(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2005 年12 月15 日 (15.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/118606 A1

(51) 国際特許分類[7]: C07F 17/00, 9/50, C09K 11/06, H05B 33/14 // C07D 213/40, 213/74, 213/79, 213/80, 401/04 // C07M 1:00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/010234

(22) 国際出願日: 2005 年6 月3 日 (03.06.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-166824 2004 年6 月4 日 (04.06.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 今野英雄 (KONNO, Hideo) [JP/JP]; 〒3058569 茨城県つくば市小野川１６－１ 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

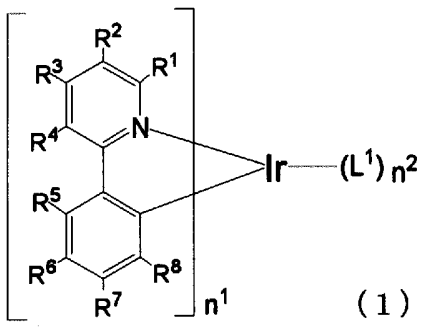
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** FLUORINE-SUBSTITUTED IRIDIUM COMPLEX AND LUMINESCENT MATERIAL MADE WITH THE SAME

(54) 発明の名称: フッ素置換イリジウム錯体およびこれを用いた発光材料



(1)

(57) **Abstract:** A luminescent element which can luminesce at a high luminance and high efficiency and has excellent durability; and a blue-luminescence iridium complex represented by, e.g., the following general formula (1), a compound for use as a raw material for the complex, and a luminescent material made with the complex. The iridium complex can be used in the luminescent element and is applicable also to materials for organic electroluminescent elements, materials for electrochemiluminescent (ECL) elements, luminescence sensors, photosensitizers, displays, fluorescent brighteners, photographic materials, laser dyes, dyes for color filters, optical communication, color conversion filters, backlights, illumination, photosensitizing dyes, various light sources, etc. (In the general formula (1), R^1 to R^8 each represents hydrogen or a substituent, provided that at least one of R^1 and R^3 is fluorine and at least one of R^5 and R^7 is fluorine; L^1 represents a nitrogenous heterocycle ligand, diketone ligand, carboxylic acid ligand, pyrazolyl borate ligand, phosphorus ligand, or halogen ligand; n^1 is an integer of 1-3; and n^2 is an integer of 0-4.)

(57) 要約: 高輝度・高効率発光が可能で耐久性に優れた発光素子、並びに該発光素子に使用でき、有機電界発光素子用材料、エレクトロケミルミネッセンス（ECL）素子材料、発光センサー、光増感剤、ディスプレイ、蛍光増白剤、写真用材料、レーザー色素、カラーフィルター用染料、光通信、色変換フィルター、バックライト、照明、光増感色素、各種光源等にも適用できる下記一般式（１）などで表される青色発光イリジウム錯体、その原料化合物及び該錯体を用いた発光材料を提供する。【化１】（上記一般式（１）中、R^1～R^8は水素原子または置換基を表す。ただし、R^1またはR^3の少なくとも一つはフッ素原子であり、さらに、R^5またはR^7の少なくとも一つはフッ素原子である。L^1は含窒素ヘテロ環配位子、ジケトン配位子、カルボン酸配位子、ピラゾリルボレート配位子、リン配位子、ハロゲン配位子を表す。n^1は１～３の整数を表し、n^2は０～４の整数を表す。）

WO 2005/118606 A1

明 細 書

フッ素置換イリジウム錯体およびこれを用いた発光材料

技術分野

[0001] 本発明は、有機電界発光(有機EL)素子用材料、エレクトロケミルミネッセンス(ECL)素子材料、発光センサー、光増感剤、ディスプレイ、蛍光増白剤、写真用材料、レーザー色素、カラーフィルター用染料、光通信、色変換フィルター、バックライト、照明、光増感色素、各種光源などに有用な新規イリジウム錯体、並びに該化合物からなる青色発光材料に関するものである。

背景技術

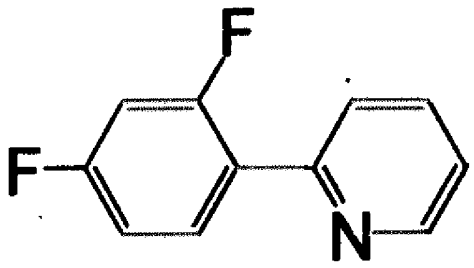
[0002] 有機電界発光(有機EL)素子は次世代の携帯情報端末などのディスプレイ素子として注目されており、近年になって発光素子に用いられる各種有機材料の開発が活発に進められるようになってきた。ここで、発光材料に関して言えば、励起一重項からの発光を利用する蛍光材料と、励起三重項からの発光を利用する燐光材料に大きく分類できる。励起一重項からの発光を用いる場合、一重項励起子と三重項励起子の生成比が1:3であるため発光性励起種の生成確率が25%であることと、光の取り出し効率が約20%であるため、外部取り出し量子効率の限界は5%とされている。一方で、これに励起三重項をも利用できると、内部量子効率の上限が100%となるため、励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が4倍となることから注目されている。

[0003] 燐光材料の中でも、トリス(2－フェニルピリジン)イリジウム錯体に代表されるオルトメタル化イリジウム錯体は、発光効率の観点から有望視されており、特に注目されている発光素子材料である(特許文献1)。近年では、発光素子材料として用いられる燐光材料の開発が活発に行われているが、フルカラー表示に必要な3原色の中でも特に青色においては十分な特性の燐光材料は得られていない。

[0004] これまでに、青色発光特性を示す燐光性イリジウム錯体としては、2－フェニルピリジン誘導体配位子のフェニル基の特定部位(2位および4位)にフッ素原子を導入したイリジウム錯体が報告されている。例えば、下式(A)～(P)で表される2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジン配位子を有する燐光性イリジウム錯体が数多く開示されてい

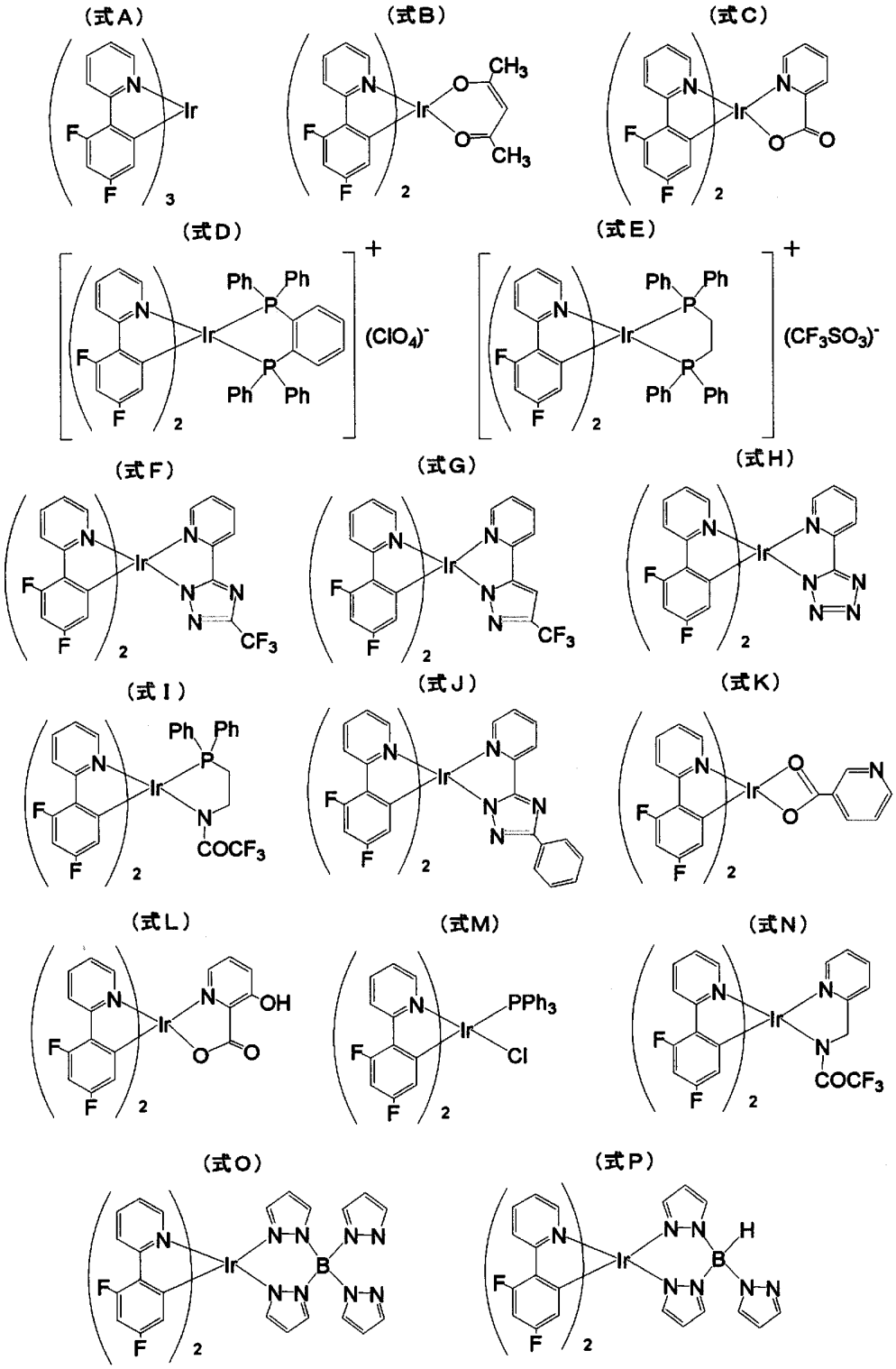
る。(特許文献(2)～(11)、非特許文献(1)～(5))。

[化12]



2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジン

[化13]

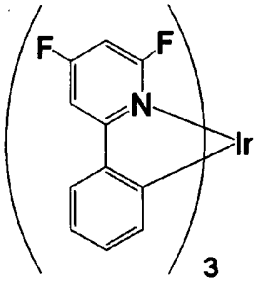


しかし、これらのイリジウム錯体は、依然として発光に緑色成分が含まれているため、青色燐光材料として必ずしも満足できるものではなく、新規燐光材料が渇望されている。

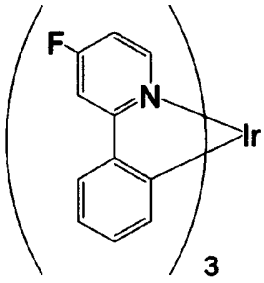
[0005] さらに、特許文献(12)～(15)には、本発明と関連して、フッ素置換イリジウム錯体(例えば、下式(F—1)～(F—3)など)が記載されているが、これらイリジウム錯体の発光特性に関する記載は全くなく、2－フェニルピリジン誘導体配位子のピリジン環上のフッ素置換基とイリジウム錯体の発光特性の相関については、未だ明らかになっていない。

[化14]

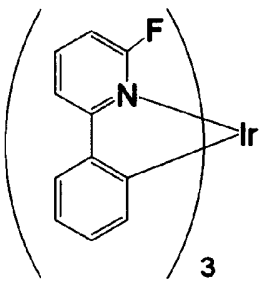
(式Ｆ－１)



(式Ｆ－２)



(式Ｆ－３)



[0006] 特許文献1:国際公開第 00/70655号パンフレット

特許文献2:国際公開第 02/15645号パンフレット

特許文献3:特許公開2002-117978 号公報

特許文献4:特許公開2002-170684号公報

特許文献5:特許公開2002-235076号公報

特許文献6:特許公開2003-133074号公報

特許文献7:特許公開2003-253128号公報

特許文献8:特許公開2003-321546号公報

特許文献9:特許公開2003-342325号公報

特許文献10:特許公開2005-38847号公報

特許文献11:特許公開2005-82598号公報

特許文献12:特許公開2003-113161号公報

特許文献13:特許公開2003-113163号公報

特許文献14:特許公開2003-113164号公報

特許文献15:特許公開2003-113190号公報

非特許文献1:Applied Physics Letters 2003年 83巻 3818頁

非特許文献2:Chemical Communication 2004年 1774頁

非特許文献3:Advanced Materials 2005年 17巻 285頁

非特許文献4:Inorganic Chemistry 2005年 44巻 1713頁

非特許文献5:第51回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 30p－ZN－5

発明の開示

発明が解決しようとする課題

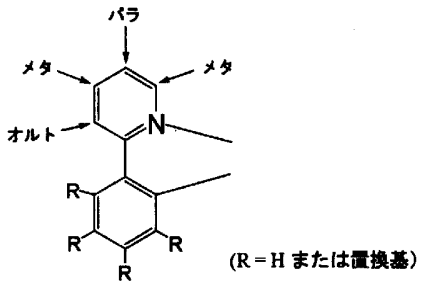
[0007] 本発明の目的は、高輝度・高効率発光が可能で耐久性に優れた発光素子、並びに該発光素子に使用でき、有機電界発光素子用材料、エレクトロケミルミネッセンス(ECL)素子材料、発光センサー、光増感剤、ディスプレイ、蛍光増白剤、写真用材料、レーザー色素、カラーフィルター用染料、光通信、色変換フィルター、バックライト、照明、光増感色素、各種光源等にも適用できる新規な青色発光性イリジウム錯体を提供することである。

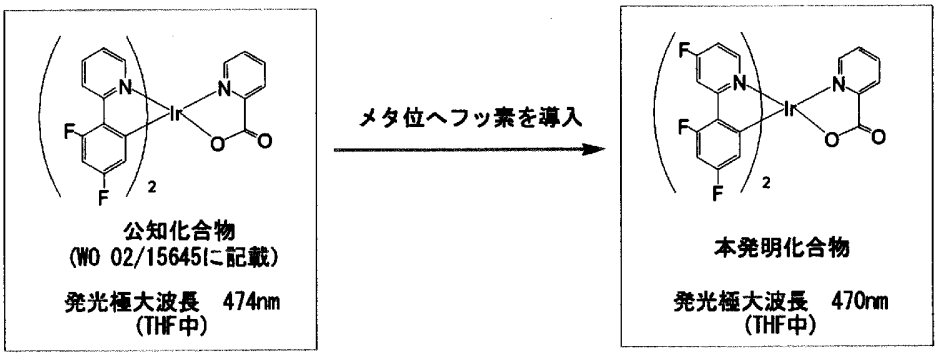
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、前述した2－フェニルピリジン誘導体配位子を有する公知イリジウム錯体が、依然として、その発光に緑色成分が多く含まれている現状に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、イリジウム錯体の発光をさらに短波長シフトさせるためには、配位子である2－フェニルピリジン誘導体配位子のピリジン環に、置換フェニル基に対しメタ位(下式参照)にフッ素原子を導入する手法が極めて有効であることを見出した。

実際に、本手法により得られる新規イリジウム錯体が、ピリジン環上にフッ素原子を導入していない公知イリジウム錯体と比較して、その発光が短波長シフトし、優れた青色発光特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

[化15]



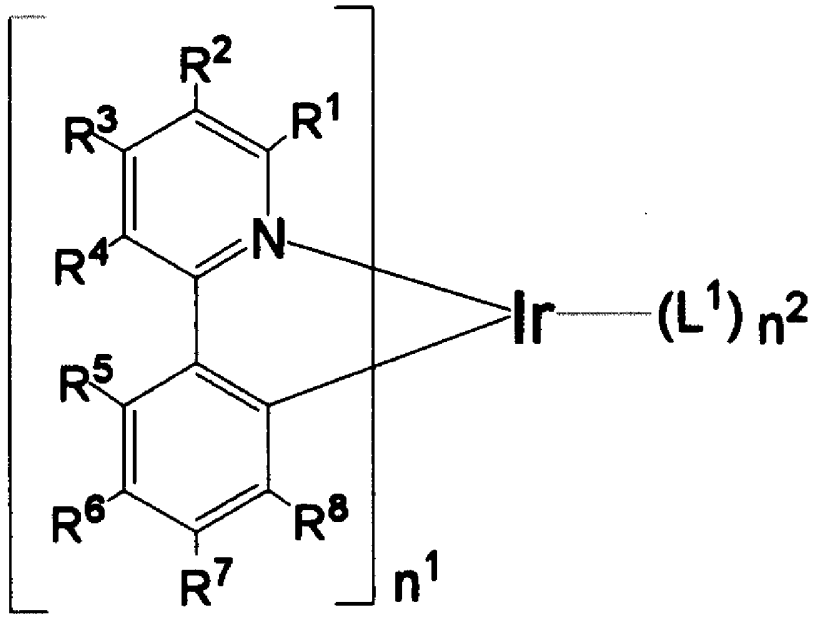


[0009] すなわち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

(1) 下記一般式(1)で表されるイリジウム錯体。

[化1]

一般式 (1)



(上記一般式(1)中、R^1～R^8は水素原子または置換基を表す。ただし、R^1またはR^3の少なくとも一つはフッ素原子であり、さらに、R^5またはR^7の少なくとも一つはフッ素原子である。L^1は含窒素ヘテロ環配位子、ジケトン配位子、カルボン酸配位子、ピラゾリルボレート配位子、リン配位子、ハロゲン配位子を表す。n^1は1～3の整数を表し、n^2は0～4の整数を表す。)

(2) R^3がフッ素原子である前記1に記載のイリジウム錯体。

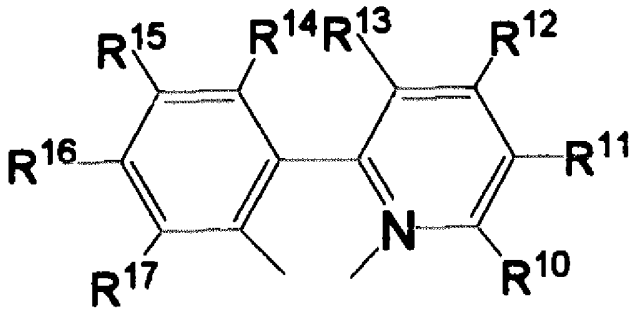
(3) R^6またはR^8の少なくとも一つはトリフルオロメチル基である前記1または2に記載のイリジウム錯体。

(4) R^5およびR^7がともにフッ素原子である前記1乃至3何れかに記載のイリジウム錯体。

(5) L^1が、下記一般式(2)で表される配位子である前記1乃至4何れかに記載のイリジウム錯体。

[化2]

一般式(2)

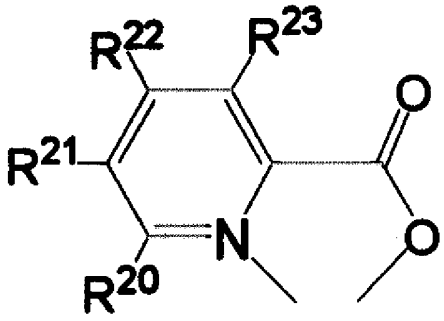


(上記一般式(2)中、R^{10}～R^{17}は水素原子または置換基を表す。ただし、R^{10}またはR^{12}の少なくとも一つはフッ素原子であり、さらに、R^{14}またはR^{16}の少なくとも一つはフッ素原子である。)

(6) L^1が、下記一般式(3)で表される配位子である前記1乃至4何れかに記載のイリジウム錯体。

[化3]

一般式(3)

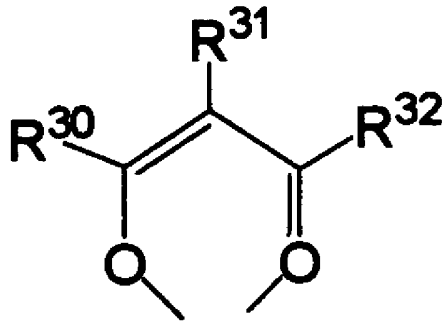


(上記一般式(3)中、R^{20}～R^{23}は水素原子または置換基を表す。)

(7) L^1が、下記一般式(4)で表される配位子である前記1乃至4何れかに記載のイリジウム錯体。

[化4]

一般式(4)

