

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4596778号

(P4596778)

(45) 発行日 平成22年12月15日(2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月1日(2010.10.1)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 F 15/00 (2006.01) C O 7 F 15/00 C S P E
C O 7 C 49/92 (2006.01) C O 7 C 49/92
C O 7 D 215/04 (2006.01) C O 7 D 215/04
C O 7 D 217/02 (2006.01) C O 7 D 217/02
C O 9 K 11/06 (2006.01) C O 9 K 11/06 6 6 0

請求項の数 47 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-536348 (P2003-536348)
 (86) (22) 出願日 平成14年10月17日(2002.10.17)
 (65) 公表番号 特表2005-506361 (P2005-506361A)
 (43) 公表日 平成17年3月3日(2005.3.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/033040
 (87) 国際公開番号 W02003/033617
 (87) 国際公開日 平成15年4月24日(2003.4.24)
 審査請求日 平成17年9月13日(2005.9.13)
 (31) 優先権主張番号 09/981,496
 (32) 優先日 平成13年10月17日(2001.10.17)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 503055897
 ユニバーサル ディスプレイ コーポレイ
 ション
 アメリカ合衆国、ニュージャージー、ユー
 イング、 フィリップス ブールバード
 3 7 5
 (73) 特許権者 502023332
 ザ ユニバーシティ オブ サザン カリ
 フォルニア
 アメリカ合衆国・カリフォルニア・900
 89・ロサンゼルス・マッククリントック
 ・アヴェニュー・3740・ヒューズ・セ
 ンター・スイート・イーイービー・131
 ・ユーエスシー・スティーヴンズ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 りん光を発する化合物および当該化合物を含むデバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式中において、MはIr、Os、Pt、Pb、Re、及びRuからなる群から選択される
 金属原子で、A¹およびA²それぞれは別々の単座配位子であるか、またはA¹およびA²
 は共有結合で結合して二座配位子を形成しており、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、
 R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰のそれぞれは別々にH、活性化基または不活性化基で
 、それに加えまたはそれに代わるものとしてR¹とR²、またはR²とR³、またはR³
 とR⁴、またはR⁵とR⁶、またはR⁶とR⁷またはR⁷とR⁸、またはR⁹とR¹⁰の
 いずれか1つ以上が共同して別々に縮合した4から7員環基を形成し、そこでは前記環状
 基がシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリールまたはヘテロアリールであり、そ
 こでの前記環状基は場合により1つ以上の置換基Xで置換されており、それぞれのXは別
 々にH、F、Cl、Br、I、R¹²、OR¹²、N(R¹²)₂、P(R¹²)₂、P
 (OR¹²)₂、POR¹²、PO₂R¹²、PO₃R¹²、SR¹²、Si(R¹²)₃、B(R¹²)₂、B(OR¹²)₂、C(O)R¹²、C(O)OR¹²、C(O)
 N(R¹²)₂、CN、NO₂、SO₂、SOR¹²、SO₂R¹²またはSO₃R¹²
 であり、それぞれのR¹²は別々にH、C₁~C₂₀アルキル、C₁~C₂₀過ハロゲン
 化アルキル、C₂~C₂₀アルケニル、C₂~C₂₀アルキニル、C₁~C₂₀ヘテロア
 ルキル、C₃~C₄₀アリールまたはC₃~C₄₀ヘテロアリールであり、mは金属原子
 Mの形式電荷で、nは1、2または3であり、そしてそこにおいてR³、R⁹およびR¹⁰
 の少なくとも1つは活性化基であって、またはそこにおけるR³、R⁴、R⁹およびR

10

20

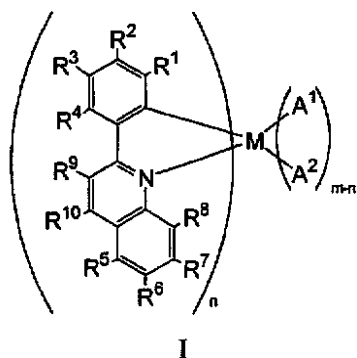
¹⁰ の少なくとも1つは不活性化基であり、

前記活性化基が独立に、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、メルカプト、チオラト、アミノ、ホスフィノ、アルキルカルボニルアミノ、及びアリールカルボニルアミノからなる群から選択され、

前記不活性化基が独立に、ハロ、シアノ、ニトロ、アルデヒド、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アンモニウム、過ハロゲン化アルキル、カルボン酸、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、及びスルホからなる群から選択される、

式 I の化合物。

【化 1】



【請求項 2】

前記活性化基がメチルまたはメトキシである、請求項 1 記載の化合物。

【請求項 3】

前記不活性化基が F または CF_3 である、請求項 1 又は 2 に記載の化合物。

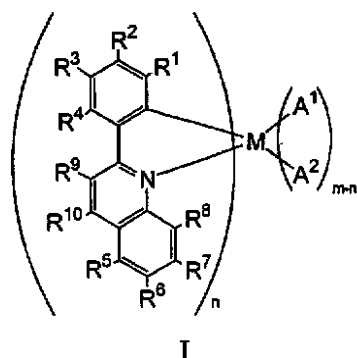
【請求項 4】

式中において、M は Ir、Os、Pt、Pb、Re、及び Ru からなる群から選択される金属原子で、 A^1 および A^2 それぞれは別々の単座配位子であるか、または A^1 および A^2 は共有結合で結合して二座配位子を形成しており、前記二座配位子はアセチルアセトネート (acac)、ピコリネート (pic)、ヘキサフルオロアセチルアセトネート、サリチリデンまたは 8 - ヒドロキシキノリネートであり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のそれぞれは別々に H、活性化基または不活性化基で、それに加えまたはそれに代わるものとして R^1 と R^2 、または R^2 と R^3 、または R^3 と R^4 、または R^5 と R^6 、または R^6 と R^7 または R^7 と R^8 、または R^9 と R^{10} のいずれか 1 つ以上が共同して別々に縮合した 4 から 7 員環基を形成し、そこでは前記環状基がシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリールまたはヘテロアリールであり、そこでの前記環状基は場合により 1 つ以上の置換基 X で置換されており、それぞれの X は別々に H、F、Cl、Br、I、 R^{12} 、 OR^{12} 、 $\text{N}(\text{R}^{12})_2$ 、 $\text{P}(\text{R}^{12})_2$ 、 $\text{P}(\text{OR}^{12})_2$ 、 POR^{12} 、 PO_2R^{12} 、 PO_3R^{12} 、 SR^{12} 、 $\text{Si}(\text{R}^{12})_3$ 、 $\text{B}(\text{R}^{12})_2$ 、 $\text{B}(\text{OR}^{12})_2$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}^{12}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}^{12}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^{12})_2$ 、CN、 NO_2 、 SO_2 、 SOR^{12} 、 SO_2R^{12} または SO_3R^{12} であり、それぞれの R^{12} は別々に H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 過ハロゲン化アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ ヘテロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{40}$ アリールまたは $\text{C}_3 \sim \text{C}_{40}$ ヘテロアリールであり、m は金属原子 M の形式電荷で、n は 1、2 または 3 であり、そしてそこにおいて R^3 、 R^9 および R^{10} の少なくとも 1 つは活性化基、またはそこにおける R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} の少なくとも 1 つは不活性化基であり、

前記活性化基が独立に、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、メルカプト、チオラト、アミノ、ホスフィノ、アルキルカルボニルアミノ、及びアリールカルボニルアミノからなる群から選択され、

前記不活性化基が独立に、ハロ、シアノ、ニトロ、アルデヒド、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アンモニウム、過ハロゲン化アルキル、カルボン酸、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、及びスルホからなる群から選択される、
式 I の化合物。

【化 2】



10

【請求項 5】

前記二座配位子がアセチルアセトネートである、請求項 4 記載の化合物。

【請求項 6】

M が Ir である、請求項 4 又は 5 に記載の化合物。

20

【請求項 7】

式中において、M は Pt であり、A¹ および A² それぞれは別々の単座配位子であるか、または A¹ および A² は共有結合で結合して二座配位子を形成しており、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹ および R¹⁰ のそれぞれは別々に H、活性化基または不活性化基で、それに加えまたはそれに代わるものとして R¹ と R²、または R² と R³、または R³ と R⁴、または R⁵ と R⁶、または R⁶ と R⁷ または R⁷ と R⁸、または R⁹ と R¹⁰ のいずれか 1 つ以上が共同して別々に縮合した 4 から 7 員環基を形成し、そこでは前記環状基がシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリールまたはヘテロアリールであり、そこでの前記環状基は場合により 1 つ以上の置換基 X で置換されており、それぞれの X は別々に H、F、Cl、Br、I、R¹²、OR¹²、N(R¹²)₂、P(R¹²)₂、P(OR¹²)₂、POR¹²、PO₂R¹²、PO₃R¹²、SR¹²、Si(R¹²)₃、B(R¹²)₂、B(OR¹²)₂、C(O)R¹²、C(O)OR¹²、C(O)N(R¹²)₂、CN、NO₂、SO₂、SOR¹²、SO₂R¹² または SO₃R¹² であり、それぞれの R¹² は別々に H、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₁ ~ C₂₀ 過ハロゲン化アルキル、C₂ ~ C₂₀ アルケニル、C₂ ~ C₂₀ アルキニル、C₁ ~ C₂₀ ヘテロアルキル、C₃ ~ C₄₀ アリールまたは C₃ ~ C₄₀ ヘテロアリールであり、m は金属原子 M の形式電荷で、n は 1, 2 または 3 であり、そしてそこにおいて R³、R⁹ および R¹⁰ の少なくとも 1 つは活性化基、またはそこにおける R³、R⁴、R⁹ および R¹⁰ の少なくとも 1 つは不活性化基であり、

30

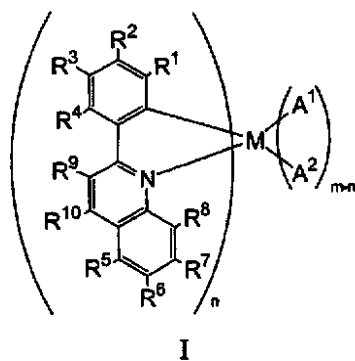
前記活性化基が独立に、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、メルカプト、チオラト、アミノ、ホスフィノ、アルキルカルボニルアミノ、及びアリールカルボニルアミノからなる群から選択され、

前記不活性化基が独立に、ハロ、シアノ、ニトロ、アルデヒド、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アンモニウム、過ハロゲン化アルキル、カルボン酸、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、及びスルホからなる群から選択される、

40

式 I の化合物。

【化 3】



10

【請求項 8】

式中において、MはIr、Os、Pt、Pb、Re、及びRuからなる群から選択される金属原子で、A¹およびA²はそれぞれ別々の単座配位子であるか、或いはA¹およびA²は共有結合で結合して二座配位子を形成しており、前記二座配位子がアセチルアセトネート(acac)、ピコリネート(pic)、ヘキサフルオロアセチルアセトネート、サリチリデンまたは8-ヒドロキシキノリネートであり、そしてR⁴がFでR²、R³、R⁹およびR¹⁰はそれぞれが別々にH、活性化基または不活性化基、またはR⁴がOCH₃で、R²、R³、R⁹とR¹⁰のそれぞれが別々にH、活性化基或いは不活性化基、またはR³がOCH₃でR²、R⁴、R⁹とR¹⁰のそれぞれが別々にH、活性化基或いは不活性化基、またはR²がOCH₃でR³、R⁴、R⁹とR¹⁰のそれぞれが別々にH、活性化基或いは不活性化基、またはR⁴がCF₃でR²、R³、R⁹およびR¹⁰のそれぞれが別々にH、活性化基または不活性化基、またはR³がCF₃でR²、R⁴、R⁹およびR¹⁰のそれぞれが別々にH、活性化基または不活性化基、またはR²がCF₃でR³、R⁴、R⁹およびR¹⁰のそれぞれが別々にH、活性化基または不活性化基、またはR²とR⁴がそれぞれFでR³、R⁹およびR¹⁰のそれぞれが別々にH、活性化基または不活性化基、またはR⁹がCH₃でR²、R³、R⁴およびR¹⁰のそれぞれが別々にH、活性化基または不活性化基、またはR¹⁰がCH₃でR²、R³、R⁴およびR⁹のそれぞれが別々にH、活性化基または不活性化基であり、

20

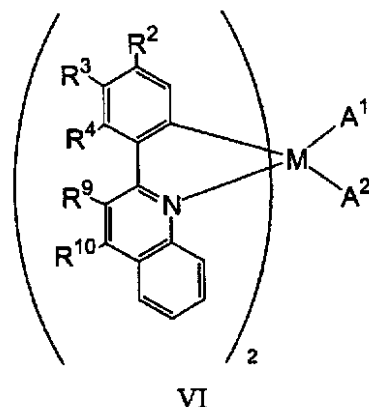
30

前記活性化基が独立に、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、メルカプト、チオラト、アミノ、ホスフィノ、アルキルカルボニルアミノ、及びアリールカルボニルアミノからなる群から選択され、

前記不活性化基が独立に、ハロ、シアノ、ニトロ、アルデヒド、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アンモニウム、過ハロゲン化アルキル、カルボン酸、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、及びスルホからなる群から選択される、

式VIの化合物。

【化 4】



10

【請求項 9】

前記二座配位子がアセチルアセトネートである、請求項 8 記載の化合物。

【請求項 10】

M が Ir である、請求項 8 又は 9 に記載の化合物。

【請求項 11】

式中において、M は Pt であり、A¹ および A² はそれぞれ別々の単座配位子であるか、
 或いは A¹ および A² は共有結合で結合して二座配位子を形成しており、そして R⁴ が F
 で R²、R³、R⁹ および R¹⁰ はそれぞれが別々に H、活性化基または不活性化基、ま
 たは R⁴ が OCH₃ で、R²、R³、R⁹ と R¹⁰ のそれぞれが別々に H、活性化基或い
 は不活性化基、または R³ が OCH₃ で R²、R⁴、R⁹ と R¹⁰ のそれぞれが別々に H
 , 活性化基或いは不活性化基、または R² が OCH₃ で R³、R⁴、R⁹ と R¹⁰ のそれ
 ぞれが別々に H、活性化基或いは不活性化基、または R⁴ が CF₃ で R²、R³、R⁹ お
 よび R¹⁰ のそれぞれが別々に H、活性化基または不活性化基、または R³ が CF₃ で R²
 、R⁴、R⁹ および R¹⁰ のそれぞれが別々に H、活性化基または不活性化基、または
 R² が CF₃ で R³、R⁴、R⁹ および R¹⁰ のそれぞれが別々に H、活性化基または不
 活性化基、または R² と R⁴ がそれぞれ F で R³、R⁹ および R¹⁰ のそれぞれが別々に
 H、活性化基または不活性化基、または R⁹ が CH₃ で R²、R³、R⁴ および R¹⁰ の
 それぞれが別々に H、活性化基または不活性化基、または R¹⁰ が CH₃ で R²、R³、
 R⁴ および R⁹ のそれぞれが別々に H、活性化基または不活性化基であり、

20

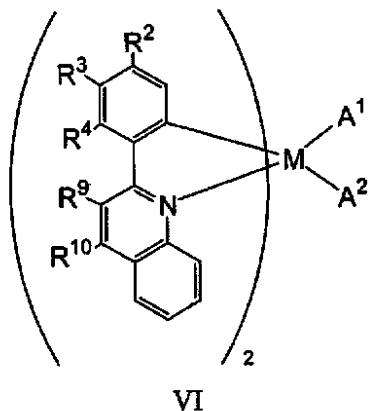
30

前記活性化基が独立に、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アル
 コキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、メルカプト、チオラト、アミノ、ホスフィノ、ア
 ルキルカルボニルアミノ、及びアリールカルボニルアミノからなる群から選択され、

前記不活性化基が独立に、ハロ、シアノ、ニトロ、アルデヒド、アルキルカルボニル、
 アリールカルボニル、アンモニウム、過ハロゲン化アルキル、カルボン酸、アルコキシカ
 ルボニル、アリールオキシカルボニル、及びスルホからなる群から選択される、

式 VI の化合物。

【化 5】



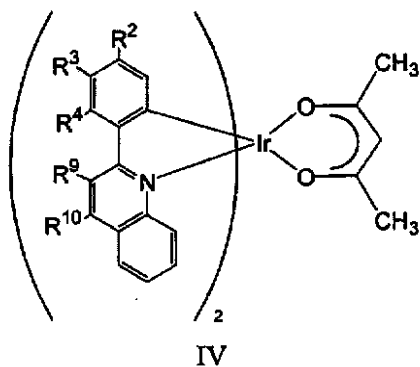
10

【請求項 1 2】

式中、 R^4 が F で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^4 が OCH_3 で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^3 が OCH_3 で R^2 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^2 が OCH_3 で R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^4 が CF_3 で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^3 が CF_3 で R^2 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^2 が CF_3 で R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^2 および R^4 がそれぞれ F で R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^4 および R^{10} がそれぞれ CH_3 で R^2 、 R^3 および R^9 はそれぞれ H であるか、または R^9 が CH_3 で R^2 、 R^3 、 R^4 および R^{10} はそれぞれ H であるか、 R^{10} が CH_3 で R^2 、 R^3 、 R^4 および R^9 はそれぞれ H である、式 IV の化合物。

20

【化 6】



30

【請求項 1 3】

R^4 が F で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である、請求項 1 2 に記載の化合物。

【請求項 1 4】

R^4 が OCH_3 で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である、請求項 1 2 に記載の化合物。

40

【請求項 1 5】

R^3 が OCH_3 で R^2 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である、請求項 1 2 に記載の化合物。

【請求項 1 6】

R^2 が OCH_3 で R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である、請求項 1 2 に記載の化合物。

【請求項 1 7】

R^4 が CF_3 で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である、請求項 1 2 に記載の

50

化合物。

【請求項 18】

R^3 が CF_3 で R^2 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である、請求項 12 に記載の化合物。

【請求項 19】

R^2 が CF_3 で R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である、請求項 12 に記載の化合物。

【請求項 20】

R^2 および R^4 がそれぞれ F で R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である、請求項 12 に記載の化合物。

