

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6300722号
(P6300722)

(45) 発行日 平成30年3月28日(2018.3.28)

(24) 登録日 平成30年3月9日(2018.3.9)

(51) Int.Cl.

F 1

C07F 15/00	(2006.01)	C07F	15/00	C S P E
C09K 11/06	(2006.01)	C09K	11/06	6 9 O
H01L 51/50	(2006.01)	C09K	11/06	6 6 O
		HO5B	33/14	B
		HO5B	33/22	B

請求項の数 13 (全 123 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-515323 (P2014-515323)
 (86) (22) 出願日 平成24年6月12日 (2012.6.12)
 (65) 公表番号 特表2014-523874 (P2014-523874A)
 (43) 公表日 平成26年9月18日 (2014.9.18)
 (86) 國際出願番号 PCT/IB2012/052963
 (87) 國際公開番号 WO2012/172482
 (87) 國際公開日 平成24年12月20日 (2012.12.20)
 審査請求日 平成27年6月9日 (2015.6.9)
 (31) 優先権主張番号 11169895.7
 (32) 優先日 平成23年6月14日 (2011.6.14)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 516264118
 ュー・ディー・シー アイルランド リミテッド
 アイルランド ダブリン 15、バリークーラン、ブランチャーズタウン コーポレート パーク 2
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (72) 発明者 シュテファン メツツ
 ドイツ連邦共和国 マンハイム ケプラーシュトラーセ 41

最終頁に続く

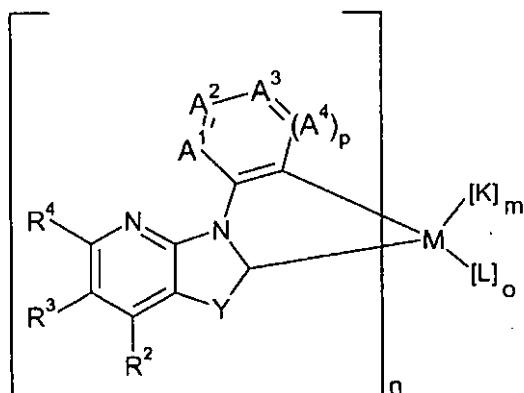
(54) 【発明の名称】アザベンズイミダゾールカルベン配位子を有する金属錯体および有機発光ダイオードにおける当該金属錯体の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)

【化 1】



10

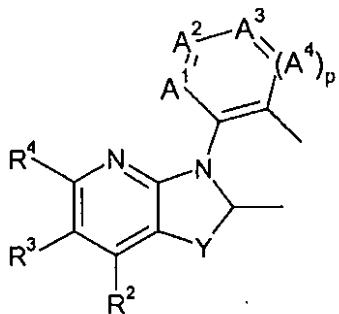
(I)

〔式中、M、n、Y、R²、R³、R⁴、A¹、A²、A³、A⁴、p、K、L、mおよびoは、それぞれ以下のように規定されている：〕

20

Mは、I^rまたはP^tであり、

nは、1、2または3から選択された整数であり、ここで、次の単数または複数の配位子
【化2】



10

は、それぞれ二座配位子であり、

Yは、N R¹であり、

R¹は、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチルまたはオクチル基；C₁～C₂₀アルキルで置換された、C₁～C₂₀ハロアルキルで置換された、C₆～C₃₀アリールで置換された、C₁～C₂₀アルコキシで置換された、および/またはハロゲンで置換された、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチルまたはオクチル基；

20

任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3～20個の炭素原子を有する、置換または非置換のシクロアルキル残基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ6～30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基；又は、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基であり（但し、R¹が置換又は非置換のアリール残基あるいは置換又は非置換のヘテロアリール残基である場合は、そのR¹は一般式(I)のMに配位していない）、

R²、R³、R⁴は、それぞれ独立して、水素原子；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ1～20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3～20個の炭素原子を有する、置換または非置換のシクロアルキル残基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ6～30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基；又は、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化C₁～C₄アルキル、ハロゲン、CN、SiR³²R³³R³⁴〔式中、R³²、R³³、R³⁴は、それぞれ独立してC₁～C₆アルキル、フェニル又はピリジルである〕、ジフェニルアミノ、-C(O)OC₁～C₄アルキル、P(O)Ph₂およびSO₂Phからなる群から選択される供与体作用または受容体作用を有する基であり、

30

または

R²およびR³またはR³およびR⁴は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断されかつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する任意に置換された、飽和または不飽和または芳香族の環を形成し、かつ任意に少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断されかつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、少なくとも1個のさらなる任意に置換された、飽和または不飽和または芳香族の環に任意に縮合されていてよく、A¹は、CR⁶またはNであり、

40

50

A^2 は、 $C R^7$ または N であり、

A^3 は、 $C R^8$ または N であり、

A^4 は、 $C R^9$ または N であり、

R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立して、水素；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ1～20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3～20個の炭素原子を有する、置換または非置換のシクロアルキル残基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3～20個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロシクロアルキル残基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ6～30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基；又は、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、 CN 、 $SiR^{32}R^{33}R^{34}$ [式中、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} は、それぞれ独立して $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェニル又はピリジルである]、ジフェニルアミノ、- $C(O)OC_1 \sim C_4$ アルキル、 $P(O)Ph_2$ および SO_2Ph からなる群から選択される供与体作用または受容体作用を有する基であり、

または

R^6 および R^7 、 R^7 および R^8 、または R^8 および R^9 は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する任意に置換された、飽和、不飽和または芳香族の環を形成し、かつ任意に、少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断されかつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、少なくとも1個のさらなる任意に置換された、飽和または不飽和または芳香族の環に任意に縮合されていてよく、

p は、0または1であり、

K は、非荷電の一座または二座配位子であり、

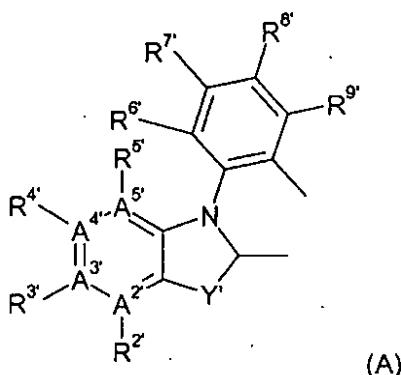
L は、モノアニオン性またはジアニオン性配位子であり、これらは、一座または二座であつてよく、

m は、0、1または2であり、ここで m が2である場合には、 K 配位子は、同一でも異なつていてもよく、

σ は、0、1または2であり、ここで σ が2である場合には、 L 配位子は、同一でも異なつていてもよい。

但し、次の一般式(A)

【化3】



(式中、 Y' 、 $A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 、 $A^{5'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、

10

20

30

40

50

および R^{9'}は、それぞれ以下のとおり規定される：

Y'は、N R^{1'}であり、

A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}、A^{5'}は、それぞれ独立して、NまたはCであり、ここで、2個のA'は、窒素原子でありかつ少なくとも1個の炭素原子は、前記環内の2個の窒素原子の間に存在し、

R^{1'}は、任意に少なくとも1個の官能基を含み、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、かつ1~20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基；3~20個の炭素原子を有するシクロアルキル残基；6~30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基；又は、全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基であり、

A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}および/またはA^{5'}がNであるならば、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}は、それぞれ非共有電子対であるか、またはA^{2'}、A^{3'}、A^{4'}および/またはA^{5'}がCであるならば、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}は、それぞれ独立して水素；任意に少なくとも1個の官能基を含み、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、かつ1~20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基；3~20個の炭素原子を有するシクロアルキル残基；6~30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基；全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基；又は、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化C₁~C₄アルキル、ハロゲン、CN、SiR³²R³³R³⁴ [式中、R³²、R³³、R³⁴は、それぞれ独立してC₁~C₆アルキル、フェニル又はピリジルである]、ジフェニルアミノ、-C(O)OC₁~C₄アルキル、P(O)Ph₂およびSO₂Phからなる群から選択される供与体作用または受容体作用を有する基であり、

または

R^{3'}およびR^{4'}は、A^{3'}およびA^{4'}と一緒にになって、任意に少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断され、かつ全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、任意に置換された不飽和環を形成し、

R^{6'}、R^{7'}、R^{8'}、R^{9'}は、それぞれ独立して、水素；任意に少なくとも1個の官能基を含み、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断されかつ1~20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状アルキル残基；3~20個の炭素原子を有するシクロアルキル残基；3~20個の炭素原子を有するシクロヘテロアルキル残基；6~30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基；全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基；又は、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化C₁~C₄アルキル、ハロゲン、CN、SiR³²R³³R³⁴ [式中、R³²、R³³、R³⁴は、それぞれ独立してC₁~C₆アルキル、フェニル又はピリジルである]、ジフェニルアミノ、-C(O)OC₁~C₄アルキル、P(O)Ph₂およびSO₂Phからなる群から選択される供与体作用または受容体作用を有する基であり、

または

R^{6'}およびR^{7'}、R^{7'}およびR^{8'}、またはR^{8'}およびR^{9'}は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断された、全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、飽和、不飽和または芳香族の、任意に置換された環を形成し、

および/または

A^{5'}がCであるならば、R^{5'}およびR^{6'}は、一緒にになって、任意にヘテロ原子、芳香族単位、ヘテロ芳香族単位および/または官能基を含みかつ全部で1~30個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、飽和または不飽和の直鎖状または分枝鎖状の橋を形成し、前記橋には、任意に、炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換の5~8員環が縮合されている)の配位子Lを除くものとする】

の金属カルベン錯体

[但し、以下の化合物：

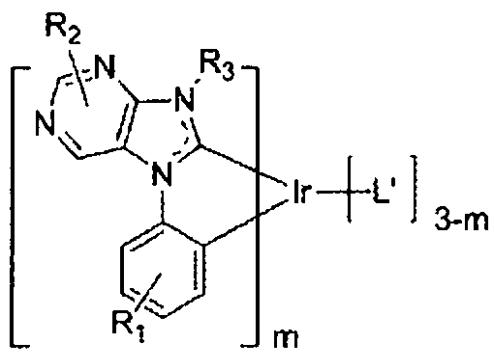
10

20

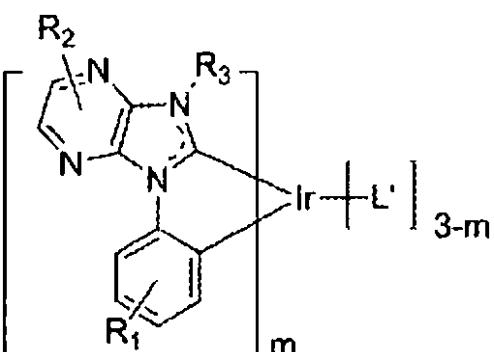
30

40

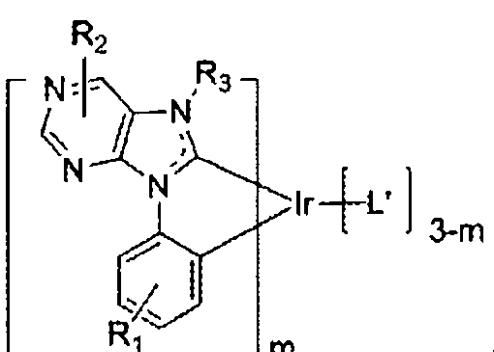
【化4】



式V



式VI



式VII

(式中、

R₁ 及び R₂ は、モノ、ジ、トリ又はテトラ置換を表し；

R₁ 及び R₂ は、それぞれ独立して、水素、重水素、ハライド、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、アリールアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、シリル、アルケニル、シクロアルケニル、ヘテロアルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、アシル、カルボニル、カルボン酸、エステル、ニトリル、イソニトリル、スルファニル、スルフィニル、スルフォニル、ホスフィノ及びこれらの組み合わせからなる群から選択され；

R₃ は、モノ、ジ、トリ又はテトラ置換を表し；

R₃ は、水素、重水素、ハライド、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、アリールアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、シリル、アルケニル、シクロアルケニル、ヘテロアルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、アシル、カルボニル、カルボン酸、エステル、ニトリル、イソニトリル、スルファニル、スルフィニル、スルフォニル、ホスフィノ及びこれらの組み合わせからなる群から選択され；

10

20

30

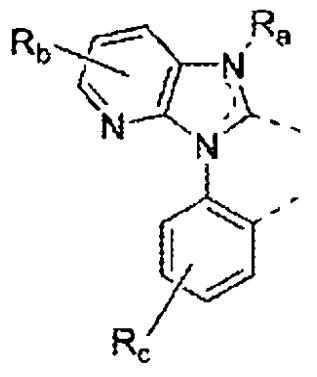
40

50

ルフォニル、ホスフィノ及びこれらの組み合わせからなる群から選択され；

ここで式中の L' は、下記式：

【化 5】



10

(式中、R_b は、モノ、ジ、又はトリ置換を表し、R_c は、モノ、ジ、トリ又はテトラ置換を表し；

R_a、R_b、及びR_c は、独立して、水素、重水素、ハライド、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、アリールアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、シリル、アルケニル、シクロアルケニル、ヘテロアルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、アシル、カルボニル、カルボン酸、エステル、ニトリル、イソニトリル、スルファニル、スルフィニル、スルフォニル、ホスフィノ及びこれらの組み合わせからなる群から選択され；

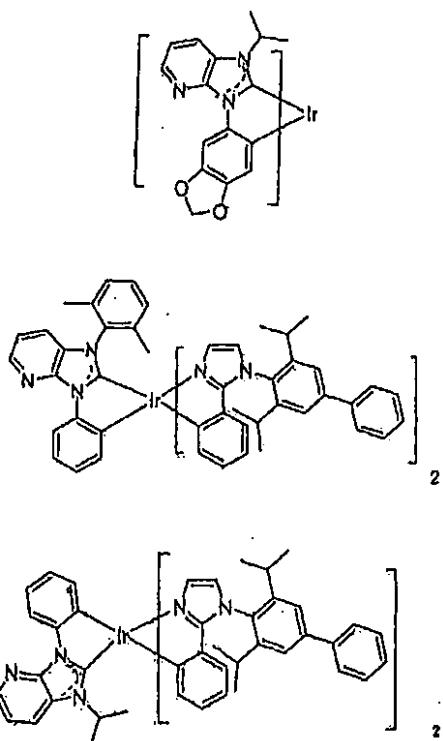
20

R_a、R_b、及びR_c の 2 つの隣接する置換基は、結合して縮合環を形成していても、形成していなくてもよく；

m は 1 又は 2 である。)

及び、下記化合物：

【化6】

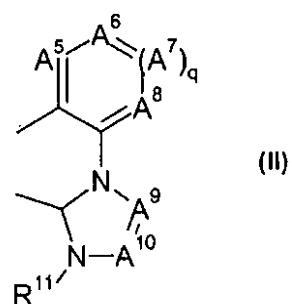


を除く]。

【請求項2】

一般式(I)中で、Lが一般式(II)

【化7】



〔式中、

A⁹は、CR¹²またはNであり、A¹⁰は、CR¹³またはNであり、

R¹¹は、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ1~20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3~20個の炭素原子を有する、置換または非置換のシクロアルキル残基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3~20個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロシクロアルキル残基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ6~30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基；又は、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任

10

20

30

40

50

意に少なくとも 1 個の官能基を含み、かつ全部で 5 ~ 18 個の炭素原子および / またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基であり、

R¹²、R¹³は、それぞれ独立して、水素；任意に少なくとも 1 個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも 1 個の官能基を含み、かつ 1 ~ 20 個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基；任意に少なくとも 1 個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも 1 個の官能基を含み、かつ 3 ~ 20 個の炭素原子を有する、置換または非置換のシクロアルキル残基；任意に少なくとも 1 個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも 1 個の官能基を含み、かつ 3 ~ 20 個の炭素原子および / またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロシクロアルキル残基；任意に少なくとも 1 個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも 1 個の官能基を含み、かつ 6 ~ 30 個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基；任意に少なくとも 1 個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも 1 個の官能基を含み、かつ全部で 5 ~ 18 個の炭素原子および / またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基；又は、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化 C₁ ~ C₄ アルキル、ハロゲン、CN、SiR³²R³³R³⁴ [式中、R³²、R³³、R³⁴は、それぞれ独立して C₁ ~ C₆ アルキル、フェニル又はピリジルである]、ジフェニルアミノ、-C(O)OC₁ ~ C₄ アルキル、P(O)Ph₂ および SO₂Ph からなる群から選択される供与体作用または受容体作用を有する基であり、

A⁵は、CR¹⁴またはNであり、

A⁶は、CR¹⁵またはNであり、

A⁷は、CR¹⁶またはNであり、

A⁸は、CR¹⁷またはNであり、

R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷は、それぞれ独立して、水素；任意に少なくとも 1 個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも 1 個の官能基を含み、かつ 1 ~ 20 個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基；任意に少なくとも 1 個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも 1 個の官能基を含み、かつ 3 ~ 20 個の炭素原子を有する、置換または非置換のシクロアルキル残基；任意に少なくとも 1 個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも 1 個の官能基を含み、かつ 3 ~ 20 個の炭素原子および / またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロシクロアルキル残基；任意に少なくとも 1 個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも 1 個の官能基を含み、かつ 6 ~ 30 個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基；任意に少なくとも 1 個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも 1 個の官能基を含み、かつ全部で 5 ~ 18 個の炭素原子および / またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基；又は、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化 C₁ ~ C₄ アルキル、ハロゲン、CN、SiR³²R³³R³⁴ [式中、R³²、R³³、R³⁴は、それぞれ独立して C₁ ~ C₆ アルキル、フェニル又はピリジルである]、ジフェニルアミノ、-C(O)OC₁ ~ C₄ アルキル、P(O)Ph₂ および SO₂Ph からなる群から選択される供与体作用または受容体作用を有する基であるか、

または

R¹⁴およびR¹⁵、R¹⁵およびR¹⁶、またはR¹⁶およびR¹⁷は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも 1 個のヘテロ原子によって中断され、かつ全部で 5 ~ 18 個の炭素原子および / またはヘテロ原子を有する、不飽和または芳香族の、任意に置換された環を形成し、

および / または

R¹²およびR¹³は、これらが結合される A⁹ および A¹⁰ と一緒にになって、任意に正確に 1 個のヘテロ原子または 2 個の隣接したヘテロ原子によって中断され、かつ全部で 5 ~ 18 個の環原子を有する、不飽和または芳香族の、任意に置換された環を形成し、

および / または

A⁹ が CR¹² であるならば、R¹² および R¹⁷ は、一緒にになって、任意にヘテロ原子、芳香族単位、ヘテロ芳香族単位および / または官能基を含みかつ全部で 1 ~ 30 個の炭素原子

10

20

30

40

50

および／またはヘテロ原子を有する、飽和または不飽和の直鎖状または分枝鎖状の橋を形成し、前記橋には、任意に炭素原子および／またはヘテロ原子を含む、置換または非置換の、5～8員環が縮合されており、

qは、0または1である】

のカルベン配位子であり、

ここで、式(I)中のoが2である場合には、式(II)のカルベン配位子Lは、同一でも異なっていてもよい、請求項1記載の金属カルベン錯体。

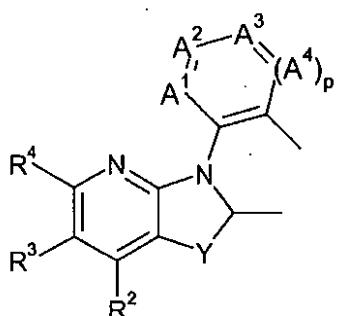
【請求項3】

M、n、mおよびoがそれぞれ以下のように規定されている：

MがI_rであり、

nが3であり、ここで、配位子

【化8】



10

20

は、それぞれ二座配位子であり、ここで、n個の全ての配位子は、同じであり、m、oは、それぞれ0である、

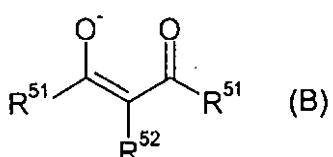
請求項1記載の金属カルベン錯体。

【請求項4】

一般式(I)中で、Lが式(B)

【化9】

30



〔式中、

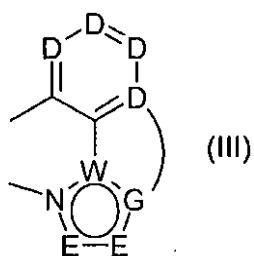
R⁵¹は、そのつど独立して、1～6個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基；6～20個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基；又は、全部で5～18個の炭素原子および／またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基であり、

R⁵²は、水素、1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、又は6～20個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基である】の配位子、ピコリナト、サリチラト、8-ヒドロキシキノラトおよび

一般式(III)

40

【化10】



10

のヘテロ環式非カルベン配位子からなる群から選択されており、

上記式中、一般式（I I I）の配位子における符号は、それぞれ次のように規定される：

Dは、それぞれ独立して、C R¹⁸またはNであり、

Wは、C、Nであり、

Eは、それぞれ独立して、C R¹⁹、N、N R²⁰であり、

Gは、C R²¹、N、N R²²、S、Oであり、

R¹⁸、R¹⁹、R²¹は、それぞれ独立して、水素；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ1～20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3～20個の炭素原子を有する、置換または非置換のシクロアルキル残基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3～20個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロシクロアルキル残基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ6～30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基；又は、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化C₁～C₄アルキル、ハロゲン、CN、SiR³²R³³R³⁴ [式中、R³²、R³³、R³⁴は、それぞれ独立してC₁～C₆アルキル、フェニル又はピリジルである]、ジフェニルアミノ、-C(O)OC₁～C₄アルキル、P(O)Ph₂およびSO₂Phからなる群から選択される供与体作用または受容体作用を有する基であるか、

または、そのつど2個のR¹⁸、R¹⁹、R²¹残基は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断されかつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、飽和、不飽和または芳香族の、任意に置換された環を形成し、

R²⁰、R²²は、それぞれ独立して、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ1～20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3～20個の炭素原子を有する、置換または非置換のシクロアルキル残基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3～20個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロシクロアルキル残基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ6～30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基；任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基；又は、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化C₁～C₄アルキル、ハロゲン、CN、SiR³²R³³R³⁴ [式中、R³²、R³³、R³⁴は、それぞれ独立してC₁～C₆アルキル、フェニル又はピリジルである]、ジフェニルアミノ、-C(O)OC₁～C₄アルキル、P(O)Ph₂

20

30

40

50

および $\text{SO}_2\text{P}\text{h}$ からなる群から選択される供与体作用または受容体作用を有する基であり、

ここで、湾曲した実線は、D基の1つとG基との間の任意の橋であり、ここでこの橋は、以下のように規定されてよい：

アルキレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、アルキニレン、アルケニレン、 N R^{23} 、 O 、 S 、 $\text{SiR}^{24}\text{R}^{25}$ 、 $\text{CR}^{50}=\text{N}$ および $(\text{CR}^{26}\text{R}^{27})_d$ 、ここで1個以上の非隣接($\text{CR}^{26}\text{R}^{27}$)基は、 NR^{23} 、 O 、 S 、 $\text{SiR}^{24}\text{R}^{25}$ によって置き換えられていてよく、 d は、2~10であり、

および

$R^{24}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{50}$ は、

10

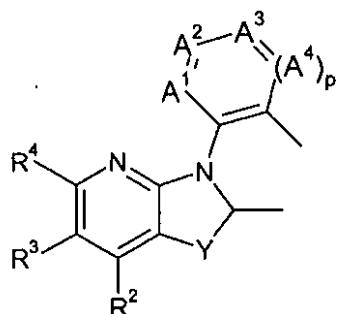
それぞれH、アルキル、アリール、ヘテロアリール、アルケニル、アルキニルであり、ここで、式(Ⅰ)中の○が2である場合には、配位子Lは、同一でも異なっていてもよい、請求項1記載の金属カルベン錯体。

【請求項 5】

M が、 I_r であり、

n が、1、2 または 3 であり、その際に単数または複数の配位子

【化 1 1】



30

は、それぞれ二座配位子であり、

Y が、 N R¹ であり、

30

R^1 が、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルまたはヘキシル； $C_1 \sim C_{20}$ アルキルで置換された、 $C_1 \sim C_{20}$ ハロアルキルで置換された、 $C_6 \sim C_{30}$ アリールで置換された、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシで置換された、および／またはハロゲンで置換された、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、またはヘキシル基；5～20個の炭素原子を有する置換または非置換のシクロアルキル残基；6～30個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基；又は、全部で5～18個の炭素原子および／またはヘテロ原子を有する置換または非置換ヘテロアリール残基であり、

R^2 、 R^3 、 R^4 が、それぞれ独立して、水素；1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基；6～30個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基；全部で5～18個の炭素原子および／またはヘテロ原子を有する置換または非置換のヘテロアリール残基；又は、ハロゲン残基、 C_F_3 、 C_N および $S_iM_e_3$ から選択された供与体作用または受容体作用を有する基であるか。

または

R^2 および R^3 または R^3 および R^4 は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも 1 個のさらなるヘテロ原子によって中断されかつ全部で 5 ~ 18 個の炭素原子および / またはヘテロ原子を有する任意に置換された、不飽和または飽和または芳香族の環を形成し、かつ任意に少なくとも 1 個のさらなるヘテロ原子によって中断されかつ全部で 5 ~ 18 個の炭素原子および / またはヘテロ原子を有する、少なくとも 1 個のさらなる任意に置換された、飽和または不飽和または芳香族の環に任意に縮合されていてよく、 p は、1 であり、

50

A¹は、C R⁶であり、

A²は、C R⁷であり、

A³は、C R⁸であり、

A⁴は、C R⁹であり、

R⁶、R⁷、R⁸、R⁹は、それぞれ独立して、水素；任意に少なくとも1個の官能基を含み、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、かつ1～20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基；6～30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基；全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基；又は、ハロゲン残基、CF₃、CNおよびSiMe₃から選択された供与体作用または受容体作用を有する基であるか、

または

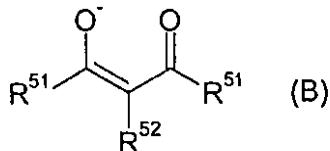
R⁶およびR⁷またはR⁷およびR⁸またはR⁸およびR⁹は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断されかつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する任意に置換された、飽和または不飽和または芳香族の環を形成し、かつ任意に少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断されかつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、少なくとも1個のさらなる任意に置換された、飽和または不飽和または芳香族の環に任意に縮合されていてよく、

Lは、請求項2記載の一般式(I I)のカルベン配位子、式(B)

【化12】

10

20



の配位子、ピコリネート、サリチラト、8-ヒドロキシキノレートおよび請求項4記載の一般式(I I I)のヘテロ環式非カルベン配位子からなる群から選択された、モノアニオン性二座配位子であり、

上記式中、

R⁵¹は、そのつど独立して、1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基；6～20個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基；又は、全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する置換または非置換のヘテロアリール残基であり、

