

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7023946号

(P7023946)

(45)発行日 令和4年2月22日(2022.2.22)

(24)登録日 令和4年2月14日(2022.2.14)

(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 7 F

15/00

B

H 0 1 L 51/05 (2006.01)

C 0 9 K

11/06

6 6 0

H 0 1 L 51/30 (2006.01)

H 0 1 L

29/28

1 0 0 A

H 0 1 L 51/50 (2006.01)

H 0 1 L

29/28

2 5 0 F

請求項の数 16 (全139頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-519992(P2019-519992)

(86)(22)出願日 平成29年10月10日(2017.10.10)

(65)公表番号 特表2019-537568(P2019-537568
A)

(43)公表日 令和1年12月26日(2019.12.26)

(86)国際出願番号 PCT/EP2017/075737

(87)国際公開番号 WO2018/069273

(87)国際公開日 平成30年4月19日(2018.4.19)

審査請求日 令和2年10月9日(2020.10.9)

(31)優先権主張番号 16193610.9

(32)優先日 平成28年10月13日(2016.10.13)

(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 beschrä

nkter Haftung

ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ

ルムシュタット フランクフルター シュ

トラーセ 250

Frankfurter Str. 25

0, D-64293 Darmstad

t, Federal Republic

of Germany

(74)代理人 100091982

弁理士 永井 浩之

最終頁に続く

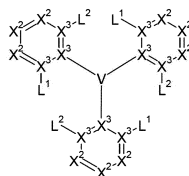
(54)【発明の名称】 金属錯体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

二つの金属に配位した下記式(1)の配位子を有する化合物であって、前記金属は同じでも異なってもよく、イリジウムまたはロジウムから選択される化合物；

【化1】



式(1)

式中、用いた記号は以下の通り：

Vは下記式(2)または(3)の基であり：

【化2】



式(2)



式(3)

(ただし、破線の結合はX³との結合を表す)

L¹は出現ごとに同じであるか異なり、モノアニオン性二座副配位子であり、すべての副配位子L¹は前記二つの金属の一方に配位しており；

L²は出現ごとに同じであるか異なり、モノアニオン性二座副配位子であり、すべての副配位子L²は前記二つの金属の他方に配位しており；

X¹は出現ごとに同じであるか異なり、CRまたはNであり；

X²は出現ごとに同じであるか異なり、CRまたはNであるか；あるいは、隣接する2つのX²基と一緒にNR、OまたはSとなって五員環を形成し、残りのX²は出現ごとに同じであるか異なり、CRまたはNであるか；あるいは、環内のX³基の一つがNである場合、隣接する2つのX²基と一緒にCRまたはNとなって五員環を形成する；ただし、最大でも隣接する2つのX²基がNであり；

X³は出現ごとにCであるか、あるいは、一方のX³基がNで同じ環内の他方のX³基がCである；ただし、環内のX³基の一つがNである場合、隣接する2つのX²基と一緒にCRまたはNとなり；

A¹は出現ごとに同じであるか異なり、C(R)₂またはOであり； A²は出現ごとに同じであるか異なり、CH、CDまたはBであるが、A²=Bのとき記号A¹はOであり；

Rは出現ごとに同じであるか異なり、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、COO(カチオン)、SO₃(カチオン)、OSO₃(カチオン)、OPO₃(カチオン)₂、O(カチオン)、N(R¹)₃(アニオン)、P(R¹)₃(アニオン)、炭素数1から20の直鎖アルキル基または炭素数2から20のアルケニルまたはアルキニル基、または、炭素数3から20の分枝もしくは環状アルキル基であるが、ここで、これらアルキル、アルケニルまたはアルキニル基は、それぞれの場合で一つまたは複数のR¹ラジカルによって置換されていてもよく、また、一つまたは複数の隣接していないCH₂基は、Si(R¹)₂、C=O、NR¹、O、S、CONR¹で置き換えられていてもよい、あるいは、5から40の芳香環原子を有し、それぞれの場合で一つまたは複数のR¹ラジカルによって置換されていてもよい芳香環もしくはヘテロ芳香環系であり；また同時に、二つのRラジカルと一緒に環状系を形成していてもよく；

R¹は出現ごとに同じであるか異なり、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、COO(カチオン)、SO₃(カチオン)、OSO₃(カチオン)、OPO₃(カチオン)₂、O(カチオン)、N(R²)₃(アニオン)、P(R²)₃(アニオン)、炭素数1から20の直鎖アルキル基または炭素数2から20のアルケニルまたはアルキニル基、または、炭素数3から20の分枝もしくは環状アルキル基であるが、ここで、これらアルキル、アルケニルまたはアルキニル基は、それぞれの場合で一つまたは複数のR²ラジカルによって置換されていてもよく、また、一つまたは複数の隣接していないCH₂基は、Si(R²)₂、C=O、NR²、O、S、CONR²で置き換えられていてもよい、あるいは、5から40の芳香環原子を有し、それぞれの場合で一つまたは複数のR²ラジカルによって置換されていてもよい芳香環もしくはヘテロ芳香環系であり；また同時に、二つ以上のR¹ラジカルと一緒に環状系を形成していてもよく；

R²は出現ごとに同じであるか異なり、H、D、F、もしくは脂肪族、芳香族あるいはヘテロ芳香族有機ラジカルであり、特には、一つまたは複数の水素原子がFによって置換されていてもよい炭素数1から20のヒドロカルビルラジカルであり；

カチオンは出現ごとに同じであるか異なり、水素イオン、重水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、テトラアルキルホスホニウムイオンからなる群より選ばれ；

アニオンは出現ごとに同じであるか異なり、ハロゲン化物イオン、カルボキシレートイオンR²-COO⁻、シアン化物イオン、シアン酸イオン、イソシアン酸イオン、チオシア

10

20

30

40

50

ン酸イオン、チオイソシアン酸イオン、水酸化物イオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、炭酸イオン、スルホン酸イオンからなる群より選ばれる。

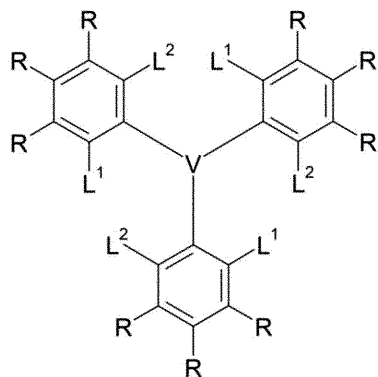
【請求項 2】

前記二つの金属が両方とも Ir (III) であり、化合物が非荷電化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

前記式 (1) の配位子が式 (1') の構造を有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の化合物；

【化 3】



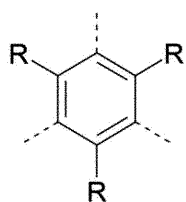
式(1')

式中の記号は請求項 1 に記載した定義を有する。

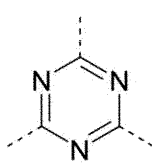
【請求項 4】

前記式 (2) の基が式 (2a) から (2d) の構造より選ばれ、かつ、前記式 (3) の基が式 (3a) および (3b) の構造より選ばれることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の化合物；

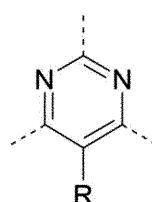
【化 4】



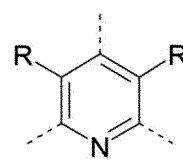
式(2a)



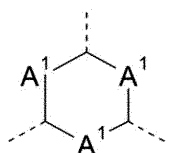
式(2b)



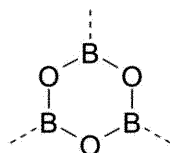
式(2c)



式(2d)



式(3a)



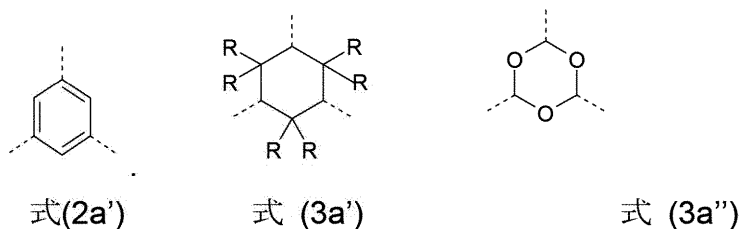
式(3b)

式中の記号は請求項 1 に記載した定義を有する。

【請求項 5】

前記式 (2) の基が式 (2a') の基であり、かつ、前記式 (3) の基が式 (3a') または (3a'') の基であることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の化合物；

【化 5】



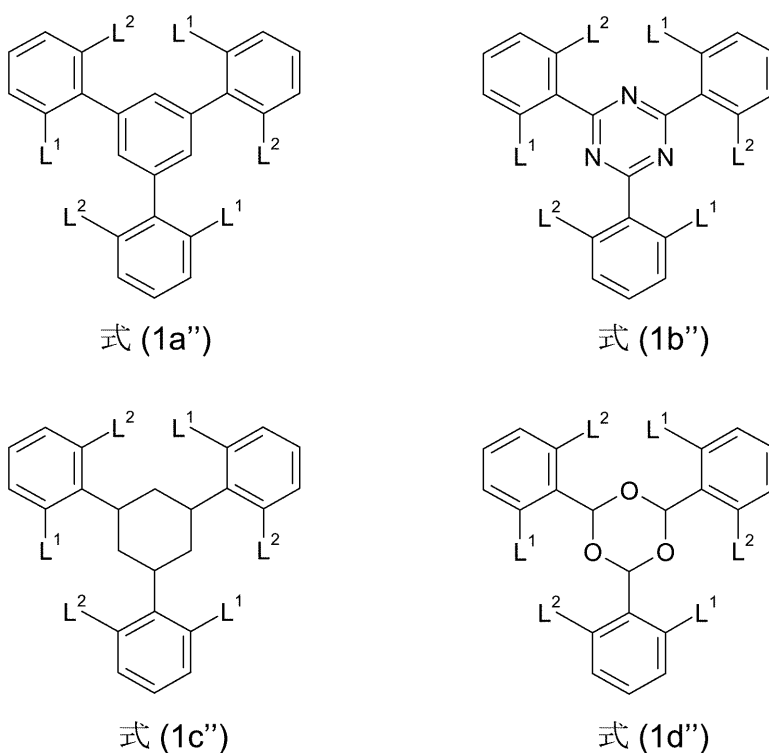
式中の記号は請求項 1 に記載した定義を有する。

10

【請求項 6】

前記式 (1) の配位子が式 (1 a'') から (1 d'') の一つの構造を有することを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の化合物；

【化 6】



20

30

式中の記号は請求項 1 に記載した定義を有する。

【請求項 7】

すべての副配位子 L¹ および L² が同じであることを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の化合物。

40

【請求項 8】

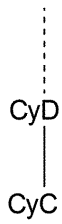
すべての副配位子 L¹ および L² が、1 個の炭素原子と 1 個の窒素原子、または、2 個の炭素原子を配位原子として有していることを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 9】

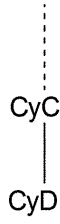
少なくとも 2 個の副配位子 L¹ と少なくとも 2 個の副配位子 L² が出現ごとに同じか異なり、下記の式 (L-1)、(L-2) および (L-3) の構造から選ばれることを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の化合物；

50

【化 7】



式(L-1)



式(L-2)



式(L-3)

10

式中、点線は式（１）の配位子内での副配位子 L^1 または L^2 と X^3 との結合を表し、他の用いた記号は以下の通りである：

CyC は出現ごとに同じか異なり、５から１４個の芳香環原子を有し、炭素原子を介して M に配位し、共有結合を介して CyD と結合している置換または無置換のアリールまたはヘテロアリール基であり；

CyD は出現ごとに同じか異なり、５から１４個の芳香環原子を有し、窒素原子またはカルベン炭素原子を介して M に配位し、共有結合を介して CyC と結合している置換または無置換のヘテロアリール基である；

ただし、２個以上の置換基と一緒に環状系を形成していてもよい。

20

【請求項 10】

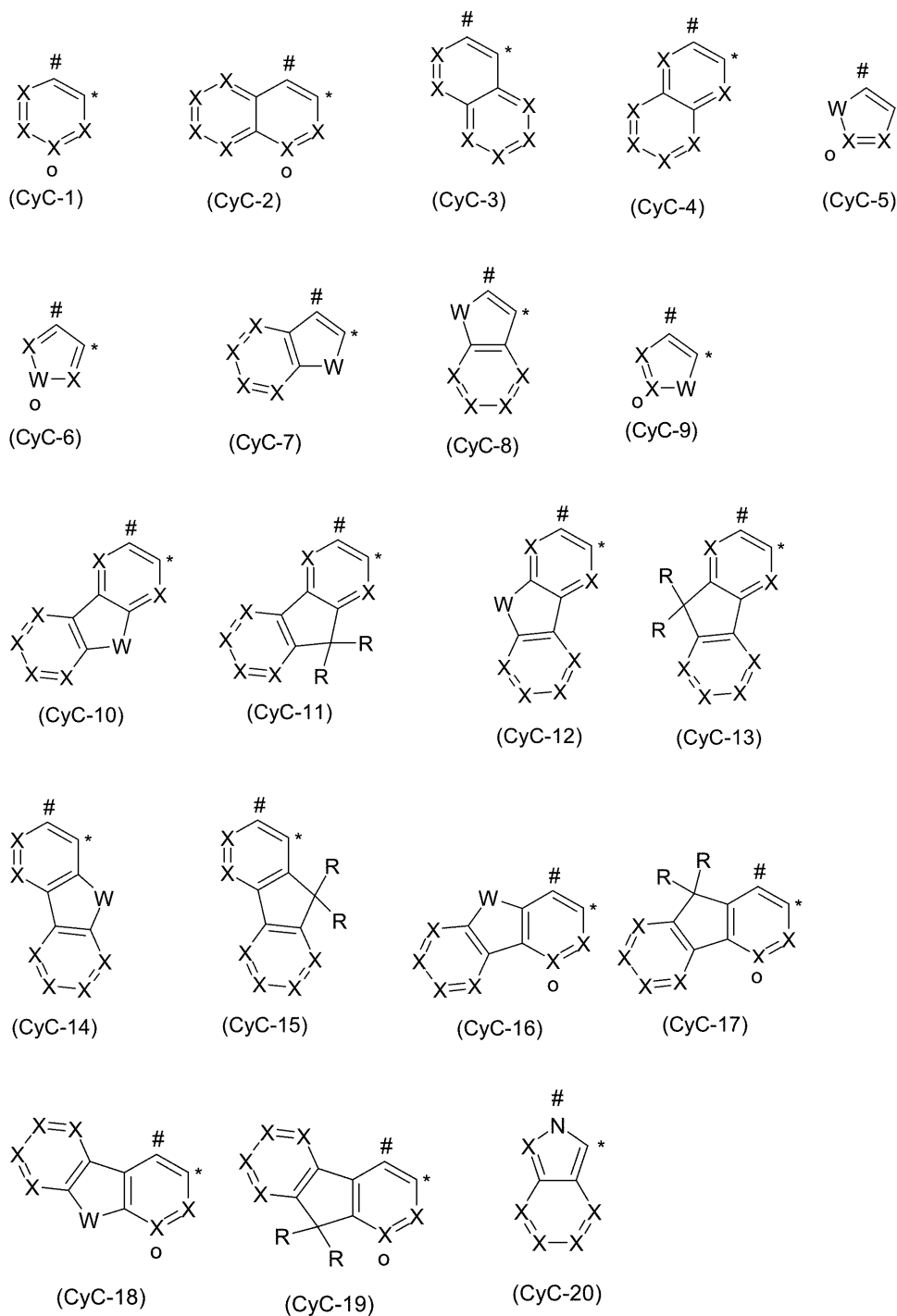
前記 CyC 基が式（ $CyC-1$ ）から（ $CyC-20$ ）の構造から選ばれ、前記 CyD 基が式（ $CyD-1$ ）から（ $CyD-14$ ）の構造から選ばれること特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の化合物；

30

40

50

【化 8 - 1】



10

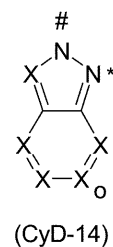
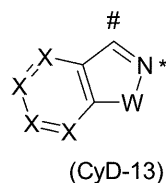
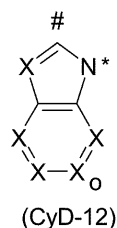
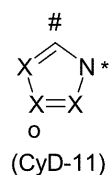
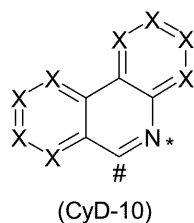
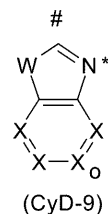
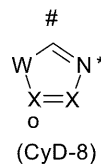
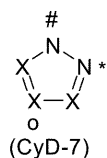
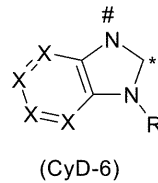
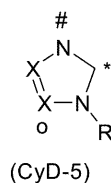
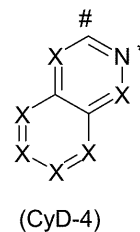
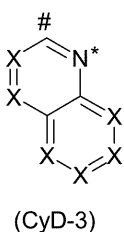
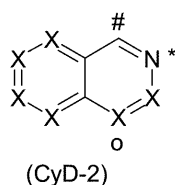
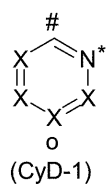
20

30

40

50

【化 8 - 2】



式中、C y CおよびC y D基は、それぞれ、#で示した位置で互いに結合し、*で示した位置で金属に配位する；また、Oは、この基がX³と結合する場合、X³との結合が可能な位置を示し、他の用いた記号は以下の定義を有する：

Xは出現ごとに同じまたは異なり、C RもしくはNであるが、一つの環あたり最大2個のXがNであり、

WはN R、OあるいはSであるが、

ただし、副配位子がC y CまたはC y Dを介してX³に結合する場合、C y CまたはC y D内の記号XはCであり、X³はこの炭素原子に結合する。

【請求項 1 1】

前記副配位子L¹およびL²が出現ごとに同じか異なり、式(L-1-1)、(L-1-2)、(L-2-1)から(L-2-3)および(L-4)から(L-38)の構造から選ばれること特徴とする請求項1から10のいずれかに記載の化合物；

10

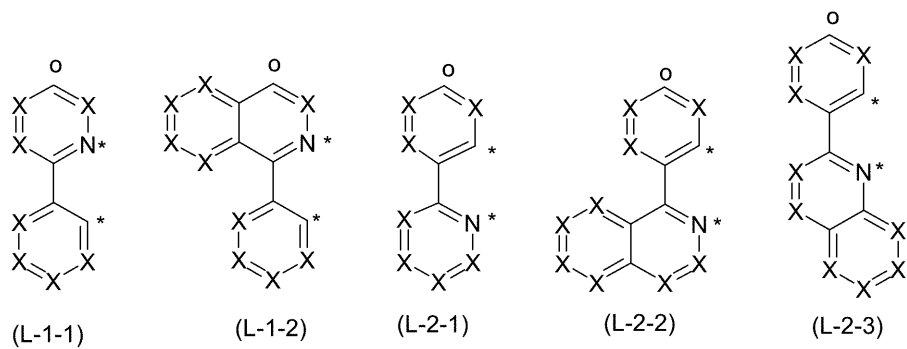
20

30

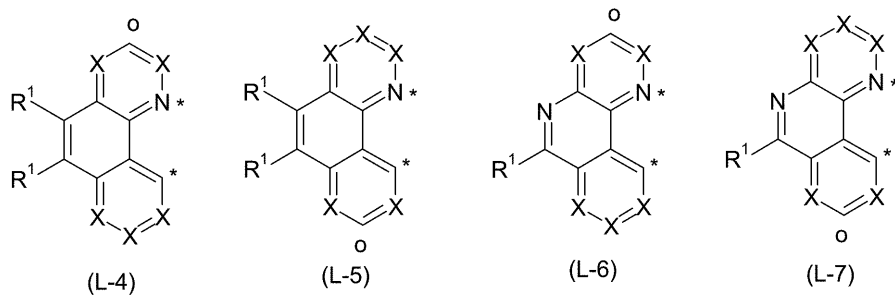
40

50

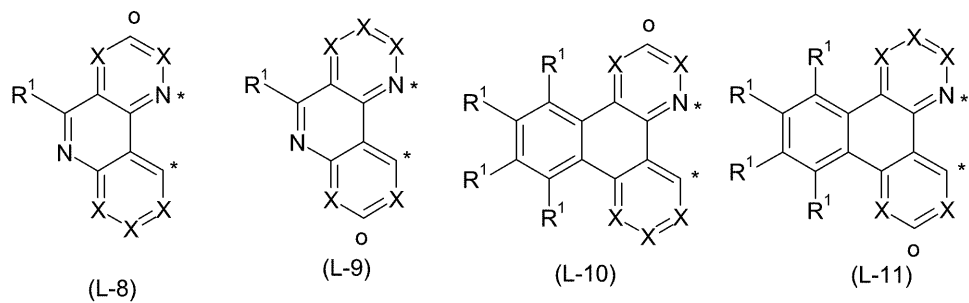
【化 9 - 1】



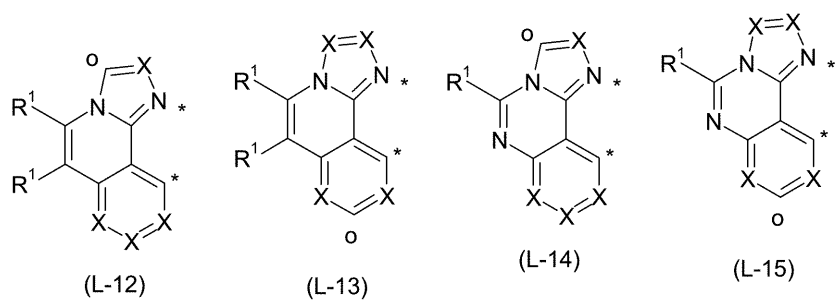
10



20



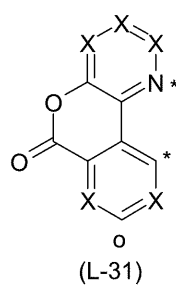
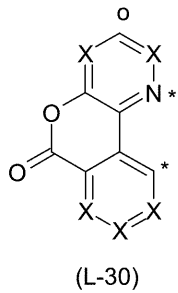
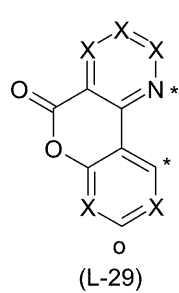
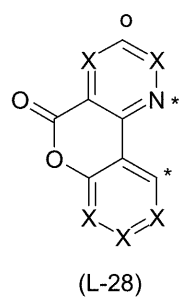
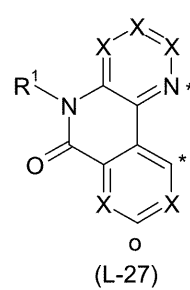
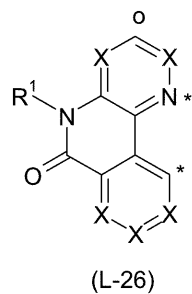
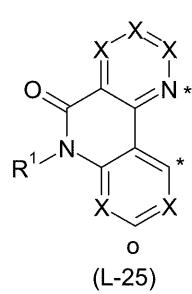
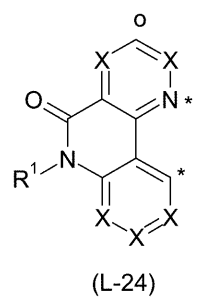
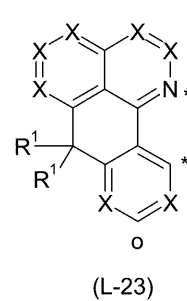
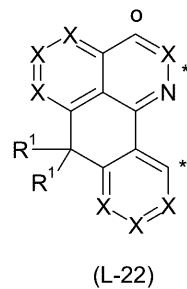
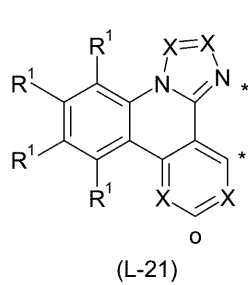
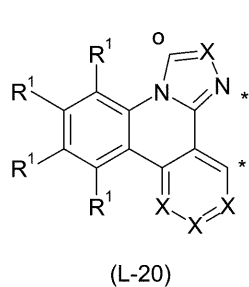
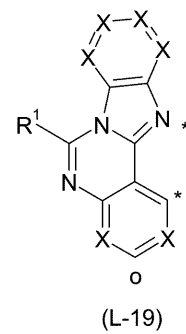
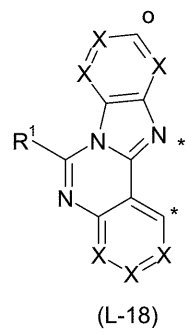
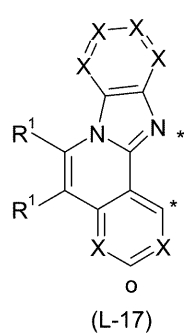
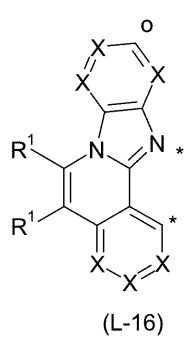
30



40

50

【化 9 - 2】



10

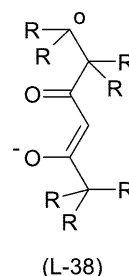
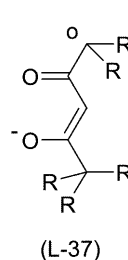
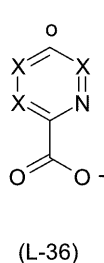
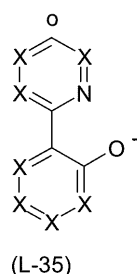
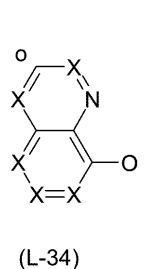
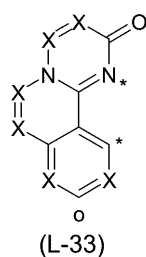
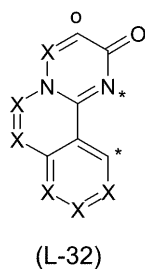
20

30

40

50

【化 9 - 3】

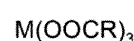
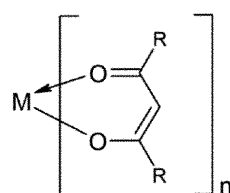
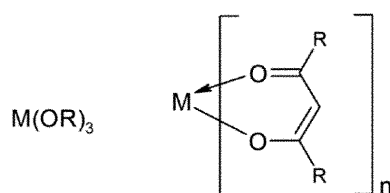


式中、用いた記号は請求項 1 から 10 に記載した定義を有し、* は金属に配位する位置を示し、O は X³ と結合する位置を示す；さらに、副配位子（L-34）から（L-36）は、それぞれ、明示した窒素原子と負に荷電した酸素原子を介して配位し、副配位子（L-37）と（L-38）は二つの酸素原子を介して配位する。

【請求項 12】

請求項 1 から 11 のいずれかに記載の化合物の製造法であって、式（22）の金属アルコキシド、式（23）の金属ケトケトネート、式（24）の金属ハライド、式（25）の金属カルボキシレート、あるいは、アルコキシドおよび／またはハライドおよび／またはヒドロキシラジカルとケトケトネートラジカルの形態を共に有するイリジウム化合物またはロジウム化合物と配位子とを反応させることを特徴とする、製造法；

【化 10】



式中、M はイリジウムまたはロジウム、R は請求項 1 に記載した定義を有し、Hal は F、Cl、Br または I であり、イリジウム反応物またはロジウム反応物是对應する水和物の形態でもよい。

【請求項 13】

請求項 1 から 11 のいずれかに記載の化合物の少なくとも一つと、少なくとも一つの別の化合物とを含んでなる調合物であって、その別の化合物が少なくとも一つの溶媒および／または少なくとも一つのマトリックス材料であることを特徴とする調合物。

【請求項 14】

請求項 1 から 11 のいずれかに記載の化合物の、電子デバイス、酸素増感剤、あるいは、光触媒への使用。

【請求項 15】

請求項 1 から 11 のいずれかに記載の化合物を含んでなる電子デバイスであって、有機工

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、有機光学検知器、有機光受容器、有機電場消光素子、発光電気化学セル、酸素センサー、有機レーザーダイオードからなる群より選ばれる、電子デバイス。

【請求項 16】

請求項 1 から 11 のいずれかに記載の化合物を一つまたは複数の発光層内の発光化合物として含有す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 15 に記載の電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【発明の分野】

10

【0001】

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子のエミッターとして好適な二核金属錯体に関する。

【背景技術】

【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）に用いられる三重項エミッターは、特に、芳香族配位子を有するビスおよびトリスオルトメタル化イリジウム錯体であり、錯体中で配位子は負に荷電した炭素原子と荷電していない窒素原子、あるいは、負に荷電した炭素原子と荷電していないカルベン炭素原子を介して金属に結合している。このような錯体の例としては、トリス（フェニルピリジル）イリジウム（EIE）およびその誘導体が挙げられ、誘導体の配位子は、例えば、1-または3-フェニルイソキノリン、2-フェニルキノリンあるいはフェニルカルベンなどである。一般に、これらの材料は依然として、特に効率と寿命に関して改善する必要がある。これは特に赤色燐光エミッターの効率に関して当てはまることである。

20

【0003】

錯体の安定性の改善は、例えば、WO2004/081017、US7332232およびWO2016/124304に記載されているように、多脚配位子を用いることで達成されている。これらの錯体は、個々の配位子が多脚型の架橋構造を持たないという以外は同じ配位子構造を有する他の錯体に比べて優れているとしても、改善の必要がある。従って、多脚配位子を有する錯体の場合も、有機エレクトロルミネッセンス素子での使用に関して、特に、励起状態の発光寿命、効率、電圧および／または寿命に関して、まだ改善することが望まれている。

30

【0004】

従って、本発明によって取り扱われる課題は、OLEDに使用されるエミッターとして好適な新規の金属錯体を提供することである。特に、効率、動作電圧および／または寿命に関して、改善された特性を示すエミッターを提供することを目的とする。

【0005】

驚くべきことに、以下に述べるような二核ロジウムおよびイリジウム錯体は対応する単核錯体に比べて、顕著な光物理的性質の改善を示し、有機エレクトロルミネッセンス素子に用いると特性が改善されることを見出した。本発明は、このような錯体と、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ものである。

40

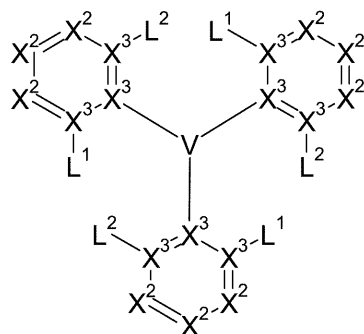
【発明の概要】

【0006】

本発明は、二つの金属に配位した下記式（1）の配位子を有する金属錯体であって、前記二つの金属は同じでも異なってもよく、イリジウムまたはロジウムから選択される金属錯体を提供するものである。

50

【化 1】



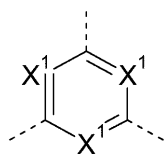
式 (1)

式中、用いた記号は以下の通り：

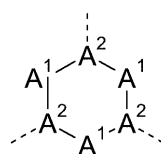
【 0 0 0 7 】

V は下記式 (2) または (3) の基であり：

【化 2】



式 (2)



式 (3)

(ただし、破線の結合は X³ との結合を表す)

【 0 0 0 8 】

L¹ は出現ごとに同じであるか異なり、モノアニオン性二座副配位子であり、すべての副配位子 L¹ は前記二つの金属の一方に配位しており；

L² は出現ごとに同じであるか異なり、モノアニオン性二座副配位子であり、すべての副配位子 L² は前記二つの金属の他方に配位しており；

【 0 0 0 9 】

X¹ は出現ごとに同じであるか異なり、C R または N であり；

X² は出現ごとに同じであるか異なり、C R または N であるか；あるいは、隣接する 2 つの X² 基と一緒に N R、O または S となって五員環を形成し、残りの X² は出現ごとに同じであるか異なり、C R または N であるか；あるいは、環内の X³ 基の一つが N である場合、隣接する 2 つの X² 基と一緒に C R または N となって五員環を形成する；ただし、最大でも隣接する 2 つの X² 基が N であり；

【 0 0 1 0 】

X³ は出現ごとに C であるか、あるいは、一方の X³ 基が N で同じ環内の他方の X³ 基が C である；ただし、環内の X³ 基の一つが N である場合、隣接する 2 つの X² 基と一緒に C R または N となり；

【 0 0 1 1 】

A¹ は出現ごとに同じであるか異なり、C (R)₂ または O であり；

A² は出現ごとに同じであるか異なり、C H、C D または B であるが、A² = B のとき記号 A¹ は O であり；

【 0 0 1 2 】

R は出現ごとに同じであるか異なり、H、D、F、C l、B r、I、N (R¹)₂、C N、N O₂、O R¹、S R¹、C O O H、C (=O) N (R¹)₂、S i (R¹)₃、B (O R¹)₂、C (=O) R¹、P (=O) (R¹)₂、S (=O) R¹、S (=O)₂ R

10

20

30

40

50

1、 OSO_2R^1 、 COO （カチオン）、 SO_3 （カチオン）、 OSO_3 （カチオン）、 OPO_3 （カチオン） $_2$ 、 O （カチオン）、 $\text{N}(\text{R}^1)_3$ （アニオン）、 $\text{P}(\text{R}^1)_3$ （アニオン）、炭素数1から20の直鎖アルキル基または炭素数2から20のアルケニルまたはアルキニル基、または、炭素数3から20の分枝もしくは環状アルキル基であるが、ここで、これらアルキル、アルケニルまたはアルキニル基は、それぞれの場合で一つまたは複数の R^1 ラジカルによって置換されていてもよく、また、一つまたは複数の隣接していない CH_2 基は、 $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 NR^1 、 O 、 S 、 CONR^1 で置き換えられていてもよい、あるいは、5から40の芳香環原子を有し、それぞれの場合で一つまたは複数の R^1 ラジカルによって置換されていてもよい芳香環もしくはヘテロ芳香環系であり；また同時に、二つの R ラジカルと一緒に環状系を形成していてもよく；

10

【0013】

R^1 は出現ごとに同じであるか異なり、 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 $\text{N}(\text{R}^2)_2$ 、 CN 、 NO_2 、 OR^2 、 SR^2 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_3$ 、 $\text{B}(\text{OR}^2)_2$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^2$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{S}(=\text{O})\text{R}^2$ 、 $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^2$ 、 OSO_2R^2 、 COO （カチオン）、 SO_3 （カチオン）、 OSO_3 （カチオン）、 OPO_3 （カチオン） $_2$ 、 O （カチオン）、 $\text{N}(\text{R}^2)_3$ （アニオン）、 $\text{P}(\text{R}^2)_3$ （アニオン）、炭素数1から20の直鎖アルキル基または炭素数2から20のアルケニルまたはアルキニル基、または、炭素数3から20の分枝もしくは環状アルキル基であるが、ここで、これらアルキル、アルケニルまたはアルキニル基は、それぞれの場合で一つまたは複数の R^2 ラジカルによって置換されていてもよく、また、一つまたは複数の隣接していない CH_2 基は、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 NR^2 、 O 、 S 、 CONR^2 で置き換えられていてもよい、あるいは、5から40の芳香環原子を有し、それぞれの場合で一つまたは複数の R^2 ラジカルによって置換されていてもよい芳香環もしくはヘテロ芳香環系であり；また同時に、二つ以上の R^1 ラジカルと一緒に環状系を形成していてもよく；

20

【0014】

R^2 は出現ごとに同じであるか異なり、 H 、 D 、 F 、もしくは脂肪族、芳香族あるいはヘテロ芳香族有機ラジカルであり、特には、一つまたは複数の水素原子が F によって置換されていてもよい炭素数1から20のヒドロカルビルラジカルであり；

カチオンは出現ごとに同じであるか異なり、水素イオン、重水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、テトラアルキルホスホニウムイオンからなる群より選ばれ；

30

アニオンは出現ごとに同じであるか異なり、ハロゲン化物イオン、カルボキシレートイオン R^2-COO^- 、シアン化物イオン、シアン酸イオン、イソシアン酸イオン、チオシアン酸イオン、チオイソシアン酸イオン、水酸化物イオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、炭酸イオン、スルホン酸イオンからなる群より選ばれる。

【0015】

本発明の好ましい態様においては、本発明の化合物は式（1）の配位子と二つの金属とからなり、それ以上の如何なる配位子も有さない。

【0016】

二つの R または R^1 ラジカルと一緒に環状系を形成する場合、その環状系は単環式もしくは多環式の脂肪族環、ヘテロ脂肪族環、芳香族環あるいはヘテロ芳香族環になる。この場合、ともに環状系を形成するこれらのラジカルは隣接していてもよい。すなわち、これらのラジカルは同じ炭素原子に結合しているか、または、互いに直接に結合している複数の炭素に結合している。あるいは、これらのラジカルはさらに互いに除かれてもよい。これらのラジカルが互いに直接結合している複数の炭素原子や同じ炭素原子に結合しているタイプの環形成が好ましい。

40

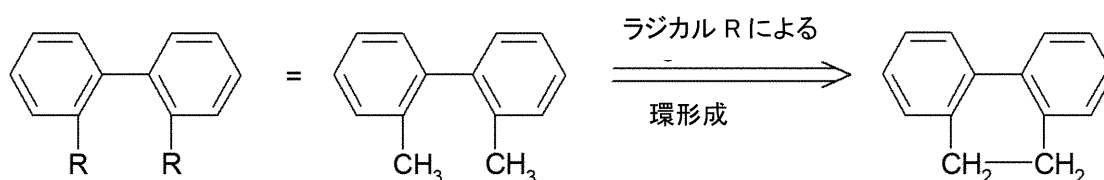
【0017】

二つ以上のラジカルと一緒に環を形成するという言い方は、本明細書の文脈においては、特に、二つのラジカルが、二つの水素原子の形式的な脱離を伴って化学結合によって互いに連結することを意味すると理解されるべきものである。これは下記のスキームによって

50

示される。

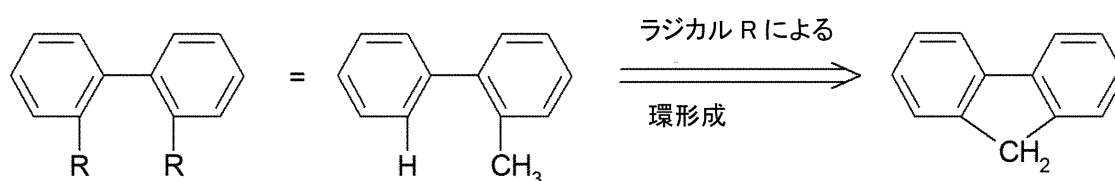
【化 3】



【0018】

また上記の言い方は、二つのラジカル的一方が水素の場合、第2のラジカルが、その水素原子が結合していた場所に結合して環を形成することを意味すると理解されるべきものである。これは下記のスキームによって示される。

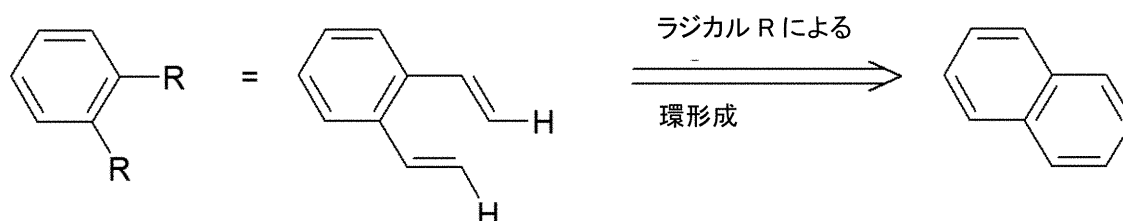
【化 4】



【0019】

芳香環の形成は下記のスキームによって示される。

【化 5】



【0020】

本発明の文脈において、アリール基は6から40個の炭素原子を含み；本発明の文脈において、ヘテロアリール基は2から40個の炭素原子と少なくとも1個のヘテロ原子を含むが、炭素原子とヘテロ原子の合計は少なくとも5個である。ヘテロ原子はN、Oおよび／またはSから選ばれることが好ましい。アリール基もしくはヘテロアリール基は、ここでは、ベンゼンなどのような単一の芳香環、あるいは、ピリジン、ピリミジン、チオフェンなどの単一のヘテロ芳香環、あるいは、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、キノリン、イソキノリンなどの縮合アリールもしくはヘテロアリール基を意味するものと解される。

【0021】

本発明の文脈において、芳香族環系は系内に6から40個の炭素原子を含む。本発明の文脈において、ヘテロ芳香族環系は系内に1から40個の炭素原子と少なくとも1個のヘテロ原子を含むが、炭素原子とヘテロ原子の合計は少なくとも5個である。ヘテロ原子はN、Oおよび／またはSから選ばれることが好ましい。本発明の文脈において、芳香族またはヘテロ芳香族環系は、必ずしもアリールもしくはヘテロアリール基のみを含む系ではなく、そのなかの複数のアリールもしくはヘテロアリール基が非芳香族ユニット（H以外の原子は10%未満であることが好ましい）、例えば、炭素、窒素あるいは酸素原子やカルボニル基などによって分離されているような系をも意味するものと解せられるべきである。従っ

10

20

30

40

50

て、例えば、9,9'-スピロビフルオレン、9,9-ジアリールフルオレン、トリアリールアミン、ジアリールエーテル、スチルベンなどの系も本発明の文脈において芳香族環系とみなされるべきであり、二つ以上のアリール基が、例えば、直鎖もしくは環状アルキル基やシリル基によって分離されているような系も同様である。さらに、二つ以上のアリールもしくはヘテロアリール基が互いに直接結合しているような系、例えば、ビフェニル、テルフェニル、クウォーターフェニル、ビピリジンなども、同様に芳香族環系もしくはヘテロ芳香族環系とみなされるべきである。

【0022】

本発明の文脈において、環状アルキル基とは単環式、二環式もしくは多環式の基を意味するものと解される。

【0023】

本発明の文脈において、個々の水素原子もしくはCH₂基が上記の基によって置換されていてもよいC₁からC₂₀のアルキル基は、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-ビシクロ[2.2.2]オクチル、2-ビシクロ[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、トリフロロメチル、ペンタフロロエチル、2,2,2-トリフロロエチル、1,1-ジメチル-n-ヘキサ-1-イル、1,1-ジメチル-n-ヘプター-1-イル、1,1-ジメチル-n-オクター-1-イル、1,1-ジメチル-n-デセ-1-イル、1,1-ジメチル-n-ドデセ-1-イル、1,1-ジメチル-n-テトラデセ-1-イル、1,1-ジメチル-n-ヘキサデセ-1-イル、1,1-ジメチル-n-オクタデセ-1-イル、1,1-ジエチル-n-ヘキサ-1-イル、1,1-ジエチル-n-ヘプター-1-イル、1,1-ジエチル-n-オクター-1-イル、1,1-ジエチル-n-デセ-1-イル、1,1-ジエチル-n-ドデセ-1-イル、1,1-ジエチル-n-テトラデセ-1-イル、1,1-ジエチル-n-ヘキサデセ-1-イル、1,1-ジエチル-n-オクタデセ-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、または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、プロペニル、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、プロピニル、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。OR¹もしくはOR²としてのC₁からC₂₀のアルコキシ基は、例えば、メトキシ、トリフロロメトキシ、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。

【0024】

5から40個の芳香族環原子を有し、それぞれの場合で上記のラジカルによって置換されていてもよく、また、任意の位置で芳香族もしくはヘテロ芳香族系と結合していてもよい芳香族環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、ビフェニル、ビフェニレン、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

10

20

30

40

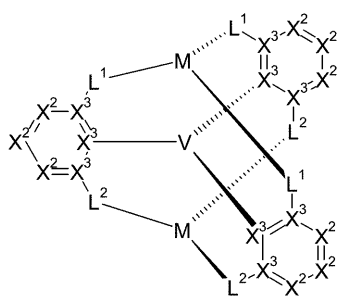
50

ン、シスーまたはトランスージベンゾインデノフルオレン、トラキセン、イソトラキセン、スピロトラキセン、スピロイソトラキセン、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、ジベンゾチオフエン、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、ベンゾー 5, 6-キノリン、ベンゾー 6, 7-キノリン、ベンゾー 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、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナントリイミダゾール、ピリミジダゾール、ピラジミダゾール、キノキサリニミダゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロキサゾール、フェナントロキサゾール、イソオキサゾール、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-テトラアザピレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、フルオルビン、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、あるいはベンゾチアジアゾールから誘導される基と解される。

【0025】

化合物をさらに説明するために、式(1)の配位子を有する単純な金属錯体を以下に示して明らかにする。最も単純な場合、 X^2 と X^3 を含む三つの環はフェニル基である。これらはVと同一の平面内ではなく、副配位子 L^1 がVの平面の上に、副配位子 L^2 がVの平面の下になるようにVに対して平面の外にひねった位置にある。これにより、三つの副配位子 L^1 は第一の金属Mに配位できるように配置され、三つの副配位子 L^2 は第二の金属Mに配位できるように配置される。これを下記に模式的に示す。

【化6】



【0026】

$X^3 = C$ 、 $X^2 = CH$ の場合は。下記のような構造になる。

10

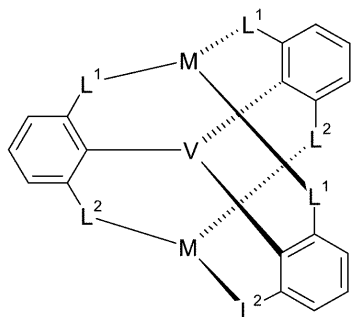
20

30

40

50

【化 7】

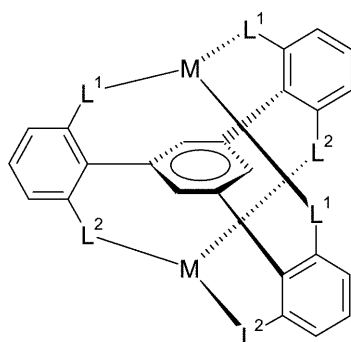


10

【 0 0 2 7】

さらにVがベンゼンの場合、下記のような構造になる。

【化 8】



20

式中で用いた記号は上記した定義を有する。

【 0 0 2 8】

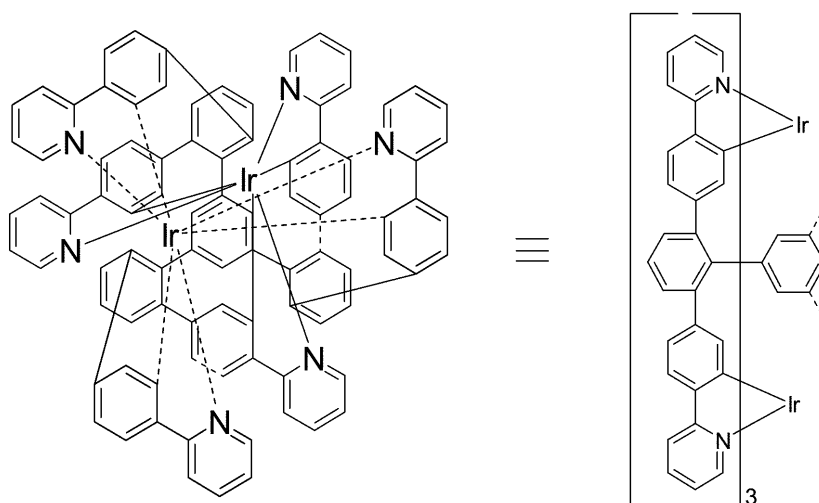
上記の構造において、Mは同じか異なり、イリジウムまたはロジウムであり、他の記号は上記した定義を有する。

30

【 0 0 2 9】

本発明の金属錯体の構造全体を下記に示す。

【化 9】



40

【 0 0 3 0】

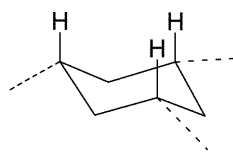
50

上記の構造では、Vはベンゼン基、すなわち、式(2)の基で $X^1 = CH$ 、 X^2 が CH 、 X^3 が C の場合であり、従って、フェニル基はベンゼン基Vの1、3、5位に結合していて、各々のオルト位は副配位子 L^1 および L^2 によって置換されている。ここでは、副配位子 L^1 および L^2 は、すべてフェニルピリジンを表している。3個の副配位子 L^1 は、第一のイリジウム原子に配位し、3個の副配位子 L^2 は、第二のイリジウム原子に配位している。二つのイリジウム原子は、それぞれ、このように三つのフェニルピリジン副配位子に配位されている。これらの副配位子は中心のトリフェニルベンゼン部を介して連結して、多脚系を形成している。

【0031】

Vが式(3)の基である場合、中心の環はシクロヘキサン基またはそのヘテロ類似基であり、イス型である。この場合、 X^3 はそれぞれERカトリアルな位置に結合するので、構造はシス、シス-シクロヘキサンもしくは対応するヘテロ類似物である。下記にシクロヘキサンの場合の構造を模式的に示したが、図のなかの破線の結合は、それぞれ、 X^3 との結合を示す、

【化10】



【0032】

本出願の文脈において、 L^1 および L^2 を「二座副配位子」と表現することは、これらのユニットがV基や X^2 および X^3 を含む環が存在しなければ、二座配位子となることを意味している。しかしながら、この二座配位子における水素原子の形式的脱離および式(1)の配位子内での三つの L^1 と三つの L^2 の連結の結果として、もはや独立した配位子ではなく、そうして生じる12座配位子、すなわち、合計12の配位部位を有する配位子の一部であり、それゆえ、 L^1 および L^2 に対しては「副配位子」という言葉が用いられる。

【0033】

金属への配位子の結合は配位結合でも共有結合でもよく、結合の共有割合は副配位子によって変化してもよい。本出願において、配位子または副配位子が金属に配位する、あるいは結合するという場合、これは、本出願の文脈において、その結合の共有割合とは無関係に、配位子または副配位子と金属とのあらゆる結合を意味する。

【0034】

本発明の化合物は荷電していないこと、すなわち、電気的に中性であることが好ましい。これはRhもしくはIrが、それぞれの場合に+IIIの酸化状態であるときである。この場合、それぞれの金属には3個のモノアニオン性二座副配位子が配位して、錯体金属原子の電荷を副配位子が打ち消している。上記したように、本発明の化合物内の2個の金属は同じでも異なってもよいが、+IIIの酸化状態であることが好ましい。それゆえ、 Ir/Ir 、 Ir/Rh 、および Rh/Rh の組み合わせが考えられる。本発明は、金属とともに $Ir(III)$ である態様が好ましい。

【0035】

本発明の好ましい態様においては、式(1)内の X^2 は出現ごとに同じか異なり、 CR であり、さらに好ましくは CH であり、 X^3 は C である。

【0036】

従って、式(1)の配位子は、下記式(1')の構造を有することが好ましい。

10

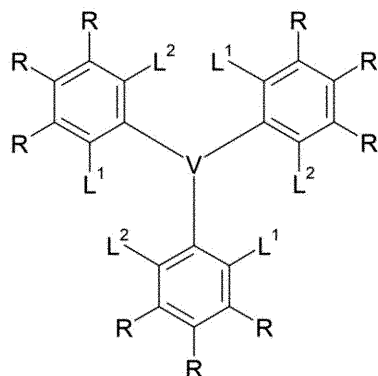
20

30

40

50

【化 1 1】



式(1')

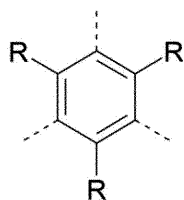
式中の記号は上記した定義を有する。

【0037】

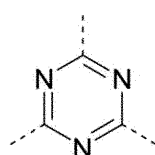
V、すなわち、式(2)または(3)の基の好ましい態様を以下に示す。

式(2)の基の好適な態様は下記の式(2a)から(2d)の構造であり、式(3)の基の好適な態様は下記の式(3a)および(3b)の構造である。

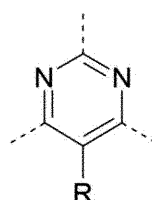
【化 1 2】



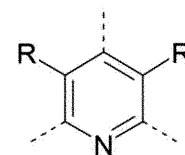
式(2a)



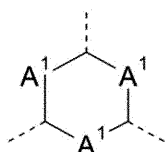
式(2b)



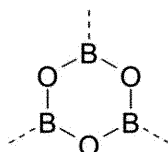
式(2c)



式(2d)



式(3a)



式(3b)

式中の記号は上記した定義を有する。式(3a)においては、水素は重水素に置き換わっていてもよい。

【0038】

式(2a)から(3b)内のRラジカルとして好ましいものは以下のようなものである。Rは出現ごとに同じであるか異なり、H、D、F、CN、OR¹、炭素数1から10の直鎖アルキル基または炭素数2から10のアルケニル基、または、炭素数3から10の分枝もしくは環状アルキル基であるが、ここで、これらは、それぞれ一つまたは複数のR¹ラジカルによって置換されていてもよい、あるいは、5から24の芳香環原子を有し、それぞれの場合で一つまたは複数のR¹ラジカルによって置換されていてもよい芳香環もしくはヘテロ芳香環系である。ただし、式(3d)内のRはアルキルまたはアルケニル基あるいは芳香環またはヘテロ芳香環系である。

【0039】

R¹は出現ごとに同じであるか異なり、H、D、F、CN、OR²、炭素数1から10の

10

20

30

40

50

直鎖アルキル基または炭素数 2 から 10 のアルケニル基、または、炭素数 3 から 10 の分枝もしくは環状アルキル基であるが、ここで、これらは、それぞれ一つまたは複数の R^2 ラジカルによって置換されていてもよい、あるいは、5 から 24 の芳香環原子を有し、それぞれの場合で一つまたは複数の R^2 ラジカルによって置換されていてもよい芳香環もしくはヘテロ芳香環系であり；また同時に、二つ以上の隣接する R^1 が一緒に環状系を形成していてもよい。

【0040】

R^2 は出現ごとに同じであるか異なり、H、D、F、もしくは、炭素数 1 から 20 の脂肪族、芳香族あるいはヘテロ芳香族有機ラジカルであるが、この有機ラジカルは一つまたは複数の水素原子が F によって置換されていてもよい。

【0041】

式 (2a) から (3b) 中の R ラジカルとして特に好ましいものは以下の通りである。

【0042】

R は出現ごとに同じであるか異なり、H、D、F、CN、炭素数 1 から 4 の直鎖アルキル基、または、炭素数 3 から 6 の分枝もしくは環状アルキル基であるが、ここで、これらは、それぞれ一つまたは複数の R^1 ラジカルによって置換されていてもよい、あるいは、6 から 12 の芳香環原子を有し、それぞれの場合で一つまたは複数の R^1 ラジカルによって置換されていてもよい芳香環もしくはヘテロ芳香環系である。ただし、式 (3d) 内の R はアルキルまたはアルケニル基あるいは芳香環またはヘテロ芳香環系である。

【0043】

R^1 は出現ごとに同じであるか異なり、H、D、F、CN、炭素数 1 から 4 の直鎖アルキル基、または、炭素数 3 から 6 の分枝もしくは環状アルキル基であるが、ここで、これらは、それぞれ一つまたは複数の R^2 ラジカルによって置換されていてもよい、あるいは、6 から 12 の芳香環原子を有し、それぞれの場合で一つまたは複数の R^2 ラジカルによって置換されていてもよい芳香環もしくはヘテロ芳香環系であり；また同時に、二つ以上の隣接する R^1 が一緒に環状系を形成していてもよい。

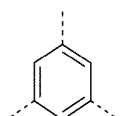
【0044】

R^2 は出現ごとに同じであるか異なり、H、D、F、もしくは、炭素数 1 から 12 の脂肪族あるいは芳香族ヒドロカルビルラジカルである。

【0045】

本発明の好ましい態様においては、式 (2) の基内の X^1 基はすべて CR であり、従って、式 (2) の中心の 3 個の環はベンゼンである。さらに好ましくは、 X^1 基はすべて CH または CD 、特に、 CH である。別の本発明の好ましい態様においては、式 (2) の基内の X^1 基はすべて窒素原子であり、従って、式 (2) の中心の 3 個の環はトリアジンである。従って、式 (2) の好ましい態様は上記の式 (2a) および (2b) の構造である。さらに好ましくは、式 (2a) の構造は下記式 (2a') の構造である。

