

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5271721号
(P5271721)

(45) 発行日 平成25年8月21日 (2013. 8. 21)

(24) 登録日 平成25年5月17日 (2013. 5. 17)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 D 241/12 (2006. 01) C O 7 D 241/12
C O 9 K 11/06 (2006. 01) C O 9 K 11/06

請求項の数 12 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2009-4675 (P2009-4675)	(73) 特許権者	000153878
(22) 出願日	平成21年1月13日 (2009. 1. 13)		株式会社半導体エネルギー研究所
(65) 公開番号	特開2009-196977 (P2009-196977A)		神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地
(43) 公開日	平成21年9月3日 (2009. 9. 3)	(72) 発明者	井上 英子
審査請求日	平成23年11月9日 (2011. 11. 9)		神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2008-12468 (P2008-12468)		半導体エネルギー研究所内
(32) 優先日	平成20年1月23日 (2008. 1. 23)	(72) 発明者	野村 洸子
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社
			半導体エネルギー研究所内
		審査官	水島 英一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリアリールピラジン誘導体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

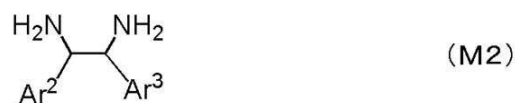
【請求項 1】

下記一般式 (M 1) で表される原料 1、下記一般式 (M 2) で表される原料 2 及び脱水素剤を含む混合物にマイクロ波を照射して反応させることにより下記一般式 (G 1) で表されるトリアリールピラジンを製造するトリアリールピラジン誘導体の製造方法。

【化 1】



【化 2】



【化 3】



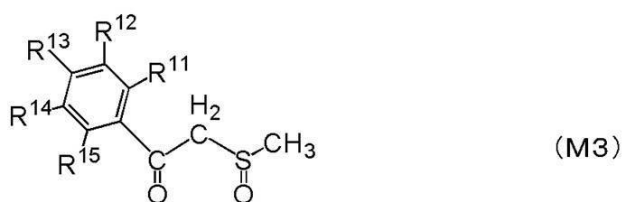
(但し、式中 Ar^1 は少なくとも 1 つの電子吸引基を有する炭素数 6 ~ 14 のアリール基を表す。また、 Ar^2 、 Ar^3 はそれぞれ独立に置換基を有していても有していなくても良い炭素数 6 ~ 14 のアリール基を表す。)

10

【請求項 2】

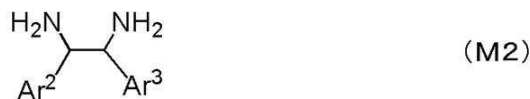
下記一般式 (M3) で表される原料 1、下記一般式 (M2) で表される原料 2 及び脱水素剤を含む混合物にマイクロ波を照射して反応させることにより下記一般式 (G2) で表されるトリアリールピラジンを製造するトリアリールピラジン誘導体の製造方法。

【化 4】

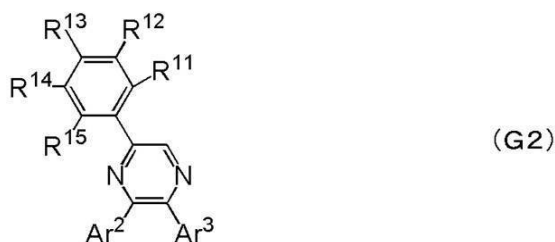


20

【化 5】



【化 6】



30

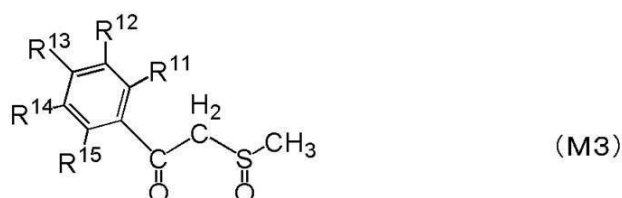
(但し、式中 R^{11} 乃至 R^{15} はそれぞれ独立に水素または電子吸引基を表し、少なくとも一つが電子吸引基である。また、 Ar^2 、 Ar^3 はそれぞれ独立に置換基を有していても有していなくても良い炭素数 6 ~ 14 のアリール基を表す。)

【請求項 3】

40

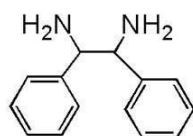
下記一般式 (M3) で表される原料 1、下記構造式 (M5) で表される原料 2 及び脱水素剤を含む混合物にマイクロ波を照射して反応させることにより下記一般式 (G3) で表されるトリアリールピラジンを製造するトリアリールピラジン誘導体の製造方法。

【化 7】



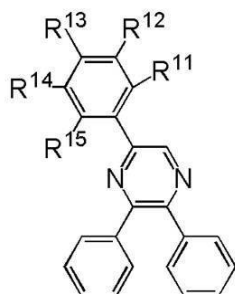
50

【化 8】



(M5)

【化 9】



(G3)

10

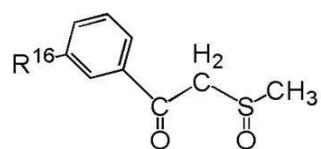
(但し、式中 R^{11} 乃至 R^{15} それぞれ独立に水素または電子吸引基を表し、少なくとも一つが電子吸引基である。)

【請求項 4】

20

下記一般式 (M6) で表される原料 1、下記構造式 (M5) で表される原料 2 及び脱水素剤を含む混合物にマイクロ波を照射して反応させることにより下記一般式 (G4) で表されるトリアリールピラジンを製造するトリアリールピラジン誘導体の製造方法。

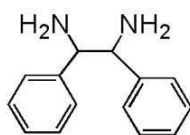
【化 10】



(M6)

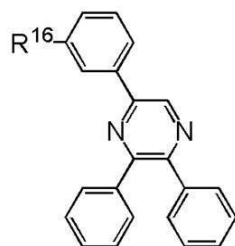
【化 11】

30



(M5)

【化 12】



(G4)

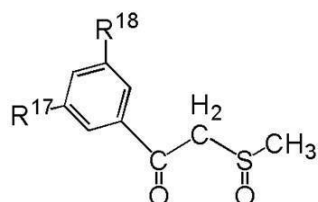
40

(但し、式中 R^{16} は電子吸引基を表す。)

【請求項 5】

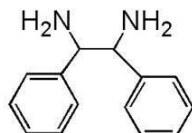
下記一般式 (M7) で表される原料 1、下記構造式 (M5) で表される原料 2 及び脱水素剤を含む混合物にマイクロ波を照射して反応させることにより下記一般式 (G5) で表されるトリアリールピラジンを製造するトリアリールピラジン誘導体の製造方法。

【化 1 3】



(M7)

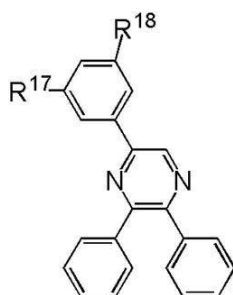
【化 1 4】



(M5)

10

【化 1 5】



(G5)

20

(但し、式中 R^{17} 、 R^{18} それぞれ独立に電子吸引基を表す。)

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか一項において、前記電子吸引基とは、ハロゲン基、ハロアルキル基、シアノ基、アルコキシ基及びニトロ基から選ばれたいずれかであるトリアリールピラジン誘導体の製造方法。

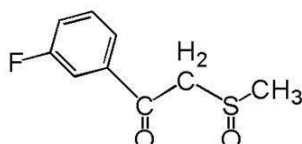
【請求項 7】

請求項 1 乃至 5 のいずれか一項において、前記電子吸引基とは、フルオロ基、トリフルオロメチル基から選ばれたいずれかであるトリアリールピラジン誘導体の製造方法。

【請求項 8】

下記構造式 (M8) で表される原料 1 と下記構造式 (M5) で表される原料 2 及び脱水素剤を含む混合物にマイクロ波を照射して反応させることにより下記構造式 (1) で表されるトリアリールピラジンを製造するトリアリールピラジン誘導体の製造方法。

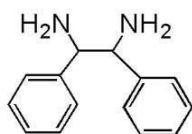
【化 1 6】



(M8)

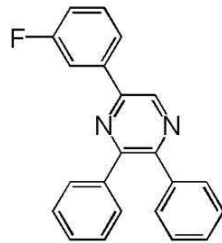
40

【化 1 7】



(M5)

【化 1 8】



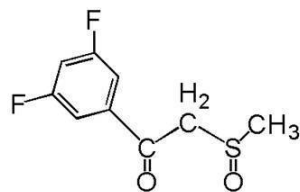
(1)

【請求項 9】

下記構造式 (M 9) で表される原料 1、下記構造式 (M 5) で表される原料 2 及び脱水素剤を含む混合物にマイクロ波を照射して反応させることにより下記構造式 (2) で表されるトリアリールピラジンを製造するトリアリールピラジン誘導体の製造方法。

10

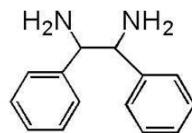
【化 1 9】



(M9)

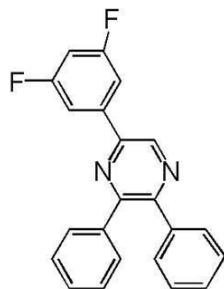
20

【化 2 0】



(M5)

【化 2 1】



(2)

30

【請求項 1 0】

請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか一項において、前記原料 1、前記原料 2 及び前記脱水素剤を含む前記混合物がさらに有機溶媒を含むトリアリールピラジン誘導体の製造方法。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 において、前記有機溶媒の比誘電率が 1 0 以上 5 0 以下であるトリアリールピラジン誘導体の製造方法。

40

【請求項 1 2】

請求項 1 乃至請求項 1 1 のいずれか一項において、前記脱水素剤が塩化鉄 (I I I)、硫黄、水酸化ナトリウム、クロラニル系の酸化剤の中から選ばれたいずれか一であるトリアリールピラジン誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、トリアリールピラジン誘導体の製造方法に関する。特に、5 位のアリール基に電子吸引力性を有する置換基が結合した 2, 3, 5 - トリアリールピラジン誘導体の製造

50

方法に関する。

【背景技術】

【0002】

薄型軽量、高速応答性、低消費電力などのメリットから、次世代の表示装置として有機化合物を発光物質とする発光素子（有機EL素子）を用いた表示装置の開発が加速している。開発には様々な障害があったものの、ここにきて有機ELテレビの市販も開始される程にまで技術は進歩してきている。

【0003】

有機EL素子は電極間に発光層を挟んで電圧を印加することにより、電極から注入された電子およびホールが再結合して発光物質が励起状態となり、その励起状態が基底状態に戻る際に発光する。発光物質が発する光の波長はその発光物質特有のものであり、異なる種類の有機化合物を発光物質として用いることによって、様々な波長すなわち様々な色の発光を呈する発光素子を得ることができる。

【0004】

ディスプレイなど、画像を表示することを念頭においた表示装置の場合、フルカラーの映像を再現するためには、少なくとも赤、緑、青の3色の光を得ることが必要になる。これには、広い波長範囲に発光スペクトルを有する光を発する発光素子とカラーフィルタを組み合わせる方法、目的の色より波長の短い光を発する発光素子と色変換層を組み合わせる方法、目的とする波長の光を発する発光素子を用いる方法などがある。これら3つの方法の中では最後の直接目的の色を得る方法が、エネルギー的にはロスが少なく好ましい構成であると言える。

【0005】

前述の市販が開始された有機ELテレビもこの方法を採用しているが、実際はそれに加えてカラーフィルタを用いている上、発光素子にマイクロキャビティ構造を採用し色純度を向上させている。多くのメリットを有する有機ELテレビであるが、次世代のテレビとしては高品質な画像を提供することが当然のように期待され、その期待に応える為には適切な発光色を呈する発光素子を得ることが必須なのである。