R⁵²は、水素；1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基；又は、6～20個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基であり、

mは、0であり、

nは、0、1または2である、請求項1から4までのいずれか1項に記載の金属カルベン錯体。

【請求項6】

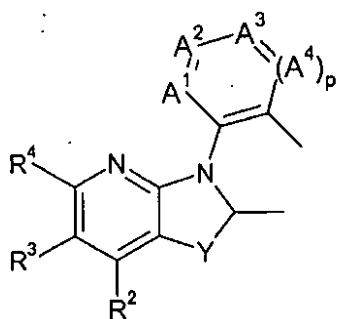
Mが、Irであり、

nが3であり、その際に単数または複数の配位子

30

40

【化13】



10

は、それぞれ二座配位子であり、

Yが、N R¹であり、

R¹が、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルまたはヘキシル；C₁～C₂₀アルキルで置換された、C₁～C₂₀ハロアルキルで置換された、C₆～C₃₀アリールで置換された、C₁～C₂₀アルコキシで置換された、および/またはハロゲンで置換された、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、またはヘキシル基；5～20個の炭素原子を有する置換または非置換のシクロアルキル残基；6～30個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基；又は、全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する置換または非置換のヘテロアリール残基であり、

R²、R³、R⁴が、それぞれ独立して、水素；1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基；6～30個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基；全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する置換または非置換のヘテロアリール残基；又は、ハロゲン残基、CF₃、CNおよびSiMe₃から選択された供与体作用または受容体作用を有する基であるか、

または

R²およびR³またはR³およびR⁴は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断されかつ全部で5～7個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する任意に置換された、不飽和または飽和または芳香族の環を形成し、かつ任意に少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断されかつ全部で5～7個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、少なくとも1個のさらなる任意に置換された、飽和または不飽和または芳香族の環に任意に縮合されていてよく、

pは、1であり、

A¹は、CR⁶であり、

A²は、CR⁷であり、

A³は、CR⁸であり、

A⁴は、CR⁹であり、

R⁶、R⁷、R⁸、R⁹は、それぞれ独立して、水素；1～20個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基；6～30個の炭素原子を有するアリール残基；又は、ハロゲン残基、CF₃、CNおよびSiMe₃から選択された供与体作用または受容体作用を有する基であるか、

または

R⁶およびR⁷、R⁷およびR⁸またはR⁸およびR⁹は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に1個の窒素原子または酸素原子によって中断されかつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する任意に置換された芳香環を形成し、かつ任意に1個の窒素原子または酸素原子によって中断されかつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、少なくとも1個のさらなる任意に置換された芳香環に任意に縮合されていてよく、

Lは、一般式(I)のカルベン配位子、式(B)

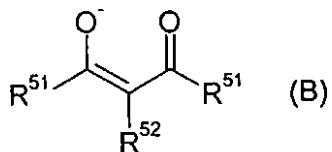
20

30

40

50

【化 1 4】



(式中、

10

R^{51} は、そのつど独立して、1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基；6～20個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基；又は、全部で5～18個の炭素原子および／またはヘテロ原子を有する置換または非置換のヘテロアリール残基であり、

R^{52} は、水素；1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基；又は、6～20個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基である]の配位子、ピコリネート、サリチラト、8-ヒドロキシキノレートおよび一般式(III)のヘテロ環式非カルベン配位子からなる群から選択されたモノアニオン性二座配位子であり、

m は、0 であり、

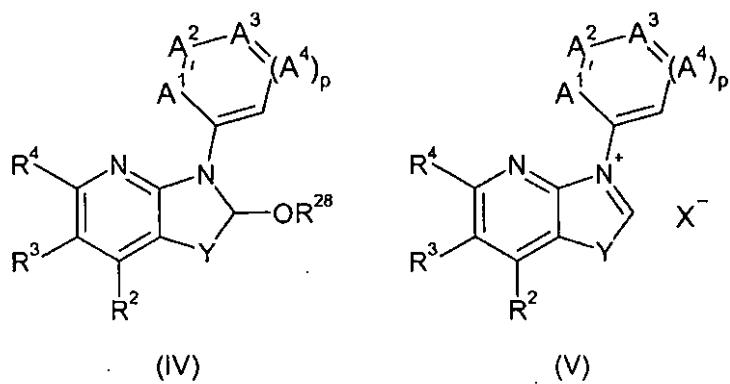
○は、0、1または2である、請求項1から5までのいずれか1項に記載の金属カルベン錯体。

20

【請求項 7】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の金属カルベン錯体の製造法であって、M を含む適した化合物を一般式 (IV) または (V)

【化 1.5】



[式中、Y、R²、R³、R⁴、A¹、A²、A³、A⁴およびpは、それぞれ一般式(I)の化合物に対する請求項1の規定と同じであり、およびR²⁸およびXは、それぞれ以下のように規定される:]

40

R^{28} は、独立して、 $SiR^{29}R^{30}R^{31}$ 、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキルであり、

Xは、F、Cl、Br、I、PF₆、又はBF₄であり、

R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} は、それぞれ独立して、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキルである]の化合物と接触させることによる、前記方法。

【請求項 8】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の、少なくとも 1 つの金属カルベン錯体を含む有機電子構成部品。

50

【請求項 9】

有機電子構成部品が有機発光ダイオード（OLED）、有機光電池（OPV）、有機電界効果トランジスタ（OFET）および発光電気化学セル（LEEC）から選択される、請求項8記載の有機電子構成部品。

【請求項 10】

有機電子構成部品が請求項1から5までのいずれか1項に記載の少なくとも1つの金属カルベン錯体を含む発光層を有する有機発光ダイオード（OLED）である、請求項9記載の有機電子構成部品。

【請求項 11】

有機電子構成部品が請求項1から6までのいずれか1項に記載の1つ以上の金属カルベン錯体からなるエミッション層を有する有機発光ダイオード（OLED）である、請求項10記載の有機電子構成部品。 10

【請求項 12】

請求項9から11までのいずれか1項に記載の有機電子構成部品における少なくとも1つの有機発光ダイオード（OLED）を有する、固定型視覚表示装置、可動型視覚表示装置および照明素子からなる群から選択されたデバイス。

【請求項 13】

請求項1または2記載の金属カルベン錯体を含む、エミッター、マトリックス材料、電荷輸送材料または電荷ブロッカーを有する有機発光ダイオード（OLED）。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、イリジウムおよび白金から選択された中心原子および特殊なアザベンズイミダゾールカルベン配位子を有する金属カルベン錯体、かかる錯体を含むOLEDs（Organic Light-Emitting Diodes（有機発光ダイオード））、かかるOLEDを有する、照明素子、固定型視覚表示装置および可動型視覚表示装置からなる群から選択されたデバイス、例えばエミッター、マトリックス材料、電荷輸送材料および/または電荷ブロッカーまたは励起子ブロッカーとしての、OLEDsにおける金属カルベン錯体の使用に関する。

【0002】

有機発光ダイオード（OLEDs）は、光を放出する材料が電流によって励起される際に当該材料の傾向を引き出す。OLEDsは、平らな視覚表示装置を生産するために、陰極線管および液晶ディスプレイに対する代替品として特に関心がもたれている。極めてコンパクトな設計および基本的に低電力消費のために、OLEDsを有するデバイスは、殊に、モバイルの用途に、例えば携帯電話、スマートフォン、デジタルカメラ、mp3プレイヤー、ラップトップ等における用途に適している。さらに、白色OLEDsは、現在知られている照明技術に亘って大きな利点、特に高い効率を与える。

【0003】

刊行物には、電流による励起時に光を放出する数多くの材料が提案されている。

【0004】

WO 2005/019373には、OLEDsにおける、少なくとも1つのカルベン配位子を有する遷移金属錯体の使用が開示されている。WO 2005/019373によれば、フルカラーディスプレイの生産を可能にする、電磁スペクトルの青色領域、赤色領域および緑色領域におけるエレクトロルミネセンスに適している、新規の化合物種が見い出された。

【0005】

WO 2006/056418 A2には、有機発光ダイオードにおいて、少なくとも1つの不斉置換されたカルベン配位子を有する遷移金属カルベン錯体の使用が開示されている。遷移金属カルベン錯体は、電磁スペクトルの青色領域、赤色領域および緑色領域におけるエレクトロルミネセンスに適している。数多くの様々なカルベン配位子を有する、 50

開示されたカルベン錯体の中で、特殊なアザベンズイミダゾールカルベン配位子を有するホモレプチックカルベン錯体は、開示された、さらなるカルベン錯体を超える利点が記載されていないにも拘わらず、当該錯体に言及されている。しかし、前記カルベン錯体は、本発明によるカルベン錯体とは異なる。

【0006】

WO 2005/113704 A2 は、カルベン配位子を有する発光化合物に関する。WO 2005/113704 A2 には、数多くの様々なタイプのカルベン配位子が開示されている。数多くの様々なカルベン配位子を有する、開示されたカルベン配位子の中での、特殊なアザベンズイミダゾールカルベン配位子を有するホモレプチックカルベン錯体は、開示された、さらなるカルベン錯体を超える利点が記載されていないにも拘わらず、当該錯体に言及されている。しかし、前記カルベン錯体は、本発明によるカルベン錯体とは異なる。10

【0007】

WO 2009/046266 A1 には、三座配位子を有する錯体が開示されている。言及された三座配位子は、三座カルベン配位子を含み、当該三座カルベン配位子は、例えば2個のアザベンズイミダゾール置換基を有していてよい。本願によるカルベン錯体は、殊に三座カルベン配位子を全く有していない点で、WO 2009/046266 中に開示されたカルベン錯体と異なる。

【0008】

OLEDsにおける使用に適している、アザベンズイミダゾールカルベン配位子をベースとしたカルベン錯体が、殊に発光物質として既に公知であるにも拘わらず、産業において有用である、より安定した化合物および/またはより効率的な化合物を提供することが望まれている。さらに、電磁スペクトルの青色領域(400 nm ~ 500 nm)において、殊に電磁スペクトルの濃青色領域(400 nm ~ 470 nm)において放出する発光物質が望まれている。本明細書の記載内容において、エレクトロルミネセンスは、エレクトロフルオレセンスおよびエレクトロホスホレセンスの双方を意味するものと解釈される。20

【0009】

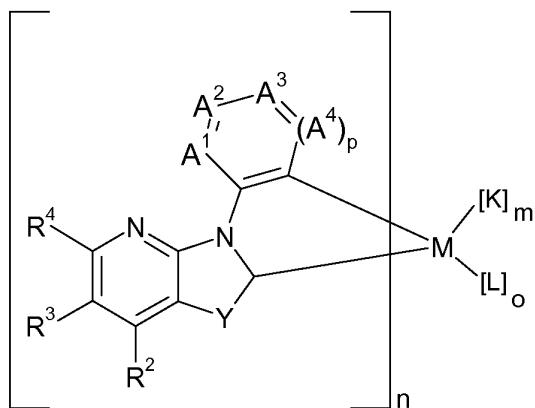
それゆえに、本発明の目的は、有機電子構成部品における使用に適しているイリジウム錯体および白金錯体を提供することである。さらに詳述すれば、イリジウム錯体および白金錯体は、エミッター、マトリックス材料、電荷輸送材料または電荷ブロッカーとして、OLEDsにおける使用に適しているであろう。前記錯体は、例えばフルカラーディスプレイおよび白色OLEDsの生産を可能にする、電磁スペクトルの青色領域における、より詳述すれば濃青色領域におけるエレクトロルミネセンスに特に適しているであろう。本発明のさらなる目的は、OLEDsにおいて、ホスト化合物との混合物(マトリックス材料)として、または発光層としての純粋な層として使用されうる、相応する錯体を提供することである。より詳述すれば、公知の遷移金属錯体を超える改善されたスペクトル特性、例えば改善された効率、改善されたCIE色座標および/または改善された寿命/安定性を示す遷移金属錯体を提供することが望ましい。30

【0010】

前記目的は、本発明によれば、一般式(I)

40

【化1】



10

(I)

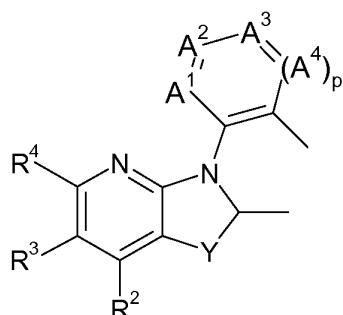
[式中、M、n、Y、R²、R³、R⁴、A¹、A²、A³、A⁴、p、K、L、mおよびoは、それぞれ以下のように規定されている：

Mは、IrまたはPtであり、

nは、1、2または3から選択された整数であり、ここで、次の配位子

【化2】

20



30

は、それぞれ二座配位子であり、

Yは、NR¹、O、SまたはC(R¹⁰)₂であり、

R¹は、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ1~20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3~20個の炭素原子を有する、置換または非置換のシクロアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ6~30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基であり、

40

R²、R³、R⁴は、それぞれ独立して、水素原子、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ1~20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3~20個の炭素原子を有する、置換または非置換のシクロアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ6~30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基、供与体作用または受容

50

体作用を有する基であり、

または

R^2 および R^3 または R^3 および R^4 は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断されかつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有し、および任意に少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断されかつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、少なくとも1個のさらなる任意に置換された、飽和または不飽和または芳香族の環に任意に融合されていてよい、任意に置換された、飽和または不飽和または芳香族の環を形成し、

A^1 は、 CR^6 または N であり、

A^2 は、 CR^7 または N であり、

A^3 は、 CR^8 または N であり、

A^4 は、 CR^9 または N であり、

R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立して、水素、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ1～20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3～20個の炭素原子を有する、置換または非置換のシクロアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3～20個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロシクロアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ6～30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基、供与体作用または受容体作用を有する基であり、

または

R^6 および R^7 、 R^7 および R^8 または R^8 および R^9 は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断され、全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有し、かつ任意に、少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断されかつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、少なくとも1個のさらなる任意に置換された、飽和または不飽和または芳香族の環に任意に融合されていてよい、飽和、不飽和または芳香族の、任意に置換された環を形成し、

p は、0または1であり、

R^{10} は、独立して、少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含みかつ1～20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3～20個の炭素原子を有する、置換または非置換のシクロアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ6～30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基であり、

2個の R^{10} 残基は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断されかつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、飽和または不飽和の、任意に置換された環を形成し、

K は、非荷電の一座または二座配位子であり、

L は、モノアニオン性またはジアニオン性配位子、好ましくはモノアニオン性配位子であり、これは、一座または二座であってよく、

m は、0、1または2であり、ここで m が2である場合には、 K 配位子は、同一でも異なる

10

20

30

40

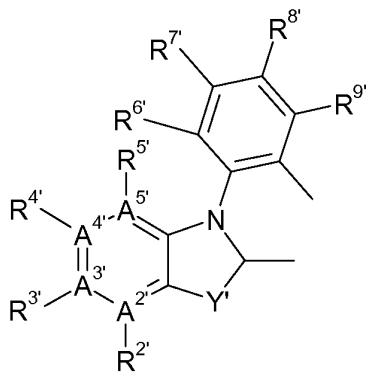
50

つっていてもよく、

oは、0、1または2であり、ここでoが2である場合には、L配位子は、同一でも異なつっていてもよく、

但し、次の一般式(A)

【化3】



(式中、Y'、A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}、A^{5'}、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}、R^{6'}、R^{7'}、R^{8'}、R^{9'}およびR^{10'}は、それぞれ以下のとおり規定される：

Y'は、N R^{1'}、O、SまたはC(R^{10'})₂であり、

A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}、A^{5'}は、それぞれ独立して、NまたはCであり、ここで、2個のA'は、窒素原子でありかつ少なくとも1個の炭素原子は、前記環内の2個の窒素原子の間に存在し、

R^{1'}は、任意に少なくとも1個の官能基を含み、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、かつ1~20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、3~20個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、6~30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基、全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基であり、

A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}および/またはA^{5'}がNであるならば、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}は、それぞれ非共有電子対であるか、またはA^{2'}、A^{3'}、A^{4'}および/またはA^{5'}がCであるならば、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}は、それぞれ独立して水素、任意に少なくとも1個の官能基を含み、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、かつ1~20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、3~20個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、6~30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール基、全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基、供与体作用または受容体作用を有する基であり、

または

R^{3'}およびR^{4'}は、A^{3'}およびA^{4'}と一緒にになって、任意に少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断され、かつ全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、任意に置換された不飽和環を形成し、

R^{6'}、R^{7'}、R^{8'}、R^{9'}は、それぞれ独立して、水素、任意に少なくとも1個の官能基を含み、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断されかつ1~20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状アルキル残基、3~20個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、3~20個の炭素原子を有するシクロヘテロアルキル残基、6~30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基、全部で5~18個の炭素原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基、供与体作用または受容体作用を有する基であり、

または

R^{6'}およびR^{7'}、R^{7'}およびR^{8'}、またはR^{8'}およびR^{9'}は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断された、全部で5~

10

20

30

40

50

18個の炭素原子および／またはヘテロ原子を有する、不飽和または芳香族の、任意に置換された環を形成し、

および／または

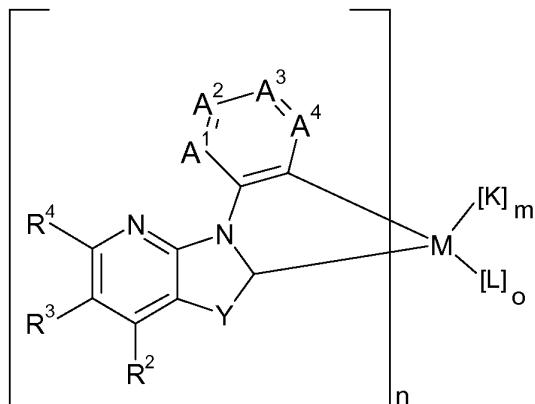
$A^{5'}$ がCであるならば、 $R^{5'}$ および $R^{6'}$ は、一緒になって、ヘテロ原子、芳香族単位、ヘテロ芳香族単位および／または官能基を含みかつ全部で1～30個の炭素原子および／またはヘテロ原子を有する、飽和または不飽和の直鎖状または分枝鎖状の橋を形成し、前記橋には、任意に、炭素原子および／またはヘテロ原子を有する、置換または非置換の5～8員環が融合されており、

$R^{10'}$ は、独立して、任意に少なくとも1個の官能基を含み、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断されかつ1～20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、6～30個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール基、全部で5～18個の炭素原子および／またはヘテロ原子を有する置換または非置換のヘテロアリール残基である)の配位子Lを除くものとする]の金属カルベン錯体を製造することによって達成される。

【0011】

好ましくは、pが1である一般式(I)の金属カルベン錯体において、これは、式(I)の好ましい金属カルベン錯体が次式：

【化4】



20

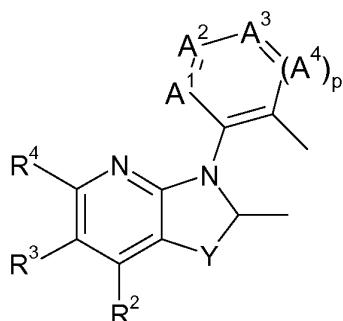
30

[式中、挙げられた基および係数は、それぞれ式(I)に関する上記および下記の規定と同じである]を有することを意味する。

【0012】

特に好ましい実施態様において、式(I)中のmおよびoは、それぞれ0であり、および一般式(I)の金属カルベン錯体における式

【化5】



40

のnカルベン配位子は、同一であり、これは、当該錯体が一般式(I)のホモレプチック金属カルベン錯体であることを意味する。これは、MがIrである場合にnが3であり、およびMがPtである場合にnが2であることを意味する。

50

【0013】

原理的に、好ましい実施態様において、一般式(Ⅰ)の金属カルベン錯体におけるnカルベン配位子は、異なっていてもよい。この場合、前記錯体は、mおよびnがそれぞれ0である場合、式(Ⅰ)の純粋なヘテロレブチックカルベン錯体である。

【0014】

さらなる好ましい実施態様において、oは、1または2でありかつlは、カルベン配位子であり、その際に適したカルベン配位子は、上記に規定されたものである。この場合、前記錯体は、同様に、式(Ⅰ)の純粋なヘテロレブチックカルベン錯体である。

【0015】

本明細書の記載内容において、アリール残基、単位または基、ヘテロアリール残基、単位または基、アルキル残基、単位または基、シクロアルキル残基、単位または基、シクロヘテロアルキル残基、単位または基、および供与体作用または受容体作用を有する基は、別記しない限り、それぞれ以下のように規定されている：

6～30個の炭素原子を有する、アリール残基または置換もしくは非置換のアリール残基($C_6 \sim C_{30}$ アリール残基)は、本発明において、如何なる環ヘテロ原子も有しない単環式、二環式もしくは三環式の芳香族化合物に由来する残基に帰因する。前記系が単環系ではない場合、第2の環に対する「アリール」の用語は、飽和形(ペルヒドロ形)または部分飽和形(例えば、ジヒドロ形もしくはテトラヒドロ形)も含み、但し、前記の特別な形は、公知でありかつ安定性である。これは、本発明における「アリール」の用語は、例えれば二環式または三環式残基も含み、ここで2個の残基または全部で3個の残基は、芳香族であり、および1個の環だけが芳香族である二環式または三環式残基であり、ならびに2個の環が芳香族である三環式残基である。アリールの例は、次のとおりである：フェニル、ナフチル、インダリル、1,2-ジヒドロナフテニル、1,4-ジヒドロナフテニル、インデニル、アントラセニル、フェナントレニルまたは1,2,3,4-テトラヒドロナフチル。 $C_6 \sim C_{10}$ アリール残基、例えればフェニルまたはナフチルが特に好ましく、 C_6 アリール残基が殊に好ましい。

【0016】

アリール残基または $C_6 \sim C_{30}$ アリール残基は、置換されていなくともよいし、1個以上のさらなる残基によって置換されていてもよい。適したさらなる残基は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{30}$ アリールおよび供与体作用または受容体作用を有する基からなる群から選択されており、その際に供与体作用または受容体作用を有する適した置換基は、上記に規定された。 $C_6 \sim C_{30}$ アリール残基は、好ましくは、置換されていないか、または1個以上の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル残基、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、CN、CF₃、Fまたはアミノ基(NR³²R³³、ここで適したR³²残基およびR³³残基は、下記に規定されている)によって置換されている。

【0017】

全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、ヘテロアリール残基または置換もしくは非置換のヘテロアリール残基は、単環式、二環式または三環式のヘテロ芳香族化合物を意味するものと解釈され、当該ヘテロ芳香族化合物の幾つかは、アリール基本構造における少なくとも1個の炭素原子がヘテロ原子によって置き換えられた、前記アリールに由来しうる。好ましいヘテロ原子は、N、OおよびSである。ヘテロアリール残基は、より好ましくは、5～13個の環原子を有する。ヘテロアリール残基の基本構造は、殊に有利に、複数の系、例えればピリジンおよび5員のヘテロ芳香族化合物、例えればチオフェン、ピロール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾールまたはフランから選択されている。前記基本構造は、任意に1または2個の6員の芳香族残基に融合されていてよい。適した融合されたヘテロ芳香族化合物は、カルバゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾフリル、ベンゾチアゾール、ベンゾキサゾール、ジベンゾフリルまたはジベンゾチオフェニルである。

【0018】

前記基本構造は、1つの、1つを上回る、または全ての置換可能な位置で置換されてい

10

20

30

40

50

てよく、その際に適した置換基は、C₆～C₃₀アリールの規定で既に詳述されたものと同じである。しかし、ヘテロアリール残基は、好ましくは置換されていない。適したヘテロアリール残基は、例えばピリジニ-2-イル、ピリジニ-3-イル、ピリジニ-4-イル、チオフェニ-2-イル、チオフェニ-3-イル、ピロリ-2-イル、ピロリ-3-イル、フラニ-2-イル、チアゾリ-2-イル、オキサゾリ-2-イルおよびイミダゾリ-2-イル、ならびに相応するベンゾ融合した残基、殊にカルバゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾフリル、ベンゾチアゾール、ベンゾキサゾール、ジベンゾフリルまたはジベンゾチオフェニルである。

【0019】

本明細書の記載内容においてアルキル残基は、任意に少なくとも1個の官能基を含み、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、かつ1～20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状アルキル残基である。C₁～C₁₀アルキル残基が好ましく、C₁～C₆アルキル残基が特に好ましい。さらに、アルキル残基は、好ましくはC₁～C₂₀アルキル、C₁～C₂₀アルコキシ、ハロゲン、有利にF、C₁～C₂₀ハロゲン化アルキル、例えばCF₃、およびさら置換されていてもよいし、置換されていなくともよいC₆～C₃₀アリールからなる群から選択された、1個以上の官能基によって置換されていてよい。適したアリール置換基および適したアルコキシおよびハロゲン置換基は、下記に詳述されている。適したアルキル基の例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシリル、ヘプチルおよびオクチル、ならびにC₁～C₂₀アルキル置換、C₁～C₂₀ハロゲン化アルキル置換、C₆～C₃₀アリール置換、C₁～C₂₀アルコキシ置換および/またはハロゲン置換された、殊にF置換された、上記アルキル基の誘導体、例えばCF₃である。これは、上記残基のn-異性体と分枝鎖状異性体、例えばイソプロピル、イソブチル、イソペンチル、s-ブチル、t-ブチル、ネオペンチル、3,3-ジメチルブチル、3-エチルヘキシリル等との双方を含む。好ましいアルキル基は、メチル、エチル、イソプロピル、t-ブチルおよびCF₃である。

【0020】

3～20個の炭素原子を有する、シクロアルキル残基または置換もしくは非置換のシクロアルキル残基は、本明細書の記載内容において、置換または非置換のC₃～C₂₀シクロアルキル残基を意味するものと解釈される。基本構造(環)内に5～20個、より有利に5～10個、最も有利に5～8個の炭素原子を有するシクロアルキル残基は、好ましいものと解釈すべきである。適した置換基は、アルキル基に対して挙げられた前記置換基である。非置換であってもよいし、アルキル基に対して上記された残基によって置換されていてよい、適したシクロアルキル基の例は、シクロペンチル、シクロヘキシリル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニルおよびシクロデシルである。前記例は、多環式環系、例えばデカリニル、ノルボルニル、ボルナニルまたはアダマンチルであってもよい。

【0021】

3～20個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、ヘテロシクロアルキル残基または置換もしくは非置換ヘテロシクロアルキル残基は、3～20個、有利に5～10個、より有利に5～8個の環原子を有するヘテロシクロアルキル残基を意味するものと解釈され、ここでヘテロシクロアルキル基本構造における少なくとも1個の炭素原子は、ヘテロ原子によって置き換えられた。好ましいヘテロ原子は、N、OおよびSである。適した置換基は、アルキル基に対して挙げられた前記置換基である。置換されていなくともよいし、アルキル基に対して上記された残基によって置換されていてよい、適したヘテロシクロアルキル基の例は、次のヘテロ環式化合物に由来する残基である：ピロリジン、チオラン、テトラヒドロフラン、1,2-オキサチオラン、オキサゾリジン、ピペリジン、チアン、オキサン、ジオキサン、1,3-ジチアン、モルホリン、ピペラジン。前記例は、多環式環系であってもよい。

【0022】

適したアルコキシ残基およびアルキルチオ残基は、それぞれ前記アルキル残基に由来する。ここで、例は、OC₁H₃、OC₂H₅、OC₃H₇、OC₄H₉およびOC₈H₁₇、ならびに

10

20

30

40

50

SCH_3 、 SC_2H_5 、 SC_3H_7 、 SC_4H_9 および SC_8H_{17} を含む。本記載内容において、 C_3H_7 、 C_4H_9 および C_8H_{17} は、n-異性体と分枝鎖状異性体の双方、例えばイソプロピル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチルおよび2-エチルヘキシルを含む。特に好ましいアルコキシ基またはアルキルチオ基は、メトキシ、エトキシ、n-オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシおよび SCH_3 である。