【化 13】

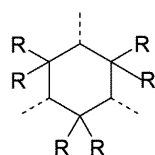


式 (2a')

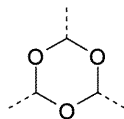
【0046】

本発明のさらに好ましい態様においては、式 (3) の基内の A^2 基はすべて CH または CD 、特に、 CH である。従って、式 (3) の好ましい態様は上記の式 (3a) の構造である。さらに好ましくは、式 (3a) の構造は下記式 (3a') または (3a'') の構造である。

【化 1 4】



式 (3a')



式(3a'')

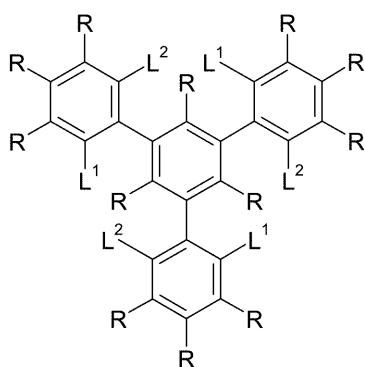
式中の記号は上記した定義を有し、RはHであることが好ましい。

10

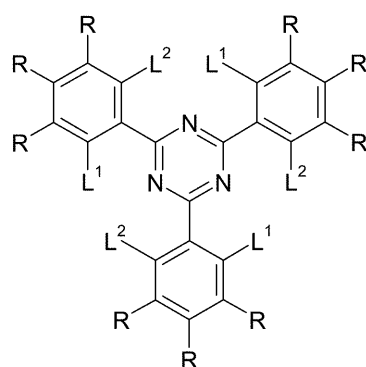
【 0 0 4 7】

本発明の好ましい態様においては、式（１）の配位子は、下記式（１ a）から（１ d）のうちの一つの構造を有する。

【化 1 5】

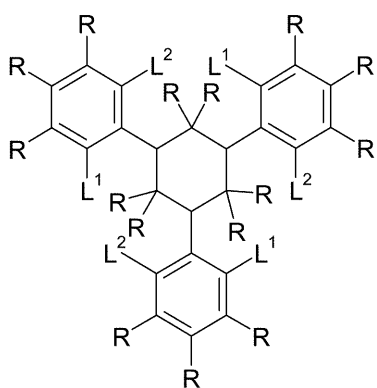


式 (1a)

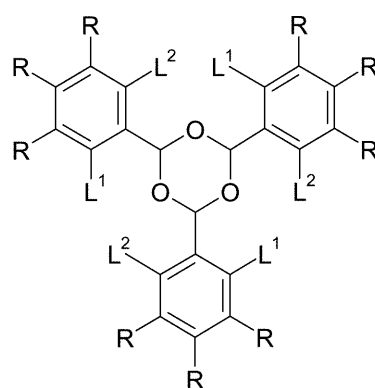


式 (1b)

20



式 (1c)



式 (1d)

30

式中の記号は上記した定義を有する。

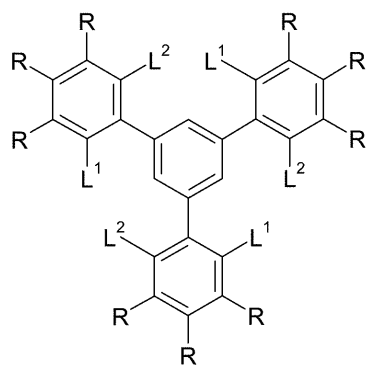
40

【 0 0 4 8】

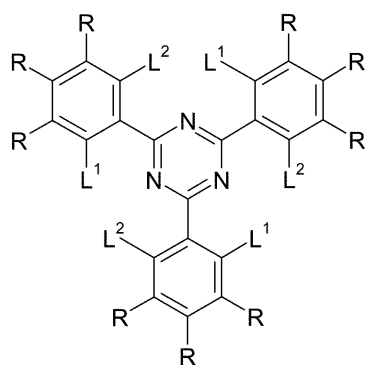
本発明の特に好ましい態様においては、式（１）の配位子は、下記式（１ a'）から（１ d'）のうちの一つの構造を有する。

50

【化 1 6】

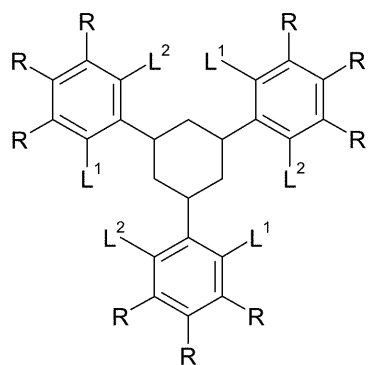


式 (1a')

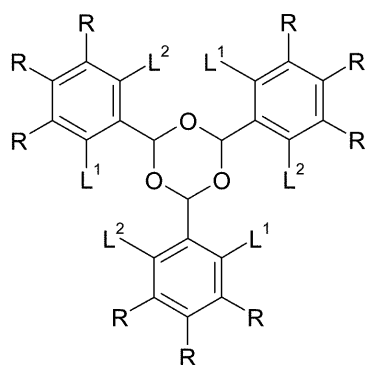


式 (1b')

10



式 (1c')



式 (1d')

20

式中の記号は上記した定義を有する。

【 0 0 4 9】

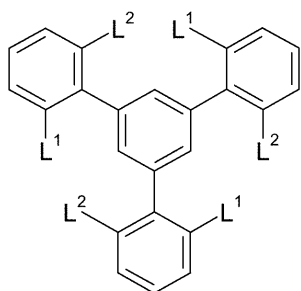
本発明の極めて特に好ましい態様においては、式 (1) の配位子は、下記式 (1 a ") から (1 d ") のうちの一つの構造を有する。

30

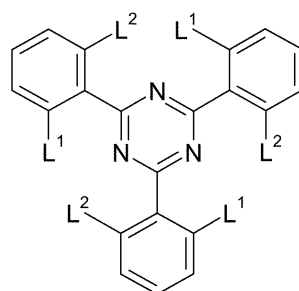
40

50

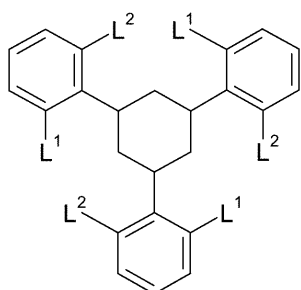
【化 17】



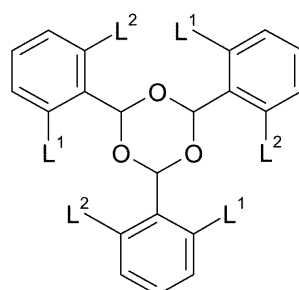
式 (1a'')



式 (1b'')



式 (1c'')



式 (1d'')

式中の記号は上記した定義を有する。
式 (1a'') の配位子が特に好ましい。

【0050】

モノアニオン性二座副配位子 L1、L2 について以下に記述する。副配位子 L1、L2 は、独立に同じでも異なってもよい。2 個の副配位子 L1 が同じで 3 番目の L1 が同じか異なっていることが好ましい。ただし、ここで「同じ」とは同じ置換基を有していることを意味する。また、2 個の副配位子 L2 が同じで 3 番目の L2 が同じか異なっていることが好ましい。ただし、ここで「同じ」とは同じ置換基を有していることを意味する。さらに好ましくは、3 個すべての副配位子 L1 が同じである。さらに好ましくは、さらに、3 個すべての副配位子 L2 も同じである。最も好ましくは、すべての副配位子 L1、L2 が同じである。これが好ましいのは、配位子と錯体が合成の際によりよくアクセスできるからであると説明できる

【0051】

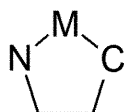
本発明のさらに好ましい態様においては、二座副配位子 L1、L2 の配位原子は出現ごとに同じか異なり、C、N、P、O、S および／または B から、より好ましくは C、N および／または O から、最も好ましくは C および／または N から選択される。二座副配位子 L1 および L2 は 1 個の炭素原子と 1 個の窒素原子、または 2 個の炭素原子、または 2 個の窒素原子、または 2 個の酸素原子、または 1 個の酸素原子と 1 個の窒素原子を配位原子として有していることが好ましい。この場合、二座副配位子 L1、L2 それぞれの配位原子は同じであっても異なってもよい。少なくとも 2 個の二座副配位子 L1 と少なくとも 2 個の二座副配位子 L2 は、1 個の炭素原子と 1 個の窒素原子、または 2 個の炭素原子、特に、1 個の炭素原子と 1 個の窒素原子を配位原子として有していることが好ましい。さらに、少なくともすべての二座副配位子 L1、L2 が 1 個の炭素原子と 1 個の窒素原子、または 2 個の炭素原子、特に、1 個の炭素原子と 1 個の窒素原子を配位原子として有していることがさらに好ましい。従って、すべての副配位子がオルトメタル化された金属錯体、すなわち、少なくとも 2 本の金属-炭素結合が存在する金属環状化合物を副配位子が金属と形成することが特に好ましい。

【0052】

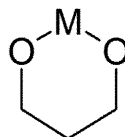
金属と二座副配位子 L 1 または L 2 から形成される金属環状化合物は五員環であることがさらに好ましく、その五員環は配位原子が C と N、N と N、または N と O であると特に好ましい。配位原子が O の場合は六員環金属環状化合物も好ましい。これを以下に模式的に示す。

【0053】

【化18】



5員環



6員環

10

式中、N は配位窒素原子、C は配位炭素原子、O は配位酸素原子を表し、示した炭素原子は二座副配位子 L の原子であり、M はイリジウムまたはロジウムである。

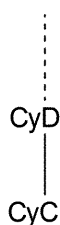
【0054】

本発明の好ましい態様においては、副配位子 L 1 の少なくとも 1 個と副配位子 L 2 の少なくとも 1 個、好ましくは、副配位子 L 1 の少なくとも 2 個と副配位子 L 2 の少なくとも 2 個、さらに好ましくは、副配位子 L 1 および L 2 のすべてが出現ごとに同じか異なり、下記の式 (L-1)、(L-2) および (L-3) の構造から選択される。

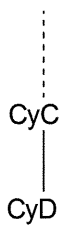
20

【0055】

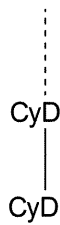
【化19】



式(L-1)



式(L-2)



式(L-3)

30

式中、点線は式 (1) の配位子または好ましい態様の内部における、副配位子 L 1 または L 2 と X 3 との結合を表し、他の用いた記号は以下の通りである。

【0056】

CyC は出現ごとに同じか異なり、5 から 14 個の芳香環原子を有し、炭素原子を介して M に配位し、共有結合を介して CyD と結合している置換または無置換のアリールまたはヘテロアリール基であり；

【0057】

CyD は出現ごとに同じか異なり、5 から 14 個の芳香環原子を有し、窒素原子またはカルベン炭素原子を介して M に配位し、共有結合を介して CyC と結合している置換または無置換のヘテロアリール基である。

40

【0058】

同時に、2 個以上の任意の置換基と一緒に環状系を形成してもよい。この任意のラジカルは上記した R ラジカルから選択することが好ましい。

【0059】

また、式 (L-1) および (L-2) の副配位子中の CyD は非荷電窒素原子またはカルベン炭素原子、特に、非荷電窒素原子を介して配位することが好ましい。さらに好ましくは、式 (L-3) の配位子中の 2 個の CyD 基の一方が非荷電窒素原子を介して配位し、2 個の CyD 基の他方がアニオン性窒素原子を介して配位する。また、式 (L-1) およ

50

び (L-2) の副配位子中の CyC はアニオン性窒素原子を介して配位することがさらに好ましい。

【0060】

2 個以上の置換基、特に、2 個以上の R ラジカルと一緒に環状系を形成する場合、環状系は隣接する炭素原子に直接結合する置換基によって形成できる。さらに、式 (L-1) および (L-2) 中の CyC および CyD 上の置換基、あるいは、式 (L-3) 中の 2 個の CyD 基上の置換基によって環を形成することが可能であり、その結果として、CyC と CyD、もしくは、2 個の CyD 基と一緒に二座配位子としての単一縮合アリールまたはヘテロアリール基を形成できる。

【0061】

本発明の好ましい態様においては、CyC は 6 から 13 個の芳香環原子、より好ましくは 6 から 10 個の芳香環原子、最も好ましくは 6 個の芳香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、炭素原子を介して金属に配位し、1 個以上の R ラジカルによって置換されていてもよく、共有結合を介して CyD に結合している。

【0062】

特に好ましい CyC 基は、下記の式 (CyC-1a) から (CyC-20a) の基である。

10

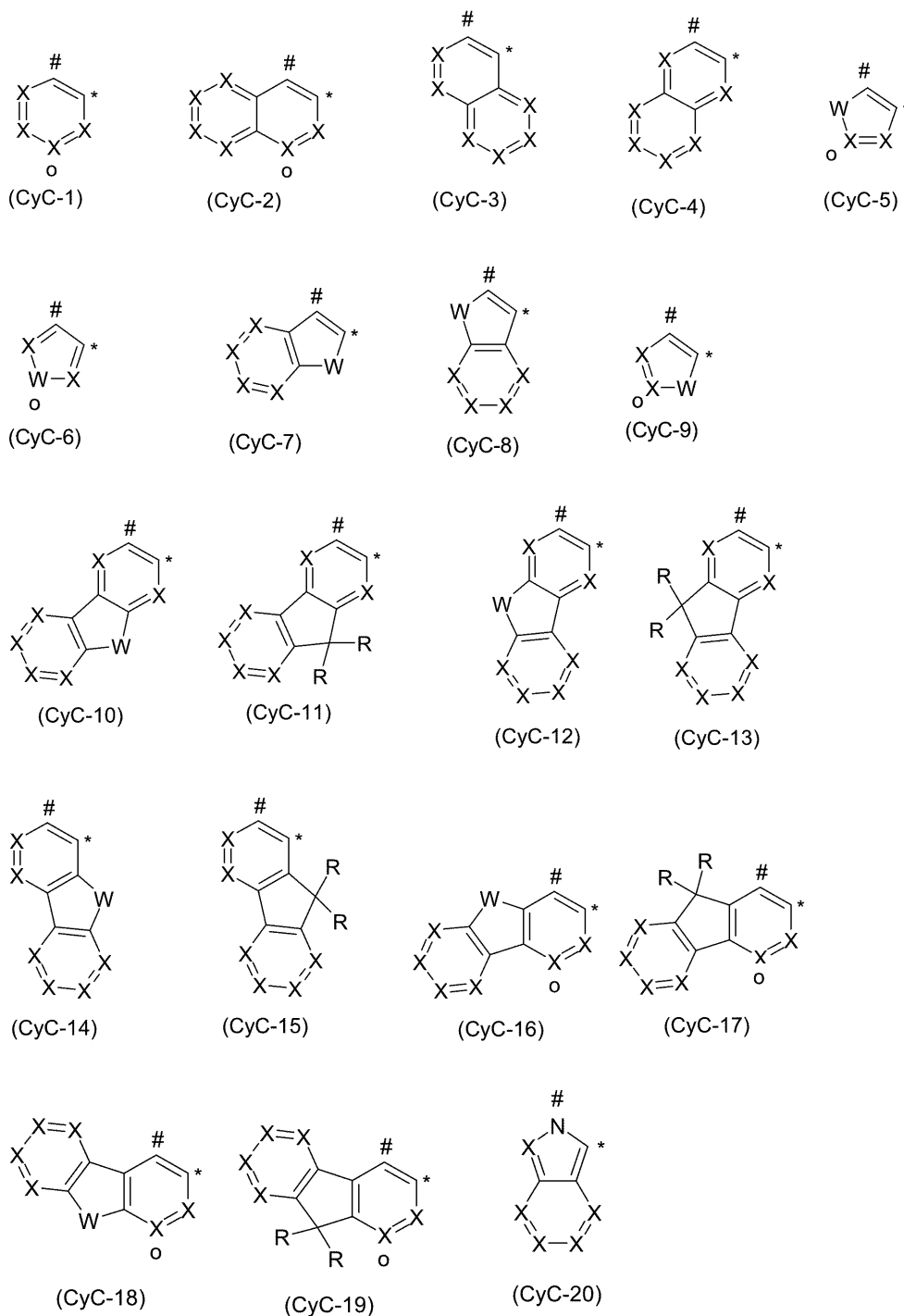
20

30

40

50

【化 2 0】



式中、CyCはそれぞれの場合、CyDと#で示した位置で結合し、*で示した位置で金属に配位する。また、Rは上記した定義を有し、さらに用いた記号は以下の通りである。

【0063】

Xは出現ごとに同じまたは異なり、CRもしくはNであるが、一つの環あたり最大2個のXがNである。

【0064】

また、WはNR、OあるいはSであるが、副配位子L1またはL2がCyCを介してX3に結合する場合、記号Xの一つはCであり、X3はこの炭素原子に結合する。L1またはL2がCyCを介してX3に結合する場合、結合は上記の式中のOで示した位置にあることが好ましく、従って、この場合、Oで示した記号XはCであることが好ましい。上記の式のうち、Oで示した記号Xを含まないものは、そのようなブリッジとの結合が立体的な

理由で不利なため、 X^3 と結合しないことが好ましい。

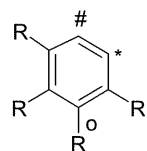
【0065】

CyC中の記号Xは最大合計2個がNであることが好ましく、CyC中の記号Xは最大1個がNであることがさらに好ましく、すべての記号XがCRであることが最も好ましいが、CyCが直接 X^3 に結合する場合、記号Xの一つはCであり、 X^3 はこの炭素原子に結合する。

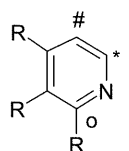
【0066】

CyC基の特に好ましい態様は、下記の式(CyC-1a)から(CyC-20a)の構造である。

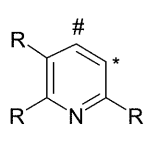
【化21-1】



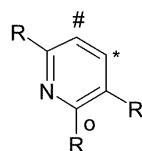
(CyC-1a)



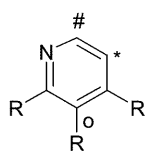
(CyC-1b)



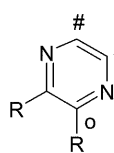
(CyC-1c)



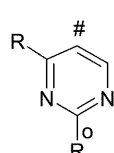
(CyC-1d)



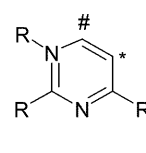
(CyC-1e)



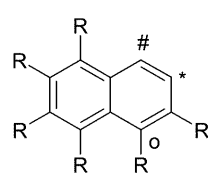
(CyC-1f)



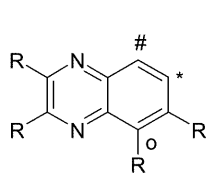
(CyC-1g)



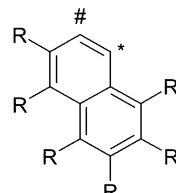
(CyC-1h)



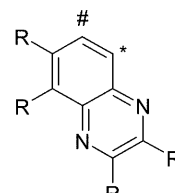
(CyC-2a)



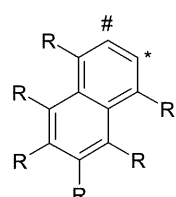
(CyC-2b)



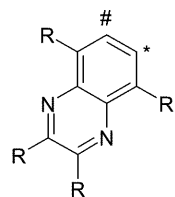
(CyC-3a)



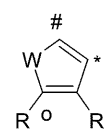
(CyC-3b)



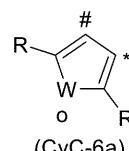
(CyC-4a)



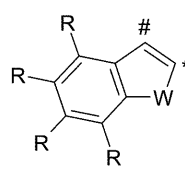
(CyC-4b)



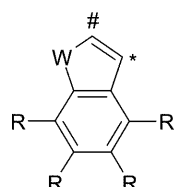
(CyC-5a)



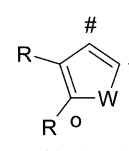
(CyC-6a)



(CyC-7a)



(CyC-8a)



(CyC-9a)

10

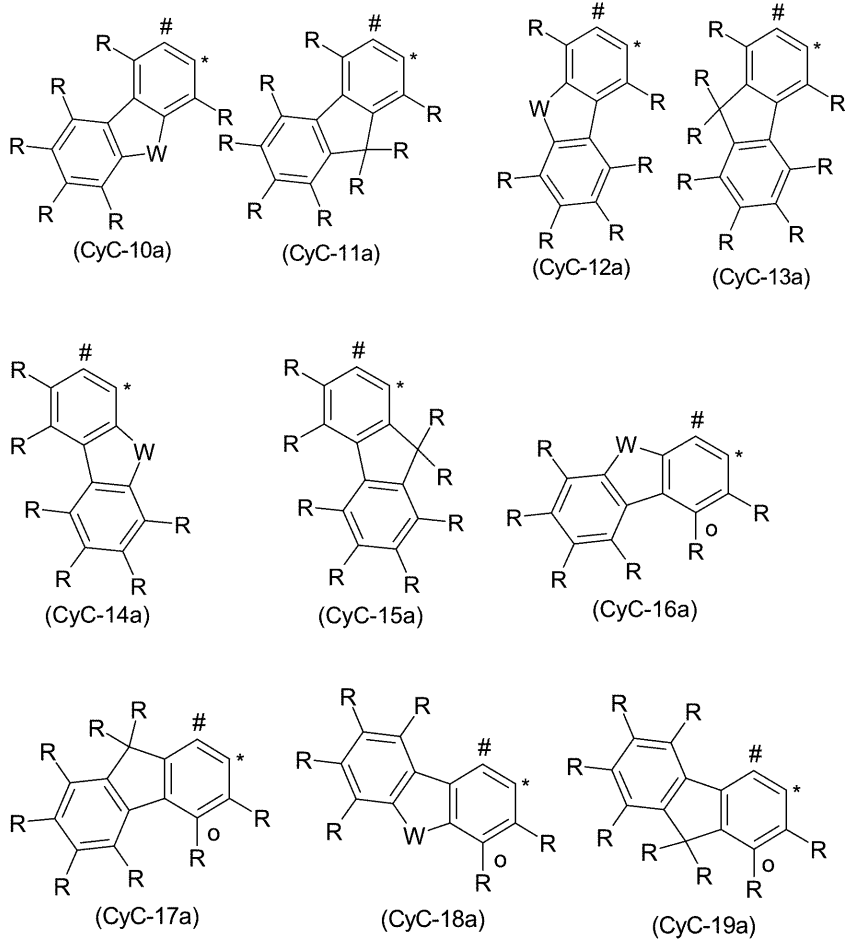
20

30

40

50

【化 2 1 - 2】



式中の記号は上記した定義を有し、CyCが直接、X³に結合する場合、一つのRラジカルが存在せずに、X³が直接、対応する炭素原子に結合する。CyC基がX³に直接、結合する場合、結合は上記の式中○で示した位置にあることが好ましく、従って、この場合、この位置のRラジカルは欠落していることが好ましい。上記の式のうち、○で示した炭素原子を含まないものは、X³と直接、結合しないことが好ましい。

【0067】

(CyC-1) から (CyC-20) の基のなかで好ましいものは、(CyC-1)、(CyC-3)、(CyC-8)、(CyC-10)、(CyC-12)、(CyC-13) および (CyC-16) の基であり、特に好ましいものは、(CyC-1a)、(CyC-3a)、(CyC-8a)、(CyC-10a)、(CyC-12a)、(CyC-13a) および (CyC-16a) の基である。

【0068】

本発明のさらに好ましい態様においては、CyDは5から13個、より好ましくは6から10個の芳香環原子を有するヘテロアリール基であり、非荷電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いて、1個以上のRラジカルによって置換されていてもよく、共有結合を介してCyCと結合している。

【0069】

CyD基の好ましい態様は、下記の式 (CyD-1) から (CyD-14) の構造である。

10

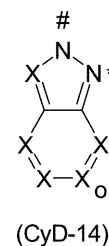
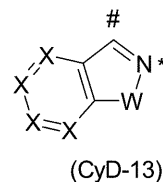
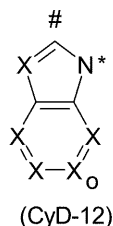
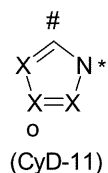
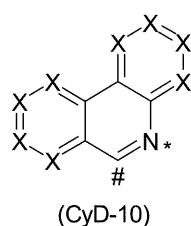
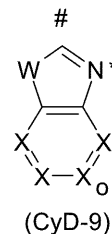
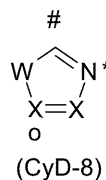
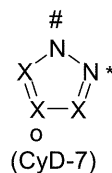
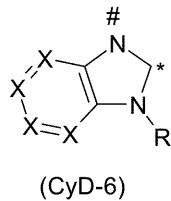
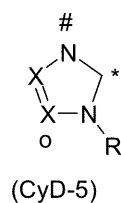
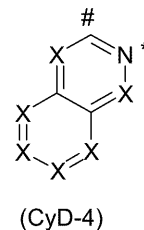
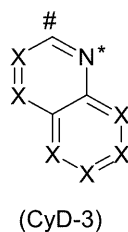
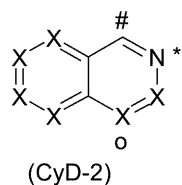
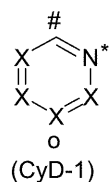
20

30

40

50

【化 2 2】



【0070】

式中、CyD基は、それぞれの場合、#で示した位置でCyCと結合し、*で示した位置で金属に配位する。また、X、W、Rは上記した定義を有する。ただし、CyDが直接、X³に結合する場合、記号Xの一つはCであり、X³はこの炭素原子に結合する。CyD基がX³に直接、結合する場合、結合は上記の式中Oで示した位置にあり、従って、この場合、Oで示した記号XはCであることが好ましい。上記の式のうち、Oで示した記号Xを含まないものは、そのようなブリッジとの結合が立体的な理由で不利なため、X³と結合しないことが好ましい。

【0071】

この場合、(CyD-1)から(CyD-4)、(CyD-7)から(CyD-10)、(CyD-13)および(CyD-14)の基が非荷電窒素原子を介して金属に配位し、(CyD-5)および(CyD-6)の基がカルベン炭素原子を介して、(CyD-11)および(CyD-12)の基がアニオン性窒素原子を介して配位する。

【0072】

CyD中の記号Xは最大合計2個がNであることが好ましく、CyD中の記号Xは最大1個がNであることがさらに好ましく、すべての記号XがCRであることが最も好ましいが、CyDが直接、X³に結合する場合、記号Xの一つはCであり、X³はこの炭素原子に結合する。

【0073】

特に好ましいCyD基は、下記の式(CyD-1a)から(CyD-14b)の基である。

10

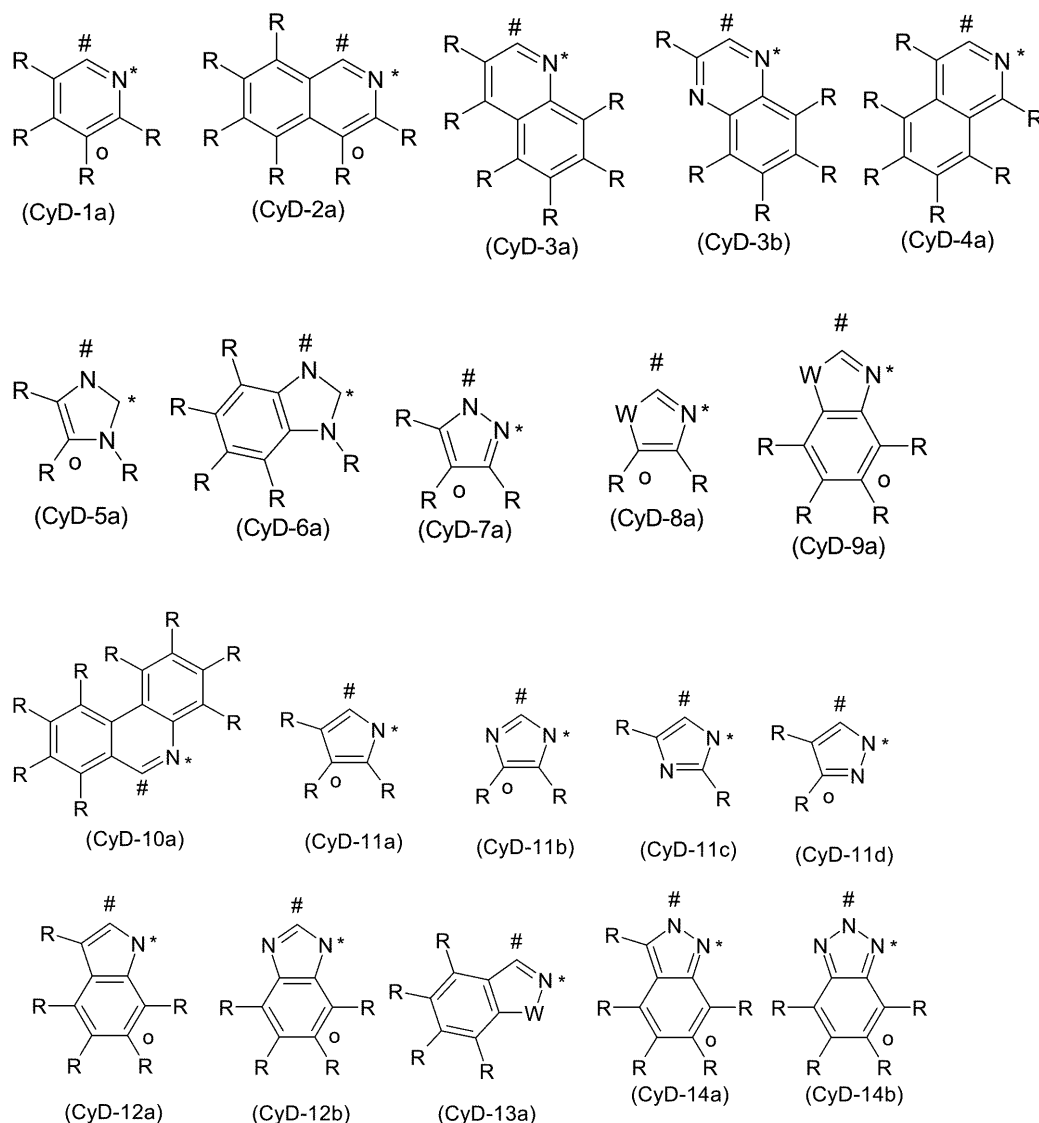
20

30

40

50

【化 2 3】



10

20

30

【0074】

式中、用いた記号は上記した定義を有し、CyDが直接、X³に結合する場合、一つのRラジカルが存在せずに、X³が対応する炭素原子に結合する。CyDがX³に直接結合する場合、結合は上記の式中○で示した位置にあることが好ましく、従って、この場合、この位置のRラジカルは欠落していることが好ましい。上記の式のうち、○で示した炭素原子を含まないものは、X³と直接、結合しないことが好ましい。

【0075】

(CyD-1) から (CyD-14) の基のなかで好ましいものは、(CyD-1)、(CyD-2)、(CyD-3)、(CyD-4)、(CyD-5) および (CyD-6)、特に、(CyD-1)、(CyD-2) および (CyD-3) の基であり、特に好ましいものは、(CyD-1a)、(CyD-2a)、(CyD-3a)、(CyD-4a)、(CyD-5a) および (CyD-6a)、特に、(CyD-1a)、(CyD-2a) および (CyD-3a) の基である。

40

【0076】

本発明の好ましい態様においては、CyCは6から13個の芳香環原子を有するアリール基もしくはヘテロアリール基であり、同時に、CyDは5から13個の芳香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、CyCは6から10個の芳香環原子を有するアリール基もしくはヘテロアリール基であり、同時に、CyDは5から10個の芳香環

50

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個の芳香環原子を有するアリール基もしくはヘテロアリール基、特に、フェニル基であり、C y Dは6から10個の芳香環原子を有するヘテロアリール基である。また、C y CとC y Dは、1個以上のRラジカルで置換されていてもよい。

【0077】

上記の好ましい(C y C-1)から(C y C-20)および(C y D-1)から(C y D-14)は、所望により、式(L-1)および式(L-2)の副配位子中で互いに組み合わさっていてもよいが、C y C基もしくはC y D基の少なくとも1個は、X³と結合するのに適した場所、すなわち、上記の式中○で示した好適な場所を有していなくてはならない。上記で特に好ましいとしたC y CおよびC y D基、すなわち、式(C y C-1a)から(C y C-20a)の基および式(C y D-1a)から(C y D-14a)の基が、C y C基もしくはC y D基の少なくとも1個がX³と結合するのに適した場所、すなわち、上記の式中○で示した好適な場所を有しているという条件のもとで、互いに結合することが特に好ましい。C y CもC y DもX³に結合するのに適した場所を有しないような組み合わせは、従って、好ましくない。

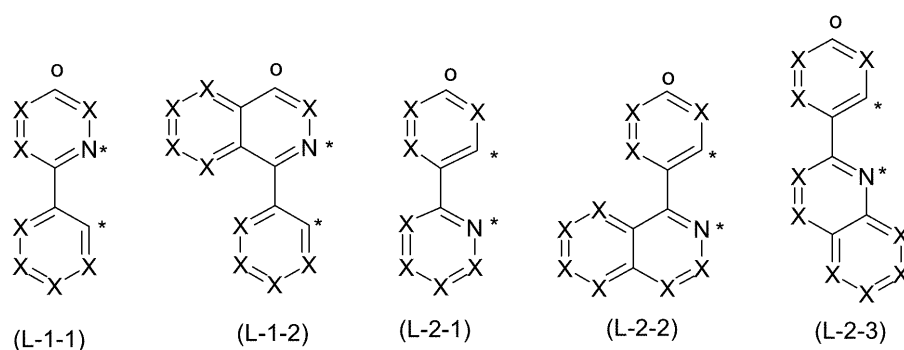
【0078】

(C y C-1)、(C y C-3)、(C y C-8)、(C y C-10)、(C y C-12)、(C y C-13)および(C y C-16)の基、特に、(C y C-1a)、(C y C-3a)、(C y C-8a)、(C y C-10a)、(C y C-12a)、(C y C-13a)および(C y C-16a)の基の一つが、(C y D-1)、(C y D-2)および(C y D-3)の基、特に、(C y D-1a)、(C y D-2a)および(C y D-3a)の基の一つと組み合わせることが特に好ましい。

【0079】

好ましい副配位子(L-1)は下記式(L-1-1)および(L-1-2)の構造であり、好ましい副配位子(L-2)は下記式(L-2-1)から(L-2-3)の構造である。

【化24】



式中、用いた記号は上記した定義を有し、*は金属に配位する位置を示し、○はX³との結合の位置を示す。

【0080】

特に好ましい副配位子(L-1)は下記式(L-1-1a)および(L-1-2b)の構造であり、特に好ましい副配位子(L-2)は下記式(L-2-1a)から(L-2-3a)の構造である。

10

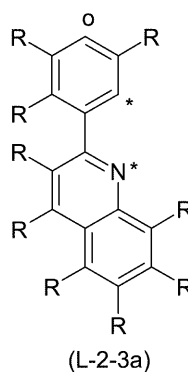
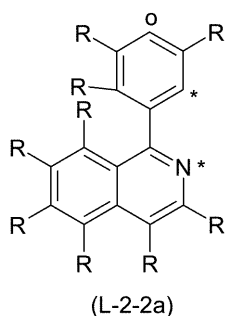
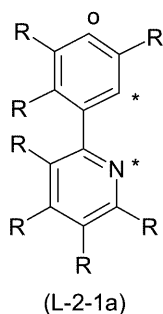
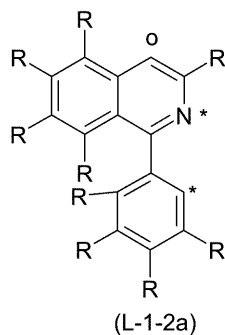
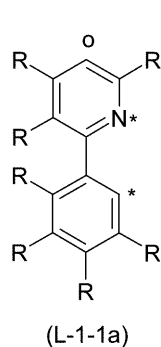
20

30

40

50

【化 2 5】



式中、用いた記号は上記した定義を有し、○はX³との結合の位置を示す。

【0081】

式（L-3）の副配位子中の上記した好ましいCyD基も、所望により、非荷電CyD基、すなわち、（CyD-1）から（CyD-10）、（CyD-13）あるいは（CyD-14）基、とアニオン性CyD基、すなわち、（CyD-11）または（CyD-12）基と互いに組み合わせることが可能である。ただし、この場合も、好ましいCyD基の少なくとも1個が、X³と結合するのに適した場所、すなわち、上記の式中○で示した好適な場所を有していなければならない。

【0082】

二つのRラジカルのうち、式（L-1）および（L-2）中のCyCに結合する一方のRラジカルとCyDに結合する他方のRラジカル、あるいは、式（L-3）中の一方のCyDに結合するRラジカルと他方のCyDに結合するRラジカルが互いに結合して芳香環系を形成すると、結果として、ブリッジした副配位子や、ベンゾ[h]キノリンなどの全体として単独の巨大ヘテロアリアル基で表される副配位子が形成される。式（L-1）および（L-2）中のCyCとCyD上の置換基間、あるいは、式（L-3）中の二つのCyD上の置換基間でのこの環形成は、下記式（4）から（13）の一つで表される基を経由して行われることが好ましい。

【0083】

10

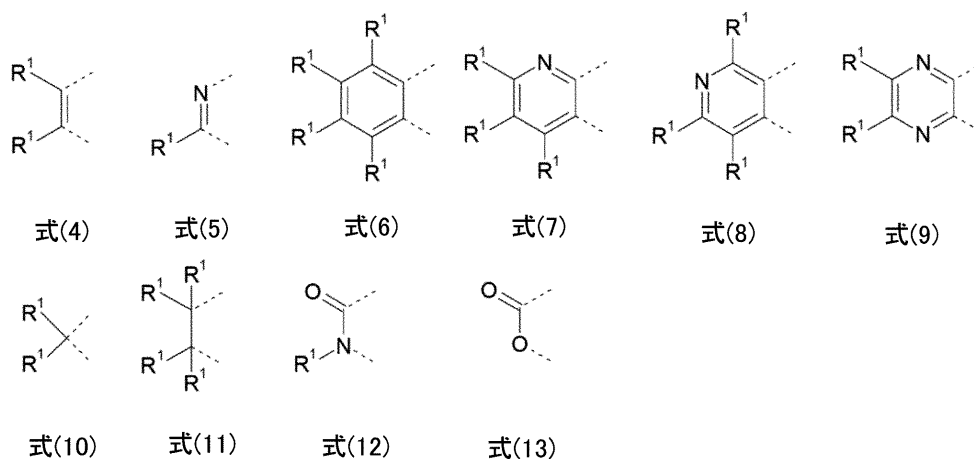
20

30

40

50

【化 2 6】



10

式中、 R^1 は上記した定義を有し、破線の結合はC y CまたはC y Dとの結合を示す。また、上記の中で非対称な基は、二つの可能な配置のいずれで結合してもよい。例えば、式(13)の基の場合、酸素原子がC y C基に、カルボニル基がC y D基に結合してもよいし、あるいは、酸素原子がC y D基に、カルボニル基がC y C基に結合してもよい。

【0084】

20

また、環形成によって、例えば、下記に示した式(L-22)や(L-23)のような六員環が形成される場合は、式(10)の基が特に好ましい。

【0085】

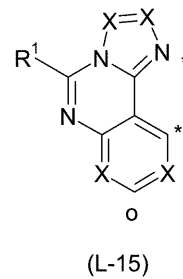
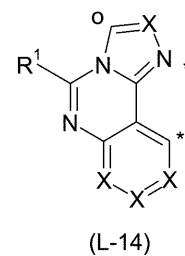
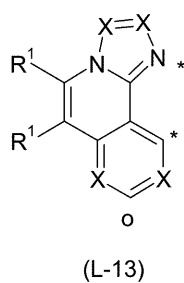
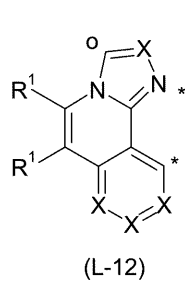
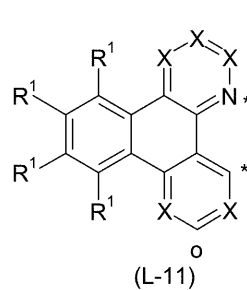
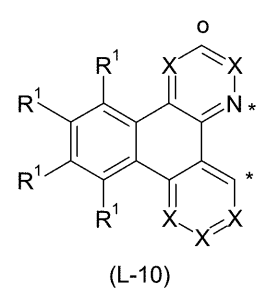
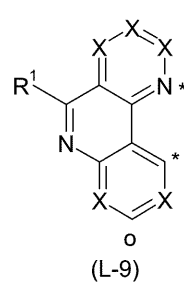
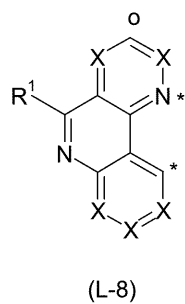
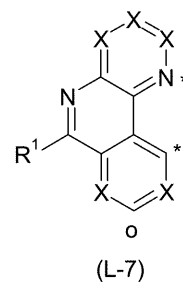
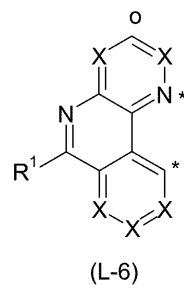
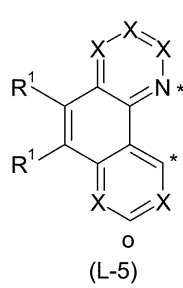
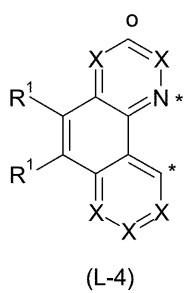
異なる環の中の二つのRラジカル間で環が形成されることによって生じる配位子で好ましいものは、下記の式(L-4)から(L-31)の構造である。

30

40

50

【化 2 7 - 1】



10

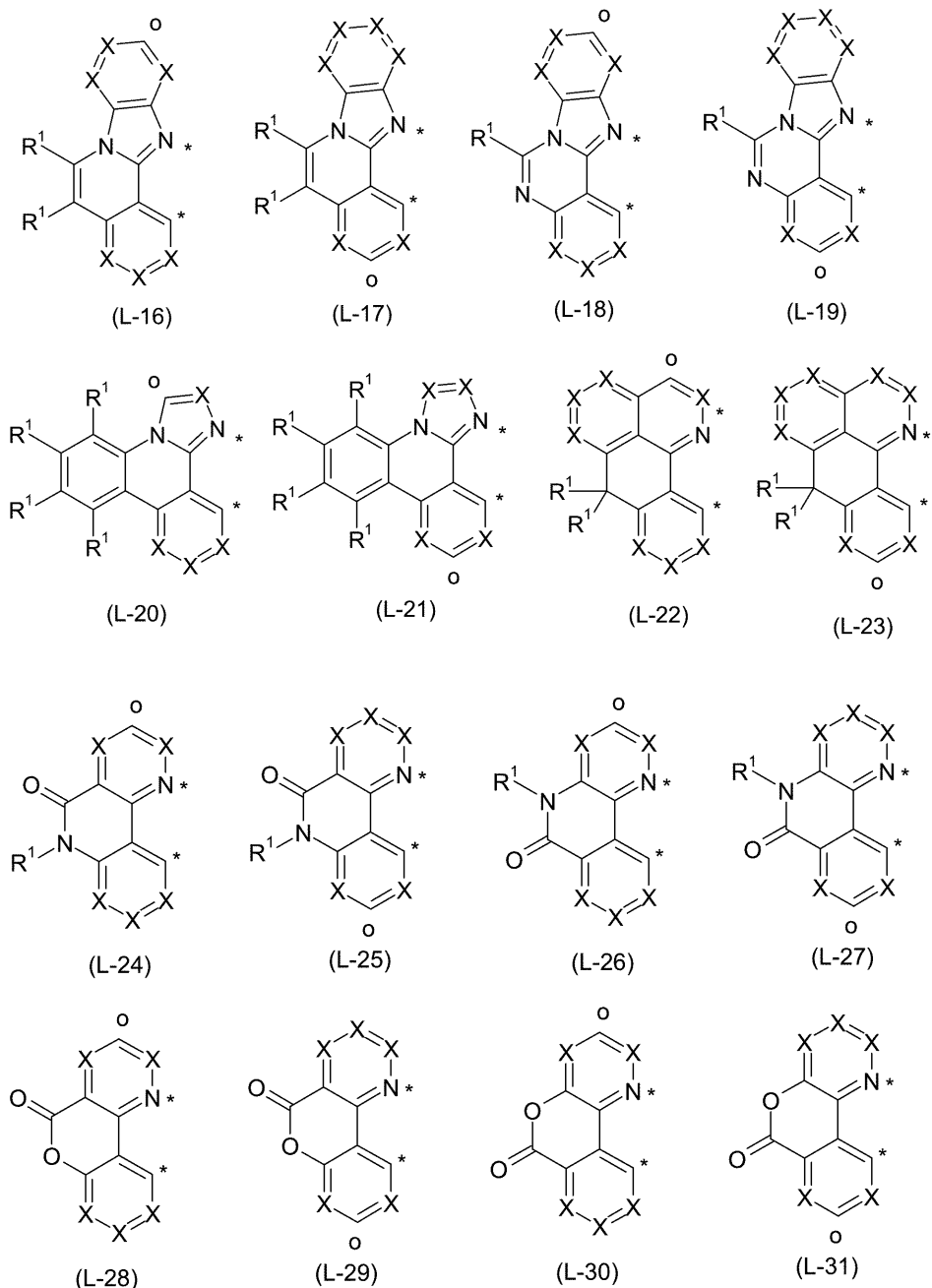
20

30

40

50

【化 27-2】



式中、用いた記号は上記した定義を有し、○はX³とこの副配位子とが結合する位置を示す。

【0086】

式(L-4)から(L-31)の副配位子で好ましい態様は、合計1個の記号XがNで他の記号XがCRであるか、すべての記号XがCRであるものである。

【0087】

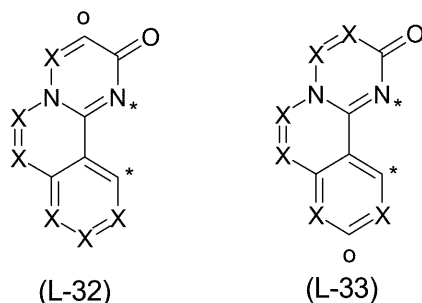
本発明のさらなる態様としては、(CyC-1)から(CyC-20)または(CyD-1)から(CyD-14)の基の中、あるいは式(L-1-1)から(L-2-3)、(L-4)から(L-31)の副配位子の中で、X原子の1個がNの場合に、この窒素原子に隣接する置換基として結合するR基は水素や重水素ではないことが好ましい。このことは、好ましい構造である(CyC-1a)から(CyC-20a)あるいは(CyD-1a)から(CyD-14b)についても同様に適用され、非配位窒素原子に隣接して結合する置換基は水素や重水素ではないR基であることが好ましい。この場合、この置換基R

は、 CF_3 、 OR^1 （ただし R^1 は炭素数1から10のアルキル基）、炭素数1から10のアルキル基、特に、炭素数3から10の分枝または環状アルキル基、炭素数2から10のジアルキルアミノ基、芳香族またはヘテロ芳香族環状系、またはアラルキルまたはヘテロアラルキル基から選択される基であることが好ましい。これらの基は立体的にかさ高い基である。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。

【0088】

さらに好ましい二座副配位子は、下記の式（L-32）または（L-33）の副配位子である。

【化28】



式中、Rは上記した定義を有し、*は金属に配位する位置を示し、Oは X^3 に副配位子が結合する位置を示す。他の用いた記号は下記の通りである。

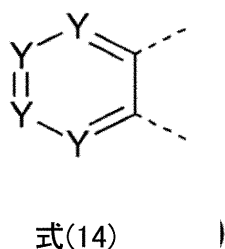
【0089】

Xは出現ごとに同じか異なり、C RまたはNであるが、一つの環あたり最大一つの記号XがNであり、さらに、一つの記号XはCであり、副配位子はこの炭素原子を介して式（2）または（3）の基の内部で結合する。

【0090】

副配位子（L-32）および（L-33）内で、隣接する炭素原子に結合している二つのRラジカルが互いに結合して芳香環を形成する場合、この環はその二つの隣接炭素原子と一緒に下記式（14）の構造をとることが好ましい。

【化29】



【0091】

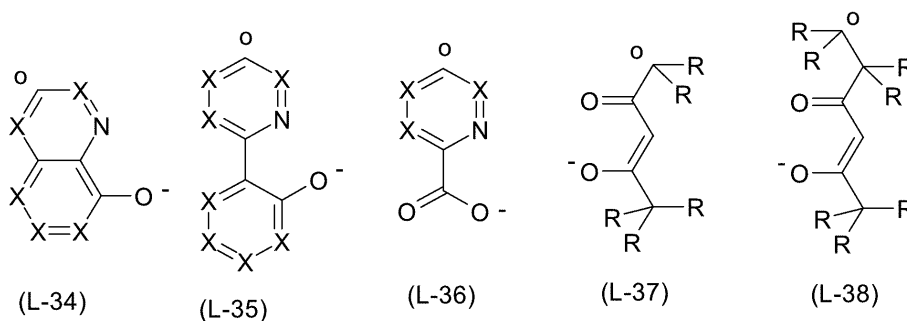
式中、破線の結合は副配位子内部でのこの基の結合を示し、Yは出現ごとに同じか異なり、C R¹またはNであるが、最大一つの記号YがNであることが好ましい。副配位子（L-32）または（L-33）の好ましい態様においては、最大一つの式（14）の基が存在する。また、本発明の好ましい態様においては、副配位子（L-32）または（L-33）内で、合計0、1あるいは2個の記号Xと、もし存在するならYがNであることが好ましい。さらに好ましくは、合計0あるいは1個の記号Xと、もし存在するならYがNである。

【0092】

さらに好ましい二座副配位子は、下記式（L-34）から（L-38）の構造であり、最大一つの副配位子L¹と一つの副配位子L²がこれらの構造の一つであることが好ましい。

【 0 0 9 3 】

【 化 3 0 】



10

上記の副配位子（L-34）から（L-36）は、それぞれ、明示した窒素原子と負に荷電した酸素原子を介して金属に配位し、副配位子（L-37）と（L-38）は二つの酸素原子を介して金属に配位する。Xは上記した定義を有し、○はX³に副配位子L¹またはL²が結合する位置を示す。

【 0 0 9 4 】

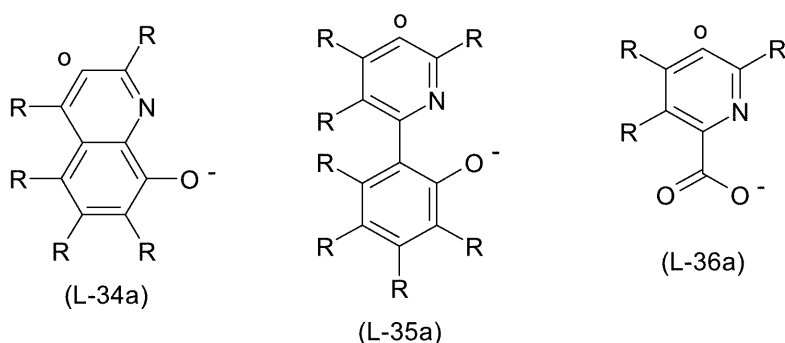
上述のXの好ましい態様は式（L-34）から（L-36）の副配位子についても好ましい。

従って、好ましい式（L-34）から（L-36）の副配位子は、下記の式（L-34a）から（L-36a）の副配位子である。

20

【 0 0 9 5 】

【 化 3 1 】



30

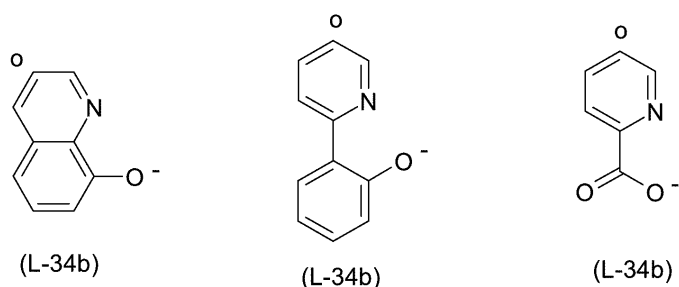
式中、用いた記号は上記した定義を有し、○はX³に副配位子L¹またはL²が結合する位置を示す。

【 0 0 9 6 】

さらに好ましくは、上記の式においてRは水素である。すなわち、○はX³に副配位子L¹またはL²が結合する位置を示すのだから、下記の式（L-34b）から（L-36b）の構造が好ましい。

40

【 化 3 2 】



50

式中、用いた記号は上記した定義を有する。

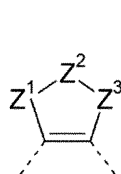
【0097】

次に、上記した副配位子上に存在していてもよい好ましい置換基について述べる。

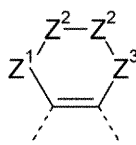
【0098】

本発明の好ましい態様においては、本発明の化合物は、隣接する炭素原子に結合して、下記の式の一つで表される脂肪族環と一緒に形成する2個の置換基Rを含んでいる。この場合、脂肪族環を形成する2個の置換基Rは、式(1)の配位子あるいは好ましい態様の基本構造上に存在してもよいし、および／または、一つまたは複数の二座副配位子L¹および／またはL²上に存在していてもよい。2個の置換基Rによる環形成で作られる脂肪族環は、下記式(15)から(21)の一つで表されることが好ましい。

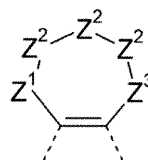
【化33】



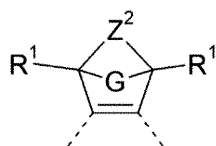
式(15)



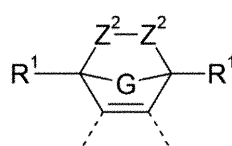
式(16)



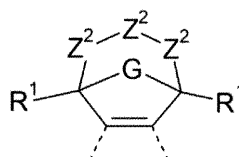
式(17)



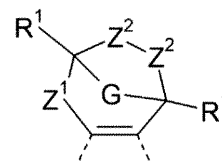
式(18)



式(19)



式(20)



式(21)

【0099】

式中、R¹およびR²は上記した定義を有し、破線の結合は配位子内の2個の炭素原子の結合を表す。さらに、

Z¹、Z³は出現ごとに同じか異なり、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または3個の炭素原子を有し、一つまたは複数の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から14個の芳香環原子を有し、一つまたは複数のR²ラジカルで置換されていてもよいオルト結合アリーレンまたはヘテロアリーレン基であり；

R³は、出現ごとに同じか異なり、H、F、炭素数1から10の直鎖アルキルまたはアルコキシ基、炭素数3から10の分枝または環状アルキルまたはアルコキシ基（ただし、アルキルまたはアルコキシ基は、それぞれの場合、一つまたは複数のR²ラジカルで置換されていてもよいし、一つまたは複数の隣接していないCH₂基がR²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、C=O、NR²、O、SまたはCONR²で置き換わっていてもよい）、または、5から24個の芳香環原子を有し、それぞれの場合、一つまたは複数のR²ラジカルで置換されていてもよい芳香環もしくはヘテロ芳香環系、または、5から24個の芳香環原子を有し、一つまたは複数のR²ラジカルで置換されていてもよいアリーールオキシまたはヘテロアリーールオキシ基であり；同じ炭素原子に結合する2個のR³ラジカルと一緒に脂肪族環もしくは芳香族環系を形成して、スピロ系を構成してもよいし；さらに、R³と隣接するRまたはR¹ラジカルとが脂肪族環系を形成してもよい。