【0006】

発光物質が発する光は、その物質固有のものであることを先に述べた。有機ELテレビの備える多くの色純度向上の為の対策が意味するのは、良好な色の発光を呈しつつ、寿命や消費電力などその他の要素を満たす発光素子を得ることが非常に困難であるということである。さらに、寿命や消費電力など、発光素子の重要な性能は、発光を呈する物質のみに依存する訳ではない。発光層以外の層や、素子構造、そして、発光物質とホストとの相性なども大きく影響する。そのため、この分野の成熟をみるためには、良好な発光色を示す発光物質は多くの種類が必要となることに間違いはない。

【0007】

ともあれ、製品化に十分な程良好な発光色を呈する発光物質は未だ多くないのが現状である。この現状を鑑み、本出願人から、良好な赤色の発光を呈する物質の一つとして特許文献1で示したような有機金属錯体が提案されている（特許文献1）。

【0008】

この特許文献1では、ピラジン誘導体を配位子とする有機金属錯体が、良好な赤色を呈することを開示している。ピラジン誘導体は通常、ジケトンとジアミンを脱水縮合し、それに続く酸化脱水素反応を経ることにより得られる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2007-284432号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

10

20

30

40

50

しかし、この反応で合成することが可能なピラジン誘導体の種類は決して多くなく、アリールピラジンの例はさらに少ない。特に、5 位に置換アリール基が付いたトリアリールピラジン誘導体ともなるとこの反応では非常に合成しにくいことを本発明者は見いだした。さらに、この置換基が電子吸引性の置換基である場合は合成が非常に困難である。

【 0 0 1 1 】

このことから、本発明では、トリアリールピラジン誘導体の新規合成方法を提供することを課題とする。特に、2, 3, 5 - トリアリールピラジン誘導体において、5 位のアリール基が電子吸引性の置換基を有するアリール基であるようなトリアリールピラジン誘導体を、従来の方と比べて収率良く合成することが可能な合成方法を提供することを課題とする。

10

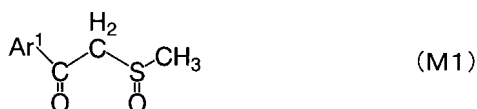
【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明者らは鋭意研究を続けた結果、下記一般式 (M1) で表される 1 - アリール - 2 - (メチルスルフィニル) エタノン誘導体、下記一般式 (M2) で表される meso - 1, 2 - ジアリールエチレンジアミン及び脱水素剤を含む混合物にマイクロ波を照射して反応させる合成方法により、下記一般式 (G1) で表され 5 位に結合するアリール基 (Ar¹) が電子吸引性の置換基を有するトリアリールピラジン誘導体を収率良く得ることができていることを見いだした。

【 0 0 1 3 】

【化 1】



20

【 0 0 1 4 】

【化 2】



【 0 0 1 5 】

【化 3】



30

【 0 0 1 6 】

但し、上記式中 Ar²、Ar³ はそれぞれ独立に置換基を有していても有していなくても良い炭素数 6 ~ 14 のアリール基を表す。

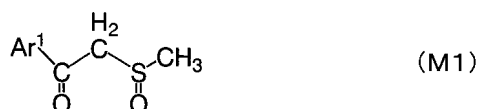
【 0 0 1 7 】

そこで、本発明の一は、下記一般式 (M1) で表される原料 1 と下記一般式 (M2) で表される原料 2 及び脱水素剤を含む混合物にマイクロ波を照射して反応させることにより下記一般式 (G1) で表されるトリアリールピラジンを製造するトリアリールピラジン誘導体の製造方法である。

40

【 0 0 1 8 】

【化 4】



50

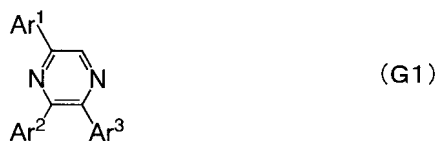
【 0 0 1 9 】

【 化 5 】



【 0 0 2 0 】

【 化 6 】



10

【 0 0 2 1 】

但し、上記式中 Ar^1 は少なくとも1つの電子吸引基を有する炭素数6～14のアリール基を表す。また、 Ar^2 、 Ar^3 はそれぞれ独立に置換基を有していても有していなくても良い炭素数6～14のアリール基を表す。

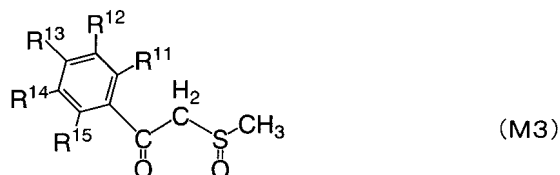
【 0 0 2 2 】

また、本発明の一は、下記一般式 (M3) で表される原料1と下記一般式 (M2) で表される原料2及び脱水素剤を含む混合物にマイクロ波を照射して反応させることにより下記一般式 (G2) で表されるトリアリールピラジンを製造するトリアリールピラジン誘導体の製造方法である。

20

【 0 0 2 3 】

【 化 7 】



【 0 0 2 4 】

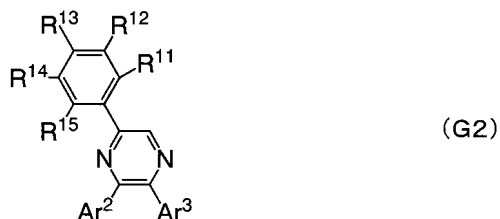
【 化 8 】



30

【 0 0 2 5 】

【 化 9 】



40

【 0 0 2 6 】

但し、上記式中 R^{11} 乃至 R^{15} はそれぞれ独立に水素または電子吸引基を表し、少なくとも一つが電子吸引基である。また、 Ar^2 、 Ar^3 はそれぞれ独立に置換基を有していても有していなくても良い炭素数6～14のアリール基を表す。)

【 0 0 2 7 】

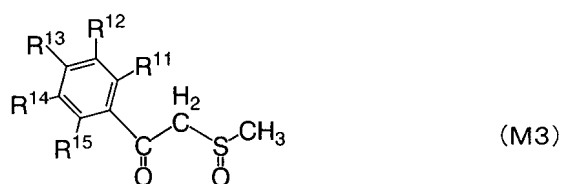
また、本発明の一は、下記一般式 (M3) で表される原料1と下記構造式 (M5) で表

50

される原料 2 及び脱水素剤を含む混合物にマイクロ波を照射して反応させることにより下記一般式 (G 3) で表されるトリアリールピラジンを製造するトリアリールピラジン誘導体の製造方法である。

【 0 0 2 8 】

【 化 1 0 】



10

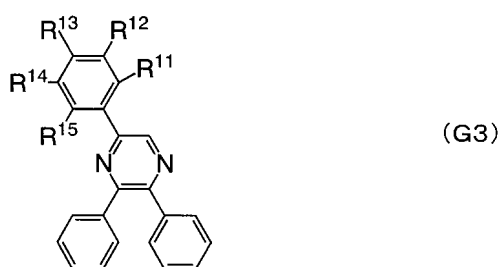
【 0 0 2 9 】

【 化 1 1 】



【 0 0 3 0 】

【 化 1 2 】



20

【 0 0 3 1 】

但し、上記式中 R¹¹ 乃至 R¹⁵ それぞれ独立に水素または電子吸引基を表し、少なくとも一つが電子吸引基である。

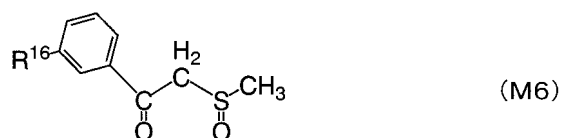
30

【 0 0 3 2 】

また、本発明の一は、下記一般式 (M 6) で表される原料 1 と下記構造式 (M 5) で表される原料 2 及び脱水素剤を含む混合物にマイクロ波を照射して反応させることにより下記一般式 (G 4) で表されるトリアリールピラジンを製造するトリアリールピラジン誘導体の製造方法である。

【 0 0 3 3 】

【 化 1 3 】



40

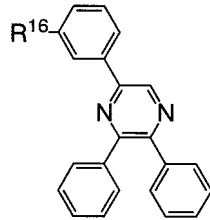
【 0 0 3 4 】

【 化 1 4 】



【 0 0 3 5 】

【化 1 5】



(G4)

【 0 0 3 6】

但し、上記式中 R^{16} は電子吸引基を表す。

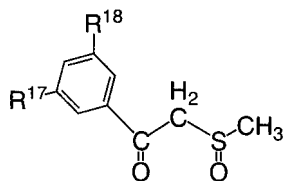
10

【 0 0 3 7】

また、本発明の一は下記一般式 (M7) で表される原料 1 と下記構造式 (M5) で表される原料 2 及び脱水素剤を含む混合物にマイクロ波を照射して反応させることにより下記一般式 (G5) で表されるトリアリールピラジンを製造するトリアリールピラジン誘導体の製造方法である。

【 0 0 3 8】

【化 1 6】

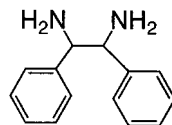


(M7)

20

【 0 0 3 9】

【化 1 7】

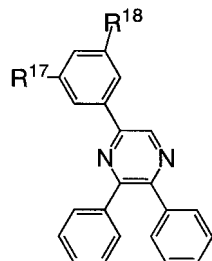


(M5)

30

【 0 0 4 0】

【化 1 8】



(G5)

40

【 0 0 4 1】

但し、上記式中 R^{17} 、 R^{18} それぞれ独立に電子吸引基を表す。

【 0 0 4 2】

なお、電子吸引基の例としては、フルオロ基等のハロゲン基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基、アルコキシ基及びニトロ基等が挙げられる。

【 0 0 4 3】

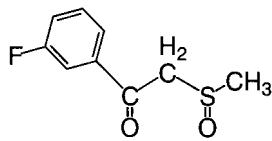
また、本発明の一は、下記構造式 (M8) で表される 1 - (3 - フルオロフェニル) - 2 - (メチルスルフィニル) エタノン (原料 1) と下記構造式 (M5) で表される *meso* - 1, 2 - ジフェニルエチレンジアミン (原料 2) 及び脱水素剤を含む混合物にマイクロ波を照射して反応させることにより下記構造式 (1) で表される 5 - (3 - フルオロフ

50

エニル) - 2, 3 - ジフェニルピラジンを製造するトリフェニルピラジン誘導体の製造方法である。

【 0 0 4 4 】

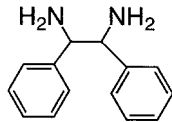
【 化 1 9 】



(M8)

【 0 0 4 5 】

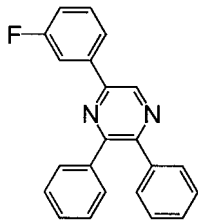
【 化 2 0 】



(M5)

【 0 0 4 6 】

【 化 2 1 】



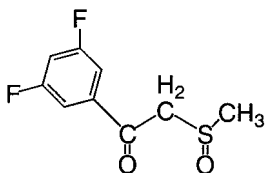
(1)

【 0 0 4 7 】

また、本発明の一は、下記構造式 (M9) で表される 1 - (3, 5 - ジフルオロフェニル) - 2 - (メチルスルフィニル) エタノン (原料 1)、下記構造式 (M5) で表される *meso* - 1, 2 - ジフェニルエチレンジアミン (原料 2) 及び脱水素剤を含む混合物にマイクロ波を照射して反応させることにより下記構造式 (2) で表される 5 - (3, 5 -

【 0 0 4 8 】

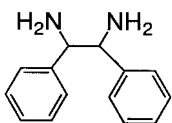
【 化 2 2 】



(M9)

【 0 0 4 9 】

【 化 2 3 】



(M5)

【 0 0 5 0 】

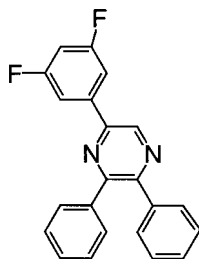
10

20

30

40

【化 2 4】



(2)