【0023】

本明細書の記載内容において適したハロゲン残基またはハロゲン置換基は、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素、有利にフッ素、塩素および臭素、より有利にフッ素および塩素、最も有利にフッ素である。

【0024】

本明細書の記載内容において、供与体作用または受容体作用を有する基は、次の基を意味するものと解釈される：

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルコキシ、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ アリールオキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルチオ、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ アリールチオ、 $\text{SiR}^{32}\text{R}^{33}\text{R}^{34}$ 、ハロゲン残基、ハロゲン化された $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル残基、カルボニル(-CO(R^{32}))、カルボニルチオ(-C=O(SR³²))、カルボニルオキシ(-C=O(OR³²))、オキシカルボニル(-OC=O(R³²))、チオカルボニル(-SC=O(R³²))、アミノ(-NR³²R³³)、OH、擬ハロゲン残基、アミド(-C=O(NR³²R³³))、-NR³²C=O(R³³)、ホスホネート(-P(O)(OR³²)₂)、ホスフェート(-OP(O)(OR³²)₂)、ホスフィン(-PR³²R³³)、ホスフィンオキシド(-P(O)R³²)₂)、スルフェート(-OS(O)₂OR³²)、スルホキシド(-S(O)R³²)、スルホネート(-S(O)₂OR³²)、スルホニル(-S(O)₂R³²)、スルホンアミド(-S(O)₂NR³²R³³)、NO₂、ホウ酸エステル(-OB(OR³²)₂)、イミノ(-C=NR³²R³³)、ボラン残基、スズ酸塩残基、ヒドラジン残基、ヒドrazin残基、オキシム残基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシンおよびボラジン。

【0025】

供与体作用または受容体作用を有する好ましい置換基は、次の置換基：

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルコキシ、有利に $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルコキシ、より有利にエトキシまたはメトキシ、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ アリールオキシ、有利に $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリールオキシ、より有利にフェニルオキシ、 $\text{SiR}^{32}\text{R}^{33}\text{R}^{34}$ 、ここで R^{32} 、 R^{33} および R^{34} は、有利に互いに独立して、置換もしくは非置換のアルキルまたは置換もしくは非置換のフェニル基であり、その際に適した置換基は、上記に詳述され、ハロゲン残基、有利にF、Cl、Br、より有利にFまたはCl、最も有利にF、ハロゲン化された $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル残基、有利にハロゲン化された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル残基、最も有利に弗素化された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル残基、例えばCF₃、CH₂F、CH₂ClまたはCF₅、アミノ、有利にジメチルアミノ、ジエチルアミノまたはジフェニルアミノ、OH、擬ハロゲン残基、有利にCN、SCNまたはOCN、より有利にCN、-C(O)OC₁~C₄アルキル、有利に-C(O)OME、P(O)R²、有利にP(O)Ph₂およびSO₂R₂、有利にSO₂Phからなる群から選択されている。

【0026】

供与体作用または受容体作用を有する殊に好ましい置換基は、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化C₁~C₄アルキル、有利にCF₃、CH₂F、CH₂Cl、CF₅、ハロゲン、有利にF、CN、SiR³²R³³R³⁴、ここで適しているR³²、R³³およびR³⁴は、上記に詳述され、ジフェニルアミノ、-C(O)OC₁~C₄アルキル、有利に-C(O)OME、P(O)Ph₂およびSO₂Phからなる群から選択されている。

【0027】

供与体作用または受容体作用を有する前記基は、さらなる残基および上記に詳述したものの中の基が供与体作用または受容体作用を有していてもよい可能性を排除することを意図するものではない。例えば、前記ヘテロアリール残基は、同様に供与体作用または受容体作用を有する基であり、およびC₁~C₂₀アルキル残基は、供与体作用を有する基であ

10

20

30

40

50

る。

【0028】

供与体作用または受容体作用を有する前記基において挙げられた R^{32} 、 R^{33} および R^{34} 残基は、既に上記された規定を有し、このことは、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} がそれぞれ独立していることを意味する：

水素、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルまたは置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{30}$ アリールまたは 5 ~ 30 個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、その際に適した、好ましいアルキル残基およびアリール残基は、上記に規定された。より好ましくは、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} 残基は、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、例えばメチル、エチル、イソプロピルもしくは t -ブチル、またはフェニルもしくはピリジルである。

10

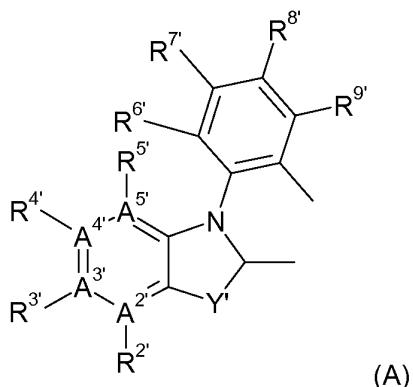
【0029】

一般式 (I) 中の K は、非荷電の一座または二座配位子であり、および一般式 (I) 中の L は、モノアニオン性またはジアニオン性配位子、好ましくはモノアニオン性配位子であり、これは、一座または二座であってよい。

【0030】

次の一般式 (A) を有する配位子 L は、本出願によれば、除外される：

【化6】



20

【0031】

30

上記式中、 Y' 、 $A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 、 $A^{5'}$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ および $R^{10'}$ は、それぞれ以下のとおり規定される：

Y' は、 $N R^{1'}$ 、 O 、 S または $C (R^{10'})_2$ であり、

$A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ 、 $A^{5'}$ は、それぞれ独立して、 N または C であり、ここで 2 個の A' は、窒素原子であり、および少なくとも 1 個の炭素原子は、環における 2 個の窒素原子の間に存在し、

$R^{1'}$ は、任意に少なくとも 1 個の官能基を含み、任意に少なくとも 1 個のヘテロ原子によって中断され、かつ 1 ~ 20 個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状アルキル残基、3 ~ 20 個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、6 ~ 30 個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール基、全部で 5 ~ 18 個の炭素原子および / またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基であり、

40

$A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ および / または $A^{5'}$ が N であるならば、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ は、それぞれ非共有電子対であるか、または $A^{2'}$ 、 $A^{3'}$ 、 $A^{4'}$ および / または $A^{5'}$ が C であるならば、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ は、それぞれ独立して、水素、任意に少なくとも 1 個の官能基を含み、任意に少なくとも 1 個のヘテロ原子によって中断され、かつ 1 ~ 20 個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、3 ~ 20 個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、6 ~ 30 個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール基残基、全部で 5 ~ 18 個の炭素原子および / またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基、供与体作用または受容体作用を有する基であり、

または

50

$R^{3'}$ および $R^{4'}$ は、 $A^{3'}$ および $A^{4'}$ と一緒にになって、任意に少なくとも 1 個のさらなるヘテロ原子によって中断されかつ全部で 5 ~ 18 個の炭素原子および / またはヘテロ原子を有する、任意に置換された不飽和環を形成し、

$R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ は、それぞれ独立して、水素、任意に少なくとも 1 個の官能基を含み、任意に少なくとも 1 個のヘテロ原子によって中断され、かつ 1 ~ 20 個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、3 ~ 20 個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、3 ~ 20 個の炭素原子を有するシクロヘテロアルキル残基、6 ~ 30 個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール基残基、全部で 5 ~ 18 個の炭素原子および / またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基、供与体作用または受容体作用を有する基であり、

10

または

$R^{6'}$ および $R^{7'}$ 、 $R^{7'}$ および $R^{8'}$ 、または $R^{8'}$ および $R^{9'}$ は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも 1 個のヘテロ原子によって中断されかつ全部で 5 ~ 18 個の炭素原子および / またはヘテロ原子を有する、飽和、不飽和または芳香族、任意に置換された環を形成し、

および / または

$A^{5'}$ が C であるならば、 $R^{5'}$ および $R^{6'}$ は、一緒にになって、任意にヘテロ原子、芳香族単位、ヘテロ芳香族単位および / または官能基を含みかつ全部で 1 ~ 30 個の炭素原子および / またはヘテロ原子を有する、飽和または不飽和の、直鎖状または分枝鎖状の橋であり、前記橋には、任意に炭素原子および / またはヘテロ原子を含む、置換または非置換の、5 ~ 8 員環が融合されており、

20

$R^{10'}$ は、独立して、少なくとも 1 個の官能基を含み、任意に少なくとも 1 個のヘテロ原子によって中断され、かつ 1 ~ 20 個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、3 ~ 20 個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、6 ~ 30 個の炭素電子を有する、置換または非置換のアリール基残基、全部で 5 ~ 18 個の炭素原子および / またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基である。

【0032】

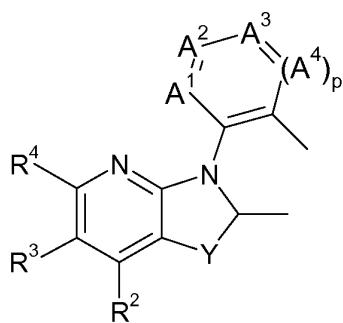
二座配位子は、2 個の部位で遷移金属原子 M に配位された配位子を意味するものと解釈される。一座配位子は、1 個の配位部位で遷移金属原子 M に配位された配位子を意味するものと解釈される。

30

【0033】

本発明によれば、式(I)の金属カルベン錯体における、n 個のカルベン配位子

【化7】



40

は、二座配位子である。

【0034】

適した非荷電の一 座または二座配位子 K は、有利に、ホスフィン、モノホスフィンおよびビスホスフィンの双方、ホスホネート、モノホスホネートおよびビスホスホネートの双方、およびこれらの誘導体、ヒ酸塩、モノヒ酸塩およびビスヒ酸塩の双方、およびこれらの誘導体、ホスフィット、モノホスフィットおよびビスホスフィットの双方、CO、ピリジン、モノピリジンおよびビスピリジンの双方、ニトリル、ジニトリル、アリル、ジイミ

50

ン、M₁と錯体を形成する、非共役ジエンおよび共役ジエンからなる群から選択されている。特に好ましい非荷電の一一座または二座配位子Kは、ホスフィン、モノホスフィンおよびビスホスフィンの双方、有利にトリアルキルホスフィン、トリアリールホスフィンまたはアルキルアリールホスフィン、より有利にPAr₃、ここで、Arは、置換または非置換のアリール残基であり、かつPAr₃における3個のアリール残基は、同一でも異なつてもよく、より有利にPPPh₃、PET₃、PnBu₃、PET₂Ph、PM₂Ph、PnBu₂Ph、ホスホネートおよびその誘導体、ヒ酸塩およびその誘導体、ホスフィト、CO、ピリジン、モノピリジンおよびビスピリジンの双方、ここでピリジンは、アルキル基またはアリール基によって置換されていてよく、ニトリルおよびM¹と錯体を形成するジエン、有利に⁴-ジフェニル-1,3-ブタジエン、⁴-1,3-ペントジエン、⁴-1-フェニル-1,3-ペントジエン、⁴-1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン、⁴-2,4-ヘキサジエン、⁴-3-メチル-1,3-ペントジエン、⁴-1,4-ジトリル-1,3-ブタジエン、⁴-1,4-ビス(トリメチルシリル)-1,3-ブタジエンおよび²-シクロオクタジエンまたは⁴-シクロオクタジエン(それぞれ1,3-およびそれ1,5-)、より有利に1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1-フェニル-1,3-ペントジエン、2,4-ヘキサジエン、ブタジエン、²-シクロオクテン、⁴-1,3-シクロオクタジエンおよび⁴-1,5-シクロオクタジエンからなる群から選択されている。殊に好ましい非荷電の一一座配位子は、PPPh₃、P(OPh)₃、AsPh₃、CO、ピリジン、ニトリルおよびこれらの誘導体からなる群から選択されている。適した非荷電の一一座または二座配位子は、有利に1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1-フェニル-1,3-ペントジエン、2,4-ヘキサジエン、⁴-シクロオクタジエンおよび²-シクロオクタジエン(それぞれ1,3およびそれ1,5)である。
10
20

【0035】

一座または二座であってよい、適したモノアニオン性配位子またはジアニオン性配位子L、有利にモノアニオン性配位子Lは、前記一般式(A)の配位子を除いて、典型的に一座または二座のモノアニオン性配位子またはジアニオン性配位子として使用される配位子である。

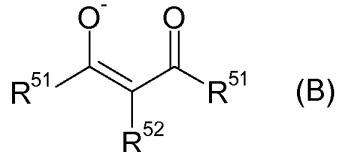
【0036】

適したモノアニオン性一座配位子は、例えばハロゲン化物、殊にCl⁻およびBr⁻、擬ハロゲン化物、殊にCN⁻、シクロペントタジエニル(Cp⁻)、水素化物、結合を介して遷移金属Mに結合したアルキル残基、例えばCH₃、結合を介して遷移金属Mに結合したアルキルアリール残基、例えばベンジルである。
30

【0037】

適したモノアニオン性二座配位子は、例えば式(B)

【化8】



〔式中、

R⁵¹は、そのつど独立して、1~6個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、有利にメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、CF₃、6~20個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基、有利に非置換のフェニルまたは2,6-ジアルキルフェニル、全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基であり、

R⁵²は、水素、1~6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、6~20個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基、有利に水素である〕の配位
40
50

子であり、

ここで、式（B）の配位子は、例えばアセチルアセトナトまたはヘキサフルオロアセチルアセトナト、ピコリナト、シップ塩基に由来するサリチラト8-ヒドロキシキノラト配位子、アミノ酸に由来する配位子、下記に規定された一般式（III）のヘテロ環式非カルベン配位子、例えばアリールピリジン、例えばフェニルピリジン、およびWO 02/15645中に規定されたさらなる二座モノアニオン性配位子、下記に規定された一般式（II）のカルベン配位子、ならびにWO 2006056418中および欧州特許第1658343号明細書中に規定されたようなカルベン配位子、およびアリールアゾール、例えば2-アリールイミダゾールである。

【 0 0 3 8 】

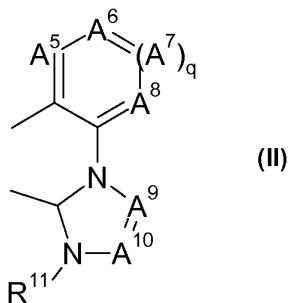
10

適したジアニオン性二座配位子は、例えばジアルコキシド、ジカーボネット、ジカルボキシレート、ジアミド、ジイミド、ジチオレート、ビスシクロペンタジエニル、ビスホスホネート、ビススルホネートおよび3-フェニルピラゾールである。

(0 0 3 9)

好ましい実施態様において、本発明は、本発明による金属カルベン錯体に関し、ここで一般式(I)中のLは、一般式(II)

【化 9】



20

(式中、

A^9 は、 C_R^{12} または N であり、

A^{10} は、 $C R^{13}$ または N であり、

30

R¹¹は、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ1～20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3～20個の炭素原子を有する、置換または非置換のシクロアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3～20個の炭素原子を有する、置換または非置換のヘテロシクロアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ6～30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基であり、

40

R¹²、R¹³は、それぞれ独立して、水素、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ1～20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3～20個の炭素原子を有する、置換または非置換のシクロアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3～20個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロシクロアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ6～30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基、任意に少なくとも1個のヘテロ

50

原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基、供与体作用または受容体作用を有する基であり、

A^5 は、 $C R^{14}$ またはNであり、

A^6 は、 $C R^{15}$ またはNであり、

A^7 は、 $C R^{16}$ またはNであり、

A^8 は、 $C R^{17}$ またはNであり、

R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は、それぞれ独立して、水素、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ1～20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3～20個の炭素原子を有する、置換または非置換のシクロアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3～20個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ6～30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基、供与体作用または受容体作用を有する基であるか、

または、

R^{14} および R^{15} 、 R^{15} および R^{16} 、または R^{16} および R^{17} は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、かつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、不飽和または芳香族の、任意に置換された環を形成し、

および/または

R^{12} および R^{13} は、これらが結合される A^9 および A^{10} と一緒にになって、任意に正確に1個のヘテロ原子または2個の隣接したヘテロ原子によって中断され、かつ全部で5～18個の炭素原子を有する、不飽和または芳香族の、任意に置換された環を形成し、

および/または

A^9 が $C R^{12}$ であるならば、 R^{12} および R^{17} は、一緒にになって任意にヘテロ原子、芳香族単位、ヘテロ芳香族単位および/または官能基を含みかつ全部で1～30個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、飽和または不飽和の直鎖状または分枝鎖状の橋を形成し、前記橋には、任意に、炭素原子および/またはヘテロ原子を含む、置換または非置換の、5～8員環が融合されており、

q は、0または1である]のカルベン配位子であり、

ここで、式(I)中の○が2である場合には、式(II)のカルベン配位子Lは、同一でも異なっていてもよい。

【0040】

式(I)の本発明による金属カルベン錯体が2個の配位子Lを有する場合には、配位子Lは、それぞれ式(II)の同一の配位子Lであってもよいし、式(II)の異なる配位子Lであってもよい。配位子Lの一方が式(II)の配位子であり、第2の配位子が任意の配位子Lであることも可能である。好ましい実施態様において、式(I)の本発明による金属カルベン錯体が2個の配位子Lを有する場合には、配位子Lは、それぞれ式(II)の同一の配位子である。

【0041】

好ましい実施態様において、本発明は、もっぱらカルベン配位子を有する、一般式(I)の金属カルベン錯体に関する。

【0042】

1つの実施態様において、一般式(I)の金属カルベン錯体におけるmおよび○は、それぞれ0である。この場合、nは、有利に3(MがIr(III)である場合)または2

10

20

30

40

50

(MがPt(II)である場合)である。nアザベンズイミダゾールカルベン配位子は、それぞれ、一般式(I)の金属カルベン錯体において同一でも異なっていてもよい。前記のnアザベンズイミダゾールカルベン配位子は、有利に同一であり、これは、好ましい実施態様において、本願が一般式(I)のホモレプチック金属カルベン錯体に関するこ¹⁰とを意味する。

【0043】

さらなる実施態様において、mは、0であり、nは、1または2であり、およびoは、1または2であり、ここで単数または複数のo配位子は、一般式(II)の単数または複数の配位子である。nまたはoが2であるならば、特別なnアザベンズイミダゾールカルベン配位子またはo配位子Lは、同一でも異なっていてもよい。この場合、前記錯体は、もっぱらカルベン配位子を有するヘテロレプチック金属カルベン錯体である。

【0044】

もっぱらカルベン配位子を有する一般式(I)の金属カルベン錯体は、一般に電磁スペクトルの濃青色領域における光放出が顕著である。

【0045】

それゆえに、一般式(I)の本発明による金属カルベン錯体は、好ましい実施態様において、次のCIE値が顕著である:CIE:y:一般に0.40未満、有利に0.08~0.30、最も有利に0.15~0.25、x:一般に0.25未満、有利に0.10~0.20、より有利に0.14~0.20。

【0046】

それゆえに、もっぱらカルベン配位子を有する一般式(I)の金属カルベン錯体は、特に有利にOLEDにおけるエミッター材料として適している。

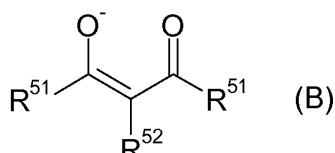
【0047】

より有利に、もっぱらカルベン配位子を有する一般式(I)の金属カルベン錯体は、Irである。

【0048】

さらなる好ましい実施態様において、本発明は、本発明による金属カルベン錯体に関し、ここで、一般式(I)において、Lは、式(B)

【化10】



[式中、

R⁵¹は、そのつど独立して、1~6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、有利にメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、CF₃、6~20個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基、有利に非置換フェニルまたは2,6-ジアルキルフェニル、全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する置換または非置換のヘテロアリール残基であり。

R⁵²は、水素、1~6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、6~20個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基、有利に水素であり、ここで、式(B)の配位子は、例えばアセチルアセトナトまたはヘキサフルオロアセチルアセトナトである]の配位子、

ピコリナト、サリチラト 8-ヒドロキシキノラトおよび一般式(III)

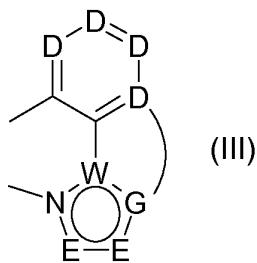
10

20

30

40

【化11】



10

のヘテロ環式非カルベン配位子からなる群から選択されており

上記式中、一般式（I I I）の配位子における符号は、それぞれ次のように規定される：

Dは、それぞれ独立して、C R¹⁸またはN、有利にC R¹⁸であり、

Wは、C、N、有利にCであり、

Eは、それぞれ独立して、C R¹⁹、N、N R²⁰、有利にC R¹⁹またはNであり、

Gは、C R²¹、N、N R²²、S、O、有利にN R²¹であり、

R¹⁸、R¹⁹、R²¹は、それぞれ独立して、水素、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ1~20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3~20個の炭素原子を有する、置換または非置換のシクロアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3~20個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロシクロアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ6~30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基、供与体作用または受容体作用を有する基であるか、

またはそのつど2個のR¹⁸、R¹⁹、R²¹残基は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断されかつ全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、飽和、不飽和または芳香族の、任意に置換された環を形成し、

R²⁰、R²²は、それぞれ独立して、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ1~20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3~20個の炭素原子を有する、置換または非置換のシクロアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ3~20個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロシクロアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ6~30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基、供与体作用または受容体作用を有する基、有利にo, o'-ジアルキル化アリール残基であり、ここで、湾曲した実線は、D基の1つとG基との間の任意の橋であり、ここでこの橋は、以下のように規定されてよい：

アルキレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、アルキニレン、アルケニレン、N R²³、O、S、S i R²⁴ R²⁵、C R⁵⁰=Nおよび(C R²⁶ R²⁷)_d、ここで1個以上の非隣接(C R²⁶ R²⁷)基は、N R²³、O、S、S i R²⁴ R²⁵によって置き換えられていてよく、

dは、2~10であり、

20

30

40

50

および

R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{50} は、それぞれH、アルキル、アリール、ヘテロアリール、アルケニル、アルキニルであり、

ここで、式(I)中のoが2である場合には、配位子Lは、同一でも異なっていてもよい。

【0049】

そのつど2個の R^{18} 、 R^{19} および R^{21} 残基が、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断されかつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、飽和、不飽和または芳香族の、任意に置換された環を形成する本発明による実施態様に対して、例えば2個の R^{18} 残基、2個の R^{19} 残基または1個の R^{19} 残基および1個の R^{21} 残基は、相応する環を形成する。10

【0050】

式(I)の本発明による金属カルベン錯体が2個の配位子L($M = I_r$ の場合)を有する場合、配位子Lは、それぞれ式(III)の配位子と同一であってもよいし、式(II)の配位子と異なっていてもよい。配位子Lの一方は、式(III)の配位子であり、第2の配位子は、任意の配位子Lであることも可能である。さらなる好ましい実施態様において、式(I)の本発明による金属カルベン錯体が2個の配位子Lを有する場合には、配位子Lは、それぞれ式(II)の配位子と同一である。

【0051】

さらなる実施態様において、mは、0であり、nは、1または2であり、およびoは、1または2であり、ここで単数または複数のo配位子Lは、一般式(III)の単数または複数の配位子である。nまたはoが2であるならば、特別なnアザベンズイミダゾールカルベン配位子またはo配位子Lは、同一でも異なっていてもよい。この場合、前記錯体は、ヘテロレプチック金属カルベン錯体であり、これは、nアザベンズイミダゾールカルベン配位子と同様に、一般式(II)のo配位子を有する。一般式(I)の前記金属カルベン錯体は、OLEDの発光層におけるエミッター材料として殊に適している。20

【0052】

より有利に、式(I)のヘテロレプチック金属カルベン錯体におけるMは、Ptであり、ここで $M = Pt$ の場合には、有利にmは、0であり、nは、1であり、かつoは、1である。30

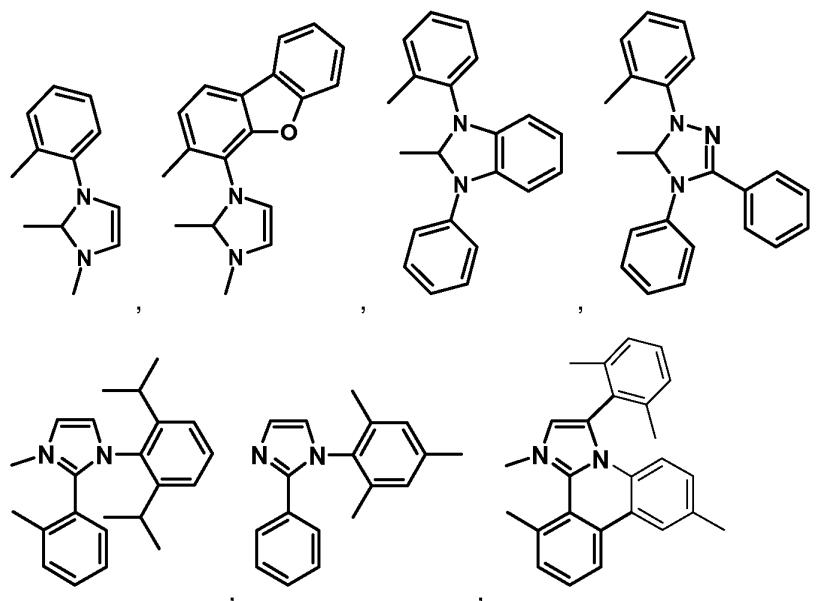
【0053】

したがって、Lは、有利に一般式(II)のカルベン配位子、式(B)の配位子、より有利にアセチルアセトナトまたはヘキサフルオロアセチルアセトナト、ピコリナト、サリチラト8-ヒドロキシキノラトおよび一般式(III)のヘテロ環式非カルベン配位子からなる群から選択されている。

【0054】

本発明により特に好ましい配位子Lは、以下に示されている：

【化12】

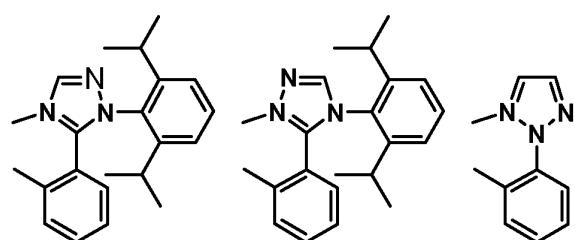


10

【0055】

さらに、好ましい配位子Lは、次のとおりである：

【化13】



20

【0056】

30

前記の場合にモノアニオン性配位子Lの数oは、0、1、2である。oが1を上回る場合、L配位子は、同一でも異なっていてもよく、かつ有利には、同一である。

【0057】

非荷電の配位子Kの数mは、Ir(III)の配位数6またはPt(II)の配位数4が既にカルベン配位子および配位子Lを利用して達成されたかどうかに依存する。Ir(III)が使用される場合に、nが3でありかつ3個のモノアニオン性二座カルベン配位子が使用される際に、前記の場合におけるmは、0である。Pt(II)が使用される場合に、nが2でありかつ2個のモノアニオン性二座カルベン配位子が使用される際に、この場合におけるmは、同様に0である。