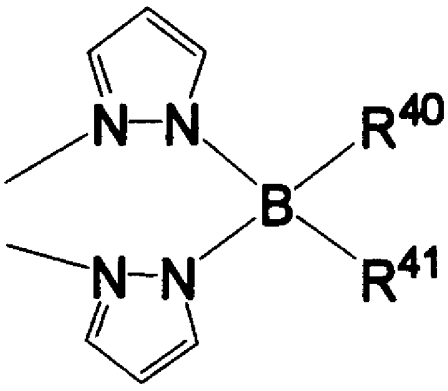


(上記一般式(4)中、R^{30}～R^{32}は水素原子または置換基を表す。)

(8) L^1が、下記一般式(5)で表される配位子である前記1乃至4何れかに記載のイリジウム錯体。

[化5]

一般式(5)



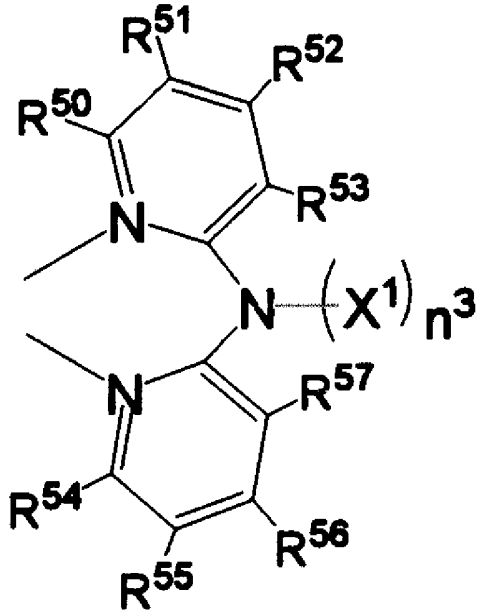
(上記一般式(5)中、R^{40}～R^{41}は水素原子または置換基を表す。)

(9) L^1が、下記一般式(6)で表される配位子である前記1乃至4何れかに記載の

イリジウム錯体。

[化6]

一般式（6）

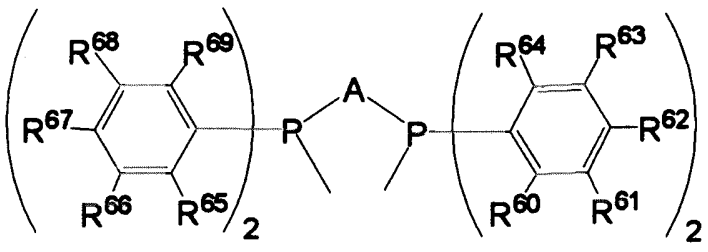


（上記一般式(6)中、n^3は0または1を表す。X^1は水素原子または置換基を表す。R^{50}～R^{57}は、水素原子または置換基を表す。）

（10） L^1が、下記一般式(7)で表される配位子である前記1乃至4何れかに記載のイリジウム錯体。

[化7]

一般式（7）

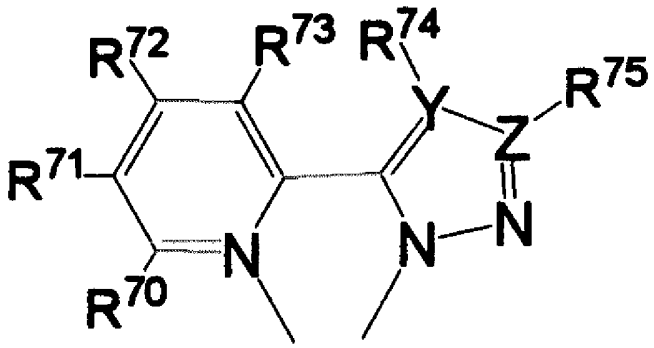


（上記一般式(7)中、R^{60}～R^{69}は水素原子または置換基を表す。Aは連結基を表す。）

（11） L^1が、下記一般式(8)で表される配位子である前記1乃至4何れかに記載のイリジウム錯体。

[化8]

一般式（8）

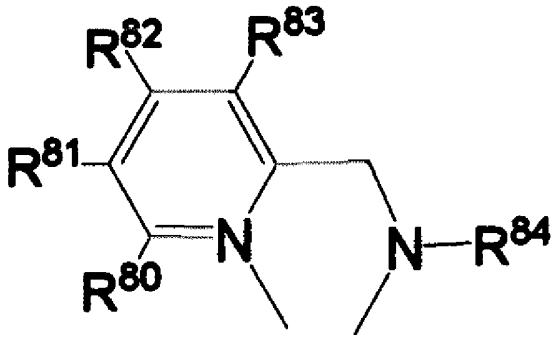


(上記一般式(8)中、R^{70}～R^{75}は水素原子または置換基を表す。YおよびZは、窒素原子または炭素原子である。ただし、Yが窒素原子の時はR^{74}は存在せず、Zが窒素原子の時はR^{75}は存在しない。)

（12） L^1が、下記一般式(9)で表される配位子である前記1乃至4何れかに記載のイリジウム錯体。

[化9]

一般式（9）

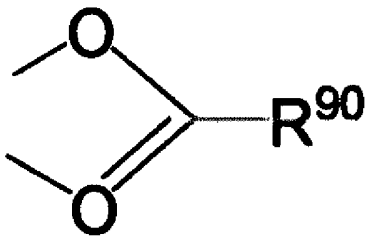


(上記一般式(9)中、R^{80}～R^{84}は水素原子または置換基を表す。)

（13） L^1が、下記一般式(10)で表される配位子である前記1乃至4何れかに記載のイリジウム錯体。

[化10]

一般式（１０）



（上記一般式(10)中、R^{90}は水素原子または置換基を表す。）

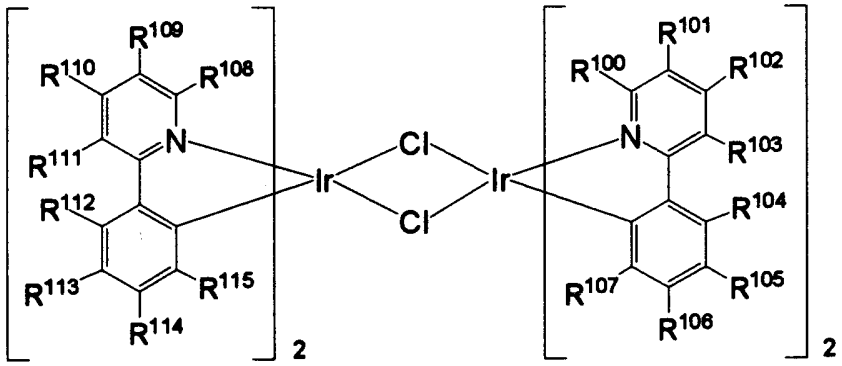
（14） 前記1乃至13何れかに記載のイリジウム錯体からなる発光材料

（15） 前記14に記載の発光材料を用いた発光素子

（16） 下記一般式(11)で表されるイリジウム錯体。

[化11]

一般式（１１）



（一般式(11)中、R^{100}～R^{115}は水素原子または置換基を表す。ただし、R^{100}またはR^{102}の少なくとも一つはフッ素原子であり、R^{108}またはR^{110}の少なくとも一つはフッ素原子であり、R^{104}またはR^{106}の少なくとも一つはフッ素原子であり、R^{112}またはR^{114}の少なくとも一つはフッ素原子である。）

（17） 前記16に記載のイリジウム錯体と前記1に記載のL^1とを反応させることを特徴とする、前記1乃至13何れかに記載のイリジウム錯体の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明の新規なイリジウム錯体は、効率よく高輝度で青色領域の発光を有することから、該化合物を用いた発光素子は、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア等の分野に好適である。また、本発明の化合物は、医療用途、蛍光増白剤、写真用材料、UV吸収材料、レーザー色素、カラーフィルター用染料、色変換フィルター、光通信等にも適用可能である。また、本発明である青色発光素子を基本とし、赤～橙色発光材料、赤～橙色発光素子を組み合わせることにより、高効率白色発光素子も作製できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明化合物(B－34)と前式(C)で表される公知化合物のTHF中の発光スペクトルである。実線は本発明化合物を表し、点線は前式(C)で表される公知化合物を表す。

[図2]本発明化合物(B－106)と前式(S)で表される公知化合物のTHF中の発光スペクトルである。実線は本発明化合物を表し、点線は前式(S)で表される公知化合物を表す。

[図3]本発明化合物(B－118)と前式(N)で表される公知化合物のTHF中の発光スペクトルである。実線は本発明化合物を表し、点線は前式(N)で表される公知化合物を表す。

[図4]本発明化合物(B－136)と前式(D)で表される公知化合物のTHF中の発光スペクトルである。実線は本発明化合物を表し、点線は前式(D)で表される公知化合物を表す。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明に係る前記一般式(1)で表されるイリジウム錯体は新規化合物であり、配位子である2－フェニルピリジン誘導体配位子のピリジン環に、置換フェニル基に対しメタ位に電子吸引性であるフッ素原子を導入することにより得られる該イリジウム錯体が、2－フェニルピリジン誘導体配位子のピリジン環上が無置換の公知イリジウム錯体と比較して、その発光が短波長にシフトするという実験事実は予想外であり、従来全く知られていない事柄である。

従来、イリジウム錯体の発光を短波長シフトさせるためには、2－フェニルピリジン誘導体配位子のピリジン環上の置換基に、アルキル基、アミノ基、アルコキシ基、置換アミノ基などのいわゆる電子供与性置換基を導入することが好ましいとされている(特許文献3, 特許文献6など参照)。

一方、ピリジン環上に電子吸引性基を導入したイリジウム錯体においては、その発光が長波長シフトすることは良く知られている。例えば、Journal of the American Chemical Society 2003年 125巻 12971頁には、代表的な電子吸引性基であるトリフルオロメチル基を、2－チエニルピリジンのピリジン環上に導入することにより、発光極大が550nmから563nmへ長波長シフトすることが記載されている。さらに、Chemical Communication 2001年 1494頁においても、トリフルオロメチル基を2－フェニルピリジンのピリジン環上に導入することにより、発光極大波長が522nmから545nmへ長波長シフトすることが記載されている。

以上のことから、2－フェニルピリジン誘導体配位子のピリジン環上に、電子吸引性であるフッ素原子を導入することにより、そのイリジウム錯体の発光が短波長にシフトすることは上記技術常識からは全く予見できないことであり、本発明者らの、数多くの緻密な実験の積み重ねによって見いだされた予想外の新規な知見である。

[0013] そして、前記一般式(1)で表される本発明の新規なイリジウム錯体は、これを発光素子の発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層に含有させることで、青色領域に優れた発光色を有する発光素子とすることができる。

また、発光素子を作製する際に、これまで、フッ素置換基を有するイリジウム錯体を用いることにより、フッ素の電気的効果あるいは立体障害によって、分子間相互作用が抑制され、物理的には結晶化が抑制されるために膜質が均一化され、またイリジウム錯体間の相互作用によるエネルギー失活が抑制されるために発光効率が向上し、結果として電気特性の向上、素子安定性の向上が図れることが知られている(特許公開2003-68467号、国際公開第 02/44189号、国際公開第 02/45466号など参照)。

しかしながら、青色発光材料の開発という観点からは、2－フェニルピリジン誘導体配位子のフェニル基上にフッ素原子を導入することは前述のように数多く行われてきたものの、2－フェニルピリジン誘導体配位子のピリジン環上にフッ素原子を導入する

ことは従来行われてこなかった。それは、ピリジン環上にフッ素原子を導入することによって、イリジウム錯体の発光は長波長シフトし、青色発光材料として適さなくなると考えられてきたからである。

本発明では、2－フェニルピリジン誘導体配位子のピリジン環に、置換フェニル基に対しメタ位にフッ素原子を導入することで、青色純度の良好な発光色を得ることができるとともに、さらに、ピリジン環上のフッ素置換基の効果により、真空蒸着法で成膜するときに、昇華温度が低下して蒸着しやすくなり、素子作製の際の真空蒸着時の分解が抑制され、さらにイリジウム錯体間の分子間相互作用が低下し濃度消光が抑制される。本発明のイリジウム錯体を用いることにより、長時間安定した発光が実現できる。

[0014] 以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の化合物は、前記一般式(1)で表される構造を有すれば良く、その互変異性体であっても良い。前記一般式(1)で表される化合物の中でも、溶液中または固体状態での発光量子収率は、0．01以上のものが好ましく、0．1以上のものがより好ましく、0．3以上のものがさらに好ましい。発光極大波長としては、500nm以下のものが好ましく、350nm以上500nm以下のものがより好ましく、400nm以上490nm以下のものがさらに好ましく、410nm以上480nm以下のものが特に好ましい。

[0015] つぎに、前記一般式(1)～(11)に記載した記号(R^1～R^8、R^{10}～R^{17}、R^{20}～R^{23}、R^{30}～R^{32}、R^{40}～R^{41}、R^{50}～R^{57}、R^{60}～R^{69}、R^{70}～R^{75}、R^{80}～R^{84}、R^{90}、R^{100}～R^{115}、L^1、n^1、n^2、n^3、X^1、A、Y、および、Z)について以下に説明する。

一般式(1)～(11)に記載した置換基としては、例えば、アルキル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10であり、例えばメチル、エチル、イソプロピル、ターシャルブチル、ノルマルオクチル、ノルマルデシル、ノルマルヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～10であり、例えばビニル、アリル、2－ブテニル、3－ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～10であり、例えばプロパルギル、3－ペンチニルな

どが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、p－メチルフェニル、ナフチル、アントラニルなどが挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～10であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる)。アルコキシ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2－エチルヘキシロキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、1－ナフチルオキシ、2－ナフチルオキシなどが挙げられる。)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジルオキシ、ピラジルオキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバ

モイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジルチオ、2－ベンズイミゾリルチオ、2－ベンズオキサゾリルチオ、2－ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1～12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的にはイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、カルバゾリル基、アゼピニル基などが挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3～30、より好ましくは炭素数3～24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数3～30、より好ましくは炭素数3～24であり、例えばトリメチルシリルオキシ、トリフェニルシリルオキシなどが挙げられる。)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。

[0016] 前記一般式(1)中、R^1またはR^3の少なくとも一つはフッ素原子であり、R^5またはR^7の少なくとも一つはフッ素原子である。R^1は水素原子、フッ素原子、アルキル基又はアルコキシ基が好ましく、水素原子又はフッ素原子であるのがより好ましい。R^3は水素原子、フッ素原子、アルキル基又はアルコキシ基が好ましく、フッ素原子であるの

がより好ましい。R^2及びR^4はそれぞれ好ましくは水素原子、フッ素原子、アルキル基又はアルコキシ基であり、より好ましくは水素原子又はアルキル基である。R^5は好ましくは水素原子、アルキル基又はフッ素原子であり、より好ましくは水素原子又はフッ素原子であり、特に好ましくはフッ素原子である。R^6及びR^8はそれぞれ好ましくは水素原子、トリフルオロメチル基、又はフッ素原子であり、より好ましくは水素原子である。R^7は好ましくは水素原子、アルキル基又はフッ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。以上の組み合わせの中でも、R^3、R^5およびR^7がフッ素原子であることが最も好ましい。

前記一般式(1)に記載のL^1については、好ましくは、含窒素ヘテロ環配位子(例えば、フェニルピリジン誘導体、ピラゾリルピリジン誘導体、ベンズイミダゾリルピリジン誘導体、2, 2'—ジピリジルアミン誘導体など、他には特許公開2003-133074号に記載の配位子などが挙げられる)、ジケトン配位子(例えば、アセチルアセトン誘導体など、他には特許公開2005-35902号に記載の配位子などが挙げられる)、カルボン酸配位子(例えば、酢酸誘導体、ピコリン酸誘導体など、他には特許公開2004-349224号に記載の配位子などが挙げられる)、ピラゾリルボレート誘導体(例えば、Inorganic Chemistry
2005年 44巻 1713頁に記載の配位子などが挙げられる)、リン配位子(例えば、ホスフィン誘導体、亜リン酸エステル誘導体など、他には特許公開2002-170684号や特許公開2005-97263号に記載の配位子などが挙げられる)、ハロゲン配位子(好ましくは塩素配位子、フッ素配位子)である。

[0017] 前記一般式(1)中、n^1については、n^1は1～3の整数を表す。2または3が好ましい。n^2については、n^2は0～4の整数を表す。0～2が好ましく、0または1がより好ましい。

前記一般式(2)中、R^{10}～R^{17}は、それぞれR^1～R^8と同義であり、好ましい範囲も同じである。

前記一般式(3)中、R^{20}～R^{23}は、アルキル基、水素原子、または、水酸基が好ましい。

前記一般式(4)に記載のR^{30}～R^{32}については、アルキル基、水素原子、アリール

基または置換アリール基が好ましい。

前記一般式(5)に記載のR^{40}～R^{41}については、水素原子、アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、ピラゾリル基、置換ピラゾリル基、トリアゾリル基、置換トリアゾリル基、ピリジル基、置換ピリジル基、ナフチル基、置換ナフチル基が好ましい。より好ましくは、水素原子、アルキル基、フェニル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基である。

前記一般式(6)中、R^{50}～R^{53}については、それぞれR^{20}～R^{23}と同義であり、好ましい範囲も同じである。R^{54}～R^{57}については、それぞれR^{20}～R^{23}と同義であり、好ましい範囲も同じである。

前記一般式(6)中、X^1については、水素原子、フェニル基、置換フェニル基、ピリジル基、置換ピリジル基、ナフチル基、置換ナフチル基が好ましい。より好ましくは、水素原子、置換フェニル基である。

前記一般式(6)中、n^3は0または1の整数を表し、1が好ましい。

前記一般式(7)中、R^{60}～R^{69}については、アルキル基、水素原子、または、水酸基が好ましい。

前記一般式(7)中、Aについては、連結基を表す。炭素数1～10のアルキレン基、フェニレン基、炭素数7～20の置換フェニレン基が好ましく、炭素数1～5のアルキレン基、フェニレン基、炭素数7～15の置換フェニレン基がさらに好ましい。これらの連結基にシリコンが含有されたのも好ましい。

前記一般式(8)中、YおよびZについては、窒素原子または炭素原子を表す。

前記一般式(8)中、R^{70}～R^{73}については、それぞれR^{20}～R^{23}と同義であり、好ましい範囲も同じである。R^{74}、R^{75}については、Yが窒素原子の時はR^{74}は存在せず、Zが窒素原子の時はR^{75}は存在しない。R^{74}、R^{75}としては、水素原子、アルキル基、アリール基又は電子吸引性基であるのが好ましい。電子吸引性基の中でも、フッ素原子、トリフルオロメチル基、アセチル基、メタンスルホニル基、トリフルオロアセチル基、トリフルオロメタンスルホニル基及びシアノ基が好ましく、フッ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロアセチル基及びトリフルオロメタンスルホニル基がより好ましく、フッ素原子及びトリフルオロメチル基が更に好ましく、トリフルオロメチル基が特に好ましい。