【請求項 21】

R^4 および R^{10} がそれぞれ CH_3 で R^2 、 R^3 、及び R^9 はそれぞれ H である、請求項 12 に記載の化合物。

【請求項 22】

R^9 が CH_3 で R^2 、 R^3 、 R^4 および R^{10} はそれぞれ H である、請求項 12 に記載の化合物。

【請求項 23】

R^{10} が CH_3 で R^2 、 R^3 、 R^4 および R^9 はそれぞれ H である、請求項 12 に記載の化合物。

【請求項 24】

式中において、M は Ir、Os、Pt、Pb、Re または Ru である金属原子で、 A^1 および A^2 のそれぞれは別々の単座配位子であるか、または A^1 および A^2 は共有結合で結合して二座配位子を形成しており、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のそれぞれは別々に H、活性化基または不活性化基で、それに加えまたはそれに代わるものとして R^1 と R^2 、または R^2 と R^3 、または R^3 と R^4 、または R^5 と R^6 、または R^6 と R^7 または R^7 と R^8 、または R^9 と R^{10} の 1 つ以上のいずれかが共同して別々に縮合した 4 から 7 員環基を形成し、そこにおいて前記環状基がシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリールまたはヘテロアリールであり、そこでの前記環状基は場合により 1 つ以上の置換基 X で置換されていて、それぞれの X は別々に H、F、Cl、Br、I、 R^{12} 、 OR^{12} 、 $N(R^{12})_2$ 、 $P(R^{12})_2$ 、 $P(OR^{12})_2$ 、 POR^{12} 、 PO_2R^{12} 、 PO_3R^{12} 、 SR^{12} 、 $Si(R^{12})_3$ 、 $B(R^{12})_2$ 、 $B(OR^{12})_2$ 、 $C(O)R^{12}$ 、 $C(O)OR^{12}$ 、 $C(O)N(R^{12})_2$ 、CN、 NO_2 、 SO_2 、 SOR^{12} 、 SO_2R^{12} または SO_3R^{12} であり、それぞれの R^{12} は別々に H、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ 過ハロゲン化アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヘテロアルキル、 $C_3 \sim C_{40}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{40}$ ヘテロアリールであり、m は金属原子 M の形式電荷で、n は 1、2 または 3 であり、そしてそこにおける R^3 、 R^9 および R^{10} の少なくとも 1 つは、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、メルカプト、チオラト、アミノ、ホスフィノ、アルキルカルボニルアミノ及びアリールカルボニルアミノからなる群から選択される活性化基、またはそこにおける R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} の少なくとも 1 つは不活性化基であり、

前記活性化基が独立に、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、メルカプト、チオラト、アミノ、ホスフィノ、アルキルカルボニルアミノ、及びアリールカルボニルアミノからなる群から選択され、

前記不活性化基が独立に、ハロ、シアノ、ニトロ、アルデヒド、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アンモニウム、過ハロゲン化アルキル、カルボン酸、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、及びスルホからなる群から選択される、

式 I の化合物を含む、有機発光デバイス。

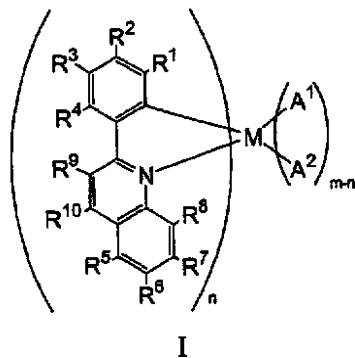
10

20

30

40

【化 7】



10

【請求項 2 5】

前記活性化基がメチルまたはメトキシである、請求項 2 4 に記載のデバイス。

【請求項 2 6】

前記二座配位子がアセチルアセトネート (a c a c)、ピコリネート (p i c)、ヘキサフルオロアセチルアセトネート、サリチリデンまたは 8 - ヒドロキシキノリネートである、請求項 2 4 又は 2 5 に記載のデバイス。

【請求項 2 7】

前記二座配位子がアセチルアセトネートである、請求項 2 4 又は 2 5 に記載のデバイス。

20

【請求項 2 8】

式中において M は I r、O s、P t、P b、R e、及び R u からなる群から選択される金属原子で、A¹ および A² はそれぞれ別々の単座配位子であるか、または A¹ および A² が共有結合で共に結合して二座配位子を形成し、前記二座配位子がアセチルアセトネート (a c a c)、ピコリネート (p i c)、ヘキサフルオロアセチルアセトネート、サリチリデンまたは 8 - ヒドロキシキノリネートであり、そして、R⁴ が F で R²、R³、R⁹ および R¹⁰ のそれぞれが別々に H、活性化基または不活性化基、または R⁴ が O C H₃ で R²、R³、R⁹ と R¹⁰ のそれぞれが別々に H、活性化基或いは不活性化基、または R³ が O C H₃ で R²、R⁴、R⁹ と R¹⁰ のそれぞれが別々に H、活性化基或いは不活性化基、または R² が O C H₃ で R³、R⁴、R⁹ と R¹⁰ のそれぞれが別々に H、活性化基或いは不活性化基、または R⁴ が C F₃ で R²、R³、R⁹ および R¹⁰ のそれぞれが別々に H、活性化基または不活性化基、または R³ が C F₃ で R²、R⁴、R⁹ および R¹⁰ のそれぞれが別々に H、活性化基または不活性化基、または R² が C F₃ で R³、R⁴、R⁹ および R¹⁰ のそれぞれが別々に H、活性化基または不活性化基、または R² と R⁴ がそれぞれ F で R³、R⁹ および R¹⁰ のそれぞれが別々に H、活性化基または不活性化基、または R⁹ が C H₃ で R²、R³、R⁴ および R¹⁰ のそれぞれが別々に H、活性化基または不活性化基、または R¹⁰ が C H₃ で R²、R³、R⁴ および R⁹ のそれぞれが別々に H、活性化基または不活性化基であり、

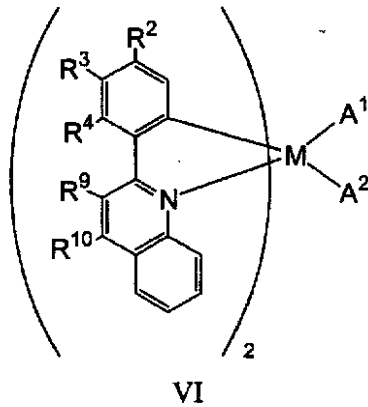
30

前記活性化基が独立に、アルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、メルカプト、チオラト、アミノ、ホスフィノ、アルキルカルボニルアミノ、及びアリールカルボニルアミノからなる群から選択され、

40

前記不活性化基が独立に、ハロ、シアノ、ニトロ、アルデヒド、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アンモニウム、過ハロゲン化アルキル、カルボン酸、アルコシカルボニル、アリールオシカルボニル、及びスルホからなる群から選択される、式 V I の化合物を含む、有機発光デバイス。

【化 8】



10

【請求項 29】

前記二座配位子がアセチルアセトネートである、請求項 28 に記載のデバイス。

【請求項 30】

M が Ir である、請求項 28 又は 29 に記載のデバイス。

【請求項 31】

M が Pt である、請求項 28 又は 29 に記載のデバイス。

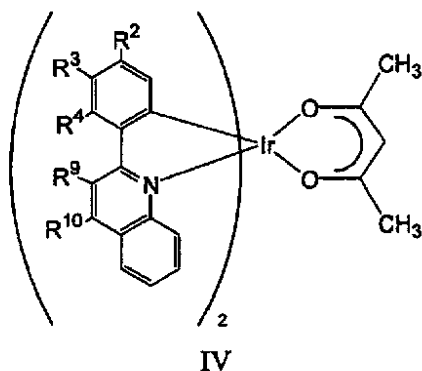
【請求項 32】

式中において、R⁴ が F で R²、R³、R⁹ および R¹⁰ はそれぞれ H であるか、または R⁴ が OCH₃ で R²、R³、R⁹ および R¹⁰ はそれぞれ H であるか、または R³ が OCH₃ で R²、R⁴、R⁹ および R¹⁰ はそれぞれ H であるか、または R² が OCH₃ で R³、R⁴、R⁹ および R¹⁰ はそれぞれ H であるか、または R⁴ が CF₃ で R²、R³、R⁹ および R¹⁰ はそれぞれ H であるか、または R³ が CF₃ で R²、R⁴、R⁹ および R¹⁰ はそれぞれ H であるか、または R² が CF₃ で R³、R⁴、R⁹ および R¹⁰ はそれぞれ H であるか、または R² および R⁴ がそれぞれ F で R³、R⁹ および R¹⁰ はそれぞれ H であるか、または R⁴ および R¹⁰ がそれぞれ CH₃ で R²、R³ および R⁹ はそれぞれ H であるか、または R⁹ が CH₃ で R²、R³、R⁴ および R¹⁰ はそれぞれ H であるか、または R¹⁰ が CH₃ で R²、R³、R⁴ および R⁹ はそれぞれ H である式 I

20

30

【化 9】



40

【請求項 33】

R⁴ が F で R²、R³、R⁹ および R¹⁰ はそれぞれ H である、請求項 32 に記載のデバイス。

【請求項 34】

R⁴ が OCH₃ で R²、R³、R⁹ および R¹⁰ はそれぞれ H である、請求項 32 に記載のデバイス。

【請求項 35】

50

R^3 が OCH_3 で R^2 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である、請求項 32 に記載のデバイス。

【請求項 36】

R^2 が OCH_3 で R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である、請求項 32 に記載のデバイス。

【請求項 37】

R^4 が CF_3 で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である、請求項 32 に記載のデバイス。

【請求項 38】

R^3 が CF_3 で R^2 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である、請求項 32 に記載の

10

デバイス。

【請求項 39】

R^2 が CF_3 で R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である、請求項 32 に記載の

デバイス。

【請求項 40】

R^2 および R^4 がそれぞれ F で R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である、請求項 32

に記載のデバイス。

【請求項 41】

R^4 および R^{10} がそれぞれ CH_3 で R^2 、 R^3 および R^9 はそれぞれ H である、請求項

32 に記載のデバイス。

20

【請求項 42】

R^9 が CH_3 で R^2 、 R^3 、 R^4 および R^{10} はそれぞれ H である、請求項 32 に記載の

デバイス。

【請求項 43】

R^{10} が CH_3 で R^2 、 R^3 、 R^4 および R^9 はそれぞれ H である、請求項 32 に記載の

デバイス。

【請求項 44】

請求項 32 ~ 43 のいずれか一項に記載のデバイスを含むピクセル。

【請求項 45】

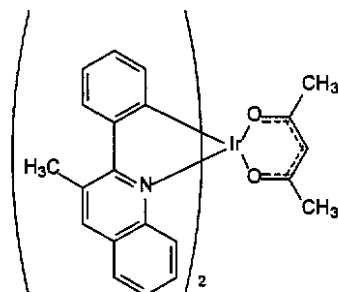
請求項 32 ~ 43 のいずれか一項に記載のデバイスを含む電子ディスプレイ。

30

【請求項 46】

下記式：

【化 10】



40

で表される化合物。

【請求項 47】

アノード、カソード、及び発光層を含み、前記発光層が前記アノードとカソードとの間に配置され、前記発光層が下記式：

10

で表される化合物を含む、有機発光デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

(本発明の分野)

本発明は、有機金属化合物および当該化合物を含む効率的有機発光デバイスに関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

(本発明の背景)

20

電子ディスプレイは最近情報の迅速な伝達する際の主な手段である。テレビジョンセット、コンピュータモニター、計器ディスプレイパネル、計算機、プリンター、携帯電話、ポータブルコンピュータなどは本手段の特徴である迅速性、汎用性および双方向性を適切に例証している。既知の電子ディスプレイ技術の中で、有機発光デバイス（OLEDs）は今もなお多くのテレビジョンセットやコンピュータモニターにおいて使用されている。高いブラウン管を旧式なものとするフルカラーのフラットパネルディスプレイシステムの発展における可能性ある役割に際し、相当興味をもたれている。

【 0 0 0 3 】

一般的に、OLEDsは幾つかの有機層で構成されていて、その中の少なくとも1つの層がデバイスに電圧を印加するとエレクトロルミネセンスを発することができる(参照、たとえばTang等、Appl. phys. lett. 1987, 51, 913およびBurroughes等、Nature, 1990, 347, 359)。電圧をデバイスに印加すると、当該カソードは効率的に当該隣接有機層(即ち、電子を注入する)を還元し、当該アノードは効率的に当該隣接有機層を酸化する(即ち、正孔を注入する)。正孔および電子はデバイスを横切ってそれらと反対に荷電した電極に移動する。正孔および電子は同じ分子にて出会うと、再結合が起こるといわれ、励起子が形成される。ルミネセント化合物において当該正孔と電子が再結合すると、放射性発光が伴いそれによりエレクトロルミネセンスが生じる。

30

【 0 0 0 4 】

当該正孔および電子のスピン状態により、正孔と電子の再結合から生じる励起子は三重項または一重項スピン状態のいずれかをとり、一重項励起子からのルミネセンスは蛍光を生じる一方、三重項励起子からのルミネセンスはりん光を生じる。統計的に、典型的にOLEDsに使用される有機材料については当該励起子の4分の1は一重項であり、残りの4分の3は三重項である（参照、例えばBaldoo等、Phys., Rev., B, 1999, 60, 14422）。実用的なエレクトロ-りん光OLEDs（米国特許第6,303,238号）を製造する際に使うことができる幾つかのりん光を発する材料があること、次いでそのようなエレクトロ-りん光OLEDsの理論的量子効率が最大100%（即ち、三重項および一重項の両方の全てを利用することになる）の証明の発見までは、多くの効率的OLEDsは典型的に蛍光を示す材料に基づいていた。蛍光材料は冷光を発するが最大理論量子効率はわずか25%で（ここでOLEDの量子効率は正孔と電子が再結

40

50

合してルミネセンスを生じる効率を称する)、これはりん光発光の三重項からの基底状態遷移は正規ではスピン禁制プロセスであるからである。エレクトロ-りん光OLEDsはエレクトロ-蛍光OLEDsと比較して、より優れた全デバイス効率を有することが現在示されている(参照、例えばBaldoo等、Nature, 1998, 395, 151およびBaldoo等、Appl. Phys. Lett., 1999, 75(3), 4)。

【0005】

一重項-三重項状態混合に導く強いスピン軌道結合によれば、重金属錯体はしばしば室温において当該三重項から効率的にりん光発光を示す。従って、当該錯体を含むOLEDsは75%より大きな内部量子効率を有することが示された(Acachi等、Appl. Phys. Lett., 2000, 78, 1704)。幾つかの有機金属イリジウム錯体は強いりん光を有することが報告され(Lamansky等、Inorganic Chemistry, 2001, 40, 1704)、緑色から赤色スペクトルの効率的OLEDs発光がこれらの錯体により作られた(Lamansky等、J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 4304)。イリジウム錯体含有赤色発光デバイスは米国出願公開第2001/0019782号に従って調製された。りん光重金属有機金属錯体およびそれらの各デバイスは同様に国際特許出願公開WO00/57676、WO00/70655およびWO01/41512および米国出願番号第09/274,609; 09/311,126; 09/452,346; 09/637,766; 60/283,814および出願日2001年10月16日の米国出願番号_____でLamanskyらの標題“Organometallic Compounds and Emission- Shifting Organic Electrophosphorescence”の主題であった。

【0006】

最近の効率的な重金属りん光体の発見およびOLED技術における生じた進歩にも関わらず、デバイスにおける更に高い効率への必要性が残っている。より少ない電力使用およびより長い寿命を持った、より明るいデバイスの製造は新しいディスプレイ技術の発展に寄与しフラット表面におけるフルカラー電子ディスプレイに対する最近の目的実現を促進する。本明細書記載のりん光有機金属化合物およびそれらを含むデバイスは、これらおよびその他の必要性を満たす際に助けとなる。

【発明の開示】

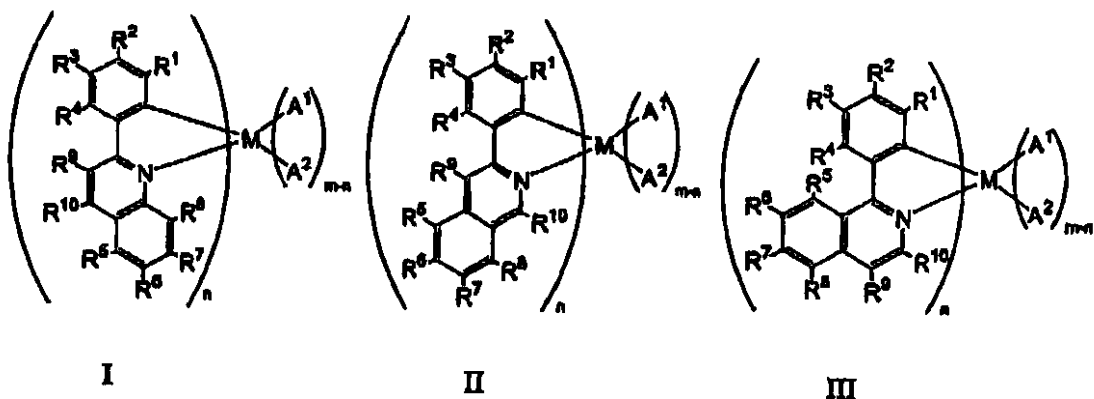
【課題を解決するための手段】

【0007】

(本発明の要約)

1つの態様では、本発明は式I, IIまたはIIIの化合物を提供する:

【化1】



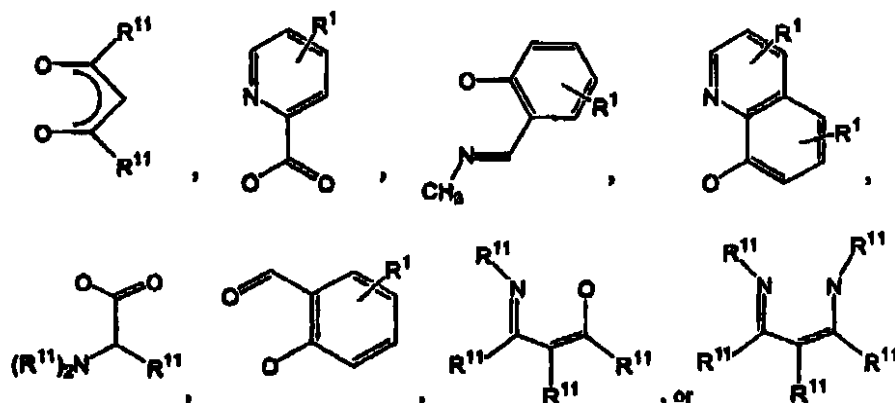
式中においてMは金属原子で、A¹およびA²それぞれは別々の単座配位子、或いはA¹およびA²は共有結合で結合して二座配位子を形成し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰のそれぞれは別々にH、F、Cl、Br、I、R¹

1 、 OR^{11} 、 $N(R^{11})_2$ 、 $P(R^{11})_2$ 、 $P(OR^{11})_2$ 、 POR^{11} 、 PO_2R^{11} 、 PO_3R^{11} 、 SR^{11} 、 $Si(R^{11})_3$ 、 $B(R^{11})_2$ 、 $B(OR^{11})_2$ 、 $C(O)R^{11}$ 、 $C(O)OR^{11}$ 、 $C(O)N(R^{11})_2$ 、 CN 、 NO_2 、 SO_2 、 SOR^{11} 、 SO_2R^{11} 、 SO_3R^{11} であり、加えてまたはそれに代わるものとして R^1 と R^2 、または R^2 と R^3 、または R^3 と R^4 、または R^5 と R^6 、または R^6 と R^7 または R^7 と R^8 、または R^9 と R^{10} のいずれの 1 つ以上が共同して別々に融合して 4 から 7 員環基を形成し、そこでは前記環状基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリールまたはヘテロアリールであり、前記環状基は場合により 1 つ以上の置換基 X で置換され、それぞれの R^{11} は別々に H 、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヘテロアルキル、 $C_3 \sim C_{40}$ アリール、 $C_3 \sim C_{40}$ ヘテロアリールであり、そこでの R^{11} は場合により 1 つ以上の置換基 X で置換されているが、それぞれの X は別々に H 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 R^{12} 、 OR^{12} 、 $N(R^{12})_2$ 、 $P(R^{12})_2$ 、 $P(OR^{12})_2$ 、 POR^{12} 、 PO_2R^{12} 、 PO_3R^{12} 、 SR^{12} 、 $Si(R^{12})_3$ 、 $B(R^{12})_2$ 、 $B(OR^{12})_2$ 、 $C(O)R^{12}$ 、 $C(O)OR^{12}$ 、 $C(O)N(R^{12})_2$ 、 CN 、 NO_2 、 SO_2 、 SOR^{12} 、 SO_2R^{12} または SO_3R^{12} であり、それぞれの R^{12} は別々に H 、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ 過ハロゲン化アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヘテロアルキル、 $C_3 \sim C_{40}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{40}$ ヘテロアリールであり、 m は金属原子 M の形式電荷で、 n は 1, 2 または 3 であり、そして式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} の少なくとも 1 つは式 I の化合物においては H ではない。