【0058】

40

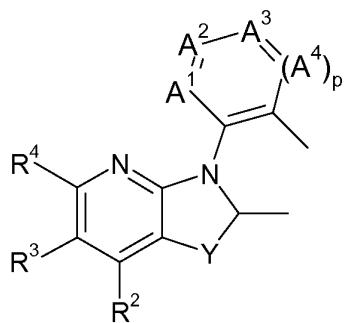
好ましい実施態様において、一般式(I)におけるM、n、Y、R²、R³、R⁴、A¹、A²、A³、A⁴、p、K、L、nおよびoは、それぞれ以下のように規定される：

本発明によれば、Mは、IrまたはPt、有利にIrである。Irは、本発明による錯体において、有利に+3の酸化状態(Ir(III))で存在する。Ptは、本発明による錯体において、+2の酸化状態(Pt(II))で存在する。

【0059】

nは、一般に1、2または3である。Mが、Ir(III)であるならば、nは、有利に3であり、ここで全てのnカルベン配位子

【化14】



10

は、より有利に同一であり（ホモレプチックカルベン錯体）、この場合のmおよびoは、有利にそれぞれ0である。

【0060】

MがP t (II)であるならば、nは、有利に1である。この場合、式(I)中のoは、有利に同様に1であり、かつm=0である。適した配位子Lは、上記に規定されたが、ここで、この場合のLは、より有利に式(B)の配位子である。

【0061】

本発明によれば、Yは、NR¹、O、SまたはC(R¹⁰)₂、有利にNR¹である。

【0062】

20

YがNR¹である、好ましい場合に、好ましい実施態様におけるR¹は、1~6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、5~20個の炭素原子を有する置換または非置換のシクロアルキル残基、6~30個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基、全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する置換または非置換のヘテロアリール残基である。

【0063】

R¹は、より有利に1~6個の炭素原子を有する直鎖状または非分枝鎖状のアルキル残基、置換または非置換のフェニル残基、全部で5または6個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する置換または非置換のヘテロアリール残基である。

【0064】

30

R¹は、最も有利にフェニル、トリル、メシチル、チオフェニル、フラニル、ピリジル、メチル、イソプロピルおよびネオペンチルから選択されている。

【0065】

それゆえに、本発明は、殊に、式(I)の本発明による金属カルベン錯体に関し、式中、Yは、NR¹であり、ここでR¹は、フェニル、トリル、メシル、チオフェニル、フラニル、ピリジル、メチル、イソプロピルおよびネオペンチルからなる群から選択されている。

【0066】

好ましい実施態様において、R²、R³、R⁴は、それぞれ独立して、水素、1~20個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、5~20個の炭素を有する置換または非置換のシクロアルキル残基、6~30個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基、全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する置換または非置換のヘテロアリール残基または供与体作用または受容体作用を有する基である。

40

【0067】

好ましい実施態様において、R²、R³、R⁴は、それぞれ独立して、水素、1~6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、6~30個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基、全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する置換または非置換のヘテロアリール残基、またはハロゲン残基、有利にF、C₁、より有利にF、CF₃、CNおよびSiMe₃から選択された、供与体作用または受容体作用を有する基であるか、

50

または

R^3 および R^4 は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断されている、任意に置換された不飽和環を形成してよく、全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有し、かつ任意に、少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断されかつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、少なくとも1個のさらなる任意に置換された不飽和環に融合されていてよい。

【0068】

本発明によれば、不飽和環は、モノ不飽和、ジ不飽和またはポリ不飽和の、有利にモノ不飽和の環である。

10

【0069】

R^2 は、より有利に水素である。

【0070】

R^3 は、より有利に水素であるか、または1～20個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基または全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、任意に置換された、飽和、不飽和または芳香族の環、より有利に分枝鎖状アルキル残基またはo, o'-ジアルキル化フェニル環である。

【0071】

R^4 は、より有利に水素または1～20個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルキル残基、または全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、任意に置換された、飽和、不飽和または芳香族の環、より有利に分枝鎖状アルキル残基またはo, o'-ジアルキル化フェニル環である。

20

【0072】

さらなる実施態様において、 R^3 および R^4 は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、全部で5～18個の炭素原子を有する、任意に置換された不飽和環を形成する。

【0073】

好ましい実施態様におけるpは、1である。

【0074】

1つの実施態様において、 A^1 基は、 CR^6 またはN、有利に CR^6 であり、 A^2 基は、 CR^7 またはN、有利に CR^7 であり、 A^3 基は、 CR^8 またはN、有利に CR^8 であり、および A^4 基は、 CR^9 またはN、有利に CR^9 である。さらなる実施態様において、 A^1 、 A^2 、 A^3 または A^4 基の0、1または2個がNであり、より有利に0または1個の基がNであり、最も有利に0個の基がNである。

30

【0075】

さらなる好ましい実施態様において、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立して、水素、または1～20個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、 C_6 ～Cアリール残基、有利にフェニル残基またはo, o'-ジアルキル化フェニル残基または供与体作用または受容体作用を有する基、有利にハロゲン残基、有利にF、Cl、より有利にF、 CF_3 、CNおよびSiMe₃から選択された、供与体作用または受容体作用を有する基、より有利に水素である。

40

【0076】

さらなる好ましい実施態様において、 R^6 および R^7 または R^7 および R^8 または R^8 および R^9 は、フェニル環と一緒にになって、すなわち R^6 および R^7 または R^7 および R^8 または R^8 および R^9 は、これらの残基が結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断されている、不飽和または芳香族の、任意に置換された環を形成し、全部で5、6または7個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有し、かつ任意に少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断されかつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、少なくとも1個のさらなる任意に置換された不飽和環に融合されていてよい。2個の特別な残基は、より有利にフェニル環と一緒にになって、次のヘテロ環式化合物を形成する：ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、フルオレ

50

ン、アクリダン、キサンテン、チオキサンテン、フェナジンまたはフェノキサジン。

【0077】

R^{10} は、存在するならば、本発明によれば、有利に独立して、1～20個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、6～30個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基、全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する置換または非置換のヘテロアリール残基、より有利に直鎖状アルキル残基または置換もしくは非置換のフェニル残基であるか、

または

2個の R^{10} 残基は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断されかつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、飽和または不飽和の、任意に置換された環を形成する。 10

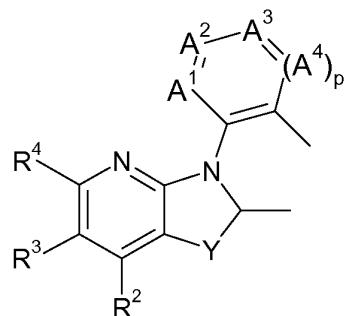
【0078】

特に好ましい実施態様において、本発明は、本発明による金属カルベン錯体に関し、ここで、M、n、Y、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、p、L、mおよびoは、それぞれ以下のとおり規定される：

Mは、Irであり、

nは、1、2または3、有利に3であり、その際に単数または複数の配位子

【化15】



は、そのつど二座配位子であり、およびn個の全ての配位子は、より有利には同一であり、

Yは、NR¹であり、

R^1 は、1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、5～20個の炭素原子を有する置換または非置換のシクロアルキル残基、6～30個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基、全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する置換または非置換ヘテロアリール残基であり、

R^2 、 R^3 、 R^4 は、独立して、水素、1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、6～30個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基、全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する置換または非置換のヘテロアリール残基、ハロゲン残基、有利にF、Cl、より有利にF、CF₃、CNおよびSiMe₃から選択された、供与体作用または受容体作用を有する基であるか、

または

R^2 および R^3 または R^3 および R^4 は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断され、全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有し、かつ任意に少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断されかつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、少なくとも1個のさらなる任意に置換された、飽和または不飽和または芳香族の環に任意に融合されていてよい、任意に置換された、飽和または不飽和または芳香族の環を形成し、

pは、1であり、

A^1 は、CR⁶であり、

A^2 は、CR⁷であり、

20

30

40

50

A^3 は、 $C R^8$ であり、

A^4 は、 $C R^9$ である。

【0079】

R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立して、水素、少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ1~20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ6~30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、任意に少なくとも1個の官能基を含み、かつ全部で5~18個の炭素原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基、ハロゲン残基、有利にF、C1、より有利にF、C10
 F_3 、CNおよびSiMe₃から選択された、供与体作用または受容体作用を有する基であるか、

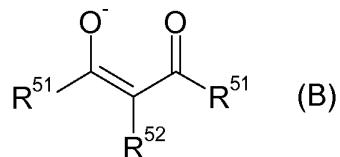
または

R^6 および R^7 または R^7 および R^8 または R^8 および R^9 は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有し、かつ任意に少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断されかつ全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、少なくとも1個のさらなる任意に置換された、飽和または不飽和または芳香族の環に任意に融合されていてよい、任意に置換された、飽和または不飽和または芳香族の環を形成し、

Lは、有利に請求項2記載の一般式(I I)のカルベン配位子、

式(B)

【化16】



〔式中、

30

R^{51} は、そのつど独立して、1~6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、有利にメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、CF₃、6~20個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基、有利に非置換のフェニルまたは2,6-ジアルキルフェニル、全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する置換または非置換のヘテロアリール残基であり、

R^{52} は、水素、1~6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、6~20個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基、有利に水素であり、ここで、式(B)の配位子は、例えばアセチルアセトナトまたはヘキサフルオロアセチルアセトナトである]の配位子、

ピコリネート、サリチラト、8-ヒドロキシキノレートおよび一般式(I I I)のヘテロ環式非カルベン配位子からなる群から選択されたモノアニオン性二座配位子であり、、

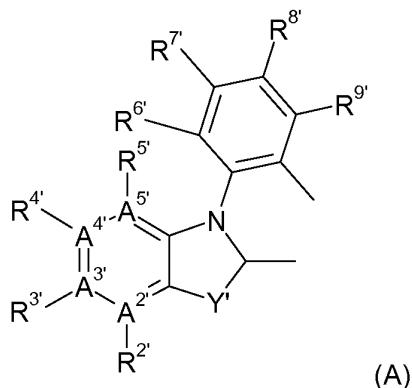
mは、0であり、

oは、0、1または2、有利に0であり、

次の一般式(A)：

40

【化17】



[式中、Y'、A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}、A^{5'}、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}、R^{6'}、R^{7'}、R^{8'}、R^{9'}およびR^{10'}は、それぞれ以下のとおり規定される：

Y'は、N R^{1'}、O、SまたはC(R^{10'})₂であり、

A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}、A^{5'}は、それぞれ独立して、NまたはCであり、ここで、2個のA'は、窒素原子でありかつ少なくとも1個の炭素原子は、前記環内の2個の窒素原子の間に存在し、

R^{1'}は、任意に少なくとも1個の官能基を含み、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、かつ1~20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、3~20個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、6~30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基、全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール残基であり、

A^{2'}、A^{3'}、A^{4'}および/またはA^{5'}がNであるならば、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}は、それぞれ非共有電子対であるか、またはA^{2'}、A^{3'}、A^{4'}および/またはA^{5'}がCであるならば、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}は、それぞれ独立して水素、任意に少なくとも1個の官能基を含み、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、かつ1~20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、3~20個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、6~30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール基、全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール基、供与体作用または受容体作用を有する基であり、

または

R^{3'}およびR^{4'}は、A^{3'}およびA^{4'}と一緒にになって、任意に少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断され、かつ全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、任意に置換された不飽和環を形成し、

R^{6'}、R^{7'}、R^{8'}、R^{9'}は、それぞれ独立して、水素、任意に少なくとも1個の官能基を含み、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断されかつ1~20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状アルキル残基、3~20個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、3~20個の炭素原子を有するシクロヘテロアルキル残基、6~30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール基、全部で5~18個の炭素原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール基、供与体作用または受容体作用を有する基であり、

または

R^{6'}およびR^{7'}、R^{7'}およびR^{8'}、またはR^{8'}およびR^{9'}は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断され、かつ全部で5~18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、飽和、不飽和または芳香族の、任意に置換された環を形成し、

および/または

A^{5'}がCであるならば、R^{5'}およびR^{6'}は、一緒にになって、ヘテロ原子、芳香族単位、ヘテロ芳香族単位および/または官能基を含みかつ全部で1~30個の炭素原子および/ま

10

20

30

40

50

たはヘテロ原子を有する、飽和または不飽和の直鎖状または分枝鎖状の橋を形成し、前記橋には、任意に、炭素原子および／またはヘテロ原子を有する、置換または非置換の5～8員環が融合されており、

R¹⁰は、独立して、任意に少なくとも1個の官能基を含み、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断されかつ1～20個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、3～20個の炭素原子を有するシクロアルキル残基、6～30個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール基、全部で5～18個の炭素原子および／またはヘテロ原子を有する置換または非置換のヘテロアリール基である]の配位子Lを除く。

【0080】

一般式(I I)のカルベン配位子および一般式(I I I)のヘテロ環式非カルベン配位子は、上記に規定された。 10

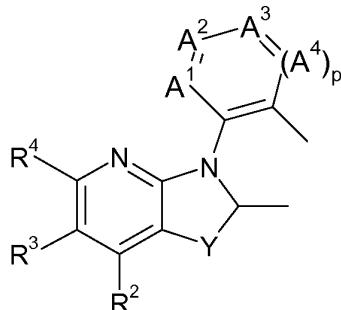
【0081】

本発明は、より有利に、本発明による金属カルベン錯体に関し、ここで、M、n、Y、R²、R³、R⁴、A¹、A²、A³⁷、A⁴⁸、p、L、mおよびoは、それぞれ以下に規定される：

Mは、I^rであり、

nは、3であり、その際に単数または複数の配位子

【化18】



は、それぞれ二座配位子であり、およびn個の全ての配位子は、より有利には同一であり、

Yは、N R¹であり、

R¹は、1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、5～20個の炭素原子を有する置換または非置換のシクロアルキル残基、6～30個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基、全部で5～18個の炭素原子および／またはヘテロ原子を有する置換または非置換ヘテロアリール残基であり、

R²、R³、R⁴は、独立して、水素、1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、6～30個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基、殊にo，o'-ジアルキル化フェニル残基または非置換のフェニル残基、全部で5～18個の炭素原子および／またはヘテロ原子を有する置換または非置換のヘテロアリール残基、ハロゲン残基、有利にF、C₁、より有利にF、C₂F₃、CNおよびSiMe₃から選択された、供与体作用または受容体作用を有する基であるか、

または

R²およびR³またはR³およびR⁴は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断され、全部で5～7個の炭素原子および／またはヘテロ原子を有し、かつ任意に少なくとも1個のさらなるヘテロ原子によって中断されかつ全部で5～7個の炭素原子および／またはヘテロ原子を有する、少なくとも1個のさらなる任意に置換された、飽和または不飽和または芳香族の環に任意に融合されていてよい、任意に置換された、飽和または不飽和または芳香族の環を形成し、

pは、1であり、

A¹は、CR⁶であり、

10

20

30

40

50

A^2 は、 $C R^7$ であり、

A^3 は、 $C R^8$ であり、

A^4 は、 $C R^9$ であり、

R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立して、水素、1～20個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、6～30個の炭素原子を有するアリール残基、ハロゲン残基、有利にF、C1、より有利にF、 $C F_3$ 、CNおよびSiMe₃から選択された、供与体作用または受容体作用を有する基であるか、

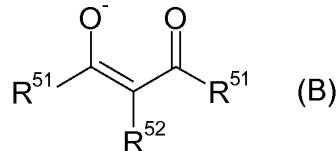
または

R^6 および R^7 または R^7 および R^8 または R^8 および R^9 は、これらが結合される炭素原子と一緒にになって、任意に1個の窒素原子または酸素原子によって中断され、全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有し、かつ任意に1個の窒素原子または酸素原子によって中断されかつ全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する、少なくとも1個のさらなる任意に置換された芳香環に任意に融合されていてよい、任意に置換された芳香環を形成し、

Lは、一般式(I I)のカルベン配位子、

式(B)

【化19】



〔式中、

R^{51} は、そのつど独立して、1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、有利にメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、 $C F_3$ 、6～20個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基、有利に非置換のフェニルまたは2,6-ジアルキルフェニル、全部で5～18個の炭素原子および/またはヘテロ原子を有する置換または非置換のヘテロアリール残基であり、

R^{52} は、水素、1～6個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、6～20個の炭素原子を有する置換または非置換のアリール残基、有利に水素であり、ここで、式(B)の配位子は、例えばアセチルアセトネートまたはヘキサフルオロアセチルアセトネートである]の配位子、

ピコリネート、サリチラト、8-ヒドロキシキノレートおよび一般式(I I I)のヘテロ環式非カルベン配位子からなる群から選択されたモノアニオン性二座配位子であり、

mは、0であり、

oは、0、1または2である。

【0082】

さらに、上記の好ましい、特に好ましい実施態様がそれぞれ適用される。

【0083】

一般式(I)の殊に好ましい、本発明による金属カルベン錯体は、以下に示される。

【0084】

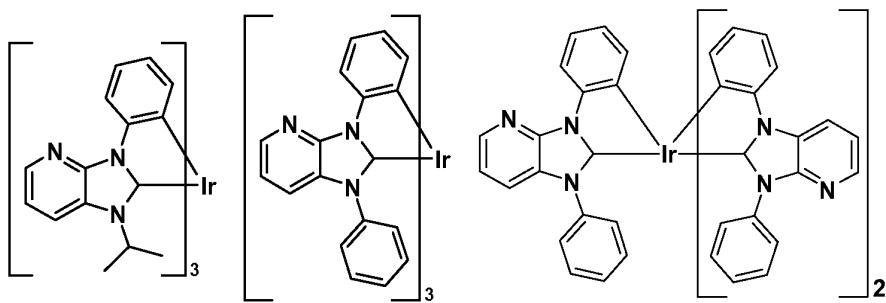
10

20

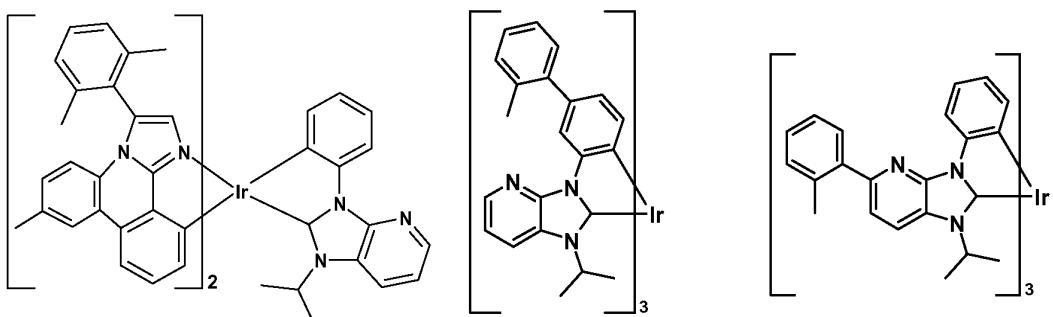
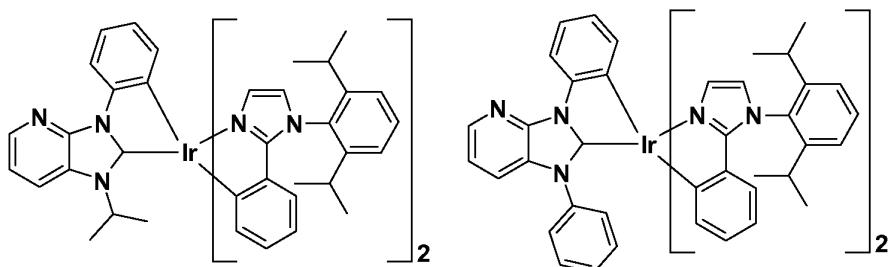
30

40

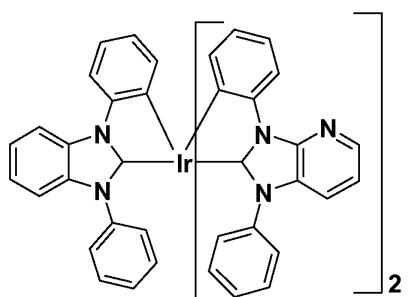
【化 2 0】



10



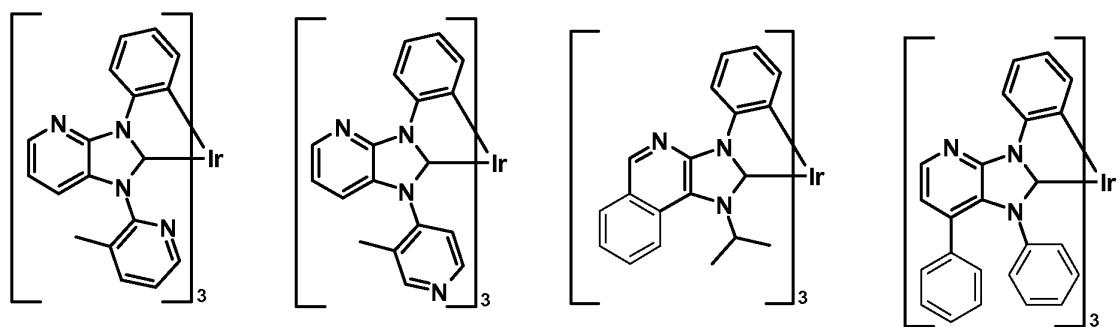
20



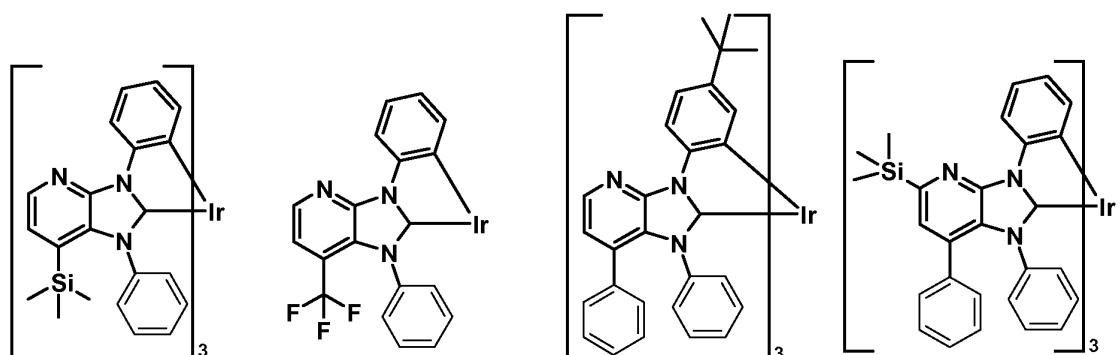
30

【 0 0 8 5 】

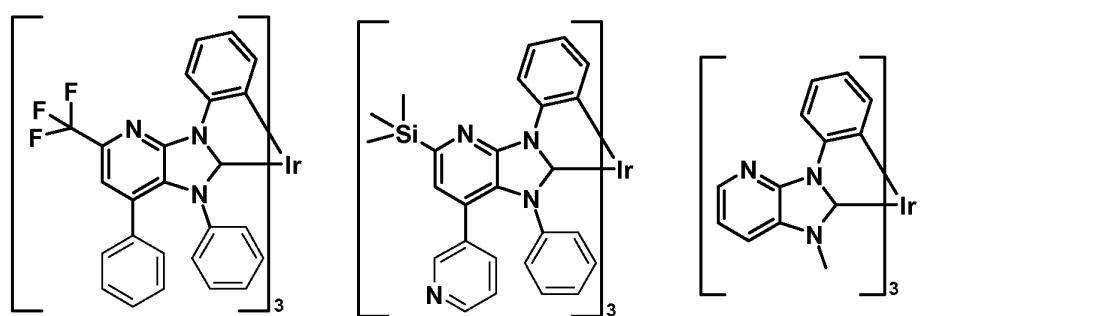
【化 21】



10



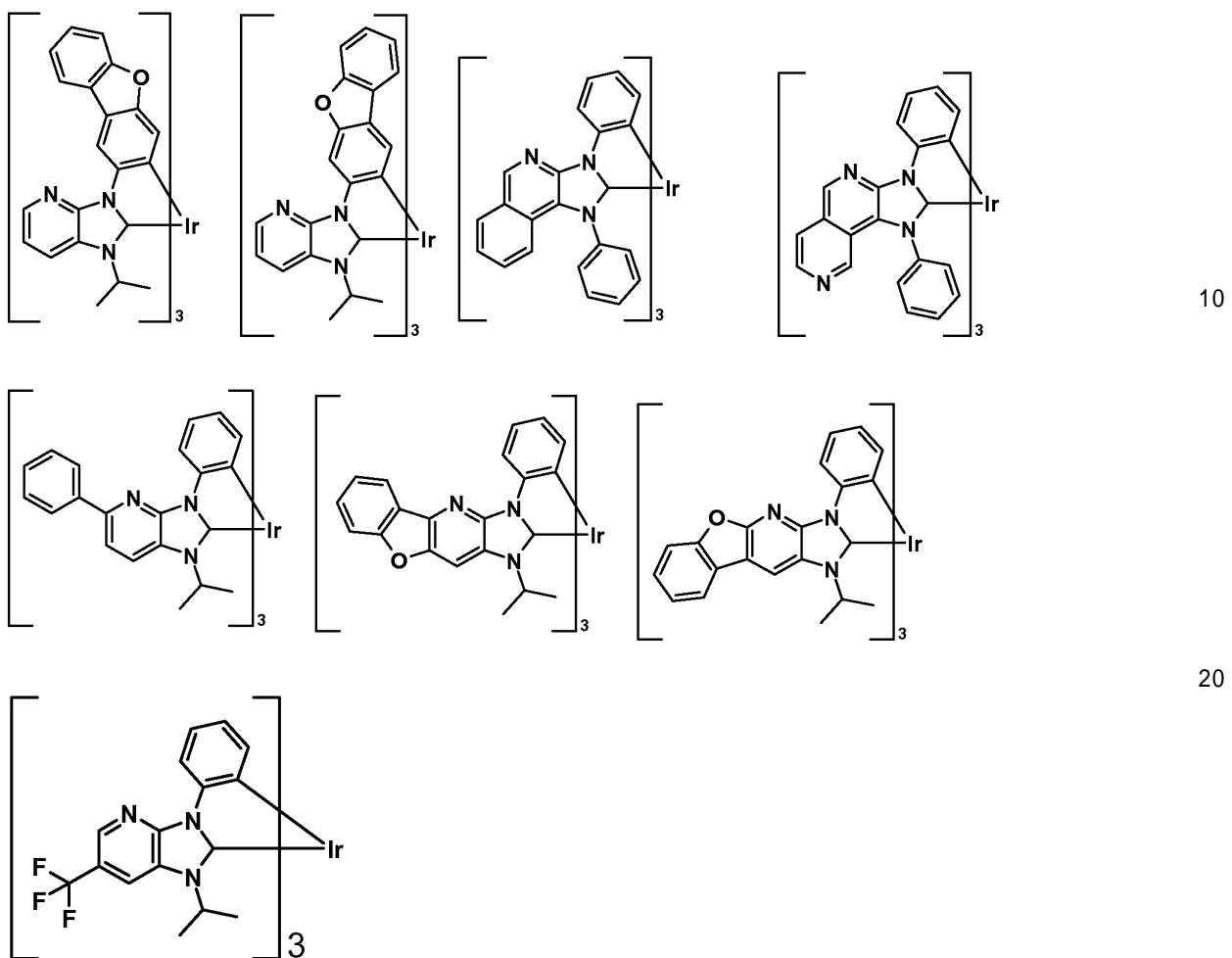
20



30

【0 0 8 6】

【化 22】



【0087】

本発明のホモレプチック金属カルベン錯体は、facial型またはmeridional型の異性体の形で存在してよい。
30

【0088】

殊に、一般式(I)の好ましいホモレプチック金属カルベン錯体($n = 3$ 、ここで全ての n カルベン配位子は、同一である)の場合、facial型の異性体は、有利に発光層におけるマトリックス材料として使用されてよいか、または電荷ブロッカーとして使用されよく、およびmeridional型の異性体は、有利にOLEDにおけるエミッターマテリアルとして使用されてよい。