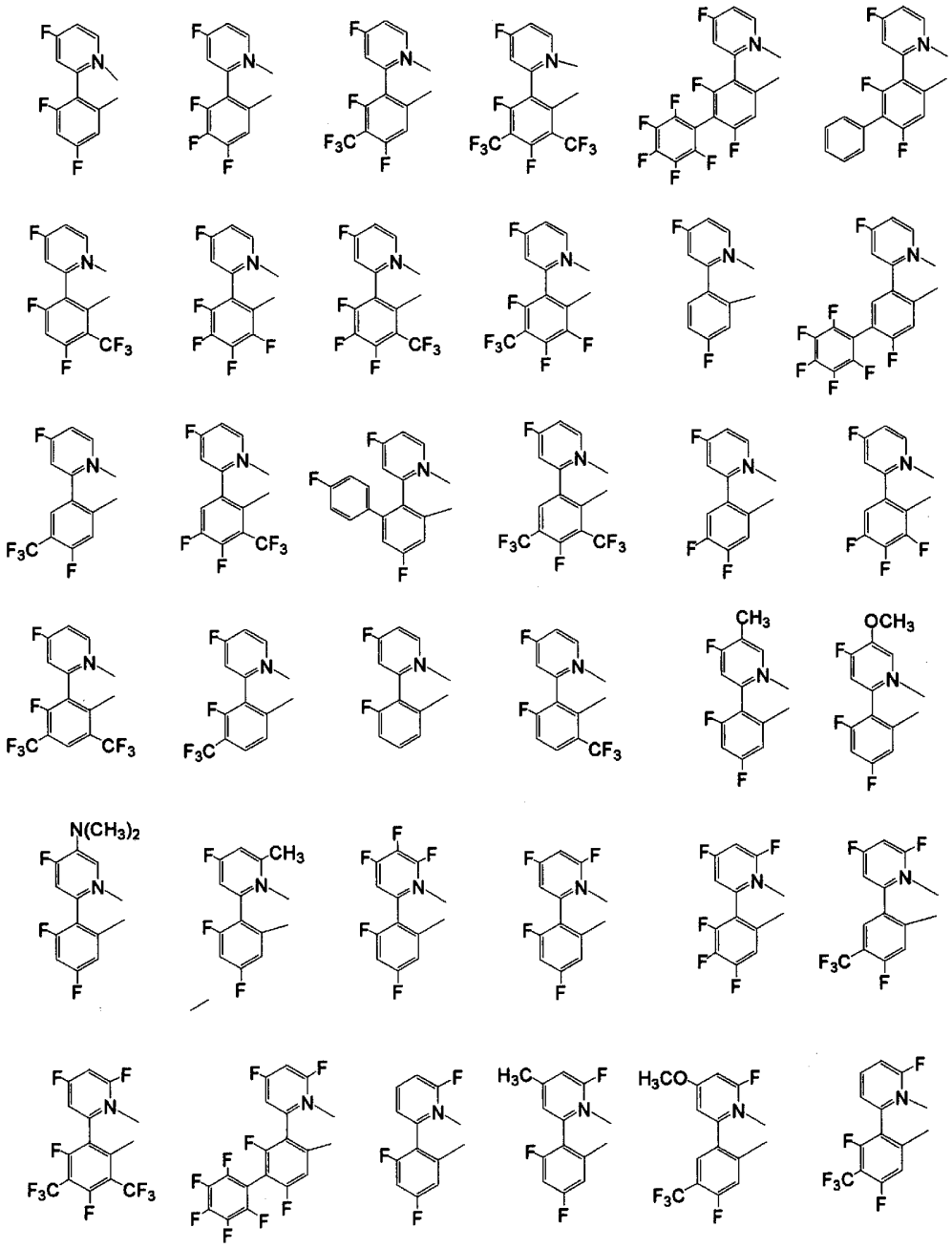
前記一般式(9)中、R^{80}～R^{83}については、それぞれR^{20}～R^{23}と同義であり、好ましい範囲も同じである。R^{84}については、好ましくは電子吸引性基であり、より好ましくは置換カルボニル基(アセチル基、ジアルキルアミノカルボニル基、メトキシカルボニル基、パーフルオロフェニルカルボニル基等)、置換スルホニル基(メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、置換スルホキシド基(メチルスルホキシド基等)又はトリフルオロメチル基であり、更に好ましくはアシル基(アセチル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロベンゾイル基等)又は置換スルホニル基であり、特に好ましくはフッ素置換アシル基、フッ素置換アルキルスルホニル基又はフッ素置換アリールスルホニル基である。

前記一般式(10)中、R^{90}については、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、高分子残基であってもよい。

前記一般式(11)中、R^{100}～R^{107}については、それぞれR^{1}～R^{8}と同義であり、好ましい範囲も同じである。R^{108}～R^{115}については、それぞれR^{1}～R^{8}と同義であり、好ましい範囲も同じである。

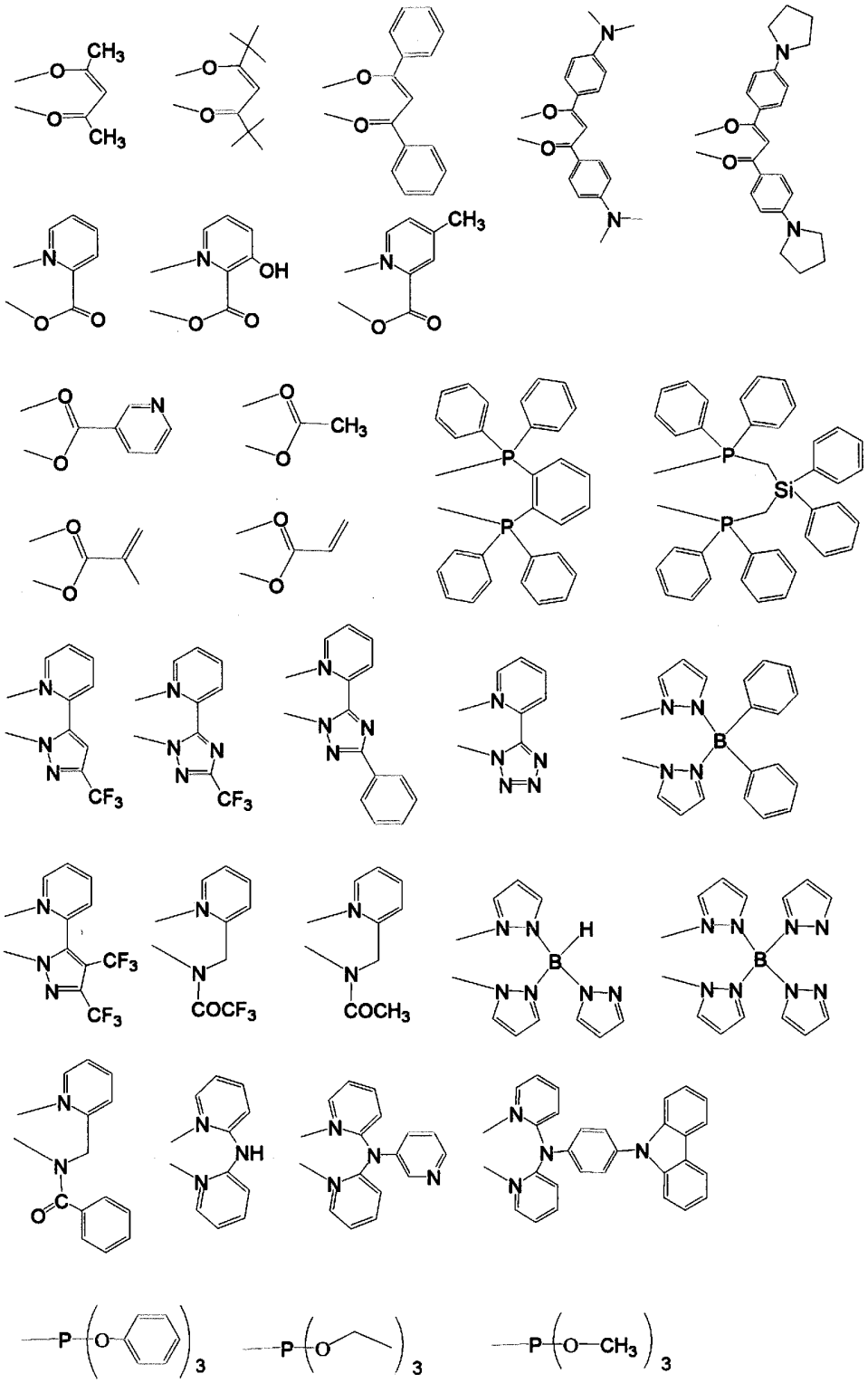
一般式(1)に記載の配位子(窒素原子、炭素原子、およびR^{1}～R^{8}から構成される)としては、例えば、表1に示されるものが好ましく用いられる。

[表1]



[0018] 一般式(1)に記載のL^1としては、一例として、表1および表2に示されるものが好ましく用いられる。

[表2]

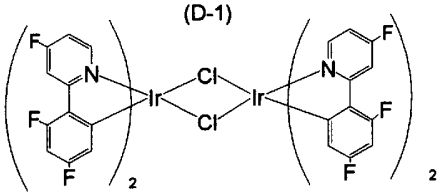


すなわち、本発明化合物は、典型的には、表1と表2の配位子を組み合わせることにより得られる。

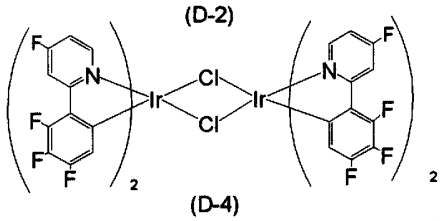
[0019] 一般式(11)に記載のダイマーとしては、例えば、表3および表4に示されるものが好ましく用いられる。

[表3]

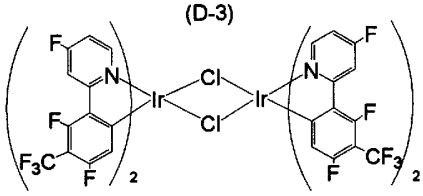
(D-1)



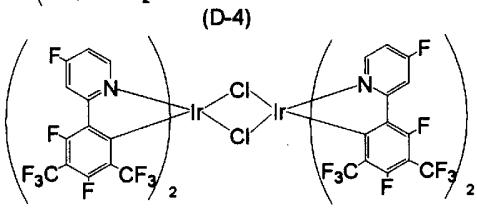
(D-2)



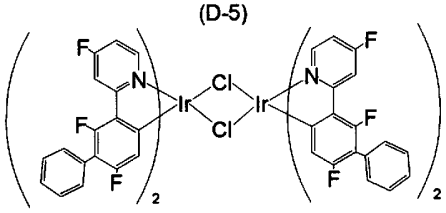
(D-3)



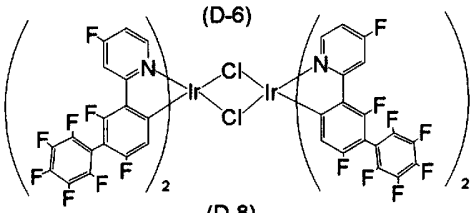
(D-4)



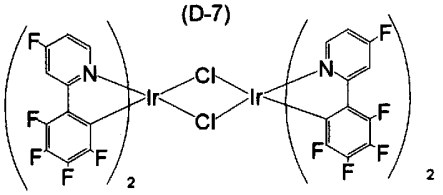
(D-5)



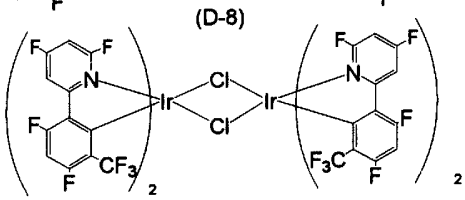
(D-6)



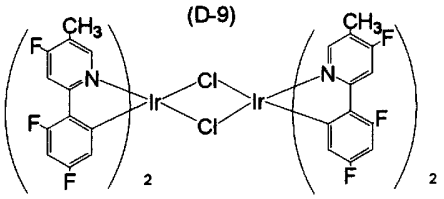
(D-7)



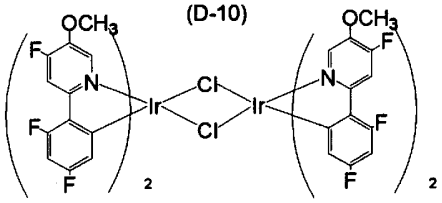
(D-8)



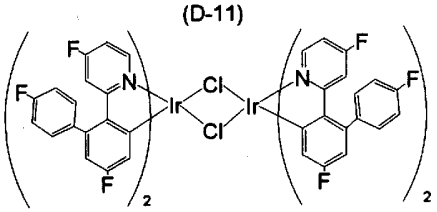
(D-9)



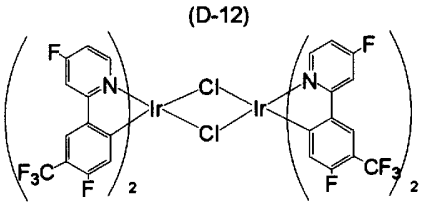
(D-10)



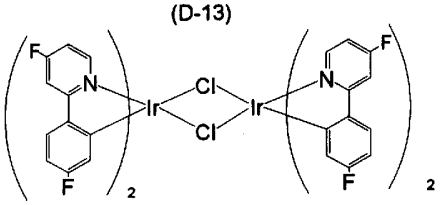
(D-11)



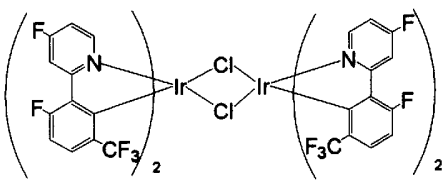
(D-12)



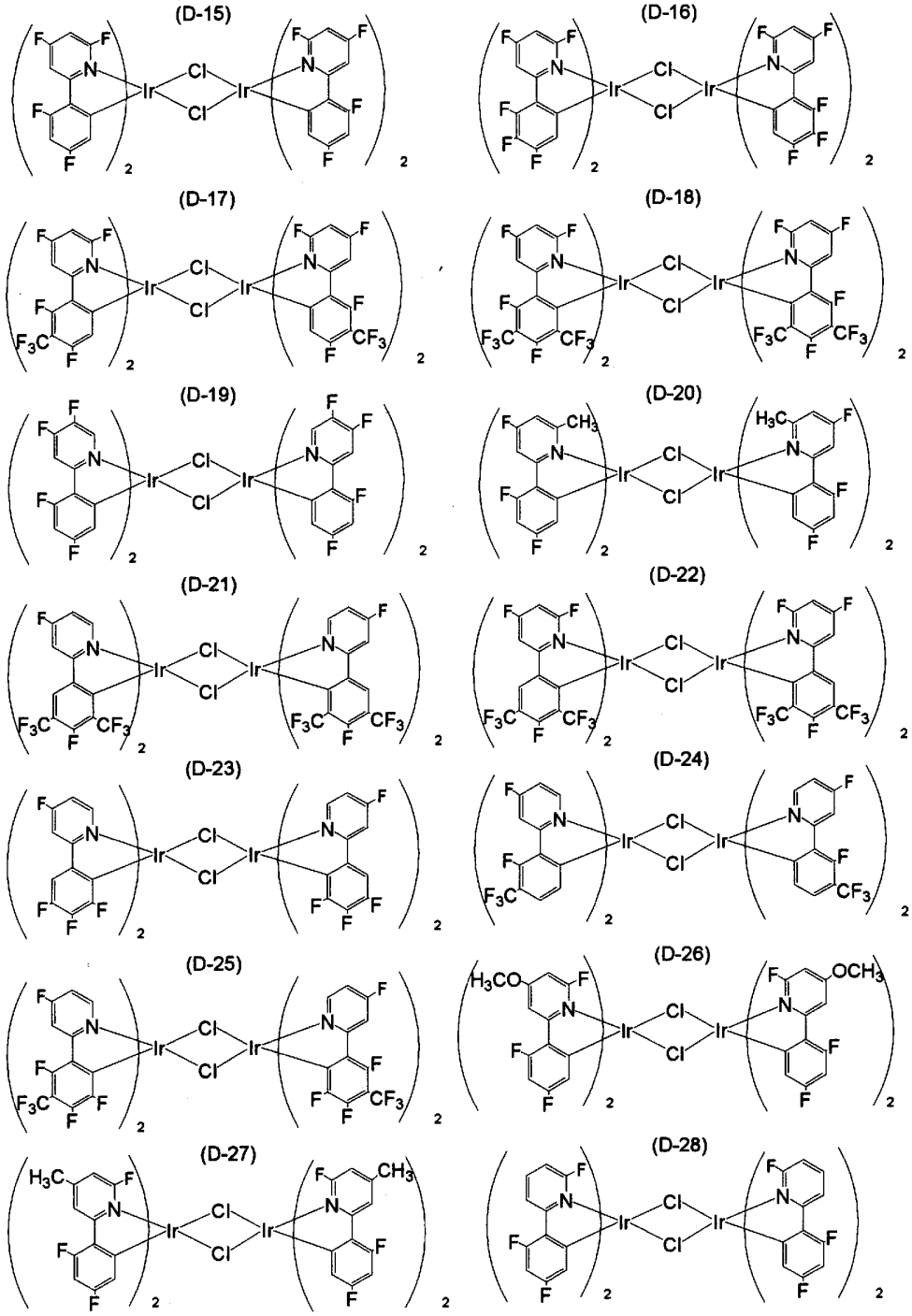
(D-13)



(D-14)



[表4]



[0020] 前記一般式(1)で示されるイリジウム錯体におけるイリジウム原子の価数は、特に限定されるものではないが、3価が好ましい。

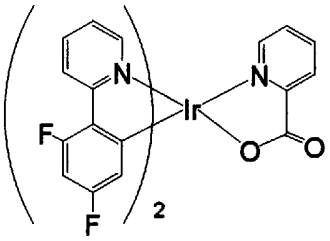
[0021] また、前記一般式(1)に示されるイリジウム化合物は、中性錯体でもイオン性錯体であってもよい。イオン性錯体のカウンターイオンとしては特に制限はないが、好ましく

はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、ハロゲンイオン、パークロレイトイオン、PF_6イオン、アンモニウムイオン、$CF_3CF_2CF_2COO$イオン、ボレートイオン又はホスホニウムイオンである。

[0022] また、前記一般式(1)に示されるイリジウム錯体は、そのまま低分子化合物として用いることもできるし、また前記一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位を含む、いわゆるオリゴマー化合物およびポリマー化合物(質量平均分子量(ポリスチレン換算)は、好ましくは1000～5000000、より好ましくは2000～1000000、さらに好ましくは3000～100000である。)として用いることも好適である。

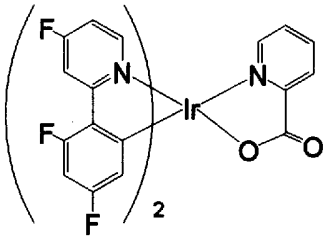
[0023] 本発明イリジウム錯体の発光スペクトルが、2－フェニルピリジン誘導体配位子のピリジン環上にフッ素原子を導入していない公知イリジウム錯体や、置換フェニル基に対しオルト位またはパラ位にフッ素を導入したイリジウム錯体と比較して、短波長シフトする理由について、現在のところ以下のように推測している。

これらのイリジウム錯体の発光が3重項状態のMLCT(Metal to Ligand Charge Transfer)励起状態から生じていると仮定した場合、MLCT励起状態は、中心金属イリジウムのd軌道から配位子のπ^*軌道への遷移なので、励起状態では、中心金属イリジウムは1電子酸化され、一方、2－フェニルピリジン誘導体配位子は1電子還元された状態と近似できる。したがって、イリジウム錯体の発光エネルギーは、おおまかにはイリジウム錯体の基底状態における酸化還元電位を測定することで考察できるので、これらイリジウム錯体の電気化学測定(溶媒:MeCN、支持電解質:NBu_4BF_4、作用電極:白金、対極:白金、参照電極:$Ag/AgNO_3$(0.01
M))を行った。以下に、結果の一例を示すが、下記の本発明化合物は公知化合物と比較して、酸化側の電位については59 mV正側にシフトし、還元側の電位については14
mV正側にシフトしていることがわかった。すなわち、本発明化合物は、公知化合物より59 mVほど酸化されにくく、また14 mVほど還元されやすくなっていることを意味している。



公知化合物
(WO 02/15645に記載)

$E_{1/2}$（酸化）＝+992 mV
$E_{1/2}$（還元）＝-2185 mV



本発明化合物

$E_{1/2}$（酸化）＝+1051 mV
$E_{1/2}$（還元）＝-2171 mV

[0024] この結果については、置換基の電子吸引性パラメータであるハメットの置換基定数（有機電子論解説第4版、井本稔著、東京化学同人、288頁によると、フッ素置換基のシグマ値については、メタ位は0.337、オルト位は0.062と記述されている）でうまく説明できることがわかった。