【0008】

幾つかの実施形態では、 M は重金属でありうる。更なる実施形態では、 M は Ir 、 Os 、 Pt 、 Pb 、 Re または Ru でありえるか；または M は Ir でありえるか、 M は Pt でありえる。更なる実施形態では、 A^1 および A^2 は単座配位子であることができ、言い換えると (-1) の結合した電荷を有することができる。更なる実施形態では、 A^1 および A^2 は F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CO 、 CN 、 $CN(R^{11})$ 、 SR^{11} 、 SCN 、 OCN 、 $P(R^{11})_3$ 、 $P(OR^{11})_3$ 、 $N(R^{11})_3$ 、 NO 、 N_3 または場合により 1 つ以上の置換基 X で置換されている窒素含有複素環でありえる。更なる実施形態では、 A^1 および A^2 は共有結合的に結合して二座配位子を形成し、それはモノアニオン性でありえる。幾つかの実施形態では、当該二座配位子は以下の構造であることができる。

【化 2】



【0009】

更なる実施形態によれば、当該二座配位子は炭素原子および窒素原子を通じて配位できる。更に、当該二座配位子はビアリール化合物であることができる。幾つかの実施形態では当該二座配位子は以下の構造でありえて、

【化 3】

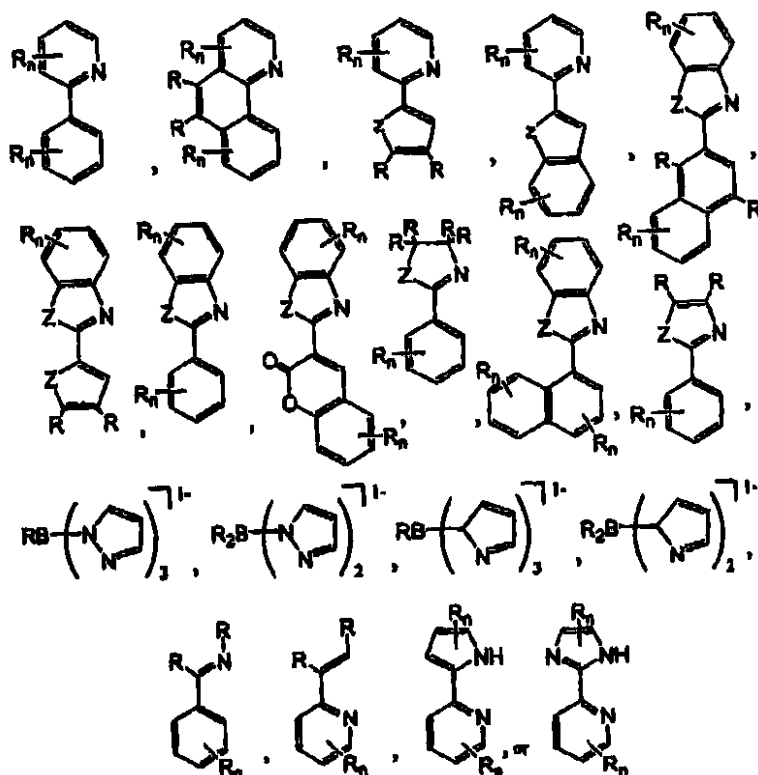
10

20

30

40

50



10

20

式中ではZはO、SまたはNRで、それぞれのRは別々に R^{1-10} で、nは0から5である。幾つかの実施形態では、二座配位子はアセチルアセトネートでありうる。

【0010】

更なる実施形態では、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ別々にH、 CH_3 、 CF_3 、 OCH_3 またはFであることができる。他の実施形態では、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} の少なくとも1つがメチルである。他の実施形態では、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} の少なくとも1つがトリフルオロメチルである。他の実施形態では、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} の少なくとも1つがメトキシである。他の実施形態では、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} の少なくとも1つがフルオロである。他の実施形態では R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} の少なくとも1つはH以外である。

30

【0011】

幾つかの実施形態であれば、本発明の化合物は約550から700nmの波長にホトルミネッセンス極大を有することができる。

【0012】

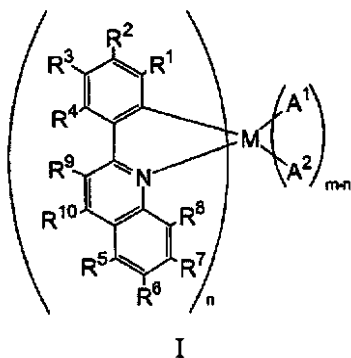
本発明には更に上記の式I、IIまたはIIIの化合物を含む組成物が含まれる。組成物は更にBCP、CBP、OXD7、TAZ、CuPc、NPD、Alq₃、BALq、FIrppyまたはIrppyを含むことができる。

40

【0013】

本発明により同様に具現化されるのは式Iの化合物で、

【化4】



10

式中において、Mは金属原子で、 A^1 および A^2 それぞれは別々の単座配位子、或いは A^1 および A^2 は共有結合で結合して二座配位子を形成し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のそれぞれは別々にH、活性化基または不活性化基で、それに加えまたはそれに代わるものとして R^1 と R^2 、または R^2 と R^3 、または R^3 と R^4 、または R^5 と R^6 、または R^6 と R^7 または R^7 と R^8 、または R^9 と R^{10} のいずれの1つ以上が共同して別々に縮合した4から7員環基を形成し、そこでは前記環状基がシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリールまたはヘテロアリールであり、そこでの前記環状基は場合により1つ以上の置換基Xで置換されていて、それぞれのXは別々にH、F、Cl、Br、I、 R^{12} 、 OR^{12} 、 $N(R^{12})_2$ 、 $P(R^{12})_2$ 、 $P(OR^{12})_2$ 、 POR^{12} 、 PO_2R^{12} 、 PO_3R^{12} 、 SR^{12} 、 $Si(R^{12})_3$ 、 $B(R^{12})_2$ 、 $B(OR^{12})_2$ 、 $C(O)R^{12}$ 、 $C(O)OR^{12}$ 、 $C(O)N(R^{12})_2$ 、CN、 NO_2 、 SO_2 、 SOR^{12} 、 SO_2R^{12} または SO_3R^{12} であり、それぞれの R^{12} は別々にH、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ 過ハロゲン化アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヘテロアルキル、 $C_3 \sim C_{40}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{40}$ ヘテロアリールであり、mは金属原子Mの形式電荷で、nは1、2または3であり、そしてそこにおける R^3 、 R^9 および R^{10} の少なくとも1つは活性化基またはそこにおける R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} の少なくとも1つは不活性化基である。

20

【0014】

30

式Iの化合物の幾つかの実施形態によれば、 R^3 、 R^9 および R^{10} の少なくとも1つは活性化基である。式Iの化合物の他の実施形態によれば、 R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} の少なくとも1つは不活性化基である。式Iの化合物の幾つかの実施形態では、活性化基はアルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、メルカプト、チオラト、アミノ、ホスフィノ、アルキルカルボニルアミノまたはアリールカルボニルアミノでありうる。式Iの化合物の他の実施形態では、活性化基はメチルまたはメトキシでありうる。式Iの化合物の幾つかの実施形態によれば、不活性化基はハロ、シアノ、ニトロ、アルデヒド、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アンモニウム、過ハロゲン化アルキル、カルボン酸、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニルまたはスルフォでありうる。式Iの化合物の他の実施形態では、不活性化基はFまたは CF_3 でありうる。式Iの化合物のその上更なる実施形態では、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} の少なくとも二つが活性化または不活性化基でありうる。

40

【0015】

式Iの化合物の更なる実施形態には A^1 および A^2 が共有結合で結合して二座配位子を形成している化合物が含まれる。当該二座配位子はモノアニオン性でありうる。当該二座配位子はアセチルアセトネート(acac)、ピコリネート(pic)、ヘキサフルオロアセチルアセトネート、サリチリデンまたは8-ヒドロキシキノリネートでありうる。幾つかの実施形態では、当該二座配位子はアセチルアセトネートである。

【0016】

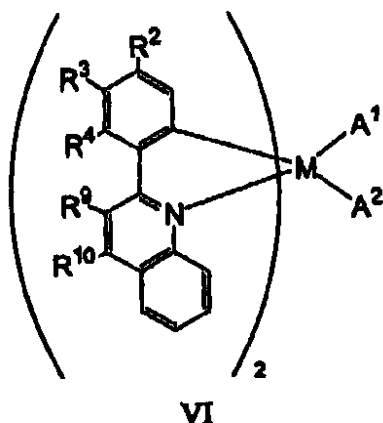
50

式Ⅰの化合物の更なる実施形態では、Mは重金属でありうる。その上更なる実施形態では、MはIr、Os、Pt、Pb、ReまたはRuでありうるか、MがIrでありうるか、またはMはPtでありうる。

【0017】

本発明には更に式ⅤⅠの化合物が含まれ、

【化5】



10

式中ではMは金属原子で、A¹およびA²はそれぞれ別々の単座配位子、またはA¹およびA²は共有結合で結合して二座配位子を形成し、そして、R⁴がFでR²、R³、R⁹およびR¹⁰はそれぞれが別々にH、活性化基または不活性化基、またはR⁴がOCH₃でR²、R³、R⁹とR¹⁰はそれぞれが別々にH、活性化基或いは不活性化基、またはR³がOCH₃でR²、R⁴、R⁹とR¹⁰のそれぞれが別々にH、活性化基或いは不活性化基、またはR²がOCH₃でR³、R⁴、R⁹とR¹⁰のそれぞれが別々にH、活性化基或いは不活性化基、またはR⁴がCF₃でR²、R³、R⁹およびR¹⁰のそれぞれが別々にH、活性化基または不活性化基、またはR³がCF₃でR²、R⁴、R⁹およびR¹⁰のそれぞれが別々にH、活性化基または不活性化基、またはR²がCF₃でR³、R⁴、R⁹およびR¹⁰のそれぞれが別々にH、活性化基または不活性化基、またはR²とR⁴がそれぞれFでR³、R⁹およびR¹⁰のそれぞれが別々にH、活性化基または不活性化基、またはR⁹がCH₃でR²、R³、R⁴およびR¹⁰のそれぞれが別々にH、活性化基または不活性化基、またはR¹⁰がCH₃でR²、R³、R⁴およびR⁹のそれぞれが別々にH、活性化基または不活性化基である。

20

30

【0018】

式ⅤⅠの化合物の幾つかの実施形態によれば、A¹およびA²は共有結合で共に結合して二座配位子を形成することができる。式ⅤⅠの化合物の他の実施形態では、当該二座配位子はモノアニオン性でありうる。式ⅤⅠの化合物の更なる実施形態では、二座配位子はアセチルアセトネート(acac)、ピコリネート(pic)、ヘキサフルオロアセチルアセトネート、サリチリデンまたは8-ヒドロキシキノリネートでありうる。式ⅤⅠの化合物のその上更なる実施形態では、二座配位子はアセチルアセトネートでありうる。

40

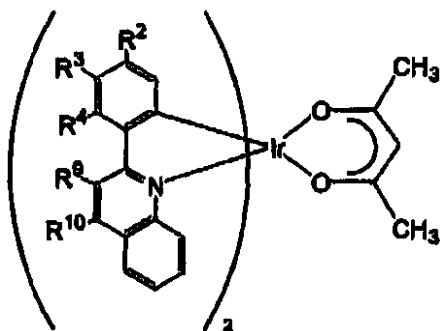
【0019】

式ⅤⅠの化合物の幾つかの実施形態では、Mは重金属でありえるか、またはMはIr、Os、Pt、ReまたはRuでありえるか、またはMはIrでありえるか、またはMはPtでありえる。

【0020】

本発明には更に式ⅤⅡの化合物が含まれ、

【化6】



10

式中では、 R^4 が F で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^4 が OCH_3 で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^3 が OCH_3 で R^2 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^2 が OCH_3 で R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^4 が CF_3 で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^3 が CF_3 で R^2 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^2 が CF_3 で R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^2 および R^4 がそれぞれ F で R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^4 および R^{10} がそれぞれ CH_3 で R^2 、 R^3 および R^9 はそれぞれ H であるか、または R^9 が CH_3 で R^2 、 R^3 、 R^4 および R^{10} はそれぞれ H であるか、 R^{10} が CH_3 で R^2 、 R^3 、 R^4 および R^9 はそれぞれ H である。

20

【0021】

式 IV の化合物の幾つかの実施形態では、 R^4 が F で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である。式 IV の化合物の他の実施形態では、 R^4 が OCH_3 で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である。式 IV の化合物の他の実施形態では、 R^3 が OCH_3 で R^2 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である。式 IV の化合物の他の実施形態では、 R^2 が OCH_3 で R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である。式 IV の化合物の他の実施形態では、 R^4 が CF_3 で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である。式 IV の化合物の他の実施形態では、 R^3 が CF_3 で R^2 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である。式 IV の化合物の他の実施形態では、 R^2 が CF_3 で R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である。式 IV の化合物の他の実施形態では、 R^2 および R^4 がそれぞれ F で R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である。式 IV の化合物の他の実施形態では、 R^4 および R^{10} がそれぞれ CH_3 で R^2 、 R^3 および R^9 はそれぞれ H である。式 IV の化合物の他の実施形態では、 R^9 が CH_3 で R^2 、 R^3 、 R^4 および R^{10} はそれぞれ H である。式 IV の化合物の他の実施形態では、 R^{10} が CH_3 で R^2 、 R^3 、 R^4 および R^9 はそれぞれ H である。

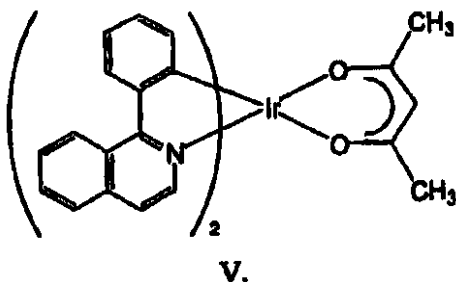
30

【0022】

本発明は更に以下の式 V の化合物を具現化する。

【化7】

40



V.

【0023】

本発明は更に本発明の化合物に関するホトルミネッセンス極大の波長を増大させる方法

50

を提供するが、前記方法は前記置換基の少なくとも1つが前記化合物のHOMOエネルギーレベルに影響する活性化基であるか、前記置換基の少なくとも1つが前記化合物のLUMOエネルギーレベルに影響する不活性化基であるように置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 または R^{10} を選択することを含む。

【0024】

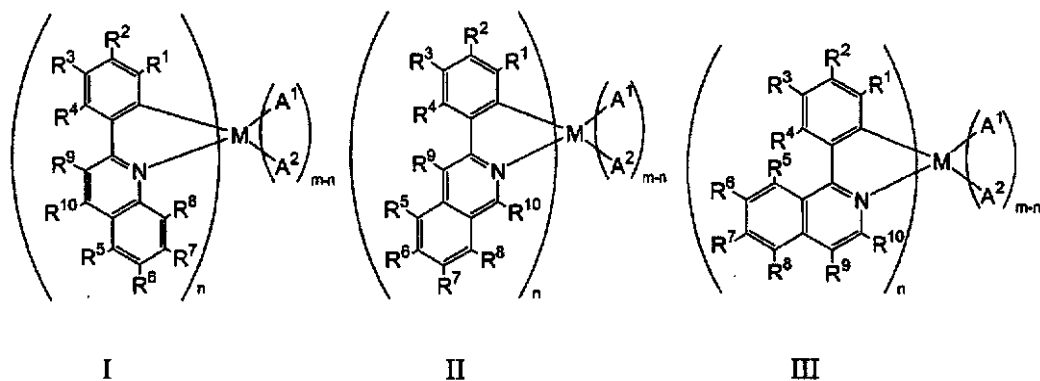
本発明は更に本発明の化合物に関するホトルミネッセンス極大の波長を低下させる方法を提供するが、前記方法は前記置換基の少なくとも1つが前記化合物のHOMOエネルギーレベルに影響する不活性化基であるか、前記置換基の少なくとも1つが前記化合物のLUMOエネルギーレベルに影響する活性化基であるように置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 または R^{10} を選択することを含む。

10

【0025】

本発明には更に式I、IIまたはIIIの化合物を含む有機発光デバイスが含まれる。

【化8】



20

式中において、Mは金属原子で A^1 および A^2 それぞれは別々の単座配位子であるか、または A^1 および A^2 は共有結合で共に結合して二座配位子を形成し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のそれぞれは別々にH、F、Cl、Br、I、 R^{11} 、 OR^{11} 、 $N(R^{11})_2$ 、 $P(R^{11})_2$ 、 $P(OR^{11})_2$ 、 POR^{11} 、 PO_2R^{11} 、 PO_3R^{11} 、 SR^{11} 、 $Si(R^{11})_3$ 、 $B(R^{11})_2$ 、 $B(OR^{11})_2$ 、 $C(O)R^{11}$ 、 $C(O)OR^{11}$ 、 $C(O)N(R^{11})_2$ 、CN、 NO_2 、 SO_2 、 SOR^{11} 、 SO_2R^{11} 、 SO_3R^{11} であり、それに加えて或いはそれに代わるものとして R^1 と R^2 、または R^2 と R^3 、または R^3 と R^4 、または R^5 と R^6 、または R^6 と R^7 または R^7 と R^8 、または R^9 と R^{10} のいずれか1つ以上が別々に共に縮合して一体化した4から7員環基を形成し、そこでは当該環状基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリールまたはヘテロアリールで、当該環状基は場合により1つ以上の置換基Xで置換されており、それぞれの R^{11} は別々にH、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヘテロアルキル、 $C_3 \sim C_{40}$ アリール、 $C_3 \sim C_{40}$ ヘテロアリールであり、そこにおいて R^{11} は場合により1つ以上の置換基Xで置換されており、それぞれのXは別々にH、F、Cl、Br、I、 R^{12} 、 OR^{12} 、 $N(R^{12})_2$ 、 $P(R^{12})_2$ 、 $P(OR^{12})_2$ 、 POR^{12} 、 PO_2R^{12} 、 PO_3R^{12} 、 SR^{12} 、 $Si(R^{12})_3$ 、 $B(R^{12})_2$ 、 $B(OR^{12})_2$ 、 $C(O)R^{12}$ 、 $C(O)OR^{12}$ 、 $C(O)N(R^{12})_2$ 、CN、 NO_2 、 SO_2 、 SOR^{12} 、 SO_2R^{12} または SO_3R^{12} であり、それぞれの R^{12} は別々にH、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ 過ハロゲン化アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヘテロアルキル、 $C_3 \sim C_{40}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{40}$ ヘテロアリールであり、mは金属原子Mの形式電荷で、nは1、2または3、そして R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} の少なくとも1つは式Iの化合物においてはHではない。