【0089】

それゆえに、本願の特に好ましい実施態様は、一般式(I)の少なくとも1つのホモレプチック金属カルベン錯体をエミッターマテリアルとして含むOLEDに関し、その際に式(I)のホモレプチック金属カルベン錯体は、有利にそのmeridional型の異性体の形で使用される。しかし、原理的に式(I)のfacial型の異性体と式(I)のmeridional型の異性体との混合物、または式(I)のfacial型の異性体は、OLEDにおいてエミッターマテリアルとして適している。
40

【0090】

ヘテロレプチック金属カルベン錯体の場合には、4つの異なる異性体が存在する。前記ヘテロレプチック錯体は、有利にエミッターマテリアルおよび/または電荷輸送材料として使用される。

【0091】

本発明は、さらに、Mを含む適した化合物を適した配位子または配位子前駆体と接触さ
50

することによって、本発明による金属カルベン錯体を製造する方法にも関する。

【0092】

本発明による方法の好ましい実施態様において、適した金属M、すなわちイリジウムまたは白金、有利にイリジウムおよび適したカルベン配位子を有する適した化合物は、有利に脱プロトン化された形で遊離カルベンとして接触されるか、または保護されたカルベンの形で、例えば銀カルベン配位子として接触される。適した前駆体化合物は、一般式(Ⅰ)の錯体において存在すべきである適した置換基R¹～R⁴およびR⁶～R⁹およびR¹⁰を含む。

【0093】

それゆえに、本発明は、より詳述すれば、使用される配位子前駆体が相応するAgカルベン錯体である、本発明による方法に関する。

【0094】

本発明による方法のさらに好ましい実施態様において、使用される配位子がMを含む適した化合物と反応される有機化合物である。前記カルベンは、揮発性物質、例えば低級アルコール、例えばメタノール、エタノールを、例えれば高められた温度で、および/または減圧下で、および/または除去されるアルコール分子を結合するモレキュラーシープを用いて、除去することにより、カルベン配位子の前駆体から放出されうる。

【0095】

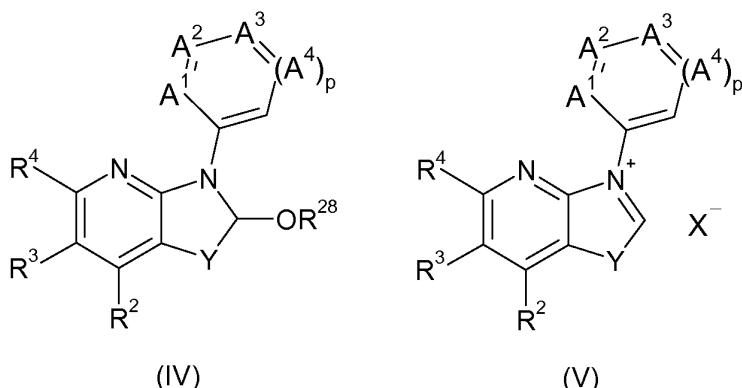
本発明は、Mを含む適した化合物を一般式(IV)または(V)

【化23】

10

20

30



(IV)

(V)

[式中、Y、R²、R³、R⁴、A¹、A²、A³、A⁴およびpは、それぞれ一般式(Ⅰ)の化合物に対して既に規定した内容と同じであり、およびR²⁸またはXは、以下のように規定される：

R²⁸は、独立して、SiR²⁹R³⁰R³¹、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキルであり、

Xは、F、Cl、Br、I、PF₆、BF₄であり、

R²⁹、R³⁰、R³¹は、それぞれ独立して、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキルである]の化合物と接触させることによって、一般式(Ⅰ)の金属カルベン錯体を製造する本発明による方法にも関する。

40

【0096】

アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルおよびヘテロシクロアルキルの規定は、上記されている。

【0097】

特に好ましい実施態様において、R²⁸は、アルキル、殊にC₁～C₂₀アルキル、有利にC₁～C₁₀アルキル、より有利にC₁～C₈、例えばメチル、エチル、プロピル、例えばn-プロピル、イソプロピル、ブチル、例えばn-ブチル、イソブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチルまたはオクチルである。

【0098】

50

一般式(IV)の化合物におけるR²⁸は、最も有利にメチルまたはエチルである。

【0099】

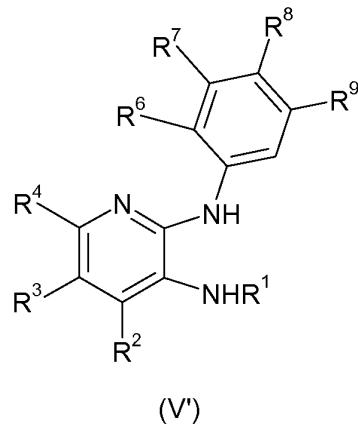
一般式(IV)および(V)の化合物は、一般に当業者に公知の方法によって得ることができる。

【0100】

本発明によれば、YがNR¹であり、A¹がR⁶であり、A²がR⁷であり、A³がR⁸であり、A⁴がR⁹であり、かつpが1である、特に好ましい場合には、例えば、一般式(IV)の相応する化合物は、一般式(V')

【化24】

10



20

の化合物を、

一般式(VI)

H_nC(O_nR²⁸)₃ (VI)

[式中、R²、R³、R⁴、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR²⁸は、それぞれ一般式(I)または(IV)の化合物に対する上記の規定と同じである]の化合物と反応させることによって得ることができる。

【0101】

一般式(IV)の化合物の前記製造は、溶剤の存在下または不在下で行なうことができる。適した溶剤は、下記に規定されている。好ましい実施態様において、一般式(IV)の化合物は、物質中で製造されるか、または一般式(VI)の化合物は、当該化合物が溶剤として機能する程度に過剰量で添加される。

【0102】

一般式(V)および(VI)の化合物は、商業的に入手可能であり、および/または当業者に公知の方法によって得ることができ、例えば一般式(V)の化合物は、適した塩化物を適したアミンと反応させることによって得ることができる。

【0103】

一般式(IV)の化合物は、一般に10~150、有利に40~120、より有利に60~110の温度で製造される。

30

40

【0104】

反応時間は、一般に2~48時間、有利に6~24時間、より有利に8~16時間である。

【0105】

反応が終結した後、望ましい生成物は、単離されかつ当業者に公知の常法、例えば過、再結晶、カラムクロマトグラフィー等により精製されうる。

【0106】

適した金属M、有利にイリジウムを含む、適した化合物、殊に錯体は、当業者に公知である。白金またはイリジウムを含む、特に適した化合物は、例えば配位子、例えばハロゲン化物、有利に塩化物、1,5-シクロオクタジエン(COD)、シクロオクテン(CO)

50

E)、ホスフィン、シアン化物、アルコキシド、擬ハロゲン化物および／またはアルキルを含む。

【0107】

適した金属、殊にイリジウムを含む特に好ましい錯体は、 $[Ir(COD)Cl]_2$ 、 $[Ir(COE)_2Cl]_2IrCl_3 \times H_2O$ 、 $Ir(acac)_3$ 、 $Ir(COD)_2BF_4$ 、 $Ir(COD)_2BARF$ ($BARF =$ テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート)、 $Pt(COD)Cl_2$ 、 $Pt(acac)_2$ 、 $[Pt(C_6H_10)Cl_2]_2$ 、 K_2PtCl_6 およびこれらの混合物からなる群から選択される。

【0108】

カルベン配位子前駆体は、有利に反応前に、例えば当業者に公知の塩基性化合物、例えば塩基性メタレート、塩基性金属酢酸塩、アセチルアセトネートまたはアルコキシド、または塩基、例えば $KOtBu$ 、 $NaOtBu$ 、 $LiOtBu$ 、 NaH 、シリルアミド、 Ag_2O およびホスファゼン塩基によって脱プロトン化される。 Ag_2O で脱プロトン化し、相応する Ag カルベンを得、この Ag カルベンをMを含む化合物と反応させ、本発明による錯体を生じることは、特に好ましい。

【0109】

一般式(I V)または(V)の化合物を用いて一般式(I)の錯体を製造する、本発明による方法は、一般式(I V)および(V)の化合物が安定した中間体であり、この中間体が直ちに取扱い可能でありかつ標準の実験室条件下で単離されうるという利点を有する。さらに、一般式(I V)および(V)の化合物は、所望の生成物、すなわち一般式(I)の錯体の後処理が例えば単離および／または精製のために直ちに可能である程度に、均一な溶液中での、一般式(I)の本発明による錯体の製造が可能である、常用の有機溶剤中で可溶性である。

【0110】

前記接触は、有利に溶剤中で行なわれる。適した溶剤は、当業者に自体公知であり、かつ有利に、芳香族溶剤または脂肪族溶剤、例えばベンゼン、トルエン、キシレンまたはメシチレン、環式エーテルまたは非環式エーテル、例えばジオキサンまたはTHF、アルコール、エステル、アミド、ケトン、ニトリル、ハロゲン化化合物およびこれらの混合物からなる群から選択される。特に好ましい溶剤は、トルエン、キシレン、メシチレンおよびジオキサンである。

【0111】

使用される金属非カルベン錯体対使用されるカルベン配位子とのモル比は、一般に1:10~10:1、有利に1:1~1:6、より有利に1:2~1:5である。

【0112】

前記接触は、一般に20~200、有利に50~150、より有利に60~130の温度で行なわれる。

【0113】

前記反応時間は、所望のカルベン錯体に依存し、かつ一般に0.02~50時間、有利に0.1~24時間、より有利に1~12時間である。

【0114】

反応後に得られる一般式(I)の錯体は、任意に当業者に公知の方法、例えば洗浄、結晶化またはクロマトグラフィーによって精製されることができ、かつ任意に当業者に公知の同様の条件下で、例えば酸の介在によるか、熱的または光化学的に異性体化ができる。

【0115】

式(I)の本発明による金属非カルベン錯体は、電子構成部品、例えばスイッチング素子、例えば有機発光ダイオード(LED)、有機光電池(OPV)、有機電界効果トランジスタ(OFET)および発光電気化学セル(LEEC)から選択される有機電子構成部品において使用できること、その際にLEDにおいて式(I)の金属カルベン錯体を使用することは、好ましい。

10

20

30

40

50

【0116】

好ましい実施態様において、有機電子構成部品は、式(I)の少なくとも1つの本発明による金属カルベン錯体を含む発光層を備えるOLEDである。

【0117】

式(I)の前記の金属カルベン錯体およびその混合物は、有機発光ダイオード(OLED)においてエミッター分子として顕著に適している。前記配位子における変法は、電磁スペクトルの赤色領域、緑色領域および殊に青色領域におけるエレクトロルミネセンスを示す、相応する錯体を提供することを可能にする。それゆえに、一般式(I)の本発明による金属カルベン錯体は、エミッター物質として顕著に適しており、それというのも、当該金属カルベン錯体は、電磁スペクトルの可視領域内で、例えば400~800nm、有利に400~600nmで発光(エレクトロルミネセンス)を有するからである。本発明による錯体は、電磁スペクトルの赤色領域、緑色領域および殊に青色領域におけるエレクトロルミネセンスを有する化合物を提供することを可能にする。したがって、エミッター物質としての本発明による錯体を利用して、工業的に有用なOLEDを提供することを可能にする。

【0118】

さらに、一般式(I)の本発明による金属カルベン錯体は、マトリックス材料、電荷輸送材料、殊に正孔輸送材料および/または電荷ブロッカーとして使用されることがある。

【0119】

一般式(I)の本発明による金属カルベン錯体は、有利に、エミッター材料および/または電荷輸送材料および/またはマトリックス材料として、より有利にエミッターとして使用される。

【0120】

一般式(I)の本発明による金属カルベン錯体の特別な性質は、OLEDsにおいて使用された際に、特に良好な効率、良好なCIE色座標および長い寿命を示す。

【0121】

それゆえに、本願は、さらに、一般式(I)の少なくとも1つの本発明による金属カルベン錯体を含むOLEDを提供する。一般式(I)の本発明による金属カルベン錯体は、OLEDにおいて、有利にエミッター、マトリックス材料、電荷輸送材料、殊に正孔輸送材料、および/または電荷ブロッカー、より有利にエミッターおよび/または正孔輸送材料として、最も有利にエミッターとして使用される。

【0122】

また、本願は、有利にエミッター、マトリックス材料、電荷輸送材料、殊に正孔輸送材料、および/または電荷ブロッカーとして、より有利にエミッターおよび/または正孔輸送材料として、最も有利にエミッターとしての、OLEDにおける一般式(I)の金属カルベン錯体の使用を提供する。

【0123】

有機発光ダイオードは、原理的に複数の層、例えば：

- 陽極(1)
- 正孔輸送層(2)
- 発光層(3)
- 電子輸送層(4)
- 陰極(5)

から形成される。

【0124】

しかし、OLEDが上記層の全てを有するとは限らないことも可能であり、例えば複数の層(1)(陽極)、(3)(発光層)および(5)(陰極)を有するOLEDが同様に適しており、この場合層(2)(正孔輸送層)および(4)(電子輸送層)の機能は、隣接層によって推定される。複数の層(1)、(2)、(3)および(5)または複数の層

10

20

30

40

50

(1)、(3)、(4)および(5)を有するOLEDは、同様に適している。

【0125】

一般式(I)の金属カルベン錯体は、有利に、発光層(3)におけるエミッター分子および/またはマトリックス材料として使用される。一般式(I)の本発明による金属カルベン錯体は、発光層(3)におけるエミッター分子および/またはマトリックス材料としての使用の他に、または前記発光層における使用の代わりに、正孔輸送層(2)における、または電子輸送層(4)における電荷輸送材料として、および/または電荷ブロッカーとして使用されてもよく、その際に正孔輸送層(2)(正孔輸送材料)における電荷輸送材料としての使用が好ましい。

【0126】

10

それゆえに、本願は、有利にエミッター材料および/またはマトリックス材料として、より有利にエミッター材料としての、一般式(I)の本発明による金属カルベン錯体の少なくとも1つを含む発光層を提供する。一般式(I)の好ましい金属カルベン錯体は、既に上記に規定された。

【0127】

さらなる実施態様において、本発明は、一般式(I)の少なくとも1つの本発明による金属カルベン錯体からなる発光層に関する。

【0128】

本発明により使用される一般式(I)の金属カルベン錯体は、物質中に、すなわちさらなる添加なしに発光層中に存在していてよい。しかし、本発明により使用される一般式(I)の金属カルベン錯体の他に、さらなる化合物が発光層内に存在することも可能である。さらに、希釈材料(マトリックス材料)が使用されてよい。この希釈材料は、ポリマー、例えばポリ(N-ビニルカルバゾール)またはポリシランであってよい。しかし、前記希釈材料は、小さな分子、例えば4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニル(CDP)または第三級芳香族アミンであってよい。希釈材料が使用される場合、発光層における一般式(I)の本発明による金属カルベン錯体の割合は、一般に40質量%未満、有利に3~30質量%である。一般式(I)の本発明による金属カルベン錯体は、有利にマトリックスにおいて使用される。したがって、前記発光層は、有利に一般式(I)の少なくとも1つの本発明による金属カルベン錯体および少なくとも1つのマトリックス材料を含む。

20

【0129】

30

適したマトリックス材料は、前記希釈材料の他に、原理的に正孔輸送材料および電子輸送材料として下記に規定された材料ならびに炭素錯体、例えば式(I)のカルベン錯体またはWO 2005/019373中に記載のカルベン錯体である。特に、カルバゾール誘導体、例えば4,4'-ビス(カルバゾリ-9-イル)-2,2'-ジメチルビフェニル(CDBP)、4,4'-ビス(カルバゾリ-9-イル)-ビフェニル(CBP)、1,3-ビス(N-カルバゾリル)ベンゼン(mCP)および以下の出願:WO 2008/034758、WO 2009/003919中に規定されたマトリックス材料である。

【0130】

40

さらに、小さな分子であってよいかまたは挙げられた小さな分子の(コ)ポリマーであってよい、適したマトリックス材料は、以下の刊行物中に規定されている:

WO 2007108459(H-1~H-37)、有利にH-20~H-22およびH-32~H-37、最も有利にH-20、H-32、H-36、H-37、WO 2008035571A1(Host 1~Host 6)、特開2010-135467号公報(化合物1~46およびHost-1~Host-39およびHost-43)、WO 2009008100化合物No.1~No.67、有利にNo.3、No.4、No.7~No.12、No.55、No.59、No.63~No.67、より有利にNo.4、No.8~No.12、No.55、No.59、No.64、No.65およびNo.67、WO 2009008099化合物No.1~No.110、WO 2008140

50

114 化合物 1 - 1 ~ 1 - 50、WO 2008090912 化合物 OC - 7 ~ OC - 36 および Mo - 42 ~ Mo - 51 のポリマー、特開 2008 - 084913 号公報 H - 1 ~ H - 70、WO 2007077810 化合物 1 ~ 44、有利に 1、2、4 ~ 6、8、19 ~ 22、26、28 ~ 30、32、36、39 ~ 44、WO 201001830 モノマー 1 - 1 ~ 1 - 9 のポリマー、有利に 1 - 3、1 - 7 および 1 - 9、WO 2008029729 化合物 1 - 1 ~ 1 - 36 の化合物 (のポリマー)、WO 20100443342 HS - 1 ~ HS - 101 および BH - 1 ~ BH - 17、有利に BH - 1 ~ BH - 17、特開 2009 - 182298 号公報 モノマー 1 ~ 75 をベースとする (コ) ポリマー、特開 2009 - 170764 号公報、特開 2009 - 135183 号公報 モノマー 1 - 14 をベースとする (コ) ポリマー、WO 2009063757 有利に モノマー 1 - 1 ~ 1 - 26 をベースとする (コ) ポリマー、WO 2008146838 化合物 a - 1 ~ a - 43 および 1 - 1 ~ 1 - 46、特開 2008 - 207520 号公報 モノマー 1 - 1 ~ 1 - 26 をベースとする (コ) ポリマー、特開 2008 - 066569 号公報 モノマー 1 - 1 ~ 1 - 16 をベースとする (コ) ポリマー、WO 2008029652 モノマー 1 - 1 ~ 1 - 52 をベースとする (コ) ポリマー、WO 2007114244 モノマー 1 - 1 ~ 1 - 18 をベースとする (コ) ポリマー、特開 2010 - 040830 号公報 化合物 HA - 1 ~ HA - 20、HB - 1 ~ HB - 16、HC - 1 ~ HC - 23 および モノマー HD - 1 ~ HD - 12 をベースとする (コ) ポリマー、特開 2009 - 021336 号公報、WO 2010090077 化合物 1 ~ 55、WO 2010079678 化合物 H1 ~ H42、WO 2010067746、WO 2010044342 化合物 HS - 1 ~ HS - 101 および Poly - 1 ~ Poly - 4、特開 2010 - 114180 号公報 化合物 PH - 1 ~ PH - 36 、米国特許第 2009284138 号明細書 化合物 1 ~ 111 および H1 ~ H71、WO 2008072596 化合物 1 ~ 45、特開 2010 - 021336 号公報 化合物 H - 1 ~ H - 38、有利に H - 1、WO 2010004877 化合物 H - 1 ~ H - 60、特開 2009 - 267255 号公報 化合物 1 - 1 ~ 1 - 105、WO 2009104488 化合物 1 - 1 ~ 1 - 38、WO 2009086028、米国特許第 2009153034 号明細書、米国特許第 2009134784 号明細書、WO 2009084413 化合物 2 - 1 ~ 2 - 56、特開 2009 - 114369 号公報 化合物 2 - 1 ~ 2 - 40、特開 2009 - 114370 号公報 化合物 1 ~ 67、WO 2009060742 化合物 2 - 1 ~ 2 - 56、WO 2009060757 化合物 1 - 1 ~ 1 - 76、WO 2009060780 化合物 1 - 1 ~ 1 - 70、WO 2009060779 化合物 1 - 1 ~ 1 - 42、WO 2008156105 化合物 1 ~ 54、特開 2009 - 059767 号公報 化合物 1 ~ 20、特開 2008 - 074939 号公報 化合物 1 ~ 256、特開 2008 - 021687 号公報 化合物 1 ~ 50、WO 2007119816 化合物 1 ~ 37、WO 2010087222 化合物 H - 1 ~ H - 31、WO 2010095564 化合物 HOST - 1 ~ HOST - 61、WO 2007108362、WO 2009003898、WO 2009003919、WO 2010040777、米国特許第 2007224446 号明細書 および WO 06128800。

【0131】

特に好ましい実施態様において、下記に規定された一般式 (X) の 1 つ以上の化合物は、マトリックス材料として使用される。一般式 (X) の化合物の好ましい実施態様は、同様に下記に規定されている。

【0132】

さらに、OLED の前記層の中の個々の層は、2 つ以上の層から形成されていてよい。例えば、前記正孔輸送層は、正孔が電極から注入される 1 つの層と正孔を正孔注入層から発光層中に輸送する層とから形成されていてよい。前記電子輸送層は、同様に、例えば電子が電極を通って注入される層と電子注入層からの電子を受容しつつ当該電子を発光層中に輸送する層の複数の層から成っていてよい。挙げられた前記層は、それぞれ因子、例えばエネルギー準位、熱抵抗および電荷キャリア移動度、ならびに前記層と有機層または金属電極とのエネルギー差に従って選択される。当業者であれば、OLED が本発明による

エミッター物質として使用される、本発明によるヘテロレプチック錯体に最適に適合される程度に、OLEDの構成を選択することができる。

【0133】

特に効率的なOLEDを得るために、正孔輸送層のHOMO(highest occupied molecular orbital最高被占軌道)は、陽極の仕事関数に整合されるべきであり、および電子輸送層のLUMO(lowest unoccupied molecular orbital最低空軌道)は、陰極の仕事関数に整合されるべきである。

【0134】

さらに、本願は、少なくとも1つの本発明による発光層を有するOLEDを提供する。
OLEDにおけるさらなる層は、典型的にはかかる層において使用されかつ当業者に公知である、任意の材料から形成されていてよい。

【0135】

前記層に適した材料(陽極材料、陰極材料、正孔注入材料および電子注入材料、正孔輸送材料および電子輸送材料ならびに正孔プロッカー材料および電子プロッカー材料、マトリックス材料、蛍光エミッターおよび燐光エミッター)は、当業者に公知でありかつ例えれば、H. Meng, N. Herron, *Organic Small Molecule Materials for Organic Light-Emitting Devices in Organic Light-Emitting Materials and Devices*, 編者: Z. Li, H. Meng, Taylor & Francis, 2007, 第3章, 第295~411頁中に規定されている。

【0136】

陽極は、正の電荷キャリアを供給する電極である。前記陽極は、例えば金属、様々な金属の混合物、金属合金、金属酸化物または様々な金属酸化物の混合物を含む材料から成っていてよい。それとは別に、陽極は、導電性ポリマーであってよい。適した金属は、元素の周期律表の第11族、第4族、第5族および第6族の金属、ならびに第8族~第10族の遷移金属を含む。陽極が透明であるべき場合には、元素の周期律表の第12族、第13族および第14族の混合金属酸化物、例えは酸化インジウム錫(ITO)が一般に使用される。同様に、陽極(1)が例えはNature, Vol. 357, 第477~479頁(6月11日、1992)中に記載された有機材料、例えはポリアニリンを含むことも可能である。少なくとも陽極または陰極のどちらか一方は、形成された光を放出するために、少なくとも部分的に透明であるべきである。

【0137】

本発明によるOLEDの層(2)に適した正孔輸送材料は、例えはKirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第4版, Vol. 18, 第837~860頁, 1996中に開示されている。正孔輸送分子または正孔輸送ポリマーのどちらか一方は、正孔輸送材料として使用されてよい。通常使用される正孔輸送分子は、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(-NPD)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)、1,1'-ビス[ジ-4-トリルアミノ]フェニル]シクロヘキサン(TAPC)、N,N'-ビス(4-メチルフェニル)-N,N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1,1'-(3,3'-ジメチル)ビフェニル]-4,4'-アミン(ETPD)、テトラキス(3-メチルフェニル)-N,N,N',N'-2,5-フェニレンジアミン(PDA)、-フェニル-4-N,N-ジフェニルアミノスチレン(TPS)、p-(ジエチルアミノ)ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン(DEH)、トリフェニルアミン(TPA)、ビス[4-(N,N-ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル](4-メチルフェニル)メタン(MPM)、1-フェニル-3-[p-(ジエチルアミノ)スチリル]-5-[p-(ジエチルアミノ)フェニル]ピラゾリン(PPRまたはDEASP)、1,2-トランス-ビス(9H-カルバゾリ-9-イル)シクロブタン(DCZB)、N,N,N',N'-テト

10

20

30

40

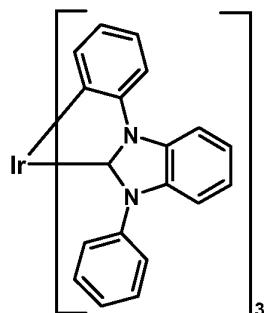
50

ラキス(4-メチルフェニル)- (1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TT B)、フッ素化合物、例えば2,2',7,7'-テトラ(N,N-ジトリル)アミノ-9,9-スピロビフルオレン(スピロ-TTB)、N,N'-ビス(ナフタレニ-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-9,9-スピロビフルオレン(スピロ-NPB)および9,9-ビス(4-(N,N-ビス-ビフェニル-4-イル-アミノ)フェニル-9H-フルオレン)、ベンジン化合物、例えばN,N'-ビス(ナフタレニ-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)ベンジジンおよびポルフィリン化合物、例えば銅フタロシアニンである。通常使用される正孔輸送ポリマーは、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル)ポリシランおよびポリアニリンからなる群から選択される。同様に、正孔輸送分子をポリマー、例えばポリスチレンおよびポリカーボネート中にドーピングすることによって正孔輸送ポリマーを得ることができる。適した正孔輸送分子は、既に上記した分子である。10

【0138】

さらに、1つの実施態様において、カルベン錯体を正孔導体材料として使用することが可能であり、その場合少なくとも1つの正孔導体材料のバンドギャップは、使用されたエミッター材料のバンドギャップよりも大きい。本明細書の記載内容において、バンドギャップは、三重項エネルギーを意味するものと解釈される。適したカルベン錯体は、例えば一般式(I)の本発明によるカルベン錯体、WO 2005/019373A2、WO 2006/056418A2、WO 2005/113704、WO 2007/115970、WO 2007/115981およびWO 2008/000727中に記載されたカルベン錯体である。適したカルベン錯体の1例は、式：20