【0100】

ただし、これらに基の内部で2個のヘテロ原子が直接、互いと結合したり、二つのC=O基が直接、互いと結合したりすることはない。

また、本発明の好ましい態様においては、R³はHではない。

【0101】

上記の式(15)から(21)の構造および好ましいとしたこれらの構造の態様において、二重結合は2個の炭素原子間の形式上の意味を表している。これは、この2個の炭素原子が芳香族系もしくはヘテロ芳香族系に組み込まれているとき、すなわち、この2個の炭素原子間の結合レベルが正式には単結合と二重結合との間であるときの化学構造を簡略化したものである。従って、式の上での二重結合は、構造を限定するために解釈すべきではなく、これが芳香族の結合であることは当業者には明らかである。

【0102】

本発明の構造中で隣接するラジカルが脂肪族環系を形成する場合、脂肪族環系は酸性ベンジル水素を全く有しないことが好ましい。ベンジル水素とは、配位子に直接結合する炭素原子に結合する水素を意味するものと解せられる。このような構造は、完全に置換され、いかなる結合した水素原子も有し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内の炭素原子によって実現できる。従って、式(15)から(17)の中で酸性ベンジル水素がないようにするには、Z1とZ3がC(R3)2で、このR3が水素でなければよい。また、これは二環式もしくは多環式構造のブリッジの土台とな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内の炭素原子によっても実現できる。ブリッジの土台となる炭素原子に結合した水素は、二環式もしくは多環式の空間構造のために、二環式もしくは多環式構造内の結合していない炭素上のベンジル水素よりも、酸性が極めて弱いため、本発明の文脈においては非酸性水素とみなされる。従って、二環式構造を取ることで、式(18)から(21)の中で酸性ベンジル水素がないようにすることができ、その結果として、R1が水素の場合、ベンジル水素よりも極めて弱い酸性になる。これは、二環式構造の対応するアニオンが共鳴安定化しないからである。従って、式(18)から(21)中のR1が水素である場合でも、本出願の文脈においては、非酸性水素である。

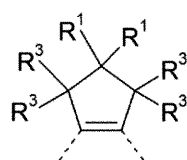
【0103】

式(15)から(21)の構造の好ましい態様においては、Z1、Z2およびZ3基の最大一つがヘテロ原子、特に、OまたはNR3であり、他の基はC(R3)2またはC(R1)2であるか、あるいは、Z1、Z3は出現ごとに同じか異なり、OまたはNR3であり、Z2はC(R1)2である。本発明の特に好ましい態様においては、Z1、Z3は出現ごとに同じか異なり、C(R3)2であり、Z2はC(R1)2で、さらに好ましくは、C(R3)2またはCH2である。

【0104】

従って、式(15)の好ましい態様は、式(15-A)、(15-B)、(15-C)および(15-D)の構造であり、式(15-A)の特に好ましい態様は、式(15-E)および(15-F)の構造である。

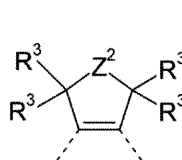
【化34】



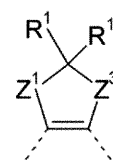
式(15-A)



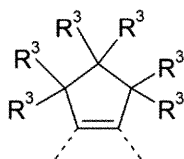
式(15-B)



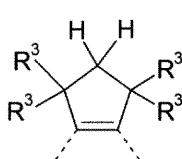
式(15-C)



式(15-D)



式(15-E)



式(15-F)

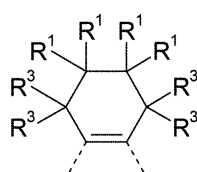
式中、R1およびR3は上記した定義を有し、Z1、Z2およびZ3は出現ごとに同じか

異なり、OまたはNR³である。

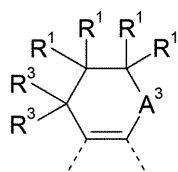
【0105】

式(16)の好ましい態様は、下記の式(16-A)から(16-F)の構造である。

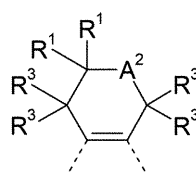
【化35】



式(16-A)



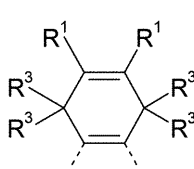
式(16-B)



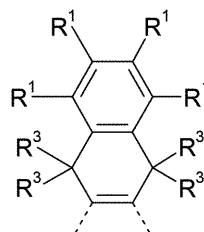
式(16-C)



式(16-D)



式(16-E)



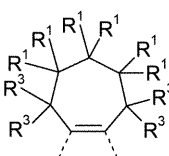
式(16-F)

式中、R¹およびR³は上記した定義を有し、Z¹、Z²およびZ³は出現ごとに同じか異なり、OまたはNR³である。

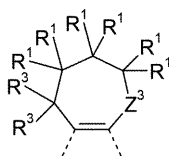
【0106】

式(17)の好ましい態様は、下記の式(17-A)から(17-E)の構造である。

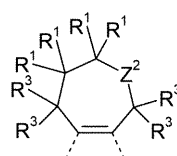
【化36】



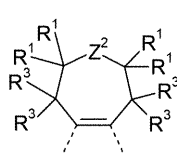
式(17-A)



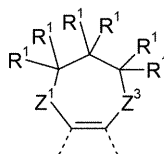
式(17-B)



式(17-C)



式(17-D)



式(17-E)

式中、R¹およびR³は上記した定義を有し、Z¹、Z²およびZ³は出現ごとに同じか異なり、OまたはNR³である。

【0107】

式(18)の構造の好ましい態様においては、ブリッジの土台に結合するR¹ラジカルはH、D、F、またはCH₃である。さらに好ましくは、Z²はC(R¹)₂またはO、より好ましくはC(R³)₂である。従って、式(18)の好ましい態様は式(18-A)と(18-B)の構造であり、式(18-A)の特に好ましい態様は式(18-C)の構造である。

10

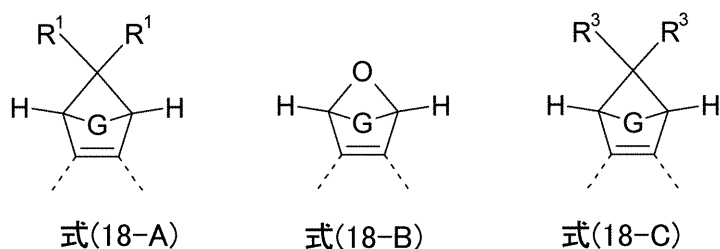
20

30

40

50

【化 3 7】

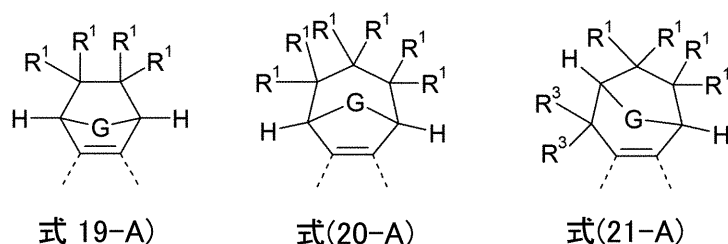


式中、用いた記号は上記した定義を有する。

【0108】

式(19)、(20)および(21)の構造の好ましい態様においては、ブリッジの土台に結合するR¹ラジカルはH、D、F、またはCH₃である。さらに好ましくは、Z²はC(R¹)₂である。従って、式(19)、(20)および(21)の好ましい態様は、式(19-A)、(20-A)および(21-A)の構造である。

【化 3 8】



式中、用いた記号は上記した定義を有する。

【0109】

さらに好ましくは、式(18)、(18-A)、(18-B)、(18-C)、(19)、(19-A)、(20)、(20-A)、(21)および(21-A)中のG基は、一つまたは複数のR²ラジカルによって置換されていてもよい1, 2-エチレン基（ここでR²は、出現ごとに同じか異なり、Hまたは1から4個の炭素原子を有するアルキル基であることが好ましい）、もしくは、6から10個の炭素原子を有する、一つまたは複数のR²ラジカルによって置換されていてもよいオルトアリーレン基（ただし、無置換であることが好ましい）、特に、一つまたは複数のR²ラジカルによって置換されていてもよいオルトフェニレン基である（ただし、無置換であることが好ましい）。

【0110】

本発明のさらに好ましい態様においては、式(15)から(21)の基および好ましい態様の中でのR³は、出現ごとに同じか異なり、F、1から10個の炭素原子を有する直鎖アルキル基または3から20個の炭素原子を有する分枝または環状アルキル基（ただし、それぞれの場合、一つまたは複数の隣接しないCH₂基がR²C=C R²に置き換わっていてもよく、一つまたは複数の水素原子がDまたはFに置き換わっていてもよい）、あるいは、5から14個の芳香環原子を有し、それぞれの場合で一つまたは複数のR²ラジカルで置換されていてもよい芳香族またはヘテロ芳香族環系である。また、同じ炭素原子に結合する2個のR³ラジカルが一緒に脂肪族もしくは芳香族環系を形成してスピロ系を構成してもよい。さらに、R³は隣接するRまたはR¹ラジカルとともに脂肪族環系を形成してもよい。

【0111】

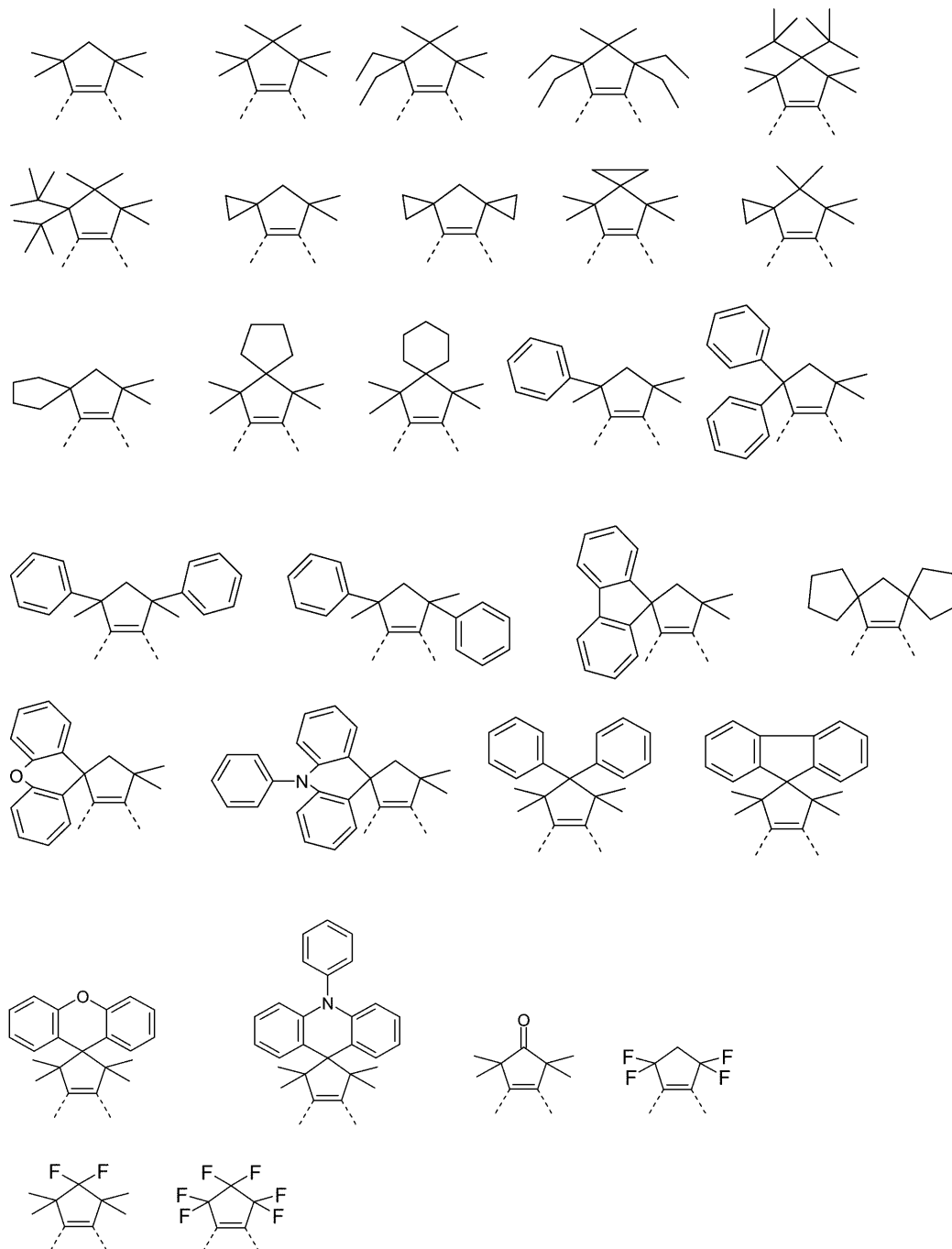
本発明の特に好ましい態様においては、式(15)から(21)の基および好ましい態様の中でのR³は、出現ごとに同じか異なり、F、1から3個の炭素原子を有する直鎖アルキ

ル基、特に、メチル、あるいは、5から12個の芳香環原子を有し、それぞれの場合で一つまたは複数のR²ラジカルで置換されていてもよいが、置換されていないことが好ましい芳香族またはヘテロ芳香族環系である。また、同じ炭素原子に結合する2個のR³ラジカルと一緒に脂肪族もしくは芳香族環系を形成してスピロ系を構成してもよい。さらに、R³は隣接するRまたはR¹ラジカルとともに脂肪族環系を形成してもよい。

【0112】

式(15)の基の特に好ましい例は、下記の基である。

【化39-1】



10

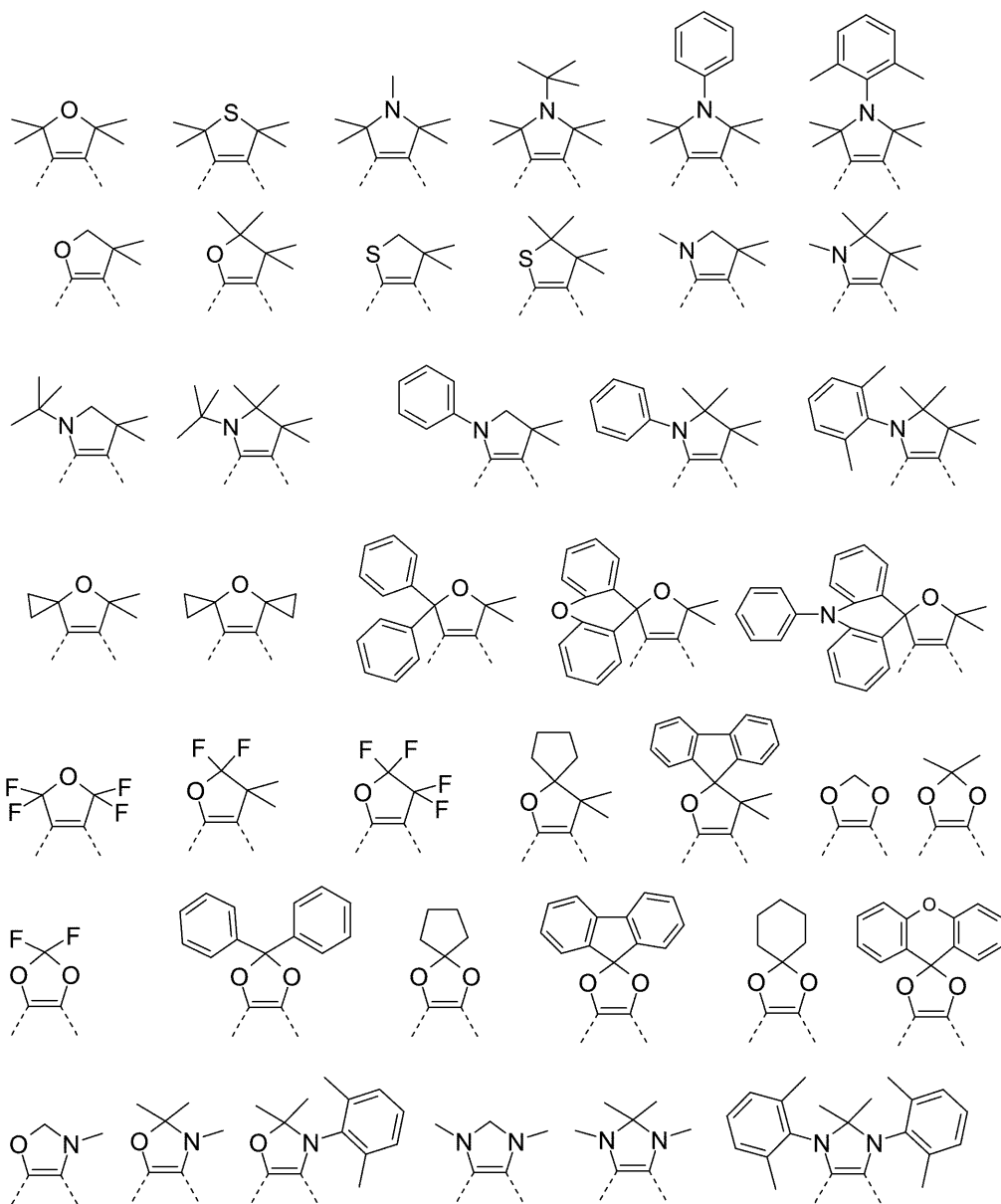
20

30

40

50

【化 3 9 - 2】



10

20

30

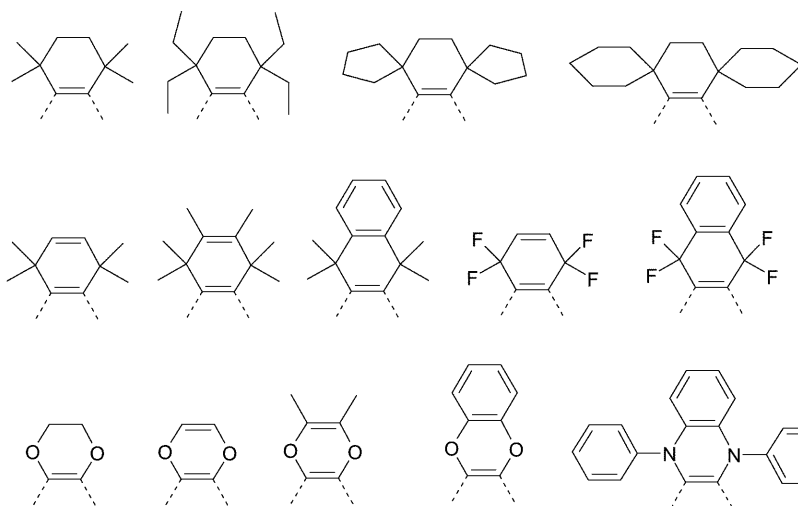
【0113】

式(16)の基の特に好ましい例は、下記の基である。

40

50

【化 4 0】

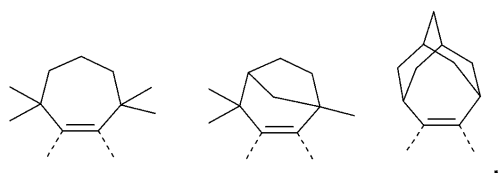


10

【 0 1 1 4】

式（１７）、（２０）および（２１）の基の特に好ましい例は、下記の基である。

【化 4 1】

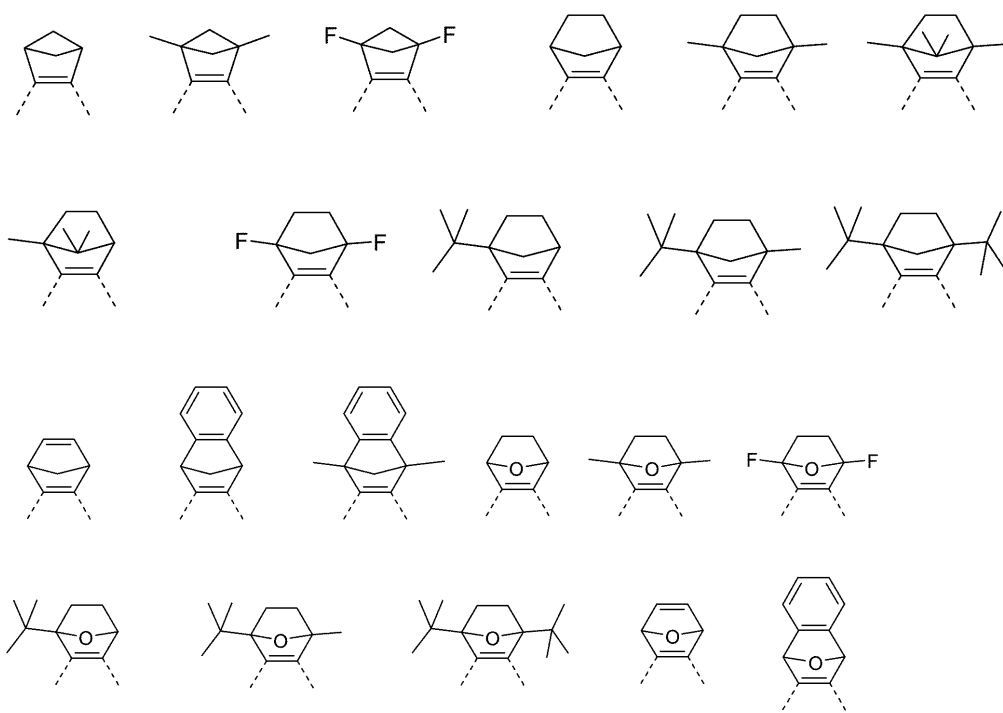


20

【 0 1 1 5】

式（１８）の基の特に好ましい例は、下記の基である。

【化 4 2】



30

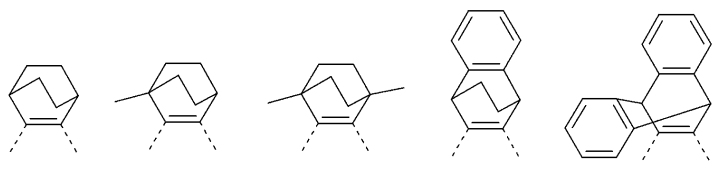
40

【 0 1 1 6】

50

式(19)の基の特に好ましい例は、下記の基である。

【化49】



【0117】

二座副配位子内部で、Rラジカルが結合する場合、これらRラジカルは出現ごとに同じか異なり、H、D、F、Br、I、N(R¹)₂、CN、Si(R¹)₃、B(OR¹)₂、C(=O)R¹、炭素数1から10の直鎖アルキル基あるいは炭素数2から10のアルケニル基あるいは炭素数3から10の分枝または環状アルキル基（ただし、アルキルまたはアルケニル基は、それぞれの場合、一つまたは複数のR¹ラジカルで置換されていてもよい）、あるいは、5から30個の芳香環原子を有し、それぞれの場合、一つまたは複数のR¹ラジカルで置換されていてもよい芳香族またはヘテロ芳香族環系からなる群より選ばれることが好ましい。また、二つの隣接するRラジカル、あるいは、RがR¹と一緒に単環式もしくは多環式脂肪族または芳香族環系を形成していてもよい。さらに好ましくは、これらのRラジカルは出現ごとに同じか異なり、H、D、F、N(R¹)₂、炭素数1から6の直鎖アルキル基あるいは炭素数3から10の分枝または環状アルキル基（ただし、一つまたは複数の水素原子がDまたはFで置き換わっていてもよい）、あるいは、5から24個の芳香環原子を有し、それぞれの場合、一つまたは複数のR¹ラジカルで置換されていてもよい芳香族またはヘテロ芳香族環系からなる群より選ばれる。また、二つの隣接するRラジカル、あるいは、RがR¹と一緒に単環式もしくは多環式脂肪族または芳香族環系を形成していてもよい。

【0118】

好ましくは、Rと結合するR¹ラジカルは出現ごとに同じか異なり、H、D、F、N(R²)₂、CN、炭素数1から10の直鎖アルキル基あるいは炭素数2から10のアルケニル基あるいは炭素数3から10の分枝または環状アルキル基（ただし、アルキル基は、それぞれの場合、一つまたは複数のR²ラジカルで置換されていてもよい）、あるいは、5から24個の芳香環原子を有し、それぞれの場合、一つまたは複数のR²ラジカルで置換されていてもよい芳香族またはヘテロ芳香族環系である。また、二つ以上の隣接するR¹ラジカルと一緒に単環式もしくは多環式脂肪族環系を形成していてもよい。特に好ましくは、Rと結合するR¹ラジカルは出現ごとに同じか異なり、H、F、CN、炭素数1から5の直鎖アルキル基あるいは炭素数3から5の分枝または環状アルキル基（ただし、これらのそれぞれは、一つまたは複数のR²ラジカルで置換されていてもよい）、あるいは、5から13個の芳香環原子を有し、それぞれの場合、一つまたは複数のR²ラジカルで置換されていてもよい芳香族またはヘテロ芳香族環系である。また、二つ以上の隣接するR¹ラジカルと一緒に単環式もしくは多環式脂肪族環系を形成していてもよい。

【0119】

好ましいR²ラジカルは出現ごとに同じか異なり、H、F、炭素数1から5の脂肪族ヒドロカルビルラジカル、もしくは、炭素数6から12の芳香族ヒドロカルビルラジカルである。また、二つ以上のR²置換基と一緒に単環式もしくは多環式脂肪族環系を形成していてもよい。

【0120】

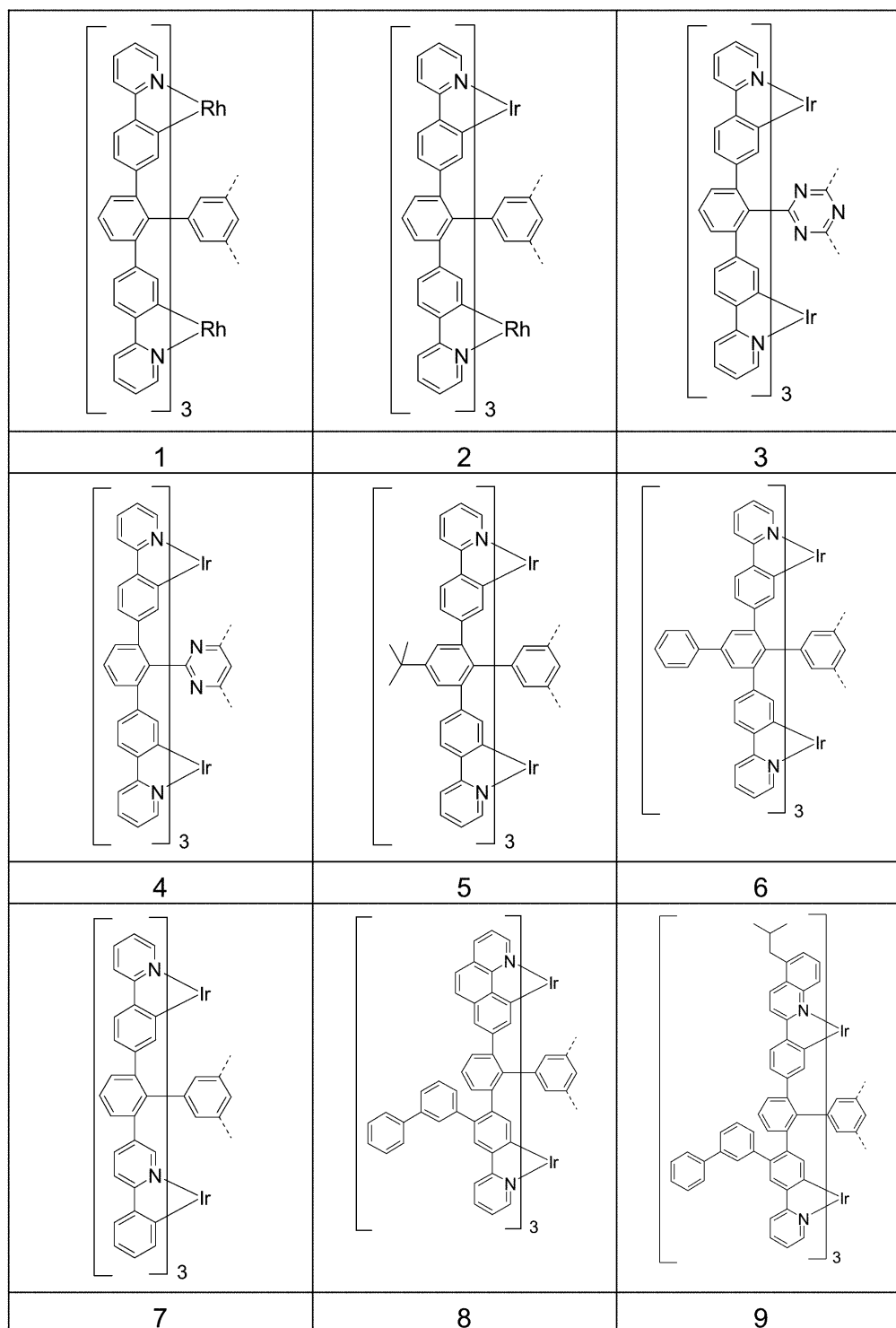
上記の好ましい態様は所望により互いに組み合わせられていてもよい。本発明の特に好ましい態様においては、上記の好ましい態様が同時に適用されている。

【0121】

本発明の好ましい化合物の例は、以下の表に示した構造1から32である。それぞれの場合

合、中心部の 1，3，5－置換フェニル基への破線の結合は、更なる配位子との結合を示している。

【化 50－1】



10

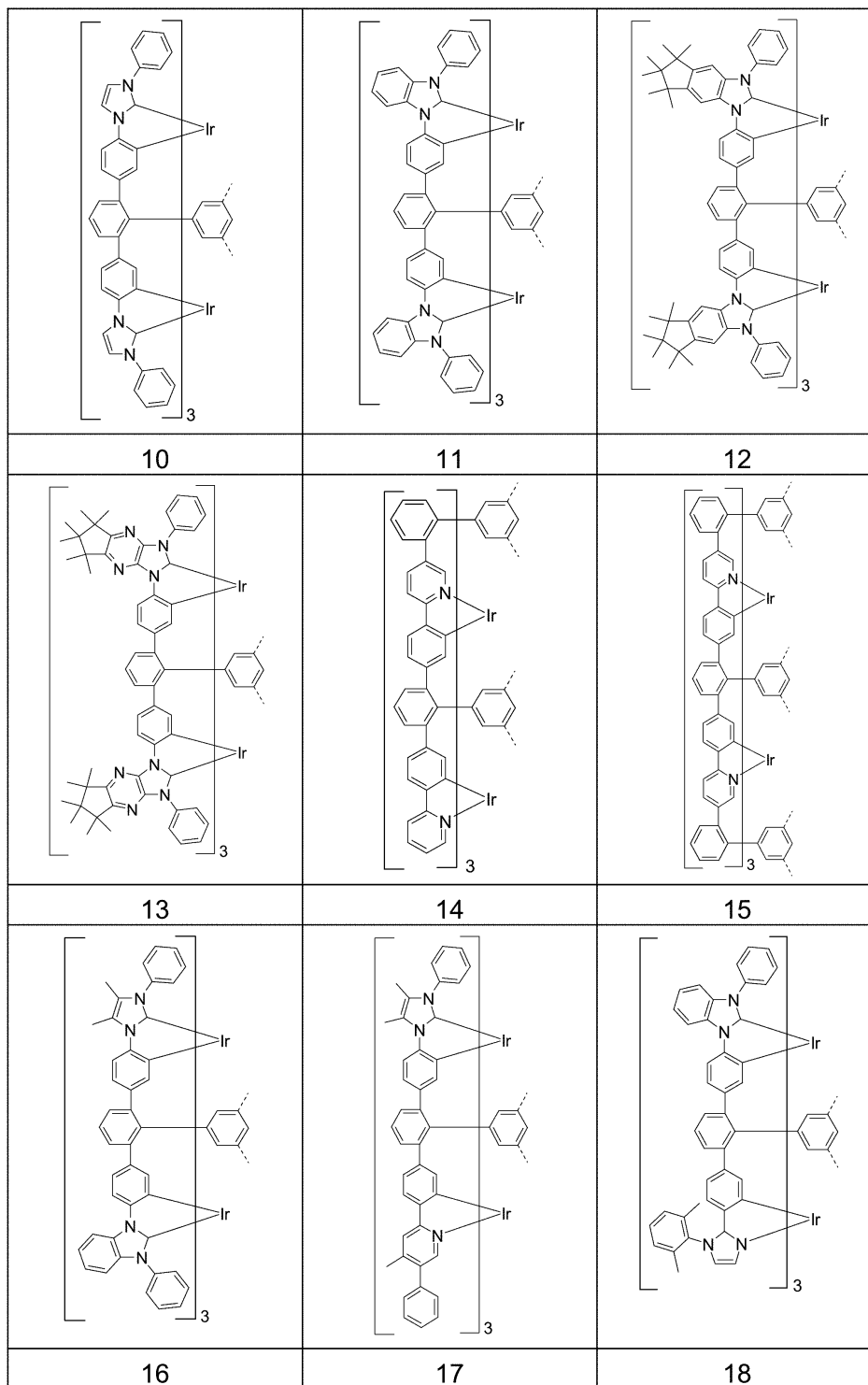
20

30

40

50

【化 5 0 - 2】



10

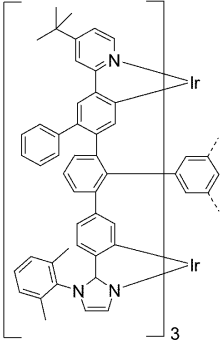
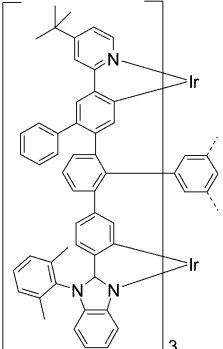
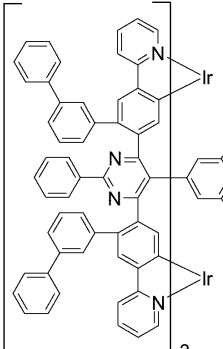
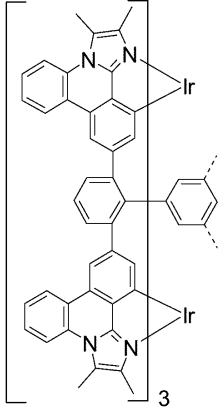
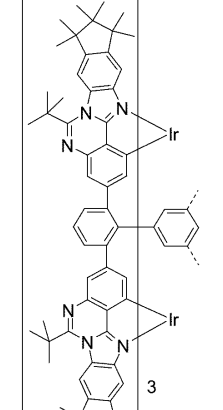
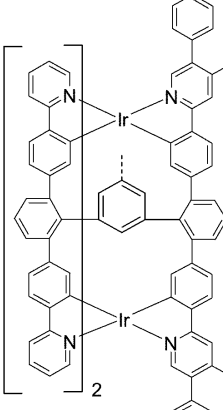
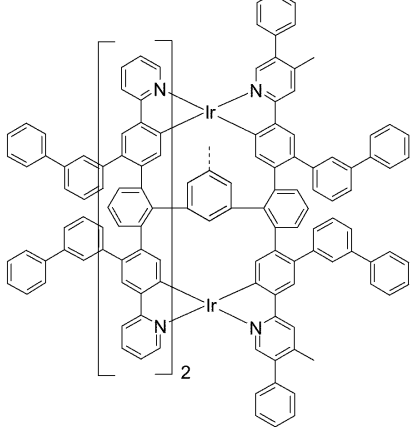
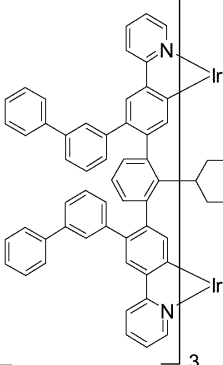
20

30

40

50

【化 5 0 - 3】

		
19	20	21
		
22	23	24
		
25		26

10

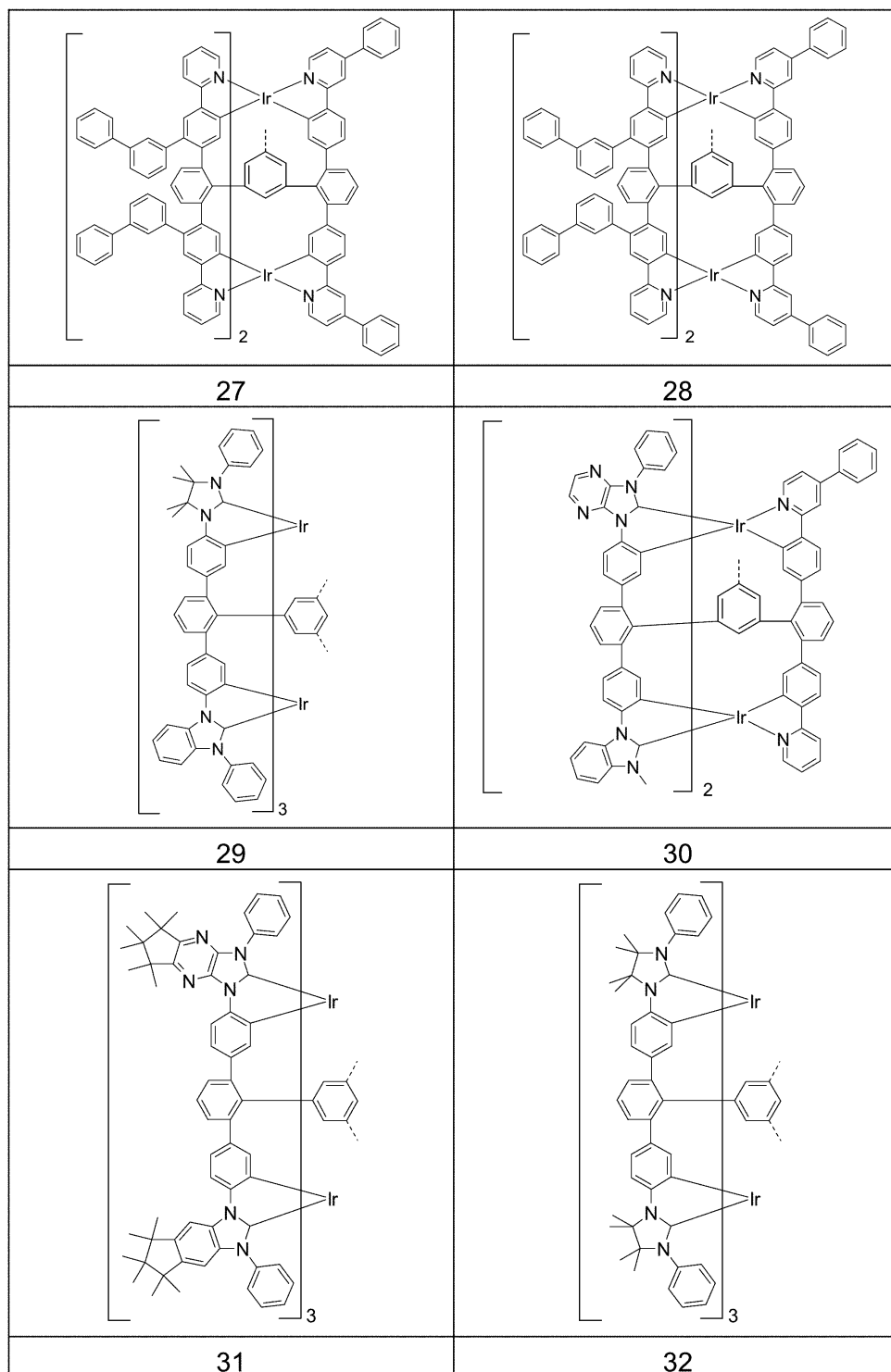
20

30

40

50

【化 5 0 - 4】



【 0 1 2 2】

本発明の化合物はキラル構造を有する。錯体および配位子の厳密な構造に応じて、ジアステレオマーや何対かのエナンチオマーの形成が可能である。そのような場合、本発明の錯体には、異なるジアステレオマーの混合物あるいは対応するラセミ体、および、それぞれ分割されたジアステレオマーやエナンチオマーも含まれる。

【 0 1 2 3】

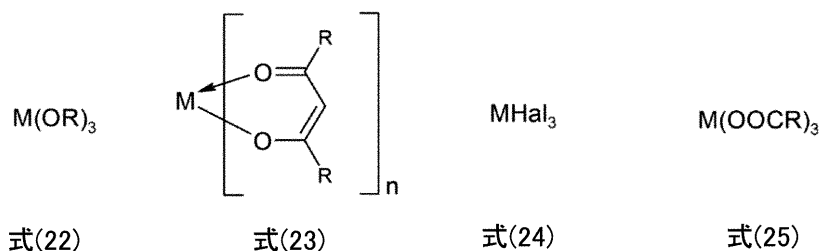
本発明の錯体は、特に、以下に述べる過程で製造することができる。製造では、1 2 座配位子を準備し、それをオルトメタル化反応によって金属Mに配位させる。一般には、製造するために、イリジウム塩またはロジウム塩を対応するフリーの配位子と反応させる。

【0124】

従って、本発明は、式(22)の金属アルコキシド、式(23)の金属ケトケトネート、式(24)の金属ハライド、または、式(25)の金属カルボキシレートと対応するフリーの配位子と反応させることによる本発明の化合物の製造法を提供するものでもある。

【0125】

【化51】



10

式中、Mはイリジウムまたはロジウム、Rは上記した定義を有し、HalはF、Cl、BrまたはIであり、イリジウム反応物またはロジウム反応物是对应する水和物の形態でもよい。ここでのRは、炭素数1から4のアルキル基であることが好ましい。

【0126】

用いるイリジウム化合物またはロジウム化合物は、アルコキシドおよび／またはハライドおよび／またはヒドロキシラジカルおよび／またはケトケトネートラジカルでもよい。これらの化合物は荷電していてもよい。反応物として特に好ましい対応するイリジウム化合物は、WO2004/085449に開示されている。特に好ましいものは $[IrCl_2(acac)_2]^-$ 、例えば、 $Na[IrCl_2(acac)_2]$ 、アセチルアセトナート誘導体を配位子とする金属錯体、例えば、 $Ir(acac)_3$ またはトリス(2,2,6,6-テトラメチルヘプタン-3,5-ジオナト)イリジウム、あるいは $IrCl_3 \cdot xH_2O$ (ただしxは典型的には2から4の数字)である。

20

【0127】

錯体の合成はWO2002/060910およびWO2004/085449に記載されているように行うことが好ましい。この場合、合成は、例えば、熱的または光化学的手段および／またはマイクロ波照射によっても活性化することができる。さらに、合成はオートクレーブ内で高圧および／または高温下で行うこともできる。

30

【0128】

反応は、溶媒やオルトメタル化反応させる対応する配位子の溶融物に溶融助剤を加えることなく行うことができる。所望により、溶媒や溶融助剤を加えることも可能である。好適な溶媒は、プロトン性もしくは非プロトン性溶媒で、例えば、脂肪族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、n-ブタノールなど)、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、グリセロールなど)、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など)、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など)、芳香族、ヘテロ芳香族および／または脂肪族炭化水素(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、ヘキサデカンなど)、アミド類(DMF、DMAcなど)、ラクタム類(NMP)、スルホキシド類(DMSO)、あるいはスルホン類(ジメチルスルホン、スルホランなど)である。好適な溶融助剤は、室温では固体だが、反応混合物が加熱され反応物を溶かすときに溶融する化合物で、均一な溶融物を得るために用いられる。特に好ましいものは、ビフェニル、m-テルフェニル、トリフェニル、R-またはS-ピナフトールあるいは他の対応するラセミ体、1,2-、1,3-または1,4-ビスフェノキシベンゼン、酸化トリフェニルホスフィン、18-クラウン-6、フェノール、1-ナフトール、ヒドロキノンなどである。ここに挙げた中では

40

50

、ヒドロキノンを用いることが特に好ましい。

【0129】

これらの過程と、必要ならば更に、例えば、再結晶や昇華による精製を行って本発明の化合物を高い純度、好ましくは、99%超の純度（¹H-NMRおよび／またはHPLCによって求められる）で得ることができる。

【0130】

本発明の化合物は、好適な置換基、例えば、比較的長いアルキル基（炭素数約4から20）、特に分枝アルキル基、あるいは、所望の置換基を有する、キシリル、メシチル、分枝テルフェニルあるいはクアテルフェニルなどのアリール基によって可溶性にすることもできる。金属錯体の溶解性を向上させる方法としては、例えば、上記した式（15）から（21）のような縮合した脂肪族基を利用する方法もある。このような化合物は、トルエンやキシレンのような一般的な有機溶媒に常温で十分な濃度で溶解するので、溶液で錯体を取り扱うことができる。これらの溶解性化合物は溶液を、例えば、印刷法などによって取り扱えるほど、特に高い溶解性を有している。

【0131】

液相で本発明の金属錯体を、例えば、スピンコーティングや印刷法で処理するためには、本発明の金属錯体を調合物にする必要である。調合物としては、例えば、溶液、分散液、エマルジョンなどが挙げられる。このために、2種以上の溶媒の混合物を用いることが好ましい場合もある。適切かつ好ましい溶媒としては、例えば、トルエン、アニソール、*o*-、*m*-または*p*-キシレン、メチルベンゾエート、メシチレン、テトラリン、ベラトロール、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-ピロリドン、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、 α -テルピネオール、ベンゾチアゾール、ブチルベンジエート、クメン、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、シクロヘキシルベンゼン、デカリン、ドデシルベンゼン、エチルベンゾエート、インデン、NMP、*p*-シメン、フェネトール、1,4-ジイソプロピルベンゼン、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-メチルビフェニル、3-メチルビフェニル、1-メチルナフタレン、1-エチルナフタレン、エチルオクタノエート、ジエチルセバケート、オクチルオクタノエート、ヘプチルベンゼン、イソ吉草酸メチル、ヘキサン酸シクロヘキシル、および、これらの溶媒の混合物などが挙げられる。

【0132】

従って、本発明は、少なくとも一つの本発明の化合物と少なくとも一つの更なる化合物とを含んでなる調合物を提供するものでもある。この更なる化合物は、例えば、溶媒、特に上記の溶媒の一つあるいはそれらの混合物でもよい。また、更なる化合物は、電子デバイスで用いられる有機または無機化合物、例えば、マトリックス材料でもよい。この更なる化合物は高分子でもよい。

【0133】

上記の本発明の金属錯体、あるいは、詳しく上述した好ましい態様は、電子デバイス内の能動素子あるいは酸素増感剤として用いることができる。従って、本発明は、本発明の化合物の電子デバイスでの利用あるいは酸素増感剤としての利用を提供するものでもある。さらにまた、本発明は、少なくとも一つの本発明の化合物を含んでなる電子デバイスを提供するものでもある。

【0134】

電子デバイスとは、陽極、陰極、および、少なくとも一つの層を有し、その層が少なくとも一つの有機もしくは有機金属化合物を含んでなるデバイスすべてを意味するものと解せられる。従って、本発明の電子デバイスは、陽極、陰極、および、少なくとも一つの本発明の金属錯体を含んでなる少なくとも一つの層を有している。電子デバイスは、少なくとも一つの層内に少なくとも一つの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（OLED、PLED）、有機集積回路（O-IC）、有機電界効果トランジスタ（O-FET）、有機薄膜トランジスタ（O-TFT）、有機発光トランジスタ（O-LET）、有機太陽電池（O-SC）（純粋な有機太陽電池のみならず、色素増感太陽電池も意味するものと解せられる）、有機光学検知器、有機受光器、有機電界クエンチデバイス（O-FQD）、発光電気化学セル（LEC）、酸素センサー、および、有機レーザーダイオード（O-レーザー）からなる群より選ばれることが好ましい。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。能動素子は、一般に、陽極と陰極の間に配置される有機もしくは無機材料、例えば、電荷注入、電荷輸送あるいは電荷ブロック材料であるが、特には、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内で発光材料として用いると、特に優れた性能を発揮する。従って、本発明の好ましい態様は、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生成や光触媒にも利用することができる。

10

【0135】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、陰極、陽極、および、少なくとも一つの発光層を含んでなっている。これらの層とは別に、さらなる層、例えば、それぞれの場合で、一つまたは複数の正孔注入層、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、電荷生成層、および／または、有機もしくは無機p/n接合などを有していてもよい。また、一つまたは複数の正孔輸送層を、例えば、 MoO_3 や WO_3 などの金属酸化物、あるいは、（ペル）フルオロ電子不足芳香族系によってpドーピングすること、および／または、一つまたは複数の電子輸送層をnドーピングすることも可能である。また、同様に、励起子ブロック機能、および／または、エレクトロルミネッセンス素子内の電荷均衡を制御する機能を有する中間層を二つの発光層の間に配置することも可能である。しかしながら、これらの層のいずれも必ず存在しなくてはならないという訳ではないことは、指摘しておくべきである。

20

30

【0136】

この場合、有機エレクトロルミネッセンス素子には、一層もしくは複数の発光層を設けることができる。複数の発光層を有する場合、380nmから750nmの間に複数の発光極大を持ち、全体として白色発光になることが好ましい。すなわち、発光層に蛍光もしくは燐光を発する様々な発光化合物を用いることが好ましい。青色、緑色、オレンジまたは赤色発光する三層からなる三層系もしくは三層より多い多層系が特に好ましい。蛍光を発する一つまたは複数の層と燐光を発する一つまたは複数の層からなるハイブリッド系でもよい。また、タンデムOLEDも好ましい。白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子は、照明用途のほか、カラーフィルターと組み合わせてフルカラーディスプレイにも用いることができる。

40

【0137】

本発明の好ましい態様においては、有機エレクトロルミネッセンス素子は一つまたは複数の発光層内に発光化合物として本発明の金属錯体を含有している。

【0138】

本発明の金属錯体を発光層内の発光化合物として使用する場合、一つまたは複数のマトリックス材料と組み合わせて用いることが好ましい。本発明の金属錯体とマトリックス材料との混合物は、エミッターとマトリックス材料の混合物全体に対して、重量比で0.1%から99%の間、好ましくは重量比で1%から90%の間、さらに好ましくは重量比で3%から40%の間、特に好ましくは重量比で5%から25%の間で、本発明の金属錯体を含むようにする。従って、この混合物は、エミッターとマトリックス材料の混合物全体に

50

対して、重量比で99.9%から1%の間、好ましくは重量比で99%から10%の間、さらに好ましくは重量比で97%から60%の間、特に好ましくは重量比で95%から75%の間で、マトリックス材料を含むことになる。

【0139】

マトリックス材料としては、従来技術でこの目的で知られている、いかなる材料も一般に使用できる。マトリックス材料の三重項準位はエミッターの三重項準位よりも高いことが好ましい。

【0140】

本発明の化合物に好適なマトリックス材料は、例えば、WO2004/013080、WO2004/093207、WO2006/005627またはWO2010/006680による、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；トリアリールアミン類、カルバゾール誘導体、例えば、CBP（N，N-ビスカルバゾイルピフェニル）、m-CBP、あるいは、WO2005/039246、US2005/0069729、JP2004/2888381、EP1205527、WO2008/086851またはUS2009/0134784に開示されているカルバゾール誘導体；例えば、WO2007/063754またはWO2008/056746によるインドロカルバゾール誘導体；例えば、WO2010/136109またはWO2011/000455によるインデノカルバゾール誘導体；例えば、EP1617710、EP1617711、EP1731584、JP2005/347160によるアザカルバゾール類；例えば、WO2007/137725によるバイポーラマトリックス材料；例えば、WO2005/111172によるシラン類；例えば、WO2006/117052によるアザボロール類またはボロン酸エステル類；例えば、WO2010/054729によるジアザシロール誘導体；例えば、WO2010/054730によるジアザホスホール誘導体；例えば、WO2010/015306、WO2007/063754またはWO2008/056746によるトリアジン誘導体；例えば、EP652273またはWO2009/062578による亜鉛錯体；例えば、WO2009/148015、WO2015/169412または未公開出願EP16158460.2またはEP16159829.7によるジベンゾフラン誘導体；あるいは、例えば、US2009/0136779、WO2010/050778、WO2011/042107またはWO2011/088877による架橋カルバゾール誘導体などである。

【0141】

複数の異なるマトリックス材料、特に、少なくとも一つの電子伝導性材料と少なくとも一つの正孔伝導性材料を混合物として用いることが好ましい場合もある。本発明の金属錯体用の混合マトリックスとして好ましい組み合わせは、例えば、芳香族ケトン、トリアジン誘導体またはホスフィンオキシド誘導体とトリアリールアミン誘導体またはカルバゾール誘導体との使用である。同様に、例えば、WO2010/108579に記載されている、電荷輸送マトリックス材料と、電荷輸送とは特に関係しない電氣的に不活性なマトリックス材料との混合物も好ましい。さらに、例えば、WO2014/094964に記載されている、二つの電子輸送マトリックス材料、例えば、トリアジン誘導体とラクタム誘導体を用いることも同様に好ましい。