30

40

【0026】

幾つかの実施形態によれば、デバイスは式I、式IIまたは式IIIの化合物を有する

50

ことができる。他の実施形態において、デバイスは本発明の化合物を1つ以上含む発光層を含むことができる。更なる実施形態では、当該発光層は本質的に本発明の化合物の1つ以上からなる。他の実施形態では、当該発光層は本発明の化合物をドーブされたホスト材料を含むことができる。幾つかの実施形態では、本発明の化合物は当該発光層の約1から約20重量%を占める。他の実施形態では、ホスト材料はBCP、CBP、OXD7、TAZ、CuPc、NPD、Alq₃またはBALqを含む。更に他の実施形態では、当該発光層は更にF IrpicまたはIrppyを含む。

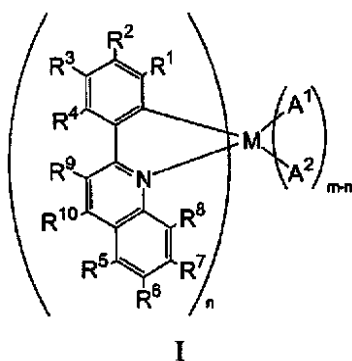
【0027】

幾つかの実施形態によれば、デバイスは約550から約700nmのエレクトロルミネッセンス極大を有している。他の実施形態では、デバイスはx軸につき約0.5から約0.8およびy軸につき約0.2から約0.5の色指数座標(CIE表色系)を有する色を発する。その上更なる実施形態では、デバイスは約10cd/m²より大きい輝度において、約4%より大きな外部量子効率をもつ。他の実施形態では、デバイスは約100cd/m²より大きい輝度において、約4%より大きな外部量子効率をもつ。

【0028】

幾つかの実施形態では、本発明は更に式Iの化合物を含む有機発光デバイスを提供する。

【化9】



式中において、Mは金属原子で、A¹およびA²のそれぞれは別々の単座配位子、またはA¹およびA²は共有結合で共に結合して二座配位子を形成し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰のそれぞれは別々にH、活性化基または不活性化基で、それに加えてまたはその代わりにR¹とR²、またはR²とR³、またはR³とR⁴、またはR⁵とR⁶、またはR⁶とR⁷またはR⁷とR⁸、またはR⁹とR¹⁰のいずれの1つ以上が共同して別々に縮合して縮合4から7員環基を形成するが、ここでは前記環状基がシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリールまたはヘテロアリールであり、そこでの前記環状基は場合により1つ以上の置換基Xで置換されていて、それぞれのXは別々にH、F、Cl、Br、I、R¹²、OR¹²、N(R¹²)₂、P(R¹²)₂、P(OR¹²)₂、POR¹²、PO₂R¹²、PO₃R¹²、SR¹²、Si(R¹²)₃、B(R¹²)₂、B(OR¹²)₂、C(O)R¹²、C(O)OR¹²、C(O)N(R¹²)₂、CN、NO₂、SO₂、SOR¹²、SO₂R¹²またはSO₃R¹²であり、それぞれのR¹²は別々にH、C₁~C₂₀アルキル、C₁~C₂₀過ハロゲン化アルキル、C₂~C₂₀アルケニル、C₂~C₂₀アルキニル、C₁~C₂₀ヘテロアルキル、C₃~C₄₀アリールまたはC₃~C₄₀ヘテロアリールであり、mは金属原子Mの形式電荷で、nは1, 2または3であり、そしてそこにおいてR³、R⁹およびR¹⁰の少なくとも1つは活性化基で、そこにおけるR³、R⁴、R⁹およびR¹⁰の少なくとも1つは不活性化基である。

【0029】

幾つかの当該実施形態では、R³、R⁹およびR¹⁰の少なくとも1つが活性化基である。他の当該実施形態では、R³、R⁴、R⁹およびR¹⁰の少なくとも1つが不活性化

基である。更なる当該実施形態では、活性化基がアルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、メルカプト、チオラト、アミノ、ホスフィノ、アルキルカルボニルアミノまたはアリールカルボキシアミノでありうる。そのうえ更なる当該実施形態では、活性化基はメチルまたはモトキシでありうる。幾つかそのような実施形態によれば、不活性化基はハロ、シアノ、ニトロ、アルデヒド、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アンモニウム、過ハロゲン化アルキル、カルボン酸、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニルまたはスルホでありうる。他の当該実施形態では、不活性化基がFまたは CF_3 でありうる。そのうえ更に当該実施形態では、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} の少なくとも2つが活性化基または不活性化基である。

10

【0030】

幾つかの当該実施形態によれば、 A^1 および A^2 が共有結合で共に結合して二座配位子を形成することができる。幾つかの当該実施形態では、二座配位子はモノアニオン性でありうる。幾つかの当該実施形態では、二座配位子はアセチルアセトネート(acac)、ピコリネート(pic)、ヘキサフルオロアセチルアセトネート、サリチリデンまたは8-ヒドロキシキノリネートである。幾つかの実施形態では、二座配位子はアセチルアセトネートである。

【0031】

幾つかの当該実施形態によれば、Mは重金属でありうる。他の当該実施形態では、MはIr、Os、Pt、Pb、ReまたはRuでありうるか、MはIrでありえるか、またはMはPtでありうる。

20

【0032】

幾つかの当該実施形態では、デバイスには本発明の化合物を含む発光層が含まれうる。幾つかの当該実施形態では、当該発光層は本質的に本発明の化合物からなる。他の当該実施形態では、当該発光層は本発明の化合物でドーブされたホスト材料を含む。当該実施形態の更なるものでは、本発明の化合物は当該発光層の約1から約20重量%を占める。幾つかの当該実施形態では、ホスト材料はBCP、CBP、OXD7、TAZ、CuPc、NPD、Alq₃またはBALqを含む。他の当該実施形態では、当該発光層は更にFIrpicまたはIrppyを含む。

【0033】

30

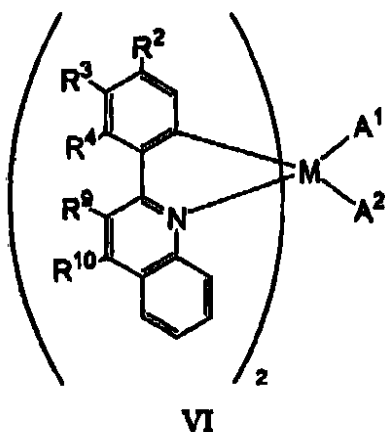
幾つかの当該実施形態によれば、デバイスは約550から約700nmのエレクトロルミネッセンス極大を有することができる。他の実施形態では、当該デバイスから発光した色はx軸につき約0.5から約0.8およびy軸につき約0.2から約0.5の色指数座標(CIE表色系)を有することができる。幾つかの実施形態では、当該デバイスは約100cd/m²より大きな輝度において、約4%より大きい外部量子効率を有することができる。他の当該実施形態では、当該デバイスは約100cd/m²より大きな輝度において、約4%より大きい外部量子効率を有することができる。

【0034】

本発明の更なる実施形態には式VIの化合物を含む有機発光デバイスが含まれる。

【化10】

40



10

式中において、Mは金属原子で、A¹およびA²のそれぞれは別々の単座配位子、或いはA¹およびA²は共有結合で共に結合して二座配位子を形成し、そしてR⁴がFでR²、R³、R⁹およびR¹⁰のそれぞれが別々にH、活性化基または不活性化基、またはR⁴がOCH₃でR²、R³、R⁹とR¹⁰のそれぞれが別々にH、活性化基或いは不活性化基、またはR³がOCH₃でR²、R⁴、R⁹とR¹⁰のそれぞれは別々にH、活性化基或いは不活性化基、またはR²がOCH₃でR³、R⁴、R⁹とR¹⁰のそれぞれは別々にH、活性化基或いは不活性化基、またはR⁴がCF₃でR²、R³、R⁹およびR¹⁰のそれぞれは別々にH、活性化基または不活性化基、またはR³がCF₃でR²、R⁴、R⁹およびR¹⁰のそれぞれは別々にH、活性化基または不活性化基、またはR²がCF₃でR³、R⁴、R⁹およびR¹⁰のそれぞれは別々にH、活性化基または不活性化基、またはR²とR⁴がそれぞれFでR³、R⁹およびR¹⁰のそれぞれは別々にH、活性化基または不活性化基、またはR⁹がCH₃でR²、R³、R⁴およびR¹⁰のそれぞれが別々にH、活性化基または不活性化基、またはR¹⁰がCH₃でR²、R³、R⁴およびR⁹のそれぞれは別々にH、活性化基または不活性化基である。

20

【0035】

幾つかの当該実施形態によれば、A¹およびA²は共有結合で共に結合して二座配位子を形成することができる。他の当該実施形態では、二座配位子はモノアニオン性でありうる。いくつかの当該実施形態では、二座配位子がアセチルアセトネート(acac)、ピコリネート(pic)、ヘキサフルオロアセチルアセトネート、アセチリデンまたは8-ヒドロキシキノリネートである。更なる他の当該実施形態では、二座配位子はアセチルアセトネートでありうる。

30

【0036】

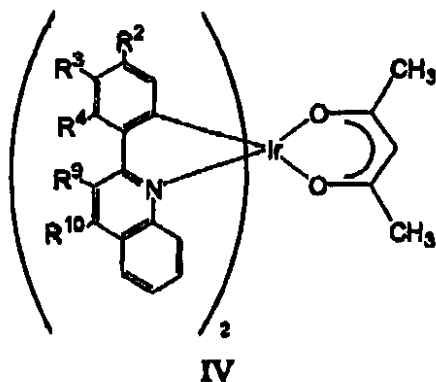
幾つかの当該実施形態では、Mは重金属でありうるか、またはMはIr、Os、Pt、Pb、ReまたはRuでありうるか、またはMはIrでありうるか、またはMはPtでありうる。

【0037】

本発明には更に式IVの化合物を含む有機発光デバイスが含まれる。

40

【化11】



10

式中において、 R^4 が F で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^4 が OCH_3 で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^3 が OCH_3 で R^2 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^2 が OCH_3 で R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^4 が CF_3 で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^3 が CF_3 で R^2 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^2 が CF_3 で R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^2 および R^4 がそれぞれ F で R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^4 および R^{10} がそれぞれ CH_3 で R^2 、 R^3 および R^9 はそれぞれ H であるか、または R^9 が CH_3 で R^2 、 R^3 、 R^4 および R^{10} はそれぞれ H であるか、または R^{10} が CH_3 で R^2 、 R^3 、 R^4 および R^9 はそれぞれ H である。

20

【0038】

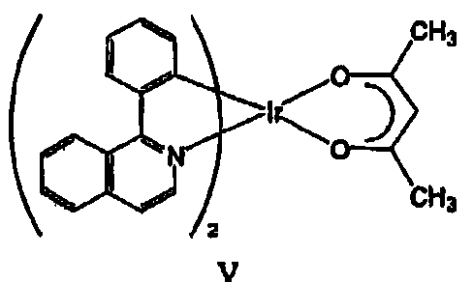
幾つかの当該実施形態では、 R^4 が F で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である。他の当該実施形態では、 R^4 が OCH_3 で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である。他の当該実施形態では、 R^3 が OCH_3 で R^2 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である。他の当該実施形態では、 R^2 が OCH_3 で R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である。他の当該実施形態では、 R^4 が CF_3 で R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である。他の当該実施形態では、 R^3 が CF_3 で R^2 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である。他の当該実施形態では、 R^2 が CF_3 で R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である。他の当該実施形態では、 R^2 および R^4 がそれぞれ F で R^3 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ H である。他の当該実施形態では、 R^4 および R^{10} がそれぞれ CH_3 で R^2 、 R^3 および R^9 はそれぞれ H である。他の当該実施形態では、 R^9 が CH_3 で R^2 、 R^3 、 R^4 および R^{10} はそれぞれ H である。他の当該実施形態では、 R^{10} が CH_3 で R^2 、 R^3 、 R^4 および R^9 はそれぞれ H である。

30

【0039】

本発明には更に式 V の化合物を含む有機発光デバイスが含まれる。

【化12】



40

【0040】

本発明は、更に本発明の 1 つ以上の化合物を含む有機発光デバイスのエレクトロルミネッセンス極大波長を増加させる方法を提供するが、前記方法は置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、

50

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} について、前記置換基の少なくとも1つは前記化合物のHOMOエネルギーレベルに影響する活性化基であるか、または前記置換基の少なくとも1つが前記化合物のLUMOエネルギーレベルに影響する不活性化基であるように選択することを含む方法である。

【0041】

本発明は、更に本発明の化合物を1つ以上含む有機発光デバイスのエレクトロルミネッセンス極大の波長を低下させる方法を提供するが、前記方法は置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} について、前記置換基の少なくとも1つは前記化合物のHOMOエネルギーレベルに影響する不活性化基であるか、または前記置換基の少なくとも1つが前記化合物のLUMOエネルギーレベルに影響する活性化基であるように選択する方法である。

10

【0042】

本発明は同様に本発明のデバイスを含むピクセルを提供する。

【0043】

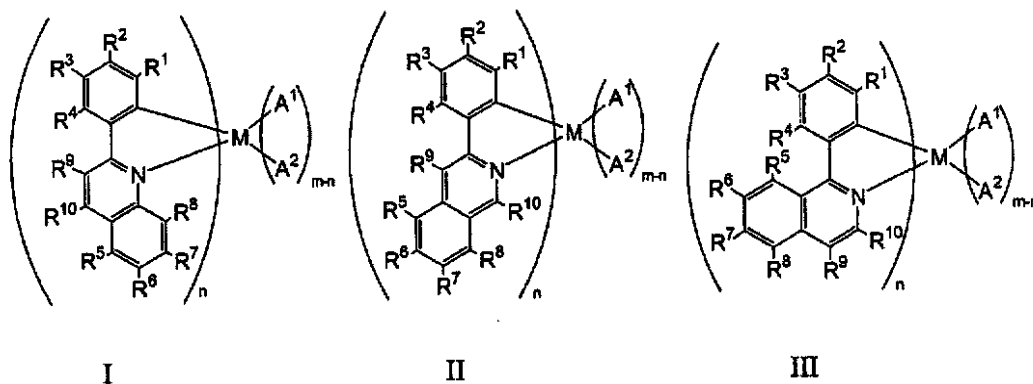
本発明は同様に本発明のデバイスを含む電子ディスプレイを提供する。

【0044】

(好ましい実施形態の詳細な説明)

本発明にはとりわけ式I、IIおよびIIIの化合物が含まれる。

【化13】



20

式中において、Mは金属原子で、 A^1 および A^2 はそれぞれ別々の単座配位子、または A^1 および A^2 は共有結合で共に結合して二座配位子を形成し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のそれぞれは別々にH、F、Cl、Br、I、 R^{11} 、 OR^{11} 、 $N(R^{11})_2$ 、 $P(R^{11})_2$ 、 $P(OR^{11})_2$ 、 POR^{11} 、 PO_2R^{11} 、 PO_3R^{11} 、 SR^{11} 、 $Si(R^{11})_3$ 、 $B(R^{11})_2$ 、 $B(OR^{11})_2$ 、 $C(O)R^{11}$ 、 $C(O)OR^{11}$ 、 $C(O)N(R^{11})_2$ 、CN、 NO_2 、 SO_2 、 SOR^{11} 、 SO_2R^{11} 、 SO_3R^{11} であり、加えてまたはその代わりに R^1 と R^2 、または R^2 と R^3 、または R^3 と R^4 、または R^5 と R^6 、または R^6 と R^7 または R^7 と R^8 、または R^9 と R^{10} のいずれの1つ以上が別々に共同して4から7員環基を形成し、そこでは前記環状基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリールまたはヘテロアリールであり、前記環状基は場合により1つ以上の置換基Xで置換されており、それぞれの R^{11} は別々にH、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヘテロアルキル、 $C_3 \sim C_{40}$ アリール、 $C_3 \sim C_{40}$ ヘテロアリールであり、そこでの R^{11} は場合により1つ以上の置換基Xで置換されており、それぞれのXは別々にH、F、Cl、Br、I、 R^{12} 、 OR^{12} 、 $N(R^{12})_2$ 、 $P(R^{12})_2$ 、 $P(OR^{12})_2$ 、 POR^{12} 、 PO_2R^{12} 、 PO_3R^{12} 、 SR^{12} 、 $Si(R^{12})_3$ 、 $B(R^{12})_2$ 、 $B(OR^{12})_2$ 、 $C(O)R^{12}$ 、 $C(O)OR^{12}$ 、 $C(O)N(R^{12})_2$ 、CN、 NO_2 、 SO_2 、 SOR^{12} 、 SO_2R^{12} または SO_3R^{12} であり、それぞれの R^{12} は別々にH、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ 過ハロゲン化アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$

30

40

50

アルキニル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヘテロアルキル、 $C_3 \sim C_{40}$ アリールまたは $C_3 \sim C_{20}$ ヘテロアリールであり、 m は金属原子 M の形式電荷で、 n は 1, 2 または 3 であり、そこでは R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} の少なくとも 1 つは式 I の化合物において H ではない。本化合物には置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および縮合環状基のいずれかの組み合わせが含まれることを意図している。

【0045】

本発明の化合物によれば、 M は遷移金属類、ランタニド類、アクチニド類、主族金属、アルカリ金属類およびアルカリ土類金属類を含むいずれの金属原子でありうる。重金属は本化合物に熱安定性および優れたりん光特性を与え、二および三列目の遷移金属類、ランタニド類、アクチニド類と共に約 18 より大きい原子番号を有する主族金属が含まれる。二列目の遷移金属類には Zr 、 Nb 、 Mo 、 Tc 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ag および Cd のいずれかが含まれ、三列目の遷移金属類には La 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Re 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Au および Hg のいずれかが含まれる。18 より大きい原子番号を有する主族金属には Ga 、 Ge 、 In 、 Sn 、 Sb 、 Tl 、 Pb 、 Bi および Po が含まれる。幾つかの実施形態では、 M は Ir 、 Os 、 Pt 、 Pb 、 Re または Ru である。他の実施形態では当該金属は Ir である。当該金属原子 M は m で指定されたいずれの形式電荷を有することができる。幾つかの実施形態では、当該形式電荷は $1+$ 、 $2+$ 、 $3+$ 、 $4+$ 、 $5+$ 、 $6+$ 、 $7+$ または $8+$ のように正である。更なる実施形態では、形式電荷は $1+$ より大きく、他の実施形態では形式電荷が $2+$ より大きく、その上更なる実施形態では形式電荷は $3+$ でありうる。