【化25】



のIr(DPBIC)₃である。30

【0139】

正孔輸送層は、使用される前記材料の有機半導体層特性を改善する目的で、第1に層厚をより厚くするために(ピンホール/短絡の回避)、および第2にデバイスの動作電圧を最小にするために、電子ドーピングされていてもよい。電子ドーピングは、当業者に公知でありかつ例えば、W.Gao, A.Kahn, J.Appl.Phys., Vol. 94, No. 1, 1 July 2003(p-ドーピングされた有機層)、A.G.Werner, F.Li, K.Harada, M.Pfeiffer, T.Fritz, K.Leo, Appl.Phys.Lett., Vol. 82, No. 25, 23 June 2003およびPfeiffer et al., Organic Electronics 2003, 4, 89-103およびK.Walzer, B.Maennig, M.Pfeiffer, K.Leo, Chem.Soc.Rev. 2007, 107, 1233中に開示されている。例えば、混合物、特に正孔輸送層の電気的pドーピングを生じる混合物を正孔輸送層において使用することは可能である。pドーピングは、三価材料を添加することによって達成される。前記混合物は、例えば以下の混合物であってよい：上記の正孔輸送材料と少なくとも1つの金属酸化物、例えばMoO₂、MoO₃、WO_x、R40

50

eO_3 および／または V_2O_5 、有利に MoO_3 および／または ReO_3 との混合物または上記の正孔輸送材料と7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン(T C N Q)、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン(F 4 - T C N Q)、2, 5 - ビス(2 - ヒドロキシエトキシ) - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン、ビス(テトラ - n - ブチルアンモニウム)テトラシアノジフェノキノジメタン、2, 5 - ジメチル - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン、11, 11, 12, 12 - テトラシアノナフト - 2, 6 - キノジメタン、2 - フルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン、2, 5 - ジフルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン、ジシアノメチレン - 1, 3, 4, 5, 7, 8 - ヘキサフルオロ - 6 H - ナフタレン - 2 - イリデン)マロノニトリル(F 6 - T N A P)、 $\text{Mo}(\text{tfd})_3$ (Kahn et al., J. Am. Chem. Soc. 2009, 131 (35), 1253012531から)、欧洲特許第1988587号明細書および欧洲特許第2180029号明細書中に記載された化合物および欧洲特許第09153776.1号明細書に記載されたキノン化合物から選択された1つ以上の化合物を含む混合物。
10

【0140】

本発明によるO L E Dの層(4)に適した電子輸送材料は、欧洲特許第1786050号明細書、欧洲特許第1970371号明細書または欧洲特許第1097981号明細書中に開示された、オキシノイド化合物、例えばトリス(8 - ヒドロキシキノレート)アルミニウム(Alq₃)、フェナントロリンをベースとする化合物、例えば2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン(D D P A = B C P)、4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン(B p h e n)、2, 4, 7, 9 - テトラフェニル - 1, 10 - フェナントロリン、4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン(D P A)またはフェナントロリン誘導体、ならびにアゾール化合物、例えば2 - (4 - ピフェニリル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール(P B D)および3 - (4 - ピフェニリル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - T - ブチルフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール(T A Z)でキレート化された金属を含む。層(4)は、O L E Dの層の境界面での励起子の急冷を回避するために、緩衝層として、またはバリヤー層としての双方の電子輸送を簡易化するのに貢献してよい。層(4)は、有利に電子移動度を改善し、かつ励起子の急冷を減少させる。
20

【0141】

同様に、少なくとも2つの材料の混合物を電子輸送層において使用することは、可能であり、この場合に少なくとも1つの材料は、電子伝導性である。好ましくは、かかる混合された電子輸送層において、少なくとも1つのフェナントロリン化合物、有利にB C P、または下記の式(V I I I)による、少なくとも1つのビリジン化合物、有利に下記の式(V I I I a a)の化合物が使用される。より好ましくは、混合された電子輸送層において、少なくとも1つのフェナントロリン化合物の他に、アルカリ土類金属ヒドロキシキノレート錯体またはアルカリ金属ヒドロキシキノレート錯体、例えばLi q、が使用される。適したアルカリ土類金属ヒドロキシキノレート錯体またはアルカリ金属ヒドロキシキノレート錯体は、下記に規定されている(式V I I)。
30

【0142】

電子輸送層は、使用される前記材料の輸送特性を改善する目的で、第1に層厚をより厚くするために(ピンホール／短絡の回避)、および第2にデバイスの動作電圧を最小にするために、電子ドーピングされていてもよい。電子ドーピングは、当業者に公知でありかつ例えば、W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 1, 1 July 2003(p - ドーピングされた有機層)、A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 25, 23 June 2003およびPfeiffer et al., Organic Electronics 2003, 4, 89 - 103およびK. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, Chem. Soc. Rev. 2007, 107, 1233中に
40

開示されている。例えば、電子輸送層の電気的 p ドーピングを生じる混合物を使用することは可能である。n - ドーピングは、還元材料を添加することによって達成される。前記混合物は、例えば上記電子輸送材料とアルカリ金属 / アルカリ土類金属またはアルカリ金属 / アルカリ土類金属塩、例えば Li、Cs、Ca、Sr、Cs₂CO₃との混合物、上記電子輸送材料とアルカリ金属錯体、例えば 8 - ヒドロキシキノレートリチウム (Li_q) との混合物、ならびに上記電子輸送材料と欧州特許第 1786050 号明細書からの Y、Ce、Sm、Gd、Tb、Er、Tm、Yb、Li₃N、Rb₂CO₃、ジカリウムフタレート、W(hpp)₄との混合物、または上記電子輸送材料と欧州特許第 1837926 号明細書 B1 に記載された化合物との混合物であつてよい。

【0143】

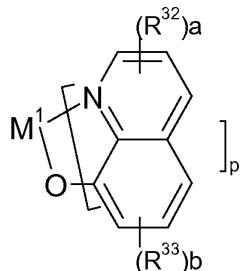
10

それゆえに、本発明は、少なくとも 2 つの様々な材料を含む電子輸送層を有する本発明による OLED にも関し、当該材料の中で、少なくとも 1 つの材料は、電子伝導性である。

【0144】

好ましい実施態様において、電子輸送層は、一般式 (VII)

【化 26】



20

〔式中、

R³² および R³³ は、それぞれ独立して、F、C₁ ~ C₈ アルキルまたは C₆ ~ C₁₄ アリールであり、これらは、任意に 1 個以上の C₁ ~ C₈ アルキル基によって置換されているか、または

2 個の R³² および / または R³³ は一緒にになって、融合されたベンゼン環を形成し、これは 30 、任意に 1 個以上の C₁ ~ C₈ アルキル基によって置換されており、

a および b は、それぞれ独立して、0、または 1、2 もしくは 3 であり、

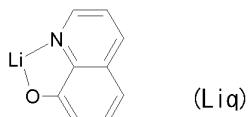
M¹ は、アルカリ金属原子またはアルカリ土類金属原子であり、

M¹ がアルカリ金属原子である場合に、p は、1 であり、M¹ がアルカリ土類金属原子である場合に、p は、2 である] の少なくとも 1 つの化合物を含む。

【0145】

式 (VII) の殊に好ましい化合物は、

【化 27】



40

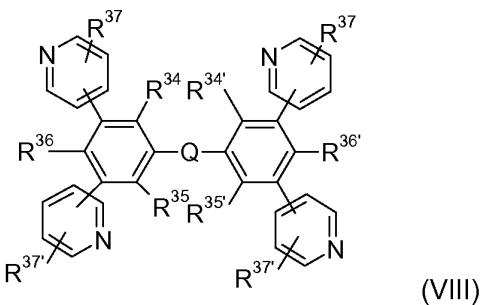
であり、

これは、单一の種として存在してよいか、または他の形で、例えば g が整数である Li_g Q_g、例えば Li₆Q₆ の形で存在してよい。Q は、8 - ヒドロキシキノレートまたは 8 - ヒドロキシキノレート誘導体である。

【0146】

さらなる好ましい実施態様において、電子輸送層は、式 (VIII)

【化28】



10

〔式中、

R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 、 $R^{36'}$ および $R^{37'}$ は、それぞれ独立して、H、
 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Eによって置換されている、および/またはDによって中断されて
いる $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリール、Gによって置換されている $C_6 \sim C_{24}$ アリ
ール、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリール、またはGによって置換されている $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリ
ール、

Qは、アリーレン基またはヘテロアリーレン基であり、これらは、それぞれ任意にGによ
って置換されており、

Dは、-CO-、-COO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-、-NR⁴⁰-、-
SiR⁴⁵R⁴⁶-、-POR⁴⁷-、-CR³⁸=CR³⁹-または-C=C-であり、および
Eは、-OR⁴⁴、-SR⁴⁴、-NR⁴⁰R⁴¹、-COR⁴³、-COOR⁴²、-CONR⁴⁰R⁴¹、-CNまたはFであり、

Gは、E、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、Dによって中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_8$ ペルフルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、またはEによって中断されている、およ
び/またはDによって中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシであり、

上記式中、

R^{38} および R^{39} は、それぞれ独立して、H、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシによって置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキ
ル、または-O-によって中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{40} および R^{41} は、それぞれ独立して、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシによって置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、
または-O-によって中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、または

R^{40} および R^{41} は、一緒にになって6員環を形成し、

R^{42} および R^{43} は、それぞれ独立して、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または-O-によって中断されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

R^{44} は、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルもしくは $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシによって置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、または-O-によって中断され
ている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルであり、

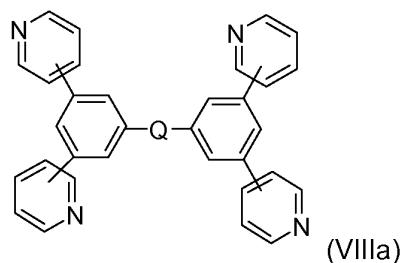
R^{45} および R^{46} は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルによって置換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリールであり、

R^{47} は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール、または $C_1 \sim C_{18}$ アルキルによって置
換されている $C_6 \sim C_{18}$ アリールである]の少なくとも1つの化合物を含む。

【0147】

式(VIII)の好ましい化合物は、式(VIIIa)

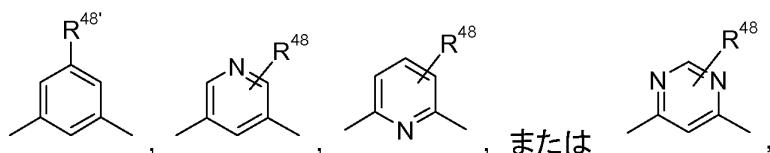
【化29】



〔式中、Qは、

10

【化30】

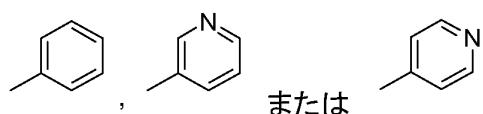


であり、

 R^{48} は、HまたはC₁～C₁₈アルキルであり、および $R^{48'}$ は、HまたはC₁～C₁₈アルキルまたは

20

【化31】



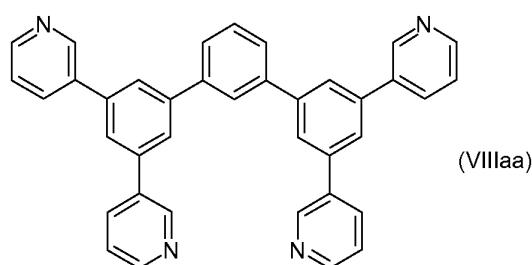
である]の化合物である。

【0148】

式(VIIIa)

【化32】

30



の化合物は、特に好ましい。

【0149】

40

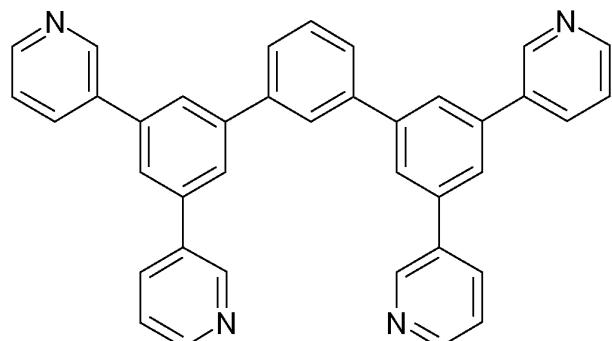
さらに、殊に好ましい実施態様において、電子輸送層は、式

【化33】



の化合物および式

【化 3 4】



10

Villa

の化合物を含む。

[0 1 5 0]

好ましい実施態様において、電子輸送層は、式(VII)の化合物を99~1質量%、有利に75~25質量%、より有利に約50質量%の量で含み、ここで式(VII)の化合物の量および式(VIIA)の化合物の量は、合計で100質量%である。

【 0 1 5 1 】

式(VIII)の化合物の製造は、J. Kido et al., Chem. Commun. (2008) 5821-5823, J. Kido et al., Chem. Mater. 20 (2008) 5951-5953および特開2008-127326号公報中に記載されているか、または前記化合物は、前記刊行物中に開示された方法と同様に製造されうる。

【 0 1 5 2 】

式（VIII）の化合物の製造は、例えばChristoph Schmitz et al. Chem. Mater. 12 (2000) 3012-3019およびWO 00/32717中に記載されているか、または前記化合物は、前記刊行物中を開示された方法と同様に製造されうる。

[0 1 5 3]

好ましい実施態様において、本発明は、発明によるOLEDに関し、ここで、電子輸送層は、少なくとも1つのフェナントロリン誘導体および/またはピリジン誘導体を含む。

[0 1 5 4]

更に好ましい実施態様において、本発明は、本発明によるOLEDに関し、ここで、電子輸送層は、少なくとも1つのフェナントロリン誘導体および／またはピリジン誘導体および少なくとも1つのアルカリ金属ヒドロキシキノレート錯体を含む。

【 0 1 5 5 】

さらに好ましい実施態様において、本発明は、本発明によるOLEDに関し、ここで、電子輸送層は、少なくとも1つのフェナントロリン誘導体および/またはピリジン誘導体および8-ヒドロキシキノレートリチウムを含む。

【 0 1 5 6 】

正孔輸送材料および電子輸送材料としての上記材料の幾つかは、幾つかの機能を満たすことができる。例えば、電子輸送材料の幾つかは、これらが低い準位のHOMOを有するならば、同時に正孔プロッカー材料である。

【 0 1 5 7 】

陰極（5）は、電子キャリアまたは負電荷キャリアを導入するのに役立つ電極である。前記陰極は、陽極よりも低い仕事関数を有する任意の金属または非金属であってよい。陰極に適した材料は、希土類金属およびランタニドおよびアクチニドを含めて、元素の周期律表の第1族のアルカリ金属、例えばLi、Cs、第2族のアルカリ土類金属、第12族の金属の金属からなる群から選択される。さらに、金属、例えばアルミニウム、インジウム

ム、カルシウム、バリウム、サマリウムおよび馬櫛実現される、およびこれらの組合せが使用されうる。さらに、リチウム含有有機金属化合物、例えば8-ヒドロキシキノレートリチウム(Liq)、CsF、NaF、KF、Cs₂CO₃またはLiFは、動作電圧を減少させるために、有機層と電子注入層との間に適用されうる。

【0158】

本発明のOLEDは、さらに、当業者に公知であるさらなる層を有していてよい。例えば、正電荷の輸送および/または前記層の間のバンドギャップの互いの適合を簡易化する層は、層(2)と発光層(3)との間に適用されてよい。それとは別に、前記のさらなる層は、保護層として役立つ。同様に、さらなる層は、負電荷の輸送および/または前記層の間のバンドギャップの互いの適合を簡易化するために、発光層(3)と前記層(4)との間に存在していてよい。それとは別に、前記層は、保護層として役立つ。10

【0159】

好ましい実施態様において、本発明によるOLEDは、前記層(1)~(5)の他に、下記したさらなる層の少なくとも1つを含む：

- 前記陽極(1)と前記正孔輸送層(2)との間の正孔注入層、
- 前記正孔輸送層(2)と前記発光層(3)との間の電子に対するブロック化層、
- 前記発光層(3)と電子輸送層(4)との間の正孔に対するブロック化層、
- 塩基電子輸送層(4)と前記陰極(5)との間の電子注入層。

【0160】

しかし、上記に既述したように、前記OLEDが前記層(1)~(5)の必ずしも全てを有しないことも可能であり、例えば層(1)(陽極)、(3)(発光層)および(5)(陰極)を有するOLEDは、同様に適しており、その際に層(2)(正孔輸送層)および(4)(電子輸送層)の機能は、隣接層によって想定される。層(1)、(2)、(3)および(5)または層(1)、(3)、(4)および(5)を有するOLEDは、同様に適している。20

【0161】

当業者であれば、どのようにして適した材料を選択しなければならないかを承知している(例えば、電気化学的研究に基づいて)。個々の層に適した材料は、当業者に公知であり、かつ例えばWO 00/70655中に開示されている。

【0162】

さらに、電子キャリア輸送の効率を増加させるために、層(1)、(2)、(3)、(4)および(5)の幾つかまたは全てが表面処理されたものであることも可能である。それぞれの前記層に対する材料の選択は、有利に高い効率を有するOLEDを得ることによって決定される。30

【0163】

本発明によるOLEDは、当業者に公知の方法によって製造されうる。一般に、OLEDは、個々の層を適した基材上に連続的に蒸着することによって製造される。適した基材は、例えばガラス、無機材料、例えばITOもしくはIZOまたはポリマーフィルムである。蒸着には、常用の技術、例えば熱的蒸発、化学的蒸着(CVD)、物理的蒸着(PVD)等が使用されてよい。40

【0164】

それとは別の方法において、前記有機層は、適したよう溶剤中の溶液または分散液から塗布されてよく、その際に当業者に公知の塗布技術が使用される。適した塗布技術は、例えば回転塗布法、注型法、ラングミュア-プロジェット('LB')法、インキジェット印刷法、浸漬被覆法、凸版印刷法、スクリーン印刷法、ドクターブレード印刷法、スリットコートティング法、ローラー印刷法、リバースローラー印刷法、オフセット印刷法、フレキソ印刷法、ウェブ印刷法、スプレー塗装法、刷り込み捺染またはパッド印刷による塗布等である。前記方法の中で、上記の蒸着の他に、回転塗布法、インキジェット印刷法および注型法が好ましく、それというのも、これらの方法は、特に簡単に安価に実施することができるからである。前記OLEDの層が回転塗布法、注型法またはインキジェット印刷50

法によって得られる場合には、前記被覆は、前記組成物を0.0001~90質量%の濃度で、適した有機溶剤中、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、アセトニトリル、アニソール、ジクロロメタン、ジメチルスルホキシド、水およびこれらの混合物中に溶解することによって製造された溶液を使用して得ることができる。

【0165】

前記OLEDの層が全て同じ塗布法によって製造されることは可能である。さらに、同様に、前記OLEDの層の製造のために、2つ以上の様々な塗布法を行なうことも可能である。

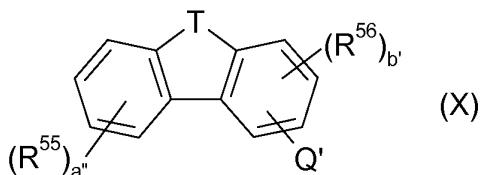
【0166】

一般に、様々な層は、次の厚さを有する：陽極(2)500~5000Å、有利に1000~2000Å（オングストローム）、正孔輸送層(3)50~1000Å、有利に200~800Å、発光層(4)10~1000Å、有利に100~800Å、電子輸送層(5)50~1000Å、有利に200~800Å、陰極(6)200~10000Å、有利に300~5000Å。さらに、同様に、幾つかの層を混合によって組み合わせることも可能である。例えば、前記正孔輸送材料は、発光層の材料と混合されかつ次に一緒に塗布されることができる。本発明によるOLEDにおける正孔および電子の再結合帯域の位置は、それぞれの層の相対的厚さおよび濃度の割合によって影響を及ぼされてよい。これは、電子輸送層の厚さが有利に、電子/正孔再結合帯域が発光層内にある程度に選択されるべきであることを意味する。前記OLEDにおける個々の層の層厚の割合は、使用される材料に依存する。使用される任意のさらなる層の層厚は、当業者に公知である。

【0167】

好ましい実施態様において、本発明は、少なくとも1つの本発明による金属カルベン錯体および一般式(X)

【化35】



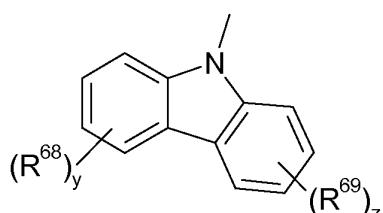
30

[式中、

Tは、NR⁵⁷、S、OまたはPR⁵⁷、有利にSまたはO、より有利にOであり、R⁵⁷は、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキルであり、Q'は、-NR⁵⁸R⁵⁹、-SiR⁷⁰R⁷¹R⁷²、-P(O)R⁶⁰R⁶¹、-PR⁶²R⁶³、-S(O)₂R⁶⁴、-S(O)R⁶⁵、-SR⁶⁶または-OR⁶⁷、有利に-NR⁵⁸R⁵⁹、より有利に

【化36】

40



上記式中、

R⁶⁸、R⁶⁹は、それぞれ独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、

50

アリールまたはヘテロアリール、有利にメチル、カルバゾリル、ジベンゾフリルまたはジベンゾチエニルであり、

y、zは、それぞれ独立して、0、1、2、3または4、有利に0または1であり、

R⁵⁵、R⁵⁶は、それぞれ独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、SiR⁷⁰R⁷¹R⁷²、Q'基または供与体作用もしくは受容体作用を有する基であり、

a''は、0、1、2、3または4であり、

b'は、0、1、2または3であり、

R⁵⁸、R⁵⁹は、窒素原子と一緒にになって、3～10個の環原子を有しあつ非置換であってよいかまたはアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールおよび供与体作用または受容体作用を有する基から選択された1個以上の置換基によって置換されていてよく、および/または3～10個の環原子を有する、1個以上のさらなる環式基に融合されていてよい環式基を形成し、ここで、融合された基は、非置換であってよいかまたはアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールおよび供与体作用または受容体作用を有する基から選択された1個以上の置換基によって置換されていてよく、

R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²、R⁶⁰、R⁶¹、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶、R⁶⁷は、それぞれ独立して、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキルである]の少なくとも1つの化合物、

または

1個の結合またはOを介して、少なくとも1個のヘテロ原子によって任意に中断された、直鎖状、分枝鎖状、飽和または不飽和の橋により、互いに架橋されている、一般式(X)の2個の単位

を含むOLEDに関する。

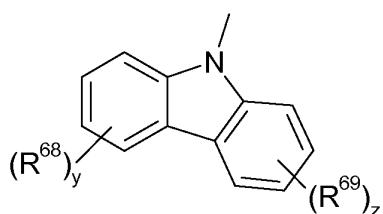
【0168】

式(X)の化合物が好ましく、ここで、

Tは、SまたはO、有利にOであり、および

Q'は、

【化37】



であり、

ここで、

R⁶⁸、R⁶⁹は、それぞれ独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリールまたはヘテロアリール、有利にメチル、カルバゾリル、ジベンゾフリルまたはジベンゾチエニルであり、

y、zは、それぞれ独立して、0、1、2、3または4、有利に0または1である。

【0169】

式(X)の特に好ましい化合物は、次の式(Xa)：

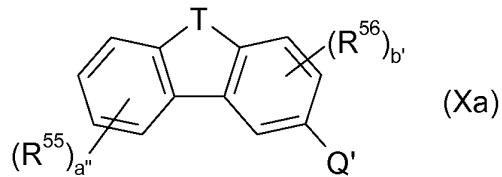
10

20

30

40

【化38】



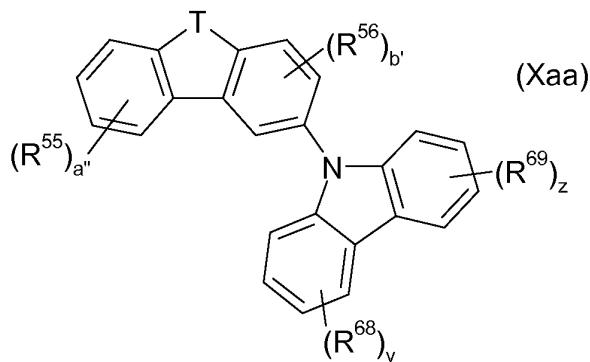
[式中、符号および係数は、Q'、T、R⁵⁵、R⁵⁶、a''およびb'は、それぞれ上記の規定と同様である]を有する。

10

【0170】

式(X)の殊に好ましい化合物は、式(Xaa)：

【化39】



20

[式中、符号および係数は、R⁶⁸、R⁶⁹、y、z、T、R⁵⁵、R⁵⁶、aおよびbは、それぞれ上記の記載と同様である]を有する。

【0171】

殊に好ましい実施態様において、式(Xaa)中で：

Tは、OまたはS、有利にOであり、

a''は、1であり、

30

b'は、0であり、

y、zは、それぞれ独立して、0または1であり、および

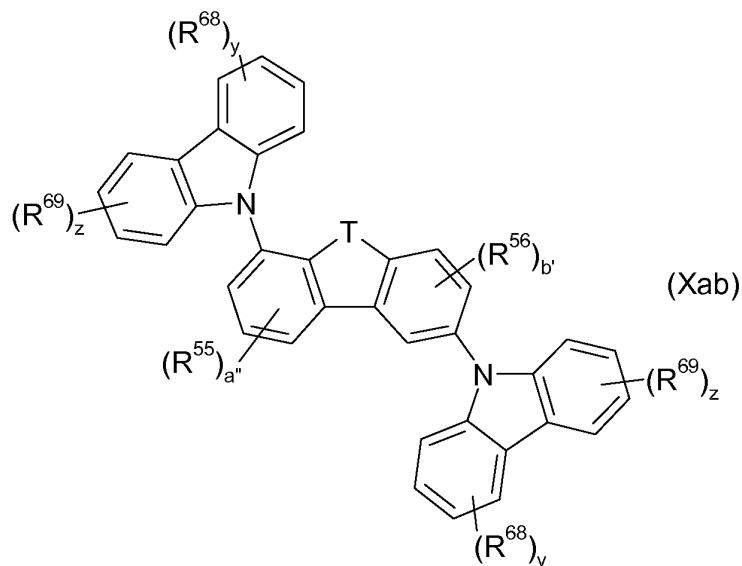
R⁶⁸、R⁶⁹は、それぞれ独立して、メチル、カルバゾイル、ジベンゾF U H R イルまたはジベンゾチエニルであり、

R⁵⁵は、置換されたフェニル、カルバゾリル、ジベンゾフリルまたはジベンゾチエニルである。

【0172】

式(X)のさらに好ましい化合物は、式(Xab)：

【化40】



[式中、符号および係数、それぞれ独立して、 R^{68} 、 R^{69} 、 y 、 z 、 R^{55} 、 R^{56} 、 a'' および b' は、それぞれ独立して、上記の規定と同様である]を有する。