【0142】

本発明の化合物用のマトリックス材料として好適な化合物の例を以下に示す。

電子輸送マトリックス材料として用いることできるトリアジン類とピリミジン類の例は以下の化合物である。

【0143】

10

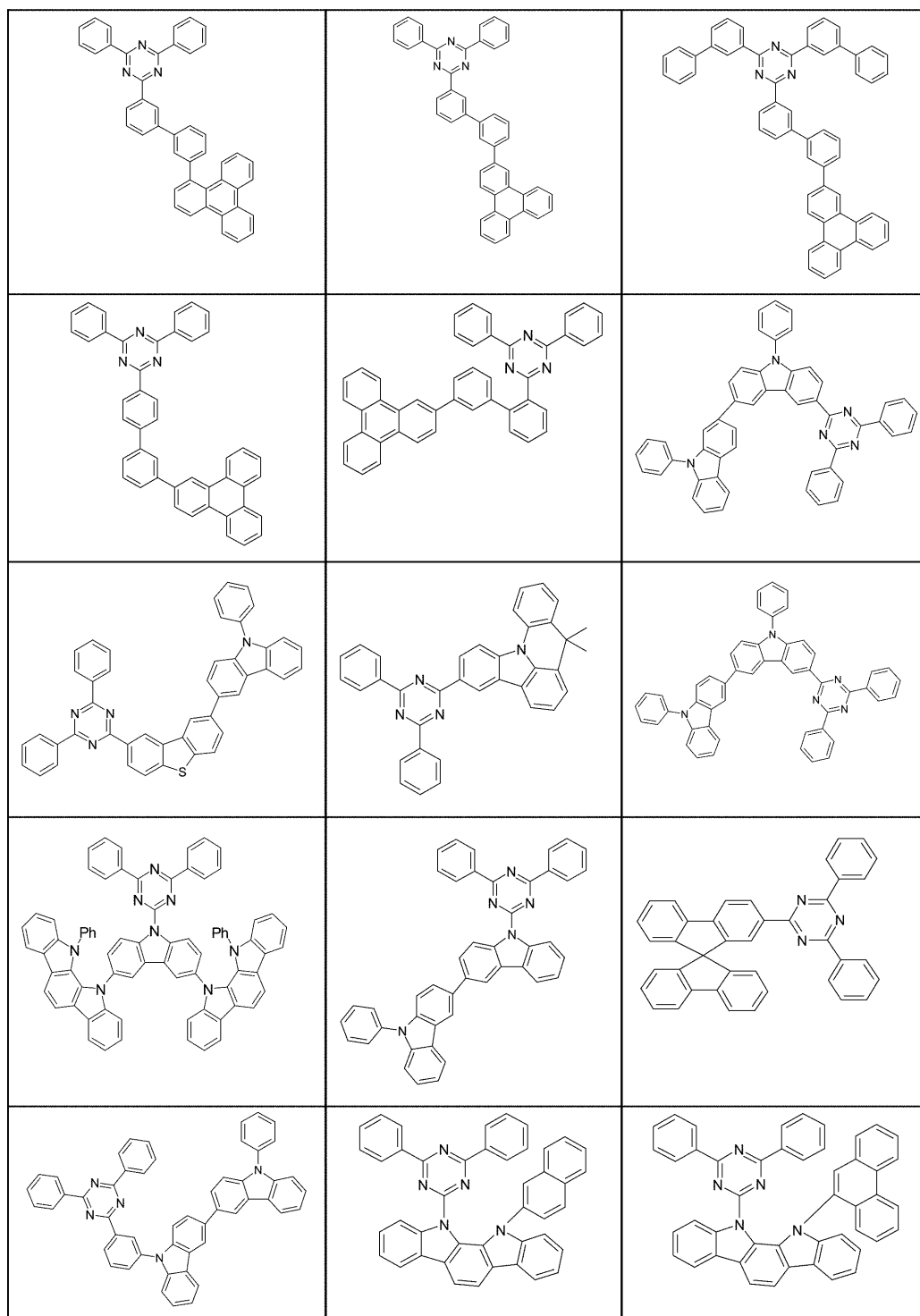
20

30

40

50

【化 5 2 - 1】



10

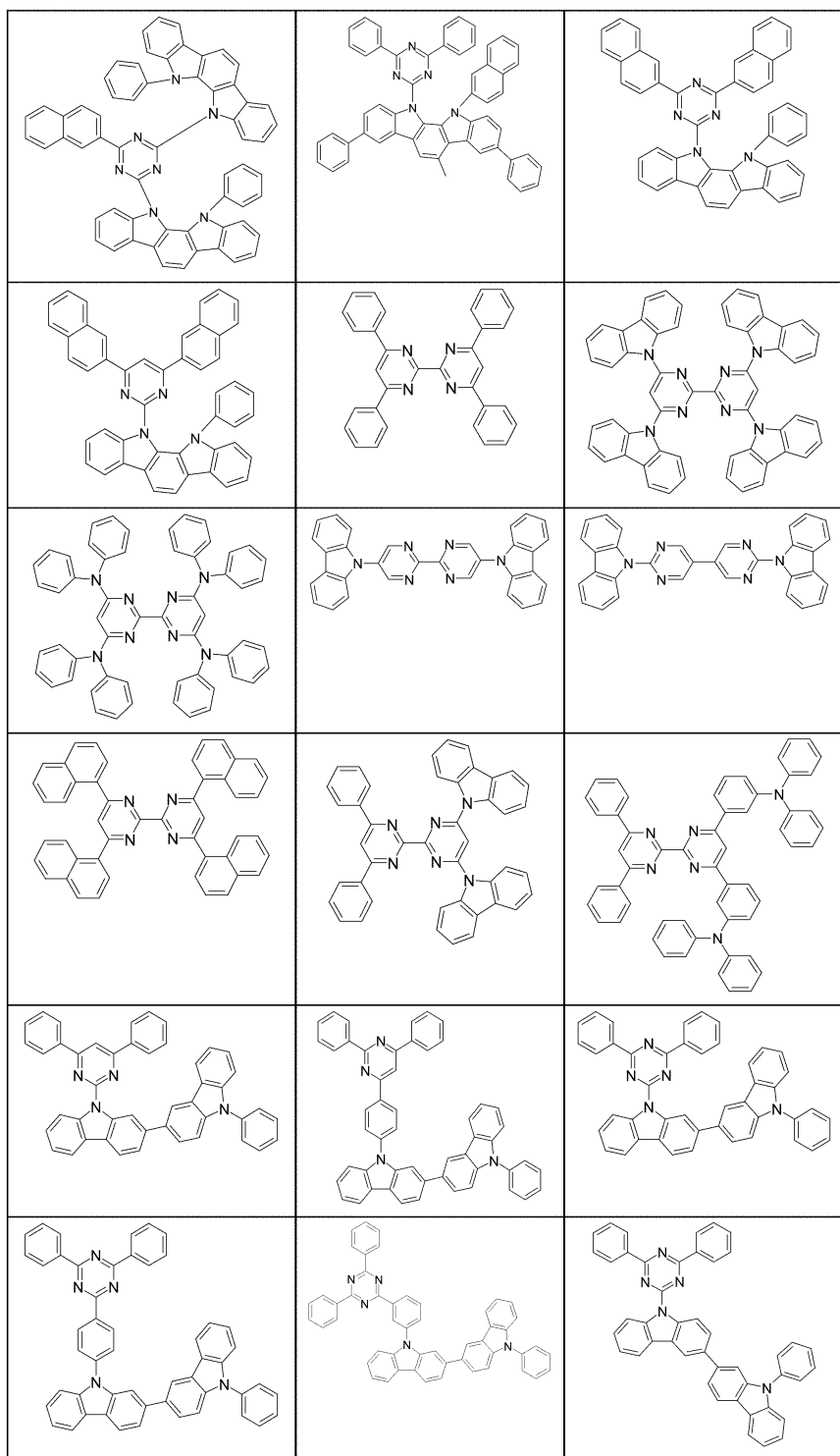
20

30

40

50

【化 5 2 - 2】



10

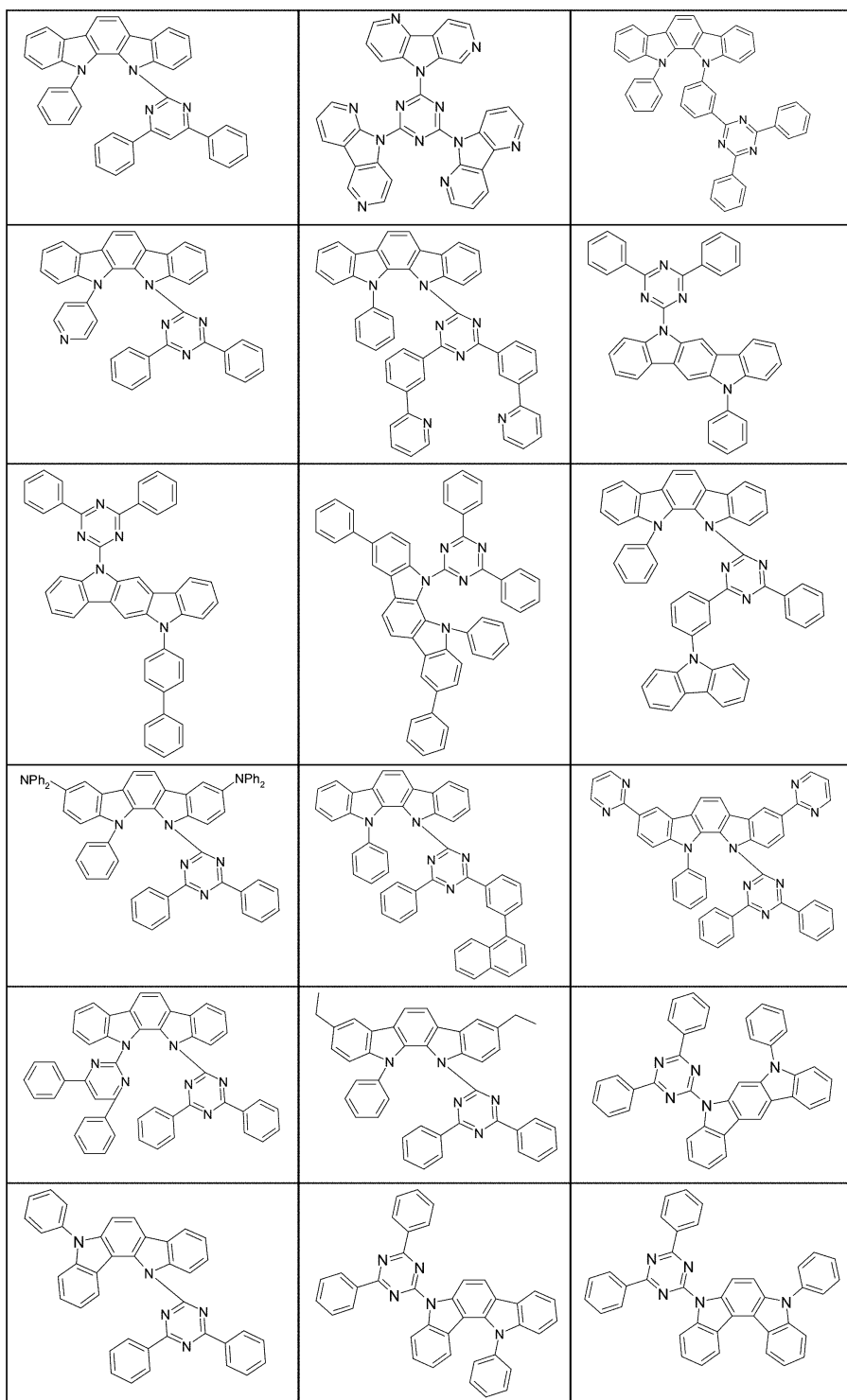
20

30

40

50

【化 5 2 - 3】



10

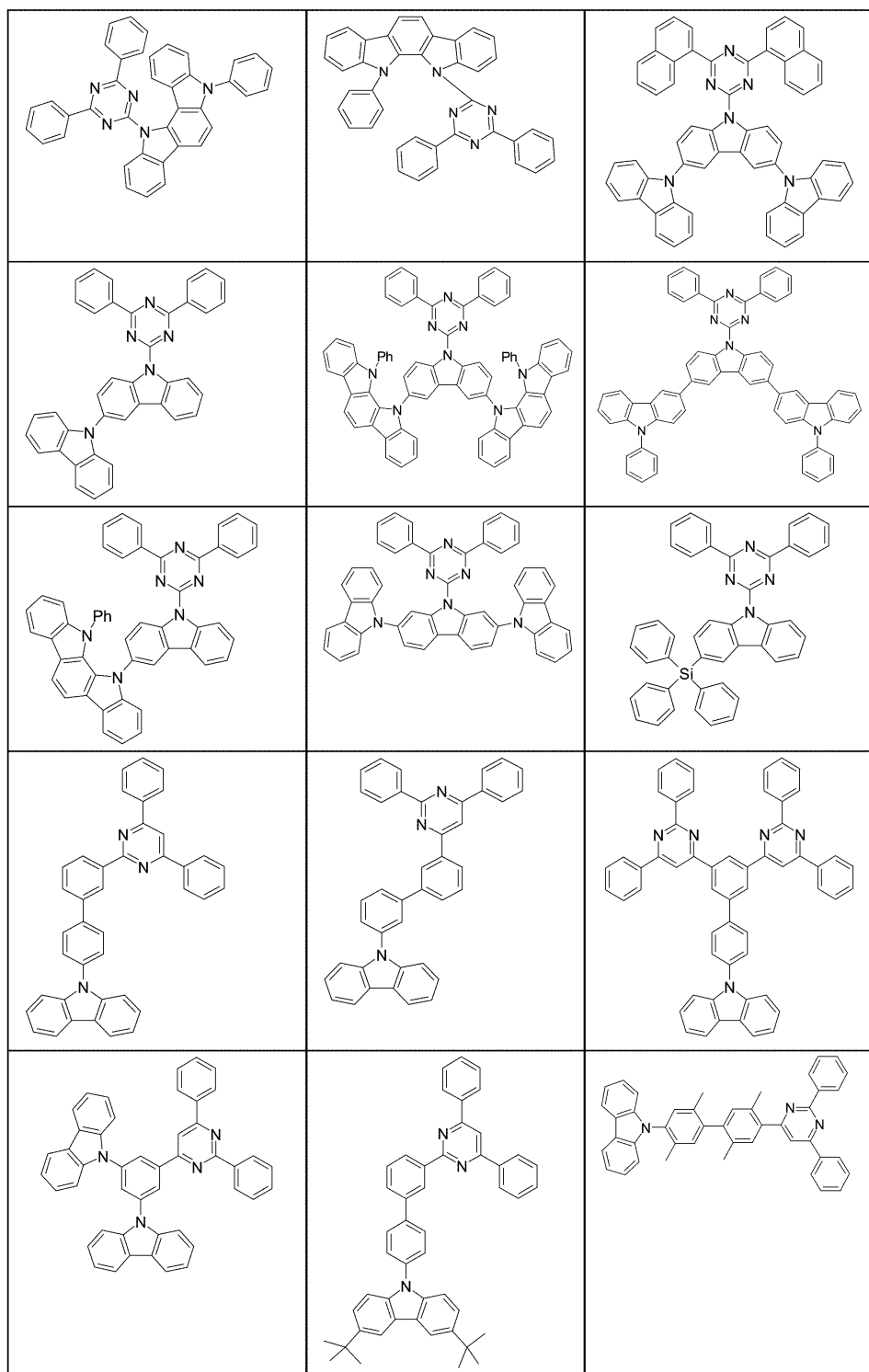
20

30

40

50

【化 5 2 - 4】



10

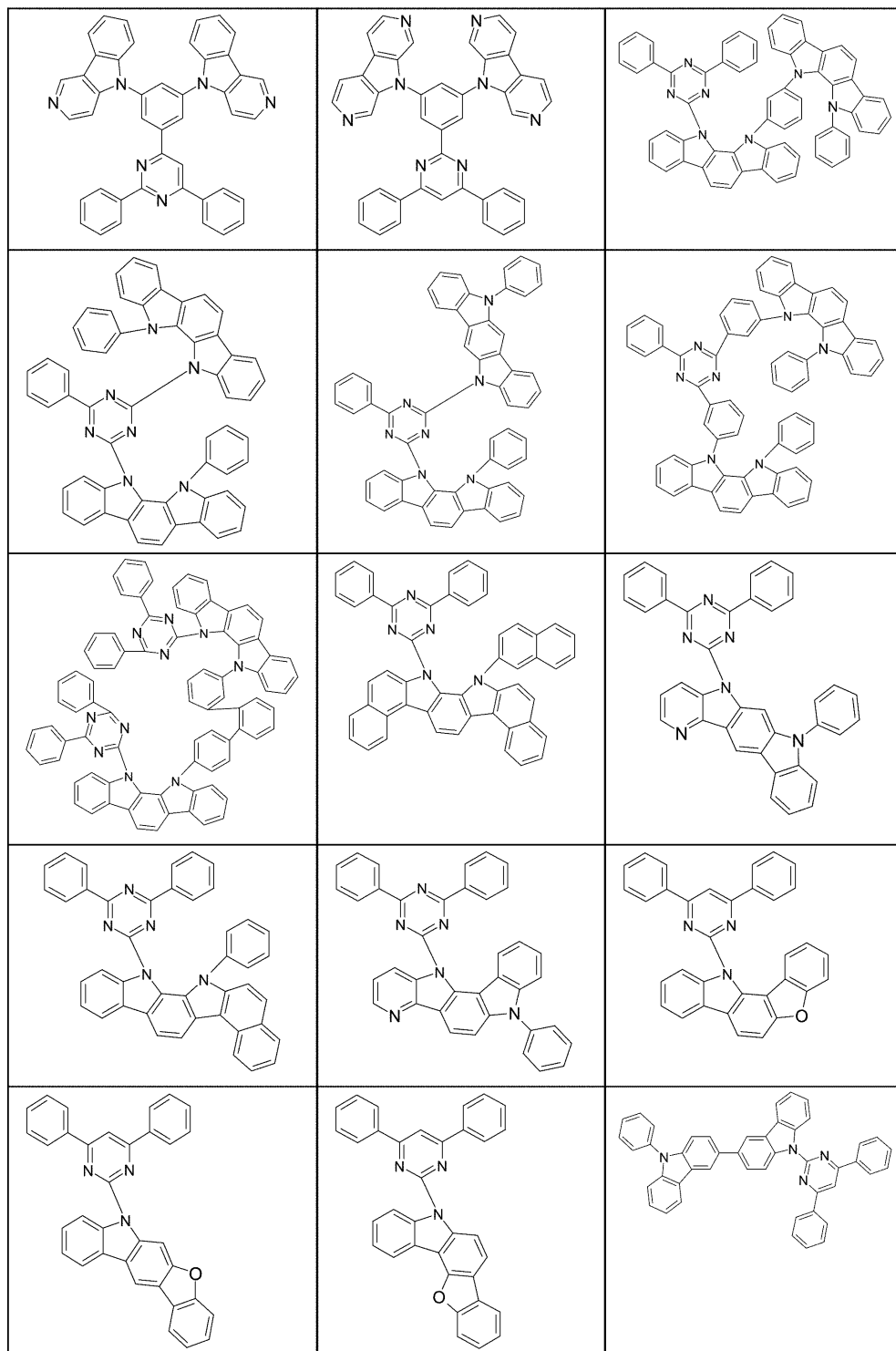
20

30

40

50

【化 5 2 - 5】



10

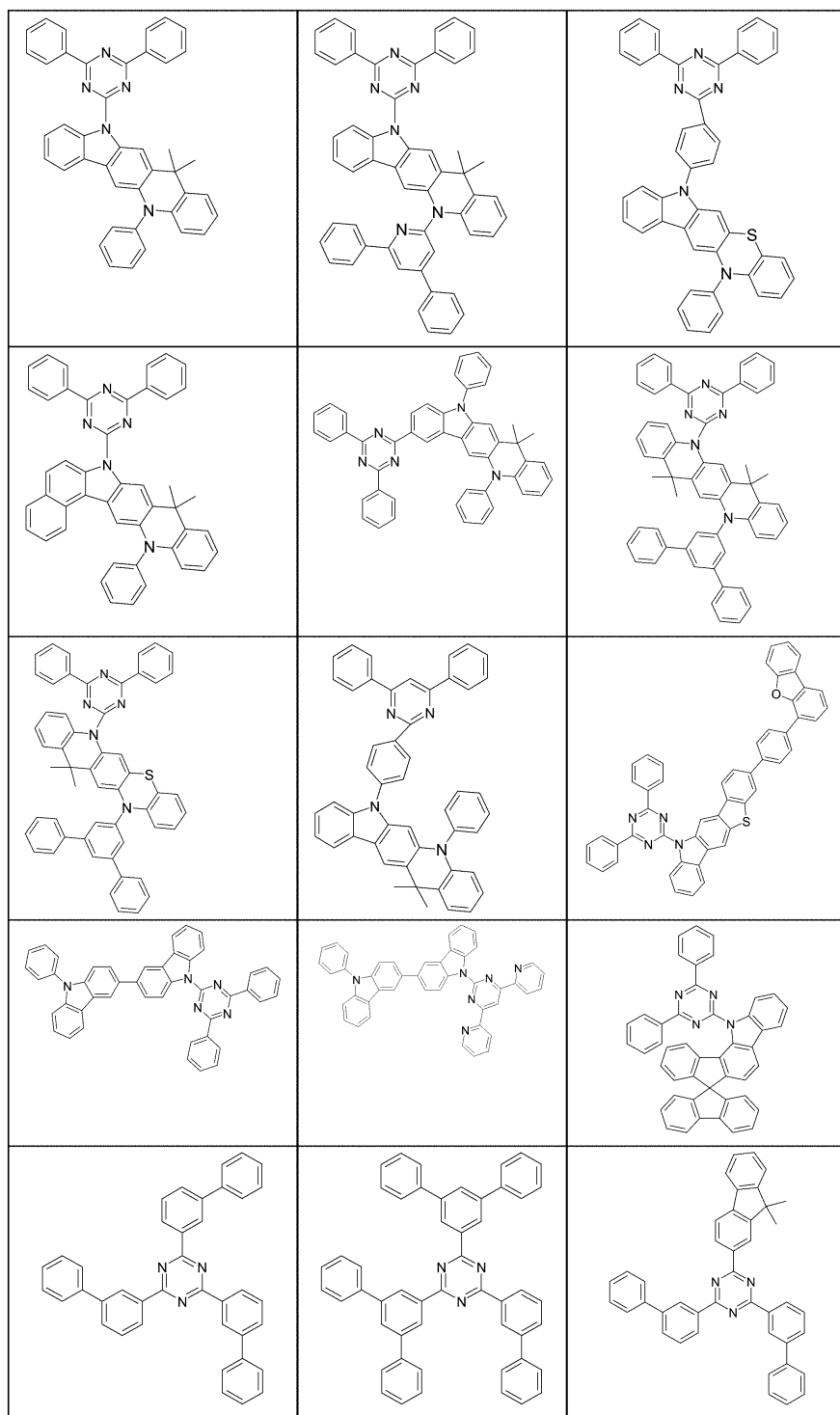
20

30

40

50

【化 5 2 - 6】



10

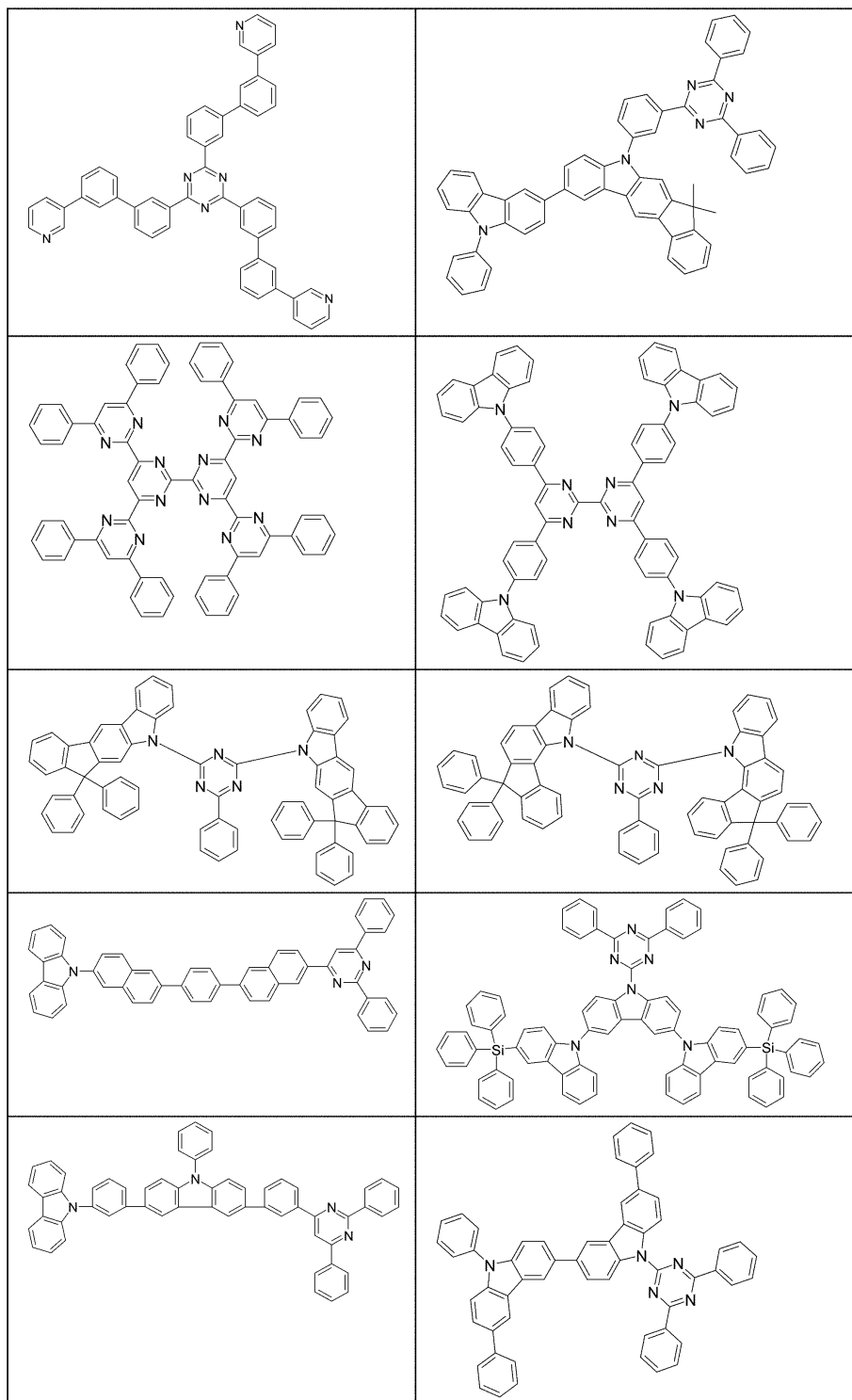
20

30

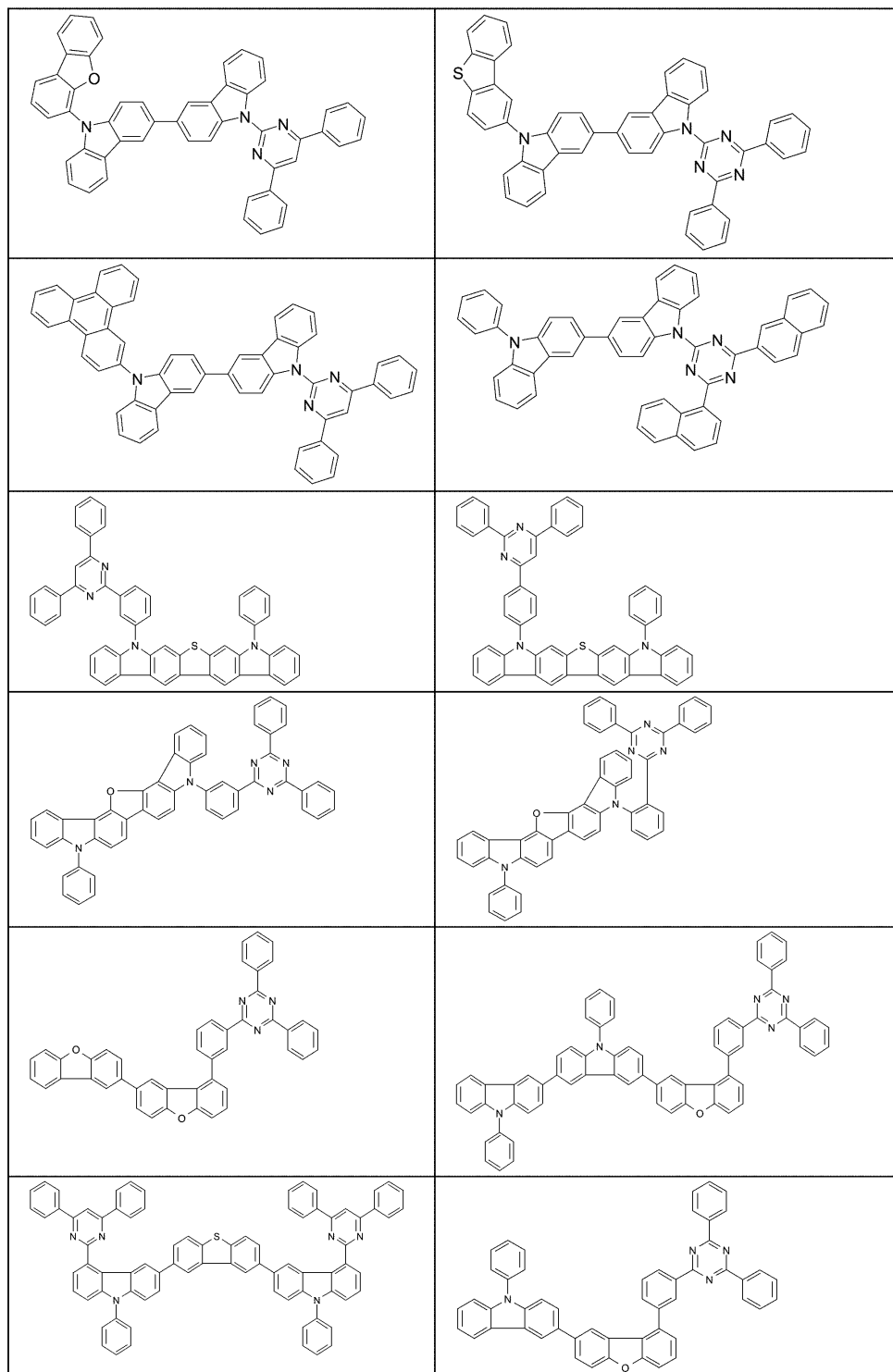
40

50

【化 5 2 - 7】



【化 5 2 - 8】



10

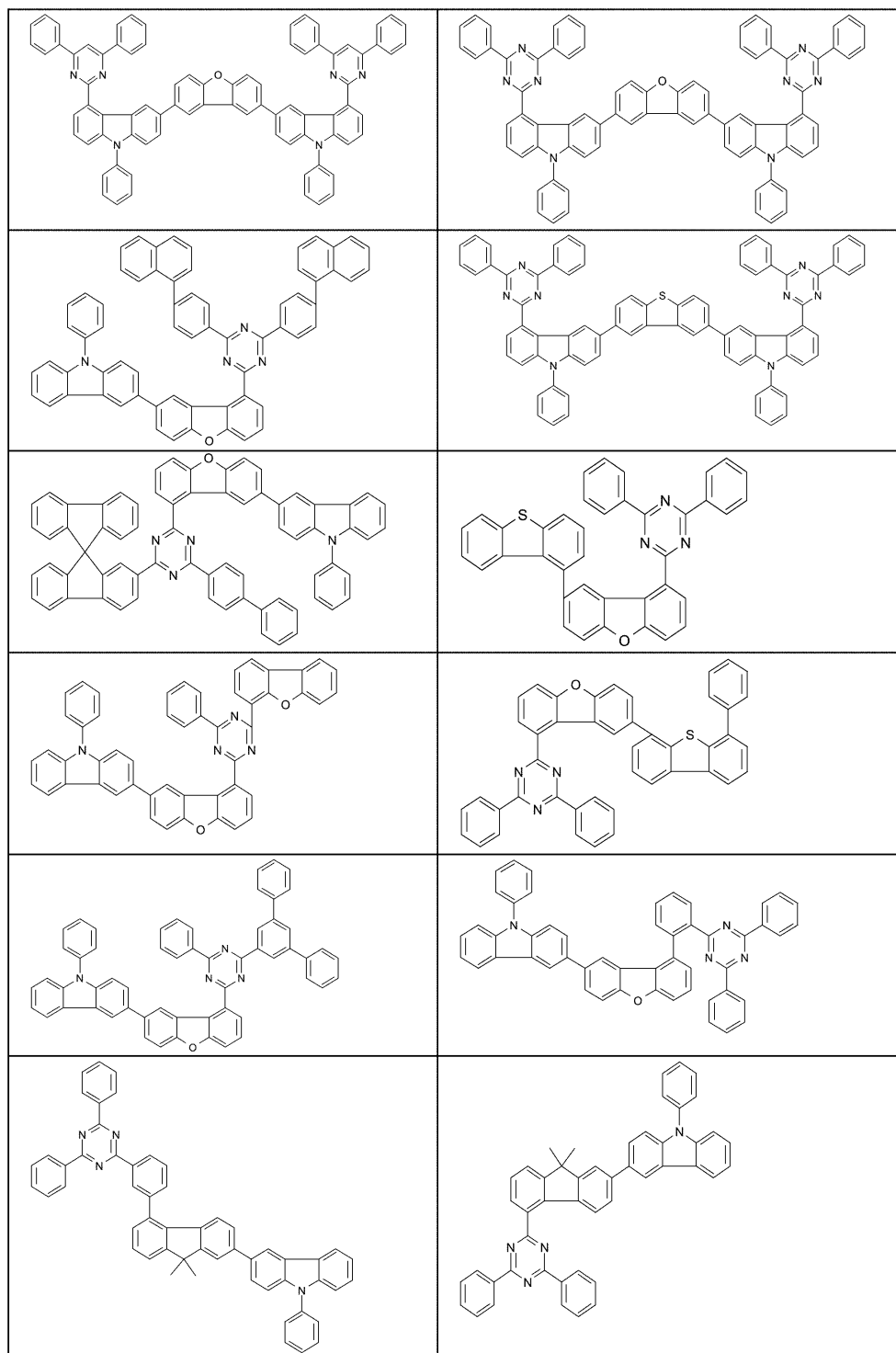
20

30

40

50

【化 5 2 - 9】



10

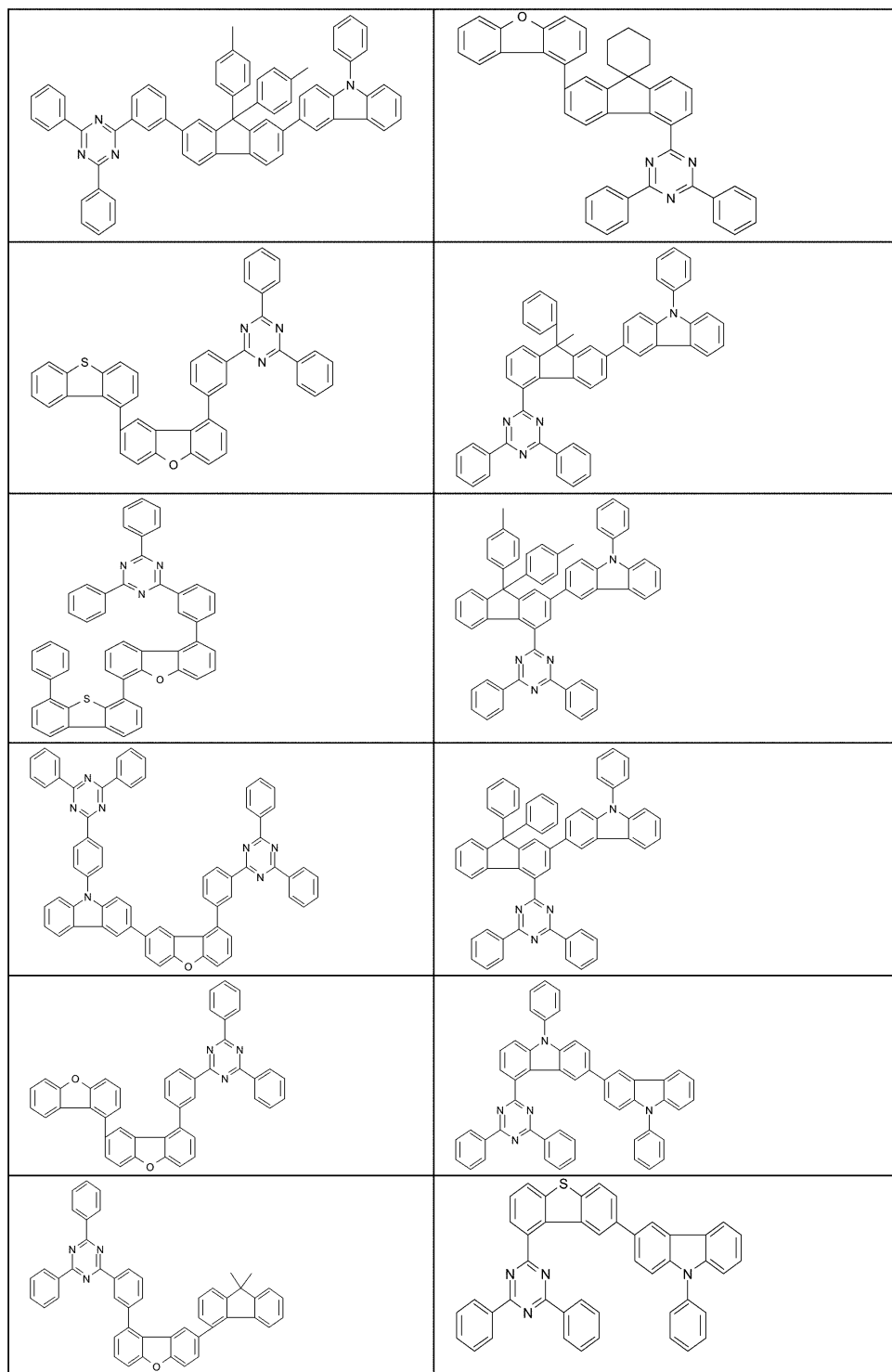
20

30

40

50

【化 5 2 - 1 0】



10

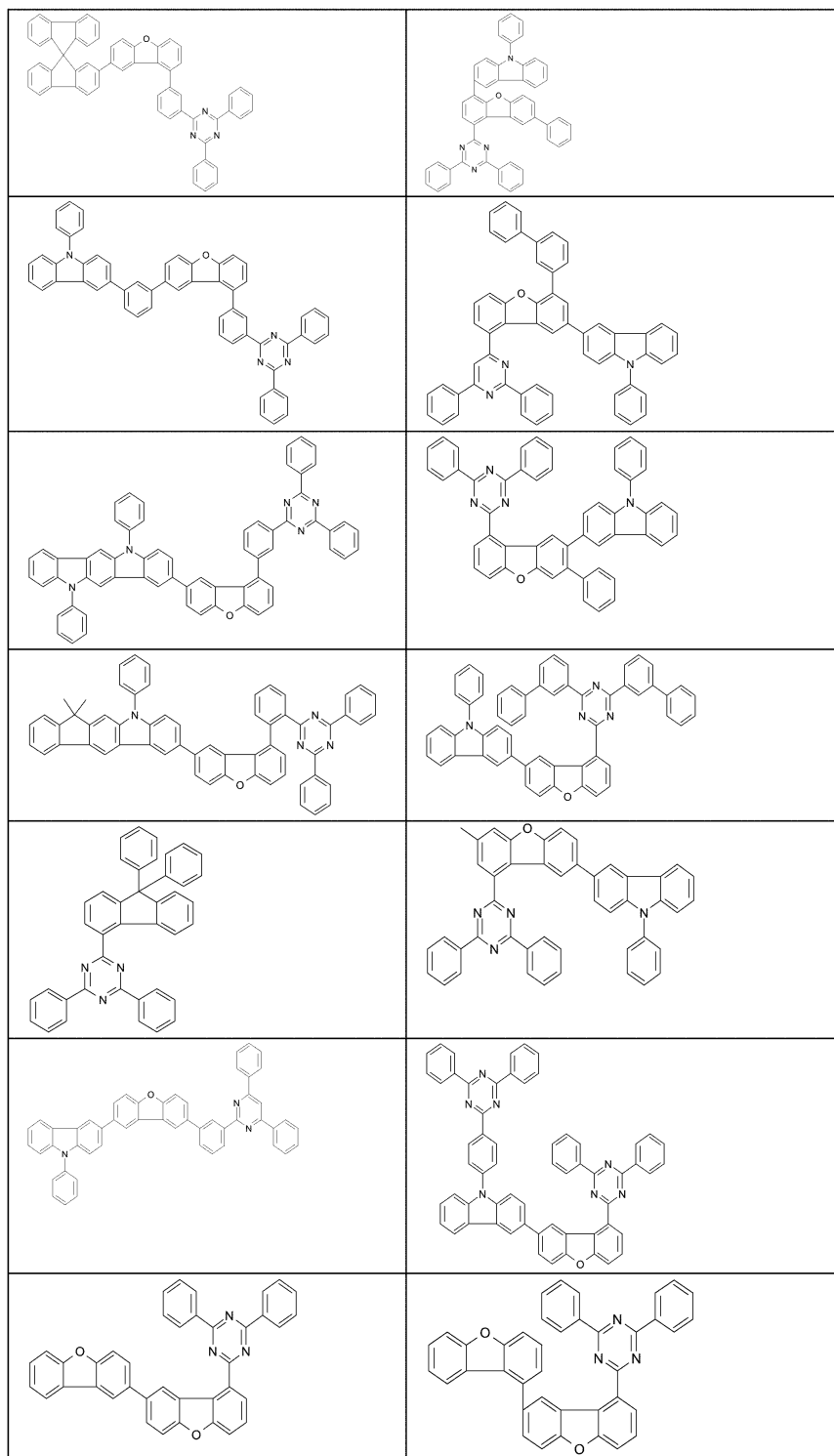
20

30

40

50

【化 5 2 - 1 1】



10

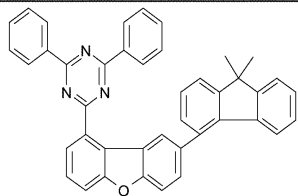
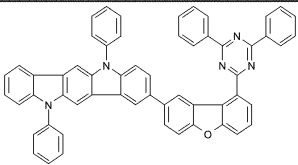
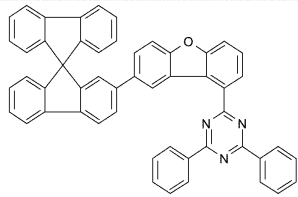
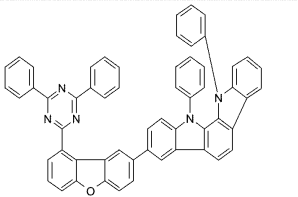
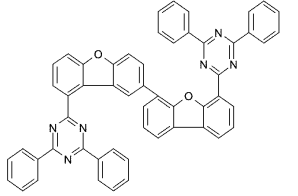
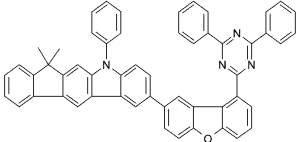
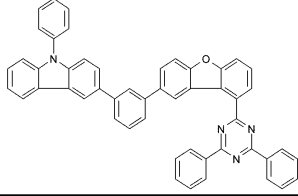
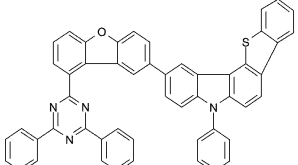
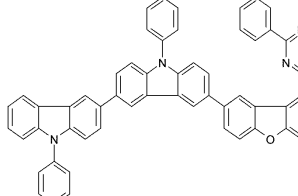
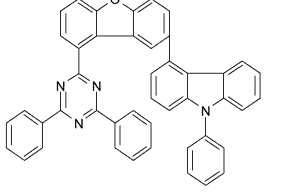
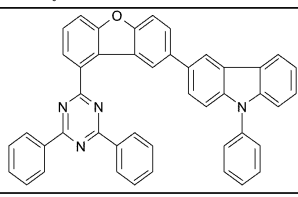
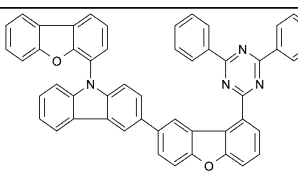
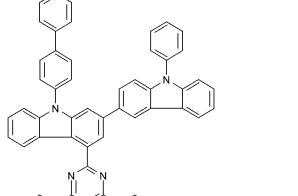
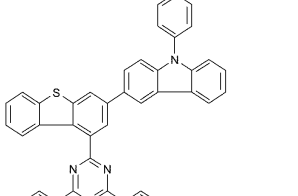
20