【 0 0 5 1】

10

なお、本発明においては原料 1、原料 2 及び脱水素剤を含む混合物がさらに有機溶媒を含んでいることが、反応の進行が容易であるため好ましい。また、当該有機溶媒が極性を有していると、マイクロ波による加熱が効果的に行われるためより好ましい構成である。

【 0 0 5 2】

また、上述の脱水素剤としては、塩化鉄 (I I I)、硫黄、水酸化ナトリウム、クロラニル系の酸化剤等を用いることができる。

【発明の効果】

【 0 0 5 3】

本発明の合成方法により、5 位のアリール基が電子吸引性の置換基を有する 2, 3, 5 - トリアリールピラジン誘導体を容易に合成することが出来る。また、当該トリアリールピラジン誘導体を収率良く合成することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 4】

【図 1】実施例 1 の合成例 1 で合成した 5 - (3 - フルオロフェニル) - 2, 3 - ジフェニルピラジンの NMR チャート。

【図 2】実施例 2 の合成例 6 で合成した 5 - (3, 5 - ジフルオロフェニル) - 2, 3 - ジフェニルピラジンの NMR チャート。

【図 3】(アセチルアセトナト) ビス [5 - (3 - フルオロフェニル) - 2, 3 - ジフェニルピラジナト] イリジウム (I I I) の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図。

30

【図 4】本発明の発光素子を説明する図。

【図 5】発光素子 1 の発光スペクトルを表す図。

【図 6】(アセチルアセトナト) ビス [5 - (3, 5 - ジフルオロフェニル) - 2, 3 - ジフェニルピラジナト] イリジウム (I I I) の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す図。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 5 5】

以下、本発明の実施の形態について説明する。但し、本発明は多くの異なる態様で実施することが可能であり、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは当業者であれば容易に理解される。従って、本実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

40

【 0 0 5 6】

(実施の形態 1)

本発明では、下記スキーム (a) で表されるように、一般式 (M 1) で表される 1 - アリール - 2 - (メチルスルフィニル) エタノン誘導体と、一般式 (M 2) で表される、m e s o - 1, 2 - ジアリールエチレンジアミンとを脱水素剤と共に混合し、マイクロ波を照射することによって一般式 (G 1) で表されるトリアリールピラジン誘導体を得ることができる。この際、溶媒を用いると反応の進行が容易となるため好ましい。

【 0 0 5 7】

マイクロ波は通常、2 . 4 5 G H z の周波数のマイクロ波を用い、出力 0 ~ 2 0 0 W の

50

範囲で照射する。反応系の温度は50以上120以下であることが好ましく、この範囲内となるようにマイクロ波の出力を決定する。また、マイクロ波の出力は反応系の圧力によっても制御される。マイクロ波を連続的に照射するか、断続的に照射するかによっても反応温度及び圧力は制御可能である。溶媒を用いる場合は当該溶媒の沸点以下の温度となるように反応温度を設定する。また、反応系の圧力は溶媒の揮発しやすさによって適宜決定すればよい。反応時間は生成物の生成状況を見ながら調節する。

【0058】

用いる脱水素剤には制限はなく、例えば塩化鉄(III)、硫黄、水酸化ナトリウムやクロラニル系の酸化剤などを用いることができる。クロラニル系の酸化剤としてはベンゾキノに電子吸引基が複数置換した物質が該当し、例えば2,3,5,6-テトラクロロ-p-ベンゾキノ(通称:クロラニル)や2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノ(略称:DDQ)等がある。

10

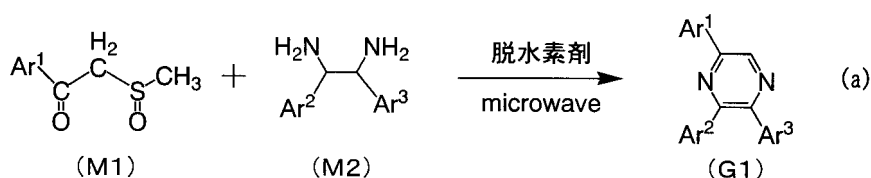
【0059】

溶媒を用いる場合、用いる溶媒に特に制限はなく、例えば、メタノール、エタノール、2-エトキシエタノール、ジメチルスルホキシド、アセトニトリルなどの有機溶媒を用いることができる。溶媒の極性に関しても特に制限は無く、極性、非極性の各溶媒を使用することが可能である。しかし、極性を有する溶媒が好ましく、特に、ある程度の比誘電率(比誘電率が10以上50以下程度)を有する溶媒を用いるとマイクロ波による加熱が効果的に作用するため好ましい態様である。

【0060】

20

【化25】



【0061】

なお、ここで式中 Ar^1 は少なくとも1つの電子吸引基を有する炭素数6~14のアリール基を表す。また、 Ar^2 、 Ar^3 はそれぞれ独立に置換基を有していても有していなくても良い炭素数6~14のアリール基を表す。

30

【0062】

Ar^1 で表される基は、炭素数が6~14のアリール基であり、具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントリル基などが挙げられる。 Ar^1 は置換基を有しており、当該置換基の少なくとも1つは電子吸引性を有する置換基である。電子吸引性を有する置換基としては、フルオロ基等のハロゲン基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、ニトロ基等が挙げられる。上記合成方法によると、 Ar^1 が電子吸引性の置換基を有している場合であっても収率良く目的物を得ることができる。

【0063】

40

Ar^2 、 Ar^3 は、それぞれ独立に置換基を有していてもいなくとも良い炭素数が6以上14以下のアリール基である。炭素数が6以上14以下のアリール基としては、具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントリル基などを挙げる事ができる。当該アリール基が置換基を有する場合には、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン基などを挙げる事ができる。

【0064】

Ar^1 で表される基は、炭素数が6~14のアリール基であり、具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントリル基などが挙げられる。 Ar^1 は置換基を有しており、当該置換基の少なくとも1つは電子吸引性を有する置換基である。電子吸引性を有する置換基としては、フルオロ基等のハロゲン基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基

50

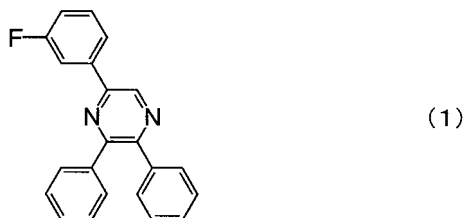
、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、ニトロ基等が挙げられる。上記合成方法によると、 Ar^1 が電子吸引性の置換基を有している場合であっても収率良く目的物を得ることができる。

【0065】

以上、上述したような合成方法により、5位に結合したアリール基に電子吸引性の置換基が付いた2, 3, 5-トリアリールピラジン誘導体、例えば下記構造式(1)で示されるような5-(3-フルオロフェニル)-2, 3-ジフェニルピラジン(略称: Hdppr-3FP)を収率良く合成することができる。

【0066】

【化26】



10

【0067】

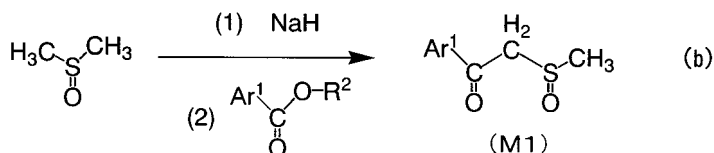
なお、上記スキーム(a)で表される反応式に用いられている、一般式(M1)で表される1-アリール-2-(メチルスルフィニル)エタノンの合成方法について説明する。

20

1-アリール-2-(メチルスルフィニル)エタノンは、下記スキーム(b)のように、水素化ナトリウムとジメチルスルホキシドを撹拌しながら加熱して反応させたのち、当該反応生成物に芳香族カルボン酸エステルを反応させることによって得ることができる。

【0068】

【化27】



30

【実施例1】

【0069】

《合成例1》

本合成例では実施の形態1に構造式(1)として示したアリールピラジン誘導体である、5-(3-フルオロフェニル)-2, 3-ジフェニルピラジン(略称: Hdppr-3FP)の合成方法について説明する。

【0070】

<ステップ1; 中間体1-(3-フルオロフェニル)-2-(メチルスルフィニル)エタノンの合成>

まず、60%水素化ナトリウム(油状)7.85gを三口フラスコに入れ、石油エーテル50mLを加えて1分間撹拌し、静置した後上澄み液を捨てた。この石油エーテルによる水素化ナトリウムの洗浄操作を3回繰り返した後、水素化ナトリウムを減圧下乾燥させた。乾燥後、水素化ナトリウムにジメチルスルホキシド80mLを滴下した。この混合物を70℃で1時間加熱撹拌し、反応させた。反応後、反応混合物を室温まで放冷した。この混合物を氷浴し、m-フルオロ安息香酸エチル10gをシリンジにより滴下した。この混合物を室温で15時間撹拌し、反応させた。反応後、少量のエタノール、純水を順に加えた。この混合物を300mLの水に加えて撹拌し、この溶液を1M希塩酸でpH3に調整した。この溶液にクロロホルムを加えて抽出した。抽出後、有機層を飽和食塩水で3回洗浄した。洗浄後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。乾燥後、この混合物を吸引ろ過し、ろ液を得た。得られたろ液を濃縮したのち、酢酸エチルとヘキサンの混合溶

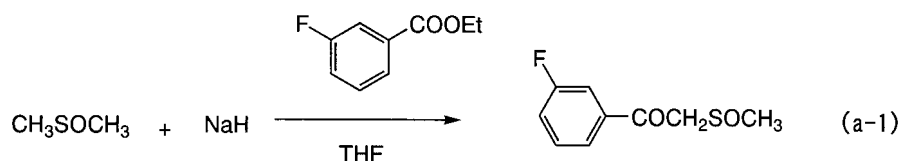
40

50

媒で再結晶することにより、中間体である 1 - (3 - フルオロフェニル) - 2 - (メチルスルフィニル) エタノンを得た (淡褐色固体、収率 4 2 %) 。ステップ 1 の合成スキームを下記 (a - 1) に示す。

【 0 0 7 1 】

【 化 2 8 】



10

【 0 0 7 2 】

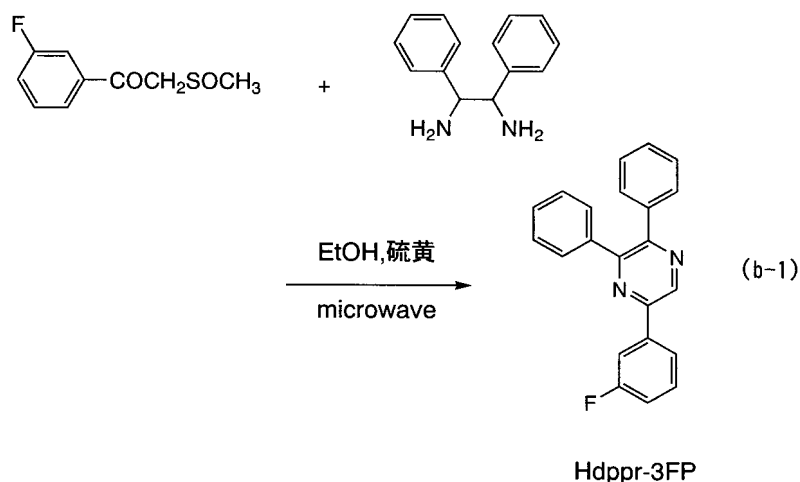
< ステップ 2 ; 5 - (3 - フルオロフェニル) - 2 , 3 - ジフェニルピラジン (略称 : Hdppr - 3FP) の合成 >