すなわち、置換フェニル基に対しメタ位にフッ素原子を導入したときには、フッ素原子を基準にメタ位に結合している置換フェニル基の電荷密度が低下し、その影響として、中心金属の電荷密度の低下（中心金属のd軌道が下がり、π^*軌道とのエネルギー差が大きくなり発光の短波長シフトを引き起こす）の効果が、配位子のπ^*軌道の安定化（配位子のπ^*軌道が下がり、d軌道とのエネルギー差が小さくなり発光の長波長シフトを引き起こす）の寄与よりも、相対的に大きくなり、その発光が短波長シフトしたものと考えられる。

[0025] 一方、置換フェニル基に対しオルト位またはパラ位にフッ素を導入すると、発光の長波長シフトを引き起こすπ^*軌道の安定化の寄与が、発光の短波長シフトを引き起こす中心金属の電荷密度の低下の効果よりも相対的に大きくなるため、発光が長波長シフトしたものと考えられる。

上記の考察は、実際に、各々のイリジウム錯体の酸化還元電位を測定するとによって裏付けられた。したがって、2－フェニルピリジン誘導体配位子の置換フェニル基に対しメタ位にフッ素原子を導入したイリジウム錯体の発光は、公知イリジウム錯体と

比較して短波長シフトし、この現象はフッ素原子の特異な電子的性質によって説明できる。すなわち、2－フェニルピリジン誘導体配位子の置換フェニル基に対しメタ位にフッ素原子を導入することで、公知のイリジウム錯体の発光を短波長シフトさせることができる。

[0026] 本発明に係る前記一般式(11)に示されるイリジウムダイマーを製造するには、従来公知の方法がすべて利用できる。例えば、前記表1に示される配位子とハロゲン化イリジウム(例えば、3塩化イリジウムまたは6塩化イリジウムの水和物など)とを共存させ、通常の方法(溶媒の存在下または非存在下、常温または加熱すること)で反応させれば良い。窒素雰囲気下、アルゴン雰囲気下で反応を行うのも好ましい。また、加熱手段は特に制約されないが、反応を円滑するために、マイクロ波を照射することも好ましく用いられる。マイクロ波の照射時間は1～60分が望ましく、より好ましくは5～45分である。マイクロ波の波長に特に制限はないが、2000～3000MHz、好ましくは2400～2500MHzである。マイクロ波発振装置としては、市販されている従来公知の発振装置が全て適用できる。また、加熱手段として、オイルバス、マントルヒーター等を用いても良い。その場合の反応時間は、0．5～24時間が望ましく、より好ましくは1～15時間である。

[0027] 本発明に係る前記一般式(1)に示されるイリジウム錯体を製造するには、従来公知の方法、たとえば、Inorganic Chemistry 1991年 30巻 1685頁、Inorganic Chemistry 1994年 33巻 545頁、Inorganic
Chemistry 2001年 40巻 1704頁、Chemical Communication 2001年 1494頁、Chemistry Letters
2003年 32巻 252頁などの方法がすべて利用できる。

例えば、前記記号L^1に示される配位子と前記一般式(11)で表されるイリジウムダイマーとを共存させ、通常の方法(溶媒の存在下または非存在下、塩基の存在下または非存在下、脱ハロゲン化剤としての銀化合物の存在下または非存在下、常温または加熱すること)で反応させれば良い。窒素雰囲気下、アルゴン雰囲気下で反応を行うのも好ましい。また、加熱手段は特に制約されないが、反応を円滑するために、

マイクロ波を照射することも好ましく用いられる。マイクロ波の照射時間は化合物によっても異なるが、1～90分が望ましく、より好ましくは1～45分である。マイクロ波の波長に特に制限はないが、2000～3000MHz、好ましくは2400～2500MHzである。マイクロ波発振装置としては、市販されている従来公知の発振装置が全て適用できる。また、加熱手段として、オイルバス、マントルヒーター等を用いても良い。その場合の反応時間は、0．5～24時間が望ましく、より好ましくは0．5～15時間である。

[0028] また、本発明に係る前記一般式(1)で示されるイリジウム錯体を製造するには、該反応を更に円滑に進めるために、反応溶媒を用いることが望ましい。このような溶媒としては特に制限はないが、アルコール系溶媒、プロトン性溶媒、非プロトン性溶媒、ニトリル系溶媒などが好ましく用いられ、具体的には、クロロホルム、ジクロロメタン、2－メトキシエタノール、2－エトキシエタノール、メタノール、エタノール、水、アセトニトリル、DMF、DMSO、エチレングリコール、グリセリンなど、もしくはこれらの混合溶媒が好ましい。

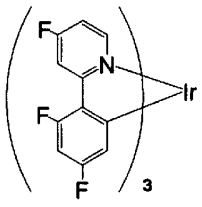
[0029] また、前記一般式(1)で示されるイリジウム錯体を製造する場合の、反応温度、反応圧力、反応時間は、使用する原料、マイクロ波の出力、溶媒などによって異なるが、通常、反応温度は40～300℃、好ましくは50～200℃、反応圧力は1～30atm、好ましくは1～5atmである。

[0030] 本発明に係るイリジウム錯体は、通常の合成反応の後処理に従って処理した後、必要があれば精製してあるいは精製せずに供することができる。後処理の方法としては、例えば、抽出、冷却、水または有機溶媒を添加することによる晶析、反応混合物からの溶媒を留去する操作等を単独あるいは組み合わせて行うことができる。精製の方法としては再結晶、蒸留、昇華あるいはカラムクロマトグラフィー等を単独あるいは組み合わせて行うことができる。

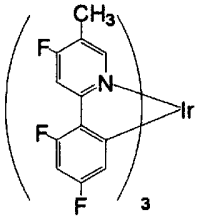
[0031] 以下に、本発明に係る、前記一般式(1)で示されるイリジウム錯体について、その代表例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0032] [表5]

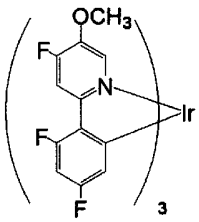
(B-1)



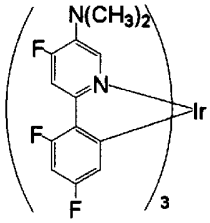
(B-2)



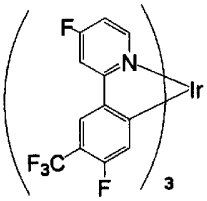
(B-3)



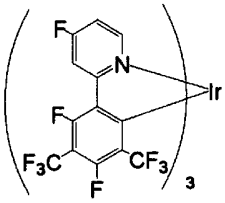
(B-4)



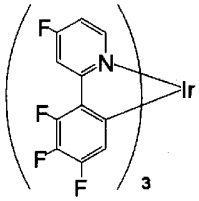
(B-5)



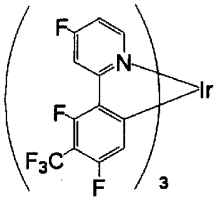
(B-6)



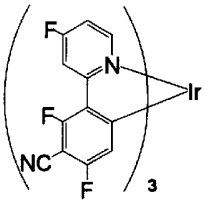
(B-7)



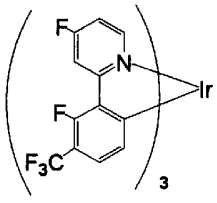
(B-8)



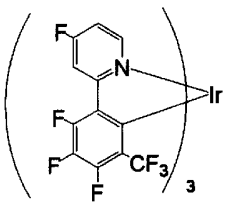
(B-9)



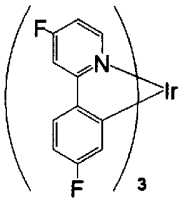
(B-10)



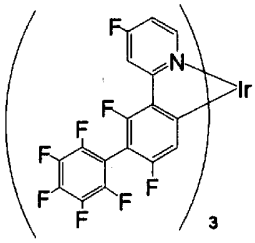
(B-11)



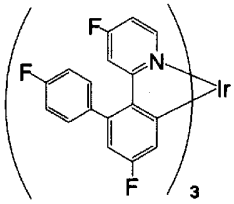
(B-12)



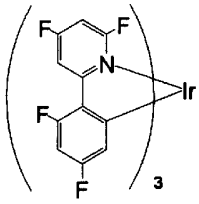
(B-13)



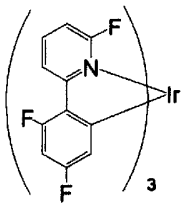
(B-14)



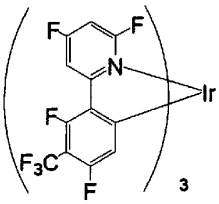
(B-15)



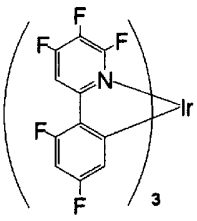
(B-16)



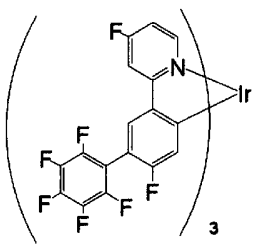
(B-17)



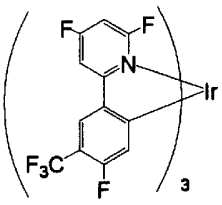
(B-18)



(B-19)

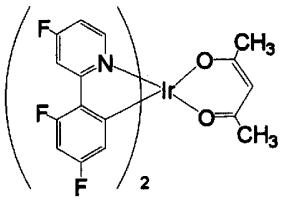


(B-20)

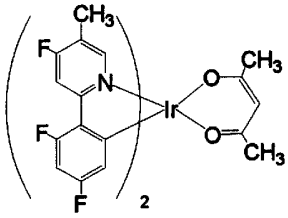


[0033] [表6]

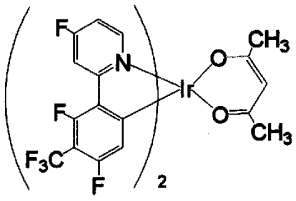
(B-21)



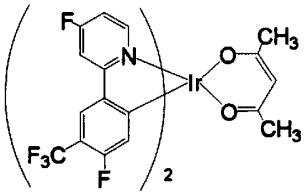
(B-22)



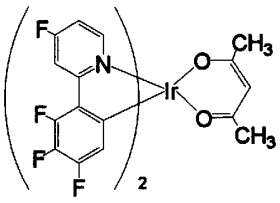
(B-23)



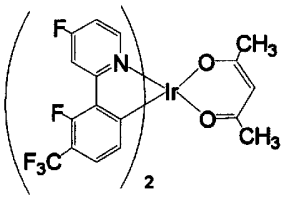
(B-24)



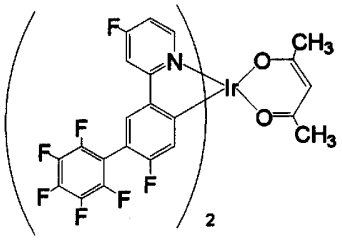
(B-25)



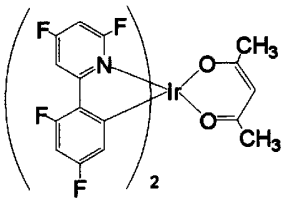
(B-26)



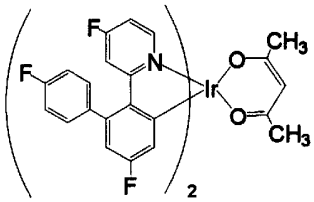
(B-27)



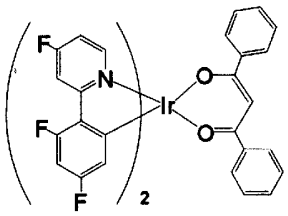
(B-28)



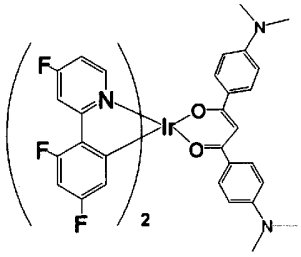
(B-29)



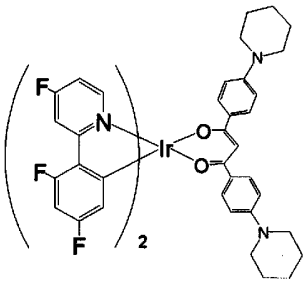
(B-30)



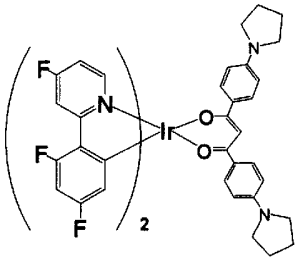
(B-31)



(B-32)

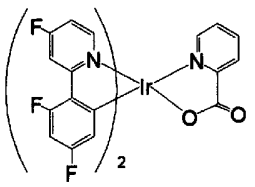


(B-33)

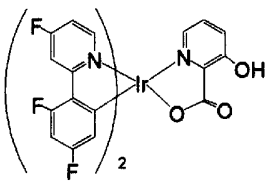


[0034] [表7]

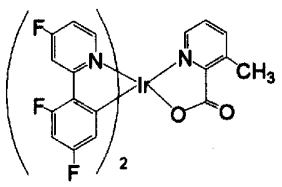
(B-34)



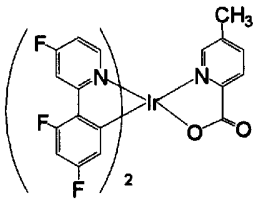
(B-35)



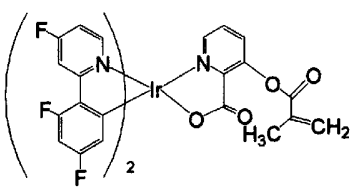
(B-36)



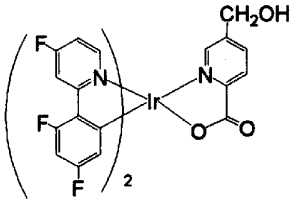
(B-37)



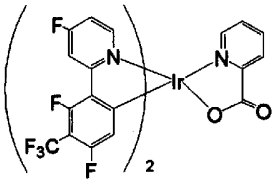
(B-38)



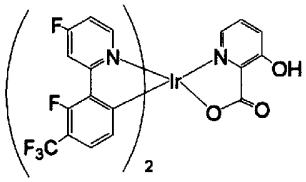
(B-39)



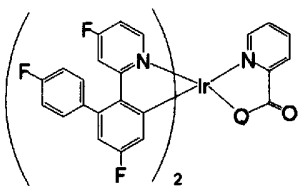
(B-40)



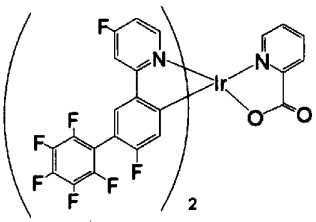
(B-41)



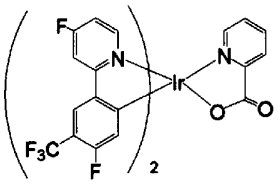
(B-42)



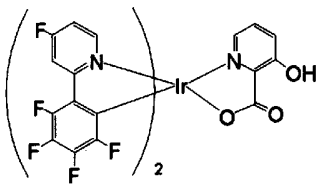
(B-43)



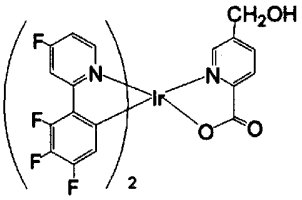
(B-44)



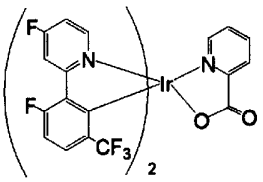
(B-45)



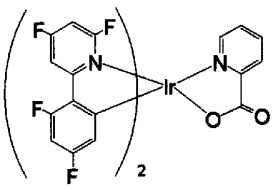
(B-46)



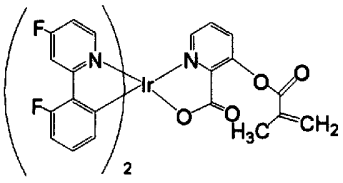
(B-47)



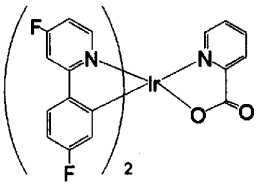
(B-48)



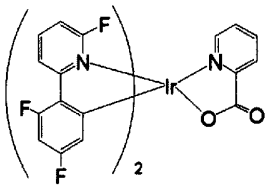
(B-49)



(B-50)

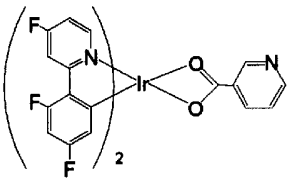


(B-51)

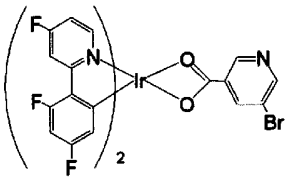


[0035] [表8]

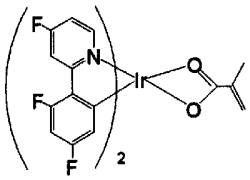
(B-52)



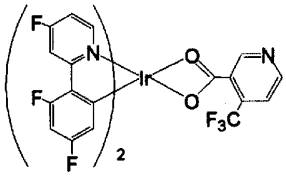
(B-53)



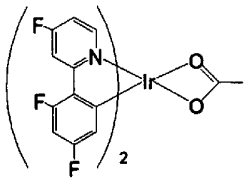
(B-54)



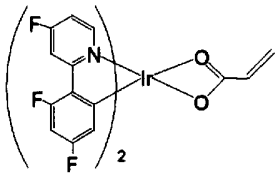
(B-55)



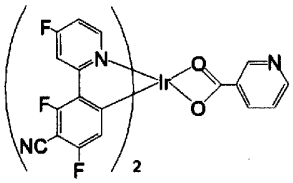
(B-56)



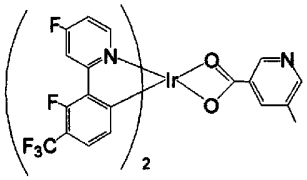
(B-57)



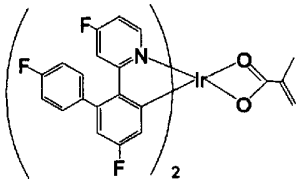
(B-58)



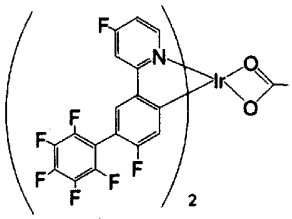
(B-59)



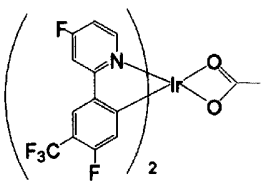
(B-60)



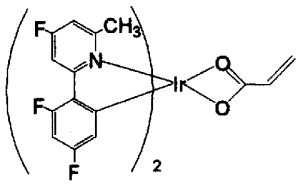
(B-61)



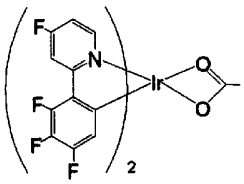
(B-62)



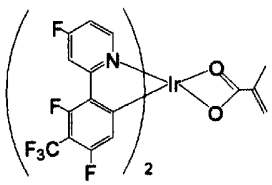
(B-63)



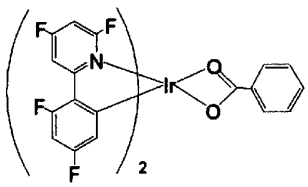
(B-64)



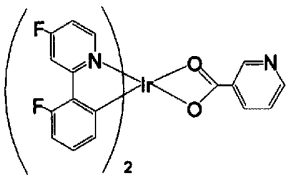
(B-65)



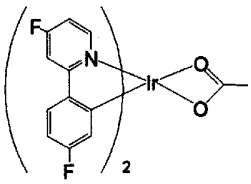
(B-66)



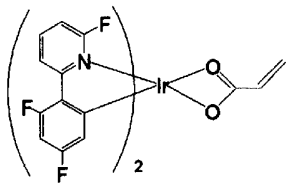
(B-67)



(B-68)