30

40

50

【化 5 2 - 1 2】

10

20

30

40

50

【化 5 2 - 1 3】

10

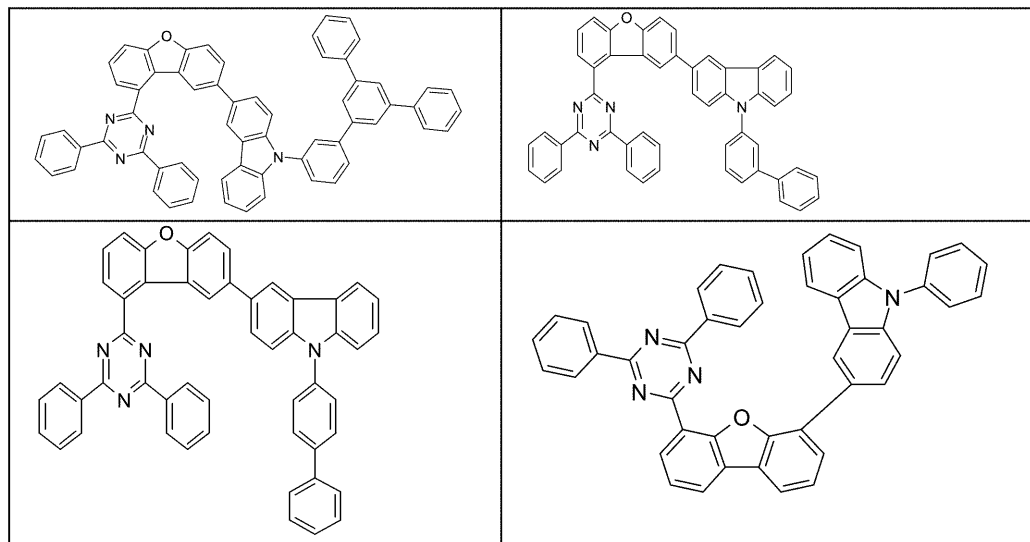
20

30

40

50

【化 5 2 - 1 4】



10

【 0 1 4 4】

電子輸送マトリックス材料として用いることできるラクタム類の例は以下の化合物である。

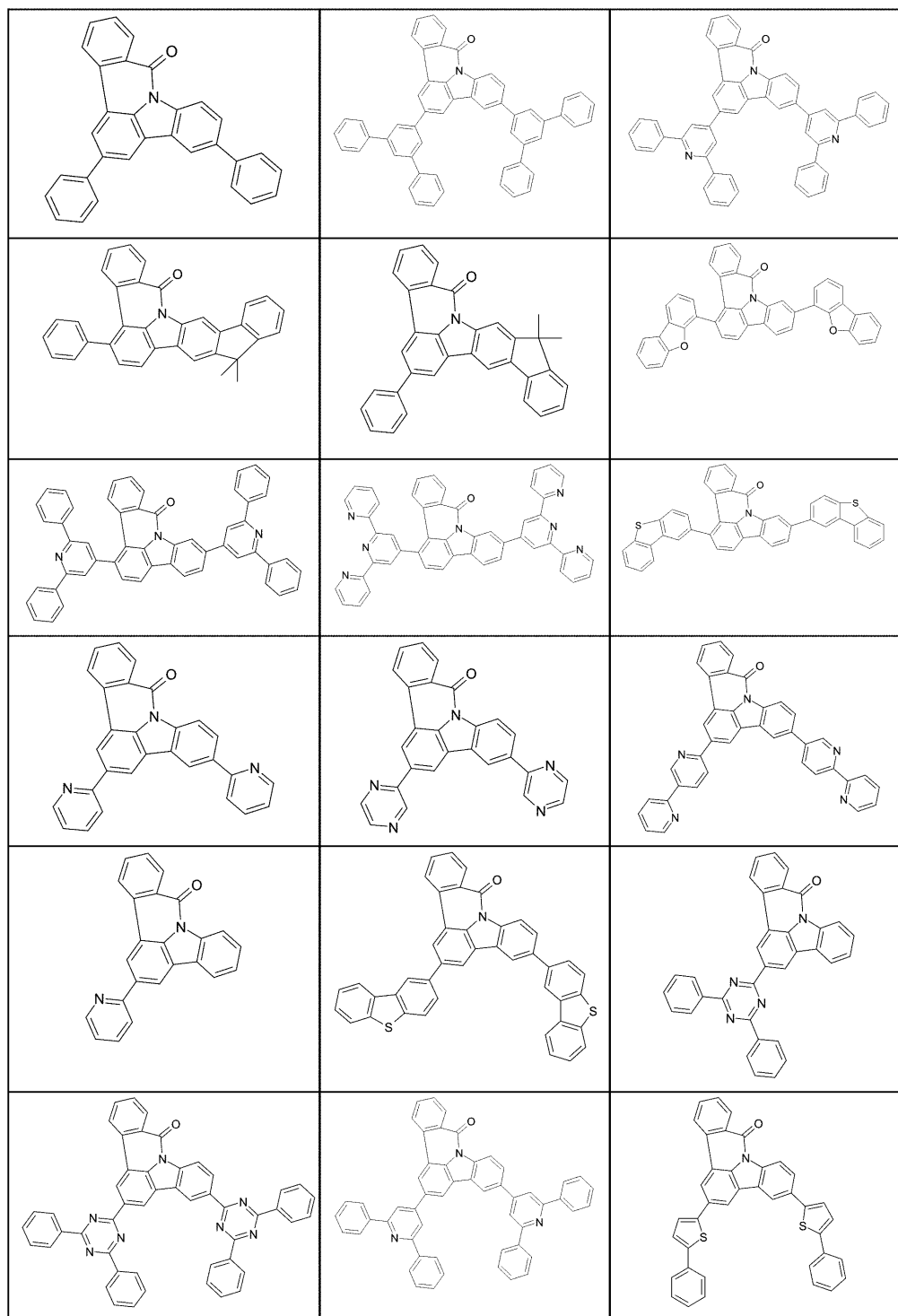
20

30

40

50

【化 5 3 - 1】



10

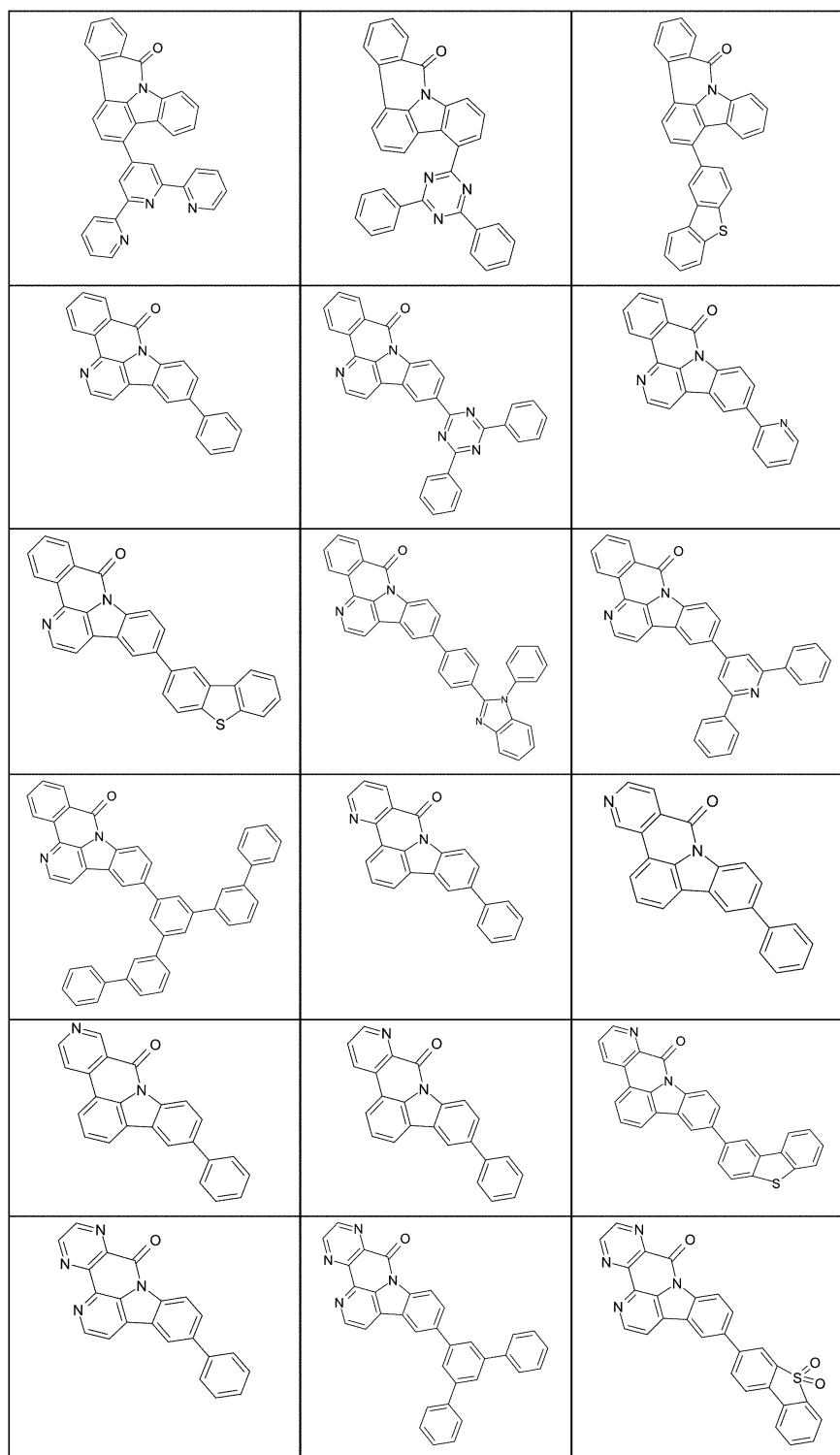
20

30

40

50

【化 5 3 - 2】



10

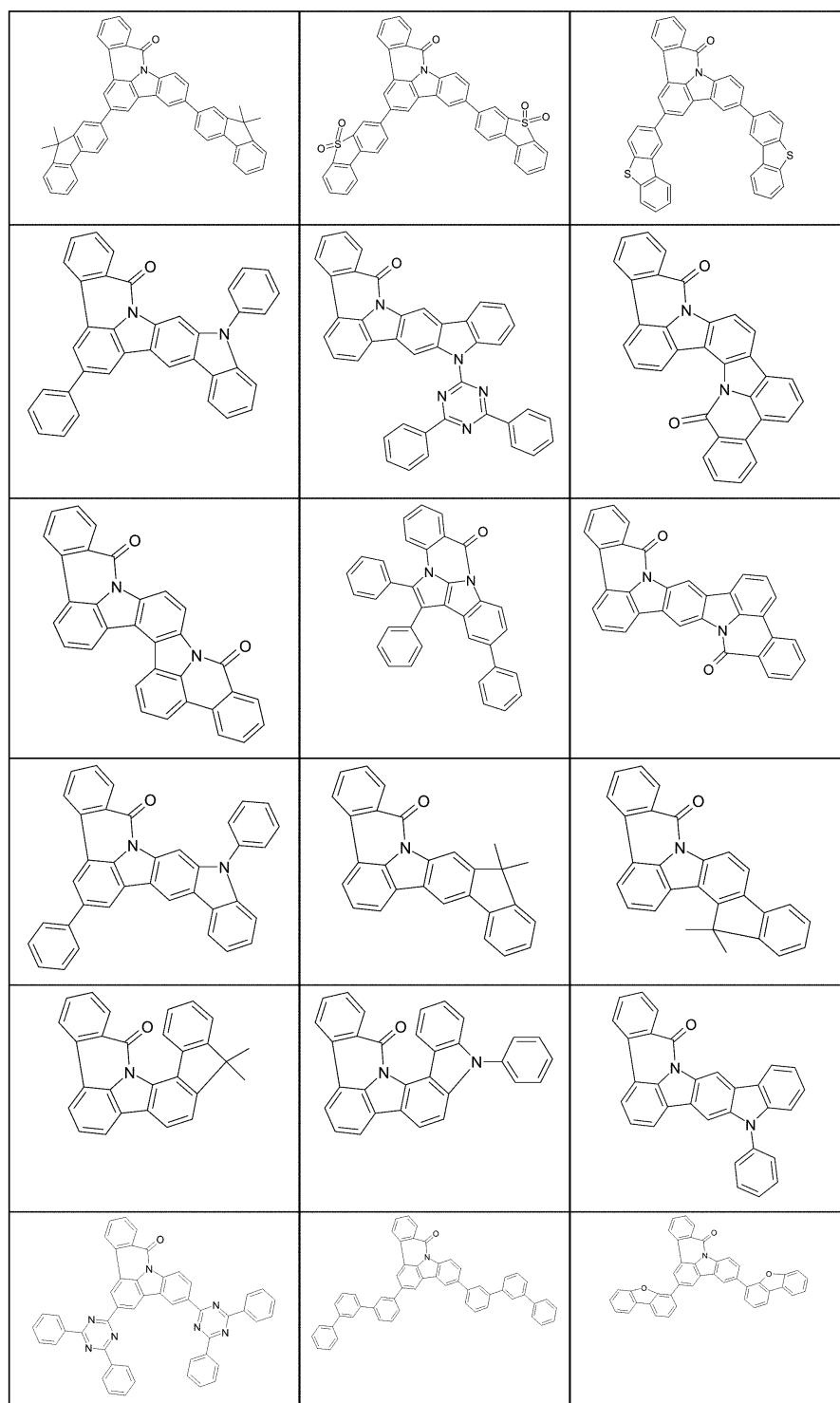
20

30

40

50

【化 5 3 - 3】



10

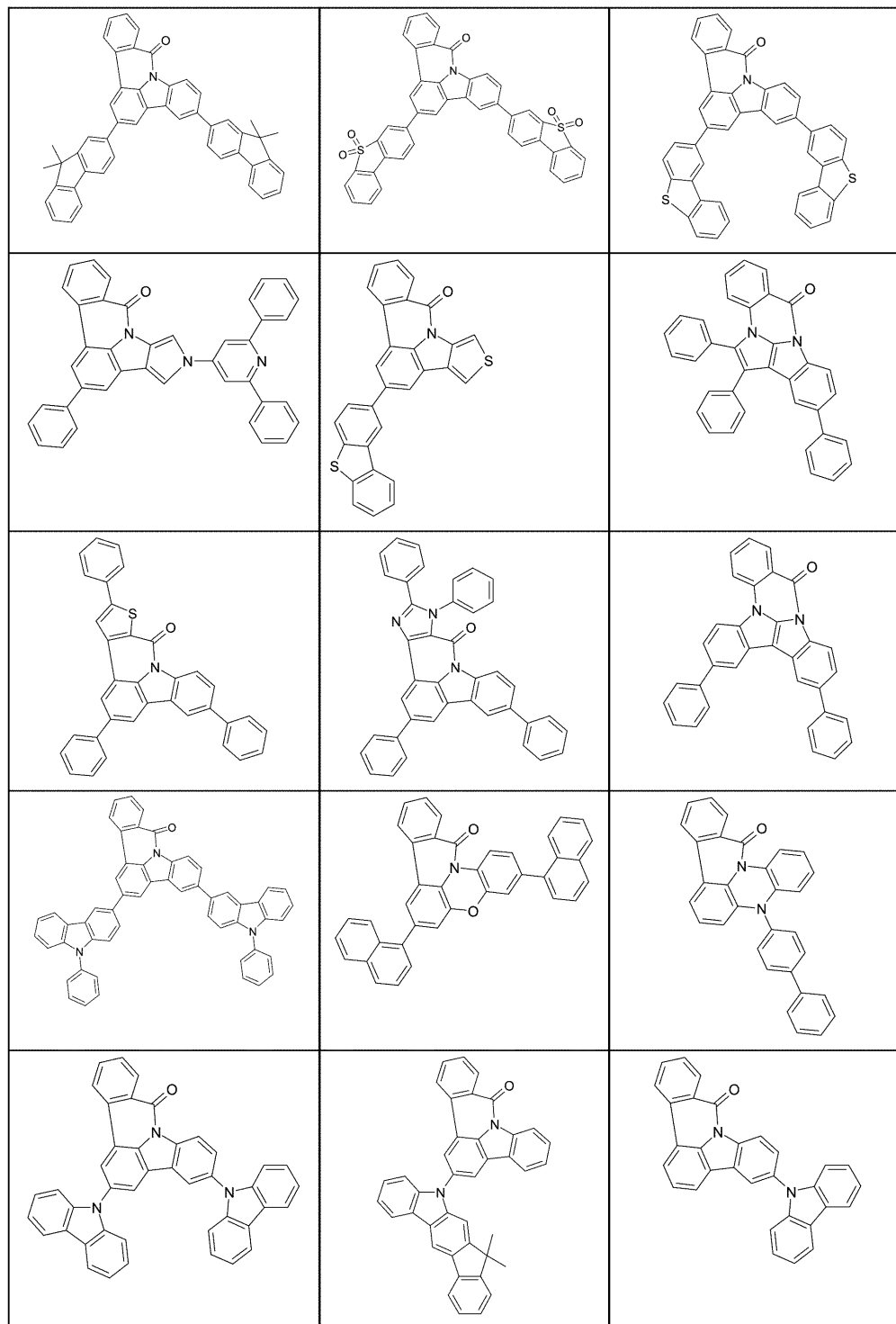
20

30

40

50

【化 5 3 - 4】



10

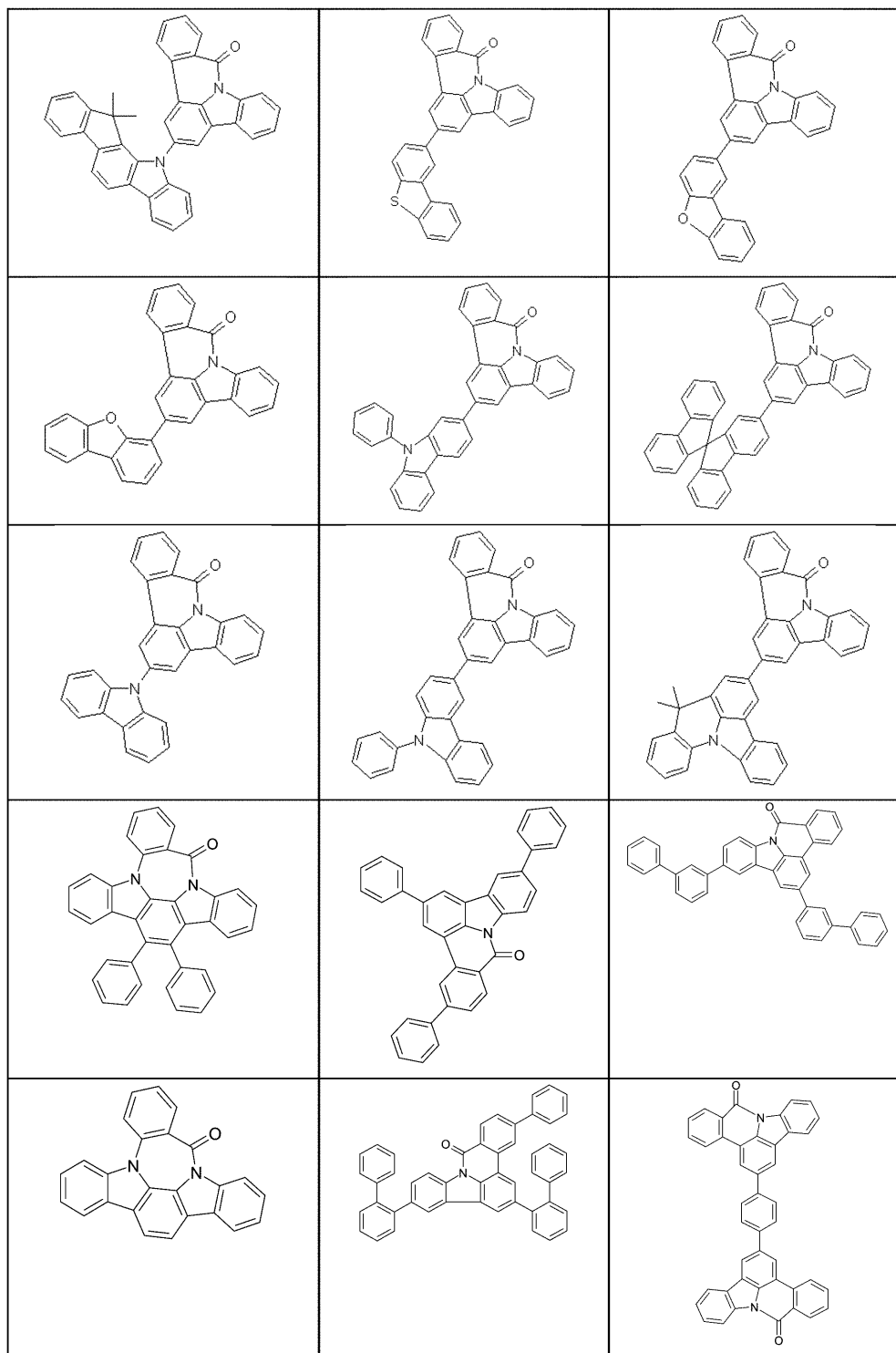
20

30

40

50

【化 5 3 - 5】



10

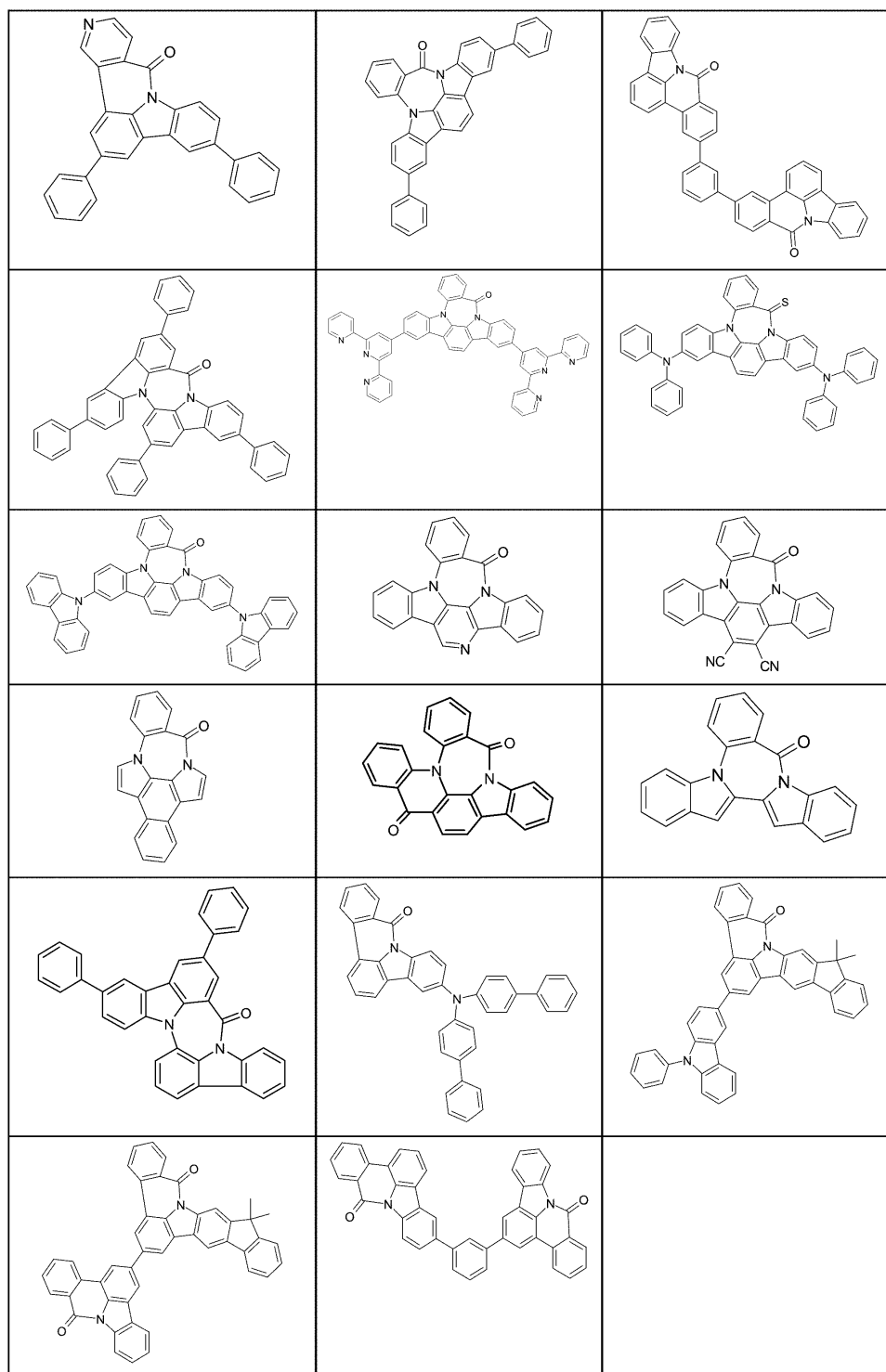
20

30

40

50

【化 5 3 - 6】



10

20

30

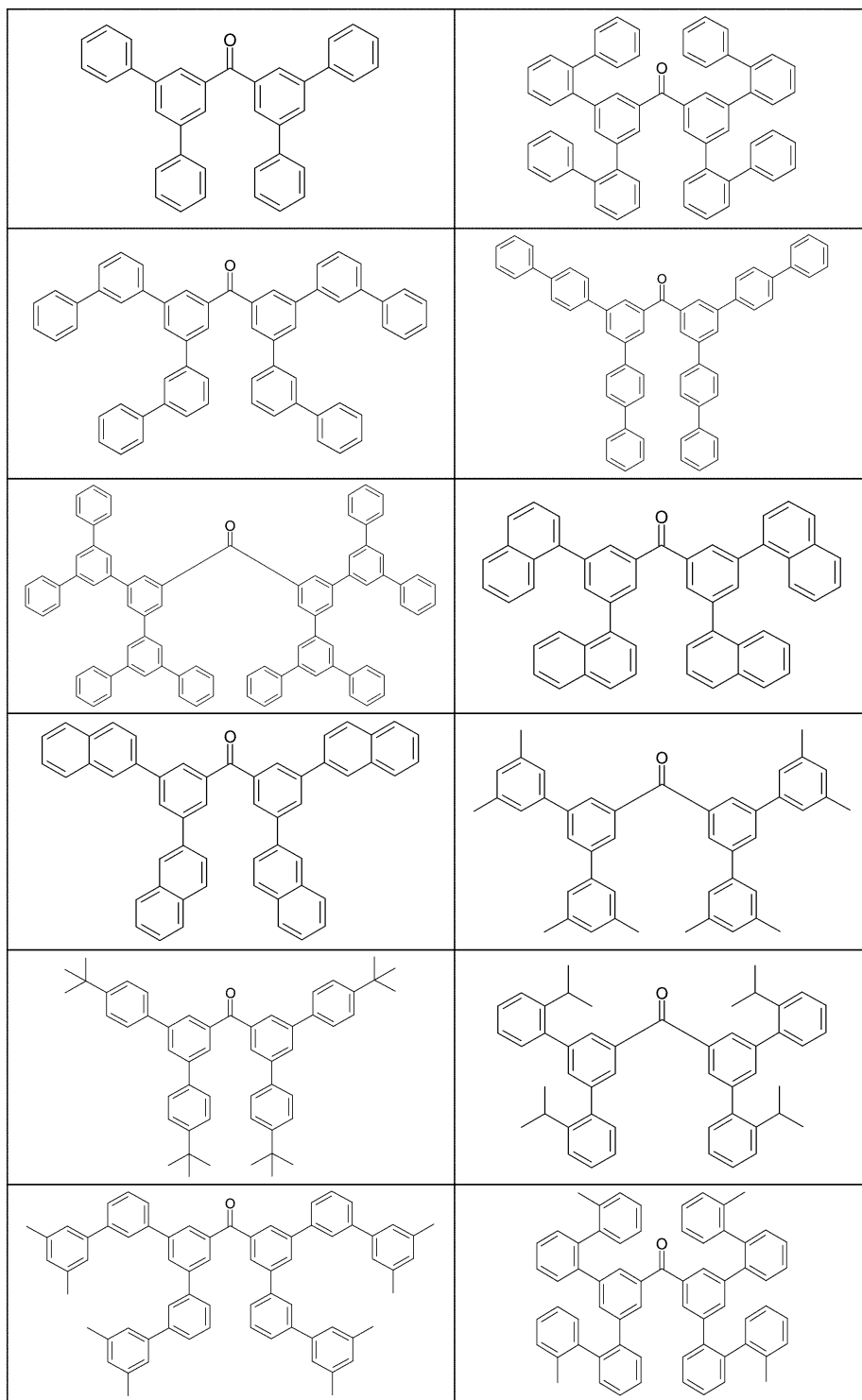
40

【 0 1 4 5】

電子輸送マトリックス材料として用いることできるケトン類の例は以下の化合物である。

50

【化 5 4 - 1】



10

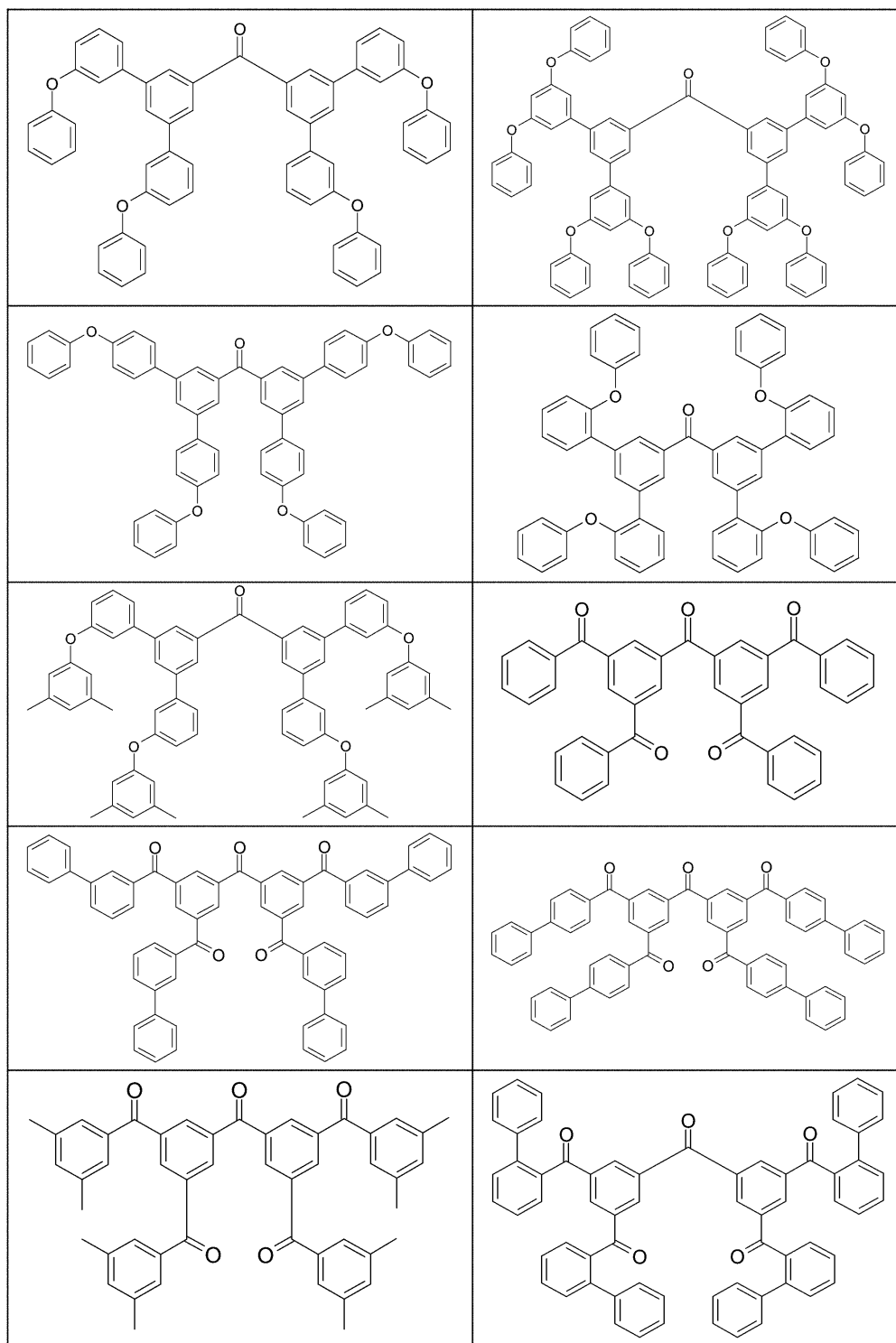
20

30

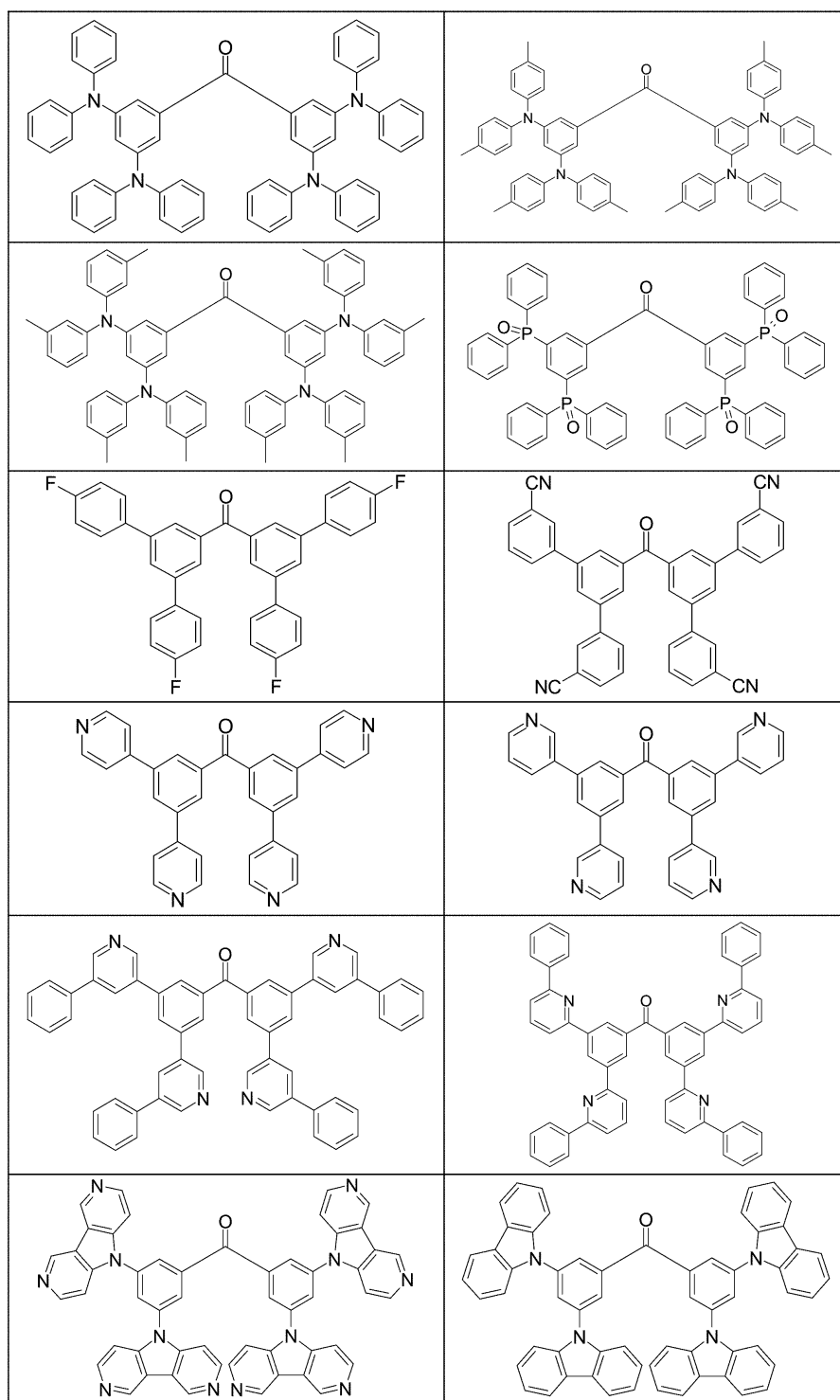
40

50

【化 5 4 - 2】



【化 5 4 - 3】



10

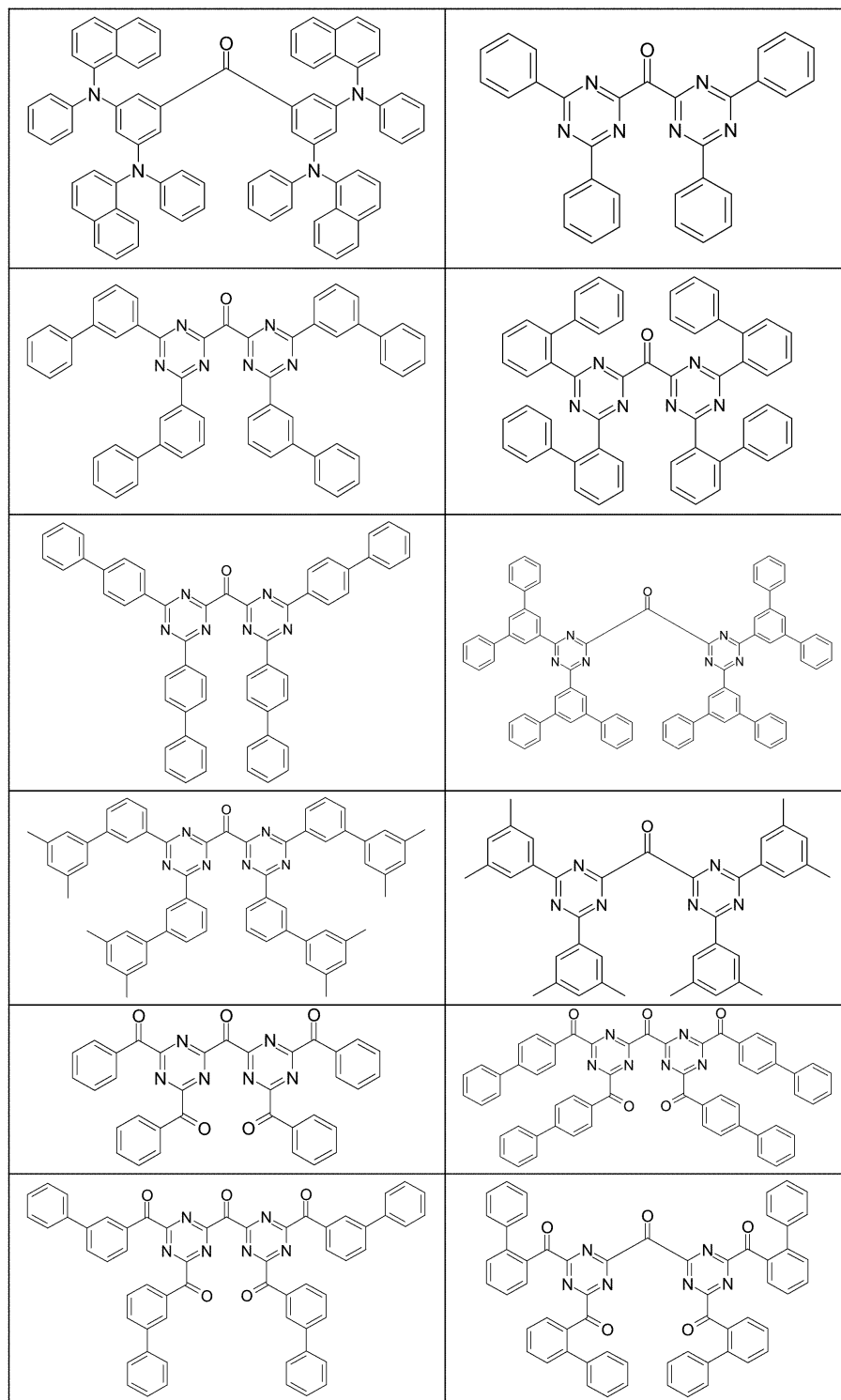
20

30

40

50

【化 5 4 - 4】



10

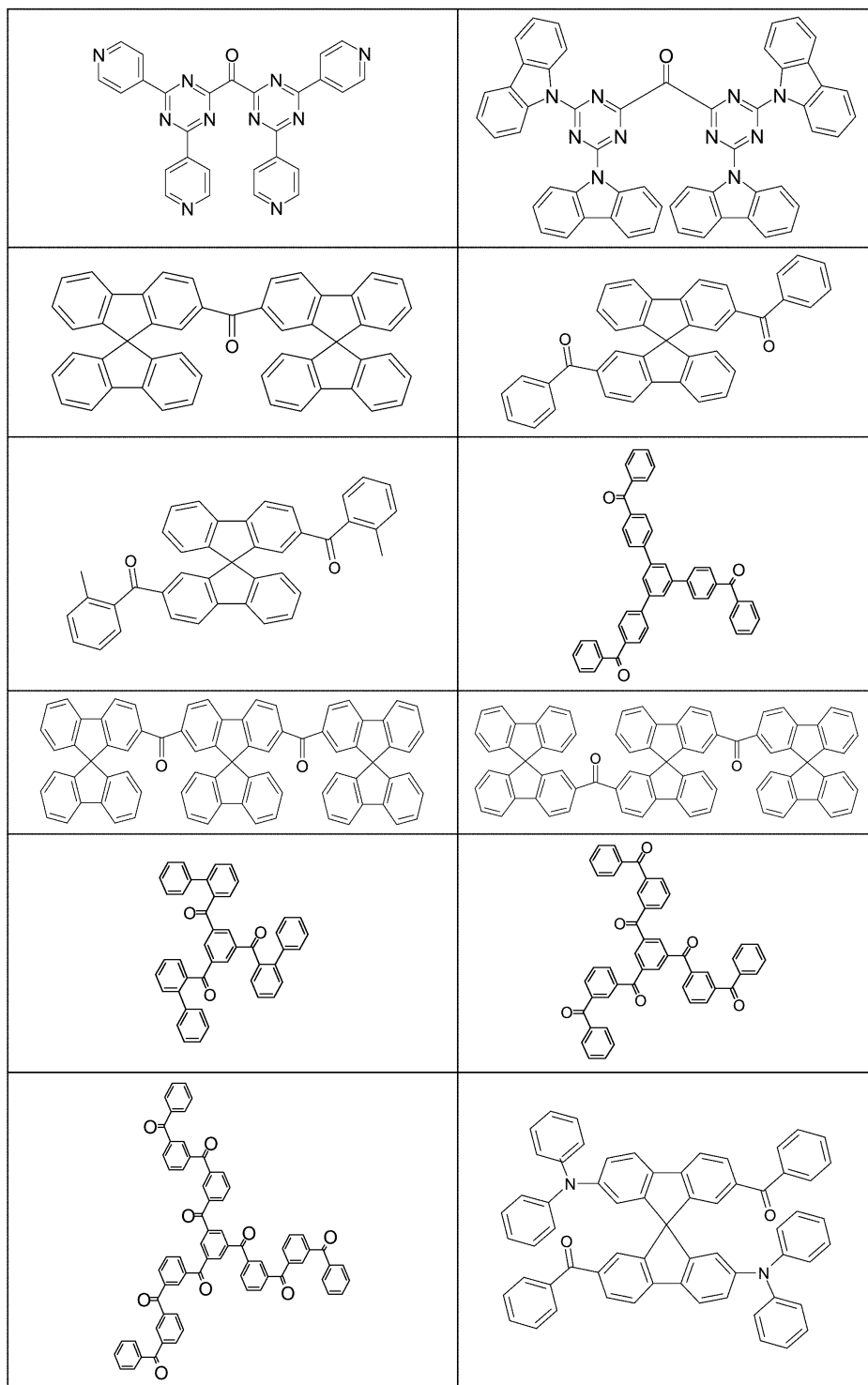
20

30

40

50

【化 5 4 - 5】



10

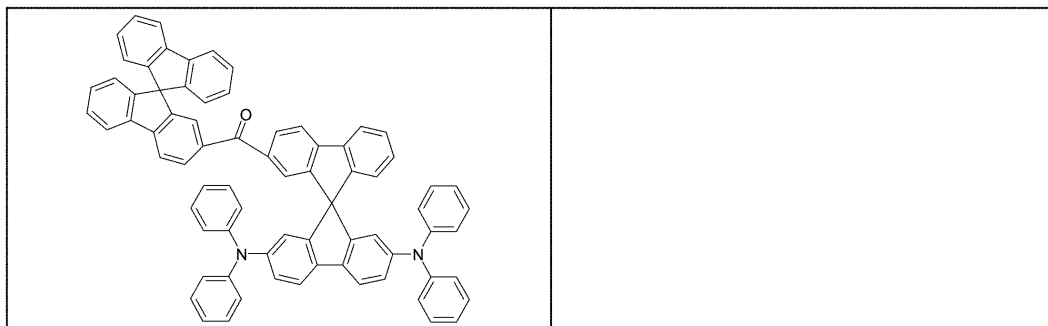
20

30

40

50

【化 5 4 - 6】

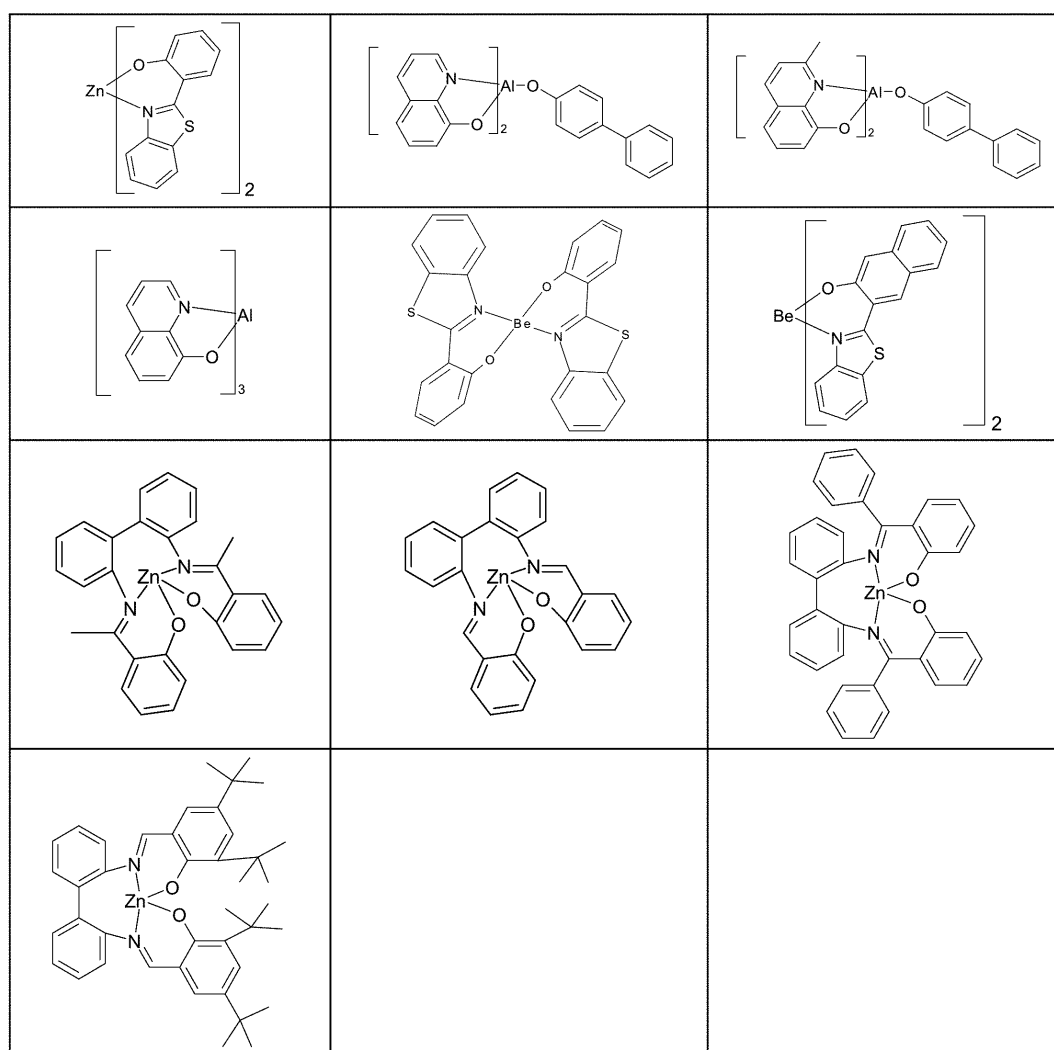


10

【 0 1 4 6】

電子輸送マトリックス材料として用いることできる金属錯体の例は以下の化合物である。

【化 5 5】



20

30

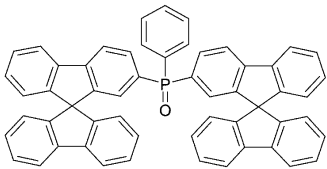
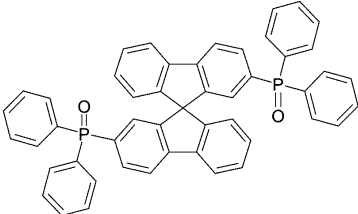
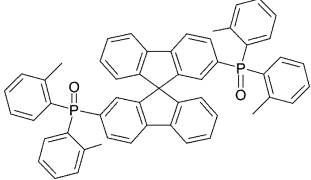
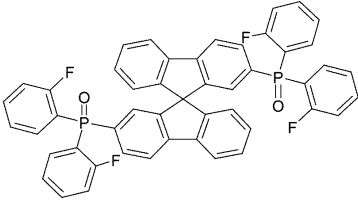
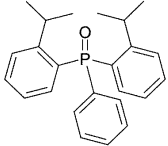
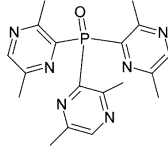
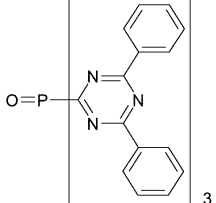
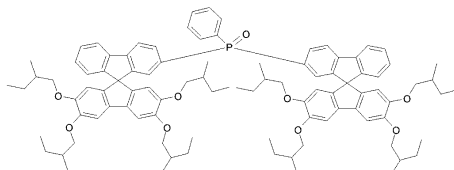
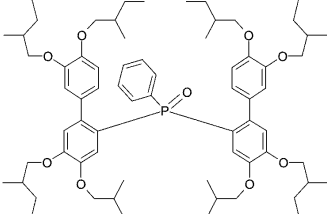
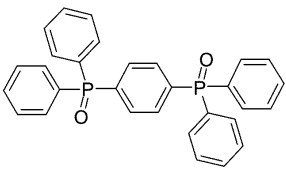
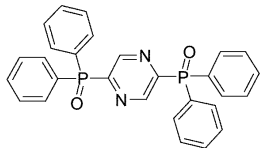
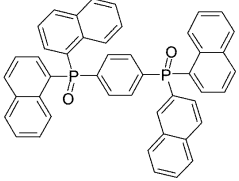
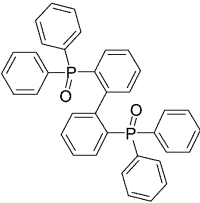
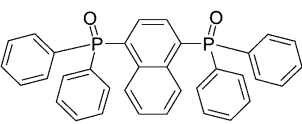
40