上記ステップ 1 で得られた中間体である 1 - (3 - フルオロフェニル) - 2 - (メチルスルフィニル) エタノン 0 . 2 0 g (1 . 0 m m o l) 、 m e s o - 1 , 2 - ジフェニルエチレンジアミン 0 . 2 1 g (1 . 0 m m o l) 、硫黄 (結晶) 0 . 0 6 7 g (2 . 1 m m o l) をマイクロ波照射用反応容器に入れ、エタノール 1 m L を加えた。この混合物にマイクロ波 (2 . 4 5 G H z 5 0 ~ 1 0 0 W (反応系の温度、圧力によって変化)) を 6 0 分照射し、反応させた。なお、反応系の温度は 7 0 ~ 7 5 、圧力は 4 0 ~ 4 5 p s i (2 8 × 1 0 ⁴ P a ~ 3 1 × 1 0 ⁴ P a) とした。反応後、反応混合物を 1 M 希塩酸 1 0 0 m L に中に加え、酢酸エチルを加えて抽出し、有機層を分離した。分離した有機層を 1 M 希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄した。洗浄後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。乾燥後、この混合物を吸引ろ過して硫酸マグネシウムを除去し、ろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、ジクロロメタンを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的のピラジン誘導体 Hdppr - 3FP を得た (褐色油状物、収率 2 4 %) 。なお、マイクロ波の照射はマイクロ波合成装置 (C E M 社製 D i s c o v e r) を用いた。ステップ 2 の合成スキームを下記 (b - 1) に示す。

20

【 0 0 7 3 】

【 化 2 9 】



40

【 0 0 7 4 】

なお、上記ステップ 2 で得られた褐色油状物を再度精製したものを核磁気共鳴分光法 (¹ H - N M R) で分析した結果を下記に示す。また、¹ H - N M R チャートを図 1 に示す。このことから、本合成例において、上述の構造式 (1) で表される Hdppr - 3FP が得られたことがわかった。

【 0 0 7 5 】

50

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.11 - 7.60 (m, 12 H), 7.91 (d, J = 7.3 Hz, 2 H), 8.99 (s, 1 H)

【0076】

本合成例では、ステップ1の収率が42%、ステップ2の収率が24%であったので、トータルすると約10%の収率でHdppr-3FPを得ることができた。

【0077】

《合成例2》

本合成例では実施の形態1に構造式(1)として示したアリールピラジン誘導体である、Hdppr-3FPの他の合成方法について説明する。

【0078】

<ステップ1：中間体1-(3-フルオロフェニル)-2-(メチルスルフィニル)エタノンの合成>

合成例1のステップ1と同様に合成する。

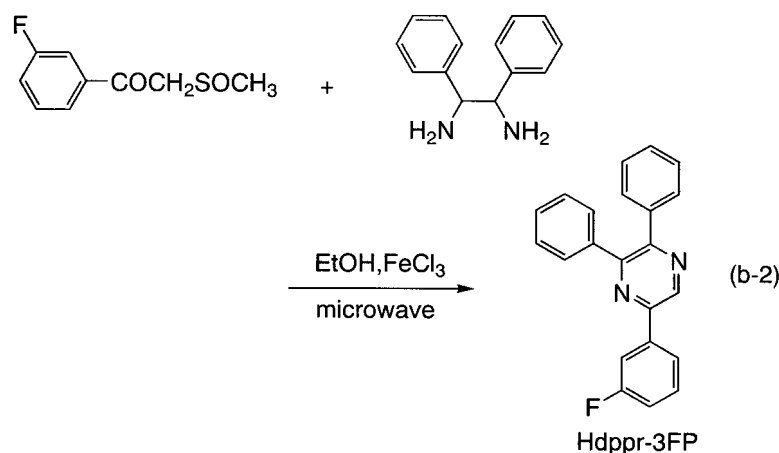
【0079】

<ステップ2：5-(3-フルオロフェニル)-2,3-ジフェニルピラジン(略称：Hdppr-3FP)の合成>

次に、上記ステップ1で得られた中間体である1-(3-フルオロフェニル)-2-(メチルスルフィニル)エタノン 2.5 g、meso-1,2-ジフェニルエチレンジアミン 2.7 gを三口フラスコに入れ、エタノール 65 mLを加えた。この混合溶液を窒素気流下、80℃で加熱撹拌した。この混合溶液を10 mLずつ、反応容器に分取した。それぞれの反応容器に塩化鉄(III) 0.1 gを加えた後、これらの混合物にマイクロ波(2.45 GHz 200 W)を60分間照射し、反応させた。反応後、これらの混合物を濃縮し、固体を得た。得られた固体にジクロロメタンを加え、この懸濁液をセライト(和光純薬工業株式会社、カタログ番号：531-16855)、アルミナを通してろ過し、ろ液を得た。得られたろ液を1 M希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。この混合物を吸引ろ過し硫酸マグネシウムを除去してろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、ジクロロメタンを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的のピラジン誘導体Hdppr-3FPを得た(褐色油状物、収率9.4%)。なお、マイクロ波の照射はマイクロ波合成装置(CEM社製 Discover)を用いた。ステップ2の合成スキームを下記(b-2)に示す。

【0080】

【化30】



【0081】

本合成例では、ステップ1の収率が42%、ステップ2の収率が9.4%であったので、トータルすると約4%の収率でHdppr-3FPを得ることができた。

【0082】

10

20

30

40

50

《合成例 3》

本合成例では実施の形態 1 に構造式 (1) として示したアリールピラジン誘導体である、Hdppr-3FP の他の合成方法について説明する。

【0083】

<ステップ 1：中間体 1 - (3 - フルオロフェニル) - 2 - (メチルスルフィニル) エタノンの合成>

合成例 1 のステップ 1 と同様に合成する。

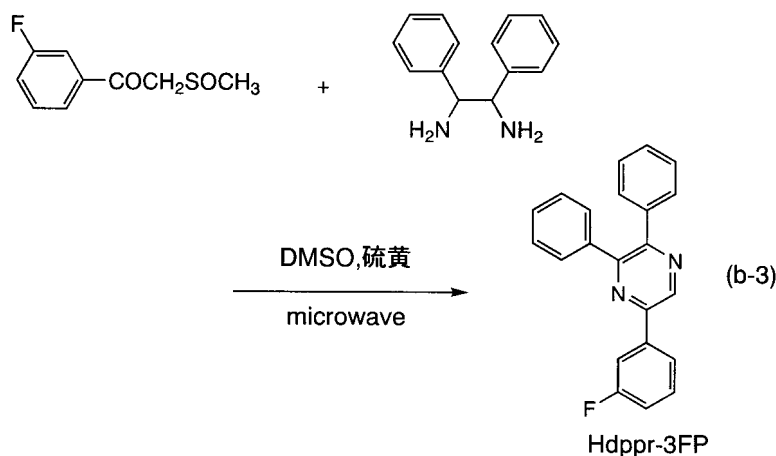
【0084】

<ステップ 2； 5 - (3 - フルオロフェニル) - 2, 3 - ジフェニルピラジン (略称：Hdppr-3FP) の合成>

上記ステップ 1 で得られた中間体である 1 - (3 - フルオロフェニル) - 2 - (メチルスルフィニル) エタノン 0.20 g (1.0 mmol)、meso-1, 2 - ジフェニルエチレンジアミン 0.21 g (1.0 mmol)、硫黄 (結晶) 0.067 g (2.1 mmol) をマイクロ波照射用反応容器に入れ、ジメチルスルホキシド (略称：DMSO) 1 mL を加えた。この混合物にマイクロ波 (2.45 GHz 90 ~ 100 W (反応系の温度、圧力によって変化)) を 10 分照射し、反応させた。なお、反応系の温度は 90 ~ 100、圧力は 50 ~ 55 psi (3.4×10^4 Pa ~ 3.8×10^4 Pa) とした。反応後、反応混合物を 1 M 希塩酸 100 mL に中に加え、酢酸エチルを加えて抽出し、有機層を分離した。分離した有機層を 1 M 希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄した。洗浄後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。乾燥後、この混合物を吸引ろ過して硫酸マグネシウムを除去しる液を得た。得られたる液を濃縮し、ジクロロメタンを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的のピラジン誘導体 Hdppr-3FP を得た (褐色油状物、収率 21%)。なお、マイクロ波の照射はマイクロ波合成装置 (CEM 社製 Discover) を用いた。ステップ 2 の合成スキームを下記 (b-3) に示す。

【0085】

【化 31】



【0086】

本合成例では、ステップ 1 の収率が 42%、ステップ 2 の収率が 21%であったので、トータルすると約 9% の収率で Hdppr-3FP を得ることができた。

【0087】

《合成例 4》

本合成例では実施の形態 1 に構造式 (1) として示したアリールピラジン誘導体である、Hdppr-3FP の他の合成方法について説明する。

【0088】

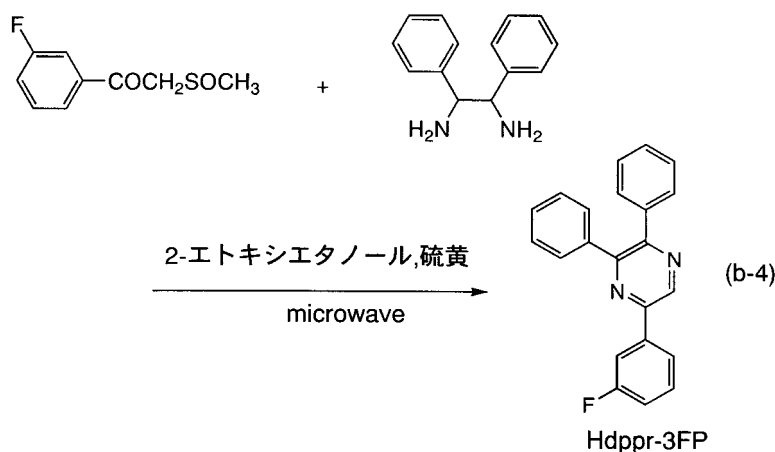
<ステップ 1：中間体 1 - (3 - フルオロフェニル) - 2 - メタンスルフィニルエタノンの合成>

【 0 0 8 9 】

上記ステップ1で得られた中間体である1-(3-フルオロフェニル)-2-メタンスルフィニルエタノン0.21g(1.0mmol)、meso-1,2-ジフェニルエチレンジアミン0.20g(1.0mmol)、硫黄(結晶)0.067g(2.1mmol)をマイクロ波照射用反応容器に入れ、2-エトキシエタノール1mLを加えた。この混合物にマイクロ波(2.45GHz 50W)を10分照射し、反応させた。なお、反応系の温度は60℃、圧力は10~15psi(6.9×10⁴Pa~1.0×10⁵Pa)とした。反応後、反応混合物を濃縮したのち、酢酸エチルを加えた。この混合物を1M希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄した。洗浄後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。乾燥後、この混合物を吸引ろ過して硫酸マグネシウムを除去しろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、ジクロロメタンを展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的のピラジン誘導体Hdppr-3FPを得た(褐色油状物、収率21%)。なお、マイクロ波の照射はマイクロ波合成装置(CEM社製 Discover)を用いた。ステップ2の合成スキームを下記(b-4)に示す。