【0173】

20

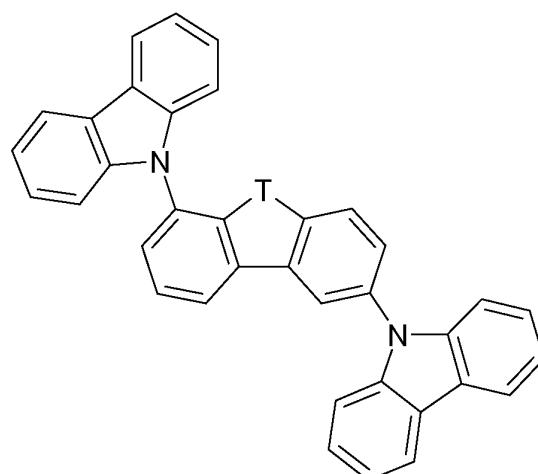
殊に好ましい実施態様において、式(Xab)中で、
 T は、OまたはS、有利にOであり、
 a'' は、0であり、
 b' は、0であり、
 y 、 z は、それぞれ独立して、0または1であり、および
 R^{68} 、 R^{69} は、それぞれ独立して、メチル、カルバゾリル、ジベンゾフリルまたはジベンゾチエニルであり、
 R^{55} は、置換されたフェニル、カルバゾリル、ジベンゾフリルまたはジベンゾチエニルである。

【0174】

30

式(Xab)の殊に好ましい化合物は、次のとおりである：

【化41】



上記式中、 T は、OまたはS、有利にOである。

【0175】

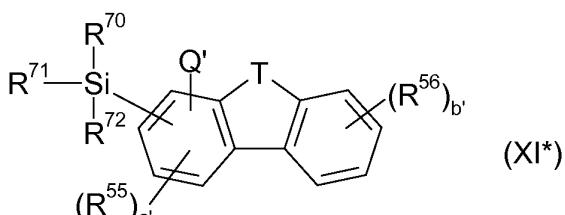
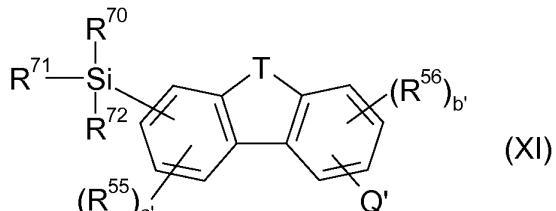
式(X)の化合物は、例えばWO 2010079051、WO 2007/077850

10、特開2009-267255号公報または米国特許第20090017331号明細書A1およびWO 2009/003898に記載された方法によって製造されうるか、または上記刊行物中に記載された方法と同様に製造されうる。

【0176】

さらに好ましい実施態様において、式(X)の化合物は、式(XI)または(XI*)
:

【化42】



〔式中、

Tは、NR⁵⁷、S、OまたはPR⁵⁷であり、

R⁵⁷は、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキルであり、

Q'は、-NR⁵⁸R⁵⁹、-SiR⁷⁰R⁷¹R⁷²、-P(O)R⁶⁰R⁶¹、-PR⁶²R⁶³、-S(O)₂R⁶⁴、-S(O)R⁶⁵、-SR⁶⁶または-OR⁶⁷であり、

R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²は、それぞれ独立して、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキルまたはOR⁷³であり、

R⁵⁵、R⁵⁶は、それぞれ独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、Q'基または供与体作用もしくは受容体作用を有する基であり、

式(XI)の化合物に対するa'、b'は、それぞれ独立して、0、1、2、3であり、式(XI*)の化合物に対して、a'は0、1、2であり、かつb'は0、1、2、3、4であり、

R⁵⁸、R⁵⁹は、窒素原子と一緒にになって、3~10個の環原子を有しあつ非置換であってよいかまたはアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールおよび供与体作用または受容体作用を有する基から選択された1個以上の置換基によって置換されていてよく、および/または3~10個の環原子を有する、1個以上のさらなる環式基に融合されていてよい環式基を形成し、ここで、融合された基は、非置換であってよいかまたはアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールおよび供与体作用または受容体作用を有する基から選択された1個以上の置換基によって置換されていてよく、

R⁷³は、それぞれ独立して、任意にOR⁷⁷基によって置換された、SiR⁷⁴R⁷⁵R⁷⁶、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキルであり、

R⁷⁷は、それぞれ独立して、SiR⁷⁴R⁷⁵R⁷⁶、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキルであり、

R⁶⁰、R⁶¹、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶、R⁶⁷、R⁷⁴、R⁷⁵、R⁷⁶は、それぞれ独立して、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキ

10

20

30

40

50

ルである]を有するか、

または

任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断されたかまたはOを介して中断された、直鎖状または分枝鎖状、飽和または不飽和の橋により、互いに架橋されている、一般式(XI)および/または(XI^{*})の2個の単位を有し、ここで、一般式(XI)および/または(XI^{*})中の前記橋は、そのつどR⁷¹ではなくケイ素原子に結合されている。

【0177】

一般式(X)の化合物は、マトリックス(希釈材料)、正孔/励起子プロッカー、電子/励起子プロッカー、電子輸送材料または正孔輸送材料として、特許請求された前記錯体と組み合わせて使用されることができ、当該化合物は、さらに有利にエミッターとして役立つ。式(X)の少なくとも1つの化合物および式(I)の化合物の双方を含む、本発明によるOLEDは、特に良好な効率および寿命を示す。式(X)の化合物が使用される機能に依存して、当該化合物は、純粋な形で存在するかまたは様々な混合割合で存在する。特に好ましい実施態様において、式(X)の1つ以上の化合物は、発光層においてマトリックス材料として使用される。

10

【0178】

一般式(X)の化合物に対して、殊にR⁵⁵~R⁷⁷残基に対して次のとおりである：アリール残基またはアリール基、ヘテロアリール残基またはヘテロアリール基、アルケニル残基またはアルケニル基、アルキニル残基またはアルキニル基、および供与体作用および/または受容体作用を有する基は、それぞれ以下のように規定される：

20

アリール残基(または基)は、6~30の炭素原子数、有利に6~18の炭素原子数の基本骨格を有する残基を意味するものと解釈され、当該残基は、1個の芳香環または複数の融合芳香環から形成される。適した基本骨格は、例えばフェニル、ナフチル、アントラセルまたはフェナントレニル、インデニルまたはフルオレニルである。この基本骨格は、非置換であってよい(これは、置換可能である全ての炭素原子が水素原子を有することを意味する)か、または基本骨格の1つの、1つより多くの、または全ての置換可能な位置で置換されていてよい。

【0179】

適した置換基は、例えばデューテリウム、アルコキシ残基、アリールオキシ残基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルバゾイル基、シリル基、SiR⁷⁸R⁷⁹R⁸⁰であり、その際に、適したシリル基SiR⁷⁸R⁷⁹R⁸⁰は、下記に規定され、アルキル残基、有利に1~8個の炭素原子を有するアルキル残基、より有利にメチル残基、エチル残基またはイソプロピル残基、アリール残基、有利にC₆アリール残基、これは、さらに置換または非置換であってよく、ヘテロアリール残基、有利に少なくとも1個の窒素原子を有するヘテロアリール残基、より有利にピリジル残基およびカルバゾイル残基、アルケニル残基、有利に1個の二重結合を有するアルケニル残基、より有利に1個の二重結合および1~8個の炭素原子を有するアルケニル残基、アルキニル残基、有利に1個の三重結合を有するアルキニル残基、より有利に1個の三重結合および1~8個の炭素原子を有するアルキニル残基、または供与体作用もしくは受容体作用を有する基である。供与体作用または受容体作用を有する適した基は、下記に規定される。置換されたアリール基は、最も有利には、メチル、エチル、イソプロピル、アルコキシ、ヘテロアリール、ハロゲン、擬ハロゲンおよびアミノ、有利にアリールアミノからなる群から選択された置換基を有する。アリール残基またはアリール基は、有利にC₆~C₁₈アリール残基、より有利にC₆アリール残基であり、これは、任意に少なくとも1個の、または1個より多い前記置換基によって任意に置換されている。C₆~C₁₈アリール残基、有利にC₆アリール残基は、より有利には、0、1、2、3または4個の前記置換基を有し、最も有利には、0、1または2個の前記置換基を有する。

30

【0180】

ヘテロアリール残基またはヘテロアリール基は、アリール残基の基本骨格における少なくとも1個の炭素原子がヘテロ原子によって置き換えられておりかつヘテロアリール残基

40

50

の基本骨格が全部で 5 ~ 18 個の環原子を有する前記アリール残基とは異なる残基を意味するものと解釈される。好ましいヘテロ原子は、N、O および S である。特に好ましい、適したヘテロアリール残基は、窒素を含むヘテロアリール残基である。最も有利には、基本骨格の 1 または 2 個の炭素原子は、ヘテロ原子、有利に窒素によって置き換えられている。基本骨格は、殊に有利に、系、例えばピリジン、ピリミジンおよび 5 員のヘテロ芳香族化合物、例えばピロール、フラン、ピラゾール、イミダゾール、チオフェン、オキサゾール、チアゾール、トリアゾールから選択される。さらに、ヘテロアリール残基は、融合された環系、例えばベンゾフリル、ベンゾチエニル、ベンゾピロール、ジベンゾフリル、フェナントロリニル、カルバゾリル残基、アザカルバゾリル残基またはジアザカルバゾリル残基であってよい。基本骨格は、基本骨格の 1 つの、1 つを上回る、または全ての置換可能な位置で置換されていてよい。適した置換基は、アリール基に対する既述の規定と同様である。

【 0 1 8 1 】

アルキル残基またはアルキル基は、1 ~ 20 個の炭素原子、有利に 1 ~ 10 個の炭素原子、より有利に 1 ~ 8 個、最も有利に 1 ~ 4 個の炭素原子を有する残基を意味するものと解釈される。前記アルキル残基は、分枝鎖状または非分枝鎖状であってよく、かつ任意に 1 個以上のヘテロ原子、有利に S i、N、O または S、より有利に N、O または S によって中断されていてよい。さらに、前記アルキル残基は、アリール基に対して規定された、1 個以上の置換基によって置換されていてよい。さらに、本発明によれば、存在するアルキル残基は、少なくとも 1 個のハロゲン原子、例えば F、Cl、Br または I、殊に F を有していてよい。さらなる実施態様において、本発明によれば、存在するアルキル残基は、十分にフッ素化されていてよい。同様に、アルキル残基は、1 個以上の(ヘテロ)アリール基を有することが可能である。したがって、本明細書の記載内容において、例えばベンジル残基は、置換されたアルキル残基である。前記の記載内容において、上記の全ての(ヘテロ)アリール基は、適している。アルキル残基は、より有利には、メチル、エチル、イソプロピル、n - プロピル、n - ブチル、イソブチルおよび t - ブチルからなる群から選択され、その際に、メチルおよびエチルは、特に好ましい。

【 0 1 8 2 】

シクロアルキル残基またはシクロアルキル基は、3 ~ 20 個の炭素原子、有利に 3 ~ 10 個の炭素原子、より有利に 3 ~ 8 個の炭素原子を有する残基を意味するものと解釈される。前記基本骨格は、非置換であってもよい(これは、置換可能である全ての炭素原子が水素原子を有することを意味する)し、前記基本骨格の 1 つの、1 つを上回る、または全ての置換可能な位置で置換されていてよい。適した置換基は、アリール残基に対して上記に既述した基である。同様に、シクロアルキル残基が 1 個以上の(ヘテロ)アリール基を有することも可能である。適したシクロアルキル残基の例は、シクロプロピル、シクロペンチルおよびシクロヘキシルである。

【 0 1 8 3 】

ヘテロシクロアルキル残基またはヘテロシクロアルキル基は、シクロアルキル残基の基本骨格における少なくとも 1 個の炭素原子がヘテロ原子によって置き換えられている、前記シクロアルキル残基とは異なる残基を意味するものと解釈される。好ましいヘテロ原子は、N、O および S である。最も有利には、シクロアルキル残基の基本骨格の 1 または 2 個の炭素原子は、ヘテロ原子によって置き換えられている。適した

ヘテロシクロアルキル残基の例は、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、テトラヒドロフラン、ジオキサンに由来する残基である。

【 0 1 8 4 】

アルケニル残基またはアルケニル基は、少なくとも 2 個の炭素原子を有する前記アルキル残基に相応するが、当該アルキル残基の少なくとも 1 個の C - C 単結合が C - C 二重結合によって置き換えられている点で異なる残基を意味するものとを解釈される。アルケニル残基は、有利に 1 または 2 個の二重結合を有する。

【 0 1 8 5 】

10

20

30

40

50

アルキニル残基またはアルキニル基は、少なくとも2個の炭素原子を有する前記アルキル残基に相応するが、当該アルキル残基の少なくとも1個のC-C単結合がC-C三重結合によって置き換えられている点で異なる残基を意味するものとを解釈される。アルキニル残基は、有利に1個または2個の三重結合を有する。

【0186】

$\text{SiR}^{78}\text{R}^{79}\text{R}^{80}$ 基は、 R^{78} 、 R^{79} および R^{80} がそれぞれ独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールまたは OR^{73} であるシリル残基を意味するものと解釈される。

【0187】

R^{74} 、 R^{75} および R^{76} は、それぞれ独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールまたは OR^{73} である。10

【0188】

本明細書の記載内容において、供与体作用または受容体作用を有する基または置換基は、以下の基を意味するものと解釈される：

供与体作用を有する基は、+I効果および/または+M効果を有する基を意味するものと解釈され、および受容体作用を有する基は、-I効果および/または-M効果を有する基を意味するものと解釈される。好ましい適した基は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルコキシ、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ アリールオキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルチオ、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ アリールチオ、 $\text{SiR}^{81}\text{R}^{82}\text{R}^{83}$ 、 OR^{73} 、ハロゲン残基、ハロゲン化 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル残基、カルボニル(-CO(R^{81}))、カルボニルチオ(-C=O(SR⁸¹))、カルボニルオキシ(-C=O(OR⁸¹))、オキシカルボニル(-OC=O(R⁸¹))、チオカルボニル(-SC=O(R⁸¹))、アミノ(-NR⁸¹R⁸²)、擬ハロゲン残基、アミド(-C=O(NR⁸¹))、-NR⁸¹C=O(R⁸³)、ホスホネート(-P(O)(OR⁸¹)₂)、ホスフェート(-OP(O)(OR⁸¹)₂)、ホスフィン(-PR⁸¹R⁸²)、ホスフィンオキシド(-P(O)R⁸¹)₂)、スルフェート(-OS(O)₂OR⁸¹)、スルホキシド(-S(O)R⁸¹)、スルホネート(-S(O)₂OR⁸¹)、スルホニル(-S(O)₂R⁸¹)、スルホニアミド(-S(O)₂NR⁸¹R⁸²)、NO₂、ホウ酸エステル(-OB(OR⁸¹)₂)、イミノ(-C=NR⁸¹R⁸²)、ボラン残基、スタナン残基、ヒドラジン残基、ヒドラゾン残基、オキシム残基、ニトロソ基、ジアゾ基、ビニル基、スルホキシミン、アラン、ゲルマン、ボロキシムおよびボラジンから選択される。20

【0189】

供与体作用または受容体作用を有する前記基において挙げられた、 R^{81} 、 R^{82} および R^{83} 残基は、それぞれ独立して、次のものである：

置換もしくは非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルまたは置換もしくは非置換の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ アリール、または OR^{76} 、適した好ましいアルキル残基およびアリール残基は、上記に規定された。 R^{81} 、 R^{82} および R^{83} 残基は、より有利に $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、例えばメチル、エチルもしくはイソプロピル、またはフェニルである。好ましい実施態様において、 $\text{SiR}^{81}\text{R}^{82}\text{R}^{83}$ の場合に、 R^{81} 、 R^{82} および R^{83} は、有利にそれぞれ独立して、置換もしくは非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルまたは置換もしくは非置換のアリール、有利にフェニルである。30

【0190】

供与体作用または受容体作用を有する好ましい置換基は、次のもの：

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルコキシ、有利に $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルコキシ、より有利にエトキシもしくはメトキシ、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ アリールオキシ、有利に $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリールオキシ、より有利にフェニルオキシ、 $\text{SiR}^{81}\text{R}^{82}\text{R}^{83}$ 、ここで、 R^{81} 、 R^{82} および R^{83} は、有利にそれぞれ独立して、置換もしくは非置換のアルキルまたは置換もしくは非置換のアリール、有利にフェニル、例えば SiPh_3 または SiMe_3 、ハロゲン残基、有利にF、Cl、より有利にF、ハロゲン化 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル残基、有利にハロゲン化 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル残基、最も有利にフッ素化 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル残基、例えば CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 または C_2F_5 、アミノ、有利にジメチルアミノ、ジエチルアミノまたはジアリールアミノ、より有利にジアリールアミノ、擬ハロゲン残基、有利にCN、-C(O)OC₁~C₄アルキル、有利に-C(O)40

) O M e、P(O) R²、有利にP(O) P h₂からなる群から選択される。

【0191】

供与体作用または受容体作用を有する殊に好ましい置換基は、メトキシ、フェニルオキシ、ハロゲン化C₁～C₄アルキル、有利にC F₃、C H₂F、C H F₂、C₂F₅、ハロゲン、有利にF、C N、S i R⁸¹R⁸²R⁸³からなる群から選択され、その際に適したR⁸¹、R⁸²およびR⁸³は、既に規定された、例えばS i M e₃、ジアリールアミノ(N R⁸⁴R⁸⁵、ここで、R⁸⁴、R⁸⁵は、それぞれC₆～C₃₀アリールである)、- C(O) O C₁～C₄アルキル、有利に- C(O) O M e、P(O) P h₂である。

【0192】

ハロゲン基は、有利にF、C l およびB r、より有利にF およびC l、最も有利にF を意味するものと解釈される。 10

【0193】

擬ハロゲン基は、有利にC N、S C N およびO C N、より有利にC Nを意味するものと解釈される。

【0194】

供与体作用または受容体作用を有する前記基は、本明細書中に挙げられたが、しかし、供与体作用または受容体作用を有する基の上記リストに含まれていない、さらなる残基および置換基が供与体作用または受容体作用を有する可能性を排除するものではない。

【0195】

アリール残基またはアリール基、ヘテロアリール残基またはヘテロアリール基、アルキル残基またはアルキル基、シクロアルキル残基またはシクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル残基またはヘテロシクロアルキル基、アルケニル残基またはアルケニル基および供与体作用または受容体作用を有する基は、上記したように、置換されていてもよいし、置換されていなくともよい。本明細書中の記載内容において、非置換の基または置換されていない基は、当該基の置換可能な原子が水素原子を有する基を意味するものと解釈される。本明細書の記載内容において、置換の基または置換された基は、1個以上の適した、単数または複数の原子が少なくとも1つの位置で水素原子ではなく置換基を有する基を意味するものと解釈される。適した置換基は、アリール残基またはアリール基に対して上記に規定された置換基である。 20

【0196】

同数を有する残基が本発明による化合物において1回より多く生じる場合には、前記残基は、それぞれ独立して、規定された意味を有していてよい。

【0197】

式(X)の化合物におけるT残基は、N R⁵⁷、S、OまたはP R⁵⁷、有利にN R⁵⁷、SまたはO、より有利にOまたはS、最も有利にOである。

【0198】

R⁵⁷残基は、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキル、有利にアリール、ヘテロアリールまたはアルキル、より有利にアリールであり、ここで、前記残基は、置換されていなくともよいし、置換されていてもよい。適した置換基は、上記に規定された。R⁶⁵は、より有利に、前記置換基によって置換されていてよいフェニルであるか、または置換されていなくともよいフェニルである。R⁵⁷は、最も有利に置換されていないフェニルである。 40

【0199】

式(X)の化合物におけるQ'基は、- N R⁵⁸R⁵⁹、- S i R⁷⁰R⁷¹R⁷²、- P(O) R⁶⁰R⁶¹、- P R⁶²R⁶³、- S(O)₂R⁶⁴、- S(O) R⁶⁵、- S R⁶⁶または- O R⁶⁷、有利に- N R⁵⁸R⁵⁹、- P(O) R⁶⁰R⁶¹または- O R⁶⁷、より有利に- N R⁵⁸R⁵⁹である。

【0200】

R⁵⁸～R⁶⁷、R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²およびR⁷⁴～R⁷⁶残基は、それぞれ以下のとおり規定される： 50

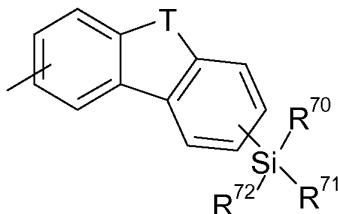
R^{58} 、 R^{59} は、窒素原子と一緒にになって、3～10個の環原子を有し、かつ置換されていなくともよいし、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールおよび供与体作用または受容体作用を有する基から選択された、1個以上の置換基によって置換されていてよく、および/または3～10個の環原子を有する、1個以上のさらなる環式基に融合されていてよい、環式基を形成し、ここで、前記の融合された残基は、置換されていなくともよいし、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールおよび供与体作用または受容体作用を有する基から選択された、1個以上の置換基によって置換されていてよく、

R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} は、それぞれ独立して、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキルまたはOR⁷³であり、

R^{73} は、独立して、任意に1個のOR⁷⁷基によって置換された、SiR⁷⁴R⁷⁵R⁷⁶、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキルであり、 R^{77} は、独立して、SiR⁷⁴R⁷⁵R⁷⁶、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキルであり、

R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} は、それぞれ独立して、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキル、有利にアリールまたはヘテロアリールであり、ここで、前記残基は、置換されていなくともよいし、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールおよび供与体作用または受容体作用を有する基から選択された、1個以上の置換基によって置換されていてよく、より有利には、非置換または置換のフェニルであり、その際に適した置換基は、上記に規定されたもの、例えばトリルまたは式

【化43】

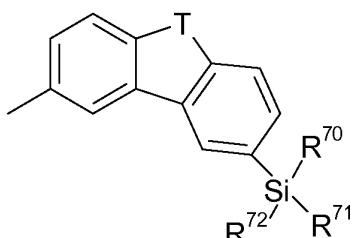


(式中、T基は、式(XI)または(XI*)の化合物に対する規定と同様であり、およびR⁷⁰、R⁷¹およびR⁷²残基は、上記の規定と同様である)の基である。

【0201】

R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} および R^{67} は、最も有利に、それぞれ独立して、フェニル、トリルまたは式

【化44】



(式中、Tは、NPh、SまたはOである)の基である。

【0202】

有利に適している-NR⁵⁸R⁵⁹基の例は、ピロリル、2,5-ジヒドロ-1-ピロリル、ピロリジニル、インドリル、インドリニル、イソインドリニル、カルバゾリル、アザカルバゾリル、ジアザカルバゾリル、イミダゾリル、イミダゾリニル、ベンズイミダゾリル、ピラゾリル、インダゾリル、1,2,3-トリアゾリル、ベンゾトリアゾリル、1,2

10

20

30

40

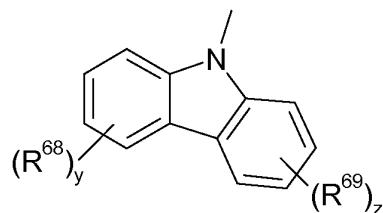
50

, 4 - トリアゾリル、テトラゾリル、1 , 3 - オキサゾリル、1 , 3 - チアゾリル、ピペリジル、モルホリニル、9 , 10 - ジヒドロアクリジニルおよび1 , 4 - オキサジニルからなる群から選択され、ここで、前記基は、置換されていなくともよいし、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールおよび供与体作用または受容体作用を有する基から選択された、1個以上の置換基によって置換されていてよく、- N R⁵⁸ R⁵⁹ 基は、有利に、カルバゾリル、ピロリル、インドリル、イミダゾリル、ベンズイミダゾリル、アザカルバゾリルおよびジアザカルバゾリルから選択され、ここで、前記基は、置換されていなくともよいし、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールおよび供与体作用または受容体作用を有する基から選択された、1個以上の置換基によって置換されていてよく、- N R⁵⁸ R⁵⁹ 基は、より有利に、置換されていなくともよいし、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールおよび供与体作用または受容体作用を有する基から選択された、1個以上の置換基によって置換されていてよいカルバゾリルである。

【0203】

特に好ましい - N R⁵⁸ R⁵⁹ 基は、次のとおりである：

【化45】



10

20

上記式中、

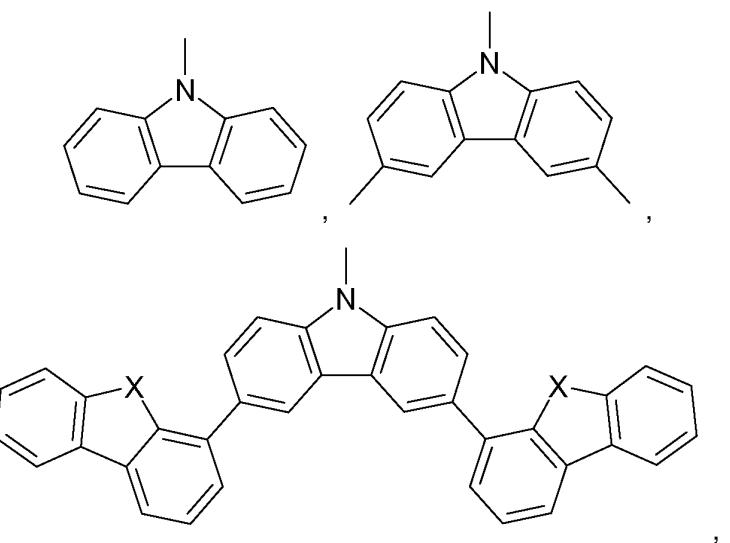
R⁶⁸、R⁶⁹は、それぞれ独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリールまたはヘテロアリール、有利にメチル、カルバゾリル、ジベンゾフリルまたはジベンゾチエニルであり、

y、zは、それぞれ独立して、0、1、2、3または4、有利に0または1であり、

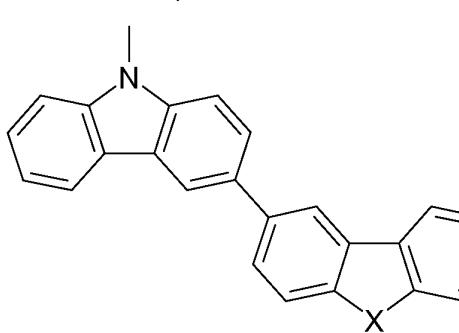
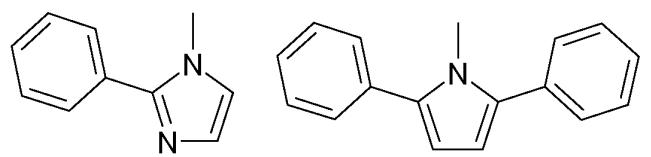
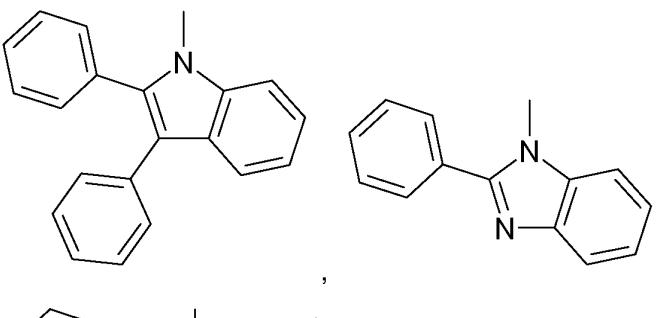
例えば