【 0 1 4 7】

電子輸送マトリックス材料として用いることできるホスフィンオキシド類の例は以下の化合物である。

50

【化 5 6 - 1】

		
		10
		
		20
		
		30
		40

10

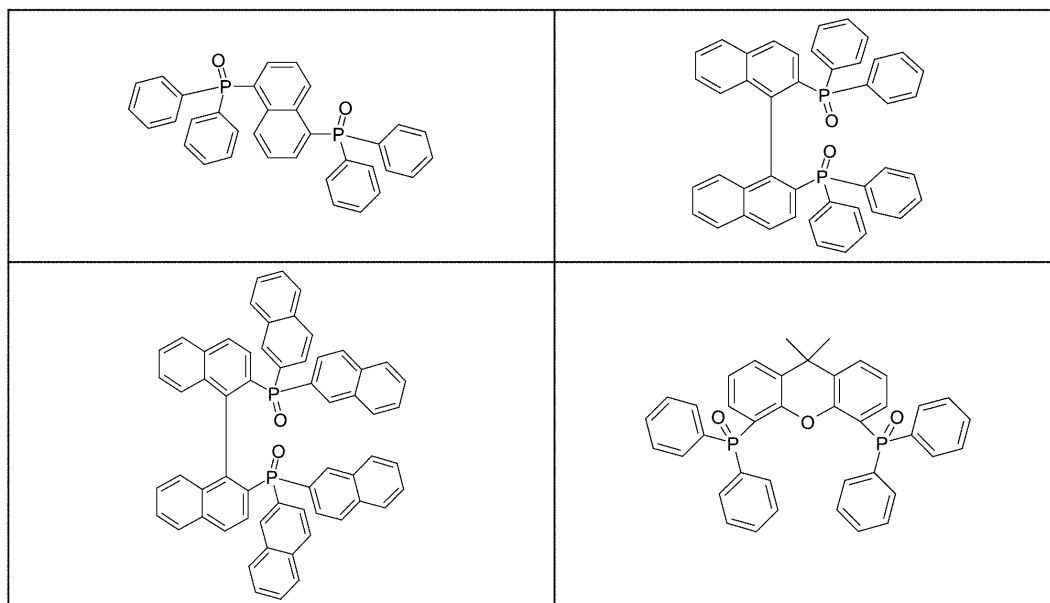
20

30

40

50

【化 5 6 - 2】



10

【 0 1 4 8】

置換パターンに応じて正孔または電子輸送マトリックス材料として用いることできる、広い意味でのインドローおよびインデノカルバゾール誘導体の例は以下の化合物である。

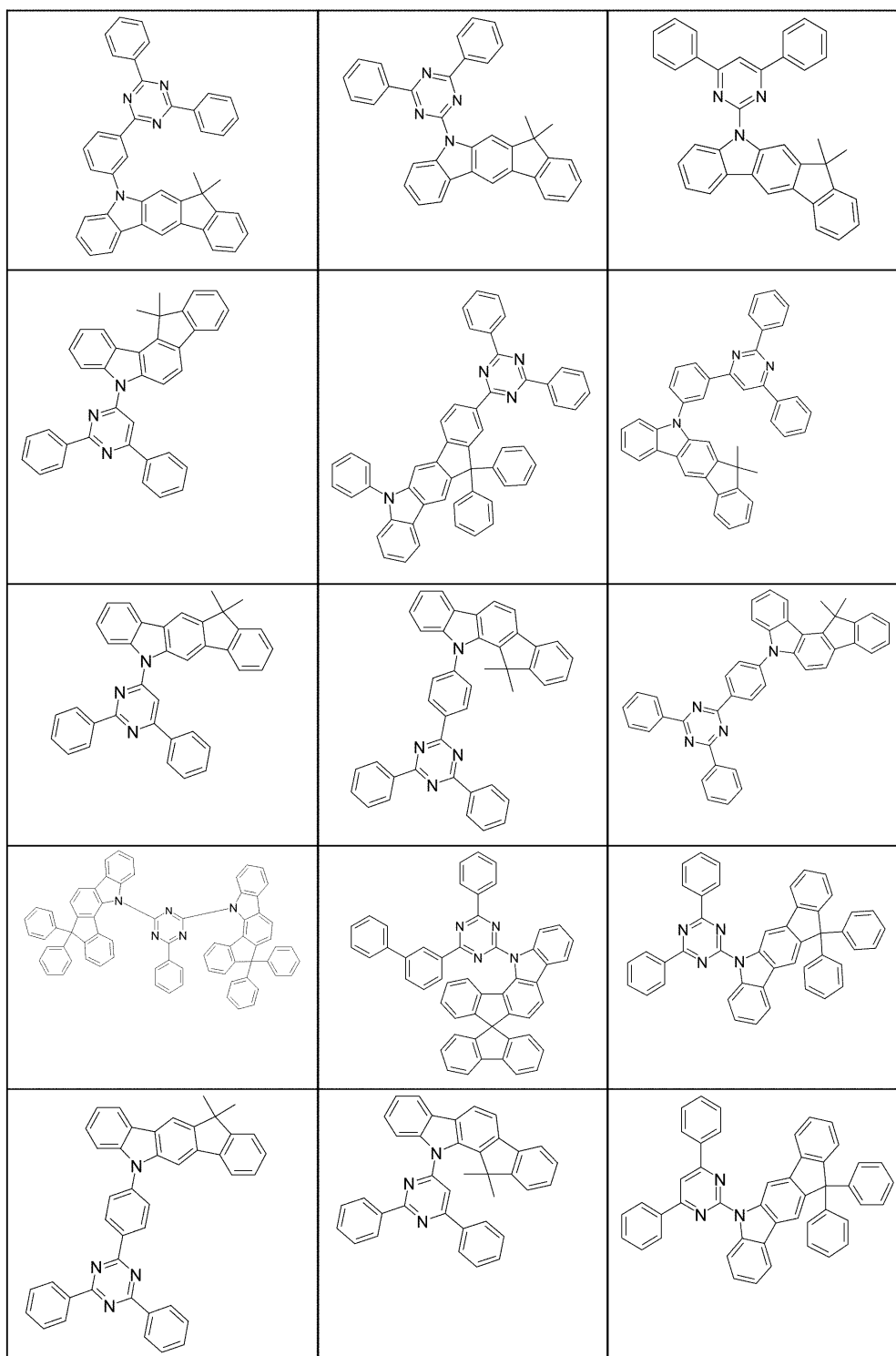
20

30

40

50

【化 5 7 - 1】



10

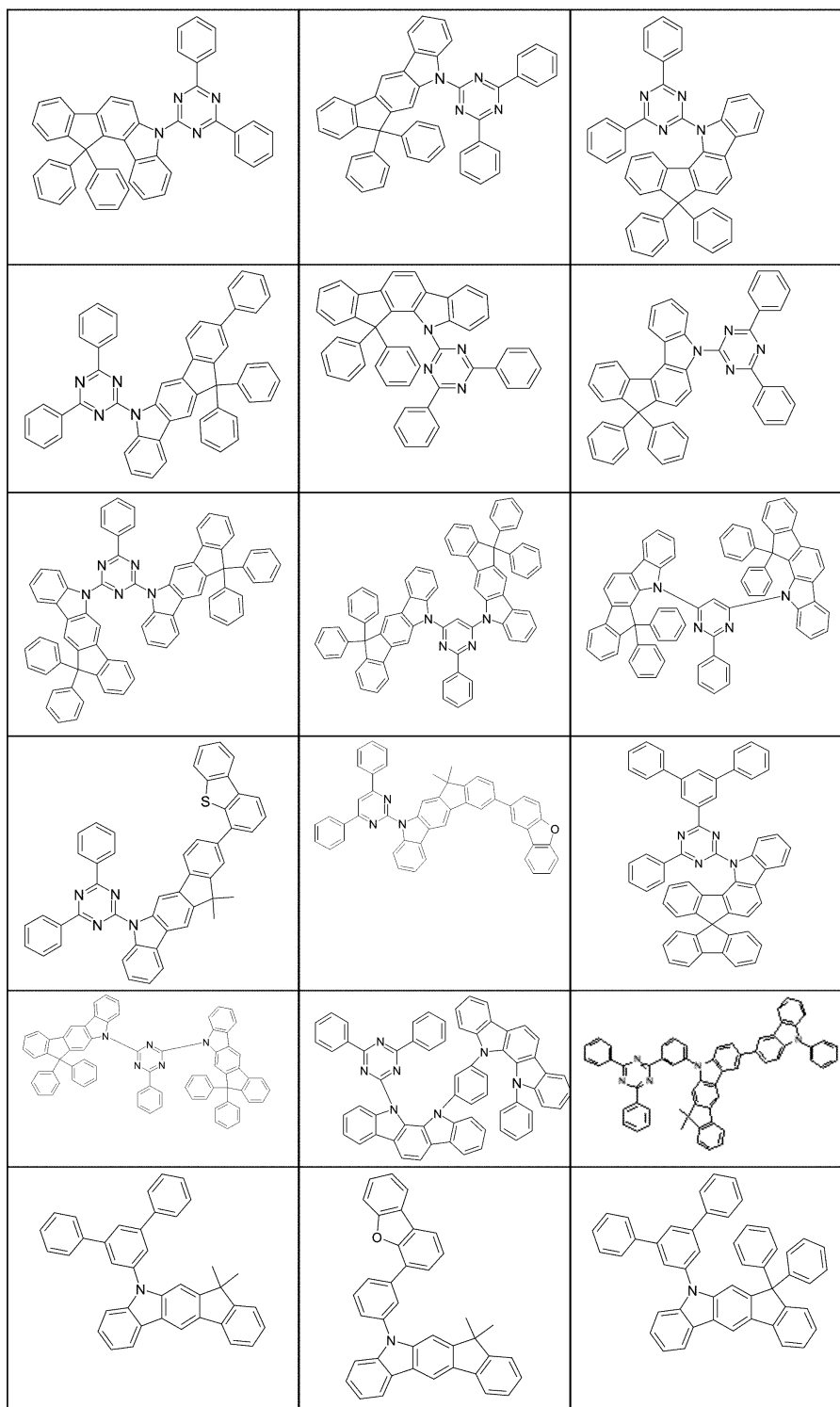
20

30

40

50

【化 5 7 - 2】



10

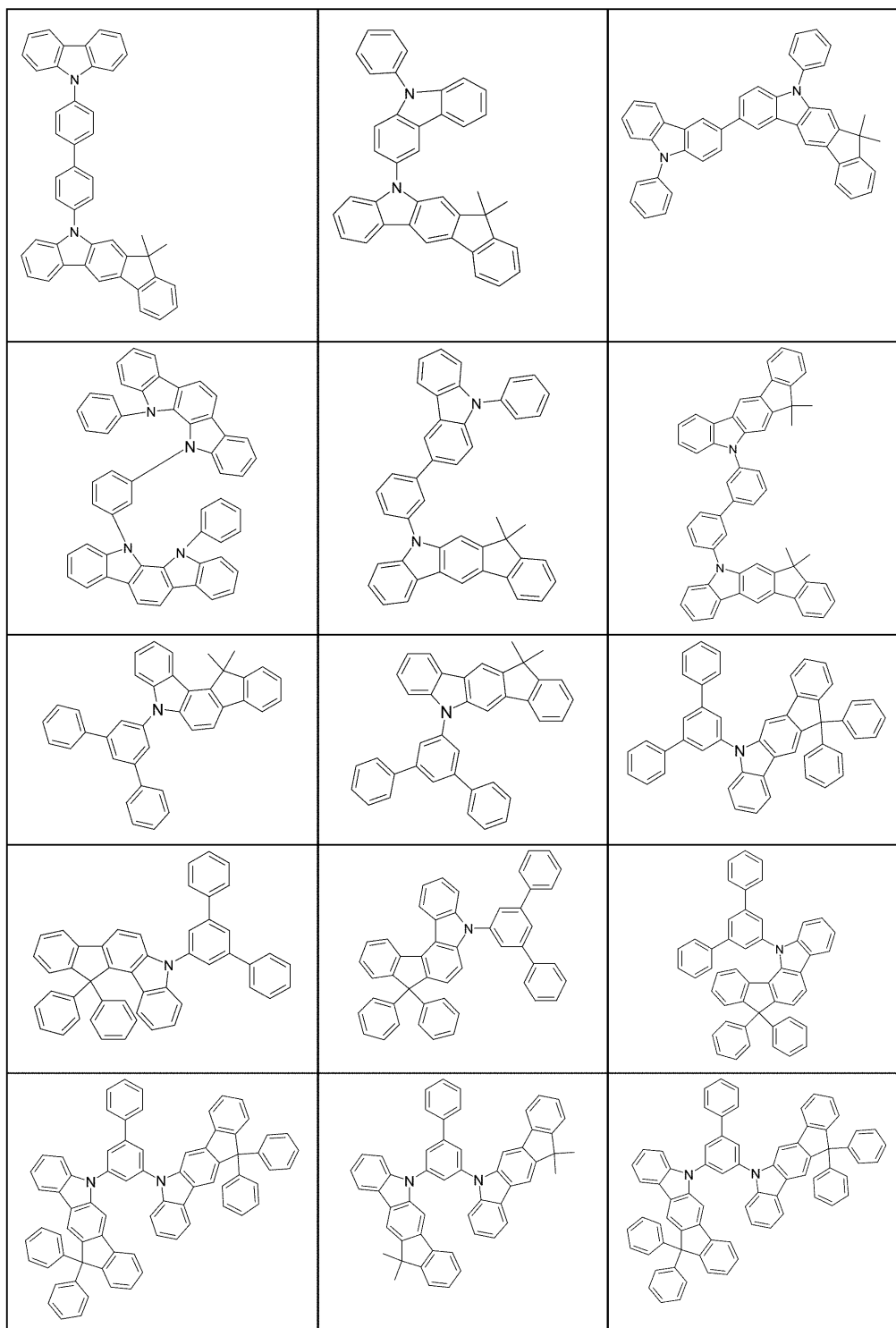
20

30

40

50

【化 5 7 - 3】



10

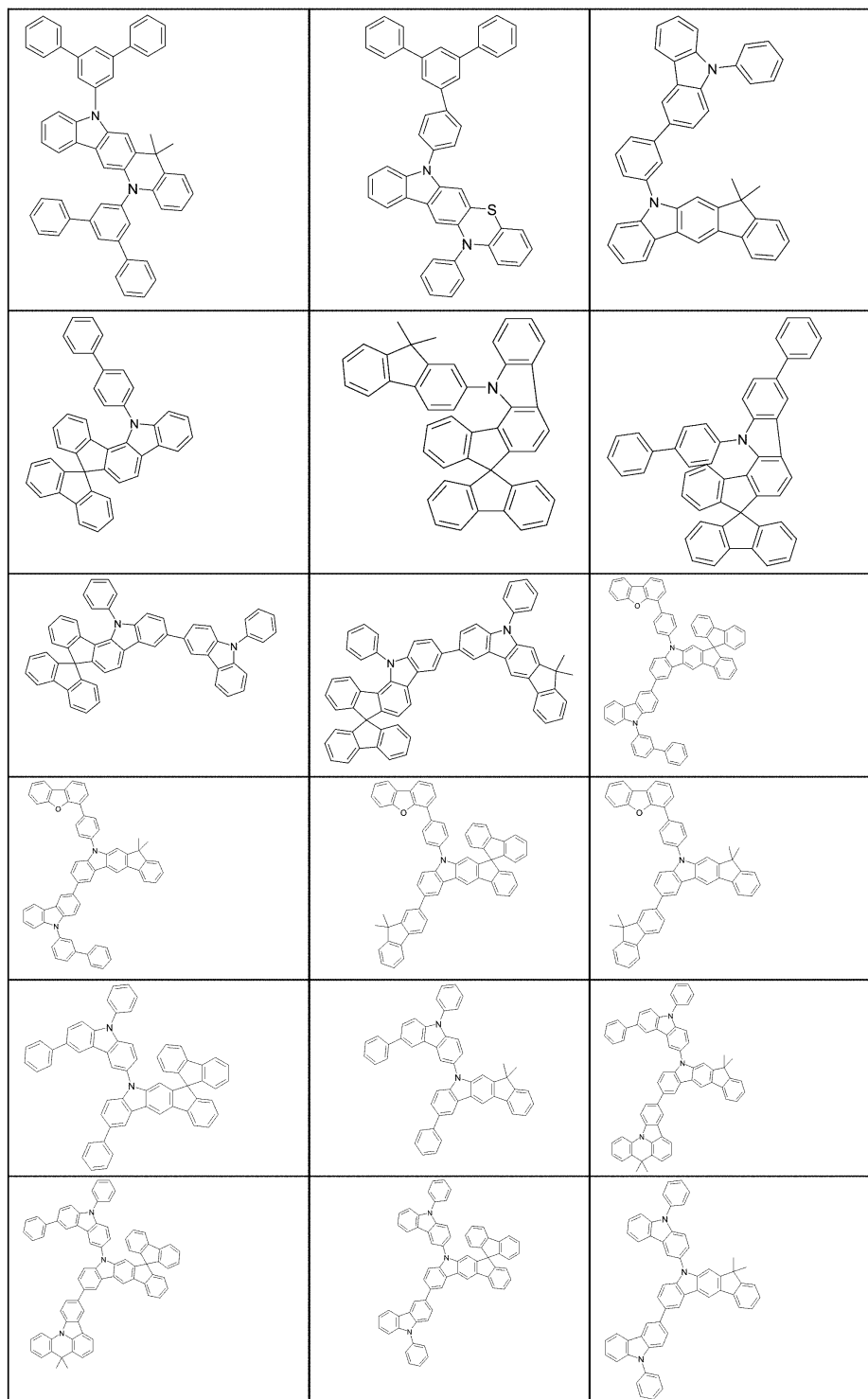
20

30

40

50

【化 5 7 - 4】



10

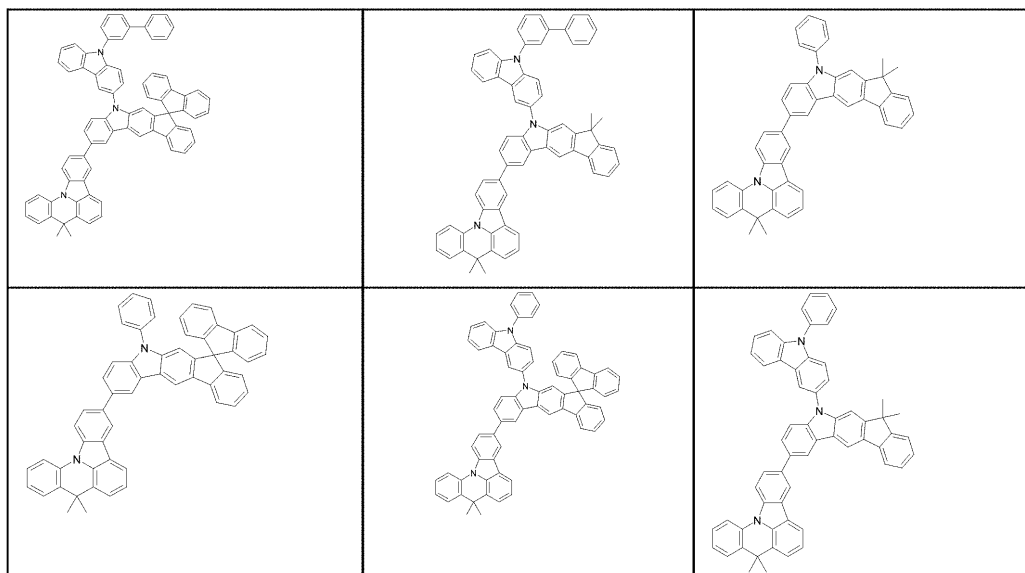
20

30

40

50

【化 5 7 - 5】



10

【 0 1 4 9】

置換パターンに応じて正孔または電子輸送マトリックス材料として用いることできるカルバゾール誘導体の例は以下の化合物である。

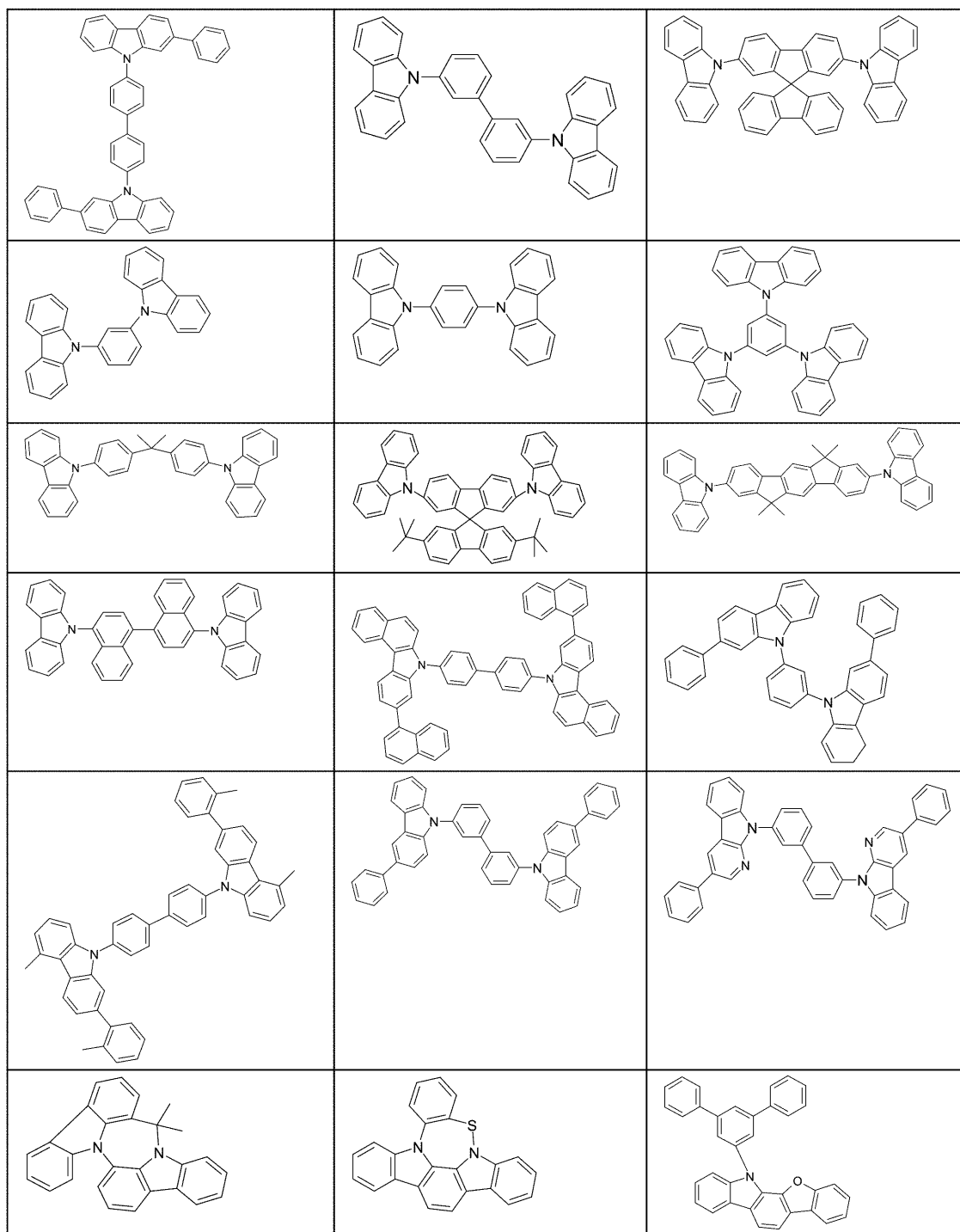
20

30

40

50

【化 5 8 - 1】



10

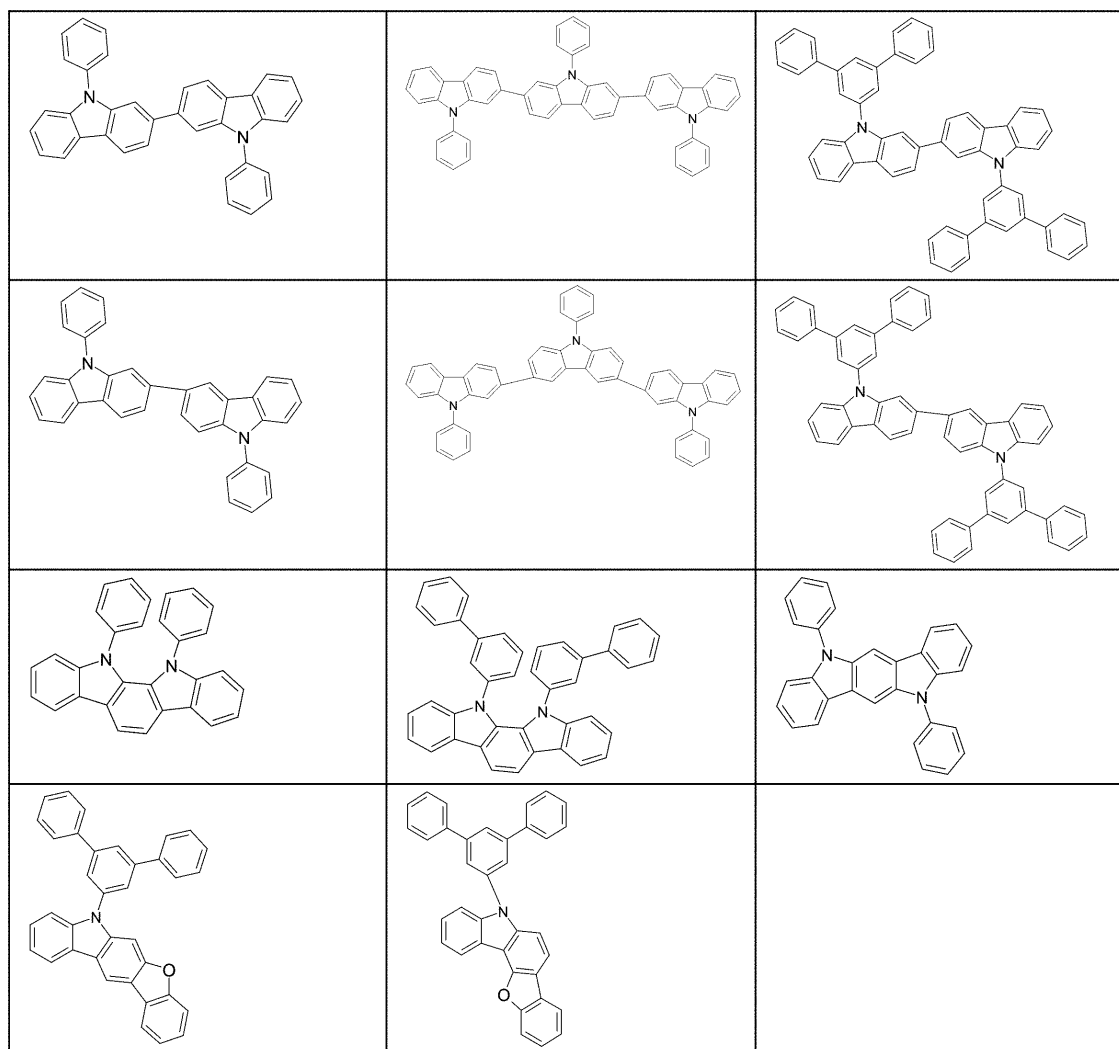
20

30

40

50

【化 5 8 - 2】



10

20

30

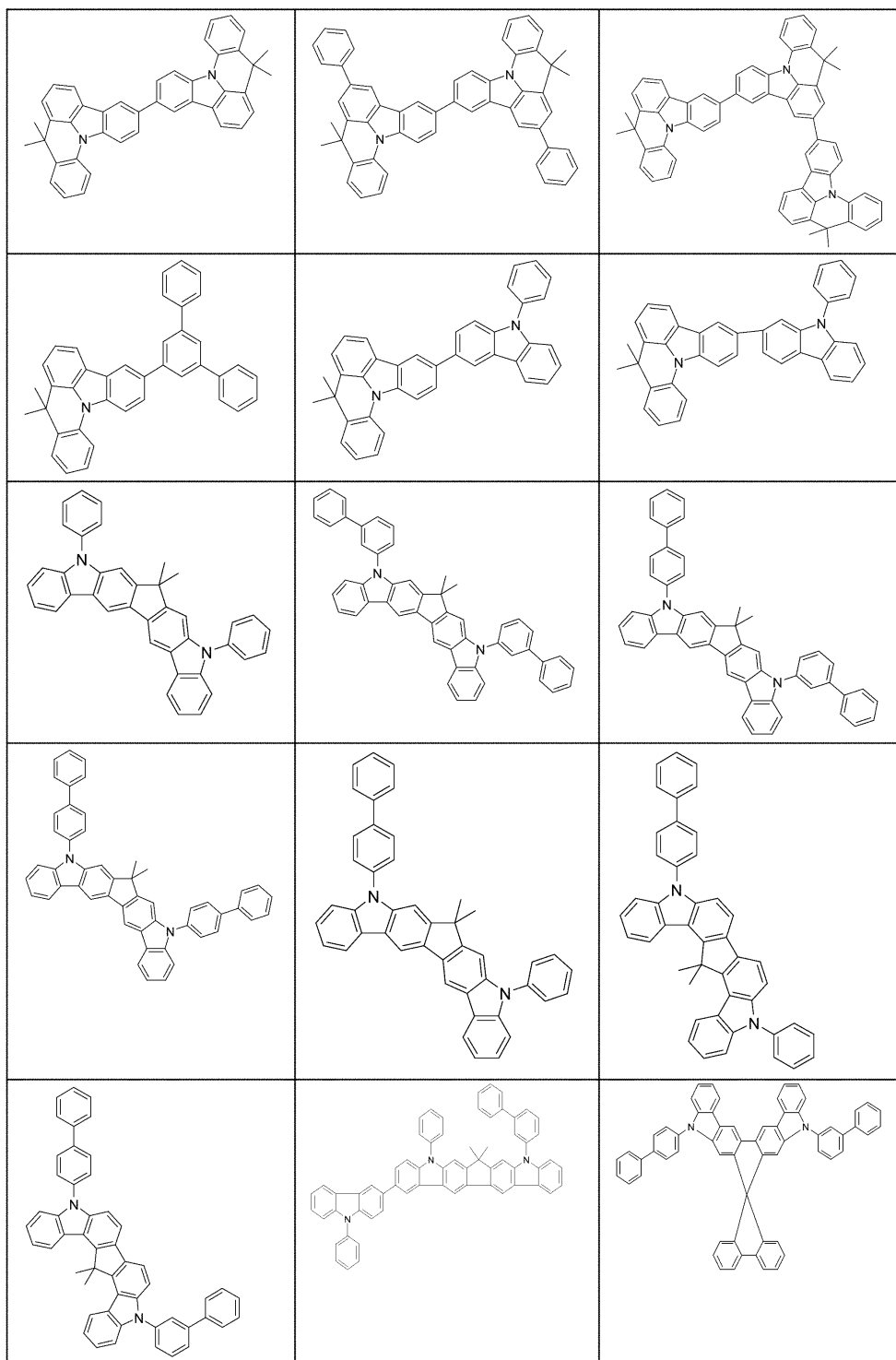
【 0 1 5 0】

正孔輸送マトリックス材料として用いることできる架橋カルバゾール誘導体の例は以下の化合物である。

40

50

【化 5 9 - 1】



10

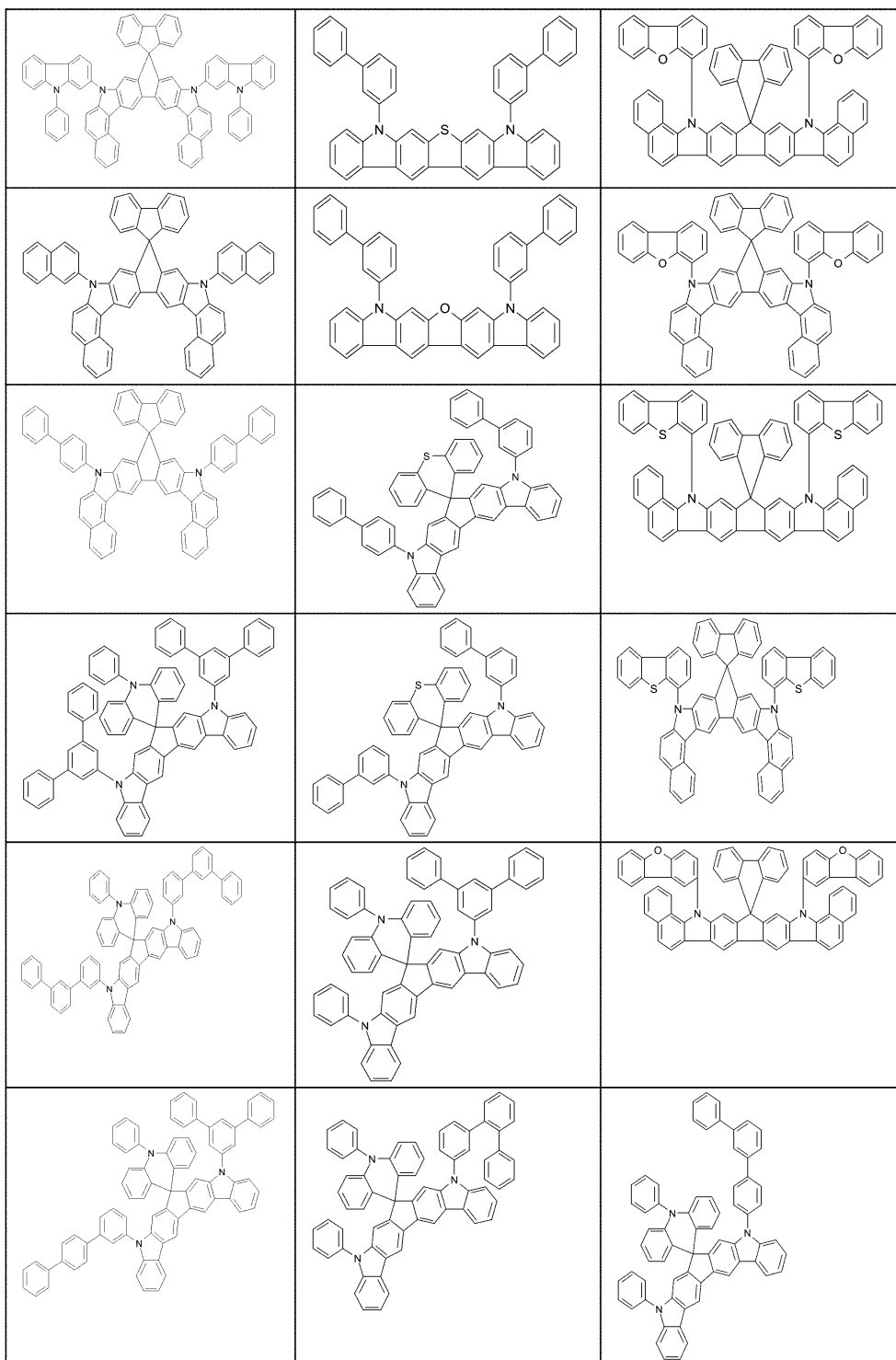
20

30

40

50

【化 5 9 - 2】



10

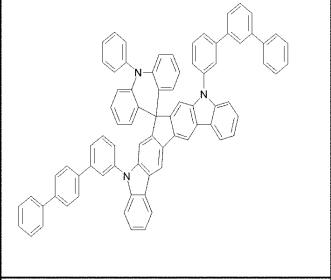
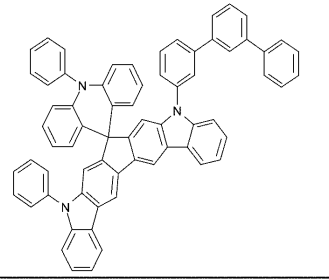
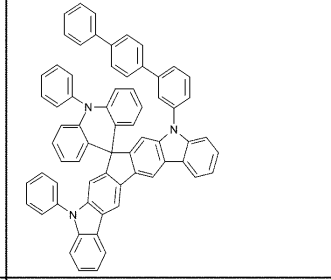
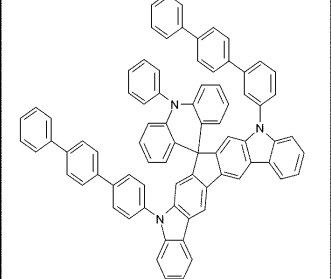
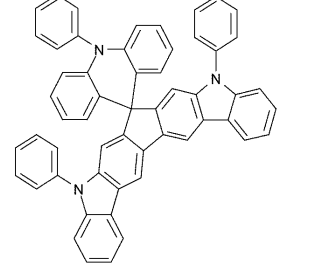
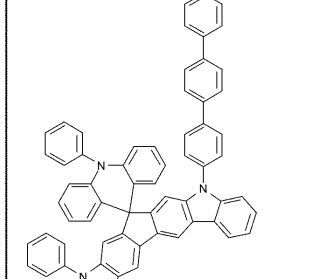
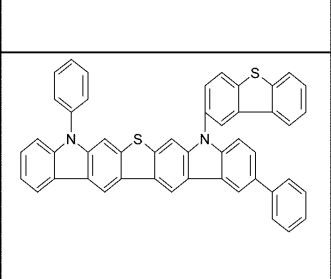
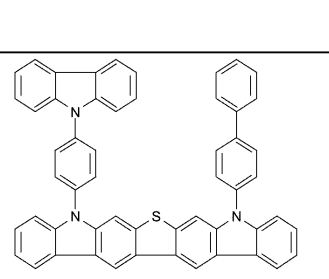
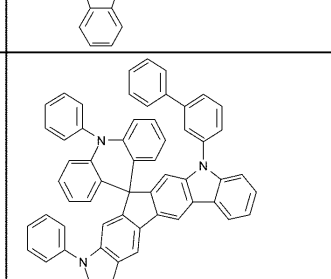
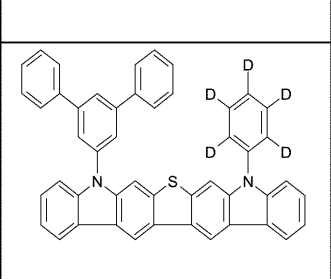
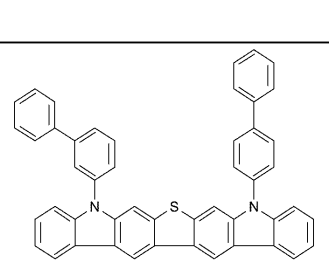
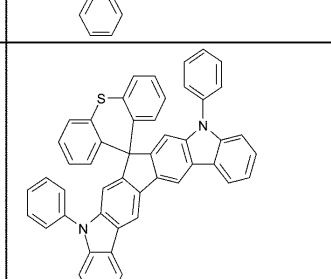
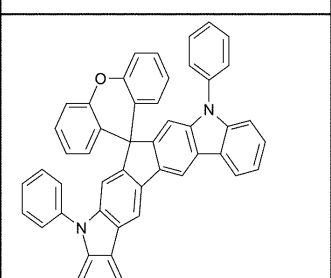
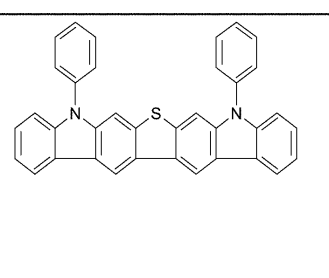
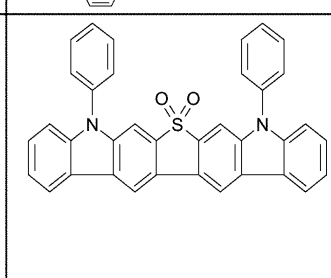
20

30

40

50

【化 5 9 - 3】

10

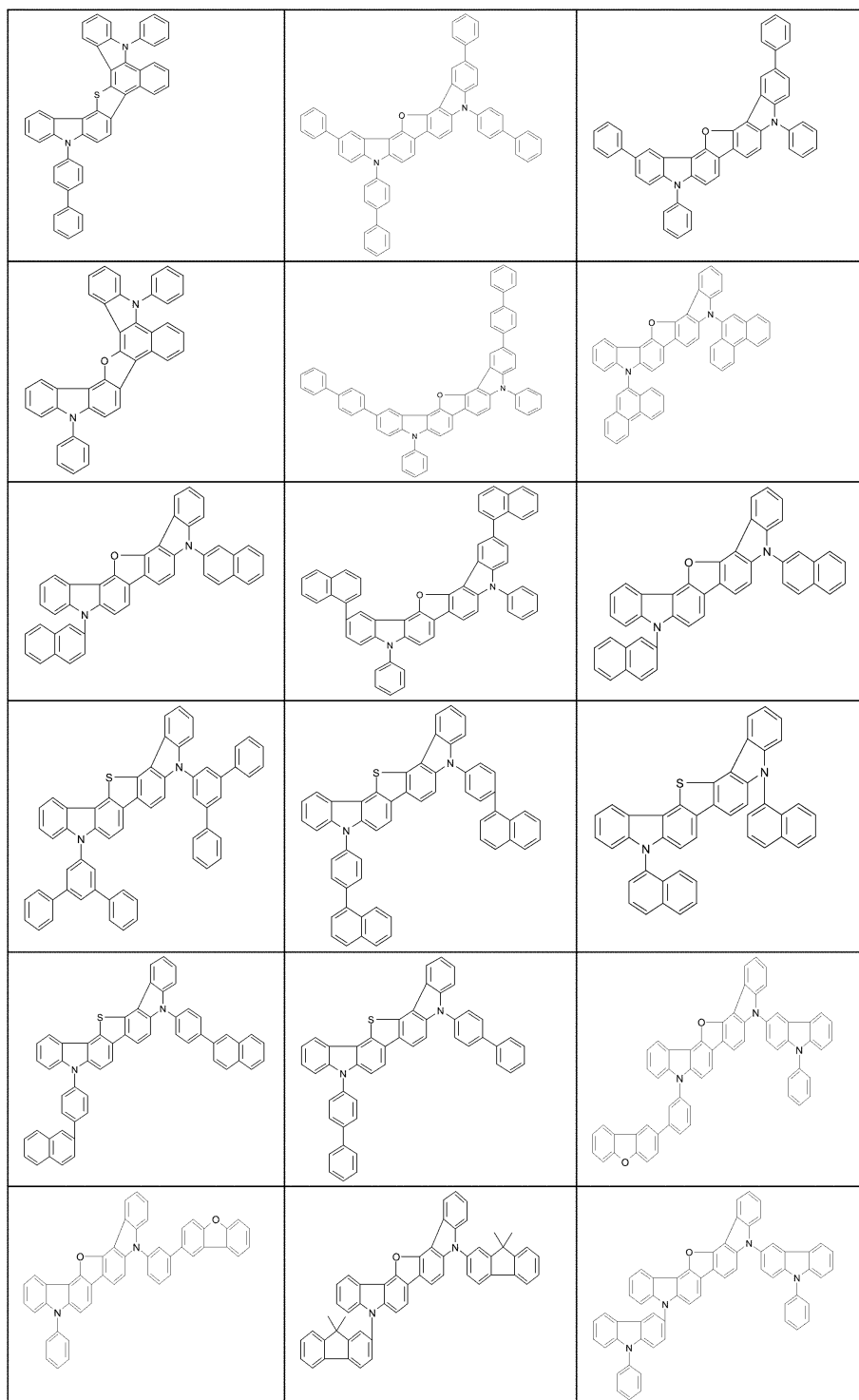
20

30

40

50

【化 5 9 - 4】



10

20

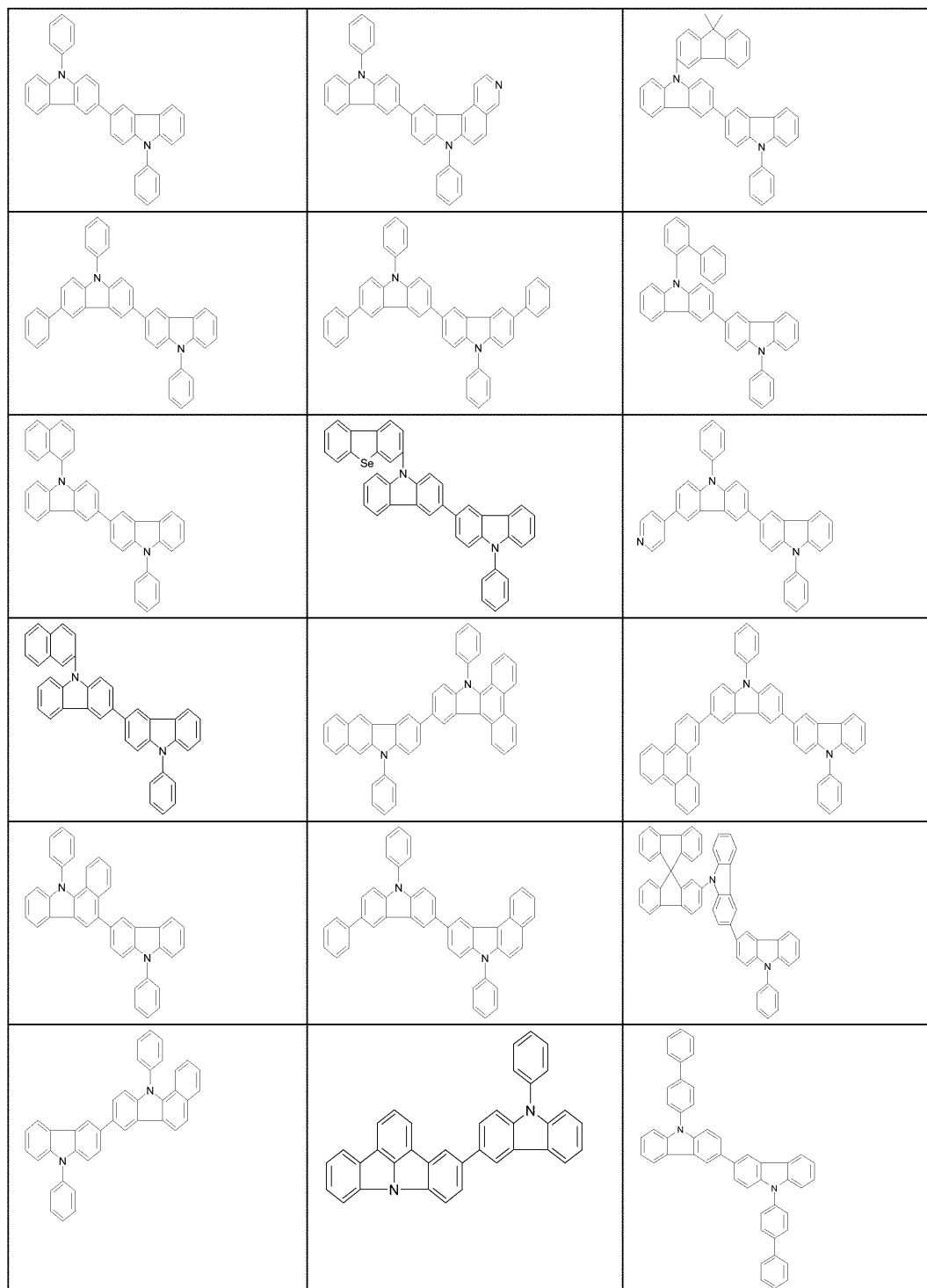
30

40

【 0 1 5 1】

正孔輸送マトリックス材料として用いることできるビスカルバゾール類の例は以下の化合物である。

【化 6 0 - 1】



10

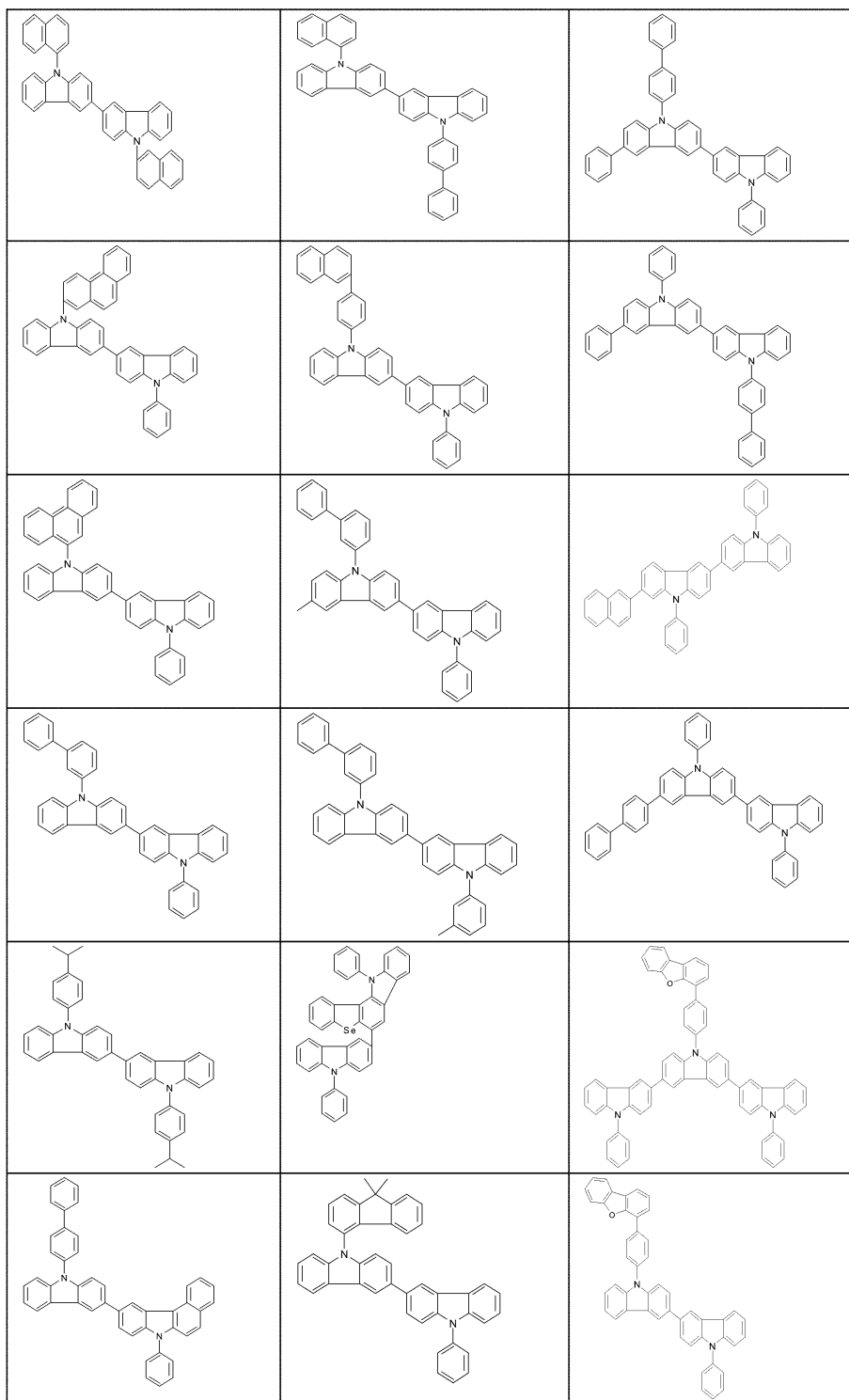
20

30

40

50

【化 6 0 - 2】



10

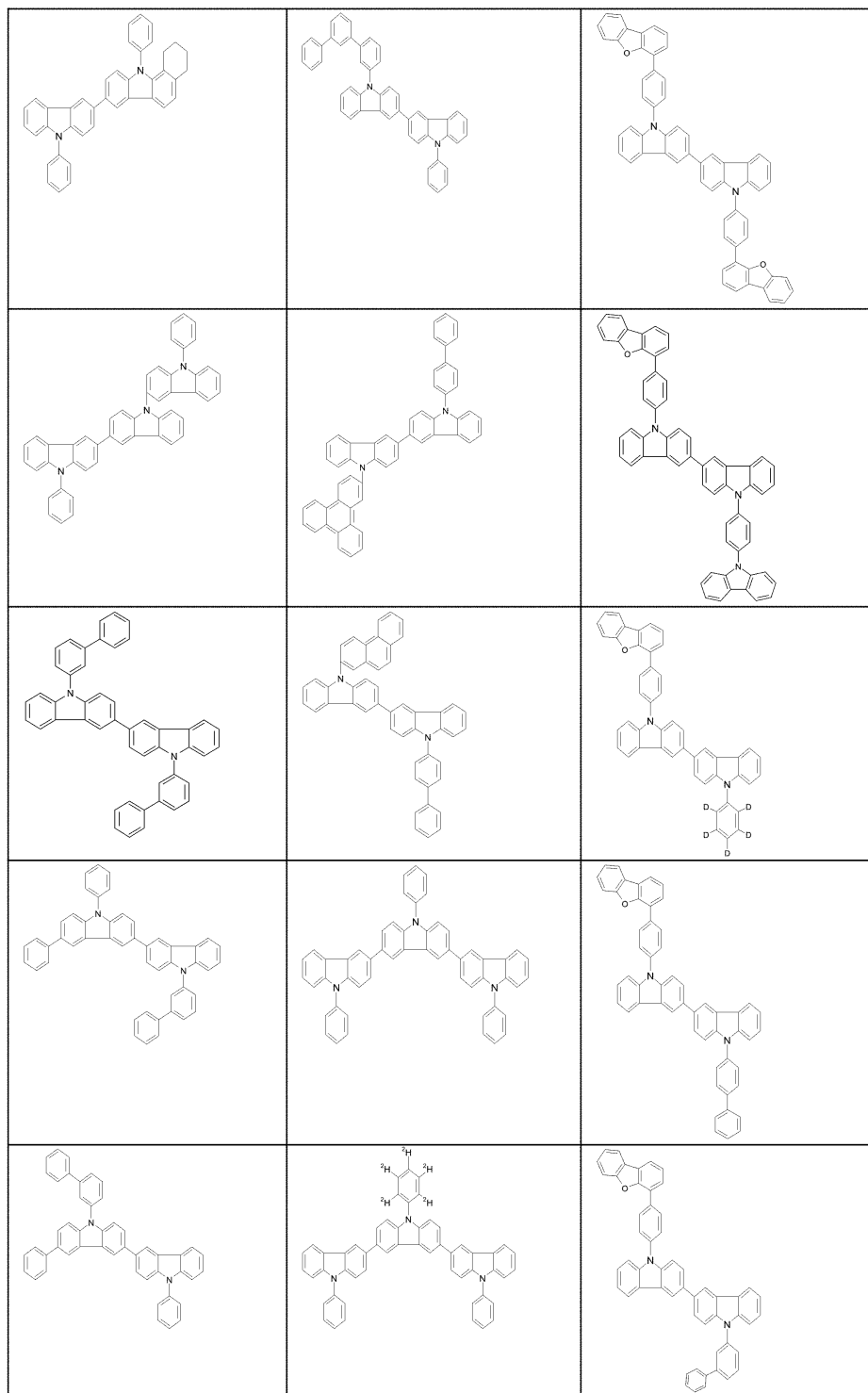
20

30

40

50

【化 6 0 - 3】



10

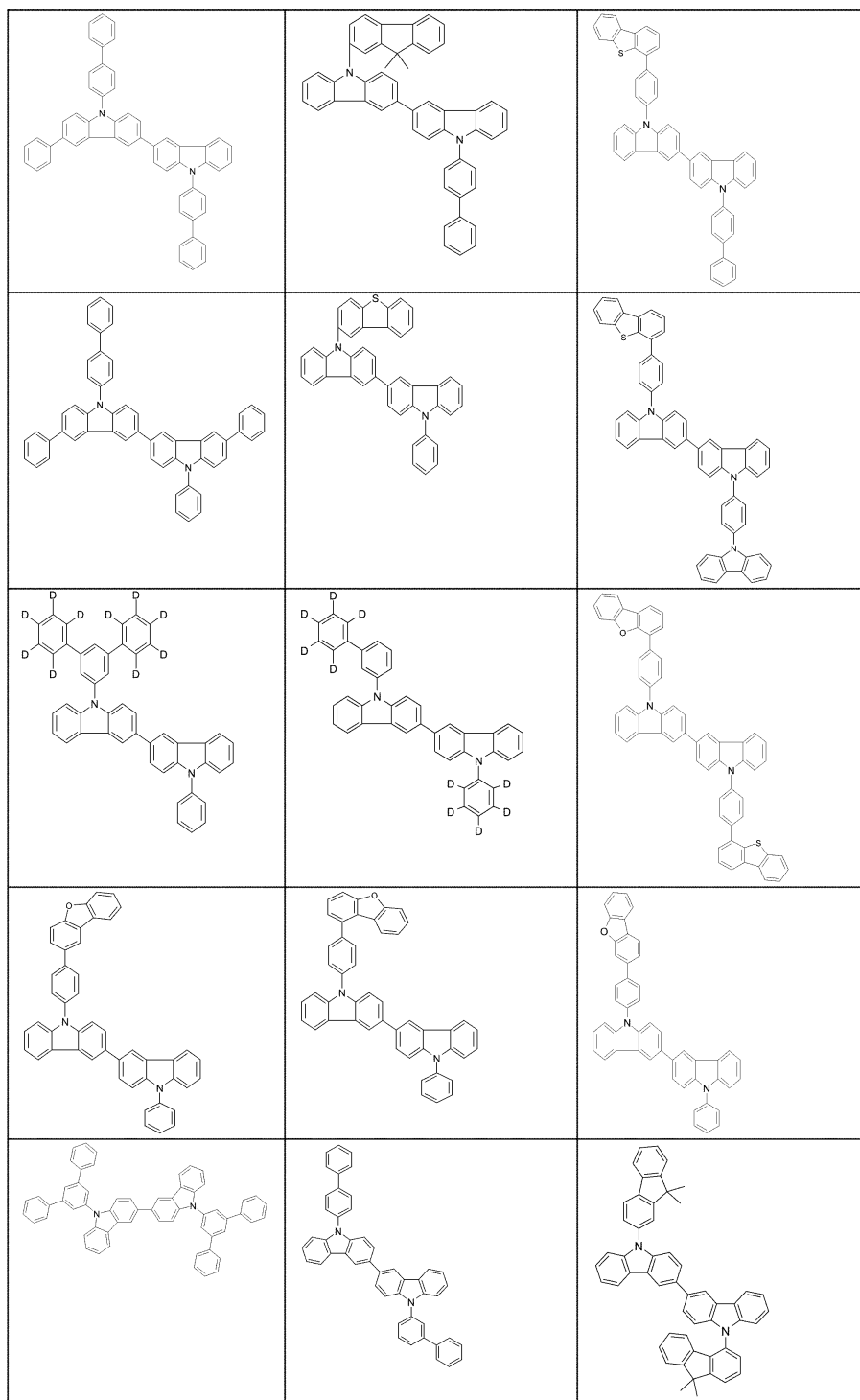
20

30

40

50

【化 6 0 - 4】



10

20

30

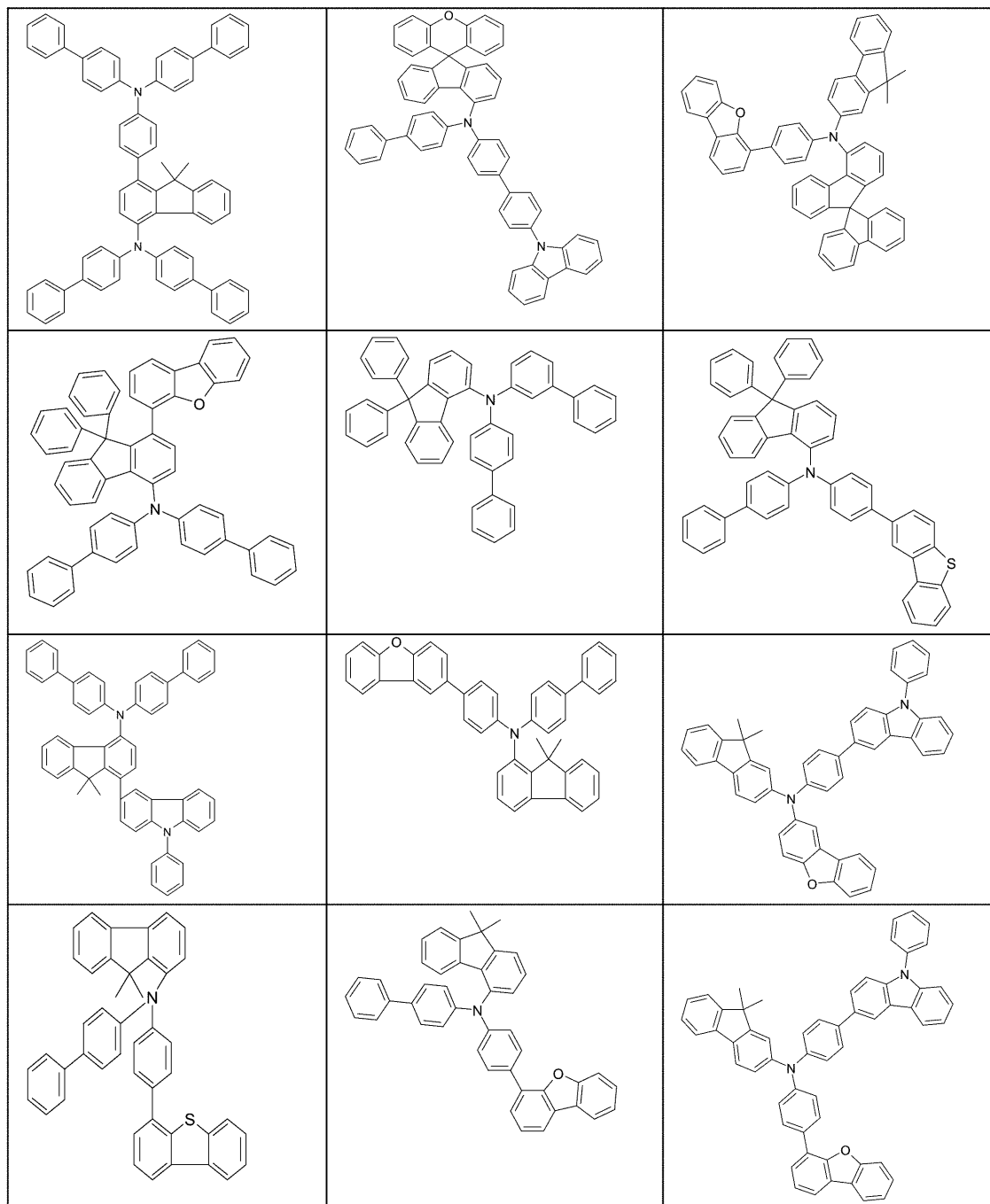
40

【 0 1 5 2】

正孔輸送マトリックス材料として用いることできるアミン類の例は以下の化合物である。

50

【化 6 1 - 1】



10

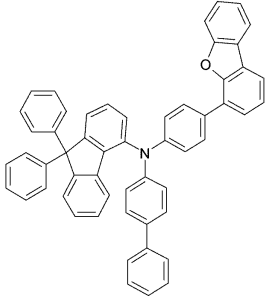
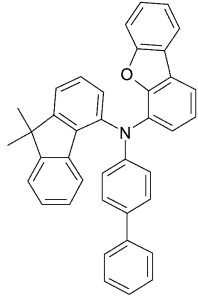
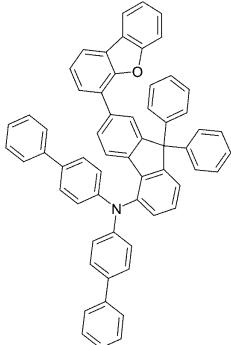
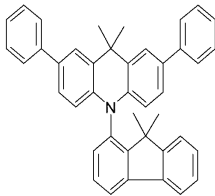
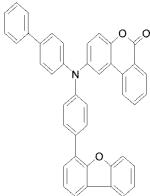
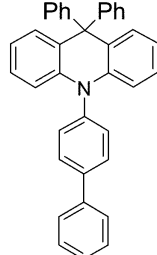
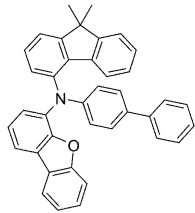
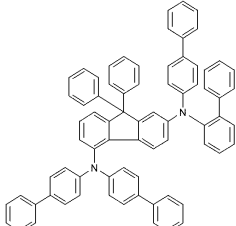
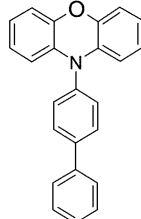
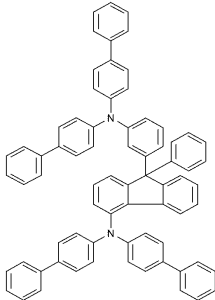
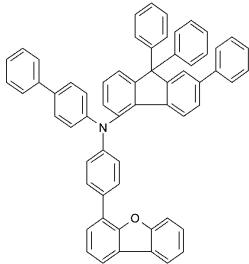
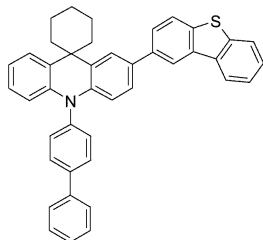
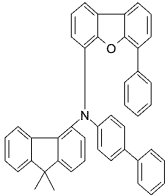
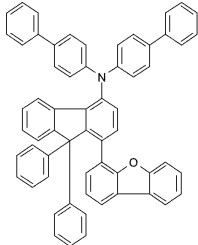
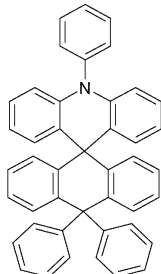
20

30

40

50

【化 6 1 - 2】

10

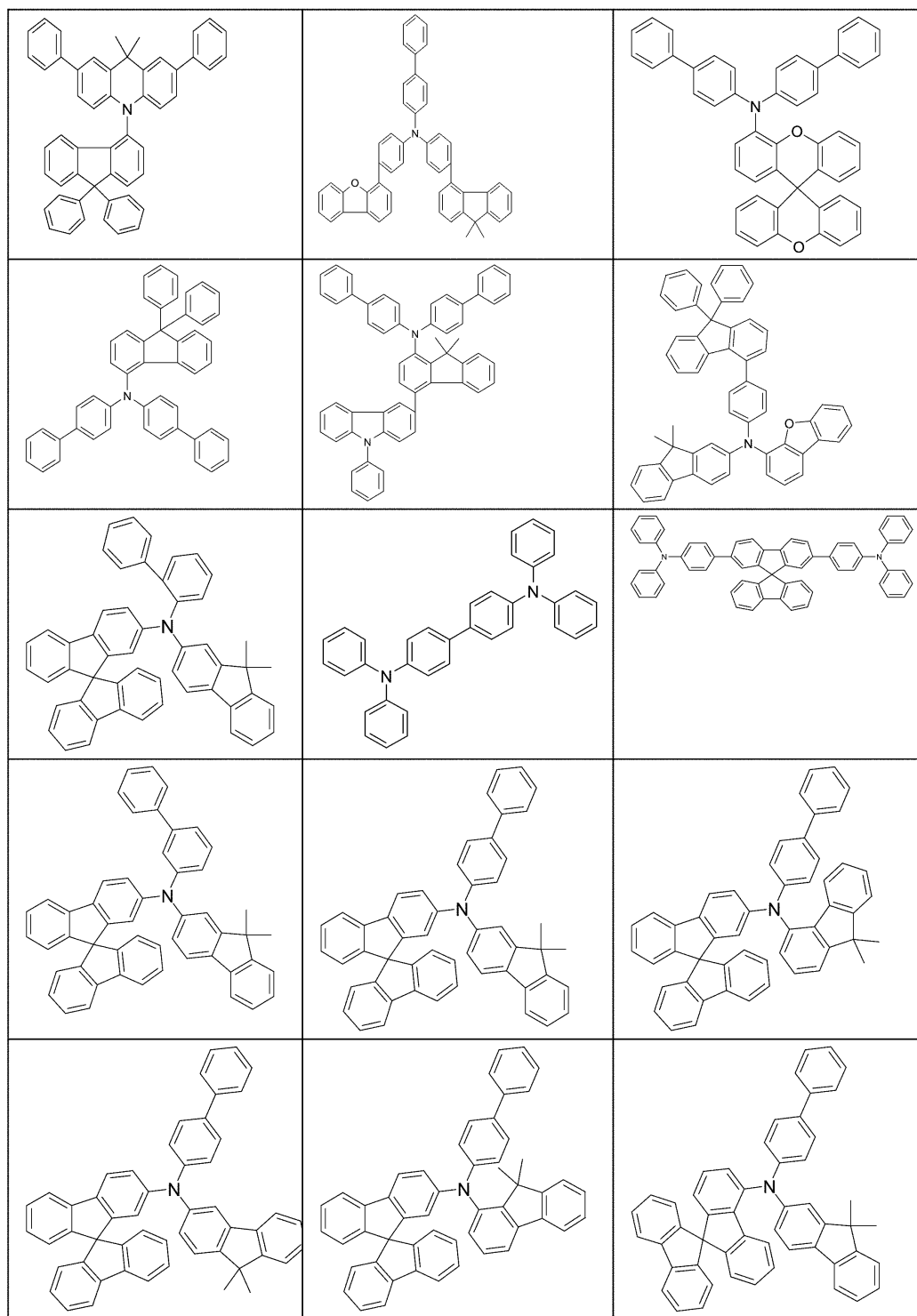
20

30

40

50

【化 6 1 - 3】



10

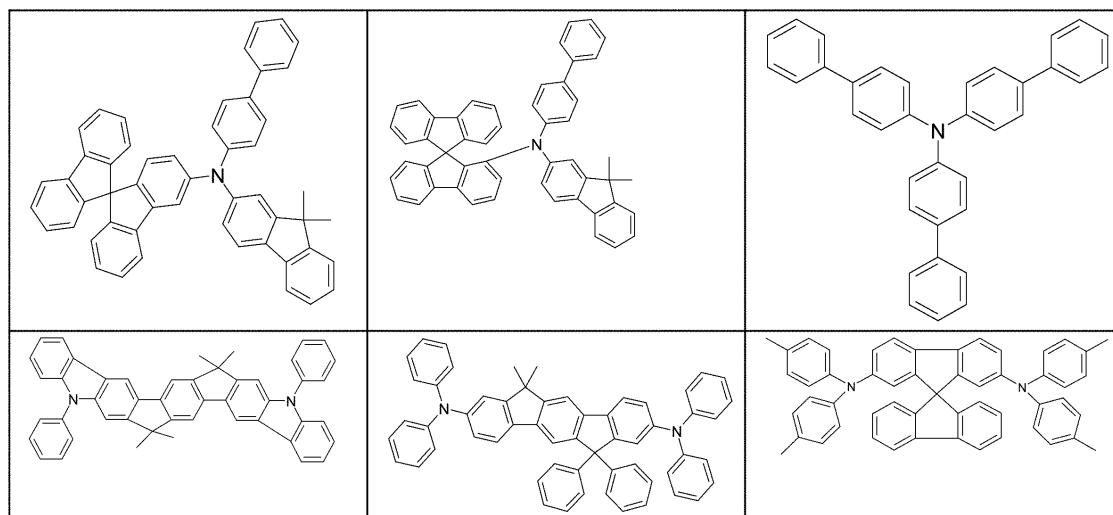
20

30

40

50

【化 6 1 - 4】



10

【 0 1 5 3】

広域バンドギャップマトリックス材料として用いることできる材料の例は以下の化合物である。

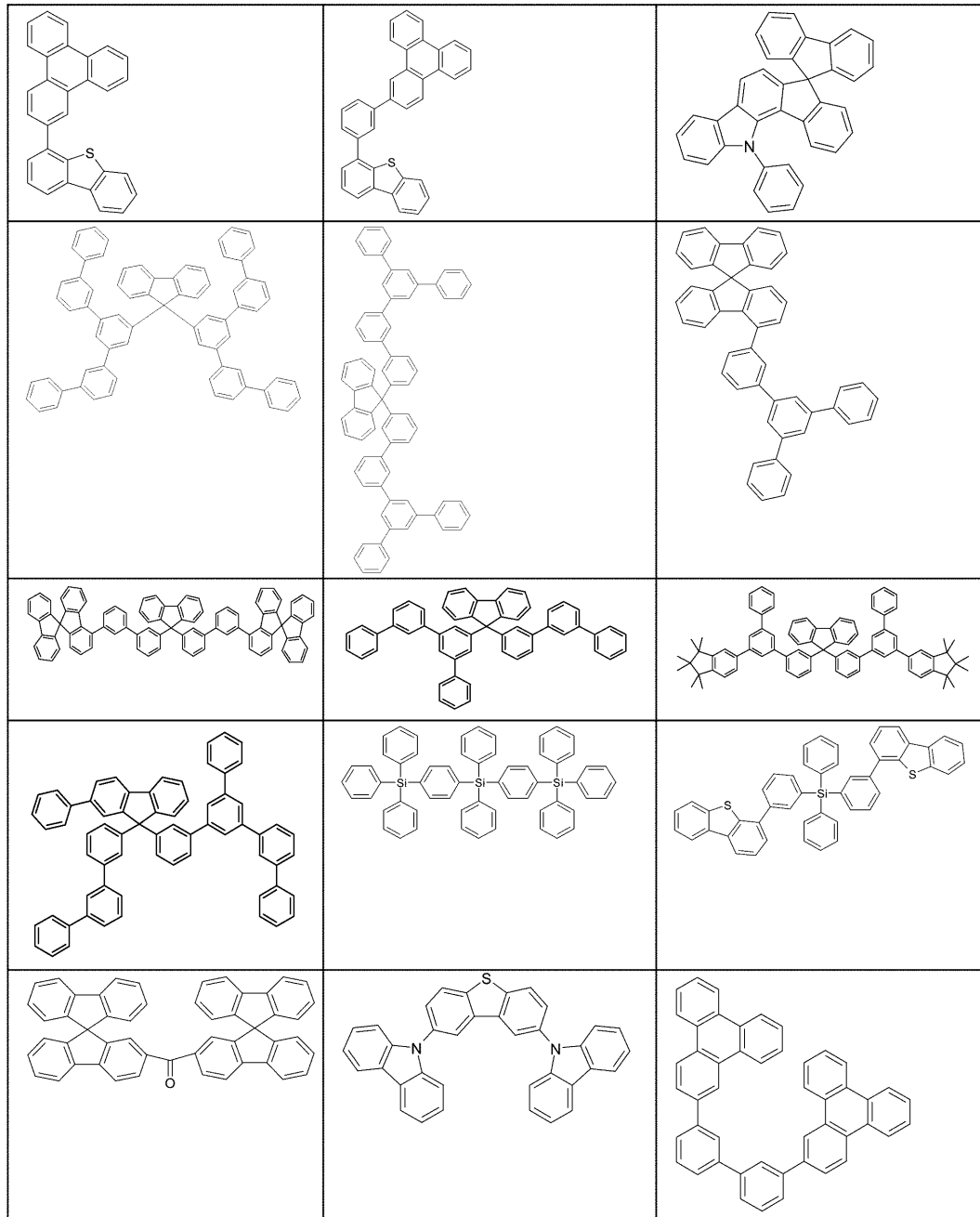
20

30

40

50

【化 6 2】



10

20

30

【0154】

マトリックスと共に二つ以上の三重項エミッターの混合物を使用することがさらに好ましい。この場合、短波長の発光スペクトルを有する三重項エミッターは、長波長の発光スペクトルを有する三重項エミッターの共マトリックスとして機能する。例えば、本発明の金属錯体を、緑色または赤色発光三重項エミッターのような長波長発光三重項エミッターの共マトリックスとして使用することが可能である。この場合、短波長発光および長波長発光金属錯体の両方が本発明の化合物であることが好ましいこともある。WO2016/124304およびWO2017/032439に開示されている化合物も、この目的のために好適である。