【 0 0 9 0 】

【化 3 2】



【 0 0 9 1 】

【 0 0 9 2 】

本合成例では実施の形態 1 に構造式 (1) として示したアリールピラジン誘導体である、Hdpppr-3FP の他の合成方法について説明する。

【 0 0 9 3 】

合成例 1 のステップ 1 と同様に合成する。

【 0 0 9 4 】

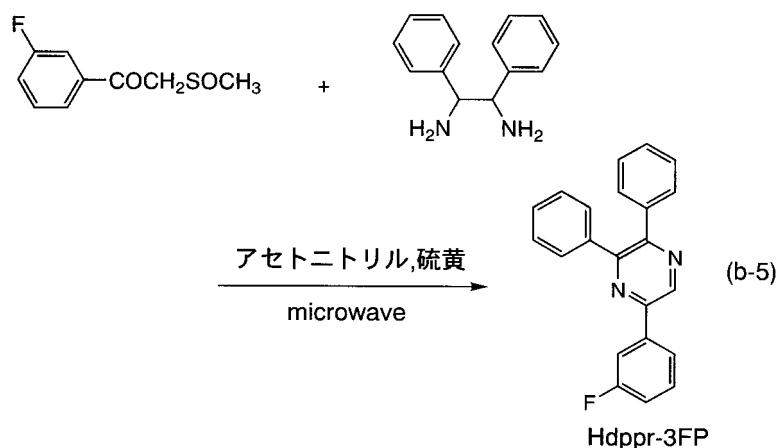
上記ステップ1で得られた中間体である1-(3-フルオロフェニル)-2-メタン
 スルフィニルエタノン0.21g(1.0mmol)、meso-1,2-ジフェニルエチ
 レンジアミン0.20g(1.0mmol)、硫黄(結晶)0.067g(2.1mmol)

1) をマイクロ波照射用反応容器に入れ、アセトニトリル 1 mL を加えた。この混合物にマイクロ波 (2.45 GHz 0 ~ 100 W (反応系の温度、圧力によって変化)) を 10 分照射し、反応させた。なお、反応系の温度は 75 ~ 85 °C、圧力は 20 ~ 25 psi (1.4 × 10⁴ Pa ~ 1.7 × 10⁴ Pa) とした。反応後、反応混合物を濃縮したのち、酢酸エチルを加えた。この混合物を 1 M 希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順に洗浄した。洗浄後、有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。乾燥後、この混合物を吸引ろ過して硫酸マグネシウムを除去しろ液を得た。得られたろ液を濃縮し、ジクロロメタンを展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的のピラジン誘導体 Hdppr-3FP を得た (褐色油状物、収率 21%)。なお、マイクロ波の照射はマイクロ波合成装置 (CEM 社製 Discover) を用いた。ステップ 2 の合成スキームを下記 (b-5) に示す。

10

【0095】

【化33】



20

【0096】

本合成例では、ステップ 1 の収率が 42%、ステップ 2 の収率が 21% であったので、トータルすると約 9% の収率で Hdppr-3FP を得ることができた。

【0097】

30

比較合成例 1

比較例として、ジケトンとジアミンを脱水縮合し、それに続く酸化脱水素反応を経ることにより得られた 2,3-ジフェニルアミンにアリアルリチウム化合物を反応させることにより Hdppr-3FP を合成する方法について説明する。

【0098】

<ステップ 1: 配位子 Hdppr の合成>

まず、ベンジル 21.0 g (100 mmol) とエチレンジアミン 6.1 g (101 mmol) を、脱水エタノール 300 mL を溶媒として、窒素雰囲気下 6 時間還流させた。さらに、溶液を 5 分の 1 まで濃縮し、析出した沈殿物を回収した。得られた沈殿物を冷エタノールで洗浄することにより、2,3-ジフェニル-5,6-ジヒドロピラジンを得た (収率 78%)。

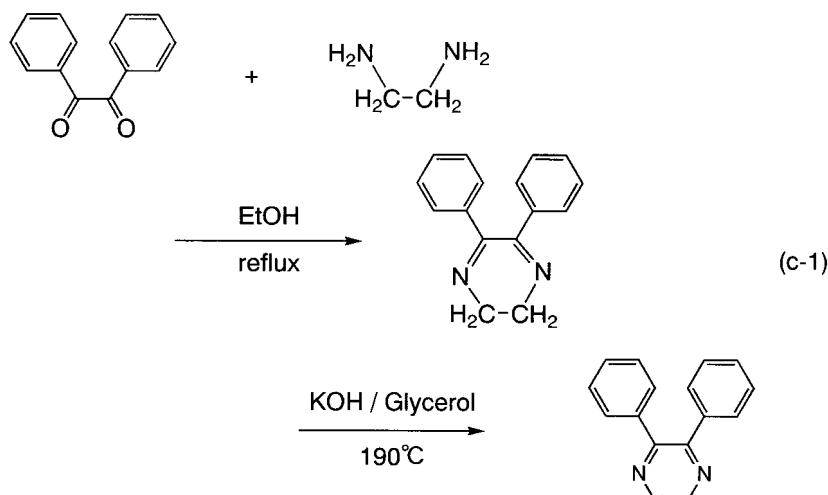
40

【0099】

次に、2,3-ジフェニル-5,6-ジヒドロピラジン 18.3 g (78.2 mmol) と水酸化カリウム 4.4 g を溶解したグリセリン 200 mL に加え、190 °C で 20 分間加熱攪拌した。冷却後エーテルで数回抽出し、エーテルを除去し、酢酸エチル/ヘキサン溶媒にてカラム精製した。酢酸エチル/ヘキサン溶媒を除去することにより、配位子 Hdppr (2,3-ジフェニルピラジン) を得た (アプリコットオレンジ色粉末、収率 22%)。本ステップでの反応を式 (c-1) として示している。

【0100】

【化 3 4】



10

【0101】

<ステップ2: 5-(3-フルオロフェニル)-2,3-ジフェニルピラジン(略称: Hdppr-3FP)の合成>

まず、窒素雰囲気にて、3-ブロモフルオロベンゼン1.49gと、テトラヒドロフラン11mLの混合溶液に、-78℃にてn-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.58mol/L)7.5mLを滴下した後、そのまま-78℃にて30分間撹拌した。得られた溶液を、2,3-ジフェニルピラジン2.45gと、テトラヒドロフラン20mLの混合溶液を氷冷したところへ滴下し、室温にて1時間撹拌した。この混合物に水を加え、酢酸エチルを抽出溶媒として有機層を抽出した。得られた有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。乾燥した後の溶液をろ過した。この溶液の溶媒を留去した後、留去により得られた残渣を、ジクロロメタンを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、目的のピラジン誘導体Hdppr-3FPを得た(橙色粉末、収率8%)。

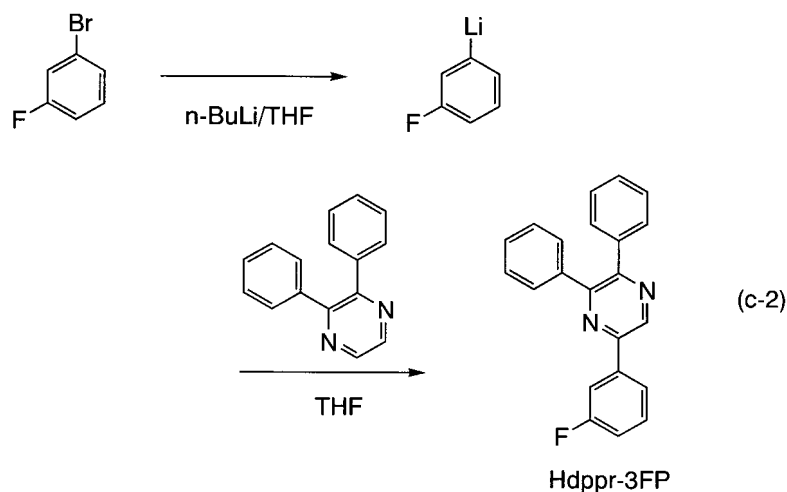
20

ステップ1の合成スキームを下記(c-2)に示す。

【0102】

30

【化 3 5】



40

【0103】

比較合成例1では、ステップ1の収率が78%×22%で約17%。ステップ2の収率が8%であるので、トータルの収率は約1%となる。本発明の実施例である合成例1乃至合成例5のトータルの収率が4~10%であることから、本発明の合成方法を用いることによって4~10倍の収率でHdppr-3FPを得ることが出来るようになった。なお

50

、合成例 1 で得られた Hdppr-3FP を再精製したところ、得られた Hdppr-3FP は半分程度となった。これは不純物の他、Hdppr-3FP のカラムへの吸着が大きいことが原因と考えられるが、半分の収量であっても、比較合成例 1 の収率と比較して 2 ～ 5 倍の収率であることから本発明に係る合成方法の優位性に変化はない。

【実施例 2】

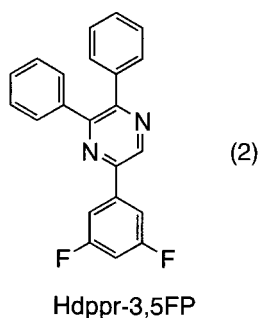
【0104】

合成例 6

本合成例では、下記構造式 (2) で表される 5 - (3, 5 - ジフルオロフェニル) - 2, 3 - ジフェニルピラジン (略称: Hdppr-3, 5FP) の合成方法について説明する。

【0105】

【化 36】



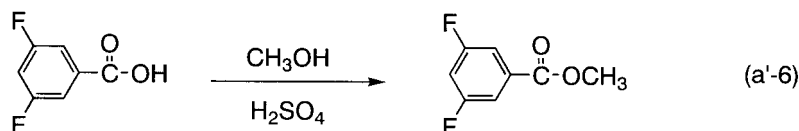
【0106】

<ステップ 1; 中間体 3, 5 - ジフルオロ安息香酸メチルの合成>

まず、3, 5 - ジフルオロ安息香酸 10.57 g、メタノール 40 mL、硫酸 2 mL を還流管をつけた丸底フラスコに入れ、フラスコ内をアルゴン置換した。その後、マイクロ波 (2.45 GHz 100 W) を 10 分間照射し、反応させた。反応後、反応溶液よりメタノールを留去し、残渣に水 50 mL を添加した。この水溶液を 20% 水酸化ナトリウム水溶液で中和し、ヘキサンを加えて抽出した。抽出後、得られた有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。乾燥後、自然ろ過により硫酸マグネシウムを除去した。得られたる液からヘキサンを留去し、析出してきた中間体 3, 5 - ジフルオロ安息香酸メチルを得た (白色粉末、収率 42%)。ステップ 1 の合成スキームを下記 (a'-6) に示す。

【0107】

【化 37】



【0108】

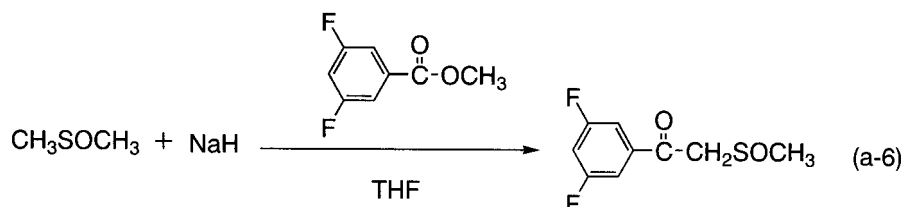
<ステップ 2; 中間体 1 - (3, 5 - ジフルオロフェニル) - 2 - (メチルスルフィニル) エタノンの合成>

次に、60% 水素化ナトリウム (油状) 2.28 g を三口フラスコに入れ、石油エーテルを加えてフラスコ内を振り混ぜた後、デカンテーションにより石油エーテルを捨てた。この石油エーテルによる水素化ナトリウムの洗浄操作を 3 回繰り返した後、水素化ナトリウムを減圧下乾燥させた。乾燥後、水素化ナトリウムにジメチルスルホキシド 40 mL を滴下した。この混合物を 70℃ で 1 時間加熱攪拌し、反応させた。反応後、反応混合物を室温まで放冷した。この混合物を氷浴し、テトラヒドロフラン (THF) 40 mL を添加した後、上記ステップ 1 で得られた 3, 5 - ジフルオロ安息香酸エチル 4.89 g を 5 分間かけて滴下した。この混合物を室温で 30 分間攪拌し、反応させた。反応後、この混合物を数回に分けて 80 mL の水に注ぎ、この水溶液を 1 M 希塩酸で pH 3 に調整した。こ