【0046】

単座配位子 A^1 および A^2 は 1 つの原子を通じて金属原子に配位することが可能ないずれの配位子を含むことができる。多くの単座配位子は当技術分野の当業者には既知のもので、多くの適した例は、その全容につき参照により本明細書に援用されている Cotton and Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Fourth Ed., John Wiley & Sons, New York, 1980 に供されている。幾つかの実施形態では、単座配位子は F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CO 、 CN 、 $CN(R^{11})$ 、 SR^{11} 、 SCN 、 OCN 、 $P(R^{11})_3$ 、 $P(OR^{11})_3$ 、 $N(R^{11})_3$ 、 NO 、 N_3 、または場合により 1 つ以上の置換基 X で置換されている窒素含有複素環を含むことができる。本明細書で使用されている語句“窒素含有複素環”は、少なくとも 1 つの窒素原子を含有するいずれの複素環基を称する。窒素含有複素環は飽和または不飽和でありえて、ピリジン、イミダゾール、ピロリジン、ピベリジン、モルホリン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、ピロール、1, 3, 4-トリアゾール、テテルゾール、イソオキサゾール、チゾール、それらの誘導体などが含まれうる。更なる実施形態では A^1 および A^2 の 1 つが中性単座配位子であり、 A^1 および A^2 の片方はモノアニオン性、すなわち A^1 および A^2 は (-1) の結合電荷を有することができる。例えば、 A^1 はクロロでありえ、 A^2 はピリジルでありうる。

【0047】

A^1 および A^2 共に二座配位子を表すことも同様にできる。数多くの二座配位子は当分野の当業者には知られていて、多くの適した例は、その全容につき参照により本明細書に援用されている Cotton and Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Fourth Ed., John Wiley & Sons, New York, 1980 に供されている。幾つかの実施形態では、二座配位子はモノアニオン性である。適した二座配位子にはアセチルアセトネート ($acac$)、ピコリネート (pic)、ヘキサフルオロアセチルアセトネート、サリチリデン、8-ヒドロキシキノリネート、アミノ酸類、サリチルアルデヒド類およびイミノアセトネート類が含まれる。幾つかの適した二座配位子の構造を図 5 に提供している。二座配位子は同様にビアリール化合物を含むことができる。幾つかの実施形態では、当該ビアリール化合物は炭素原子および窒素原子を介して金属原子に配位している。本明細書で使用するよ

うに、語句“ビアリール”は単結合で共有結合された2つの基を含んだ化合物を称する。ビアリール化合物のアリール基は、単環式または多環式およびヘテロアリール基の両者を含むアリールまたはヘテロアリールでありうる。幾つかのビアリール基の例にはビフェニル、ピピリジル、フェニルピリジル、それらの誘導体などである。ビアリール化合物は、例えば2つのアリール基のそれぞれにおける1つの原子を介して配位することで金属配位錯体中の二座配位子として利用できる。当該配位する原子は炭素またはヘテロ原子でありうる。幾つかの更に適した二座配位子には2-(1-ナフチル)ベンゾオキサゾール、2-フェニルベンゾオキサゾール、2-フェニルベンゾチアゾール、クマリン、チエニルピリジン、フェニルピリジン、ベンゾチエニルピリジン、3-メトキシ-2-フェニルピリジン、チエニルピリジン、トリルピリジン、フェニルイミン類、ビニルピリジン類、アリールキノリン類、ピリジルナフタレン類、ピリジルピロール類、ピリジリミダゾール類、フェニルインドール類、それらの誘導体などを含むことができる。更に適した二座配位子は図6(式において、ZはO、SまたはNRで、RはR¹およびnは例えば0から5の範囲の置換基R数を表している)およびそれぞれの全体は参照により本明細書中に援用されている米国出願番号09/274,609、09/311,126、09/452,346、09/637,766、60/283,814およびLamanskyらの標題“Organic metallic Compounds and Emission-Shifting Organic Electrophosphorescence”である出願日2001年10月16日の米国出願番号____の中に提供されている。

【0048】

本発明の化合物は少なくとも1つの二座フェニルキノリナト(pq)配位子を含む。当該語句フェニルキノリナトまたはpqは置換および非置換配位子の両方を称することを意味し、配位したpq配位子の数(n)は1,2または3でありうる。幾つかの実施形態によれば、本発明の化合物はm-1のpq配位子を含むか、幾つかの実施形態では2つのpq配位子を含む。フェニルキノリナト配位子は上で定義した置換基R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰で置換されることができる。置換基のいずれの組み合わせも適している。pq配位子の隣接炭素原子に付加した置換基は、当該配位子の環に縮合した4から7員環基を共に含むことができる。例えば、R¹とR²、またはR²とR³、またはR³とR⁴、またはR⁵とR⁶、またはR⁶とR⁷、またはR⁷とR⁸、またはR⁹とR¹⁰のいずれかまたは1つ以上の対が縮合した環状基を含むことができる。当該語句“縮合した環状基”は1つ以上の結合を更なる環状基と共にする環状基を称する。本発明の化合物のフェニルキノリナト配位子は、0、1、2、3、4または5個の縮合した環状基を含む一体化環状基置換基のいずれの数も有することができる。縮合した環状基のいかなる可能性ある組み合わせ、および一体化環状基に関与しないR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰の残りは本発明で具体化される。本発明の幾つかの実施形態では、式Iの化合物についてR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰の少なくとも1つはHではない。本発明の幾つかの実施形態では、式IIの化合物についてR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰の少なくとも1つはHではない。本発明の幾つかの実施形態では、式IIIについてR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰の少なくとも1つはHではない。更なる実施形態では、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰のいずれかがH、メチル(CH₃)、トリフルオロメチル(CF₃)、メトキシ(OCH₃)またはフルオロ(F)でありえて、他の実施形態ではR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰の少なくとも1つがCH₃、CF₃、OCH₃またはFでありうる。それに加えて、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹⁰のいずれかがH、活性化基または不活性化基でありうる。その上更なる実施形態では、R³、R⁴、R⁹およびR¹⁰はH以外の置換基である。

【0049】

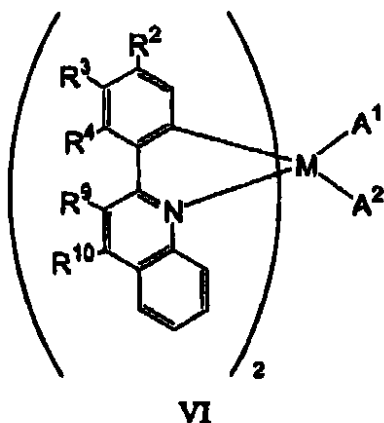
本発明には更に式Iの化合物が含まれるが、式中においてM、A¹、A²、mおよびn

はこれまでに定義したとおりで、各 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は別々に H、活性化基或いは不活性化基で、それに加えて或いはその代りとして R^1 と R^2 、または R^2 と R^3 、または R^3 と R^4 、または R^5 と R^6 、または R^6 と R^7 または R^7 と R^8 、または R^9 と R^{10} のいずれか 1 つ以上が別々に縮合した 4 から 7 員環基を共に形成し、そこでは当該環状基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリールまたはヘテロアリールであり、そこでは当該環状基は場合により 1 つ以上の置換基 X で置換されていて、 R^3 、 R^9 および R^{10} の少なくとも 1 つは活性化基または不活性化基または R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} の少なくとも 1 つは不活性化基である。

【0050】

本発明には更に式 V I の化合物が含まれるが、

【化 1 4】

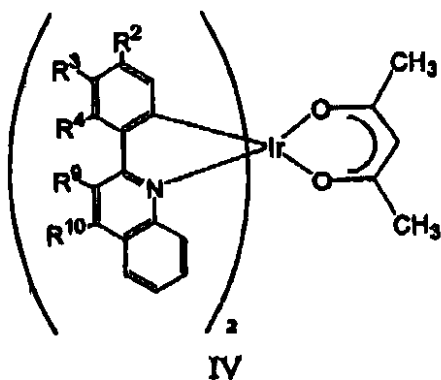


式中において M、 A^1 、 A^2 はこれまでに定義したものである。式 V I に従えば、 R^4 が F でありえて、 R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} がそれぞれ別々に H、活性化基または不活性化基でありえるか、または R^4 が $OC H_3$ でありえて、 R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} がそれぞれ別々で H、活性化基または不活性化基でありえるか、または R^3 が $OC H_3$ で、 R^2 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ別々に H、活性化基または不活性化基でありえるか、または R^2 が $OC H_3$ でありえて、 R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ別々で H、活性化基または不活性化基でありえるか、または R^4 が CF_3 でありえて、 R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} がそれぞれ別々に H、活性化基または不活性化基でありえるか、または R^3 が CF_3 でありえて、 R^2 、 R^4 、 R^9 および R^{10} がそれぞれ別々で H、活性化基または不活性化基でありえるか、または R^2 が CF_3 でありえて、 R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} がそれぞれ別々で H、活性化基または不活性化基でありえるか、または R^2 および R^4 がそれぞれ F でありえて、 R^3 、 R^9 および R^{10} がそれぞれ別々で H、活性化基または不活性化基でありえるか、または R^9 が CH_3 でありえて、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^{10} がそれぞれ別々に H、活性化基または不活性化基でありえるか、または R^{10} が CH_3 でありえて、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^9 がそれぞれ別々に H、活性化基または不活性化基でありえる。

【0051】

本発明には更に式 I V の化合物が含まれる。

【化 1 5】



10

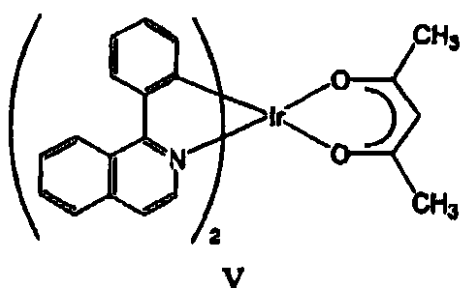
式IVに従えば、本発明の化合物には R^4 がFで、 R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} がそれぞれH（化合物2）、または R^4 が OCH_3 で、 R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} がそれぞれH（化合物4）、または R^3 が OCH_3 で、 R^2 、 R^4 、 R^9 および R^{10} がそれぞれH（化合物5）、または R^2 が OCH_3 で、 R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} がそれぞれH（化合物6）、または R^4 が CF_3 で、 R^2 、 R^3 、 R^9 および R^{10} がそれぞれH（化合物7）、または R^3 が CF_3 で、 R^2 、 R^4 、 R^9 および R^{10} がそれぞれH（化合物8）、または R^2 が CF_3 で、 R^3 、 R^4 、 R^9 および R^{10} がそれぞれH（化合物9）、または R^2 および R^4 がそれぞれFで、 R^3 、 R^9 および R^{10} がそれぞれH（化合物10）、または R^4 および R^{10} がそれぞれ CH_3 で、 R^2 、 R^3 および R^9 がそれぞれH、または R^9 が CH_3 で、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^{10} がそれぞれH（化合物11）、または R^{10} が CH_3 で、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^9 がそれぞれH（化合物12）であるものが含まれる。これらの化合物および他の物の構造は図1および図2に提供されている。

20

【0052】

本発明で同様に具体化されているのは式V（化合物13）の化合物である。

【化16】



30

活性化基および不活性化基は当分野の当業者には良く知られており、そして/または簡単に日常的な測定で確認できる。理論によって充分理解されているように、活性化および不活性化基は芳香族化合物の親電子置換反応におけるアレニウムイオン中間体状態を安定化または不安定化させ、そして配向を導く（即ち、オルト-パラ対メタ配向因子）それら個々の能力に関して名づけられている。ある置換基の活性化または不活性化能力は誘起効果および共鳴効果を含んだ幾つかの因子で支配されている。いずれの特定の理論に縛られる積もりは無いが、当該誘起効果は置換基が結合している分子と当該置換基の静電的相互作用に起因している。例えば、当該置換基がそれを結合している原子より電気陰性であれば、当該置換基は当該分子から電子密度を誘導的に引き付ける。より高い電子陰性度を有する置換基はより強い誘起効果を有する。完全または部分的荷電を担う置換基は同じように電子密度を誘起的に引き付ける傾向がある。他方、当該共鳴効果は分子の共鳴安定化への置換基の寄与に関連する。例えば、電子の非共有電子対を有する置換基は当該共有電子対の非局在化により芳香族分子に対し更なる共鳴構造への寄与ができる。

40

50

【 0 0 5 3 】

誘起および共鳴効果の種々なる寄与は置換基の活性化または不活性化の能力を決定するのを助ける。不活性化する置換基は誘起効果を通じてのようにして当該分子から電子密度を引き付けて求電子置換のアレーニウムイオン中間体を不安定化する傾向がある。そこで、ハロゲンのような電気陰性の強い置換基は、不安定化誘起効果が安定化共鳴効果より優位に立つので不活性化と考えられる。ヒドロキシまたはメトキシのような、より弱い電気陰性置換基は当該酸素孤立電子対を含む共鳴効果が不活性化誘起効果を上回る傾向があるので活性化と考えられる。アルキル基は共鳴安定化に寄与する孤立電子対に欠けるので、超共役による典型的な活性化基と考えられる。

【 0 0 5 4 】

幾つかの適した活性化基には、例えばアルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシ、メルカプト、チオラト、アミノ、ホスフィノ、アルキルカルボニルアミノ、アリールカルボニルアミノなどが含まれる。例として、メチルおよびメトキシは活性化基として働く。幾つかの適した活性化基は電子の孤立電子対を有する（例えば、アルコキシ、アミノほか）。幾つかの適した不活性化基には、たとえばハロ、シアノ、ニトロ、アルデヒド、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アンモニウム、過ハロゲン化アルキル、カルボン酸、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、スルホ（ SO_3H ）などが含まれる。例として、フルオロおよびトリフルオロメチルは不活性化基として役立つことができる。活性化および不活性化基は、たとえば全体につき参照により本明細書中に援用されている T. W. Graham Solomons, Organic Chemistry, Fifth ed., pp. 654 ~ 661 (1992) にて詳細に扱われている。

【 0 0 5 5 】

本明細書で使われている語句“アルキル”には直鎖、分岐および環状アルキル基が含まれる。幾つかの実施形態では、アルキル基は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基である。アルキル基の例にはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、シクロヘキシル、ノルボルニルなどが含まれる。本明細書で使用されている語句“ヘテロアルキル”は、O、SまたはNのような1つ以上のヘテロ原子を含むアルキル基を称する。ヘテロアルキル基は同様に不飽和を含むことができる。ヘテロアルキル基の例にはピロリジニル、ピペリジニル、モルフォリニルなどが含まれる。語句“過ハロゲン化アルキル基”はハロゲンで置換されたアルキル基を称する。過ハロゲン化アルキル基の例にはトリフルオロメチル、トリクロロメチル、ペンタフルオロエチルなどが含まれる。“アルケニル”基は1つ以上の二重結合を有するアルキル基を称し、“アルキニル”基は1つ以上の三重結合を有するアルキル基を称する。“アルコキシ”基は約1から約20の炭素原子を有することができる、例えばメトキシ、エトキシ、プロボコシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシなどを含むことができる。“アリールオキシ”基は約3から約40の炭素原子を持つことができ、例えばフェノキシなどを含むことができる。“アリール”基はいずれのモノ-または多環式芳香族基でありえて、“ヘテロアリール”はO、SまたはNのような1つ以上のヘテロ原子を含むアリール基を称する。アリール基は3から約40の炭素原子を有し、例えばフェニル、4-メチルフェニル、ナフチル、アントラセニル、フェナントリルなどを含むことができる。ヘテロアリール基は、例えばピリジル、インドリル、ベンゾチオフェン、キノリニルなどを含むことができる。本明細書で使用されている“アミノ”基にはアミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリールアミノおよびジアリールアミノ基が含まれる。アミノ基の例には、 NH_2 、メチルアミノ、ジメチルアミノ、フェニルアミノ、ジフェニルアミノなどが含まれる。本明細書で使用する“ホスフィノ”基にはホスフィノ、アルキルホスフィノ、ジアルキルホスフィノ、アリールホスフィノおよびジアリールホスフィノが含まれる。ホスフィノ基の幾つかの例には PH_2 、メチルホスフィノ、ジメチルホスフィノ、フェニルホスフィノ、ジフェニルホスフィノなどが含まれる。“チオラト”基は約1から約20の炭素原子を有することができる、例えばチオメトキシ、チオフェノキシなどを含むことができる。“ハロ”基には例えばフルオロ、クロロ、ブromoおよび

コードが含まれる。

【0056】

本発明の化合物はホトルミネセンスを発することができる。幾つかの実施形態では、本化合物は効率的なりん光体で、例えばりん光発光から生じるルミネセンスの大部分を有する。当該化合物は、赤、緑、青および他の色（即ち、赤 - 橙、青 - 緑など）を含むいずれの色も発光できる。幾つかの実施形態では、当該発色は赤または赤様でありうる。発光の色はホトルミネセンススペクトルから概算できる。約550から約700nmのルミネセンス極大は赤または赤様発光を示すことができる。より低い波長での極大は緑または青の発光を示す。加えて、本発明の化合物に関する発光の色は色指数座標のx軸およびy軸で説明することができる（Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) 1931 standard 2-degree observer; 参照、例えばShoustikov等、IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 1998, 4, 3; Dartnall等、Proceedings of the Royal Society of London B, 1983, 220, 115; Gupta等、Journal of Photochemistry, 1985, 30, 173; Colorimetry, 2nd ed., Publication CIE 15.2 - 1986 (ISBN 3-900-734-00-3); and www.cie.co.at/cie/）。例えば、赤で発光する化合物はx軸につき0.5から0.8およびy軸につき0.2から0.5の座標を有することができる。色座標のいずれの組み合わせも本発明の化合物の範囲内に入ることができる。

【0057】

種々の置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} によりフェニルキノリナト配位子の置換は発光色に影響を与える。事実、発光色は置換基の慎重な選択による本発明の化合物における意図的に制御または“同調”をすることができる。発光色は当該化合物のHOMOとLUMOエネルギーレベル間のエネルギーギャップに影響されやすいので、これらの分子軌道の一方または両方に予想通りに影響する置換基を、ある色を達成するために本発明の化合物に目的に応じて組み込むことができる。例えば分子軌道(MO)計算は、配位子のフェニルおよびキノリニル部分のどの炭素原子がHOMOまたはLUMOに寄与するかを示すのに役に立てることができる。ビス(フェニルキノリナト配位子)錯体についてのMO計算例からの結果を図7および図8に示す。図7は配位子原子を示すが、それは当該フェニル部分に主であり、HOMOに関与する。図8では当該キノリニル部分に主にある配位子原子を示すが、それはLUMOに関与する。HOMOに関与している当該配位子の原子に結合した置換基は、HOMOに対し安定化（そのエネルギーを低下させて）または不安定化（そのエネルギーを上昇させて）させて影響を与える。従って活性化させ、当該HOMOに寄与する炭素原子に結合した置換基は当該HOMOエネルギーレベルを上昇でき、それによりHOMO-LUMOギャップを低下させ発光波長を増大させる（赤方偏移、深色効果）。同様に不活性化させる置換基（主に電子求引性）はHOMOエネルギーレベルを低下することができ、それによりHOMO-LUMOギャップを増大させ、発光の波長を低下させる（青方偏移、浅色効果）。逆に、活性化する置換基でLUMOに寄与する炭素原子に結合した置換基はLUMOエネルギーレベルを上昇させることができ、それによりHOMO-LUMOギャップを増大させ、発光の波長を低下させる。同様に、不活性化する置換基でLUMOに寄与する炭素原子に結合している置換基はLUMOエネルギーレベルを低下させることができ、それによりHOMO-LUMOギャップを減少させ発光波長を増加させる。加えて、不活性化基はHOMOまたはLUMOのいずれにも関与しない配位原子（即ち、節）に置換でき、一般的に青方偏移した発光色を生じる。

