランクフルト、アム、マイン、ギュンタースブルクアレー、 9 3
- (72)発明者 クリスティアン、エーレンライヒ
ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、アイヒベルクシュトラッセ、 2 2
- 審査官 安藤 倫世
- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 6 / 0 1 5 8 1 5 (W O , A 1)
中国特許出願公開第 1 0 5 5 0 4 6 2 5 (C N , A)
中国特許出願公開第 1 0 5 4 1 9 2 0 2 (C N , A)
特表 2 0 1 3 - 5 3 1 6 5 2 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 0 8 2 2 3 5 (J P , A)
特表 2 0 1 2 - 5 1 6 8 3 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 4 / 0 3 3 2 2 3 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 7 / 0 8 6 5 0 5 (W O , A 1)
特許第 6 7 7 2 1 8 8 (J P , B 2)
特表 2 0 0 8 - 5 0 6 6 5 2 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 2 4 3 2 3 4 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
C 0 7 F
C 0 9 K
H 0 1 L
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)