の溶液にクロロホルムを加えて抽出した。抽出後、有機層を水で3回洗浄した。洗浄後、有機層に硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。乾燥後、自然ろ過により硫酸ナトリウムを除去した。得られたろ液からクロロホルムを留去し、イソプロピルエーテルにより再結晶し、中間体である1-(3,5-ジフルオロフェニル)-2-(メチルスルフィニル)エタノンを得た(白色固体、収率16%)。ステップ2の合成スキームを下記(a-6)に示す。

【0109】

【化38】



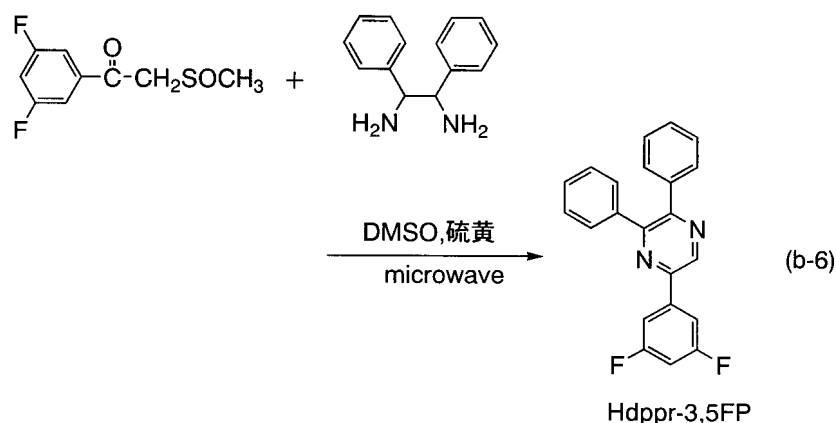
【0110】

<ステップ3; 5-(3,5-ジフルオロフェニル)-2,3-ジフェニルピラジン(略称: Hdppr-3,5FP)の合成>

次に、上記ステップ2で得られた中間体である1-(3,5-フルオロフェニル)-2-(メチルスルフィニル)エタノン0.55g、meso-1,2-ジフェニルエチレンジアミン0.54g、ジメチルスルホキシド5mL、硫黄0.17gを混合し、この混合物にマイクロ波(2.45GHz 50~120W(反応系の温度、圧力によって変化))を10分間照射し、反応させた。なお、反応系の温度は110~115、圧力は30~45psi(21×10⁴Pa~31×10⁴Pa)とした。反応後、1M塩酸を加え、酢酸エチルにて有機層を抽出した。この有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。乾燥後、自然ろ過により硫酸マグネシウムを除去した。得られたろ液から酢酸エチルを留去し、得られた残渣をジクロロメタンを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的のピラジン誘導体Hdppr-3,5FPを得た(褐色油状物、収率15%)。ステップ3の合成スキームを下記(b-6)に示す。

【0111】

【化39】



【0112】

本合成例では、ステップ1の収率が42%、ステップ2の収率が16%、ステップ3の収率が15%であったので、トータルすると約1%の収率でHdppr-3,5FPを得ることができた。なお、本合成例におけるステップ2において、反応操作上改善すべき点があった。この点を改善すれば、実施例1における合成例1のステップ1と同等、もしくはそれに近い収率を得られると考えられるため、本合成例における実際の収率はもう少し高いものであると推察される。

【0113】

なお、上記ステップ3で得られた褐色油状物の核磁気共鳴分光法 (^1H -NMR) による分析結果を下記に示す。また、 ^1H -NMRチャートを図2に示す。このことから、本合成例において、上述の構造式(2)で表されるHdppr-3,5FPが得られたことがわかった。

【0114】

^1H -NMR. (CDCl_3): 7.07 (t, 2H), 7.33 (m, 7H), 7.51 (m, 4H), 8.80 (s, 1H).

【0115】

なお、図2を見る限り、不純物の混入はあまり多くないと考えられるためHdppr-3,5FPに関しては、再精製を行わなかった。

10

【0116】

比較合成例2

比較例として、ジケトンとジアミンを脱水縮合し、それに続く酸化脱水素反応を経ることにより得られた2,3-ジフェニルアミンにアリアルリチウム化合物を反応させることによりHdppr-3,5FPを合成する従来の方法について説明する。

【0117】

<ステップ1: 配位子Hdpprの合成>

実施例1の比較合成例1におけるステップ1と同様に合成した(トータルの収率約17%)。

【0118】

20

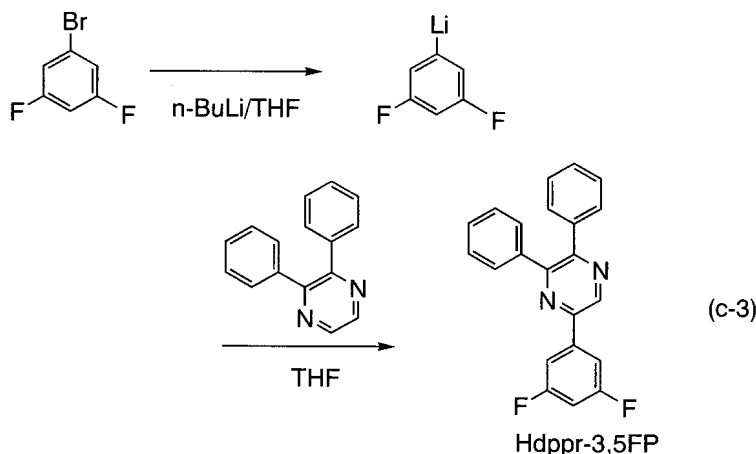
<ステップ2: 5-(3,5-ジフルオロフェニル)-2,3-ジフェニルピラジン(略称: Hdppr-3,5FP)の合成>

まず、窒素雰囲気にて、1-ブロモ-3,5-ジフルオロベンゼン4.02gと、テトラヒドロフラン40mLの混合溶液に、-78にてn-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.61mol/L)14mLを滴下した後、そのまま-78にて2時間攪拌した。さらに-78にて、この混合溶液に2,3-ジフェニルピラジン4.03gを5回に分けて添加し、室温まで昇温した。この混合物に水を加え、ジエチルエーテルを抽出溶媒として有機層を抽出した。得られた有機層を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。乾燥した後の溶液をろ過し、硫酸マグネシウムを除去した。この溶液の溶媒を留去した後、留去により得られた残渣を、ジクロロメタンを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、目的のピラジン誘導体Hdppr-3,5FPを得た(橙色粉末、収率4%)。ステップ2の合成スキームを下記(c-3)に示す。

30

【0119】

【化40】



40

【0120】

比較合成例2では、ステップ1の収率が約17%。ステップ2の収率が4%であるので、トータルの収率は約0.7%となる。本発明の実施例である合成例4のトータルの収率

50

が1%であることから、本発明の合成方法を用いることによって4割増しの収率でHdppr-3,5FPを得ることが出来るようになった。

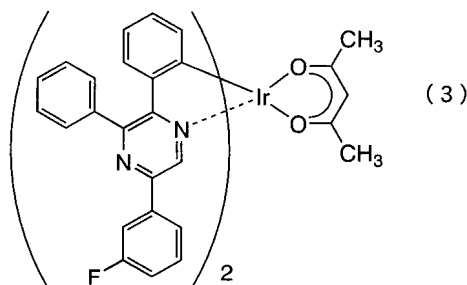
【実施例3】

【0121】

本実施例では、合成したHdppr-3FPを用いて、下記構造式(3)で表される有機金属錯体である(アセチルアセトナト)ビス[5-(3-フルオロフェニル)-2,3-ジフェニルピラジナト]イリジウム(III)(略称:[Ir(dppr-3FP)₂(acac)])を合成する方法、当該錯体の特性及び当該錯体を用いた発光素子について説明する。

【0122】

【化41】



[Ir(dppr-3FP)₂(acac)]

【0123】

合成例7

<ステップ1; ジ-μ-クロロ-ビス[ビス{5-(3-フルオロフェニル)-2,3-ジフェニルピラジナト}イリジウム(III)](略称:[Ir(dppr-3FP)₂Cl]₂)の合成>

2-エトキシエタノール4.5mL、水1.5mL、ピラジン誘導体Hdppr-3FP0.40g、塩化イリジウム水和物(IrCl₃·H₂O)(Sigma-Aldrich社製)0.18gを、還流管を付けたナスフラスコに入れ、フラスコ内をアルゴン置換した。その後、マイクロ波(2.45GHz 200W)を5時間照射し、反応させた。反応溶液より析出してきた橙色粉末をろ過し、エタノールにて洗浄することにより、複核錯体[Ir(dppr-3FP)₂Cl]₂を得た(収率12%)。なお、マイクロ波の照射はマイクロ波合成装置(CEM社製 Discover)を用いた。ステップ1の合成スキームを下記(d-1)に示す。

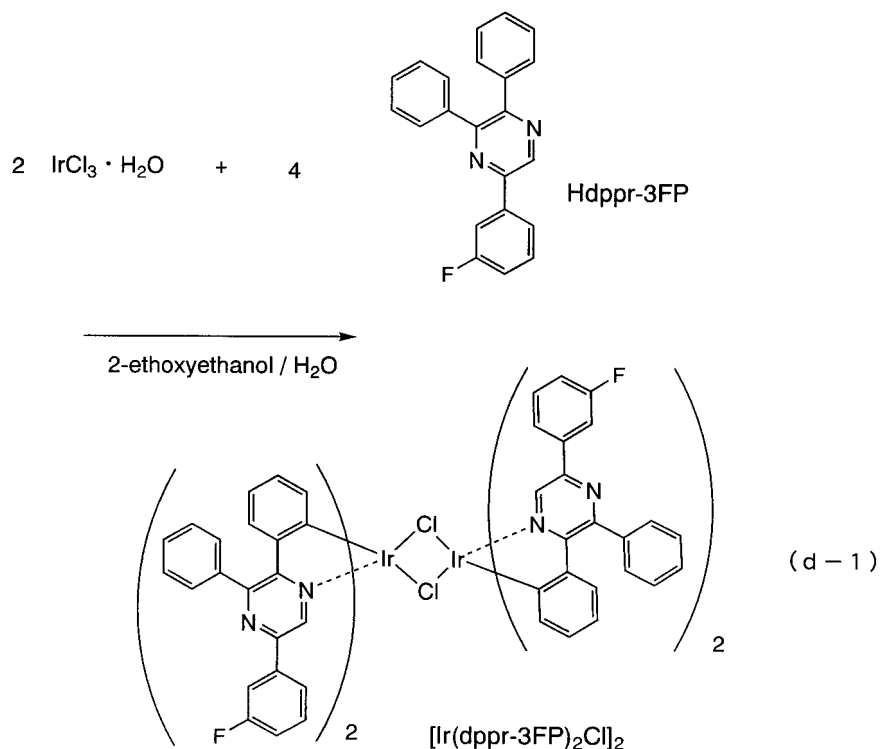
【0124】

10

20

30

【化 4 2】



10

20

【 0 1 2 5】

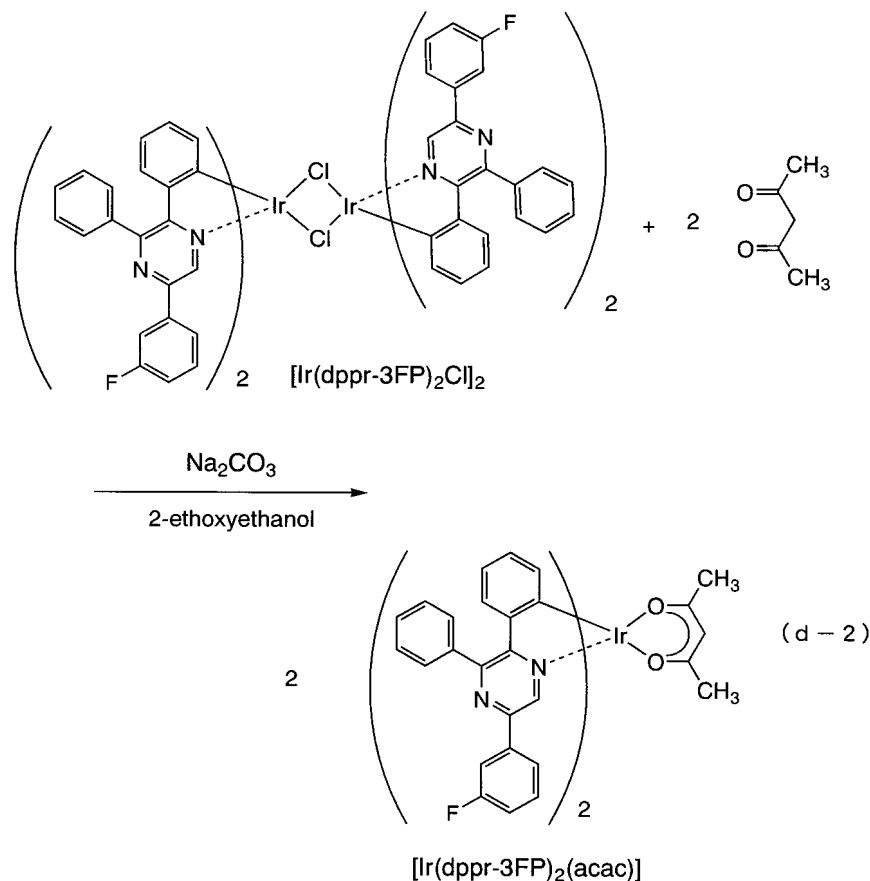
<ステップ 2 ; (アセチルアセトナト)ビス[5-(3-フルオロフェニル)-2,3-ジフェニルピラジナト]イリジウム(III)(略称:[Ir(dppr-3FP)₂(acaac)]の合成>