【0058】

明らかなことであるが、望ましい色調を得るために配位子や置換基部位を選択することにより意図して発光色を赤方偏移または青方偏移が行える。従って、ホトルミネセンス

極大で測定できるような発光の波長（または本発明の化合物を含むデバイスに関するエレクトロルミネッセンス極大）を、同じ構造を有するが当該置換位置（ s ）に水素を有する標準化合物からの発光と比較して本発明の化合物について増加させる方法を本発明は網羅している。幾つかの実施形態では、当該方法は置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 または R^{10} を、これら置換基の少なくとも1つが当該化合物の HOMO エネルギーレベルに影響する活性化基であるように選択することを含む。その代わりにまたはこれに加えて当該置換基が前記化合物の LUMO エネルギーレベルに影響する不活性化基でありうる。以下の実施例 2 では本発明の代表的な方法からの結果を詳細に述べている。同様に、本発明には更に本発明の化合物に関するホトルミネッセンス極大により測定できるような発光波長（または本発明の化合物を含むデバイスに関するエレクトロルミネッセンス極大）を、同じ構造であるが置換部位（ s ）に水素を有する標準化合物と比較して低下させる方法が含まれる。幾つかの実施形態では当該方法は、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} につき、これらの置換基の少なくとも1つが当該化合物の HOMO エネルギーレベルに影響を及ぼす不活性化基であるように選択することを含む。その代わりとしてまたはそれに加えて、当該置換基の少なくとも1つは当該化合物の LUMO エネルギーレベルに影響を及ぼす活性化基でありうる。

10

【0059】

幾つかの実施形態では、発光波長を増加する方法は R^3 が活性化基であるように置換基を選択することを含むことができる。それとは逆に、不活性化基として R^3 を選択することは発光波長を低下させる際の本発明による方法に関連しうる。他の実施形態では、発光波長を増加させる方法は R^{10} を不活性化基として選択することを含むことができる。同様に、発光波長を低下させる方法は活性化基として R^{10} を選択することを含むことができる。

20

【0060】

本明細書で説明した化合物を調製するプロセスを本発明で具体化する。式 I の化合物に関する合成の図解を図 3 で示す。式 II の化合物に関する合成の図解は図 4 に示す。式 III の化合物は同様に作成することができる。本発明に従った望ましい置換基を有するフェニルキノリナト配位子（ L ）は、望む置換基を有するフェニルボロン酸と同様に望む置換基を有するクロロキノリン（例えば、2-クロロキノリン、3-クロロキノリンまたは2-クロロイソキノリン）と結合する一般的手順を用いて作成することができる。例えば、結合手順はパラジウム（II）の存在下、Suzuki の条件で実施できる（参照、例えば、Miyaura 等、Chem. Rev. 1995, 2457）。当該キノリン（またはイソキノリン）およびボロン酸の出発原料は市販元から得られるか、当技術分野で知られている方法で合成できる。例えば、3-クロロイソキノリンはHaworth, R. D., 等、J. Chem., Soc., 1948, 777に記載された手順により作成できる。

30

【0061】

例えば金属ハロゲン化物錯体と当該配位子を接触させると、望む置換基を有するフェニルキノリン配位子（ L ）が金属原子と配位することができる。金属ハロゲン化物錯体には1つ以上のハロゲン化物配位子に配位した少なくとも1つの金属を含む化合物が含まれる。金属ハロゲン化物錯体は式 $M(Q)_q$ でありえて、 Q はハロゲン化物配位子で q はハロゲン化物配位子の数である。例えば、 q は約 2 から約 6 の範囲でありうる。イリジウム含有化合物の調製の際には、当該ハロゲン化金属錯体は $IrCl_3$ でありうる。ハロゲン化金属錯体のあれこれは当該分野では良く知られていて、市販で入手できる。十分な時間と条件があれば、当該接触でハロゲン化物およびフェニルキノリン配位子 L の混合配位を有する金属含有中間体の生成を生じることができる。幾つかの実施形態では、当該中間体の金属原子が少なくとも1つの L に配位することができる。他の実施形態では、当該中間体の金属原子が2つの L に配位することができる。更なる実施形態では、当該中間体は多核でありえて、例えば1つより多い金属原子および橋架けハロゲン化物配位子を含む。当該

40

50

金属ハロゲン化物錯体が IrCl_3 であるとき、当該金属含有中間体はイリジウム二量体錯体で、例えば構造 $\text{L}_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{IrL}_2$ を有する。橋かけハロゲン化物を含む中間体のいずれの残存するハロゲン化物配位子は、式 I または IV のいずれかにおいて A_1 や A_2 で表されるような 1 つ以上の付属的配位子による配位子置換により取り替えることができ、本発明の化合物を生成する。 A_1 や A_2 は単座配位子でありえるが、結合して単一の二座配位子を形成する。例えば、2, 4 - ペンタンジオンは塩基存在下で当該金属含有中間体中の配位したハロゲン化物配位子と入れ代わり、本発明のアセチルアセトナト錯体を生じる。本発明の典型的な化合物は実施例 3 ~ 15 に供せられている。

【0062】

本明細書に説明した化合物は有機発光デバイス中のエミッタとして使用することができる。従って、当該化合物は当該デバイスの発光層（即ち、光が主に発光される層）に存在しうる。当該発光層は、例えば本発明の 1 つ以上の化合物で本質的に構成された層でありうる。本化合物は同じようにドーパントとしても存在することができる。例えば、発光層は本化合物の 1 つ以上でドーパされたホスト材料を含むことができる。当該ホスト材料は有機および有機金属化合物を含む、OLED の発光層に適したいずれの化合物も含むことができる。例えば、有機ホスト材料は BCP（バソクプロインまたは 2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン）、CBP（4, 4' - N, N' - ジカルバゾールビフェニル）、OXD7（1, 3 - ビス（N, N - t - プチルフェニル） - 1, 3, 4 - オキサジアゾール）、TAZ（3 - フェニル - 4 - （1' - ナフチル） - 5 - フェニル - 1, 2, 4 - トリアゾール）、NAP（4, 4' - ビス[N - （1 - ナフチル） - N - フェニル - アミノ]ビフェニル）などを含むことができる。他のホスト材料は CuPc（銅フタロシアニン）、Alq3（アルミニウムトリス（8 - ヒドロキシキノレート）、BALq（（1, 1' - ビフェニル） - 4 - オラト）ビス（2 - メチル - 8 - キノリノラト N1, O8）アルミニウム）などを含むことができる。発光層に含むことができる他の材料には、本発明の化合物に加えて Irppy（トリス（2 - フェニルピリジナト - N, C2'）イリジウム（III））、FIrpic（ビス（2 - （4, 6 - ジフルオロフェニル）ピリジナト - N, C2'）イリジウム（III）（ピコリネート））、およびそれぞれの全容を参照により本明細書中に援用してある米国特許出願第 09 / 274, 609 ; 09 / 311, 126 ; 09 / 452, 346 ; 09 / 637, 766 ; 60 / 283, 814 および 2001 年 10 月 16 日出願した Lamansky 等の “Organometallic Compounds and Emission - Shifting Organic Electrophosphorescence” という標題の米国特許出願第 _____ 号が含まれる。ドーパントとして本化合物はホスト材料中のような当該発光層、ホスト材料のような中に約 1 から約 20 重量%、約 5 から約 15 重量%、約 5 から約 10 重量% または他の同様な範囲で存在できる。

【0063】

従って、本発明には本発明の化合物を含む組成物が含まれる。幾つかの実施形態では、組成物は本発明の少なくとも 1 つの化合物および OLED に使用するのに適した更なる化合物を含む。例えば、更なる化合物は上記したホスト材料のいずれかを含むことができる。それに加えて、更なる化合物は上記および参照で挙げた FIrpic、Irppy および他の錯体のような他のエミッタまたは金属錯体を含むことができる。

【0064】

本化合物を含むデバイスは既知のデバイスに比べて優れた特質を有している。例えば、高い外部量子効率および発光効率が本デバイスでは達成される。デバイスの寿命は同じように一般的に報告されている最も安定な蛍光性デバイスのいくつかより良いか、少なくとも同等である。本発明による幾つかのデバイスに関するデータは実施例 1 に提供した。

【0065】

本発明のデバイスはいかなる色も発光できる。例えばイリジウムを含むような本発明の幾つかのデバイスは赤色エミッタでありうる。本発明の赤のデバイスは約 550 から約 700 nm のエレクトロルミネッセンス極大を有することができる。同様に本発明の赤のデバ

イスについての色指数座標（CIE表色系）はx軸で0.5から0.8およびy軸で約0.2から0.5の範囲で変動することができる。幾つかの実施形態では、例えば赤のデバイスのようなデバイスは、輝度が10、100、1000 cd/m² またはそれより大きいとき約4%、5%、6%、7%、8%、10%、12%またはそれより大きい外部量子効率を有することができる。

【0066】

典型的なデバイスは、正孔注入アノード層および電子注入カソード層の間に1つ以上の層を挟むような構造をしている。当該挟まれた層は2つの側面を持ち、一面はアノードに他面はカソードに面している。層は一般的にはガラスのような基板上に堆積させ、その上に当該アノード層または当該カソード層が備わっていてもよい。幾つかの実施形態では、当該アノード層は当該基板と接している。幾つかの実施形態では、例えば当該基板が導電性または半導電性材料を含む場合、絶縁材料は当該電極層および当該基板の間に挿入できる。剛直、柔軟、透明または半透明であってよい典型的基板の材料には、ガラス、高分子、石英、サファイアなどを含む。

【0067】

幾つかの実施形態では、本発明のデバイスは本化合物（例えば、発光層）を含む層に加えて更なる層を含む。例えば、当該電極に加えてデバイスには、正孔阻止層、電子阻止層、正孔注入層、励起子阻止層、正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入層または電子注入層のいずれか1つ以上が含まれる。アノードはインジウム-すず酸化物（ITO）、Zn-In-SnO₂のような酸化物材料を含むことができ、カソードはMg、Mg:AgまたはLiF:Alのような金属層を含むことができる。他の材料の中でも、当該正孔輸送層（HTL）はトリアリールアミン類またはそれぞれの全体が参照により本明細書中に援用されている米国特許出願番号第60/317,540号および第60/317,540号に記載されている金属錯体を含むことができる。同様に、当該電子輸送層（ETL）は、例えばアルミニウムトリス（ヒドロキシキノレート）（Alq₃）または他の適した材料を含むことができる。これに加えて、正孔注入層は、例えば4,4',4''-トリス（3-メチルフェニルフェニルアミノ）トリフェニルアミン（MTDATA）またはポリ（3,4-エチレンジオキシチオフエン）（PEDDOT）のような重合体材料または例えば銅フタロシアニン（CuPc）のような金属錯体または他の適した材料を含むことができる。正孔阻止、電子阻止および励起子阻止層は、例えばBCP、BALqおよびFIrpic或いはそれぞれの全体につき参照により本明細書中に援用されてある米国出願番号第60/317,540号および第60/317,540号に記載されている他の金属錯体を含むことができる。本発明の化合物は上で説明した層のいずれの中にも含まれることができる。

【0068】

本発明の発光デバイスは当分野の当事者であれば良く知っている種々の手法で作製できる。中性金属錯体から構成されるものを含む小分子層は、1997年11月17日に出願された米国出願番号第08/972,156号に全体が参照により本明細書中に援用されている真空蒸着法、有機蒸着法（OVPD）或いはスピン被膜法のような溶液処理で調製できる。荷電金属錯体の塩のような荷電した化合物の層はスピン被膜法または参照により本明細書中に援用されている米国特許第5,554,220号で公開されているようなOVPD法で調製される。必ずしも必要ではないが、層の堆積は一般的に当該アノードから当該カソードの方向に進行し、当該アノードは典型的には基板上に置かれている。それらの作製用のデバイスおよび手法は文献全体、および例えばそれぞれ全容が参照により本明細書中に援用されている米国特許番号第5,703,436; 5,986,401; 6,013,982; 6,097,147および6,166,489に記述されている。当該デバイスの底面（即ち基板側）の外側に実質的に向かって発光するデバイスについては、ITOのような透明アノード材料が底面電極として使用することができる。そのようなデバイスの表面電極、典型的にはカソードは透明である必要はないので高導電性を有する厚くて反射性金属層から構成できる。対照的に、透明または表面発光デバイスでは、それぞ

10

20

30

40

50

れ全容が参照により本明細書中に援用されている米国特許番号第5,703,436および5,707,745にて開示されているように透明なカソードが用いられる。上表面発光デバイスは不透明および/または反射性基板を有してもよいが、光は当該デバイスの上表面から外に実質的に生じる。デバイスは同様に全体が透明でありえて、上表面および底面からの両方に発光できる。

【0069】

上表面発光デバイスに用いられているような透明カソードは、好ましくは光伝送が少なくとも50%を有するデバイスであるような光伝送特性を持つが、より低い光伝送でも使用することはできる。幾つかの実施形態では、デバイスが少なくとも約70%、85%またはより大きい光学伝送を有することを可能にさせる光学特性を有する透明カソードがデバイスには含まれる。米国特許番号第5,703,436および第5,707,745号に記載されているような透明カソードは典型的に、例えば約100未満の厚さのMg:Agのような金属の薄層を含む。当該Mg:Ag層は透明で、電気導電性で、スパッタ堆積したITO層で被覆することができる。当該カソードはしばしば化合物カソードまたはTOLED(透明OLED)カソードと称せられる。化合物カソードにおけるMg:AgおよびITO層それぞれの厚さは、高光学伝送と高電気導電率、例えば正方形当たり約30から100オームの全カソード抵抗を反映するような電気導電率との望ましい組み合わせを作り出すように調整できる。しかしながら、そのような比較的低い抵抗率はある種の応用面では許容できるが、その程度の抵抗率でも各ピクセルを動かす電力の電流を化合物カソードの狭い細片を介して全配列に流す必要があるパッシブマトリックス配列OLEDピクセルに対しては幾らか大きすぎるといえる。

【0070】

本発明の発光デバイスは電子ディスプレイについてのピクセルに使用できる。實際上電子ディスプレイのいかなる型でも本デバイスを組み込むことができる。ディスプレイにはコンピュータモニター、テレビジョン、携帯情報端末、プリンター、装置パネル、広告板などが含まれる。特に、本デバイスはフラットパネルディスプレイおよびヘッドアップディスプレイに使用できる。

【0071】

以下の実施例では本発明を具体的に説明するが、本発明を制限するものではない。当分野の当業者であれば日常の実験において本明細書で説明した特定の物質および手順と同等な多くのものを知ったり確かめることができたりするだろう。当該同等物は本発明の範囲内とみなされる。

【実施例】

【0072】

(実施例1): 化合物およびデバイスの特性

置換したフェニルキノリナトイリジウム(III)アセチルアセトネート化合物2から13および比較用化合物1(参照図1および図2)を特性化し、ガラス/ITO/CuPc/NPD/CPB:ドープアント/BAlq/Alq₃/LiF/Alの構造を有する有機発光デバイスの発光ドープアントとして使用した。当該化合物およびデバイスの光物理的性質は表1に具体的に示すように驚くぐらい顕著である。デバイス発光は橙色から深赤色まで範囲がある。最も高い効率(化合物11を含んでいる)は橙色-赤色デバイスから得られた。8%より大きな外部量子効率および20cd/Aより高い発光効率がフルカラーディスプレイの輝度レベル、例えば10~1000cd/m²において定常的に得られた。これらの効率はHatwar等のProceedings of the 10th International Workshop of Inorganic and Organic Electroluminescence, December, 2000, Hamamatsu, Japan, p31で報告されているDCJTBDデバイスのような既知の赤色発光デバイスに対して殆ど桁違いの大きさである。一定電流の運転における寿命の研究は、初期輝度300cd/m²において半減期は外挿すると5,000時間より長いことが示された。

【 0 0 7 3 】

【 表 1 】

表 1

番号	CH ₂ Cl ₂ 中における CIE (x, y)	デバイスにおける CIE (x, y)	10 mA/cm ² 時の 外部量子効率	10mA/cm ² 時の 輝度, Cd/A	10mA/cm ² 時の 電力効率, Lm/W	ホトルミネッセンス 極大 (nm)
1	(0.62, 0.38)	(0.62, 0.38)	10.3	17.4	4.8	606 nm
2	(0.60, 0.40)	(0.58, 0.40)	6.8	13.2	3.9	602 nm
3	(0.65, 0.35)	(0.65, 0.34)	6.4	6.8	2.0	626 nm
4	(0.61, 0.39)	(0.61, 0.38)	8.3	14	3.9	608 nm
5	(0.70, 0.30)	(0.70, 0.30)	5.8	2.0	0.53	656 nm
6	(0.58, 0.42)	(0.58, 0.42)	8.4	17.3	4.6	591 nm
7	(0.65, 0.35)	(0.58, 0.40)	3.6	4.4	1.3	632 nm
8	(0.56, 0.44)	(0.54, 0.45)	4.9	11.4	3.3	590 nm
9	(0.59, 0.41)	(0.56, 0.42)	5.1	10.4	3.0	592 nm
10	(0.55, 0.45)	(0.54, 0.46)	6.6	16.8	4.7	585 nm
11	(0.59, 0.41)	(0.60, 0.40)	11.8	22.9	6.8	598 nm
12	(0.65, 0.35)	(0.65, 0.35)	9.8	11	3.2	626 nm
13	(0.68, 0.32)	(0.67, 0.33)	10.5	8.1	2.4	626 nm

【 0 0 7 4 】

(実施例 2) : 発光色の同調

本発明の化合物のHOMOに関与する配位原子へ活性化置換基を結合すると、非置換標準化合物と比較してホトルミネッセンス極大において50 nmの赤方偏移が観測された。例えば、化合物5 (参照、図1) についてのホトルミネッセンス極大は図1にて656 nmとして示されている。これは606 nm (表1) にホトルミネッセンス極大を有する標準化合物1 (参照、図1) と比較して50 nmの増加である。MO計算ではR³置換基はHOMOに寄与することを予測した (参照、図7)。実際、R³における活性化メトキシによる置換は、R³が水素である標準化合物1と比較したときにホトルミネッセンスにおいて明確に赤方偏移が生じる。

【 0 0 7 5 】

(実施例 3) : ビス (2 - フェニルキノリン) イリジウム (III) アセチルアセトネート (化合物 1) の合成

工程 1

2 - フェニルキノリン (6.0 g、29ミリモル) および塩化イリジウム水和物 (III) (5.2 g、14ミリモル) を、2 - メトキシエタノール 80 mL および蒸留水 20 mL を含有するフラスコに加えた。当該反応混合物を還流まで加熱し、窒素雰囲気下で24時間攪拌した。冷却後、生成した赤色沈殿を減圧濾過し、まず無水アルコール、次いでヘキサンで洗浄した。当該ジクロロ - 橋架け二量体を減圧オープンで乾燥すると6.7 g (収率38%) が得られた。当該生成物はそれ以上精製せずに次ぎの工程でそのまま使用した。