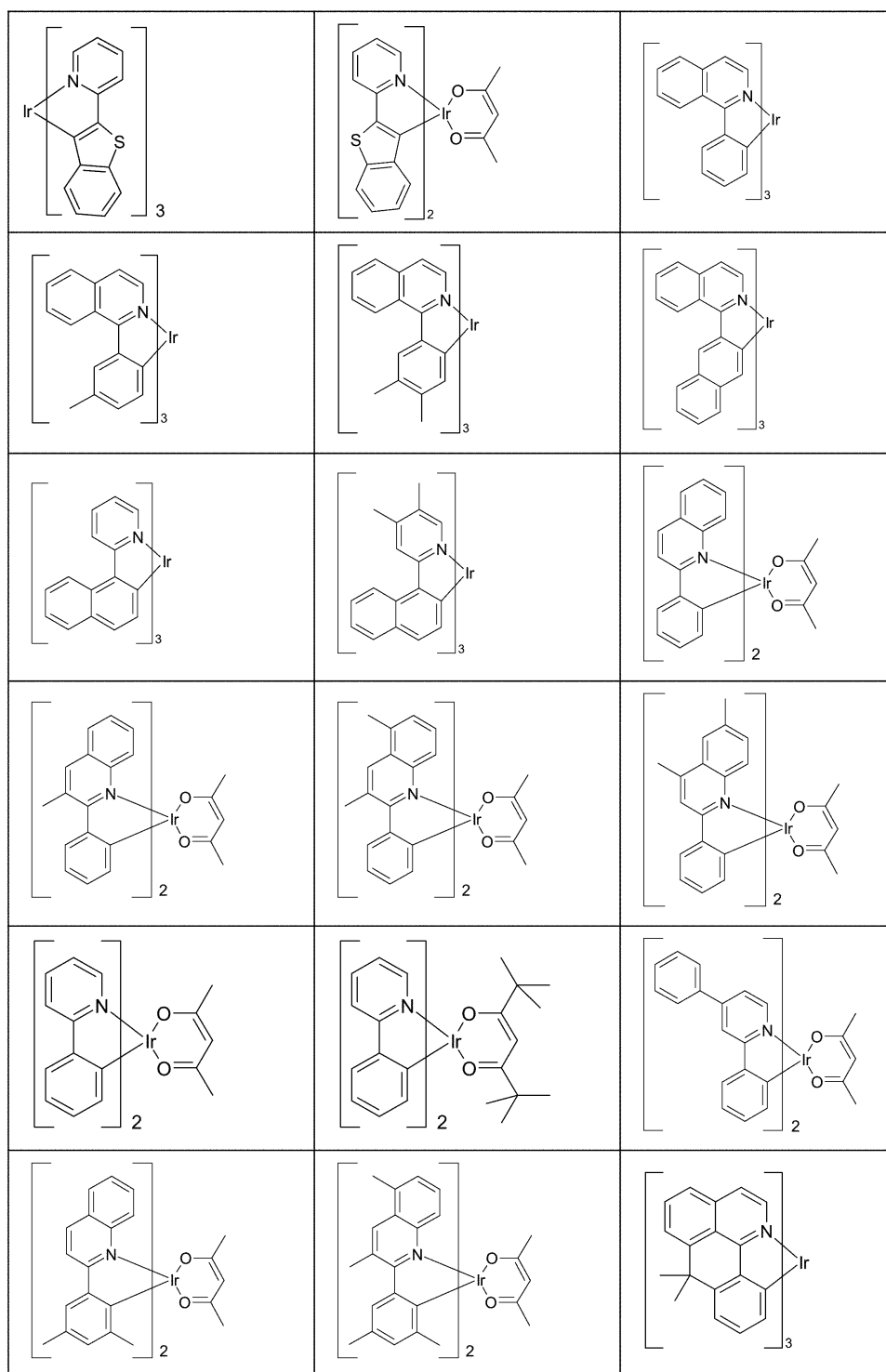
40

【0155】

本発明の化合物の共ドープントとして用いるのに好適な三重項エミッターの例を下記の表に示す。

50

【化 6 3 - 1】



10

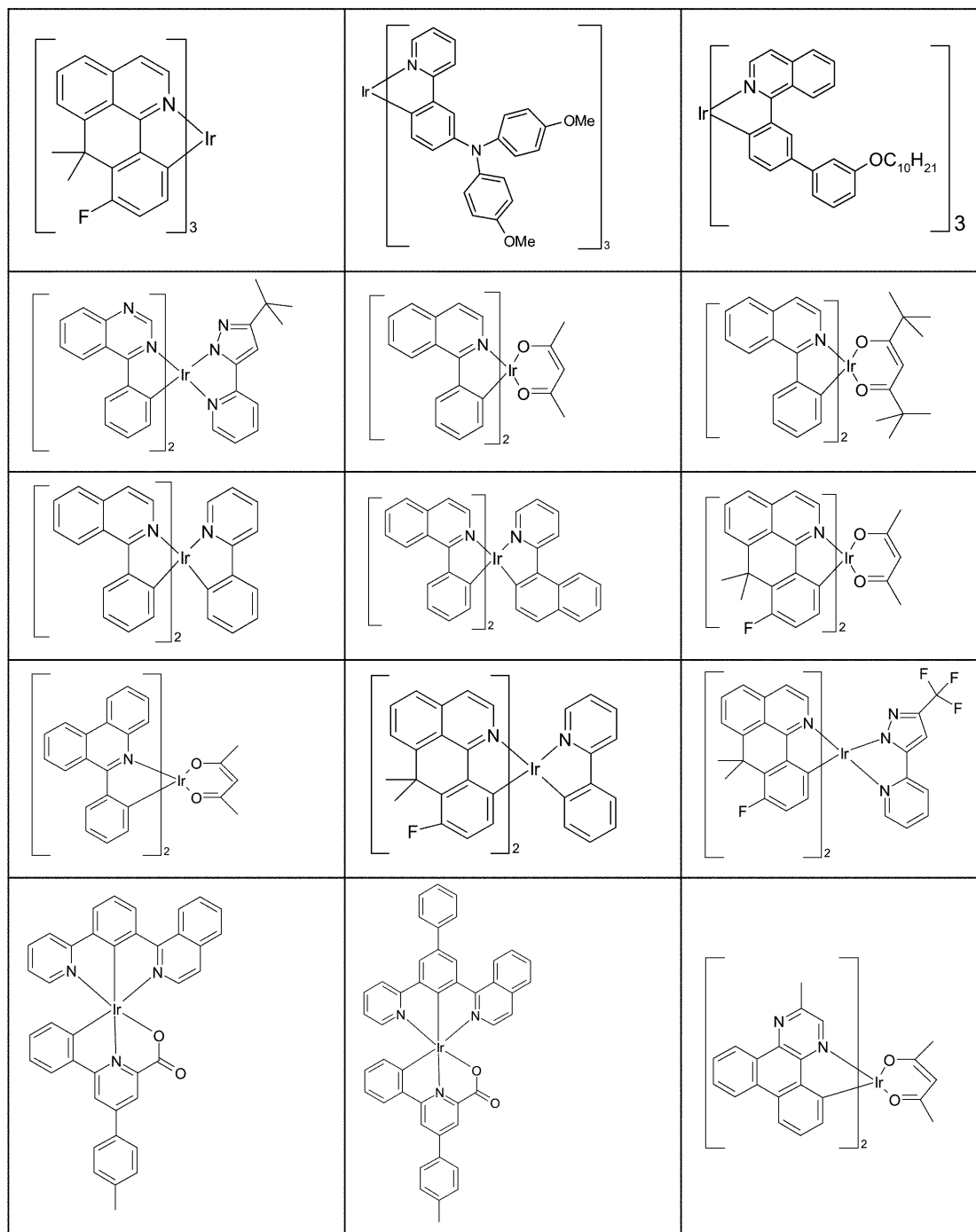
20

30

40

50

【化 6 3 - 2】



10

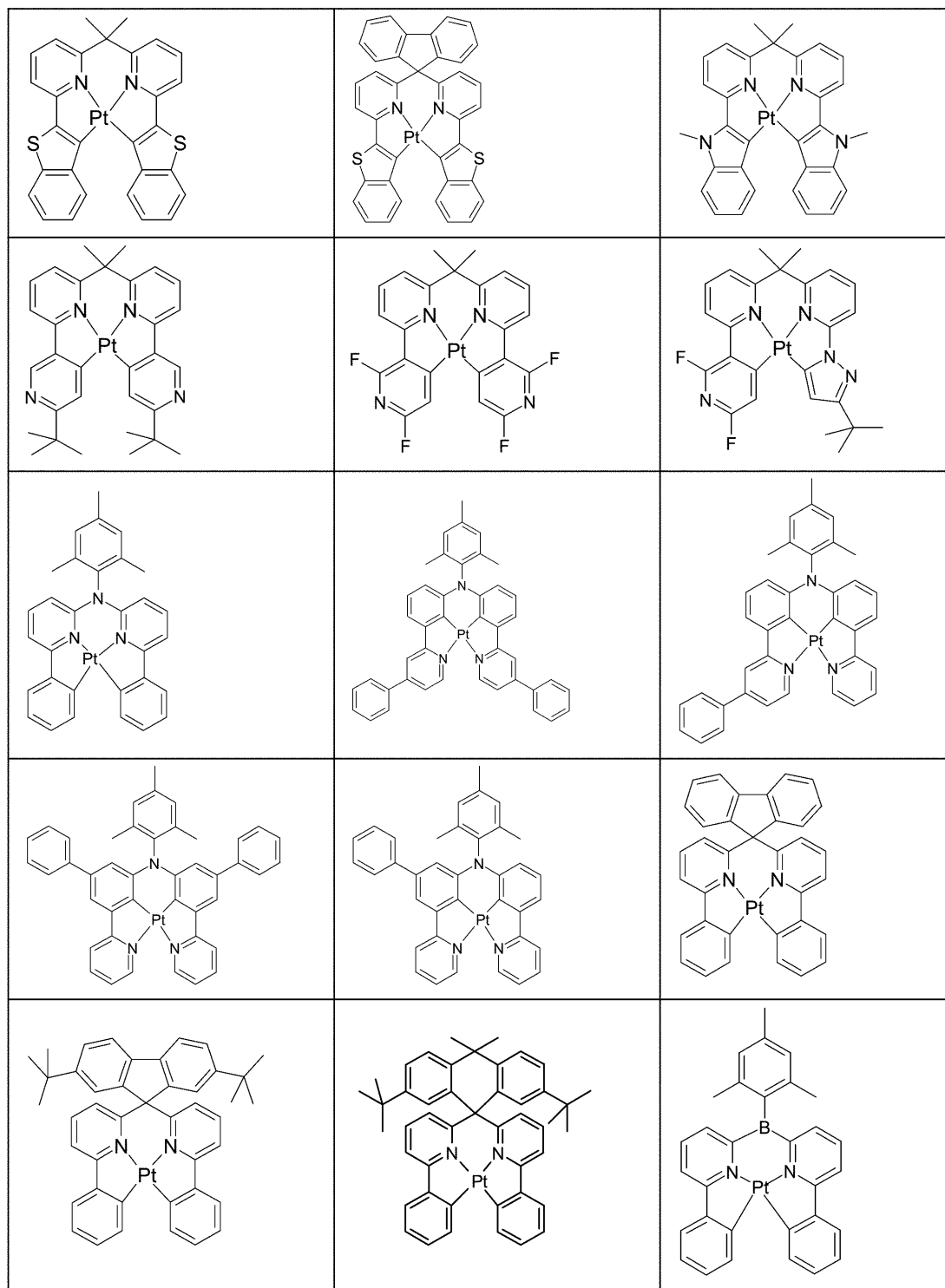
20

30

40

50

【化 6 3 - 3】



10

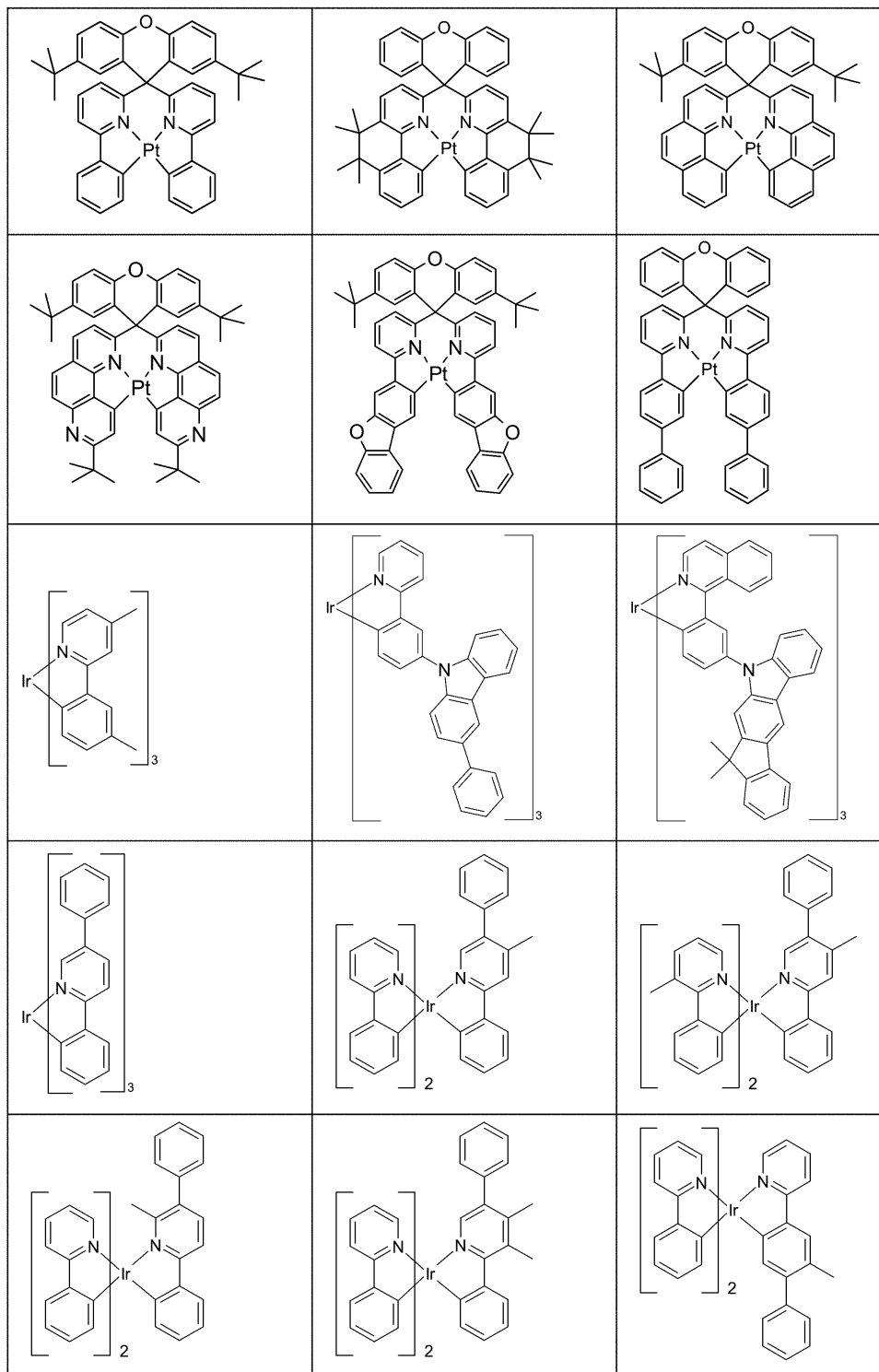
20

30

40

50

【化 6 3 - 4】



10

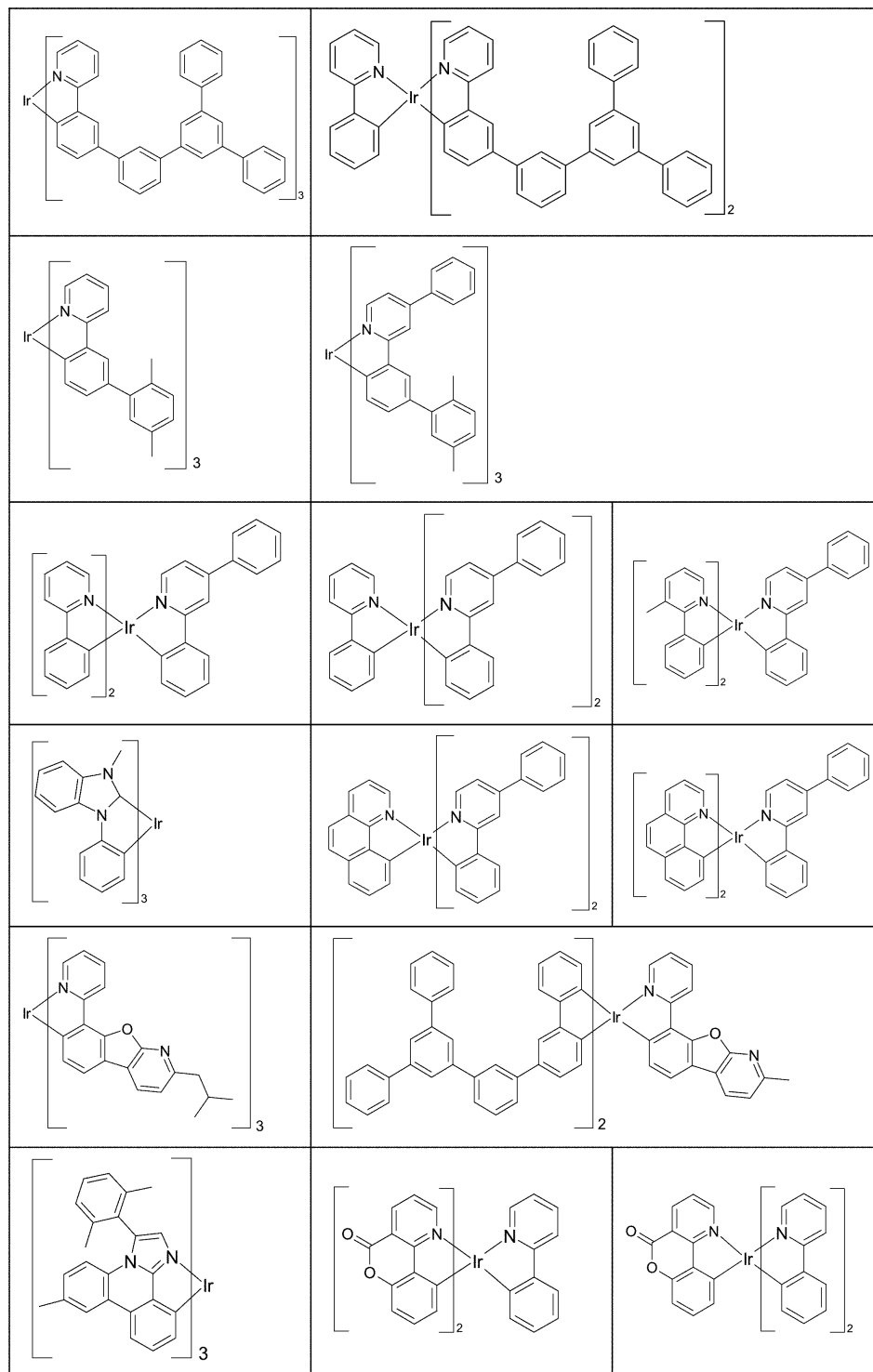
20

30

40

50

【化 6 3 - 5】



10

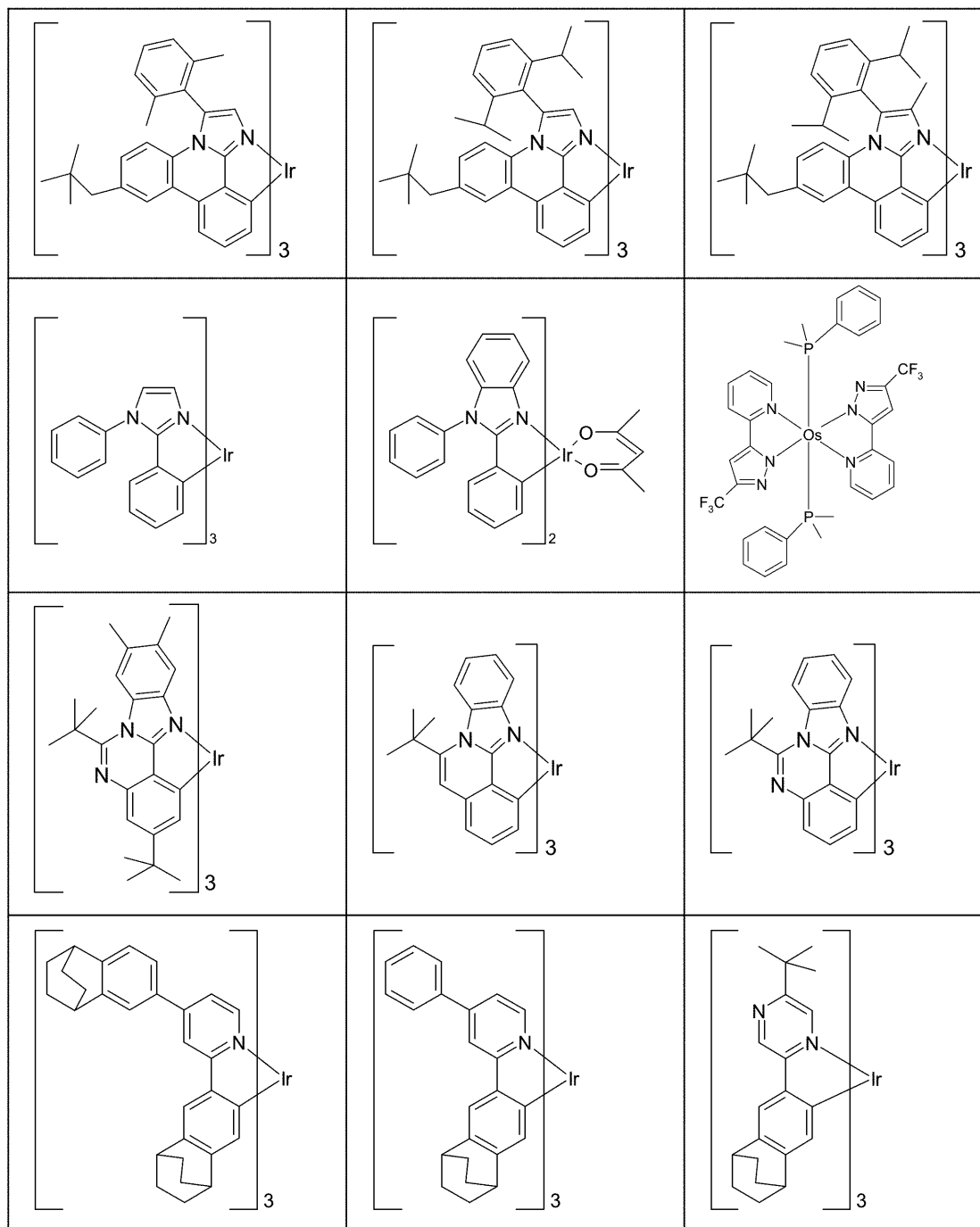
20

30

40

50

【化 6 3 - 6】



10

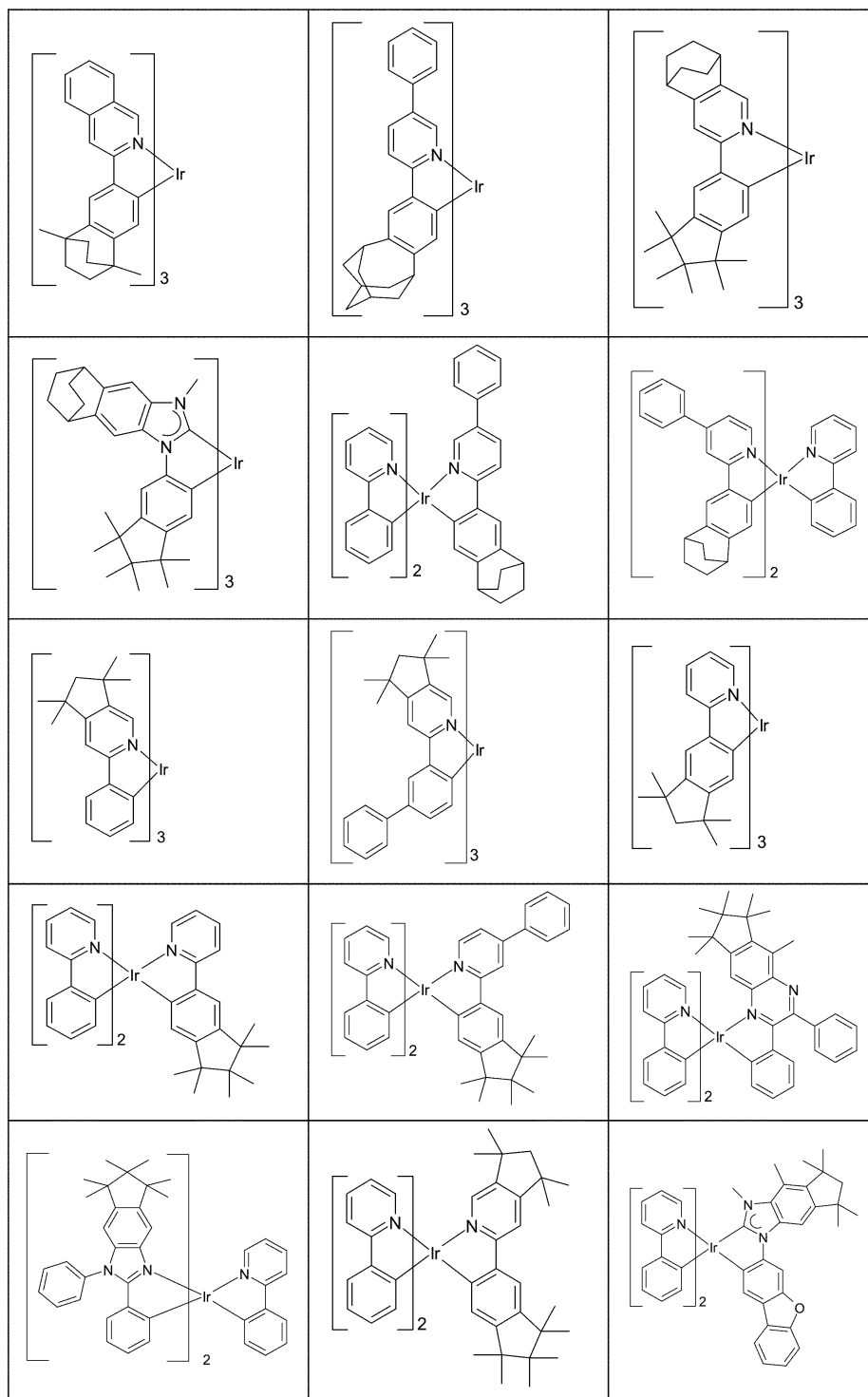
20

30

40

50

【化 6 3 - 7】



10

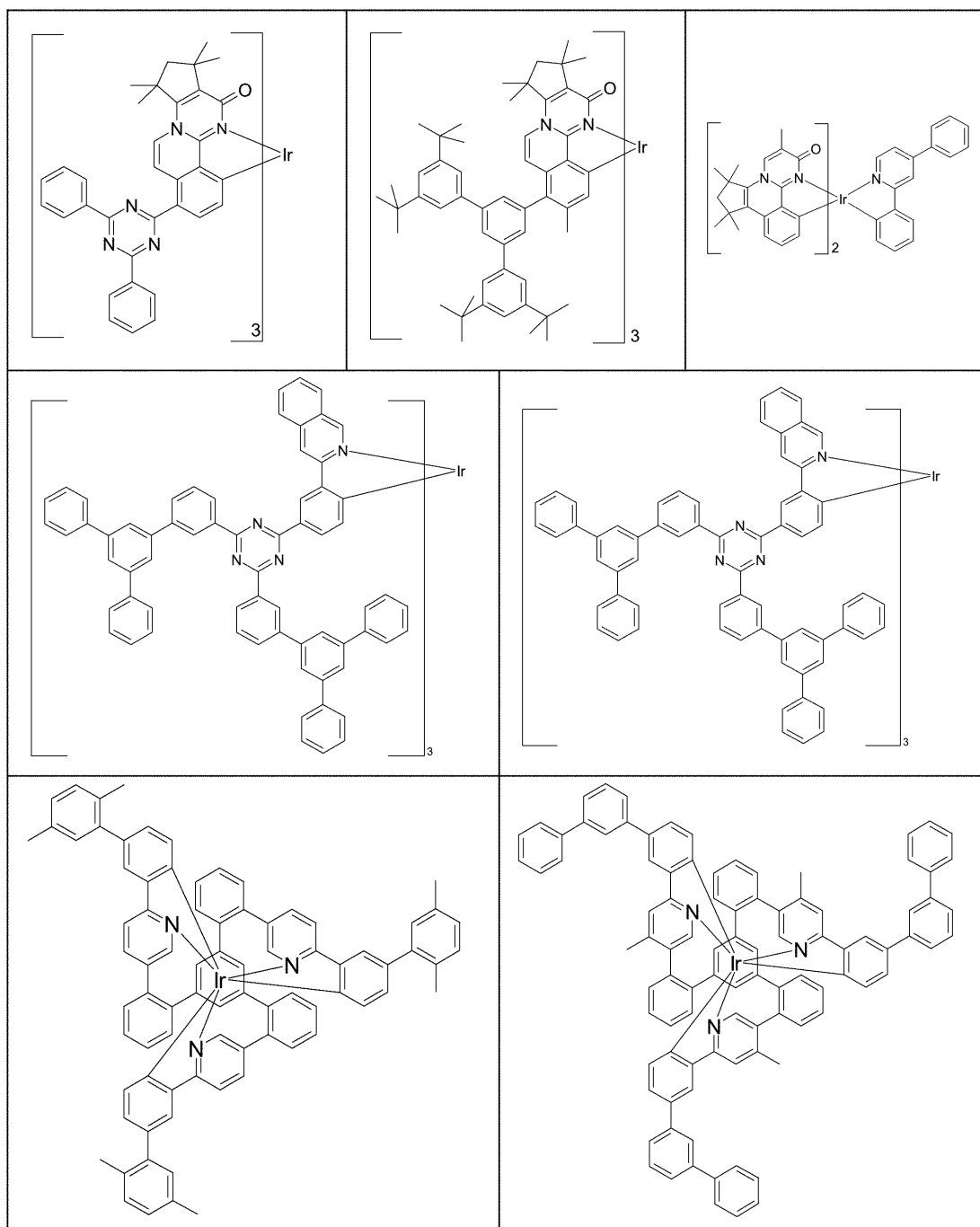
20

30

40

50

【化 6 3 - 8】



10

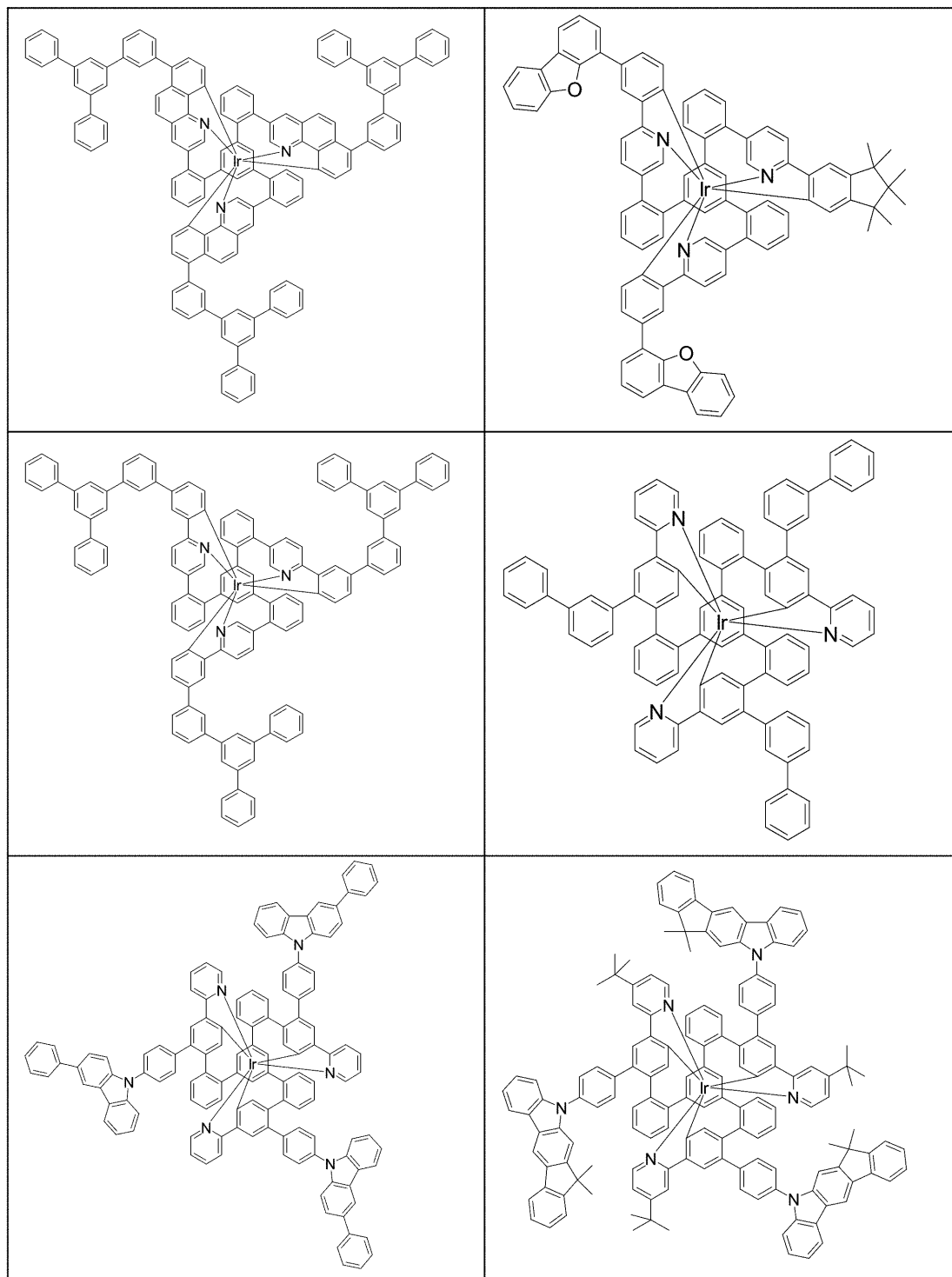
20

30

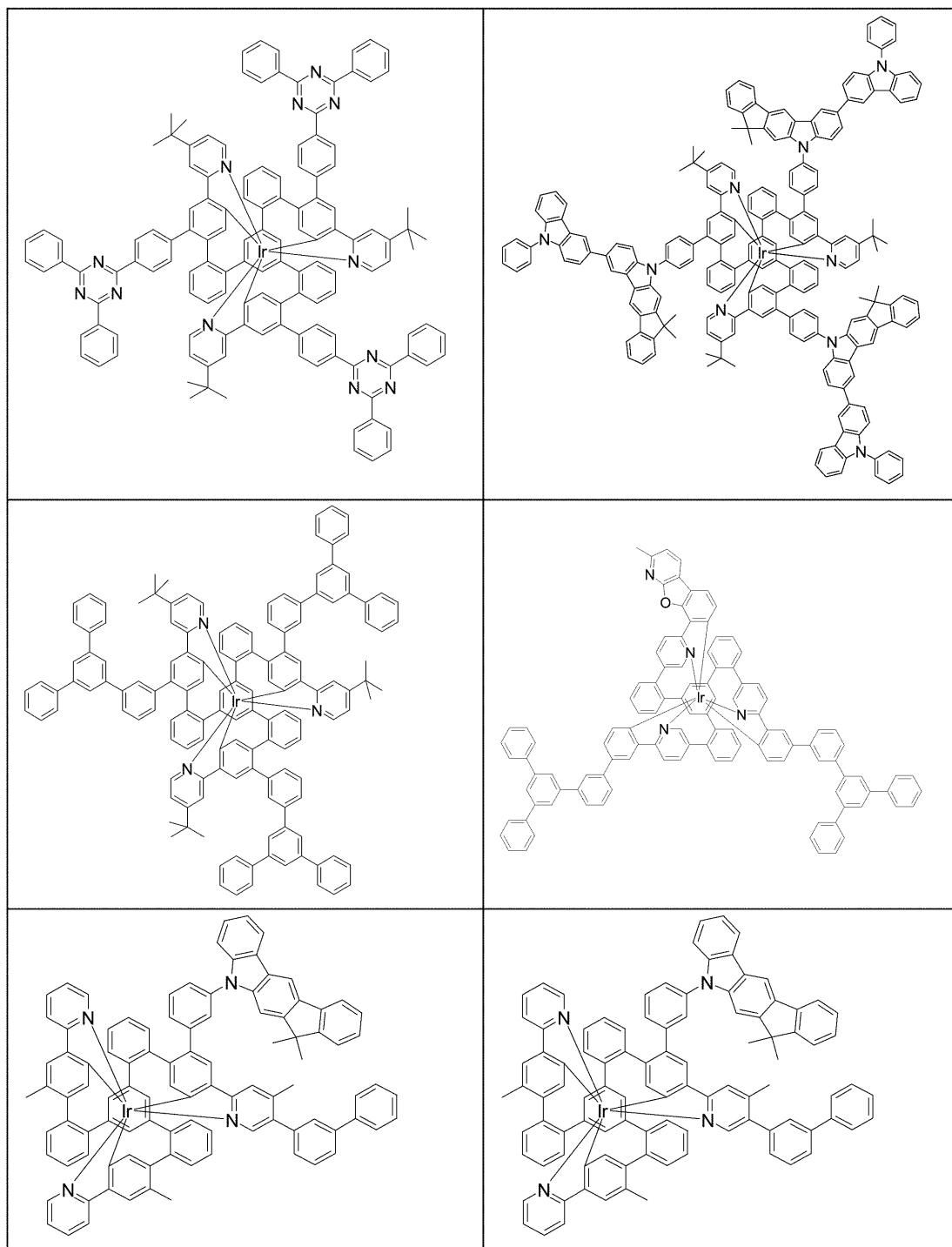
40

50

【化 6 3 - 9】



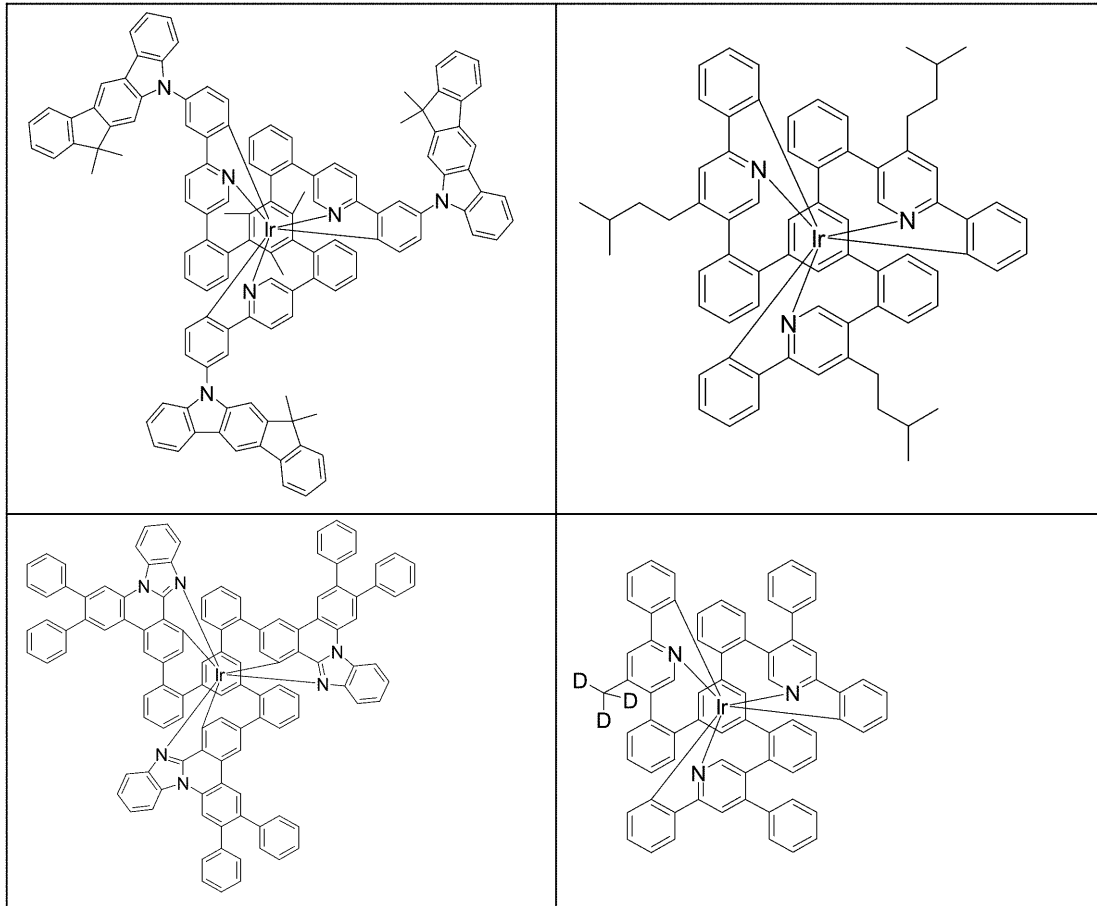
【化 6 3 - 1 0】



40

50

【化 6 3 - 1 1】



10

20

【 0 1 5 6 】

本発明の金属錯体は、配位子の構造に応じて、電子デバイス内の他の機能、例えば、正孔注入または輸送層内の正孔輸送材料、電荷生成材料、電子ブロック材料、正孔ブロック材料、あるいは、例えば、電子輸送層内の電子輸送材料などに用いることもできる。本発明の金属錯体を発光層内の他の燐光性金属錯体のマトリックス材料として用いることも同様に可能である。

30

【 0 1 5 7 】

陰極として好ましいものは、低い仕事関数を有する金属、合金、あるいは、様々な金属、例えば、アルカリ土類金属、アルカリ金属、典型金属、ランタノイド（例、Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Smなど）からなる積層体である。さらに、アルカリ金属やアルカリ土類金属と銀との合金、例えば、マグネシウムと銀との合金も好ましい。積層構造を取る場合、前記した金属に加えて、Agのような比較的高い仕事関数を有する金属を用いることも可能である。その場合、例えば、Mg/Ag、Ca/Ag、Ba/Agのような金属の組み合わせが一般に用いられる。金属陰極と有機半導体との間に、高い誘電率を有する材料の薄い中間層を設けることが好ましい場合もある。このために有用な材料としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属フッ化物、さらに、対応する酸化物や炭酸塩など（例、LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃など）が挙げられる。同様に、有機アルカリ金属錯体、例えば、Li_q（キノリン酸リチウム）もこの目的に有用である。この層の層厚は0.5から5nmが好ましい。

40

【 0 1 5 8 】

陽極として好ましいものは、高い仕事関数を有する材料である。陽極は、真空に対して4.5eVを超える仕事関数を有していることが好ましい。この目的のためには、第一に、Ag、PtあるいはAuなどの高い酸化還元電位を有する金属が好適である。第二に、金

50

属／金属酸化物電極（例、 $Al/Ni/NiO_x$ 、 Al/PtO_x ）も好ましい。用途によっては、有機材料への照射（OSC）や発光（OLED／PLED、OLASER）が可能になるように、電極の少なくとも一つが透明もしくは部分的に透明になっていなければならない。そのようなとき好ましい陽極材料は導電性混合金属酸化物である。インジウム・スズ酸化物（ITO）あるいはインジウム亜鉛酸化物（IZO）が特に好ましい。さらに、導電性ドーピング有機材料、特に、例えば、PEDOT、PANIのような導電性ドーピング高分子およびそれらの誘導体も好ましい。pドーピング正孔輸送材料を正孔注入層として陽極に用いる場合、好適なpドーパントは、 MoO_3 や WO_3 などの金属酸化物や（ペル）フルオロ電子不足芳香族系などである。さらに、HAT-CN（ヘキサシアノヘキサアザトリフェニレン）やノバレッド（Novaled）社製の化合物NPD9なども好適なpドーパントである。このような層によって、低いHOMO、すなわち、大きさとして大きなHOMOを有する材料への正孔注入が容易になる。

【0159】

他の層については、従来技術で用いられている如何なる材料でも一般に使用でき、当業者なら、特別な発明的技術を使うことなく、それらの材料のいずれとも本発明の材料を組み合わせることで電子デバイスに利用することができる。

【0160】

デバイスは、それぞれ（用途に応じて）構成、接合し最後に密閉される。これは、このようなデバイスの寿命が水／空気の存在下で大幅に短くなるためである。

【0161】

一つまたは複数の層を昇華過程によって形成す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も好ましい。この場合、材料を真空昇華システム内で蒸着させるが、初期圧は 10^{-5} mbar未満が一般的で、 10^{-6} mbar未満が好ましい。初期圧は、例えば、 10^{-7} mbar未満のようにさらに低く、あるいは、より高くすることも可能である。

【0162】

一つまたは複数の層をOVPD（有機気相成長）法またはキャリアガス昇華を利用することによって形成す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も好ましい。この場合、材料を 10^{-5} mbarから1 barの間の圧力で蒸着させる。この方法の特別な場合がOVJP（有機蒸気ジェット印刷）法であり、その方法では、ノズルによって材料を直接付着させて構造化させる。

【0163】

さらに、一つまたは複数の層を溶液から、スピンコーティングや他の印刷法、例えば、スクリーン印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、ノズル印刷、さらに好ましくは、LEIT（光誘起熱イメージング、熱転写印刷）、インクジェット印刷などによって形成す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も好ましい。このためには、可溶性化合物が必要であるが、それは、例えば、好適な置換によって得られる。本発明の好ましい態様においては、本発明の化合物を含む層を溶液から形成する。

【0164】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、一つまたは複数の層を溶液から形成し、他の一つまたは複数の層を蒸着によって形成する混合システムで作成することもできる。例えば、本発明の金属錯体とマトリックス材料とを含む発光層を溶液から形成し、正孔ブロック層および／または電子輸送層を減圧下で蒸着によって形成することが可能である。

【0165】

上記の方法は当業者には公知であり、困難なく、式（1）の化合物あるいは上記の好ましい態様を含む有機エレクトロルミネッセンス素子に適用することができる。本発明の錯体を含む層は溶液から形成することがより好ましい。

【0166】

本発明の電子デバイス、特に、有機エレクトロルミネッセンス素子が、従来技術に比べて下記のような驚くべき一つまたは複数の利点を有することは注目すべきことである。

【0167】

1. 本発明の化合物は極めて高いPL量子収量を有する。そのため、有機エレクトロルミネッセンス素子に利用すると、優れた効率が得られる。

2. 本発明の化合物によって有機エレクトロルミネッセンス素子の寿命が向上する。

3. 本発明の化合物は発光スペクトルが狭いので、有機エレクトロルミネッセンス素子の色純度が向上する。

【0168】

上記の利点は、他の電子的特性の劣化を伴うものではない。

【0169】

本発明を下記の実施例によって、さらに詳しく説明するが、これによって如何なる制限もされるものではない。当業者であれば、特別な発明的技術を使うことなく、下記の詳細な記述を利用して、本発明の電子デバイスを作成でき、従って、請求したすべての範囲の発明を実施することができる。

【実施例】

【0170】

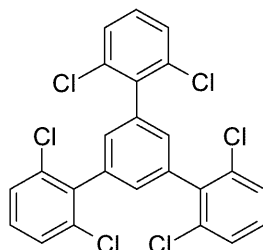
特に記載しない限り、下記の合成は保護ガス雰囲気下、乾燥溶媒中で行う。金属錯体を追加的に扱うときは、遮光下または黄色光下で扱う。溶媒や試薬は、例えば、シグマアルドリッチ (Sigma-Aldrich) や ABCR から購入できる。大かっこ内の個々の文字や各化合物に付した番号は、文献で知られている化合物の CAS 番号に関するものである。

【0171】

シントンスの合成

実施例 S1

【化64】



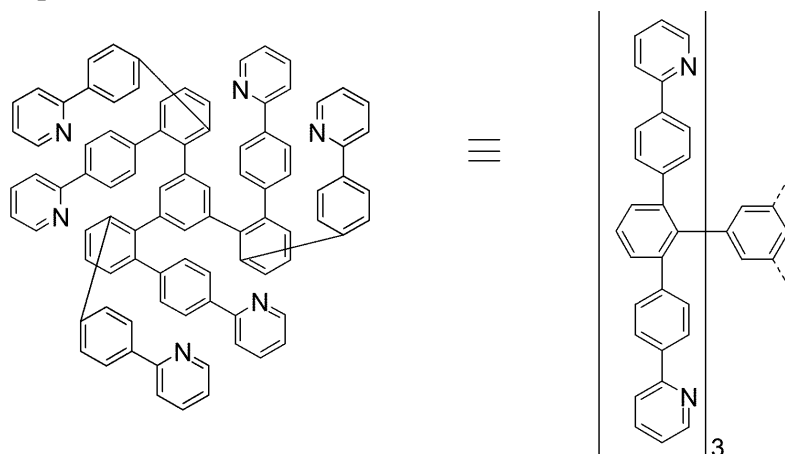
20.9 g (100 mmol) の 1, 3, 5-ベンゼントリボロン酸 [89641-21-4]、81.3 g (360 mmol) の 1, 3-ジクロロ-2-ブromoベンゼン [19821-80-8]、79.5 g (750 mmol) の炭酸ナトリウム、2.6 g (10 mmol) のトリフェニルホスフィン、750 mg (3.3 mmol) の酢酸パラジウム (II)、500 ml のエチレングリコールジメチルエーテル、および 500 ml の水の混合物を、内部温度 65 °C で 60 時間加熱する。冷却後、反応混合物を分液ロートで抽出する。このため、有機相を取り除き、水相をそれぞれ 200 ml の酢酸エチルで 2 回抽出する。その後、有機相を合わせたものを、それぞれ 300 ml の水で 2 回、200 ml の飽和塩化ナトリウム溶液で 1 回洗って、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濃縮乾固する。残渣をフラッシュクロマトグラフィー (エー・サムラウ (A Semrau) 社製のトレラント (Torrent) 自動カラムシステム) にかけて、得られた固体をアセトニトリルから再結晶する。収量：9.2 g (18 mmol)、18%。純度：¹H NMR により 95%。

【0172】

B：配位子の合成

実施例 L1：

【化 6 5】



10

【0173】

5.1 g (10 mmol) の S1、22.5 g (80 mmol) の 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]、38.2 g (180 mmol) のリン酸三ナトリウム、507 g (0.6 mmol) のメタンスルホン酸 (2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピル-1,1'-ビフェニル) [2-(2'-アミノ-1,1'-ビフェニル)] パラジウム (II) [1445085-55-1]、300 ml の THF、および 100 ml の水の混合物を、よく攪拌しながら 48 時間、65℃ で加熱する。冷却後、混合物に 500 ml のトルエンを加え、それぞれ 200 ml の水で 3 回、飽和塩化ナトリウム溶液で 1 回洗って、硫酸マグネシウムで乾燥させる。トルエンを除去した後、粗生成物を 300 ml のジクロロメタンに溶かしてスラリー状にしてシリカゲル床でろ過したら、シリカゲル床を、それぞれ 200 ml のジクロロメタン／酢酸エチル 1：1 混合物で 3 回洗う。ろ液を濃縮乾固し、残渣を酢酸エチル／ヘプタノール混合溶離液でシリカゲルクロマトグラフ (アクセル・サムラウ (Axel Semrau) 社製自動フラッシュカラムシステム) にかける。収量：7.0 g (4.8 mmol)、48%。純度：¹H NMR により約 95%。

30

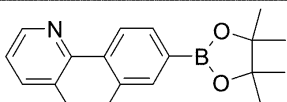
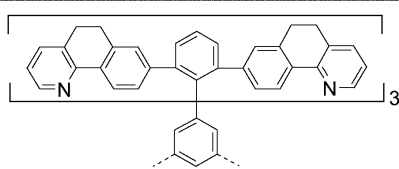
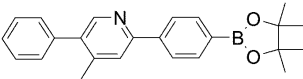
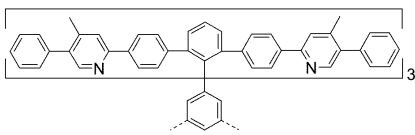
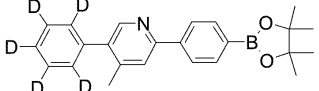
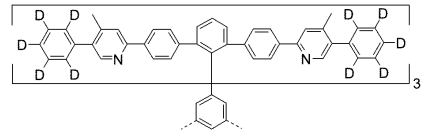
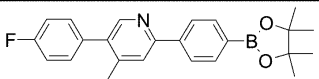
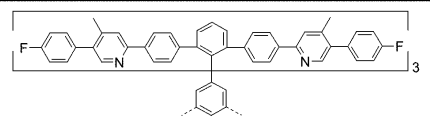
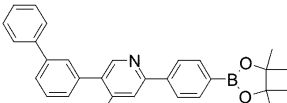
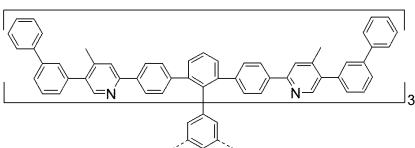
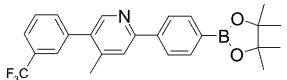
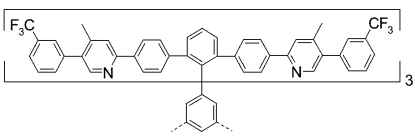
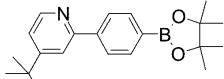
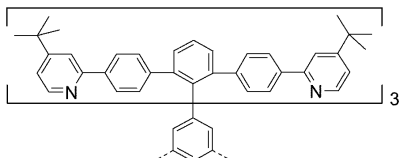
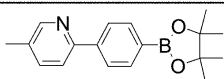
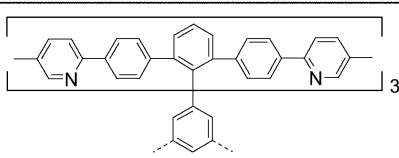
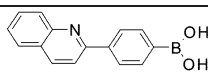
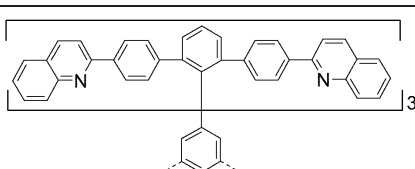
【0174】

下記の化合物も同様の方法で合成できる。

40

50

【表 1 - 1】

例	ボロン酸エステル／酸	ボロン酸エステル／酸	収率
L2	 1989597-10-5		36 %
L3	 1989597-15-0		28 %
L4	 1989597-17-2		32 %
L5	 1989597-19-4		33 %
L6	 1989597-25-2		30 %
L7	 1989596-23-0		28 %
L8	 1989596-74-8		34 %
L9	 1391090-36-0		37 %
L10	 1103778-52-4		25 %