ステップ 1 に続き、2-エトキシエタノール 5 mL、上記ステップ 1 で得た複核錯体 [Ir(dppr-3FP)₂Cl]₂ 0.13 g、アセチルアセトン 0.02 mL、炭酸ナトリウム 0.078 g を、還流管を付けたナスフラスコに入れ、フラスコ内をアルゴン置換した。その後、マイクロ波(2.45 GHz 100 W)を 15 分間照射し、反応させた。反応溶液をろ過し、得られたろ液の溶媒を留去した。留去により得られた残渣を、メタノールにて再結晶することにより、本発明の有機金属錯体 [Ir(dppr-3FP)₂(acaac)] を得た(赤色粉末、収率 100%)。ステップ 2 の合成スキームを下記(d-2)に示す。

30

【 0 1 2 6】

【化 4 3】



【 0 1 2 7 】

なお、上記ステップ 2 で得られた赤色粉末の核磁気共鳴分光法 (^1H -NMR) による分析結果を下記に示す。このことから、本合成例において、上述の構造式 (3) で表される有機金属錯体 $[\text{Ir}(\text{dppr}-3\text{FP})_2(\text{acac})]$ が得られたことがわかった。

【 0 1 2 8 】

^1H -NMR. (CDCl_3): 1.94 (s, 6H), 5.37 (s, 1H), 6.45 (d, 2H), 6.52 (t, 2H), 6.68 (t, 2H), 6.93 (d, 2H), 7.16 (m, 2H), 7.48 (m, 2H), 7.53 - 7.61 (m, 6H), 7.79 - 7.86 (m, 8H), 8.94 (s, 2H).

【 0 1 2 9 】

次に、 $[\text{Ir}(\text{dppr}-3\text{FP})_2(\text{acac})]$ の吸収スペクトルを測定した。吸収スペクトルの測定は紫外可視分光光度計 (株) 日本分光製 V550 型) を用い、クロロホルム溶液を用いて、室温で測定を行った。また、 $[\text{Ir}(\text{dppr}-3\text{FP})_2(\text{acac})]$ の発光スペクトルを測定した。発光スペクトルの測定は蛍光光度計 (株) 浜松ホトニクス製 FS920) を用い、脱気したクロロホルム溶液を用いて、室温で測定を行った。測定結果を図 3 に示す。横軸は波長、縦軸は吸収強度および発光強度を表す。

【 0 1 3 0 】

図 3 に示す通り、 $[\text{Ir}(\text{dppr}-3\text{FP})_2(\text{acac})]$ は、622 nm に発光ピークを有しており、クロロホルム溶液からは赤色の発光が観測された。

【 0 1 3 1 】

続いて、発光素子について、図 4 を用いて説明する。当該発光素子に用いた材料の化学式を以下に示す。

【 0 1 3 2 】

10

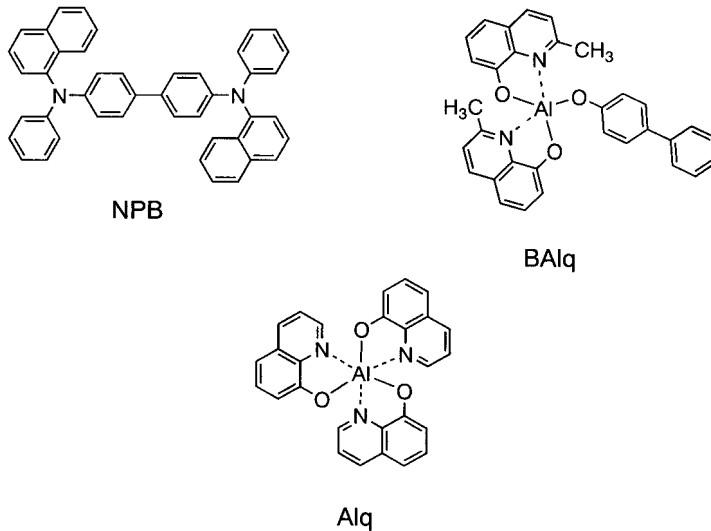
20

30

40

50

【化 4 4】



10

【 0 1 3 3 】

まず、ガラス基板 2 1 0 1 上に、酸化珪素を含むインジウム錫酸化物をスパッタリング法にて成膜し、第 1 の電極 2 1 0 2 を形成した。なお、その膜厚は 1 1 0 nm とし、電極面積は 2 mm × 2 mm とした。

20

【 0 1 3 4 】

次に、第 1 の電極が形成された面が下方となるように、第 1 の電極が形成された基板を真空蒸着装置内に設けられた基板ホルダーに固定し、 1.0×10^{-4} Pa 程度まで減圧した後、第 1 の電極 2 1 0 2 上に、NPB と酸化モリブデン (VI) とを共蒸着することにより、有機化合物と無機化合物とを複合してなる複合材料を含む層 2 1 0 3 を形成した。その膜厚は 5 0 nm とし、NPB と酸化モリブデン (VI) との比率は、重量比で 4 : 1 (= NPB : 酸化モリブデン) となるように調節した。なお、共蒸着法とは、一つの処理室内で複数の蒸発源から同時に蒸着を行う蒸着法である。

【 0 1 3 5 】

次に、抵抗加熱を用いた蒸着法により、複合材料を含む層 2 1 0 3 上に 4, 4' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル (略称 : NPB) を 1 0 nm の膜厚となるように成膜し、正孔輸送層 2 1 0 4 を形成した。

30

【 0 1 3 6 】

さらに、ビス (2 - メチル - 8 - キノリノラト) (4 - フェニルフェノラト) アルミニウム (略称 : BAlq) と構造式 (1) で表される (アセチルアセトナト) ビス [5 - (3 - フルオロフェニル) - 2, 3 - ジフェニルピラジナト] イリジウム (III) (略称 : [Ir (dppr - 3FP)₂ (acac)]) とを共蒸着することにより、正孔輸送層 2 1 0 4 上に 5 0 nm の膜厚の発光層 2 1 0 5 を形成した。ここで、BAlq と Ir (dppr - 3FP)₂ (acac) との重量比は、1 : 0.05 (= BAlq : Ir (dppr - 3FP)₂ (acac)) となるように調節した。

40

【 0 1 3 7 】

その後抵抗加熱による蒸着法を用いて、発光層 2 1 0 5 上にトリス (8 - キノリノラト) アルミニウム (略称 : Alq) を 3 0 nm の膜厚となるように成膜し、電子輸送層 2 1 0 6 を形成した。

【 0 1 3 8 】

さらに、電子輸送層 2 1 0 6 上に、リチウムを 1 nm の膜厚で蒸着し、電子注入層 2 1 0 7 を形成した。

【 0 1 3 9 】

最後に、抵抗加熱による蒸着法を用い、電子注入層 2 1 0 7 上にアルミニウムを 2 0 0 nm の膜厚となるように成膜することにより、第 2 の電極 2 1 0 8 を形成することで、発

50

光素子 1 を作製した。

【 0 1 4 0 】

発光素子 1 に 1 m A の電流を流したときの発光スペクトルを図 5 に示す。図 5 から、本発明の合成方法により容易に合成が可能となった H d p p r - 3 F P を用いて合成された有機金属錯体である $\text{Ir}(\text{dppr}-3\text{FP})_2(\text{acac})$ を発光層に含む発光素子は、その発光ピークを 622 nm に有しており、良好な赤色の発光を呈する発光素子であることがわかった。

【実施例 4】

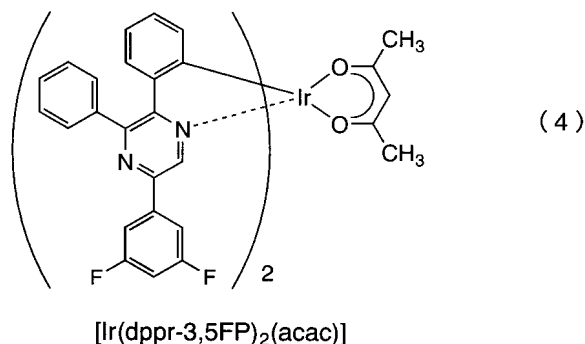
【 0 1 4 1 】

合成例 8

本実施例では、H d p p r - 3, 5 F P を用いて、下記構造式 (4) で表される (アセチルアセトナト) ビス [5 - (3, 5 - ジフルオロフェニル) - 2, 3 - ジフェニルピラジナト] イリジウム (I I I) (略称 : $[\text{Ir}(\text{dppr}-3, 5\text{FP})_2(\text{acac})]$) を合成する方法及び当該錯体の特性について説明する。

【 0 1 4 2 】

【化 4 5】



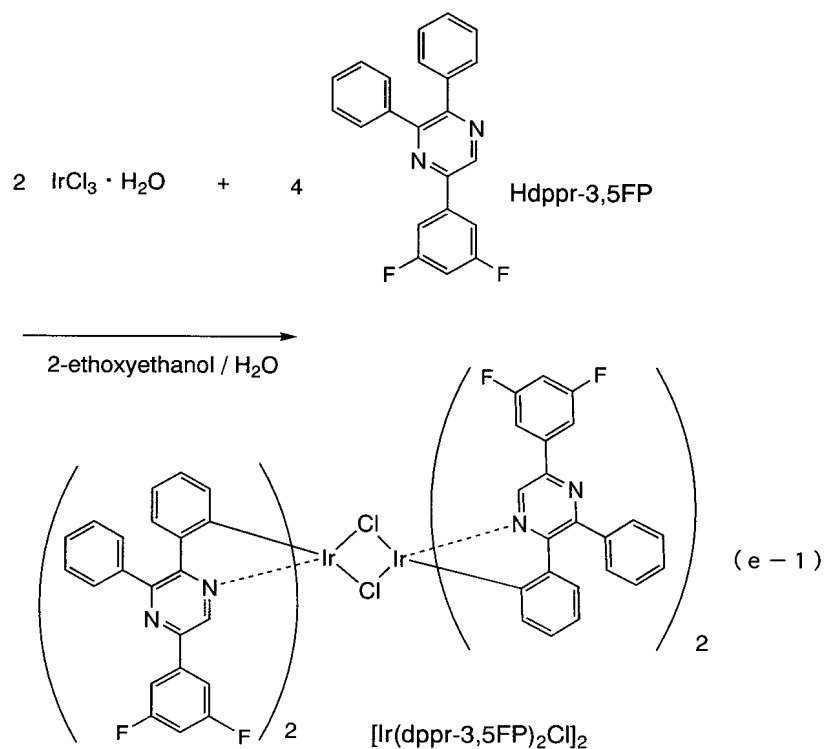
【 0 1 4 3 】

<ステップ 1 ; ジ - μ - クロロ - ビス [ビス { 5 - (3, 5 - ジフルオロフェニル) - 2, 3 - ジフェニルピラジナト } イリジウム (I I I)] (略称 : $[\text{Ir}(\text{dppr}-3, 5\text{FP})_2\text{Cl}]_2$) の合成 >