工程 2

当該ジクロロ - 橋架け二量体 (6.7 g、5.3ミリモル) を2 - メトキシエタノール (150 mL) を含有する200 mLの溶液に添加した。当該反応混合物に炭酸ナトリウム (5.6 g、53ミリモル) および2, 4 - ペンタンジオン (5.3 g、53ミリモル) を加えた。当該反応混合物を105℃に加熱し、窒素下で18時間攪拌した。当該反応物を室温に冷やし、沈殿物を減圧濾過した。当該濾過した生成物を蒸留水500 mLに加え、10分間攪拌した。当該赤色沈殿物を減圧濾過し、更に蒸留水で洗浄した後、無水エタノール、次いでヘキサンで数回洗浄するとビス (2 - フェニルキノリン) イリジウム (III) アセチルアセトネート (3.0 g) が得られた。真空昇華により精製して目的生成物を得た。

【0076】

(実施例4) : ビス[2-(2-フルオロフェニル)キノリン]イリジウム(III)アセチルアセトネート(化合物2)の合成

工程1

2-クロロキノリン(4.9g、30ミリモル)、2-フルオロフェニルボロン酸(5.0g、36ミリモル)および K_2CO_3 (12g)をエチレングリコールジエチルエーテル50mLおよび水75mLの混合溶媒中に溶解した。当該攪拌している溶液にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)1.7gを加え、当該混合溶液を N_2 下で20時間還流した。当該反応混合物を冷却し、当該水相は塩化メチレンで3回抽出した。合わせた有機相を食塩水で洗浄した。当該有機層はその後無水硫酸ナトリウムで乾燥、濾過そして溶媒を蒸発させた。当該粗成分はシリカゲルカラムで精製すると、2-(2-フルオロフェニル)キノリン(6.4g、収率96%)が得られた。

10

工程2

2-(2-フルオロフェニル)キノリン(6.2g、28ミリモル)を2-メトキシエタノール90mLおよび水30mLの混合溶媒に溶解した。当該攪拌溶液に塩化イリジウム三水和物4.9gを添加した。当該混合物を一夜 N_2 下で還流した。当該溶液を冷却し、濾過した。当該赤色固体をエタノールで2回洗浄し、減圧で乾燥すると2-(2-フルオロフェニル)キノリンIr二量体(5.2g)が得られた。

工程3

2-(2-フルオロフェニル)キノリンIr二量体(5.2g)を2-メトキシエタノール90mLに添加し、攪拌している当該溶液に2,4-ペンタンジオン1.0gおよび炭酸ナトリウム4.2gを添加した。当該混合物を N_2 下で100℃に加熱して一夜攪拌した。冷却した混合物はその後濾過すると、ビス[2-(2-フルオロフェニル)キノリン]イリジウム(III)アセチルアセトネート(3.0g)が得られ、更に真空昇華で精製した。

20

【0077】

(実施例5) : ビス[2-(2-メチルフェニル)キノリン]イリジウム(III)アセチルアセトネート(化合物3)の合成

工程1

500mLの丸底フラスコに2-クロロキノリン(4.7g、31ミリモル)、o-トリルフェニルボロン酸(4.7g、36ミリモル)をエチレングリコールジメチルエーテル100mLに入れたものを加えた。炭酸ナトリウム(8.9g、84ミリモル)を蒸留水50mLに溶かし、当該反応混合物に添加した。トリフェニルホスフィン(0.8g)の0.1モル%、次いで酢酸パラジウム(III)(0.2g)の0.025モル%を添加した後、当該反応物を窒素雰囲気下で4時間加熱した。冷却後、追加の酢酸エチルを加え、当該水層を破棄した。当該有機層を飽和食塩水で洗浄した。当該有機層を硫酸マグネシウムにて乾燥し、濾過し、そして当該溶媒をロータリーエバポレータで除去した。当該粗黄色油をシリカゲルカラムおよび20%酢酸エチル/ヘキサンを溶出液として用いたカラムクロマトグラフィーで精製した。当該純粋な生成物を集め、合わせ、濃縮すると2-(2-メチルフェニル)キノリン(6.0g、収率75%)が得られた。

30

40

工程2

2-(2-メチルフェニル)キノリン(6.0g、27ミリモル)および塩化イリジウム(III)三水和物(5.2g、15ミリモル)を2-エトキシエタノール(80mL)および水(20mL)の溶液を入れたフラスコに加えた。当該反応混合物を還流まで加熱し、窒素雰囲気下で20時間攪拌した。冷却後に生成した暗赤色の沈殿を濾過し、エタノール次いでヘキサンで洗浄するとジクロロ-橋架け二量体(6.4g)が得られた。

工程3

上記ジクロロ-橋架け二量体(2.7g、20ミリモル)および2,4-ペンタンジオン(2.0g、20ミリモル)をジクロロメタンおよび炭酸カリウム(5.5g、50mL)に加えて一夜還流した。当該反応混合物を冷却し、固体を減圧濾過で除去した。濾液

50

を濃縮し、粗生成物を酢酸エチルおよびヘキサンを溶離液として用いるとビス[2-(2-メチルフェニル)キノリン]イリジウム(III)アセチルアセトネート(1.5 g)が得られ、それを更に昇華により精製した。

【0078】

(実施例6): ビス[2-(2-メトキシフェニル)キノリン]イリジウム(III)アセチルアセトネート(化合物4)の合成

工程1

2-クロロキノリン(2.45 g、15.0ミリモル)、o-メトキシフェニルボロン酸(2.73 g、18.0ミリモル)および炭酸カリウム(5.59 g、40.4ミリモル)を40 mLのエチレングリコールジメチルエーテルおよび20 mLの水に溶解した。当該攪拌している溶液にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)(1.04 g、0.89ミリモル)を加え、混合物全体をN₂雰囲気下で20時間還流させた。冷却した当該混合物から水を除去した。更に酢酸エチル(150 mL)を加え、当該溶媒は100 mLの食塩水を用いて3回洗浄した。当該有機層は無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過して溶媒は濃縮した。当該残留物を溶離液に50%酢酸エチル/ヘキサンを用いたカラムクロマトグラフィーで精製すると2-(o-メトキシフェニル)キノリンが得られた。

工程2

2-(o-メトキシフェニル)キノリン(5.85 g、23.1ミリモル)および塩化イリジウム(III)三水和物(4.07 g、11.5ミリモル)を2-メトキシエタノール(100 mL)および20 mLの水を含有する溶液に溶解した。当該混合物全体をN₂雰囲気下で24時間100℃にて還流させた。当該溶液を室温まで冷却させ、赤色固体を集め、エタノールで2回洗浄して減圧中で乾燥すると2-(o-メトキシフェニル)キノリン-ジクロロ-橋架けイリジウム二量体(4.53 g、収率53.6%)が得られた。

工程3

2-(o-メトキシフェニル)キノリン-ジクロロ-橋架けイリジウム二量体(3.49 g、2.38ミリモル)および2,4-ペンタンジオン(0.57 g、5.72ミリモル)を2-メトキシエタノール(150 mL)および炭酸ナトリウム(2.53 g、23.8ミリモル)を含有した溶液に添加した。当該混合物をN₂雰囲気下で24時間、105℃で攪拌した。当該反応混合物を冷却した後、沈殿を集め、当該固体を水(200 mL)で30分間洗浄した(攪拌を行いながら)。当該水混合物を減圧濾過し、当該固体はエタノールで洗浄した。当該生成物は減圧で乾燥すると、ビス[2-(2-メトキシフェニル)キノリン]イリジウム(III)アセチルアセトネート(1.80 g、47.4%)が得られた。当該粗生成物は昇華で精製した。

【0079】

(実施例7): ビス[2-(3-メトキシフェニル)キノリン]イリジウム(III)アセチルアセトネート(化合物5)

工程1

2-クロロキノリン(5.38 g、32.9ミリモル)および3-メトキシフェニルボロン酸(6.0 g、39.5ミリモル)を130 mLのエチレングリコールジメチルエーテルに溶解する。当該溶液に2 MのK₂CO₃の水溶液44 mLを加え、次いでトリフェニルホスフィン(0.86 g、3.29ミリモル)および酢酸パラジウム(III)(0.184 g、0.82ミリモル)を添加した。当該反応混合物をN₂雰囲気下で一夜攪拌しながら還流した。当該反応混合物を冷却し、当該水層を廃棄した。更なる酢酸エチル200 mLを添加し、当該溶媒は食塩水150 mLで2回洗浄した。当該有機層は無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過して蒸発した。当該粗生成物はシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで、溶離液に20%酢酸エチル/ヘキサンをもちいて精製した。純粋な画分を集め、当該溶媒を除去すると2-(3-メトキシフェニル)キノリン(7.90 g、収率94.8%)が得られた。

工程 2

2 - (3 - メトキシフェニル)キノリン (7.5 g、29.6 ミリモル) および塩化イリジウム (III) 三水和物 (5.22 g、14.8 ミリモル) を 2 - メトキシエタノール 120 mL および水 30 mL 中で攪拌し、N₂ 雰囲気下で 24 時間還流した。当該混合物を室温まで冷却し、濾過し、集めたやや赤い沈殿をエタノールで洗浄した。当該固体はその後減圧で乾燥すると、ジクロロ - 橋架け二量体 (6.09 g、収率 56.2%) が得られた。

工程 3

2 - (3 - メトキシフェニル)キノリン Ir 二量体 (4.0 g、2.73 ミリモル)、2,4 - ペンタンジオン (0.68 g、6.83 ミリモル) および Na₂CO₃ (2.89 g、27.3 ミリモル) を 2 - メトキシエタノール 100 mL 中で攪拌した。当該反応混合物を N₂ 雰囲気下、室温で 20 時間攪拌した。当該沈殿物を濾過し、残存固体を水 300 mL で洗浄した。当該生成物を減圧濾過により集め、当該固体はヘキサンで洗浄した。当該粗固体はシリカゲルカラムにて 50% 酢酸エチルおよびヘキサンを溶離液に用いて精製すると、ビス [2 - (3 - メトキシフェニル)キノリン] イリジウム (III) アセチルアセトネート (1.35 g、収率 34%) が得られた。当該生成物は更に昇華で精製した。

【0080】

(実施例 8) : ビス [2 - (4 - メトキシフェニル)キノリン] イリジウム (III) アセチルアセトネート (化合物 6)

工程 1

2 - クロロキノリン (5.0 g、31 ミリモル) および 4 - メトキシフェニルボロン酸 (5.5 g、36 ミリモル) を 40 mL のエチレングリコールジメチルエーテルと 12.0 g の K₂CO₃ を含有する 60 mL の水を含む混合溶媒中に溶解した。攪拌している当該溶液に 1.6 g のテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) を加え、当該混合物を N₂ 下で一夜還流させた。冷却した反応混合物はその後、水を除去して塩化メチレンで 3 回抽出した。当該合わせた有機相は食塩水で洗浄し、その後無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、そして溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン中 20% の酢酸エチル) を行うと 2 - (p - メトキシフェニル)キノリン (5.0 g) が得られた。

工程 2

2 - (p - メトキシフェニル)キノリン (4.6 g、20 ミリモル) を 2 - メトキシエタノール 120 mL と水 40 mL の混合溶媒に溶解し、攪拌している当該溶媒に塩化イリジウム (III) 三水和物 (3.4 g、10 ミリモル) を加えた。当該混合物を N₂ 雰囲気下で一夜還流した。当該溶液を冷却し、濾過した。当該やや赤い固体をその後エタノールで 2 回洗浄し、減圧で乾燥すると 2 - (p - メトキシフェニル)キノリン Ir 二量体 (3.6 g) が得られた。

工程 3

2 - (p - メトキシフェニル)キノリン Ir 二量体 (3.3 g) を 80 mL の 2 - メトキシエタノールに添加し、攪拌している当該溶液に 2,4 - ペンタンジオン (0.59 g) および炭酸ナトリウム (2.5 g) を添加した。当該混合物を 30 に加温し、N₂ 下で 24 時間攪拌をした。冷却した当該混合物をその後濾過すると、ビス [2 - (4 - メトキシフェニル)キノリン] イリジウム (III) アセチルアセトネート (1.5 g) が得られ、更に昇華により精製した。

【0081】

(実施例 9) : ビス [2 - (2 - トリフルオロメチルフェニル)キノリン] イリジウム (III) アセチルアセトネート (化合物 7) の合成

工程 1

2 - クロロキノリン (7.2 g、44.0 ミリモル)、2 - トリフルオロメチルフェニルボロン酸 (10.0 g、52.6 ミリモル)、トリフェニルホスフィン (1.16 g、4

10

20

30

40

50

、4ミリモル)、酢酸パラジウム(0.26g、1.16ミリモル)および2M溶液炭酸カリウム12mLを一緒に50mLのエチレングリコールジメチルエーテル(DME)に加えた。当該混合物を窒素雰囲気下で加熱し、17時間還流した。当該混合物を室温に冷却し、当該水相は当該有機相と分離した。当該水相は100mLの酢酸エチルで2回抽出した。合わせた当該有機抽出物はDI(脱イオン)水100mLで2回、食塩水150mLで1回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。当該集めた濾液は蒸発して粗油とした。当該粗生成物は溶離液として80%ヘキサント20%酢酸エチルを用いたカラムクロマトグラフィーで精製すると、2-(3-トリフルオロフェニル)キノリン(6.3g)が得られた。

工程2

工程1からの2-(2-トリフルオロメチルフェニル)キノリン(2.5g、12.1ミリモル)と塩化イリジウム(III)(1.6g、4.53ミリモル)を60mLの2-エトキシエタノールおよび20mLのDI水に添加し、窒素下で加熱(100℃)して20時間還流した。当該混合物はその後室温まで冷却し、減圧で濾過した。当該濾過した粗生成物はその後エタノール50mLで2回、ヘキサン50mLで1回洗浄し、減圧オープン中で乾燥すると二量体錯体2.9gが得られた(47.9%)。

工程3

当該二量体錯体(3.4g、2.2ミリモル)、2,4-ペンタンジオン(5.5g、5.5ミリモル)および炭酸ナトリウム(2.33g、22ミリモル)を70mLのエトキシエタノールに添加し、窒素下で加熱して17時間還流した(124℃)。当該混合物はその後室温に冷却し、減圧で濾過した。濾過した当該粗生成物はその後減圧濾過し、150mLのエタノールで2回、150mLのヘキサンで1回洗浄した。当該集めた生成物は減圧オープンで乾燥すると、ビス[2-(2-トリフルオロメチルフェニル)キノリン]イリジウム(III)アセチルアセトネート(0.6g、27.6%)が得られ、更に真空昇華で精製した。

【0082】

(実施例10):ビス[2-(3-トリフルオロメチルフェニル)キノリン]イリジウム(III)アセチルアセトネート(化合物8)の合成

工程1

2-クロロキノリン(1.44g、8.8ミリモル)および3-トリフルオロメチルフェニルボロン酸(2.0g、10.5ミリモル)を10mLのエチレングリコールジメチルエーテル(DME)および2Mの炭酸カリウム溶液の12mLに添加した。これに次いでトリフェニルホスフィン(0.23g、0.88ミリモル)および酢酸パラジウム(0.05g、0.22ミリモル)を添加した。当該反応混合物を窒素雰囲気中で17時間加熱して還流した(80℃)。当該混合物はその後室温まで冷却し、当該水相は酢酸エチル30mLで2回抽出した。当該合わせた有機抽出物はその後、水次いで食塩水で洗浄した。当該有機物は硫酸マグネシウムで乾燥した。集めた当該濾液をその後蒸発させると2-(3-トリフルオロフェニル)キノリン(2.0g、83.3%)が白色固体として得られた。

工程2

工程1からの2-(3-トリメチルフェニル)キノリン(2.0g、7.3ミリモル)および塩化イリジウム(III)三水合物(1.3g、3.68ミリモル)を2-エトキシエタノール40mLおよびDI水10mLを含有する溶液に添加した。当該反応物を窒素下加熱し、26時間還流した(100℃)。当該混合物はその後室温に冷却し、減圧濾過した。当該濾過した粗生成物は50mLのエタノールで2回およびヘキサン50mLで1回洗浄し、減圧オープン中で乾燥するとジクロロ-橋架け二量体(1.77g、収率73.8%)が得られた。

工程3

上記工程2からの二量体錯体(1.77g、1.2ミリモル)、10倍過剰モルの2,4-ペンタンジオン(1.19g、11.9ミリモル)および20倍過剰の炭酸ナトリウ

ム (2 . 5 3 g、2 3 . 7 ミリモル) を 4 0 m L のエトキシエタノールに加え、窒素下で加熱して 1 8 時間還流 (1 2 4) した。当該混合物を室温まで冷却し、当該沈殿を減圧濾過した。当該粗生成物を 4 0 0 m L の D I 水に加え、1 0 分間攪拌、減圧濾過し、そして 5 0 m L のエタノールで 2 回および 5 0 m L のヘキサンを用いて洗浄した。当該集めた生成物を真空オープン中で乾燥するとビス [2 - (3 - トリフルオロフェニル) キノリン] イリジウム (I I I) アセチルアセトネート (1 . 7 g) が得られた。

【 0 0 8 3 】

(実施例 1 1) : ビス [2 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) キノリン] イリジウム (I I I) アセチルアセトネート (化合物 9) の合成

工程 1

2 - クロロキノリン (1 . 5 6 g、9 . 5 ミリモル)、4 - トリフルオロメチルフェニルボロン酸 (2 . 1 7 g、1 1 . 4 ミリモル)、トリフェニルホスフィン (0 . 2 5 g、0 . 9 5 ミリモル)、酢酸パラジウム (0 . 0 5 g、0 . 2 2 ミリモル) および 2 M の炭酸カリウム溶液 1 2 m L を 1 0 m L のエチレングリコールジメチルエーテル (D M E) に添加し、窒素下にて加熱して 1 8 時間還流 (8 0) した。当該混合物はその後室温に冷却し、当該水相は有機相から分離した。当該水相はその後 3 0 m L の酢酸エチルで 2 回抽出した。当該合わせた有機抽出物はその後 5 0 m L の D I 水で 1 回および 5 0 m L の食塩水で 1 回抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。当該集めた濾液はその後蒸発させると、結晶性固体 (2 . 4 7 g、9 4 . 7 %) が得られた。

工程 2

工程 1 からの 2 - (4 - トリメチルフェニル) キノリン (2 . 4 7 g、9 . 0 ミリモル)、塩化イリジウム (I I I) (1 . 5 9 g、4 . 5 ミリモル) を 5 0 m L の 2 - エトキシエタノールおよび 1 5 m L の水に添加し、窒素下で加熱して 1 6 時間還流した (1 0 0)。当該混合物を室温まで冷却し、減圧濾過した。当該濾過した粗生成物はその後 5 0 m L のエタノールで 2 回および 5 0 m L のヘキサンで 1 回洗浄し、真空オープンにて乾燥すると目的の二量体錯体 (1 . 6 5 g、4 9 , 2 %) が生成した。