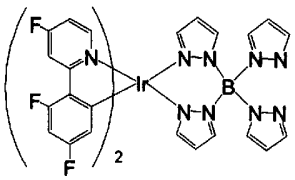


(B-69)

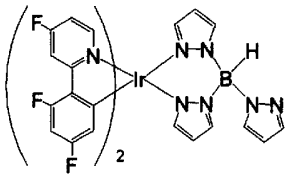


[0036] [表9]

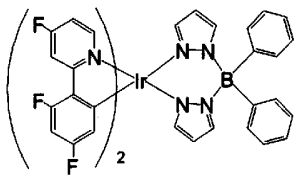
(B-70)



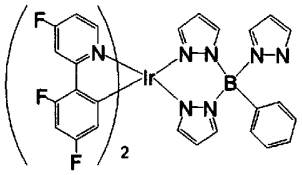
(B-71)



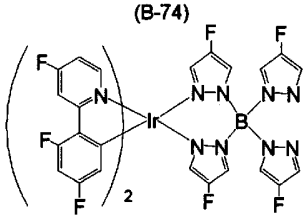
(B-72)



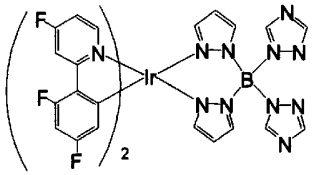
(B-73)



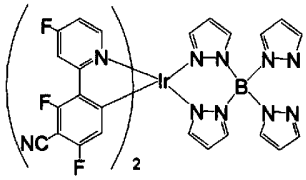
(B-74)



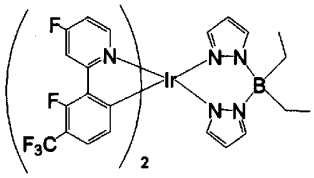
(B-75)



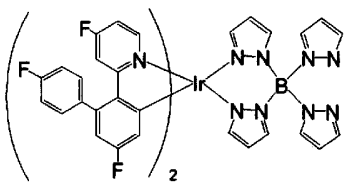
(B-76)



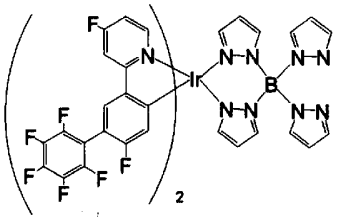
(B-77)



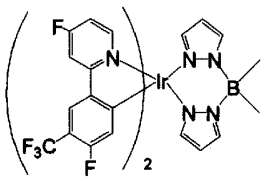
(B-78)



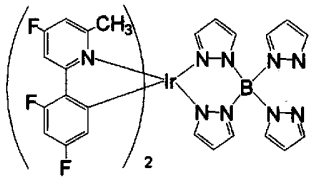
(B-79)



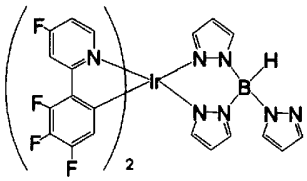
(B-80)



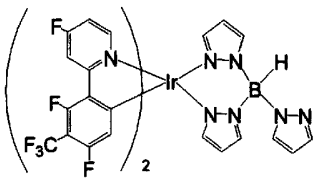
(B-81)



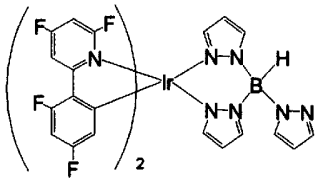
(B-82)



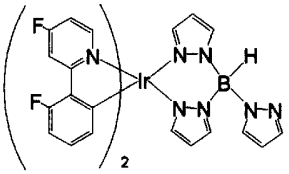
(B-83)



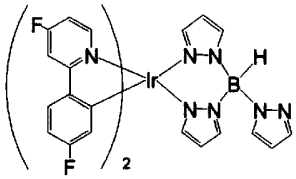
(B-84)



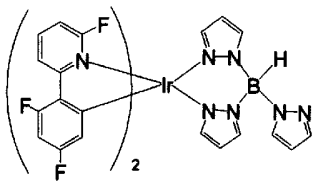
(B-85)



(B-86)

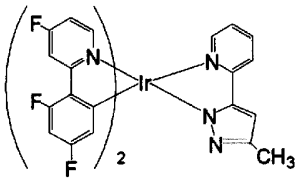


(B-87)

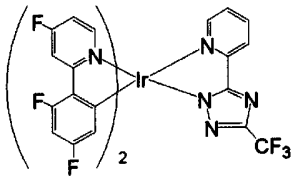


[0037] [表10]

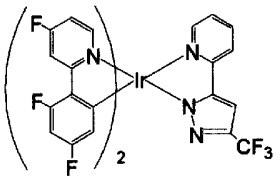
(B-88)



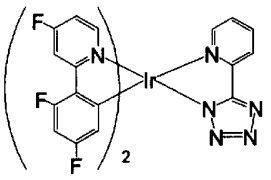
(B-89)



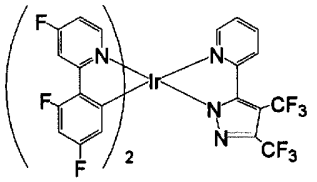
(B-90)



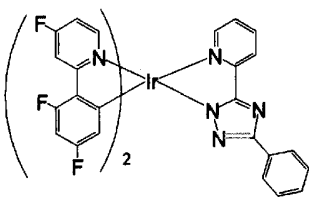
(B-91)



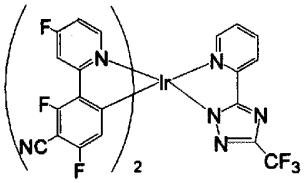
(B-92)



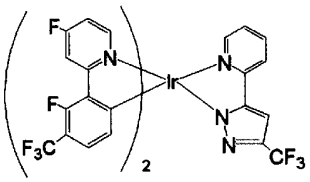
(B-93)



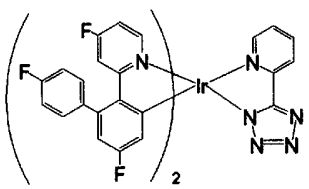
(B-94)



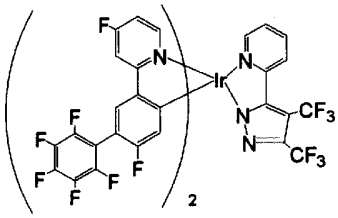
(B-95)



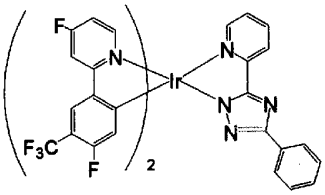
(B-96)



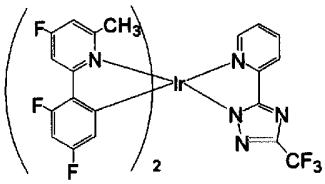
(B-97)



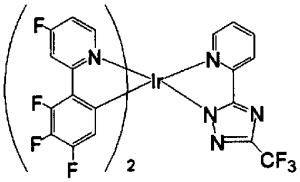
(B-98)



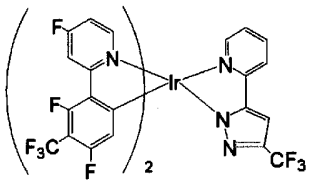
(B-99)



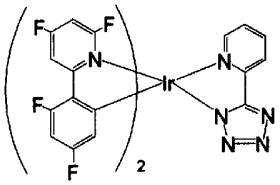
(B-100)



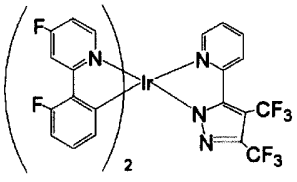
(B-101)



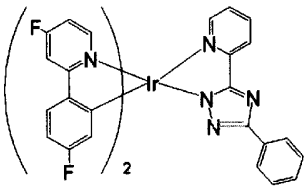
(B-102)



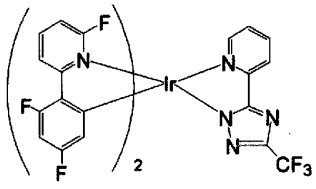
(B-103)



(B-104)

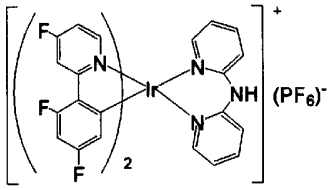


(B-105)

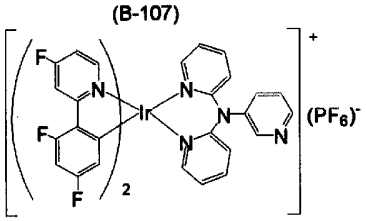


[0038] [表11]

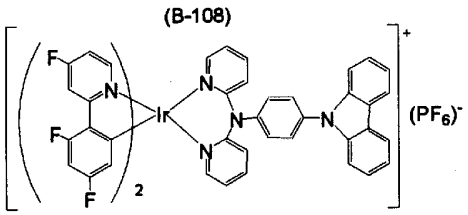
(B-106)



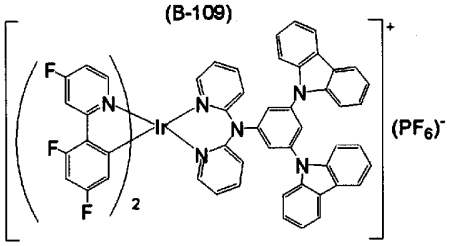
(B-107)



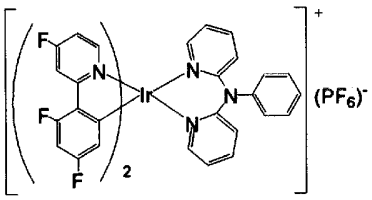
(B-108)



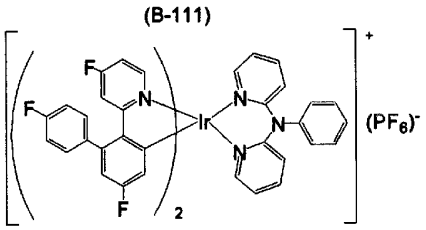
(B-109)



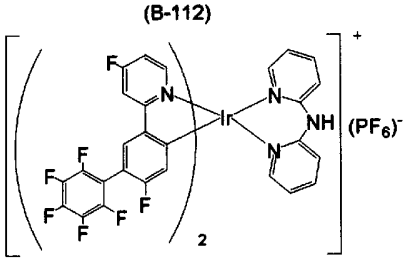
(B-110)



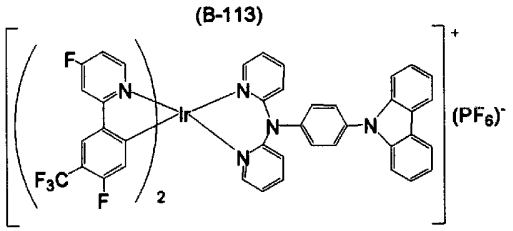
(B-111)



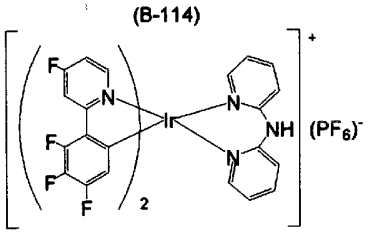
(B-112)



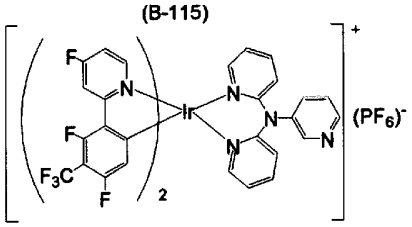
(B-113)



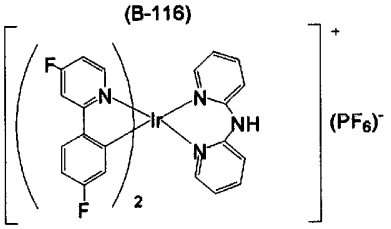
(B-114)



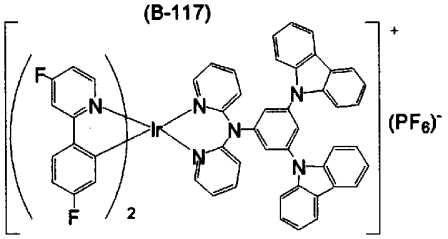
(B-115)



(B-116)

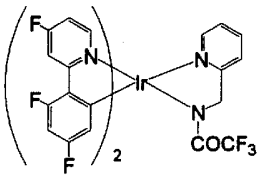


(B-117)

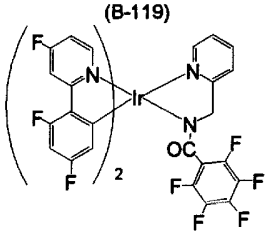


[0039] [表12]

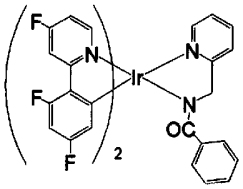
(B-118)



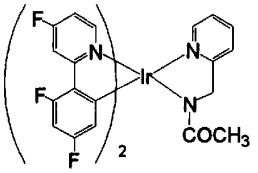
(B-119)



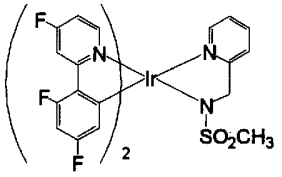
(B-120)



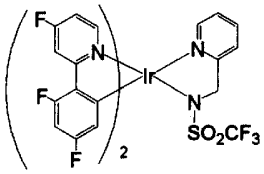
(B-121)



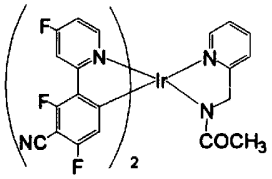
(B-122)



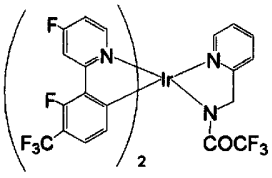
(B-123)



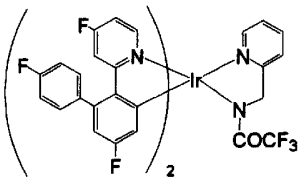
(B-124)



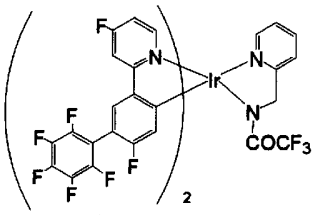
(B-125)



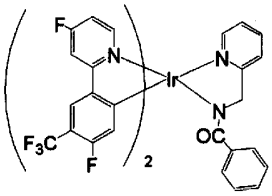
(B-126)



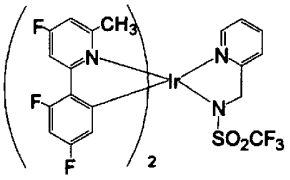
(B-127)



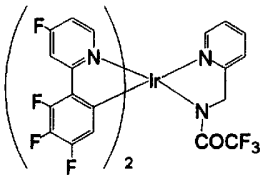
(B-128)



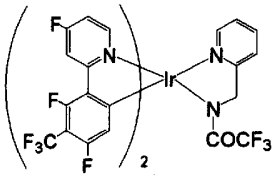
(B-129)



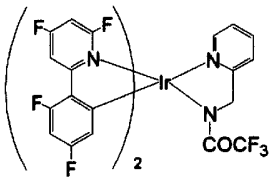
(B-130)



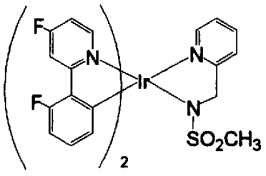
(B-131)



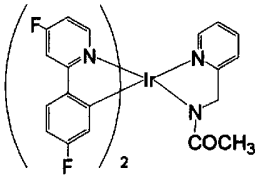
(B-132)



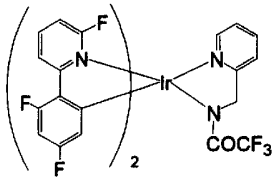
(B-133)



(B-134)

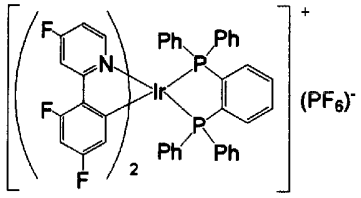


(B-135)

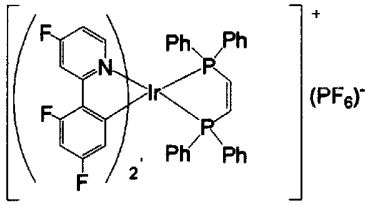


[0040] [表13]

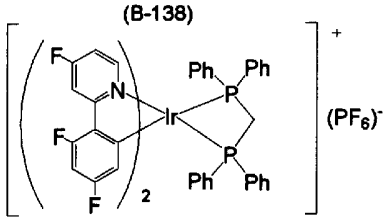
(B-136)



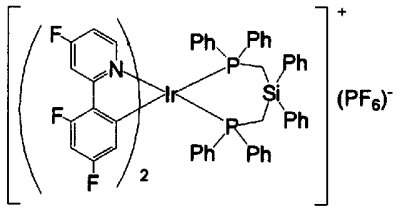
(B-137)



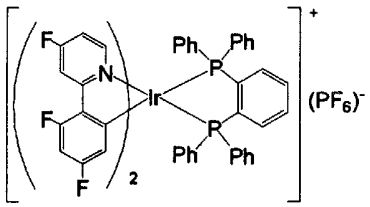
(B-138)



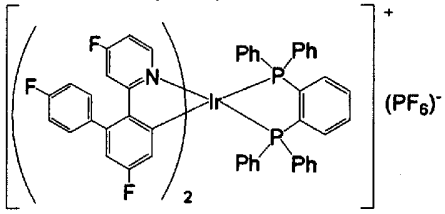
(B-139)



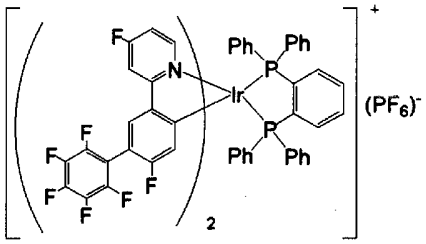
(B-140)



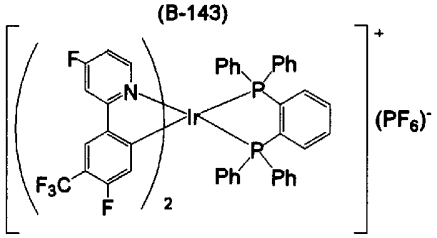
(B-141)



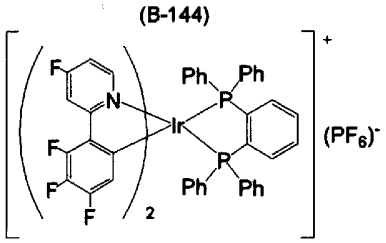
(B-142)



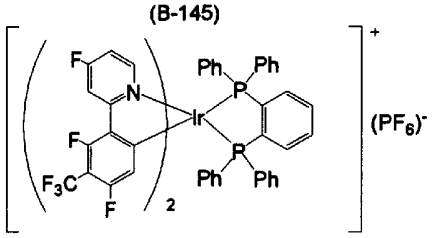
(B-143)



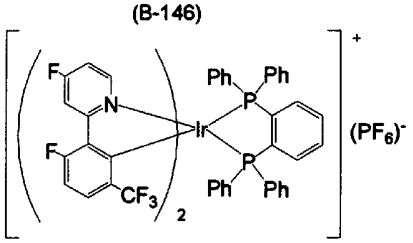
(B-144)



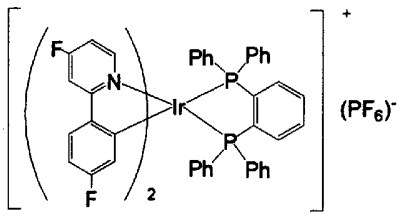
(B-145)