2 - エトキシエタノール 3 mL、水 1 mL、ピラジン誘導体 H d p p r - 3, 5 F P 0.23 g、塩化イリジウム水和物 ($\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich 社製) 0.08 g を、還流管を付けたナスフラスコに入れ、フラスコ内をアルゴン置換した。その後、マイクロ波 (2.45 GHz 100 W) を 30 分間照射し、反応させた。反応溶液より析出してきた橙色粉末をろ過し、エタノールにて洗浄することにより、複核錯体 $[\text{Ir}(\text{dppr}-3, 5\text{FP})_2\text{Cl}]_2$ を得た (収率 43%)。なお、マイクロ波の照射はマイクロ波合成装置 (CEM 社製 Discover) を用いた。ステップ 1 の合成スキームを下記 (e - 1) に示す。

【 0 1 4 4 】

【化 4 6】



10

20

【 0 1 4 5】

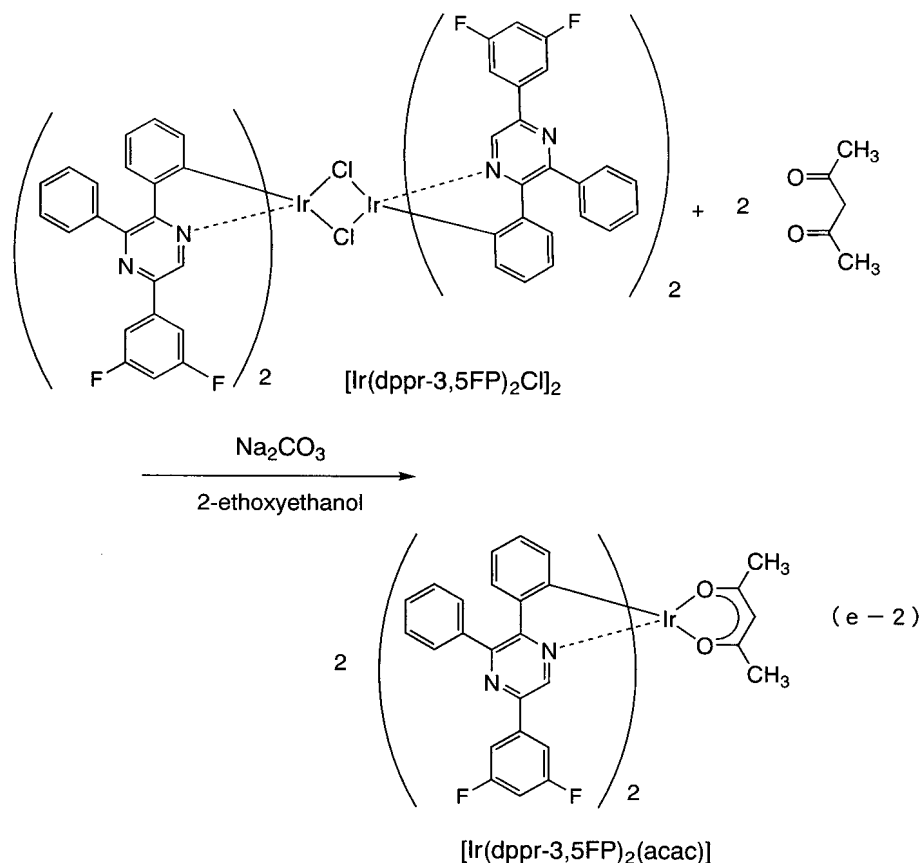
<ステップ2；（アセチルアセトナト）ビス〔5-（3，5-ジフルオロフェニル）2，3-ジフェニルピラジナト〕イリジウム（III）（略称：〔Ir（dppr-3，5FP）₂（acac）〕の合成>

ステップ1に続き、2-エトキシエタノール4mL、上記ステップ1で得た複核錯体〔Ir（dppr-3，5FP）₂Cl〕₂ 0.11g、アセチルアセトン0.02mL、炭酸ナトリウム0.064gを、還流管を付けたナスフラスコに入れ、フラスコ内をアルゴン置換した。その後、マイクロ波（2.45GHz 100W）を30分間照射し、反応させた。反応溶液をろ過し、得られたる液の溶媒を留去した。留去により得られた残渣を、メタノールにて再結晶することにより、本発明の有機金属錯体〔Ir（dppr-3，5FP）₂（acac）〕を得た（赤色粉末、収率17%）。ステップ2の合成スキームを下記（e-2）に示す。

30

【 0 1 4 6】

【化 4 7】



10

20

【0147】

なお、上記ステップ2で得られた赤色粉末の核磁気共鳴分光法 (^1H -NMR) による分析結果を下記に示す。このことから、本合成例8において、有機金属錯体 $[\text{Ir}(\text{dppr-3,5FP})_2(\text{acac})]$ が得られたことがわかった。

【0148】

^1H -NMR. (CDCl_3): 1.89 (s, 6H), 5.32 (s, 1H), 6.52 (m, 3H), 6.71 (t, 1H), 6.95 (d, 2H), 7.05 (t, 3H), 7.40 (m, 2H), 7.53 (br m, 9H), 7.79 (br m, 4H), 8.76 (s, 2H).

30

【0149】

次に、 $[\text{Ir}(\text{dppr-3,5FP})_2(\text{acac})]$ の吸収スペクトルを測定した。吸収スペクトルの測定は紫外可視分光光度計 ((株) 日本分光製 V550型) を用い、ジクロロメタン溶液 (0.092 mmol/L) を用いて、室温で測定を行った。また、 $[\text{Ir}(\text{dppr-3,5FP})_2(\text{acac})]$ の発光スペクトルを測定した。発光スペクトルの測定は蛍光光度計 ((株) 浜松ホトニクス製 FS920) を用い、脱気したジクロロメタン溶液 (0.32 mmol/L) を用いて、室温で測定を行った。測定結果を図6に示す。横軸は波長、縦軸は吸収強度および発光強度を表す。

40

【0150】

図6に示す通り、本発明の合成方法により容易に合成が可能となった Hdppr-3,5FP を用いた有機金属錯体 $[\text{Ir}(\text{dppr-3,5FP})_2(\text{acac})]$ は、612 nm に発光ピークを有しており、ジクロロメタン溶液からは良好な赤色の発光が観測された。

【符号の説明】

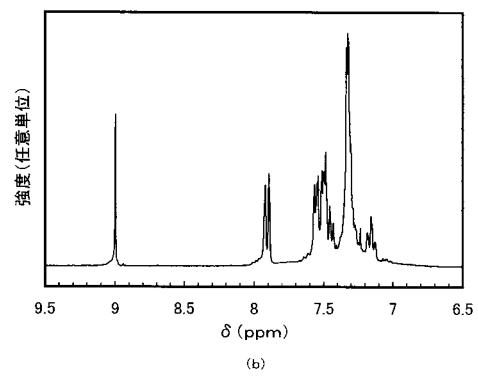
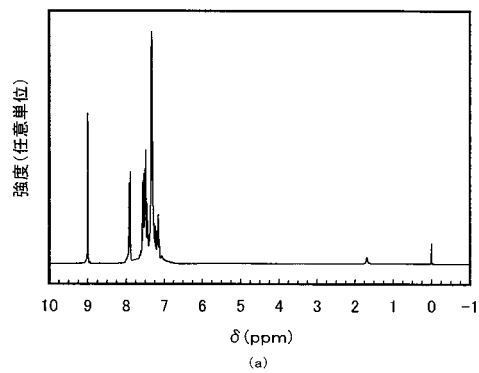
【0151】

- 2101 ガラス基板
- 2102 電極

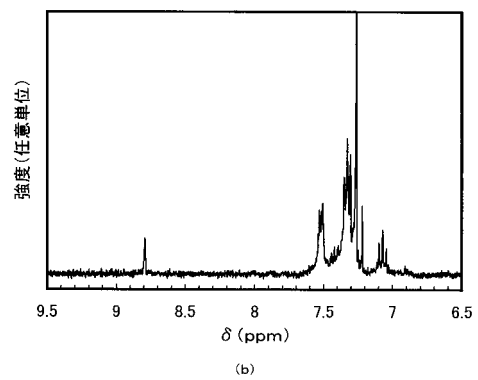
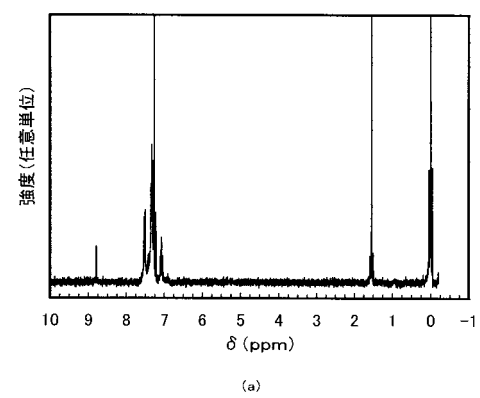
50

2 1 0 3	層
2 1 0 4	正孔輸送層
2 1 0 5	発光層
2 1 0 6	電子輸送層
2 1 0 7	電子注入層
2 1 0 8	電極

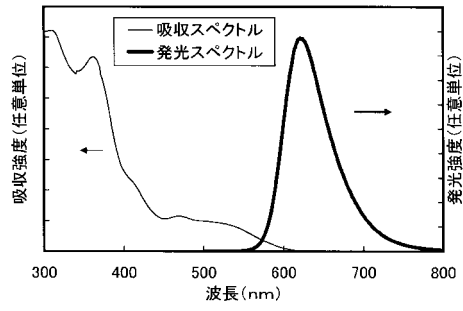
【図 1】



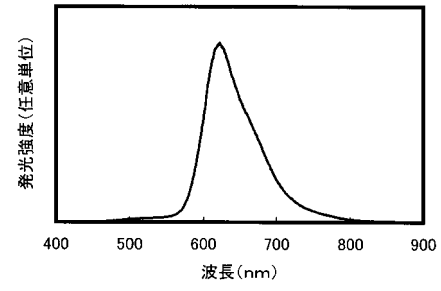
【図 2】



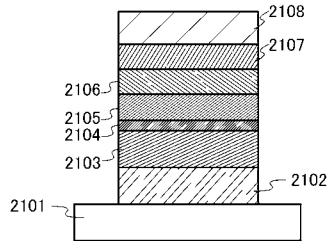
【図 3】



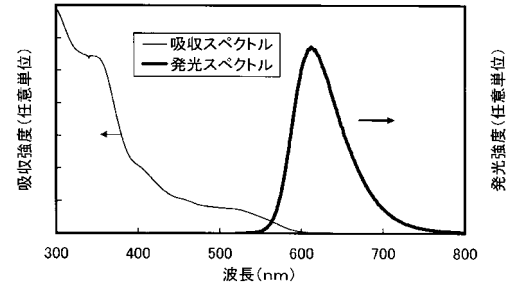
【図 5】



【図 4】



【図 6】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-182429(JP,A)
特開2007-197426(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D 241/12
CAplus(STN)
CASREACT(STN)