工程 3

上記工程 2 からの二量体錯体 (1 . 6 5 g、1 . 1 ミリモル)、1 0 倍過剰モルの 2 , 4 - ペンタンジオン (1 . 1 1 g、1 1 . 9 ミリモル) および 2 0 倍過剰の炭酸ナトリウム (2 . 3 6 g、2 2 . 2 ミリモル) を 4 0 m L の 2 - エトキシエタノールに添加し、窒素下で加熱して 1 7 時間還流 (1 2 4) した。当該混合物を室温まで冷却し、減圧濾過した。当該濾過した未精製物を 4 0 0 m L の水に加え、1 0 分間攪拌した。当該濾過した粗生成物を減圧濾過し、5 0 m L のエタノールで 2 回および 5 0 m L のヘキサンの 1 回洗浄した。当該集めた生成物を真空オープン中で乾燥すると、ビス [2 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) キノリン] イリジウム (I I I) アセチルアセトネート (1 . 0 g) が得られた。当該生成物は更に真空昇華により精製した。

【 0 0 8 4 】

(実施例 1 2) : ビス [2 - (2 , 4 - ジフルオロフェニル) キノリン] イリジウム (I I I) アセチルアセトネート (化合物 1 0) の合成

工程 1

2 - クロロキノリン (1 . 2 0 g、1 2 . 2 ミリモル)、2 , 4 - ジフルオロフェニルボロン酸 (2 . 3 2 g、1 4 . 7 ミリモル) を 1 0 m L のエチレングリコールジメチルエーテル (D M E) および 1 2 m L の 2 M 炭酸カリウムに添加した。トリフェニルホスフィン (0 . 3 2 g、1 . 2 ミリモル) および酢酸パラジウム (0 . 0 6 9 g、0 . 3 ミリモル) を攪拌している反応混合物に加え、窒素雰囲気下で 1 7 時間還流した。当該混合物を室温に冷却し、水相を有機相から分離した。当該水相は 3 0 m L の酢酸エチルで 2 回抽出した。合わせた有機抽出物は蒸留水、次いで食塩水で洗浄した。当該溶媒は硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮すると 2 - (2 , 4 - ジフルオロフェニル) キノリン (2 . 9 g、9 8 . 6 %) を白色固体として得られた。

工程 2

工程 1 からの 2 - (2 , 4 - ジフルオロフェニル) キノリン (2 . 9 g 、 1 2 . 1 ミリモル) および塩化イリジウム (I I I) (2 . 1 g 、 5 . 9 6 ミリモル) を 4 0 m L の 2 - エトキシエタノールおよび 1 0 m L の D I 水に加え、窒素下で加熱して 1 6 時間還流した。当該混合物は室温まで冷却し、当該粗生成物は減圧濾過で除去した。当該濾過した粗生成物を 5 0 m L のエタノールで 2 回、 5 0 m L のヘキサンで 1 回洗浄し、真空オーブンで乾燥すると二量体錯体 (2 . 3 g 、 5 1 . 3 %) が得られた。

工程 3

上記工程 2 からの当該二量体錯体 (2 . 3 g 、 1 . 6 ミリモル) 、 1 0 倍過剰モルの 2 , 4 - ペンタンジオン (1 . 6 g 、 1 6 ミリモル) および 2 0 倍過剰モルの炭酸ナトリウム (3 . 4 g 、 3 2 ミリモル) を 4 0 m L の 2 - エトキシエタノールに加え、窒素下にて加熱して 1 7 時間還流した (1 2 4) 。当該混合物をその後室温に冷却し、減圧濾過した。当該濾過した未精製物をその後 4 0 0 m L の D I 水に添加し、 1 0 分間攪拌した。当該濾過した未精製物はその後減圧濾過し、 5 0 m L のエタノールで 2 回、 5 0 m L のヘキサンで 1 回洗浄した。当該集めた生成物を真空オーブン中で乾燥すると、ビス [2 - (2 , 4 - ジフルオロフェニル) キノリン] イリジウム (I I I) アセチルアセトネート (2 . 1 g) が得られた。

【 0 0 8 5 】

(実施例 1 3) : ビス (2 - フェニル - 4 - メチルキノリン) イリジウム (I I I) アセチルアセトネート (化合物 1 1) の合成

工程 1

2 - クロロ - 4 - メチルキノリン (5 . 0 g 、 3 0 ミリモル) およびフェニルボロン酸 (4 . 4 g 、 3 6 ミリモル) を 1 0 0 m L のエチレングリコールジメチルエーテルに溶解させた。攪拌している当該反応物にトリフェニルホスフィン (0 . 8 g) および酢酸パラジウム (I I) を添加し、次いで 5 0 m L の 2 M 炭酸カリウム溶液を添加した。当該反応物を 1 6 時間還流した。冷却後、当該水層を廃棄し、更なる酢酸エチルを加えた。当該有機物を塩化ナトリウムの飽和溶液で洗浄し、分離した。当該有機相は硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮し、そして 2 0 % 酢酸エチルおよびヘキサンを溶離液として用いたシリカゲルカラムで精製した。当該純粋画分を合わせ、濃縮すると油分として 2 - フェニル - 4 - メチルキノリン (4 . 0 g 、 収率 6 1 %) が得られた。

工程 2

2 - フェニル - 4 - メチルキノリン (4 . 0 g 、 1 8 ミリモル) および塩化イリジウム三水和物 (3 . 2 g 、 9 ミリモル) を 8 0 m L の 2 - メトキシエタノールおよび 2 0 m L の水を含有する溶液に溶解した。当該反応混合物は 1 8 時間還流し、室温まで冷却した。当該赤色 / 茶色の沈殿物を減圧濾過で集め、無水エタノール、次いでヘキサンで洗浄するとジクロロ - 橋架け二量体 (3 . 0 g 、 収率 2 5 %) が得られた。

工程 3

ジクロロ - 橋架け二量体 (3 . 0 g 、 2 . 3 ミリモル) および 2 , 4 - ペンタンジオン (2 . 3 g 、 2 3 ミリモル) を 2 - メトキシエタノール 1 0 0 m L および炭酸ナトリウム (5 0 m L 中に 4 . 8 g) を含む溶液に溶解した。当該反応混合物を加熱して還流し、窒素雰囲気中で 1 7 時間攪拌した。当該反応混合物を冷却し、赤色沈殿物を減圧濾過で集めると、ビス [2 - (2 , 4 - ジフルオロフェニル) キノリン] イリジウム (I I I) アセチルアセトネート (2 . 1 g) が赤色固体として得られた。当該成分は更に真空昇華で精製した。

【 0 0 8 6 】

(実施例 1 4) : ビス (2 - フェニル - 3 - メチルキノリン) イリジウム (I I I) アセチルアセトネート (化合物 1 2) の合成

2 - クロロ - 3 - メチルキノリン (5 . 4 3 g 、 3 0 . 6 ミリモル) 、 フェニルボロン酸 (4 . 4 7 g 、 3 6 . 7 ミリモル) 、 酢酸 Pd (I I) (0 . 1 7 g 、 0 . 7 6 ミリモル) およびトリフェニルホスフィン (0 . 8 0 g 、 3 . 0 6 ミリモル) を 1 0 0 m L の D M E に溶解した。攪拌している当該溶液に、 K ₂ C O ₃ (1 1 . 4 g を 4 1 m L の H ₂ O

に溶解)を添加した。混合物全体を N_2 雰囲気中で攪拌して18時間還流した。当該冷却した混合物はその後水を除去し、150 mLの酢酸エチルで濃縮し、食塩水で3回抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、濾過し、そして溶媒を除去した。当該粗生成物はその後20%酢酸エチル/ヘキサンを用いてシリカゲルカラムで精製した。純粋な画分を合わせると2-フェニル-3-メチルキノリン(6.42 g、収率95.8%)が得られた。

工程2

3-メチル-3-フェニルキノリン(5.80 g、26ミリモル)を100 mLの2-メトキシエタノール/25 mLの H_2O 中で攪拌し、当該攪拌溶液に塩化イリジウム(III)水和物(4.9 g、13ミリモル)を加えた。当該反応混合物は N_2 雰囲気下で24時間、100 で攪拌した。当該固体を濾紙上に集め、エタノールで洗浄すると、ジクロロ-橋架け二量体(2.72 g、収率30.9%)が得られた。

10

工程3

3-メチル-2-フェニルキノリンIr二量体(2.72 g)を80 mLの2-メトキシエタノール中で攪拌し、その溶液に炭酸ナトリウム(2.72 g)および2,4-ペンタンジオン(1.02 g)を添加した。これを N_2 雰囲気下で24時間攪拌した。当該反応混合物を濾過し、当該固体は水で洗浄した。当該固体はその後再び濾過し、ヘキサンで洗浄した。集めた全体はビス(2-フェニル-3-メチルキノリン)イリジウム(III)アセチルアセトネート(0.85 g、収率29.8%)を与えた。この成分は真空昇華で精製した。

【0087】

20

(実施例15): ビス(フェニルイソキノリン)イリジウム(III)アセチルアセトネート(化合物13)の合成

工程1

1-クロロイソキノリン(5.0 g、30ミリモル)およびフェニルボロン酸(4.5 g、37ミリモル)を100 mLのエチレングリコールジメチルエーテルに溶解し、次いでトリフェニルホスフィン(0.7 g、3ミリモル)および酢酸Pb(II)(0.17 g、0.75ミリモル)を添加した。当該反応混合物を16時間還流した。当該反応混合物を冷却し、水層は廃棄した。追加の酢酸エチルを加え、当該溶媒は塩化ナトリウムの飽和溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥して濃縮すると1-フェニルイソキノリン(5.0 g、収率79%)が得られた。

30

工程2

1-フェニルイソキノリン(5.0 g、24ミリモル)および塩化イリジウム三水和物(4.5 g、12ミリモル)を80 mLの2-メトキシエタノールおよび20 mLの水を含有する溶液に添加した。当該反応物を加熱して還流し、窒素雰囲気下で12時間攪拌した。当該反応混合物を冷却し、減圧濾過で赤色/茶色の沈殿を集め、ヘキサンで1回洗浄した。当該ジクロロ-橋架け二量体(5.3 g、収率30%)を乾燥し、次の工程で直接使用した。

工程3

当該ジクロロ-橋架け二量体(2.0 g、1.6ミリモル)および2,4-ペンタンジオン(1.6 g、16ミリモル)を100 mLの2-メトキシエタノールに加え、それに炭酸ナトリウム(3.34 g、50 mL)の溶液を加え、当該反応混合物は加熱して還流した。当該反応混合物を16時間後に冷却し、減圧濾過で粗生成物を集めると、ビス(フェニルイソキノリン)イリジウム(III)アセチルアセトネート(1.0 g)が得られた。当該未精製物は真空昇華で精製した。

40

【0088】

当技術分野における当業者であれば、本発明の意図から外れることなく本発明の好ましい実施形態に多くの変更および修正を加えることができることは理解されるであろう。全てのそのような変容は本発明の範囲に入ることを意図している。本明細書を通じて、化合物の構成変数および種々な関連部分の基を分かりやすく説明するのに色々なグループ分けを採用した。本明細書全体の当該基の各存在には、その個々の一員を含めた当該基の構

50

成要素の全ての可能なサブコンビネーションが含まれる。

【 0 0 8 9 】

本特許書類で触れた特許、出願特許および出版された文献はそれぞれ参照により本明細書中に援用する積りである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 0 】

【図 1】図 1 は化合物 1 から 6 の構造を示す。

【図 2】図 2 は化合物 7 から 13 の構造を示す。

【図 3】図 3 は本発明の化合物を調製する際の概略図を示す。

【図 4】図 4 は本発明の化合物を調製する際の概略図を示す。

【図 5】図 5 は幾つかの二座配位子の構造を示す。

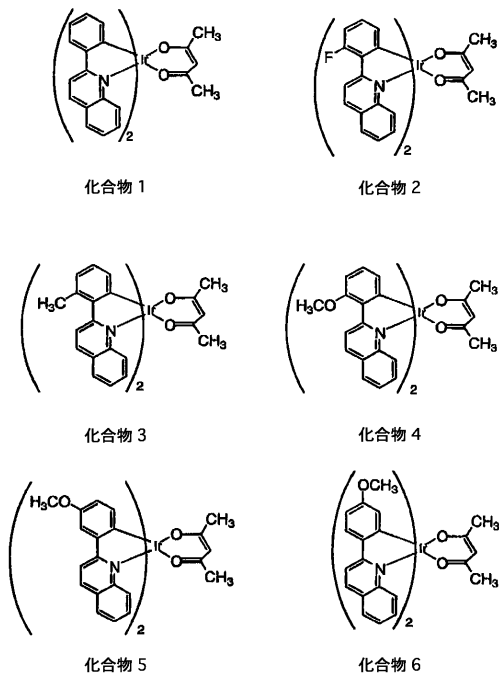
【図 6】図 6 は更なる二座配位子の構造を示す。

【図 7】図 7 は、ビス(フェニルキノリナト)イリジウム(III)アセチルアセトネート化合物について、計算した HOMO を図示する。

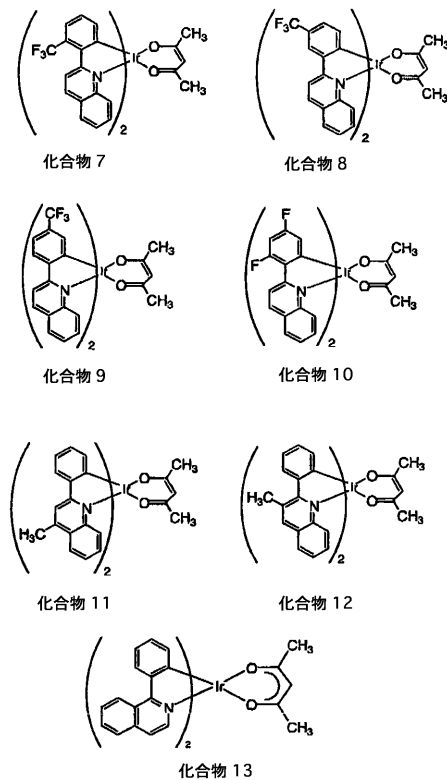
【図 8】図 8 は、ビス(フェニルキノリナト)イリジウム(III)アセチルアセトネート化合物について、計算した LUMO を図示する。

10

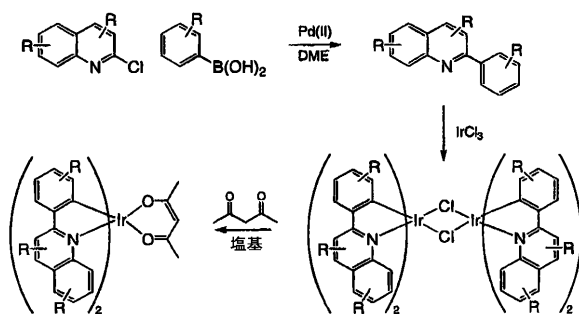
【図 1】



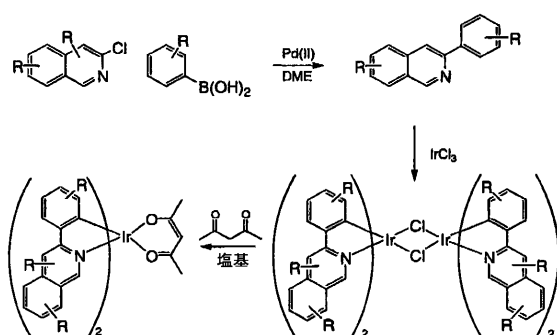
【図 2】



【 図 3 】

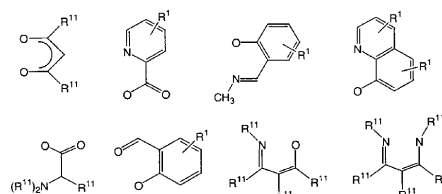


【 図 4 】



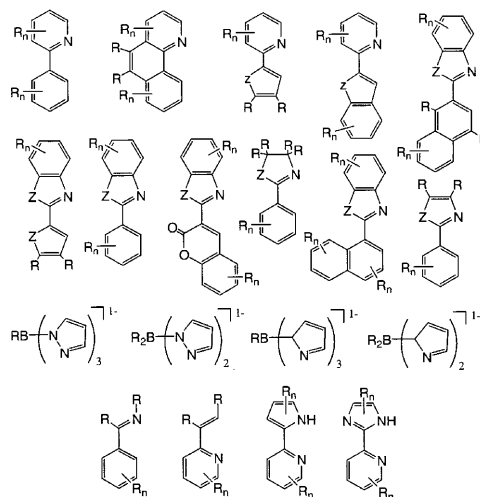
【 図 5 】

FIGURE 5



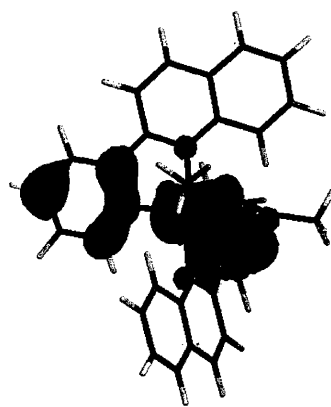
【 図 6 】

FIGURE 6



【 図 7 】

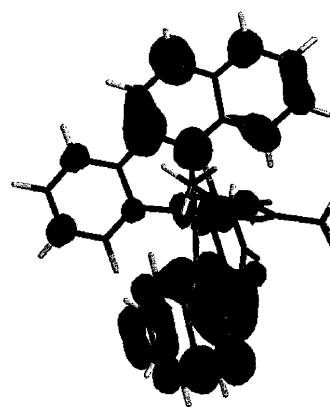
FIGURE 7



HOMO

【 図 8 】

FIGURE 8



LUMO

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 51/50 (2006.01) H 0 5 B 33/14 B

(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74)代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 クウォン、レイモンド、シー、

アメリカ合衆国、ニュージャージー、ブレンズボロ、 リー コート 6

(72)発明者 ノウルズ、デーヴィド、ピー、

アメリカ合衆国、ペンシルヴァニア、アボロ、 ブルーベリー ドライブ 1 0 0 6

(72)発明者 トムプソン、マーク、イー、

アメリカ合衆国、カリフォルニア、アナハイム、 ペッパー クリーク ウェイ 4 4 4 7

審査官 本堂 裕司

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 9 2 6 5 1 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 3 1 9 4 9 1 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 0 7 3 3 8 7 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 0 6 8 4 6 5 (J P , A)

国際公開第 0 2 / 0 4 4 1 8 9 (W O , A 1)

特開 2 0 0 4 - 0 5 9 4 3 3 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 0 5 9 6 6 7 (J P , A)

国際公開第 0 2 / 0 6 4 7 0 0 (W O , A 1)

特開 2 0 0 4 - 5 0 3 0 5 9 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 3 4 5 1 8 3 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 2 4 7 8 5 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07F 15/00

C07C 49/92

C07D 215/04

C07D 217/02

C09K 11/06

H01L 51/50

CA/REGISTRY(STN)