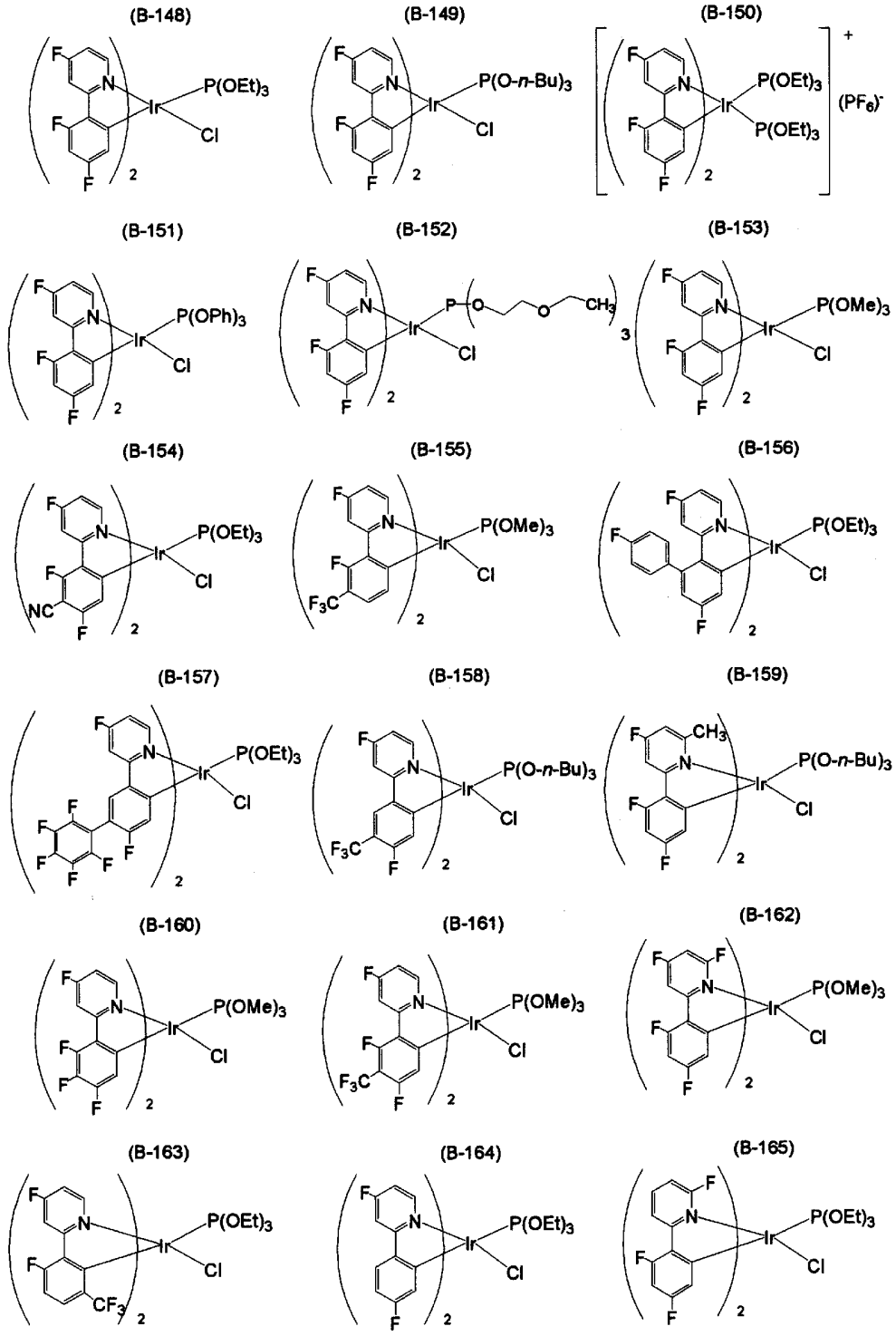
(B-146)



(B-147)



[0041] [表14]



実施例

[0042] 次に、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれに限定されない。

[0043] 本発明化合物の合成

＜実施例1＞ (D－1)の合成

2－クロロ－4－フルオロピリジンを2g、2，4－ジフルオロフェニルボロン酸を2．64g、1，2－ジメトキシエタンを20mL、炭酸カリウムの2M水溶液24mlを二口フラスコに入れた。この溶液にアルゴンガスを20分間通気した後、テトラキストリフェニルホスフィン(0)パラジウム錯体を0．88g入れた。この溶液を、オイルバスを用いてアルゴン雰囲気下で16時間加熱還流した。有機層を分離回収し溶媒を減圧留去したところ、オレンジ色の固体が得られた。この固体をシリカゲルクロマトグラフィー(溶離液:ジクロロメタンとメタノールの混合溶媒)により分離精製することで、4－フルオロ－2－(2，4－ジフルオロフェニル)ピリジンを2．3g得た。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

^{1}H—NMR (CDCL$_{3}$中)：δ 8．65～8．68(m，1H)、8．04～8．09(m，1H)、7．52(d，1H)、7．00－7．04(m,2H)、6．94(dd，1H)．

引き続いて、上記の方法で合成した4－フルオロ－2－(2，4－ジフルオロフェニル)ピリジンを0．71g、3塩化イリジウムn水和物を0．3g、2－エトキシエタノールを20mL、水を8ml、をナスフラスコに入れた。このナスフラスコをマイクロ波発振装置(HITACHI製、MR－250)に入れ、反応装置の上部には還流冷却管を取り付けた。還流冷却管の上部からはテフロン(登録商標)管を通じて、この溶液にアルゴンガスを20分間通気した。その後、マイクロ波(2450MHz)を30分間照射した。この溶液を室温まで冷却した後、アルゴンガスを止め、溶媒を減圧濃縮し、水を添加することで黄色固体を得た。その後、シリカゲルクロマトグラフィー(溶媒:ジクロロメタンとメタノールの混合溶媒)により分離精製した。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

^{1}H—NMR (CDCL$_{3}$中)： δ 9．10(t，4H)、8．04(dd，4H)、6．71(dd，4H)、6．38(dd，4H)、5．30(d，4H)．

＜実施例2＞ (D－28)の合成

2－クロロ－4－フルオロピリジンの代わりに、2－ブロモ－6－フルオロピリジンを用いる以外、実施例1と同様に合成することで、6－フルオロ－2－(2，4－ジフルオロフェニル)ピリジンを得た。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

^{1}H—NMR (CDCL$_3$中) : δ 8. 05～8. 10(m, 1H)、7. 83～7. 88(m, 1H)、7. 68～7. 71(m, 1H), 6. 99～7. 03(m, 1H)、6. 89～6. 94(m, 2H).

引き続いて、上記の方法で合成した6－フルオロ－2－(2, 4－ジフルオロフェニル)ピリジンを用いて、実施例1と同様の方法で(D－28)を合成した。

＜実施例3＞ (D－13)の合成

2, 4－ジフルオロフェニルボロン酸の代わりに、4－フルオロフェニルボロン酸を用いる以外、実施例1と同様に合成することで、4－フルオロ－2－(4－フルオロフェニル)ピリジンを得た。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

^{1}H—NMR (アセトン-d$_6$中) : δ 8. 65～8. 68(m, 1H)、8. 18～8. 23(m, 2H)、7. 75(d, 1H)、7. 23～7. 28(m,2H)、7. 14～7. 18(m, 1H).

引き続いて、上記の方法で合成した4－フルオロ－2－(4－フルオロフェニル)ピリジンを用いて、実施例1と同様の方法で(D－13)を合成した。

＜実施例4＞ (D－14)の合成

2, 4－ジフルオロフェニルボロン酸の代わりに、2－フルオロ－5－(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸を用いる以外、実施例1と同様に合成することで、4－フルオロ－2－(2－フルオロ－5－トリフルオロメチル)ピリジンを得た。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

^{1}H—NMR (アセトン-d$_6$中) : δ 8. 77～8. 80(m, 1H)、8. 45(d, 1H)、7. 87～7. 90(m, 1H)、7. 74(d, 1H)、7. 55(t, 1H)、7. 30～7. 34(m, 1H).

引き続いて、上記の方法で合成した4－フルオロ－2－(2－フルオロ－5－トリフルオロメチル)ピリジンを用いて、実施例1と同様の方法で(D－14)を合成した。

＜実施例5＞ (B－21)の合成

(D－1)を0. 05g、アセチルアセトンを0. 6g、炭酸ナトリウムを0. 083g、2－エトキシエタノールを20mL、をナスフラスコに入れた。このナスフラスコをマイクロ波発振装置(HITACHI製、MR－250)に入れ、反応装置の上部には還流冷却管を取り付け

た。還流冷却管の上部からはテフロン(登録商標)管を通じて、この溶液にアルゴンガスを20分間通気した。その後、マイクロ波(2450MHz)を15分間照射した。この溶液を室温まで冷却した後、アルゴンガスを止め、溶媒を減圧濃縮し、水を添加することで黄色固体を得た。その後、ジクロロメタンとヘキサンから再結晶し、黄色結晶を得た。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

^{1}H—NMR (CD_2CL_2中)：δ 8.38(t, 2H)、7.97(d, 2H)、7.05(dd, 2H)、6.40(dd, 2H)、5.72(d, 2H)、5.33(s, 1H)、1.81(s, 6H).

＜実施例6＞ (B－30)の合成

アセチルアセトンの代わりに、1, 3－ジフェニル－1, 3－プロパンジオンを用いる以外、実施例5と同様に合成することで目的化合物を得た。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

^{1}H—NMR (CD_2CL_2中)：δ 8.49(t, 2H)、8.00(d, 2H)、7.78(d, 4H)、7.46(t, 2H)、7.34(t, 4H)、6.97(dd, 2H)、6.63(s, 1H)、6.45(dd, 2H)、5.84(d, 2H).

＜実施例7＞ (B－34)の合成

(D－1)を0.1g、ピコリン酸ナトリウムを0.056g、2－エトキシエタノールを20mL、をナスフラスコに入れた。このナスフラスコをマイクロ波発振装置(HITACHI製、MR－250)に入れ、反応装置の上部には還流冷却管を取り付けた。還流冷却管の上部からはテフロン(登録商標)管を通じて、この溶液にアルゴンガスを20分間通気した。その後、マイクロ波(2450MHz)を15分間照射した。この溶液を室温まで冷却した後、アルゴンガスを止め、溶媒を減圧濃縮し、水を添加することで黄色固体を得た。その後、ジクロロメタンとヘキサンから再結晶し、黄色結晶を得た。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

^{1}H—NMR ($CDCL_3$中)：δ 8.70(t, 1H)、8.35(d, 1H)、7.94～8.03(m, 3H)、7.77(d, 1H)、7.46(dd, 1H)、7.36(t, 1H)、6.99(dd, 1H)、6.77(dd, 1H)、6.51(dd, 1H)、6.43(dd, 1H)、5.85(d, 1H)、5.58(1H).

＜実施例8＞ （B－51）の合成

D－1の代わりに、D－28を用いる以外、実施例7と同様に合成することで目的化合物を得た。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

^{1}H—NMR（$CDCL_3$中）：δ 8.26（d, 1H）、8.14～8.17（m, 2H）、7.85～7.91（m, 3H）、7.77（d, 1H）、7.33（dd, 1H）、6.82（d, 1H）、6.71（d, 1H）、6.52（dd, 1H）、6.44（dd, 1H）、5.97（d, 1H）、5.61（d, 1H）.

＜実施例9＞ （B－35）の合成

ピコリン酸ナトリウムの代わりに、3－ヒドロキシピコリン酸および炭酸ナトリウムを用いる以外、実施例7と同様に合成することで目的化合物を得た。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

^{1}H—NMR（$CDCL_3$中）：δ 13.49（s, 1H）、8.63（t, 1H）、8.02（d, 1H）、7.96（d, 1H）、7.46（d, 1H）、7.42（dd, 1H）、7.25～7.31（m, 2H）、7.03（dd, 1H）、6.84（dd, 1H）、6.51（dd, 1H）、6.44（dd, 1H）、5.80（d, 1H）、5.59（d, 1H）.

＜実施例10＞ （B－36）の合成

ピコリン酸ナトリウムの代わりに、3－メチルピコリン酸および炭酸ナトリウムを用いる以外、実施例7と同様に合成することで目的化合物を得た。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

^{1}H—NMR（$CDCL_3$中）：δ 8.73（t, 1H）、8.00（d, 1H）、7.95（d, 1H）、7.75（d, 1H）、7.65（d, 1H）、7.35（t, 1H）、7.28（dd, 1H）、7.00（dd, 1H）、6.78（dd, 1H）、6.49（dd, 1H）、6.42（dd, 1H）、5.82（d, 1H）、5.57（d, 1H）、2.87（s, 3H）.

＜実施例11＞ （B－52）の合成

ピコリン酸ナトリウムの代わりに、ニコチン酸ナトリウムを用いる以外、実施例7と同様

に合成することで目的化合物を得た。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

^{1}H—NMR (CDCL$_3$中)： δ 10. 82(s, 1H)、9. 22(t, 1H)、8. 21(d, 1H)、8. 07(d, 1H)、7. 97(d, 1H)、7. 85(d, 1H)、7. 60(d, 1H)、7. 18(dd, 1H)、7. 05～7. 13(m, 1H)、6. 71(dd, 1H)、6. 38～6. 48(m, 2H)、5. 76(d, 1H)、5. 61(d, 1H).

＜実施例12＞ (B－53)の合成

ピコリン酸ナトリウムの代わりに、5－ブロモニコチン酸および炭酸ナトリウムを用いる以外、実施例7と同様に合成することで目的化合物を得た。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

^{1}H—NMR (CDCL$_3$中)： δ 10. 72(s, 1H)、9. 11(t, 1H)、8. 38(s, 1H)、7. 99～8. 08(m, 2H)、7. 86(s, 1H)、7. 59(t, 1H)、7. 09(dd, 1H)、6. 78(dd, 1H)、6. 39～6. 51(m, 2H)、5. 75(d, 1H)、5. 56(d, 1H).

＜実施例13＞ (B－72)の合成

2－(2, 4－ジフルオロフェニル)ピリジンの代わりに、4－フルオロ－2－(2, 4－ジフルオロフェニル)ピリジンを、カリウムテトラキス(1－ピラゾリル)ボレートの代わりに、カリウムジフェニルビス(1－ピラゾリル)ボレートを用いて、Polyhedron 2004年 23巻 419頁に記載の方法と同様に合成した。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

＜実施例14＞ (B－71)の合成

2－(2, 4－ジフルオロフェニル)ピリジンの代わりに、4－フルオロ－2－(2, 4－ジフルオロフェニル)ピリジンを、カリウムテトラキス(1－ピラゾリル)ボレートの代わりに、カリウムヒドロトリス(1－ピラゾリル)ボレートを用いる以外、Polyhedron 2004年 23巻 419頁に記載の方法と同様に合成した。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

＜実施例15＞ (B－91)の合成

(D－1)を0．1g、5－(2－ピリジル)－1H－テトラゾールを0．029g、ナトリウムメトキシド28%メタノール溶液を20mg、2－エトキシエタノールを12mL、をナスフラスコに入れた。このナスフラスコをマイクロ波発振装置(HITACHI製、MR－250)に入れ、反応装置の上部には還流冷却管を取り付けた。還流冷却管の上部からはテフロン(登録商標)管を通じて、この溶液にアルゴンガスを20分間通気した。その後、マイクロ波(2450MHz)を15分間照射した。この溶液を室温まで冷却した後、アルゴンガスを止め、溶媒を減圧濃縮し、水を添加することで黄色固体を得た。その後、ジクロロメタンとヘキサンから再結晶し、黄色結晶を得た。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

^{1}H—NMR (CDCL$_{3}$中)：δ　8．49(d, 1H)、7．95～8．03(m, 3H)、7．81(d, 1H)、7．56(t, 1H)、7．33～7．37(m, 2H)、6．76(dd, 1H)、6．69(dd, 1H)、6．57(dd, 1H)、6．51(dd, 1H)、5．84(d, 1H)、5．72(d, 1H)．

＜実施例16＞　(B－106)の合成

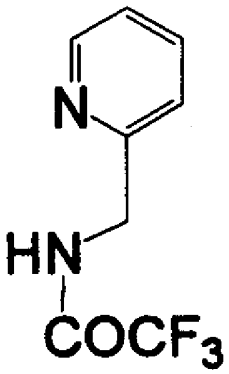
(D－1)を0．1g、2,2'－ジピリジルアミンを0．033g、2－エトキシエタノールを12mL、をナスフラスコに入れた。このナスフラスコをマイクロ波発振装置(HITACHI製、MR－250)に入れ、反応装置の上部には還流冷却管を取り付けた。還流冷却管の上部からはテフロン(登録商標)管を通じて、この溶液にアルゴンガスを20分間通気した。その後、マイクロ波(2450MHz)を5分間照射した。この溶液を室温まで冷却した後、アルゴンガスを止め、溶媒を減圧濃縮し、NH_4PF_6飽和水溶液を加え、レモン色固体を得た。その後、水とヘキサンで洗浄し、減圧乾燥した。化合物の同定は、^{1}H—NMRおよびエレクトロースプレーイオン化質量分析を用いて行い、M／Z＝744(B－106のカチオン部分に相当)の親イオンピークを観測した。

^{1}H—NMR (CDCL$_{3}$中)：δ　8．81(s, 1H)、8．14(t, 2H)、8．04(dd, 2H)、7．77(dd, 2H)、7．57(d, 2H)、7．48(d, 2H)、7．03(dd, 2H)、6．77(dd, 2H)、6．53(dd, 2H)、5．60(d, 2H)．

＜実施例17＞　(B－118)の合成

(D－1)を0．1g、式(U)で表される配位子を0．048g、ナトリウムメトキシド28％メタノール溶液を20mg、2－エトキシエタノールを12mL、をナスフラスコに入れた。このナスフラスコをマイクロ波発振装置(HITACHI製、MR－250)に入れ、反応装置の上部には還流冷却管を取り付けた。還流冷却管の上部からはテフロン(登録商標)管を通じて、この溶液にアルゴンガスを20分間通気した。その後、マイクロ波(2450MHz)を45秒間照射した。この溶液を室温まで冷却した後、アルゴンガスを止め、溶媒を減圧留去することで黄色固体を得た。その後、ジクロロメタンとヘキサンから2回再結晶し、黄色結晶を得た。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

式（U）



^{1}H—NMR (CDCL$_{3}$中)：δ 8．74(t, 1H)、8．01～8．04(m, 1H)、7．96～7．99(m, 1H)、7．81(dd, 1H)、7．63(d, 1H)、7．50～7．53(m, 2H)、7．09(t, 1H)、6．92(dd, 1H)、6．76(dd, 1H)、6．49(dd, 1H)、6．38(dd, 1H)、5．57(dd, 2H)、5．36(d, 1H)、5．07(d, 1H)．

＜実施例18＞ (B－136)の合成

(D－1)を0．05g、1，2－ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼンを0．038g、2－エトキシエタノールを20mL、をナスフラスコに入れた。このナスフラスコをマイクロ波発振装置(HITACHI製、MR－250)に入れ、反応装置の上部には還流冷却管を取り付けた。還流冷却管の上部からはテフロン(登録商標)管を通じて、この溶液にアルゴンガスを20分間通気した。その後、マイクロ波(2450MHz)を5分間照射した。この溶

液を室温まで冷却した後、アルゴンガスを止め、溶媒を減圧濃縮し、NH_4PF_6飽和水溶液を加え、白色固体を得た。その後、水とペンタンで洗浄し、減圧乾燥した。化合物の同定は、^1H—NMRおよびエレクトロースプレーイオン化質量分析を用いて行い、M／Z＝1056（(B－136)のカチオン部分に相当）の親イオンピークを観測した。^1H—NMR（$CDCL_3$中）：δ　8．07～8．14（m，4H）、7．46～7．58（m，12H）、7．29（t，2H）、7．16（t，2H）、6．91～6．96（m，4H）、6．59（dd，2H）、6．52（dd，4H）、6．17～6．20（m，2H）、5．59～5．62（m，2H）．

＜実施例19＞　(B－138)の合成

1，2－ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼンの代わりに、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタンを用いる以外、実施例18と同様に合成することで目的化合物を得た。化合物の同定は、^1H—NMRおよびエレクトロースプレーイオン化質量分析を用いて行い、M／Z＝1006（(B－138)のカチオン部分に相当）の親イオンピークを観測した。

＜実施例20＞　(B－137)の合成

1，2－ビス(ジフェニルホスフィノ)ベンゼンの代わりに、シス－1，2－ビス(ジフェニルホスフィノ)エチレンを用いる以外、実施例18と同様に合成することで目的化合物を得た。化合物の同定は、^1H—NMRおよびエレクトロースプレーイオン化質量分析を用いて行い、M／Z＝994（(B－137)のカチオン部分に相当）の親イオンピークを観測した。

＜実施例21＞　(B－148)の合成

(D－1)を0．1g、亜リン酸トリエチルを0．028g、2－エトキシエタノールを12mL、をナスフラスコに入れた。このナスフラスコをマイクロ波発振装置（HITACHI製、MR－250）に入れ、反応装置の上部には還流冷却管を取り付けた。還流冷却管の上部からはテフロン（登録商標）管を通じて、この溶液にアルゴンガスを20分間通気した。その後、マイクロ波（2450MHz）を5分間照射した。この溶液を室温まで冷却した後、アルゴンガスを止め、溶媒を減圧濃縮し、水を添加することで黄色固体を得た。その

後、ジクロロメタンとヘプタンから再結晶し、黄色結晶を得た。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

^{1}H—NMR (CD_2CL_2中)：δ 9.78(t, 1H)、9.29(t, 1H)、8.02(m, 1H)、7.96(m, 1H)、7.04(dd, 1H)、6.94(dd, 1H)、6.35～6.43(m, 2H)、5.82(d, 1H)、5.45(t, 1H)、3.83～3.97(m, 6H)、1.06(t, 9H).