10

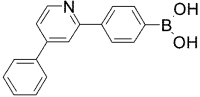
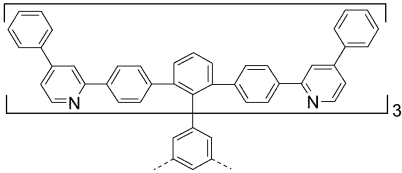
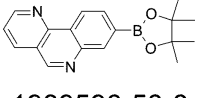
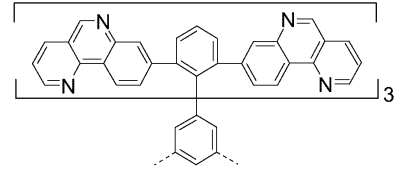
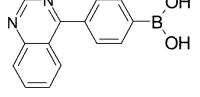
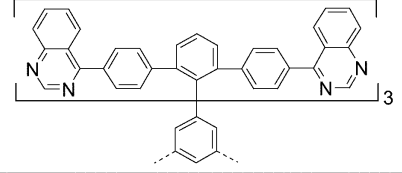
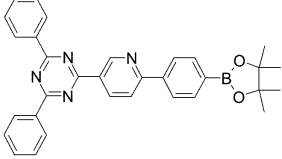
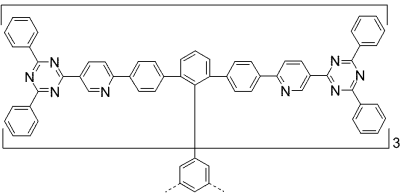
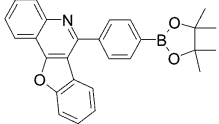
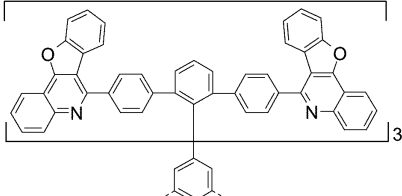
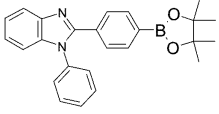
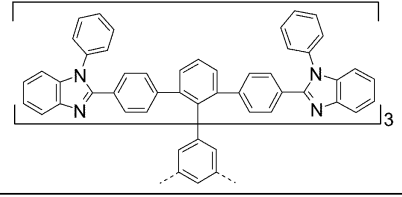
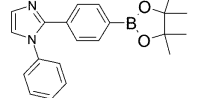
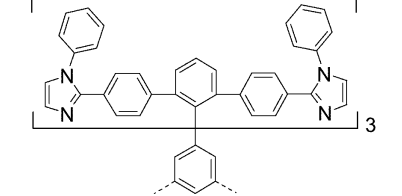
20

30

40

50

【表 1 - 2】

L11	 1714084-48-6	 36 %
L12	 1989596-53-3	 29 %
L13	 1807910-77-5	 30 %
L14	 1989603-25-9	 23 %
L15	 1848992-66-4	 26 %
L16	 1146340-38-6	 39 %
L17	 1621467-82-0	 37 %

10

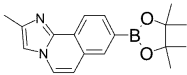
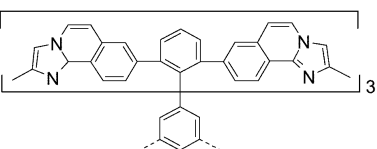
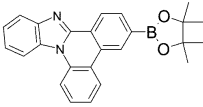
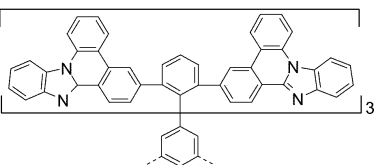
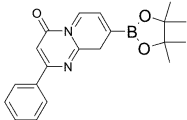
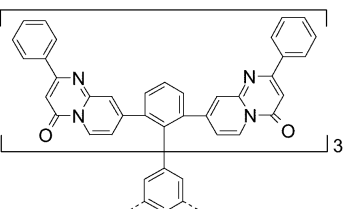
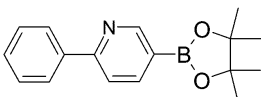
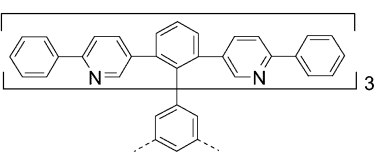
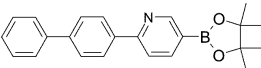
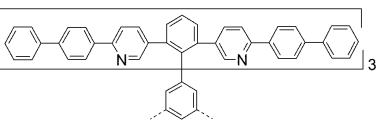
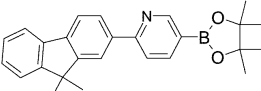
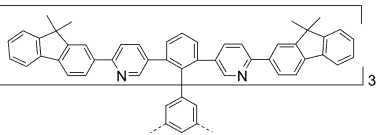
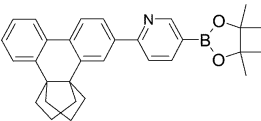
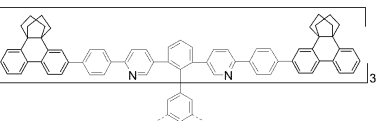
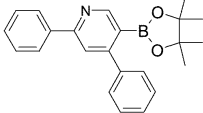
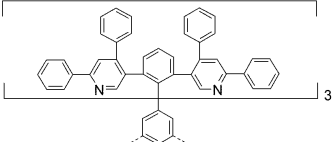
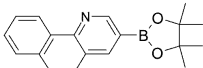
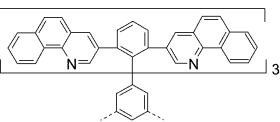
20

30

40

50

【表 1 - 3】

L18	 1989597-11-6	 3	31 %
L19	 1228267-13-7	 3	28 %
L20	 1989596-82-8	 3	43 %
L21	 879291-27-7	 3	45 %
L22	 1989596-33-9	 3	37 %
L23	 1946760-64-0	 3	34 %
L24	 1889203-21-7	 3	30 %
L25	 1989596-45-3	 3	35 %
L26	 1989596-48-6	 3	31 %

10

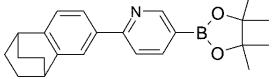
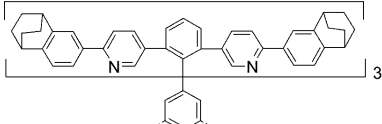
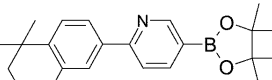
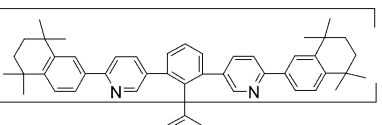
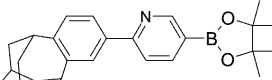
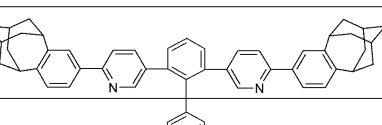
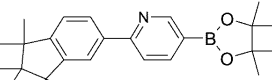
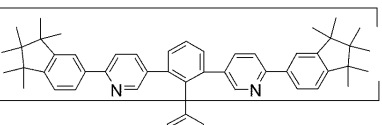
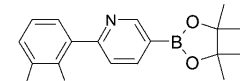
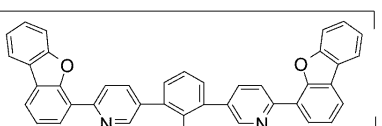
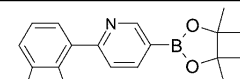
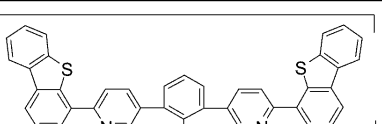
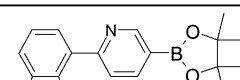
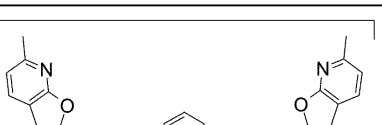
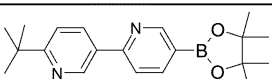
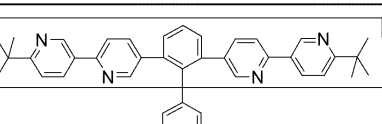
20

30

40

50

【表 1 - 4】

L27	 1989596-41-9	 36 %
L28	 1989596-39-5	 35 %
L29	 1989596-42-0	 39 %
L30	 1870010-53-9	 34 %
L31	 1621690-56-9	 38 %
L32	 1621690-57-0	 38 %
L33	 1989596-54-4	 35 %
L34	 1989596-68-0	 29 %

【 0 1 7 5 】

C : 金属錯体の合成

I r ₂ (L 1)

10

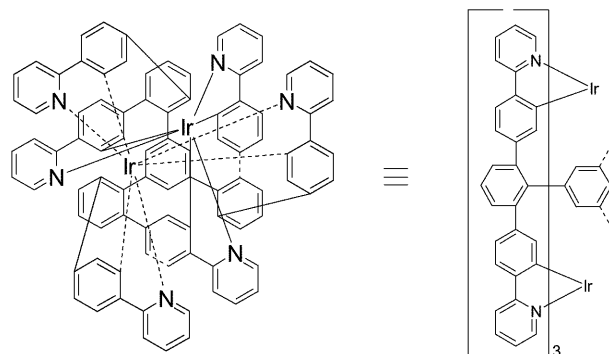
20

30

40

50

【化 6 6】



10

【0176】

14.5 g (10 mmol) の配位子 L1、9.8 g (20 mmol) のトリスアセチルアセトナトイリジウム (III) [15635-87-7]、および 100 g のヒドロキノン [123-32-9] の混合物を、初めに、ガラスで覆われたマグネチックバーを備えた 1000 ml の二首丸底フラスコに入れる。フラスコには水分離器（水より低密度の媒体用）とアルゴンブランケットを有する空冷コンデンサーが装着され、金属製の加熱浴中に置かれる。アルゴンブランケットシステムを介して、アルゴンが二首フラスコの側面の首から排出されるようにして、装置を上部から 15 分間パージする。二首フラスコの側面の首から、ガラス被覆 Pt-100 熱電対をフラスコ内に差し込み、末端をマグネチック攪拌バーの真上に配置する。次に、この装置に家庭用アルミフォイルを何回か緩く巻き付けて断熱するが、この断熱は水分離器の昇水管の中ほどまで行う。その後、装置を加熱した実験室用攪拌システムで 250℃ まで急速に加熱する。温度は、攪拌されている熔融反応混合物に漬けた Pt-100 熱センサーによって測定する。続いて 2 時間にわたって反応混合物を 250℃ に保つが、その間、少量の濃縮物が留去され水分離器に集められる。反応混合物を 190℃ まで放置、冷却したら、100 ml のエチレングリコールを滴下する。混合物をさらに 80℃ まで放置、冷却したら、500 ml のメタノールを滴下し、1 時間加熱還流する。得られた懸濁物を両頭フリットに通してろ過し、固体を 50 ml のメタノールで 2 回洗ってから、減圧下で乾燥させる。さらに、空気や光を慎重に排除して、5 回、ジクロロメタン（当初の充填量は、それぞれの場合、約 300 ml、抽出シンプル：ワットマン社製のセルロース標準ソックスレーシンプル）で熱抽出して精製する。最後に、高真空下、280℃ で熱処理する。収量：10.8 g (6.4 mmol)、64%。純度：HPLC により >99.9%。

20

30

【0177】

錯体が C3 点群の場合、ΔΔ および ΛΛ エナンチオマーがラセミ体で得られる。これらは標準的な方法（キラルな媒体上でのクロマトグラフ、強いキラル酸（例、カンファースルホン酸）との反応、ジアステレオマー塩対の分別結晶法など）によって分割ができる。錯体が C1 点群の場合、エナンチオマーのみならずジアステレオマーも生じるが、これも同様にクロマトグラフや分別結晶法などによって分割できる。

40

【0178】

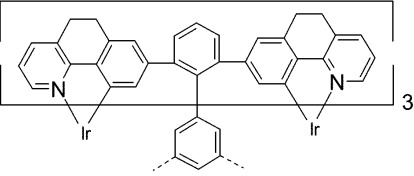
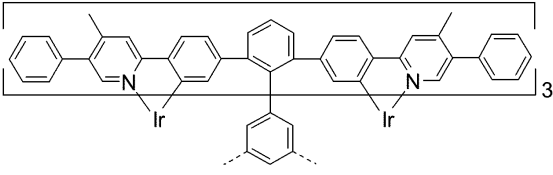
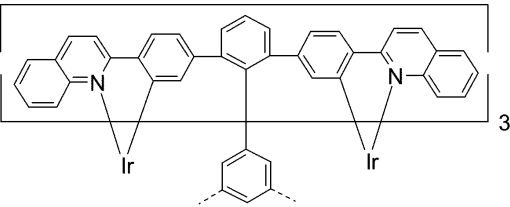
以下に示す金属錯体は原則的にクロマトグラフ（典型的には、自動カラムシステム（アクセル・サムラウ (Axel Semrau) 社製のトレラント (Torrent)、再結晶、あるいは熱抽出）によって精製できる。残滓の溶媒は典型的には 250℃ から 330℃ での高真空下熱処理によって除去できる。

【0179】

下記の化合物も同様の方法で合成できる。

50

【表 2 - 1】

例	反応物 バリエント	生成物 反応時間／温度* 熱抽出溶媒*	収率
Ir ₂ (L2)	L2	 ジクロロメタン (DCM)	60 %
Ir ₂ (L3)	L3	 DCM	56 %
Ir ₂ (L4)	L4	Ir ₂ (L4) DCM	58 %
Ir ₂ (L5)	L5	Ir ₂ (L5) DCM	55 %
Ir ₂ (L6)	L6	Ir ₂ (L6) トルエン	60 %
Ir ₂ (L7)	L7	Ir ₂ (L7) DCM	63 %
Ir ₂ (L8)	L8	Ir ₂ (L8) o-キシレン	67 %
Ir ₂ (L9)	L9	Ir ₂ (L9) DCM	61 %
Ir ₂ (L10)	L10	 Ir ₂ (L10) メシチレン	34 %

10

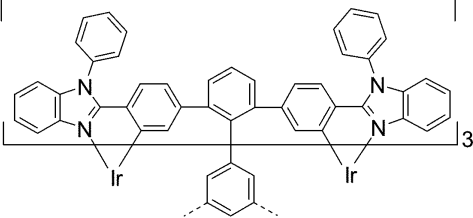
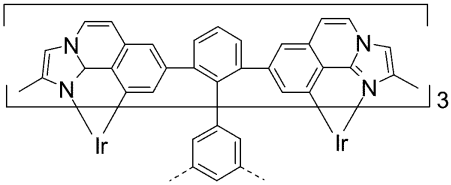
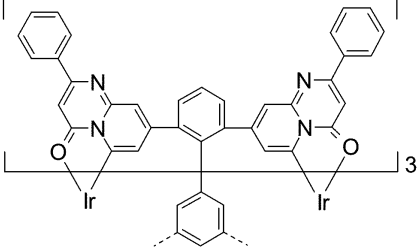
20

30

40

50

【表 2 - 2】

Ir ₂ (L11)	L11	Ir ₂ (L11) トルエン	58 %
Ir ₂ (L12)	L12	Ir ₂ (L12)	62 %
Ir ₂ (L13)	L13	Ir ₂ (L13)	55 %
Ir ₂ (L14)	L14	Ir ₂ (L14) 酢酸ブチル	59 %
Ir ₂ (L15)	L15	Ir ₂ (L15)	60 %
Ir ₂ (L16)	L16	 Ir ₂ (L16)	72 %
Ir ₂ (L17)	L17	Ir ₂ (L17) o-キシレン	64 %
Ir ₂ (L18)	L18	 Ir ₂ (L18) 2 h / 260 °C DCM	44 %
Ir ₂ (L19)	L19	Ir ₂ (L19) 2 h / 260 °C	41 %
Ir ₂ (L20)	L20	 Ir ₂ (L20)	54 %

10

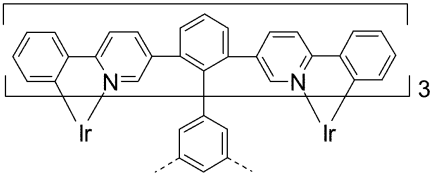
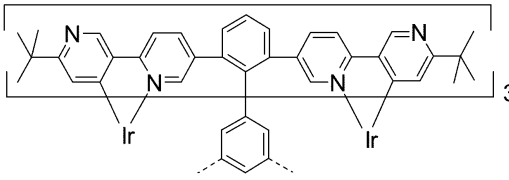
20

30

40

50

【表 2 - 3】

Ir ₂ (L21)	L21	 Ir ₂ (L21) DCM	69 %
Ir ₂ (L22)	L22	Ir ₂ (L22) DCM	66 %
Ir ₂ (L23)	L23	Ir ₂ (L23) DCM	63 %
Ir ₂ (L24)	L24	Ir ₂ (L24) o-ジクロロベンゼン	58 %
Ir ₂ (L25)	L25	Ir ₂ (L25) o-キシレン	58 %
Ir ₂ (L26)	L26	Ir ₂ (L26)	60 %
Ir ₂ (L27)	L27	Ir ₂ (L27) DCM	64 %
Ir ₂ (L28)	L28	Ir ₂ (L28) DCM	62 %
Ir ₂ (L29)	L29	Ir ₂ (L29) トルエン	59 %
Ir ₂ (L30)	L30	Ir ₂ (L30) o-キシレン	57 %
Ir ₂ (L31)	L31	Ir ₂ (L31)	64 %
Ir ₂ (L32)	L32	Ir ₂ (L32)	49 %
Ir ₂ (L33)	L33	Ir ₂ (L33)	58 %
Ir ₂ (L34)	L34	 Ir ₂ (L34) 2h / 260 °C 酢酸ブチル	36 %

*異なる場合

【0180】

同様の方法で、初めに10mmolのIr(acac)₃を加え、250℃で1時間反応させ、さらに10mmolのRh(acac)₃【14284-92-5】を加えてから、250℃で1時間反応を続けたのち、上記のような精製をして、混合金属Rh-Ir錯体を得ることも可能である。

【0181】

10

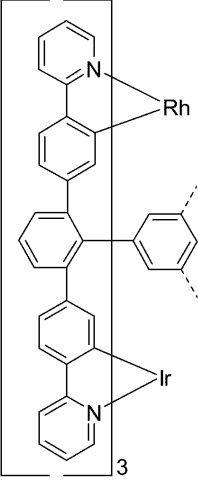
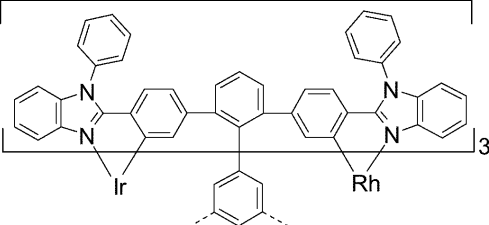
20

30

40

50

【表 3】

Rh-Ir(L1)	L1 1) 10 mmol Ir(acac)₃ [15635-87-7] 2) 10 mmol Rh(acac)₃ [14284-92-5]	 I1-Rh-Ir(L1) 250°C, 2 h HE: トルエン	14%
Rh-Ir(L16)	L16 1) 10 mmol Ir(acac)₃ [15635-87-7] 2) 10 mmol Rh(acac)₃ [14284-92-5]	 I1-Rh-Ir(L16) 250°C, 2 h HE: トルエン	17%

【0182】

D：金属錯体の機能化

1) イリジウム錯体のハロゲン化

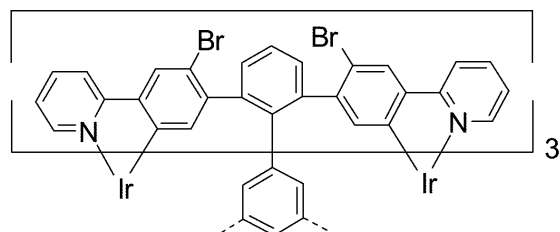
二座副配位子が配位したイリジウムに対してパラ位に $A \times C-H$ 基 ($A = 1 \sim 6$) を有する錯体 1 mmol を、金属錯体の溶解度に応じて 200 ml から 2000 ml のジクロロメタン中に含んだ溶液または懸濁液に、 $A \times 1.05$ mmol の N-ハロコハク酸イミド (ハロゲン: Cl, Br, I) を、 -30°C から $+30^\circ\text{C}$ の空気を排除した暗所で加え、その混合物を 20 時間攪拌する。DMC に対して溶解性の低い錯体は他の溶媒 (TCE、THF、DMF、クロロベンゼンなど) および高温に変更できる。次に、溶媒を減圧下で実質的に除去する。残渣を 30 から 100 ml のメタノールとともに沸騰させることで抽出し、固体を吸引ろ過で別し、20 ml のメタノールで 3 回洗ってから、減圧下で乾燥させる。これにより、イリジウムに対してパラ位に臭素化／ハロゲン化されたイリジウム錯体を得る。約 -5.1 から -5.0 eV およびこれより小さな HOMO (CV) を有する錯体は (Ir(III) $\rightarrow$ Ir(IV)) の酸化傾向を有するが、この場合、酸化剤は NBS から遊離した臭素である。この酸化反応は、エミッター溶液／懸濁液が緑色または褐色なのか、さもなくば、黄色または赤色なのかではっきりと目に見える。このような場合には、さらに 1 から 2 当量の NBS を加える。検査のために、30 から 100 ml のメタノールと還元剤として 0.5 ml のヒドラジン水和物を加えると、緑色または褐色の溶液または懸濁液が黄色または赤色に変わる (Ir(IV) $\rightarrow$ Ir(III)) の還元反応

)。その後、溶媒を減圧下で実質的に除去し、50 mlのメタノールを加えてから、固体を吸引ろ過で別し、各々20 mlのメタノールで3回洗ってから、減圧下で乾燥させる。イリジウム原子に対してパラ位に6個のC-H基を有する錯体の準化学量論的な臭素化、例えば、モノあるいはジ臭素化は、通常、化学量論的な臭素化よりも小さい選択性で進行する。これらの臭素化による粗生成物はクロマトグラフ（エー・サムラウ（A Semrau）社製コンビフラッシュトレント（ComBiFlashTorent））によって分離できる。

【0183】

$\text{Ir}_2(\text{L}1-6\text{Br})$ の合成

【化67】



【0184】

1.61 g (1.0 mmol) の $\text{Ir}_2(\text{L}1)$ を 200 ml の DCM に懸濁した懸濁液に、1.16 g (6.5 mmol) の N-ブロモコハク酸イミド (NBS) を一度に加え、その混合物を 20 時間攪拌し、30 ml のメタノール中の 0.5 ml のヒドラジン水和物を加える。減圧下で約 180 ml の溶媒を除去してから、黄色固体を吸引ろ過で別し、各々約 20 ml のメタノールで 3 回洗ってから、減圧下で乾燥させる。収量：1.98 g (0.95 mmol)、95%。純度：NMR により > 99.5%。

【0185】

下記の化合物も同様の方法で合成できる。

10

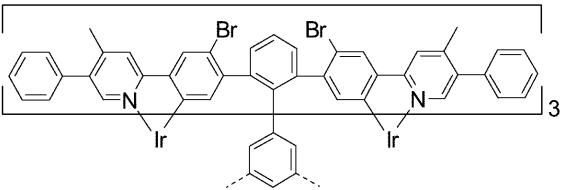
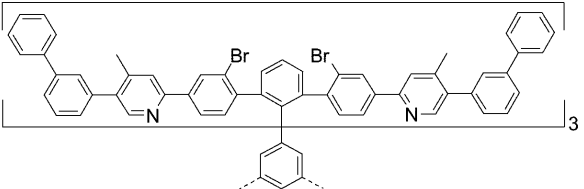
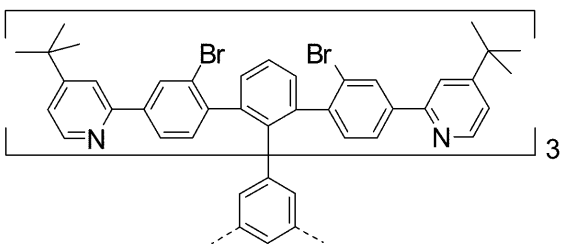
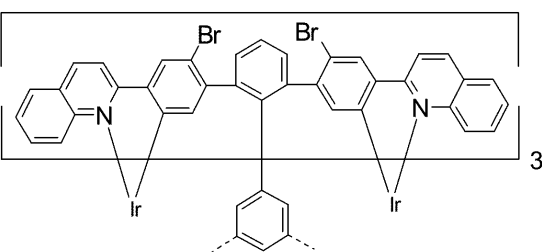
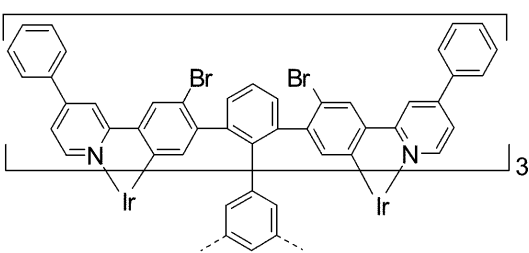
20

30

40

50

【表 4 - 1】

例	反応物 バリエーション	生成物	収率
$\text{Ir}_2(\text{L3-Br6})$	$\text{Ir}_2(\text{L3})$		95 %
$\text{Ir}_2(\text{L6-6Br})$	$\text{Ir}_2(\text{L6})$		93 %
$\text{Ir}_2(\text{L8-6Br})$	$\text{Ir}_2(\text{L8})$		97 %
$\text{Ir}_2(\text{L10-6Br})$	$\text{Ir}_2(\text{L10})$		96 %
$\text{Ir}_2(\text{L11-6Br})$	$\text{Ir}_2(\text{L11})$		96 %

10

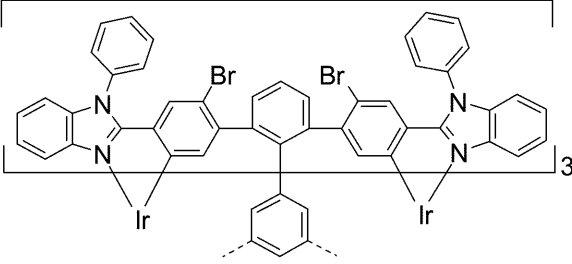
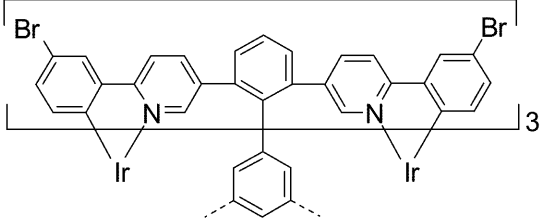
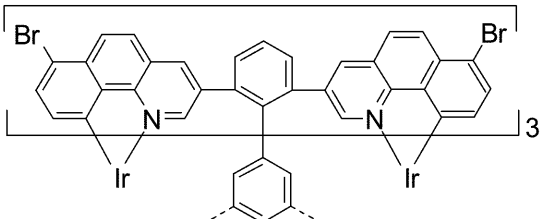
20

30

40

50

【表 4 - 2】

Ir ₂ (L16-6Br)	Ir ₂ (L16)		94 %
Ir ₂ (L21-6Br)	Ir ₂ (L21)		95 %
Ir ₂ (L26-6Br)	Ir ₂ (L26)		96

【0186】

2) 臭素化イリジウム錯体との鈴木カップリング

バリエーション A、二相性反応混合物

1 mmol の臭素化錯体、Br 官能基当たり 1.2 から 2 mmol のボロン酸またはボロン酸エステル、および 6 から 10 mmol のリン酸三ナトリウムを、50 ml のトルエン、20 ml のジオキサン、50 ml の水の混合液に分散させた懸濁液に、0.36 mmol のトリ-*o*-トリルホスフィンを加え、さらに、0.06 mmol の酢酸パラジウム (II) を加える。得られた混合物を 16 時間加熱還流し、冷却後、50 ml の水と 50 ml のトルエンを加え、水相を除去する。有機相を 50 ml の水で 3 回洗い、さらに、50 ml の飽和塩化ナトリウム溶液で 1 回洗って、硫酸マグネシウムで乾燥させる。この混合物をトルエンスラリーの状態ですライト床を通して過し、トルエンで洗う。減圧下でトルエンをほぼ完全に除去したら、50 ml のメタノールを加え、沈殿した粗生成物を吸引過でろ別し、各々 30 ml のメタノールで 3 回洗ったら、減圧下で乾燥させる。粗生成物を自動カラムシステム (アクセル・サムラウ (Axel Semrau) 社製のトレラント (Torrent)) のシリカゲル上カラムを通して、さらに、酢酸エチル、トルエン、ジオキサン、アセトニトリル、シクロヘキサン、オルトまたはパラキシレン、酢酸 *n*-ブチル、クロロベンゼンなどの溶剤を用いて熱抽出によって錯体を精製する。あるいは、これらの溶媒より高沸点の溶媒、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メシチレンなどから再結晶することも可能である。金属錯体は最後に熱処理または昇華させる。熱処理は高真空下 (約 10^{-6} mbar)、約 200 °C から 300 °C の温度範囲で行われる。

【0187】

バリエーション B、単相性反応混合物

1 mmol の臭素化錯体、Br 官能基当たり 1.2 から 2 mmol のボロン酸またはボロン酸エステル、および Br 官能基当たり 2 から 4 mmol の塩基 (フッ化ナトリウム、リン酸三ナトリウム、無水物、1 水和物または 3 水和物、炭酸ナトリウム、炭酸セシウムな

10

20

30

40

50

ど)と10gのガラスビーズ(直径:3mm)を30から50mlの非プロトン性溶媒(THF、ジオキサン、キシレン、メスチレン、ジメチルアセタミド、NMP、DMSOなど)に分散した懸濁液に、Br官能基当たり0.01mmolのテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) [14221-01-3]を加え、その混合物を24時間加熱還流する。あるいは、トリフェニルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、SPhos、XPhos、RuPhos、XanthPhosなどの他のホスフィン類をPd(OAc)₂と組み合わせることも可能である。これらのホスフィン類の場合、ホスフィンとパラジウムとの比は、3:1から1.2:1が好ましい。減圧下で溶媒を除去したら、生成物を適当な溶媒(トルエン、ジクロロメタン、酢酸エチルなど)で集め取り、バリエントAで記載したような精製を行う。

10

【0188】

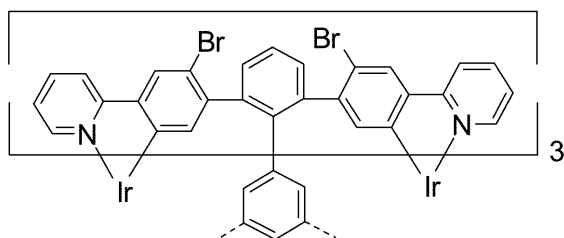
反応物の錯体があまり溶けないような場合は、最初にバリエントBによる鈴木カップリングを行い、得られた粗生成物にバリエントAによる別の鈴木カップリングを行うことが、最大の変換を達成するためには有利である。粗生成物を単離したら、100mlのトルエン中に加え、10mgの酢酸パラジウム(II)と1mlのヒドラジン水和物を加えて16時間沸騰させることで、残留する臭素による痕跡量の不純物を除去することができる。その後、粗生成物を上記のようにして精製する。

【0189】

Ir 21の合成:

【化68】

20



バリエントB

2.08g (1.0mmol)のIr(L1-6Br)、1.46g (12.0mmol)のフェニルボロン酸[98-80-64]、4.15g (18.0mmol)のリン酸三ナトリウム1水和物、70mg (0.06mmol)のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、50mlの乾燥ジメチルスルホキシドを用いて、100°C、16時間で合成した。DCM/n-ヘプタンを用いたシリカゲル上のクロマトグラフ(自動カラムシステム、アクセル・サムラウ(Axel Semrau)社製のトレラント(Torrent))で分離し、さらに、トルエンで5回熱抽出した。収量:1.21g (0.58mmol)、58%。純度: HPLCにより約99.9%。

30

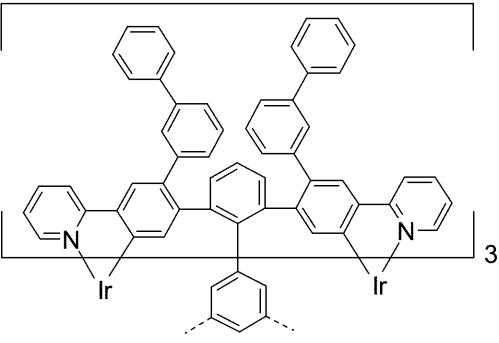
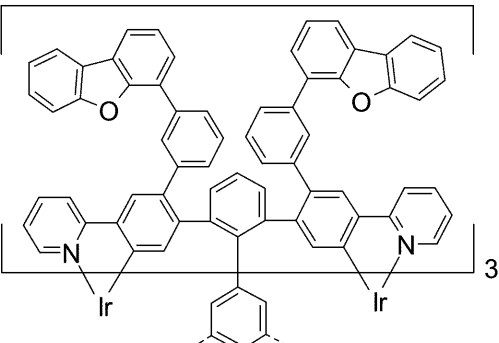
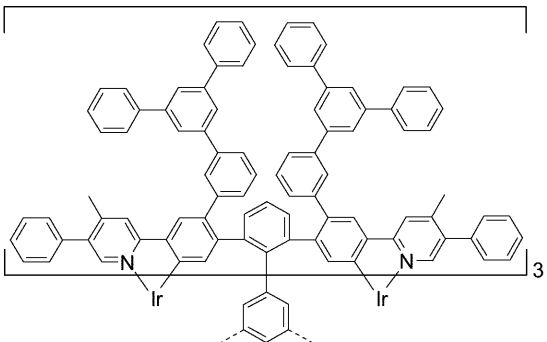
【0190】

下記の化合物も同様の方法で合成できる。

40

50

【表 5 - 1】

例	反応物 バリエーション	生成物 熱抽出溶媒	収率
Ir ₂ 2	Ir(L1-6Br) 912844-88-4 B, 次に A, それからヒドラジン水 和物による脱臭 素化	 酢酸ブチル	61 %
Ir ₂ 3	Ir(L1-6Br) 888330-89-0 B	 トルエン	55 %
Ir ₂ 4	Ir ₂ (L3-Br6) 1257248-43-3 B, 次に A, それからヒドラジン水 和物による脱臭 素化	 トルエン	59 %

10

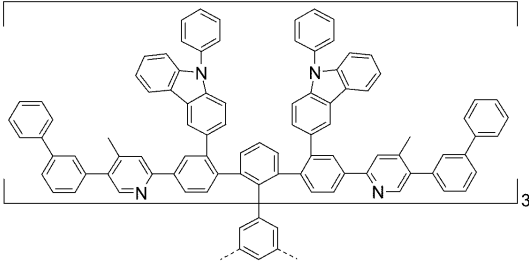
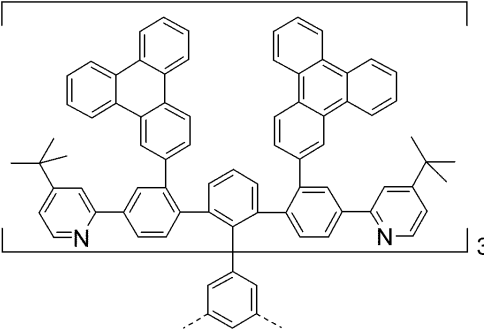
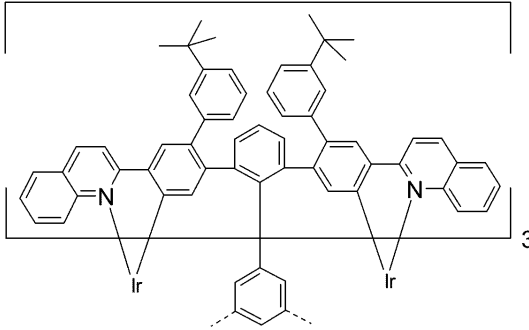
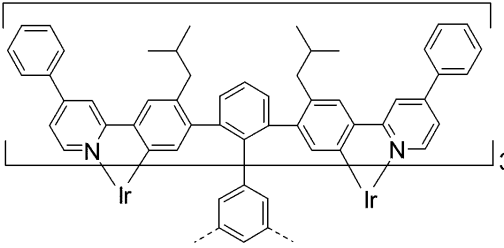
20

30

40

50

【表 5 - 2】

Ir ₂ 5	Ir ₂ (L6-6Br) 1126522-69-7 B, 次に A, それからヒドラジン水 和物による脱臭 素化	 トルエン	52 %
Ir ₂ 6	Ir ₂ (L8-6Br) 80042-13-4 B, 次に A, それからヒドラジン水 和物による脱臭 素化	 o-キシレン	60 %
Ir ₂ 7	Ir ₂ (L10-6Br) 627526-15-2 B	 酢酸ブチル	53 %
Ir ₂ 8	Ir ₂ (L11-6Br) 84110-40-7 A S-Phos / Pd(ac) ₂ 2 / 1	 ethyl acetate	49 %

10

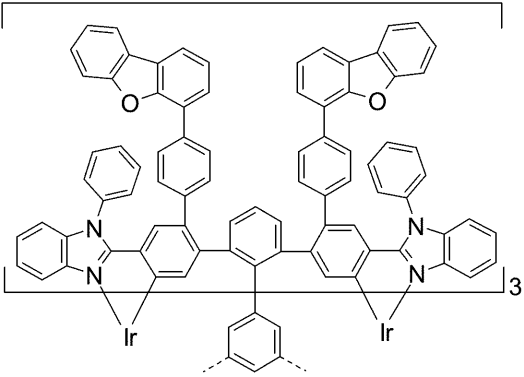
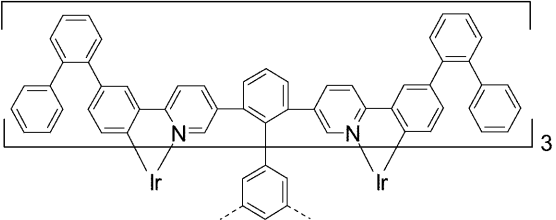
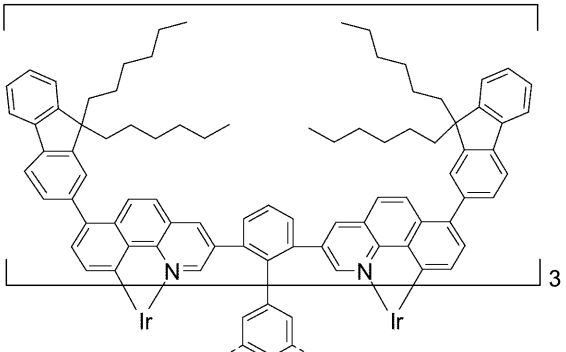
20

30

40

50

【表 5 - 3】

Ir ₂ 9	Ir ₂ (L16-6Br) 796071-96-0 B, 次に A, それからヒドラジン水和物による脱臭素化	 トルエン	59 %
Ir ₂ 10	Ir ₂ (L21-6Br) 4688-76-0 B	 酢酸ブチル	54 %
Ir ₂ 11	Ir ₂ (L26-6Br) 610787-99-0 B	 アセトノトリル／酢酸エチル 2:1 (vv)	46 %

【0191】

熱的および光物理的特性、ならびに酸化還元電位

本発明の材料と比較材料の熱的および光化学的特性、ならびに酸化電位を表1にまとめた。本発明の化合物は、従来技術の非多脚材料に比べて、熱および光安定性が向上している。従来技術の非多脚材料は380℃で7日間、熱保存すると褐色に変色、灰化し、¹H-NMRで>2mol%の範囲で副次的成分が検出されるのに対して、本発明の金属錯体はこれらの条件でも不活性である。加えて、本発明の化合物は、無水C₆D₆溶液中で約455nmの照射下においても、極めて良好な光安定性を有する。より具体的には、二座配位子を含有する従来技術の非多脚錯体とは対照的に、フェイシャル体-メリジナル体の異性化は¹H-NMRで全く検出されない。表1から推測できるように、溶液中の本発明の化合物は、一般に極めて高いPL量子効率を示す。

【0192】

10

20

30

40

50

【表 6】

表1:

錯体	HOMO [eV]	PL- max [nm]. FWHM [nm]	PLQE 溶媒	減衰時間 τ [μ s]	熱安定性 光化学的安 定性
比較例、構造については表2のデバイス例参照					
参考1 IrPPy	-5.10	509 67	0.97 トルエン	1.3	分解 分解
参考2	-5.12	520 64	0.98 トルエン	1.6	分解せず 分解せず
本発明の例					
Ir ₂ (L1)	-5.00	519 60	0.98 トルエン	1.2	分解せず 分解せず
Ir ₂ (L21)	-5.21	537 67	0.96 トルエン	1.2	分解せず 分解せず
Ir ₂ 2	-5.03	521 56	0.98 トルエン	1.1	分解せず 分解せず
Ir ₂ 3	-5.05	520 55	0.97 トルエン	1.2	分解せず 分解せず

【0193】

配位子：

－熱安定性

減圧下で封止したアンプルで、380℃、7日間保存。色変化／褐色変色／灰化の目視観察および¹H-NMRによる分析。

【0194】

－光化学的安定性

1ミリモル無水C₆D₆溶液（脱気封止したNMR管）に室温で、青色光（約455nm、米国ダイアライト（Dialight Corporation、USA）社製1.2Wルミスポット（Lumispot））を照射した。

【0195】

－PL-max.：

脱気した約10⁻⁵モル溶液の室温におけるPLスペクトルの極大波長〔単位：nm〕。励起波長は370nm、溶媒についてはPLQEの欄を参照のこと。

【0196】

－FWHM：

室温におけるPLスペクトルの半値幅〔単位：nm〕。溶媒についてはPLQEの欄を参照のこと。

【0197】

－PLQE：

脱気した上記溶媒の約10⁻⁵モル溶液を室温で測定したフォトルミネッセンス絶対量子効率。積分球を使用した絶対値。

【0198】

－減衰時間：

T₁寿命は、脱気した10⁻⁵モルのトルエン溶液を、時間相関単一光子計数法を用いて室温で測定した。

—HOMO、LUMO：

単位はeV対真空中で、ジクロロメタン溶液（酸化）またはTHF（還元）中で、フェロセン内部標準（-4.8 eV対真空）を用いて測定した。

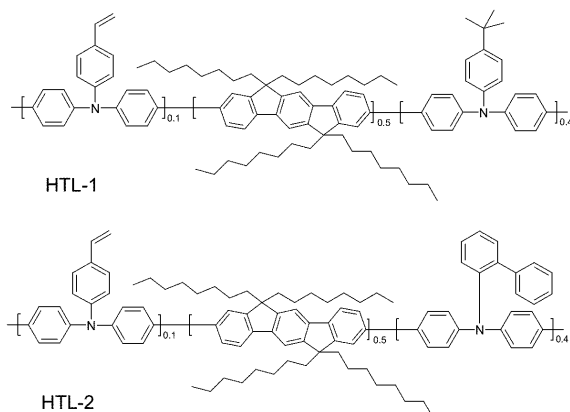
【0199】

デバイス例

実施例1：OLEDの作成

本発明の金属錯体を溶液から処理して、真空処理によるOLEDに比べて、より簡単に製造できて、なおかつ、特性も優れたOLEDを得ることができる。すでに完全な溶液処理を基本にしたOLEDの製造については、例えば、WO2004/037887のように多くの文献に記載がある。同様に、真空処理を基本としたOLEDの製造についても、例えば、WO2004/058911のように多くの文献にすでに記載がある。以下に述べる実施例においては、OLED中の各層の形成は溶液処理を基本にしたものと、真空処理を基本にしたものとを組み合わせている。すなわち、発光層および、それまでの層の処理は溶液から行い、それに続く層（正孔ブロック層および電子輸送層）は真空処理による。このために、従来からの一般に記載されて方法を、ここに述べる周辺的な条件（層厚の変化、材料）に合わせて、下記のように組み合わせる。一般的な構造は、基板／ITO（50 nm）／正孔注入層（HIL）／正孔輸送層（HTL）／発光層（EML）／正孔ブロック層（HBL）／電子輸送層（ETL）／陰極（アルミニウム、100 nm）である。用いる基板は厚さ50 nmの構造化ITO（インジウム・スズ酸化物）で被覆されたガラス板である。処理性を向上させるために、さらにPEDOT：PSS（ポリ（3，4-エチレンジオキシ-2，5-チオフェン）ポリスチレンスルホネート、ドイツ、ヘラウス・プリシアス・メタル社（Heraeus Precious Metal GmbH & Co. KG, Germany）より購入）で被覆する。PEDOT：PSSは空気中で水からスピンコートし、その後、残った水分を除去するために180℃で10分間、空気中でベークする。正孔輸送層および発光層は、このような被覆ガラス板上に形成する。用いる正孔輸送層は架橋性であり。WO2010/097155あるいはWO2013/156130に従って合成することができる下記のポリマーを用いる。

【化69】



【0200】

上記の正孔輸送ポリマーをトルエンに溶かす。典型的なデバイスで、スピンコーティングで形成する場合の層厚は20 nmであるが、その時の溶液の代表的な固体濃度は5 g/lである。不活性ガス、今回の場合はアルゴン雰囲気下でスピンコートして、180℃で60分ベークして形成する

【0201】

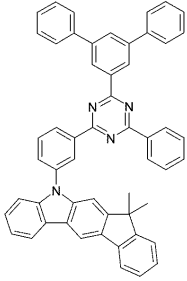
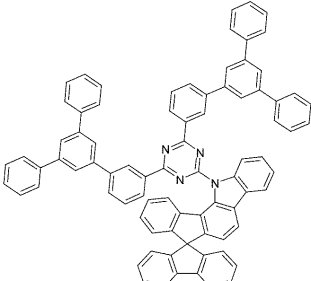
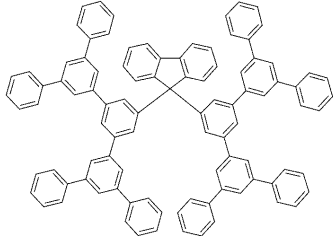
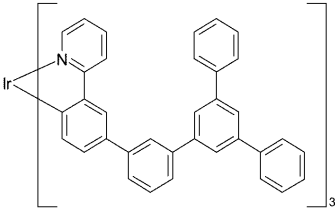
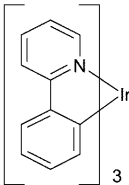
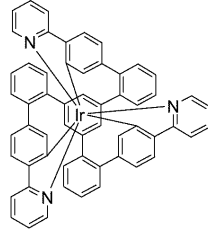
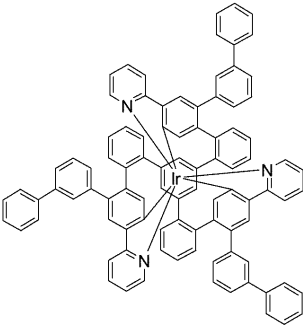
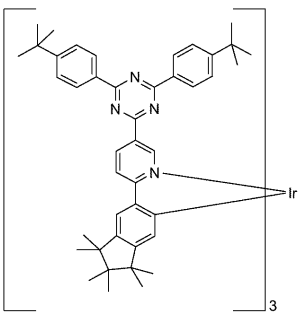
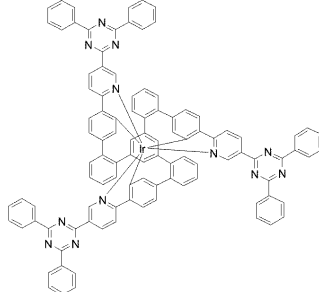
発光層は、必ず、少なくとも一つのマトリックス材料（ホスト材料）と発光ドーパント（

エミッター) とを含んでなる。さらに、複数のマトリックス材料や共ドーパントが含まれることもある。例えば、TMM-A (92%) : ドーパント (8%) といった形で表記されるものは、発光層中にTMM-A材料が重量比で92%の割合で含まれ、ドーパントが重量比で8%の割合で含まれることを意味する。発光層用の混合物を、トルエン、あるいは場合によってはクロロベンゼンに溶かす。典型的なデバイスで、スピンコーティングによって形成する場合の層厚は60 nmであるが、その時の溶液の代表的な固体濃度は17 g/lである。不活性ガス、今回の場合はアルゴン雰囲気下でスピンコートして、150℃で10分ベークして形成する。今回の場合に使用する材料を表2に示す。

【0202】

【表7】

表2:用いたEML材料

		
A-1 [1616231-83-4]	A-2 see WO 2014/094963	B-1 [1257248-89-7]
		
G-1 [1269508-30-6]	参考 1	参考 2
		
G-2 see WO 2016/124304	R-1 1870013-87-8	R-2 see WO 2016/124304

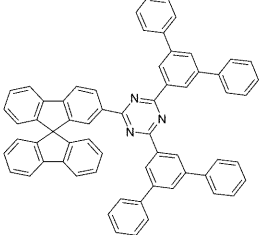
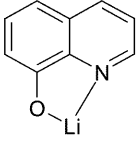
【0203】

正孔ブロック層と電子輸送層は真空チャンバー内で材料を熱蒸着することによって形成する。例えば、電子輸送層は1種類より多くの材料で構成されていてよく、それらは特定の体積比で互いに共蒸着によって加えられてもよい。例えば、ETM1 : ETM2 (50% : 50%) といった形で表記されるものは、層中にETM1材料とETM2材料とが体積比で50%ずつの割合で含まれることを意味する。今回の場合に使用する材料を表3に示

す。

【表 8】

表3:用いたHBLおよびETL材料

	
ETM1 [1233200-52-6]	ETM2 [25387-93-3]

【0204】

陰極は、100nmのアルミニウム層を熱蒸着することで形成される。OLEDは標準的な方法で特徴づけられる。そのため、エレクトロルミネッセンスのスペクトル、ランベルト放射特性を前提にした電流－電圧－輝度特性（IUL特性）および（動作）寿命を測定する。IUL特性は、特定の輝度における動作電圧（V）や効率（cd/A）といったパラメータを決定するために用いる。エレクトロルミネッセンスのスペクトルは輝度1000cd/m²で測定し、そこからCIE1931のx、y色度座標を計算する。寿命は、輝度が最初の輝度から特定の割合にまで低下するまでの時間として定義される。LT90という表記は、輝度が最初の輝度の90%、例えば、1000cd/m²が900cd/m²に低下するまでの時間を意味する。最初の輝度は、発光色に応じて選択される。寿命の数値は、当業者には公知の変換公式を用いて、最初の輝度が異なる場合の数値に変化することができる。この文脈においては、最初の輝度が1000cd/m²の場合の値を基準としている。あるいは、寿命は、特定の初期電流、例えば、60mA/cm²に対して決めることもできる。測定に用いたEML混合物およびOLED要素の構造を表4および5に示す。また、それらの結果を表6に示す。

【0205】

【表 9】

表4:測定したOLED要素のEML混合物

例	マトリックスA		共マトリックスB		共ドーパントC		ドーパントD	
	材料	%	材料	%	材料	%	材料	%
赤								
VR1	A-2	30	B-1	47	G-1	17	R-1	6
VR2	A-2	30	B-1	34	G-1	30	R-2	6
ER1	A-2	30	B-1	47	G-1	17	Ir ₂ (L14)	6
ER2	A-2	30	B-1	34	G-1	30	Ir ₂ (L14)	6
ER3	A-2	30	B-1	34	G-1	28	Ir ₂ 7	8
緑 - 黄								
VG1	A-2	20	B-1	60	---	---	G1	20
VG2	A-2	20	B-1	60	---	---	G2	20
EG1	A-2	20	B-1	60	---	---	Ir ₂ (L6)	20
EG2	A-2	20	B-1	60	---	---	Ir ₂ (L11)	20
EG3	A-2	20	B-1	60	---	---	Ir ₂ 2	20
EG4	A-2	20	B-1	60	---	---	Ir ₂ 3	20
EG5	A-2	20	B-1	60	---	---	Ir ₂ 9	20
EG6	A-1	20	B-1	60	---	---	Ir ₂ 11	20

【 0 2 0 6 】

10

20

30

40

50

【表 10】

表5:測定したOLED要素の構造

例	HIL (層厚)	HTL (層厚)	EML 層厚	HBL (層厚)	ETL (層厚)
red					
VR 1	PEDOT (60nm)	HTL2 (20nm)	60nm	ETM-1 (10nm)	ETM-1(50%) : ETM-2 (50%) (40nm)
VR 2	PEDOT (60nm)	HTL2 (20nm)	60nm	ETM-1 (10nm)	ETM-1(50%) : ETM-2 (50%) (40nm)
ER 1	PEDOT (60nm)	HTL2 (20nm)	60nm	ETM-1 (10nm)	ETM-1(50%) : ETM-2 (50%) (40nm)
ER 2	PEDOT (60nm)	HTL2 (20nm)	60nm	ETM-1 (10nm)	ETM-1(50%) : ETM-2 (50%) (40nm)
ER 3	PEDOT (60nm)	HTL2 (20nm)	60nm	ETM-1 (10nm)	ETM-1(50%) : ETM-2 (50%) (40nm)
yellow - green					
VG 1	PEDOT (60nm)	HTL2 (20nm)	60nm	ETM-1 (10nm)	ETM-1(50%) : ETM-2 (50%) (40nm)
VG 2	PEDOT (60nm)	HTL2 (20nm)	60nm	ETM-1 (10nm)	ETM-1(50%) : ETM-2 (50%) (40nm)
EG 1	PEDOT (60nm)	HTL2 (20nm)	60nm	ETM-1 (10nm)	ETM-1(50%) : ETM-2 (50%) (40nm)
EG 2	PEDOT (60nm)	HTL2 (20nm)	60nm	ETM-1 (10nm)	ETM-1(50%) : ETM-2 (50%) (40nm)
EG 3	PEDOT (60nm)	HTL2 (20nm)	60nm	ETM-1 (10nm)	ETM-1(50%) : ETM-2 (50%) (40nm)
EG 4	PEDOT (60nm)	HTL2 (20nm)	60nm	ETM-1 (10nm)	ETM-1(50%) : ETM-2 (50%) (40nm)
EG 5	PEDOT (60nm)	HTL2 (20nm)	60nm	ETM-1 (10nm)	ETM-1(50%) : ETM-2 (50%) (40nm)
EG 6	PEDOT (60nm)	HTL2 (20nm)	60nm	ETM-1 (10nm)	ETM-1(50%) : ETM-2 (50%) (40nm)

【0207】

実施例ER1、ER2、ER3、EG1、EG2、EG3、EG4、EG5およびEG6に記載したデバイスでは、Ir₂(L1)、Rh-Ir(L1)、Ir₂(L2)、Ir₂(L3)、Ir₂(L4)、Ir₂(L5)、Ir₂(L7)、Ir₂(L8)、Ir₂(L9)、Ir₂(L10)、Ir₂(L12)、Ir₂(L13)、Ir₂(L15)、Ir₂(L16)、Rh-Ir(L16)、Ir₂(L17)、Ir₂(L18)、Ir₂(L19)、Ir₂(L20)、Ir₂(L21)、Ir₂(L22)、Ir₂(L23)、Ir₂(L24)、Ir₂(L25)、Ir₂(L26)、Ir₂(L27)、Ir₂(L28)、Ir₂(L29)、Ir₂(L30)、Ir₂(L31)、Ir₂(L32)、Ir₂(L33)、Ir₂(L34)、Ir₂4、Ir₂5、Ir₂6、Ir₂8およびIr₂10の化合物も用いることができ、良好な効率と長い寿命で強い緑色、黄色、橙色もしくは赤色エレクトロルミネッセンスが得られる。

【0208】

10

20

30

40

50

【表 1 1】

表6:溶液処理OLEDの結果(輝度 1000 cd/m²で測定)

例	EQE [%]	CIE x	CIE y	LT90 @60mA/cm ²
赤				
VR1	16.2	0.66	0.34	276
VR2	18.2	0.64	0.36	298
ER1	19.6	0.66	0.34	329
ER2	19.9	0.66	0.34	323
ER3	19.8	0.65	0.35	305
黄 — 緑				
Ex.	EQE [%]	CIE x	CIE y	LT90 @1000cd/m ²
VG1	19.9	0.32	0.63	20000
VG2	21.5	0.32	0.65	28000
EG1	19.5	0.35	0.61	34000
EG2	21.8	0.48	0.50	49000
EG3	21.9	0.32	0.64	30000
EG4	21.7	0.32	0.64	31000
EG5	20.5	0.38	0.59	24000
EG6	19.4	0.51	0.48	52000

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

B 0 1 J 31/22 (2006.01)
B 0 1 J 35/02 (2006.01)

F I

H 0 5 B 33/14 B
B 0 1 J 31/22 M
B 0 1 J 35/02 J

(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、ギンターズブルクアレー、93

(72)発明者 ニルス、ケーネン

ドイツ連邦共和国グリースハイム、ベッスンガー、シュトラッセ、68

(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、22

審査官 三上 晶子

(56)参考文献 特表2015-530986 (JP, A)

米国特許第07332232 (US, B1)

国際公開第2016/124304 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 7 F 15/00

C 0 9 K 11/00-11/89

H 0 1 L 51/05

H 0 1 L 51/30

H 0 1 L 51/50

B 0 1 J 21/00-38/74

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