＜実施例22＞ (B－12)の合成

3塩化イリジウムn水和物を0.03g、4－フルオロ－2－(4－フルオロフェニル)ピリジンを0.813g、エチレングリコールを12mL、をナスフラスコに入れた。このナスフラスコをマイクロ波発振装置(HITACHI製、MR－250)に入れ、反応装置の上部には還流冷却管を取り付けた。還流冷却管の上部からはテフロン(登録商標)管を通じて、この溶液にアルゴンガスを20分間通気した。その後、マイクロ波(2450MHz)を90分間照射した。この溶液を室温まで冷却した後、アルゴンガスを止め、ろ過して得られた固体をメタノールで洗浄後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒:ジクロロメタンとメタノールの混合溶媒)により分離精製した。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行い、フェイシャル体とメリジオナル体が得られたことがわかった。

フェイシャル体:^{1}H—NMR (CD_2CL_2中)：δ 7.62(dd, 3H)、7.56(d, 3H)、7.50(t, 3H)、6.75(dd, 3H)、6.65(dd, 3H)、6.35(d, 3H).

メリジオナル体:^{1}H—NMR (CD_2CL_2中)：δ 7.60～7.64(m, 3H)、7.48～7.57(m, 4H)、7.37(s, 1H)、7.33(d, 1H)、6.72～6.76(m, 2H)、6.60～6.65(m, 3H)、6.57(d, 1H)、6.32～6.40(m, 3H).

＜実施例23＞ (B－50)の合成

(D－1)の代わりに、(D－13)を用いる以外、実施例7と同様に合成することで目的化合物を得た。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

^{1}H—NMR ($CDCL_3$中)：δ 8.69(t, 1H)、8.34(d, 1H)、7.94(dd, 1H)、7.76(d, 1H)、7.46～7.59(m, 4H)、7.41(dd, 1H)、7.34(t, 1H)、6.95(dd, 1H)、6.68～6.75(m, 2H)、6.63(dd, 1H)、6.04(d, 1H)、5.80(d, 1H

).

＜実施例24＞ (B－47)の合成

(D－1)の代わりに、(D－14)を用いる以外、実施例7と同様に合成することで目的化合物を得た。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

^{1}H—NMR (CD_2CL_2中)：δ 8.29(d, 1H)、8.01～8.08(m, 2H)、7.86～7.91(m, 2H)、7.57(d, 1H)、7.35～7.46(m, 3H)、6.84～6.96(m, 3H)、6.62(d, 1H)、6.39(d, 1H).

＜実施例25＞ (B－1)の合成

4－フルオロ－2－(4－フルオロフェニル)ピリジンの代わりに4－フルオロ－2－(2,4－ジフルオロフェニル)ピリジンを、それぞれ用いる以外、実施例22と同様に合成することで目的化合物を得た。化合物の同定は、^{1}H—NMRを用いて行った。

本発明化合物の発光特性を以下に示す。

[0044] ＜実施例26＞ 本発明化合物(B－34)

本発明化合物(B－34)をTHFに溶解させ、アルゴンガスを通気した後、島津製作所製RF－5300PCを用いて、室温での発光スペクトルを測定したところ、発光極大波長は、470nmであった。発光の量子収率は0.82であり、非常に高い値を示した(キニン硫酸塩の0.5M硫酸溶液中での量子収率0.546を基準とした)。

＜比較例1＞(フッ素原子が導入されていない場合)

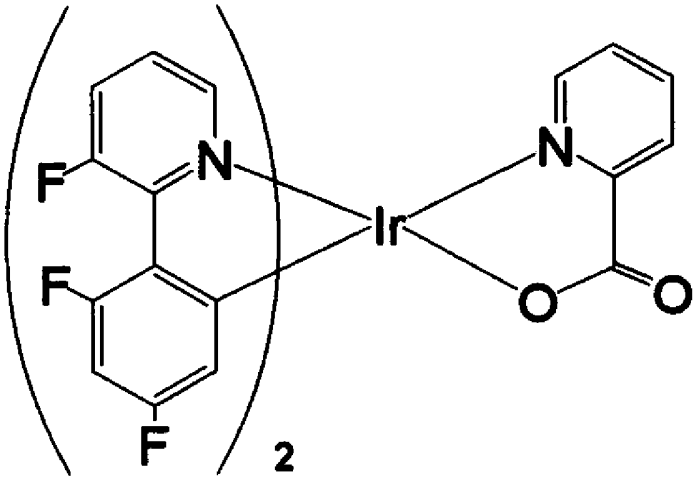
前式(C)で表される化合物のTHF中での発光スペクトルを測定したところ、発光極大波長は、474nmであった。

＜比較例2＞(オルト位にフッ素原子を導入した場合)

式(Q)で表される化合物のTHF中での発光スペクトルを測定したところ、発光極大波長は、494nmであった。

[化16]

（式Q）

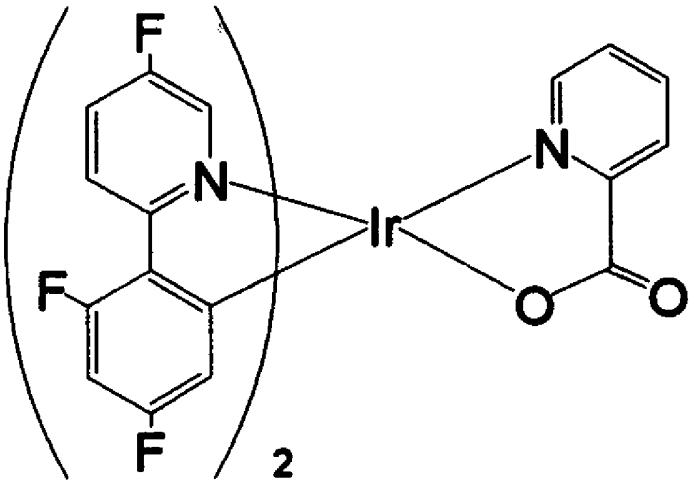


[0045] ＜比較例3＞（パラ位にフッ素原子を導入した場合）

式（R）で表される化合物のTHF中での発光スペクトルを測定したところ、発光極大波長は、481nmであった。

[化17]

（式R）



＜実施例27＞ 本発明化合物（B－21）

本発明化合物（B－21）をTHFに溶解させ、アルゴンガスを通気した後、島津製作

所製RF－5300PCを用いて、室温での発光スペクトルを測定したところ、発光極大波長は、482nmであった。

＜比較例4＞（フッ素原子が導入されていない場合）

前式（B）で表される化合物のTHF中での発光スペクトルを測定したところ、発光極大波長は、485nmであった。

＜実施例28＞　本発明化合物（B－136）

本発明化合物（B－136）をTHFに溶解させ、アルゴンガスを通気した後、島津製作所製RF－5300PCを用いて、室温での発光スペクトルを測定したところ、発光極大波長は、439nm及び468nmであった。

＜比較例5＞（フッ素原子が導入されていない場合）

前式（D）で表される化合物のTHF中での発光スペクトルを測定したところ、発光極大波長は、444nm及び474nmであった。

＜実施例29＞　本発明化合物（B－91）

本発明化合物（B－91）をTHFに溶解させ、アルゴンガスを通気した後、島津製作所製RF－5300PCを用いて、室温での発光スペクトルを測定したところ、発光極大波長は、457nm及び483nmであった。

＜比較例6＞（フッ素原子が導入されていない場合）

前式（H）で表される化合物のTHF中での発光スペクトルを測定したところ、発光極大波長は、460nm及び487nmであった。

＜実施例30＞　本発明化合物（B－118）

本発明化合物（B－118）をTHFに溶解させ、アルゴンガスを通気した後、島津製作所製RF－5300PCを用いて、室温での発光スペクトルを測定したところ、発光極大波長は、466nm及び489nmであった。

＜比較例7＞（フッ素原子が導入されていない場合）

前式（N）で表される化合物のTHF中での発光スペクトルを測定したところ、発光極

大波長は、469nm及び496nmであった。

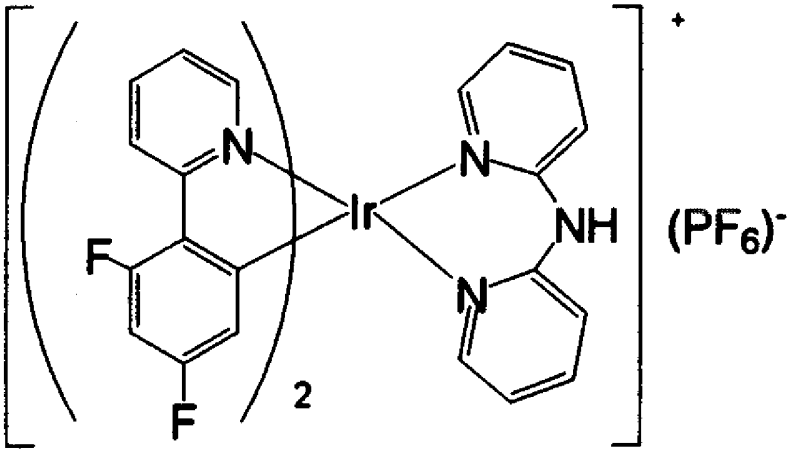
＜実施例31＞　本発明化合物(B－106)

本発明化合物(B－106)をTHFに溶解させ、アルゴンガスを通気した後、島津製作所製RF－5300PCを用いて、室温での発光スペクトルを測定したところ、発光極大波長は、454nm及び483nmであった。

＜比較例8＞(フッ素原子が導入されていない場合)

式(S)で表される化合物のTHF中での発光スペクトルを測定したところ、発光極大波長は、458nm及び487nmであった。

(式S)



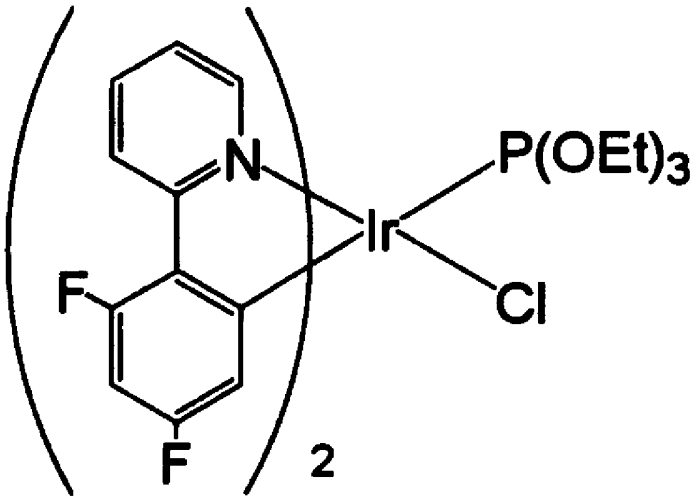
＜実施例32＞　本発明化合物(B－148)

本発明化合物(B－148)をTHFに溶解させ、アルゴンガスを通気した後、島津製作所製RF－5300PCを用いて、室温での発光スペクトルを測定したところ、発光極大波長は、455nm及び478nmであった。

＜比較例9＞(フッ素原子が導入されていない場合)

式(T)で表される化合物のTHF中での発光スペクトルを測定したところ、発光極大波長は、457nm及び485nmであった。

（式Ｔ）



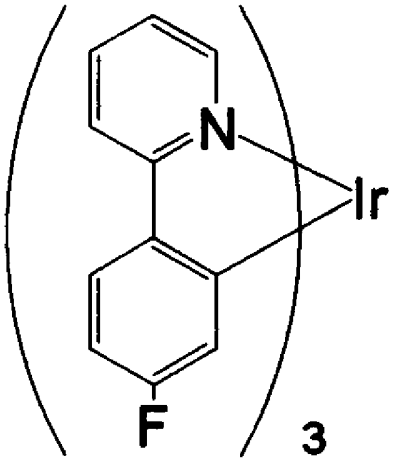
＜実施例33＞　本発明化合物（Ｂ－12）

本発明化合物（Ｂ－12）をトルエンに溶解させ、アルゴンガスを通気した後、島津製作所製RF－5300PCを用いて、室温での発光スペクトルを測定したところ、発光極大波長は、478nmであった。

＜比較例10＞（フッ素原子が導入されていない場合）

式（Ｖ）で表される化合物のトルエン中での発光スペクトルを測定したところ、発光極大波長は、483nmであった。

（式Ｖ）



[0046] 以上の結果より、２－フェニルピリジン誘導体配位子のピリジン環に、置換フェニル基に対しメタ位にフッ素原子を導入することにより、フッ素原子を導入前の公知イリジウム錯体や、オルト位またはパラ位にフッ素を導入したイリジウム錯体と比べ、その発光は短波長シフトすることが明らかになった。一例として、本発明化合物と公知化合物の室温THF中の発光スペクトル（400～500nmの範囲を拡大）を図1～4に示す。

[0047] 図1～4の発光スペクトルの比較により、本発明化合物（B－34）、本発明化合物（B－106）、本発明化合物（B－118）、および、本発明化合物（B－136）、は、前式（C）、前式（S）、前式（N）、および、前式（D）で表される比較化合物と比較して、それぞれ発光スペクトルが短波長シフトし、青色領域の発光成分が相対的に増大していることがわかる。すなわち、本発明化合物は、青色純度に優れ青色発光材料として好適に用いることができる。

[0048] なお、その他の本発明イリジウム錯体についても、２－フェニルピリジン誘導体配位子のピリジン環にフッ素原子を導入していない公知イリジウム錯体と比較して、発光スペクトルが2～5nm程度、短波長シフトすることが観測された。

[0049] 以上のことから、青色発光イリジウム錯体を設計するために、配位子である2－フェニルピリジン誘導体配位子のピリジン環に、置換フェニル基に対しメタ位にフッ素原

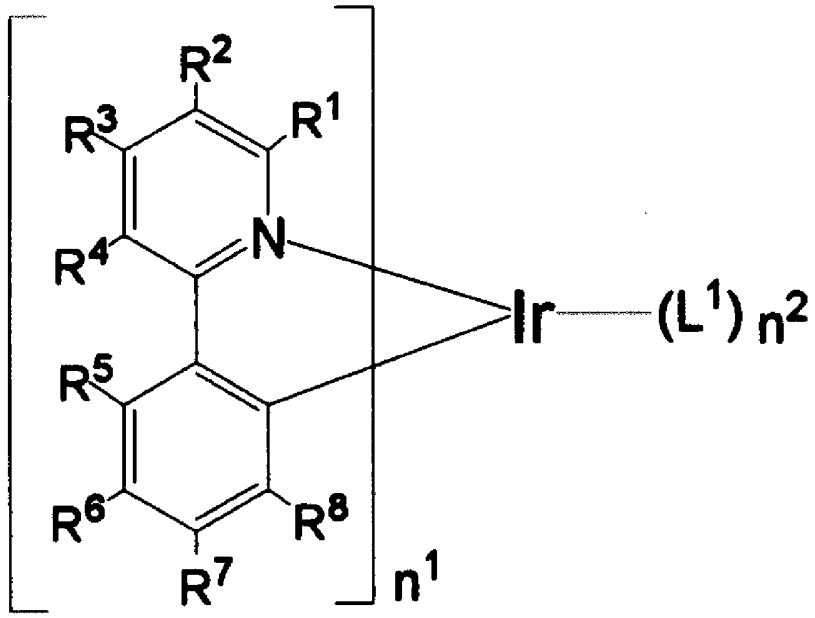
子が導入された、前記一般式(1)で表される新規イリジウム錯体が、公知イリジウム錯体と比較して、その発光スペクトルが短波長シフトし、青色発光の色純度が改善されることがわかった。

請求の範囲

[1] 下記一般式(1)で表されるイリジウム錯体。

[化1]

一般式（１）



(上記一般式(1)中、R^1～R^8は水素原子または置換基を表す。ただし、R^1またはR^3の少なくとも一つはフッ素原子であり、さらに、R^5またはR^7の少なくとも一つはフッ素原子である。L^1は含窒素ヘテロ環配位子、ジケトン配位子、カルボン酸配位子、ピラゾリルボレート配位子、リン配位子、ハロゲン配位子を表す。n^1は1～3の整数を表し、n^2は0～4の整数を表す。)

[2] R^3がフッ素原子である請求項1に記載のイリジウム錯体。

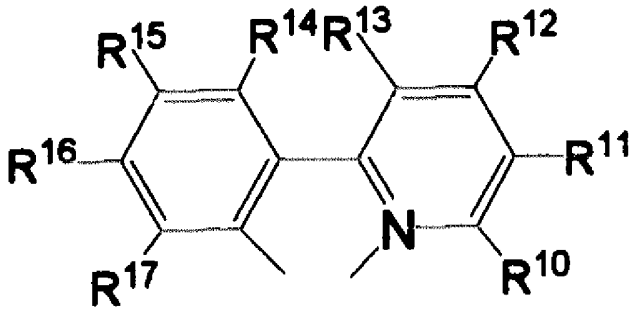
[3] R^6またはR^8の少なくとも一つはトリフルオロメチル基である請求項1または2に記載のイリジウム錯体。

[4] R^5およびR^7がともにフッ素原子である請求項1乃至3何れかに記載のイリジウム錯体。

[5] L^1が、下記一般式(2)で表される配位子である請求項1乃至4何れかに記載のイリジウム錯体。

[化2]

一般式（２）

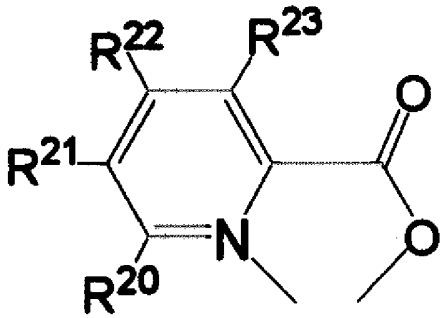


（上記一般式(2)中、R^{10}～R^{17}は水素原子または置換基を表す。ただし、R^{10}またはR^{12}の少なくとも一つはフッ素原子であり、さらに、R^{14}またはR^{16}の少なくとも一つはフッ素原子である。）

[6] L^1が、下記一般式(3)で表される配位子である請求項1乃至4何れかに記載のイリジウム錯体。

[化3]

一般式（３）

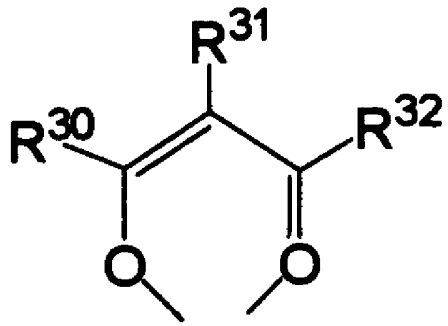


（上記一般式(3)中、R^{20}～R^{23}は水素原子または置換基を表す。）

[7] L^1が、下記一般式(4)で表される配位子である請求項1乃至4何れかに記載のイリジウム錯体。

[化4]

一般式（４）

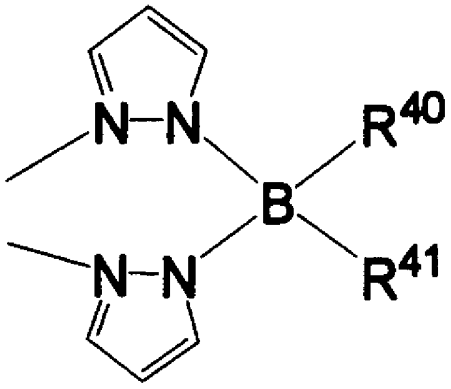


（上記一般式(4)中、R^{30}～R^{32}は水素原子または置換基を表す。）

[8] L^1が、下記一般式(5)で表される配位子である請求項1乃至4何れかに記載のイリジウム錯体。

[化5]

一般式（５）

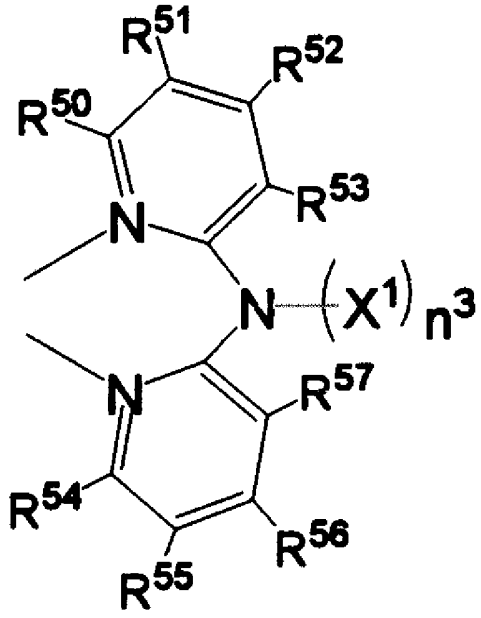


（上記一般式(5)中、R^{40}～R^{41}は水素原子または置換基を表す。）

[9] L^1が、下記一般式(6)で表される配位子である請求項1乃至4何れかに記載のイリジウム錯体。

[化6]

一般式（6）

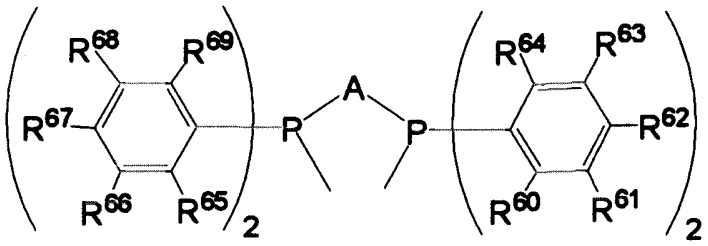


（上記一般式(6)中、n^3は0または1を表す。X^1は水素原子または置換基を表す。R^{50}～R^{57}は、水素原子または置換基を表す。）

[10] L^1が、下記一般式(7)で表される配位子である請求項1乃至4何れかに記載のイリジウム錯体。

[化7]

一般式（7）

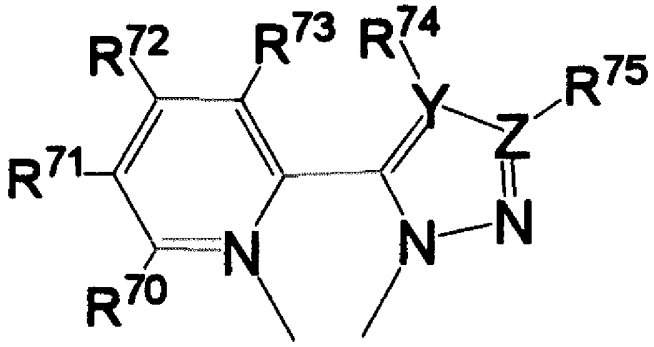


（上記一般式(7)中、R^{60}～R^{69}は水素原子または置換基を表す。Aは連結基を表す。）

[11] L^1が、下記一般式(8)で表される配位子である請求項1乃至4何れかに記載のイリジウム錯体。

[化8]

一般式（８）

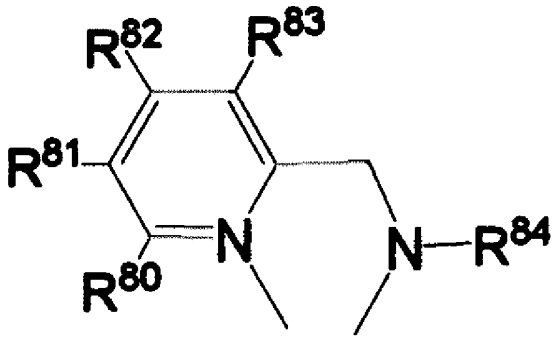


（上記一般式(8)中、R^{70}～R^{75}は水素原子または置換基を表す。YおよびZは、窒素原子または炭素原子である。ただし、Yが窒素原子の時はR^{74}は存在せず、Zが窒素原子の時はR^{75}は存在しない。）

[12] L^1が、下記一般式(9)で表される配位子である請求項1乃至4何れかに記載のイリジウム錯体。

[化9]

一般式（９）

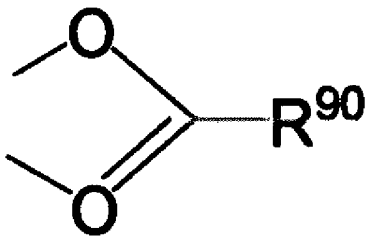


（上記一般式(9)中、R^{80}～R^{84}は水素原子または置換基を表す。）

[13] L^1が、下記一般式(10)で表される配位子である請求項1乃至4何れかに記載のイリジウム錯体。

[化10]

一般式（１０）



（上記一般式(10)中、R^{90}は水素原子または置換基を表す。）

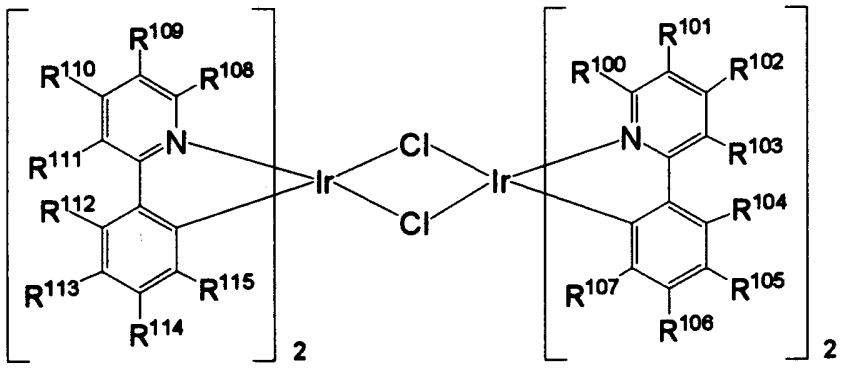
[14] 請求項1乃至13何れかに記載のイリジウム錯体からなる発光材料

[15] 請求項14に記載の発光材料を用いた発光素子

[16] 下記一般式(11)で表されるイリジウム錯体。

[化11]

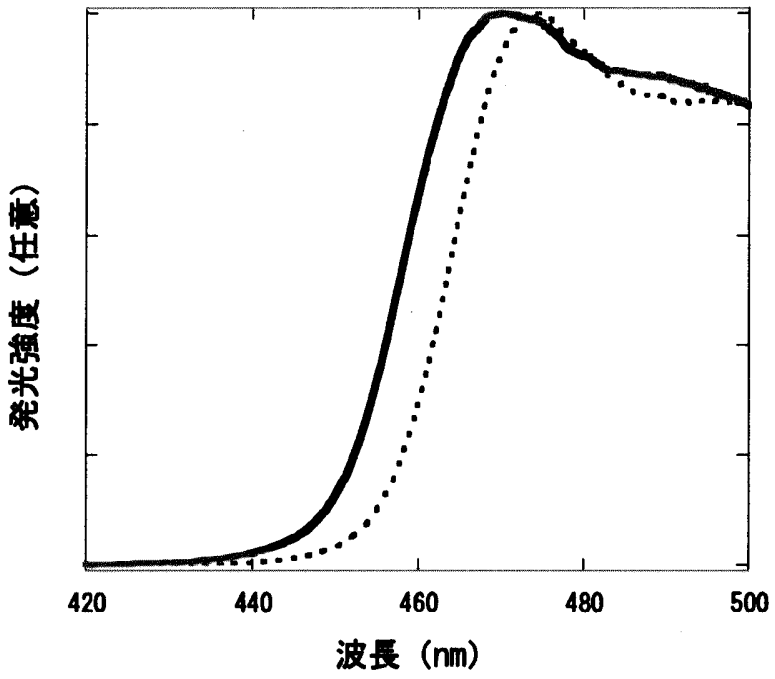
一般式（１１）



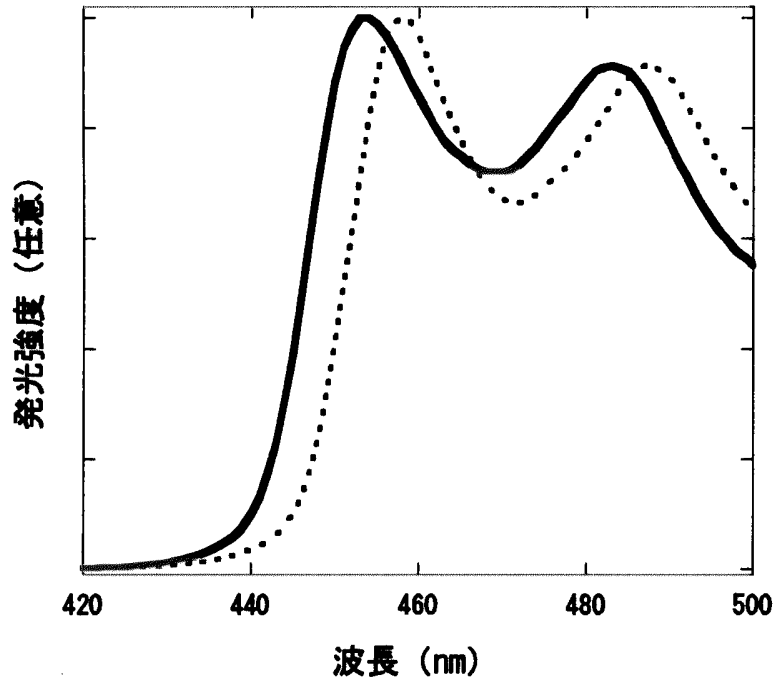
（一般式(11)中、R^{100}～R^{115}は水素原子または置換基を表す。ただし、R^{100}またはR^{102}の少なくとも一つはフッ素原子であり、R^{108}またはR^{110}の少なくとも一つはフッ素原子であり、R^{104}またはR^{106}の少なくとも一つはフッ素原子であり、R^{112}またはR^{114}の少なくとも一つはフッ素原子である。）

[17] 請求項16に記載のイリジウム錯体と請求項1に記載のL^1とを反応させることを特徴とする、請求項1乃至13何れかに記載のイリジウム錯体の製造方法。

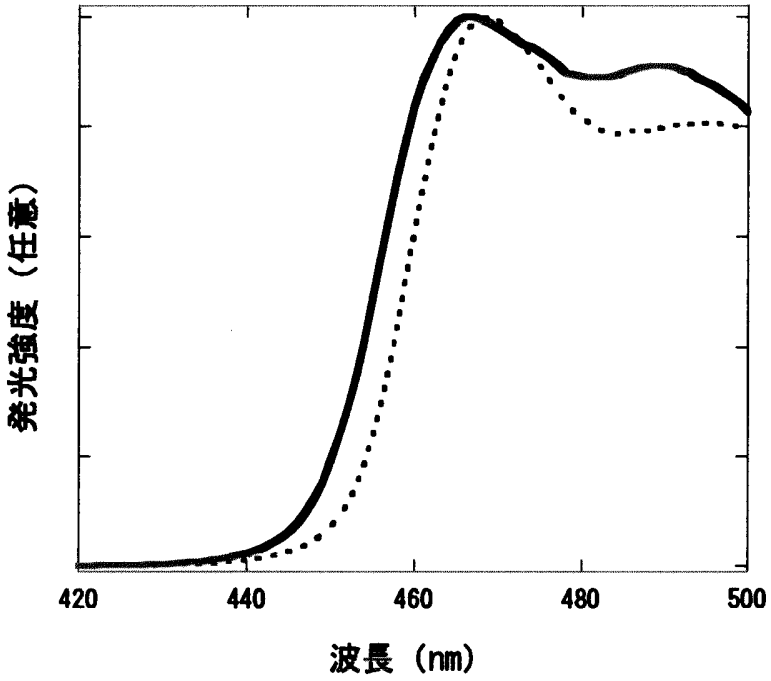
[図1]


発光強度（任意）
420
440
460
480
500
波長（nm）

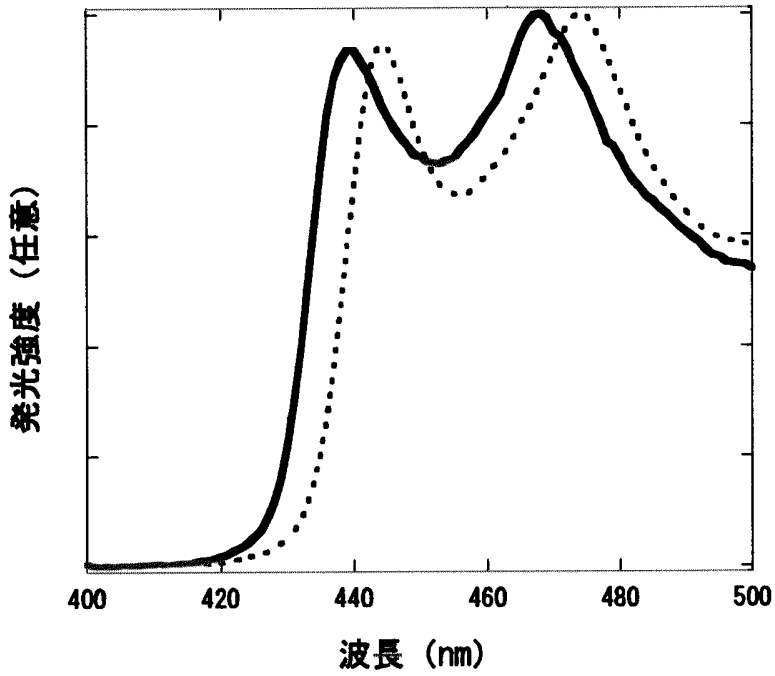
[図2]


発光強度（任意）
420
440
460
480
500
波長（nm）

[図3]


発光強度（任意）
420
440
460
480
500
波長（nm）

[図4]


発光強度（任意）
400
420
440
460
480
500
波長（nm）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/010234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C07F15/00, 9/50, C09K11/06, H05B33/14//C07D213/40, 213/74, 213/79, 213/80, 401/04, C07M1:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C07F15/00, 9/50, C09K11/06, H05B33/14, C07D213/40, 213/74, 213/79, 213/80, 401/04, C07M1:00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2003-113163 A (Mitsubishi Materials Corp.), 18 April, 2003 (18.04.03), Claims; Par. No. [0001]; examples 7, 9, 21 (Family: none)	1,5,14,15 1,3-8,10-17 2
X Y	WO 2002/044189 A1 (Canon Inc.), 06 June, 2002 (06.06.02), Claims; page 20, 4th line from the bottom to page 21, line 3; examples 11, 55 & US 2003/68526 A1 & EP 1348711 A1	1,4,5,7, 14-17 3
Y	JP 2004-506305 A (The Trustees of Princeton University), 26 February, 2004 (26.02.04), Claims & US 2002/182441 A1 & WO 2002/015645 A1	1,3-8,10-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 June, 2005 (27.06.05)	26 July, 2005 (26.07.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/010234

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-117978 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 April, 2002 (19.04.02), Claims; chemical compounds K-9, K-17; synthesis example 3 & US 2002/24293 A1	1,3,4,7, 14-17
Y	JP 2003-133074 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 09 May, 2003 (09.05.03), Claims; chemical componds 1-203, 1-238, 1-262, 1-343; synthesis examples 2, 3, 5 (Family: none)	1,4,11,12, 14-17
P,Y	JP 2005-38847 A (Samsung SDI Kabushiki Kaisha), 10 February, 2005 (10.02.05), Claims (Family: none)	13
P,A	JP 2004-127598 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 22 April, 2004 (22.04.04), Claims & US 2004/65544 A1	9
A	JP 2001-135480 A (Toray Industries, Inc.), 18 May, 2001 (18.05.01), Claims (Family: none)	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/010234

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A chemical structure common to the iridium complexes described in claims 1-15 is considered to be the 2-phenylpyridine skeleton of a compound represented by the general formula (1). However, compounds having that structure are known as apparent from the fact that they are shown as examples in Examples 7, 9, and 21 in JP 2003-113163 A.

Therefore, the subject matters of claims 1-15 have no technical relationship involving a common special technical feature which clearly shows a contribution to the prior art. They are hence not considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０１０２３４

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　C07F15/00, 9/50, C09K11/06, H05B33/14 // C07D213/40, 213/74, 213/79, 213/80, 401/04, C07M1:00

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　C07F15/00, 9/50, C09K11/06, H05B33/14, C07D213/40, 213/74, 213/79, 213/80, 401/04, C07M1:00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X Y A	JP 2003-113163 A（三菱マテリアル株式会社）2003.04.18, 特許請求の範囲，段落【0001】，実施例7,9,21（ファミリーなし）	1,5,14,15 1,3-8,10-17 2
X Y	WO 2002/044189 A1（キャノン株式会社）2002.06.06, 特許請求の範囲，公報20頁下から4行～21頁3行，実施例11,55 & US 2003/68526 A1 & EP 1348711 A1	1,4,5,7,14-17 3

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２７．０６．２００５	国際調査報告の発送日　26.7.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　4H　9045 関　美祝 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００４年１月）

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 2004-506305 A（ザ、トラスティーズ　オブ　プリンストン　ユニバーシティ）2004.02.26, 特許請求の範囲 & US 2002/182441 A1 & WO 2002/015645 A1	1,3-8,10-17
Y	JP 2002-117978 A（富士写真フイルム株式会社）2002.04.19, 特許請求の範囲,化合物K-9,K-17,合成例3 & US 2002/24293 A1	1,3,4,7, 14-17
Y	JP 2003-133074 A（富士写真フイルム株式会社）2003.05.09, 特許請求の範囲,化合物1-203,1-238,1-262,1-343,合成例2,3,5 （ファミリーなし）	1,4,11,12, 14-17
P, Y	JP 2005-38847 A（三星エスディアイ株式会社）2005.02.10, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	13
P, A	JP 2004-127598 A（富士写真フイルム株式会社）2004.04.22, 特許請求の範囲 & US 2004/65544 A1	9
A	JP 2001-135480 A（東レ株式会社）2001.05.18,　特許請求の範囲　（ファミリーなし）	9

国際調査報告

国際出願番号 ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０１０２３４

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

2．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲１～１５に記載されたイリジウム錯体の共通する化学構造は、一般式（１）で表される化合物の２－フェニルピリジン骨格と認められるところ、この構造を有する化合物は、JP 2003-113163 Aの実施例7,9,21に例示されているように公知である。

したがって、請求の範囲１～１５に記載された発明は、先行技術に対して行う貢献を明示する共通の特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

2．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

4．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。