30

【化46】



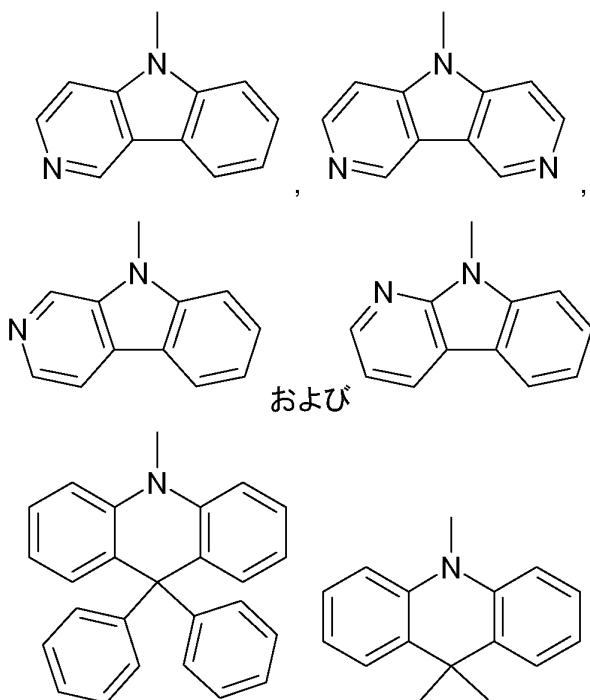
但しXはNPh, SまたはOであり;



但しXはNPh, SまたはOであり,

【0204】

【化47】

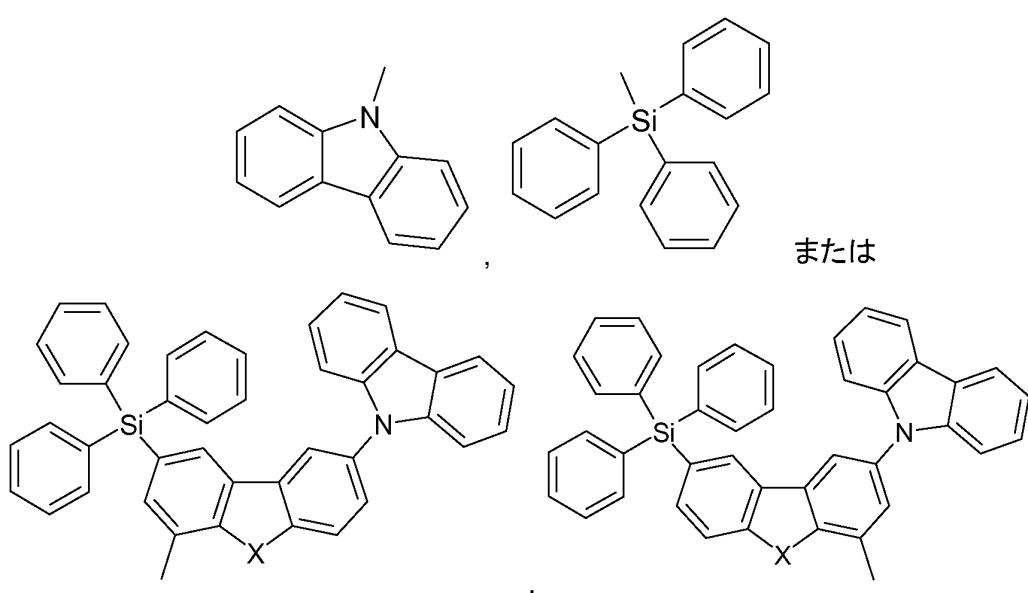


である。

【0205】

式(X)の化合物におけるR⁵⁵、R⁵⁶は、それぞれ独立して、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、さらなるA基または供与体作用もしくは受容体作用を有する基、有利にそれぞれ独立して、アルキル、アリール、ヘテロアリールまたは供与体作用もしくは受容体作用を有する基である。例えば、R⁵⁵またはR⁵⁶は、それぞれ独立して、次のとおりである：

【化48】



但しXはNPh、SまたはOである。

【0206】

式(X)の化合物において、a''R基および/またはb'R基は、存在していてよく、

ここで、 a'' および b' は、次のとおりである：

a'' は、0、1、2、3または4、有利に独立して、0、1または2であり、

b' は、0、1、2または3、有利に独立して、0、1または2である。

【0207】

最も有利には、少なくとも a'' または b' は、0であり、特に有利には、 a'' および b' は、それぞれ0であるか、または a'' は、1であり、かつ b' は、0である。

【0208】

一般式(XI)の化合物における R^{73} は、一般に独立して、任意に1個のOR⁷⁷基によって置換された、SiR⁷⁴R⁷⁵R⁷⁶、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキルであり、

10

一般式(XI)の化合物における R^{77} は、一般に独立して、アリール、ヘテロアリール、アルキル、シクロアルキルまたはヘテロシクロアルキルである。

【0209】

任意に存在するOR⁷⁷置換基は、一般に、当業者に適していると思われる全ての部位で前記残基中に存在していてよい。

【0210】

さらなる実施態様において、一般式(XI)および/または(X)の2個の単位は、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断されたかまたはOを介して中断された、直鎖状または分枝鎖状、飽和または不飽和の橋により、互いに架橋されており、ここで、一般式(XI)および/または(X)における前記橋は、そのつど R^{71} ではなくケイ素原子に結合されている。

20

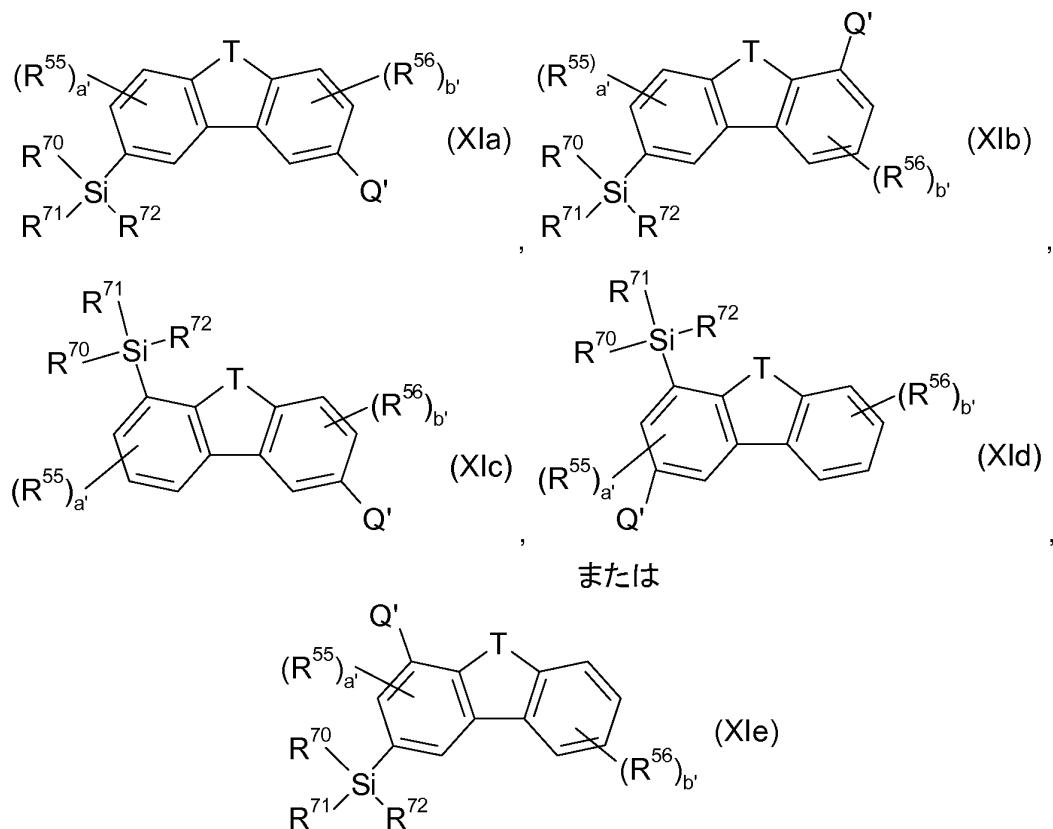
【0211】

この橋は、有利に、-CH₂-、-C₂H₄-、-C₃H₆-、-C₄H₈-、-C₆H₁₂-、-C₈H₁₆-、-C₉H₁₈-、-CH(C₈H₁₇)CH₂-、-C₂H₄(CF₂)₈C₂H₄-、-C=C-、1,4-(CH₂)₂-フェニル-、(CH₂)₂-、1,3-(CH₂)₂-フェニル-、(CH₂)₂-、-1,4-フェニル-、-1,3-フェニル-、-O-、-O-Si(CH₃)₂-O-、-O-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-O-、-O-からなる群から選択されている。本願の好ましい実施態様において、一般式(X)の化合物は、一般式(XIa)、(XIb)、(XIc)、(XId)または(XIe)を有し、すなわち当該化合物は、一般式(XI)または(XI*)の化合物の好ましい実施態様である

30

：

【化49】

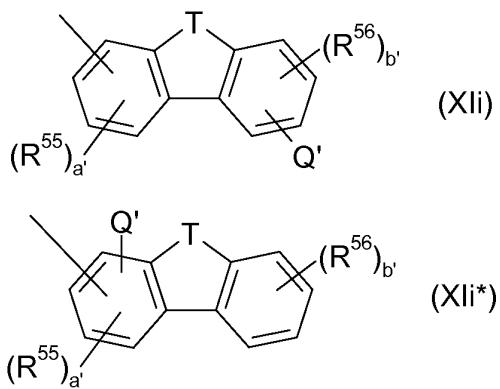


上記式中、Q'、T、R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²、R⁵⁵、R⁵⁶残基およびR⁷⁰、R⁷¹、R⁷²、R⁵⁵、R⁵⁶基、ならびにa'およびb'は、上記の規定と同様である。

【0212】

本発明によれば、好ましい別の実施態様において、一般式(XI)または(XI*)の化合物においてR⁷⁰、R⁷¹またはR⁷²は、一般式(XIi)または(XIi*)

【化50】



の芳香族単位である。

【0213】

ここで、R⁵⁵、R⁵⁶、Q'、T、a'およびb'は、それぞれ上記の規定と同様である。

【0214】

したがって、本発明は、1つの実施態様において、本発明によるOLEDに関し、ここで、一般式(XI)または(XI*)の化合物におけるR⁷⁰、R⁷¹またはR⁷²は、一般式(XIi)または(XIi*)

10

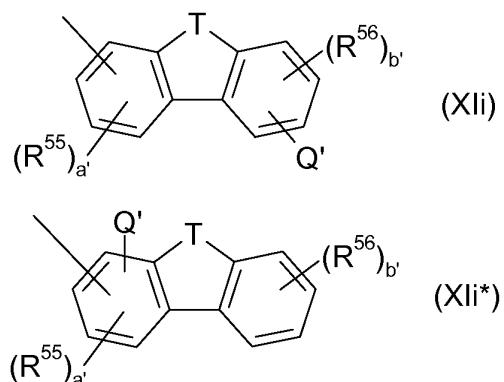
20

30

40

50

【化51】



10

の芳香族単位である。

【0215】

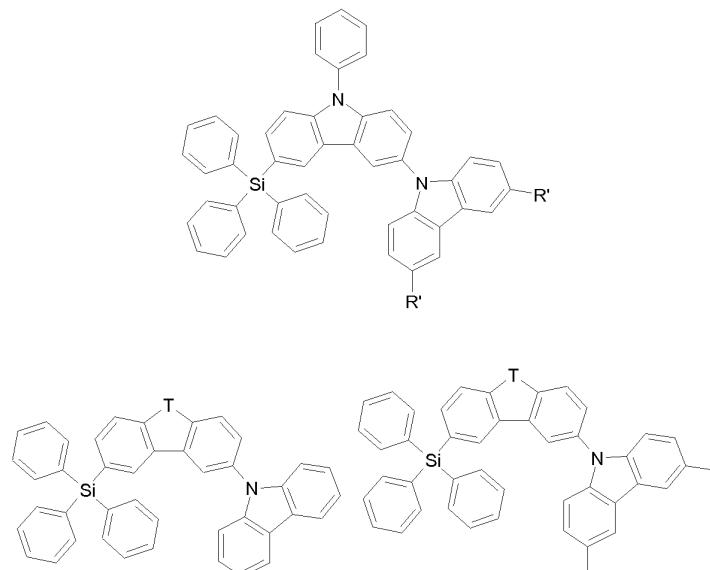
ここで、R⁵⁵、R⁵⁶、Q'、T、a'およびb'は、それぞれ上記の規定と同様である。

【0216】

好みしい実施態様において、本発明は、OLEDに関し、ここで、一般式(XI)または(XI*)の化合物は、次の群から選択される：

【化52】

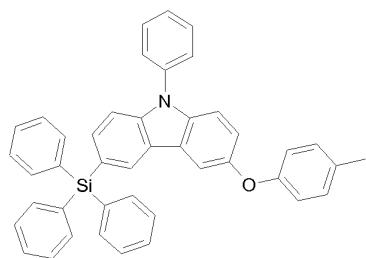
20



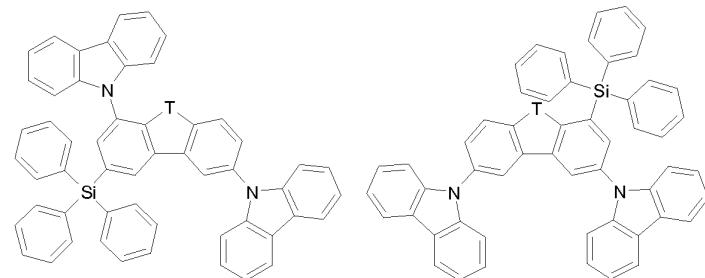
30

【0217】

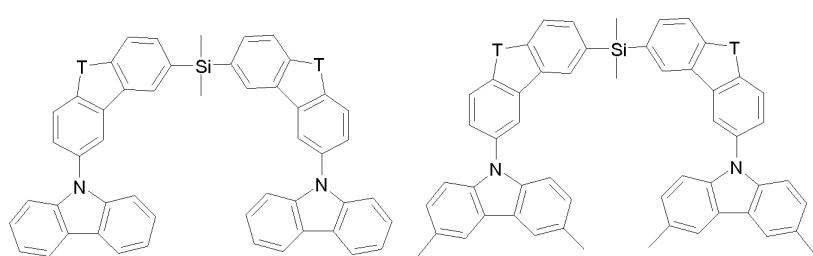
【化 5 3】



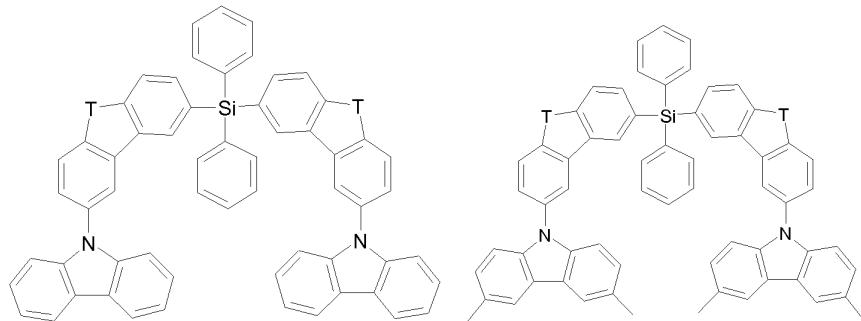
10



20

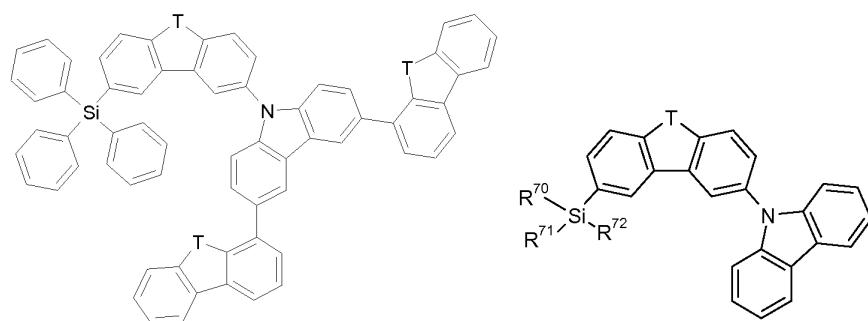


30

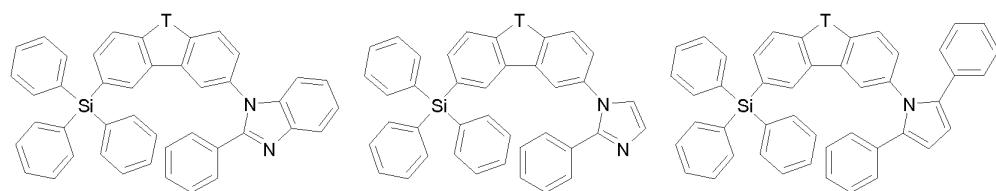
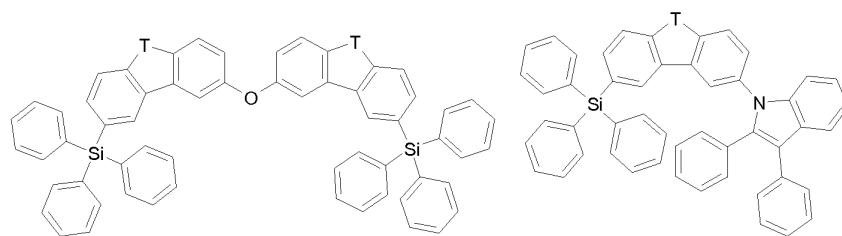


【 0 2 1 8 】

【化 5 4】



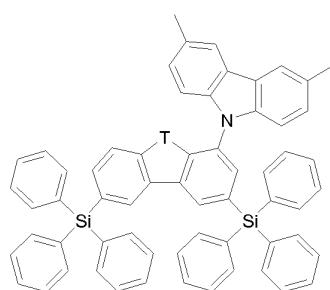
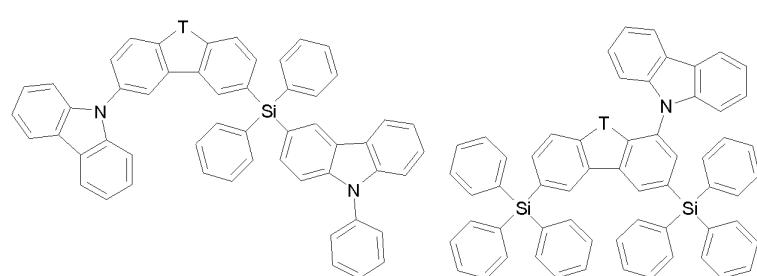
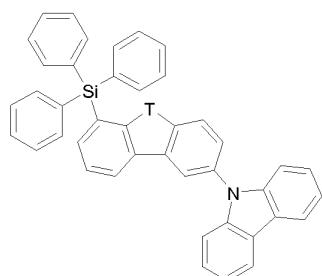
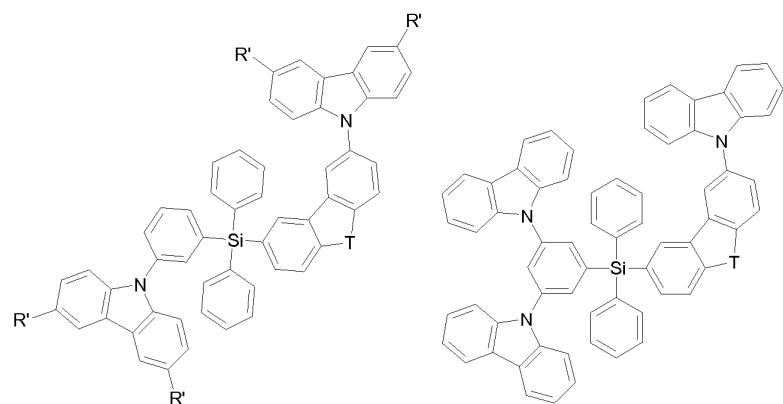
10



20

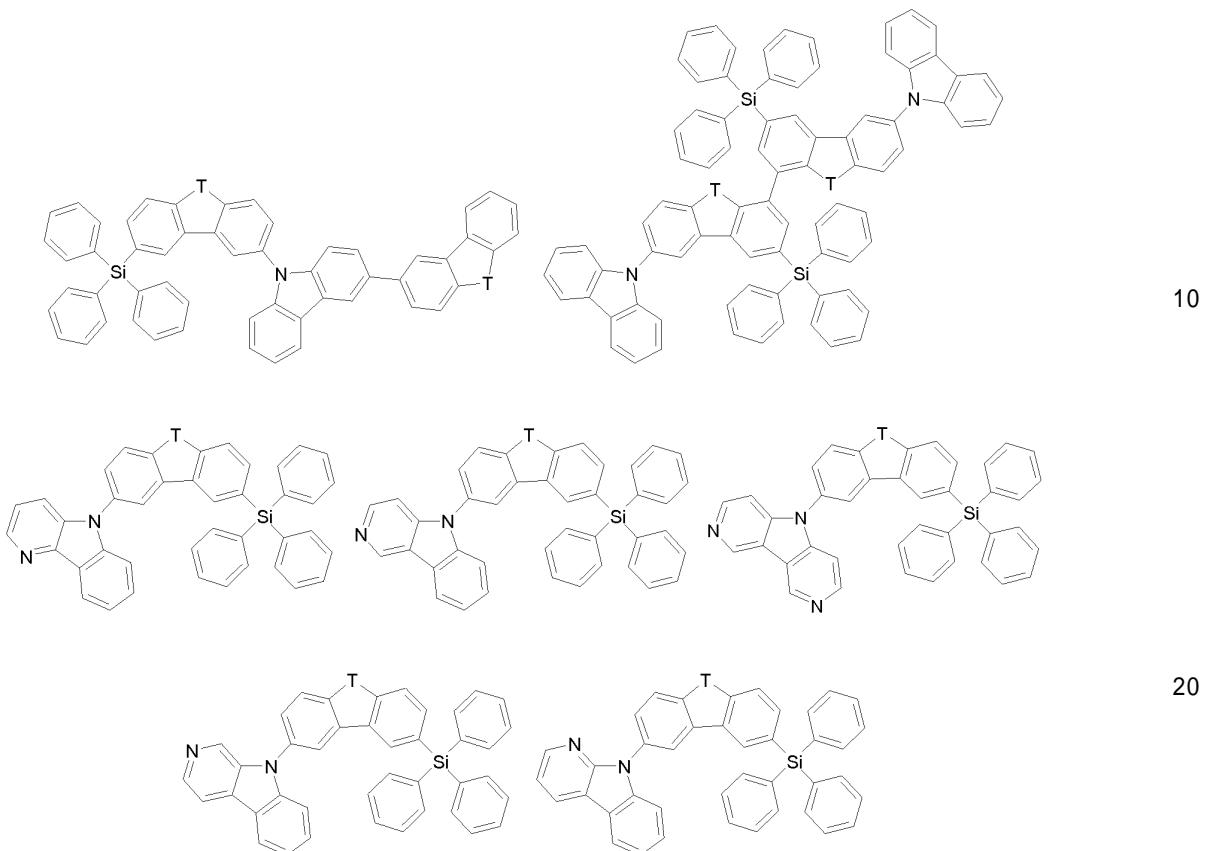
【0 2 1 9】

【化 5 5】



【 0 2 2 0 】

【化 5 6】



【0221】

一般式 (X I) または (X I^{*}) の前記の特に好ましい化合物において：

T は、S または O であり、および

R' は、H または CH₃ であり、および

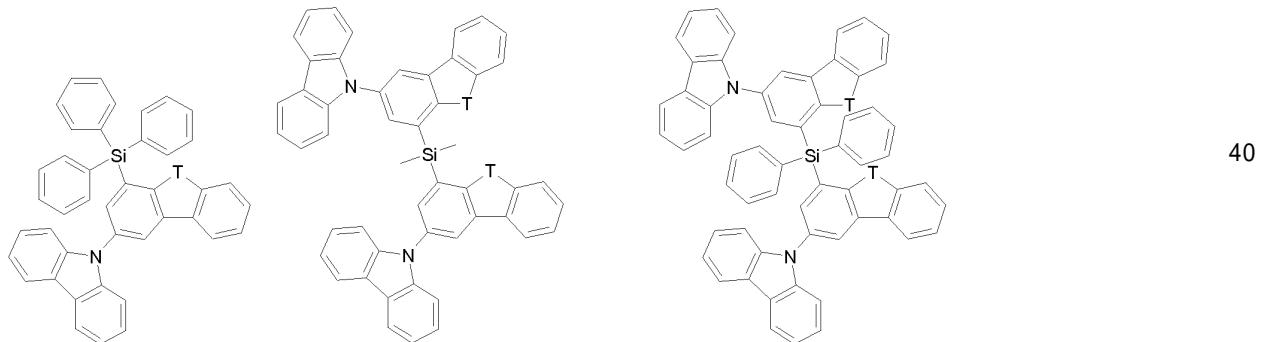
R⁷⁰、R⁷¹、R⁷² は、それぞれ、フェニル、カルバゾリル、ジベンゾフランまたはジベンゾチオフェンである。 30

【0222】

さらに、一般式 (X I) または (X I^{*}) の特に好ましい化合物は、次のとおりである

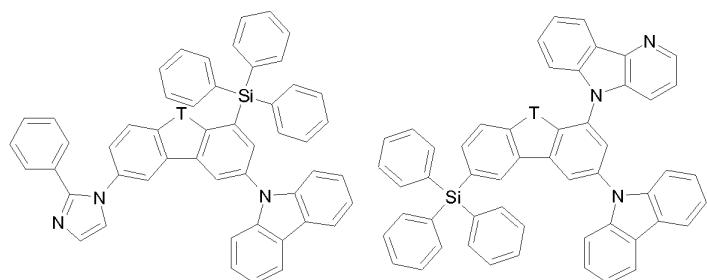
:

【化 5 7】

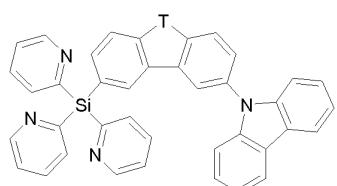


【0223】

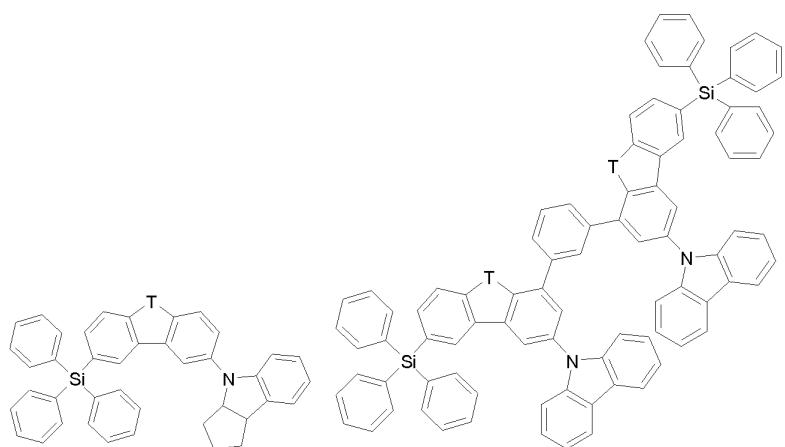
【化 5 8】



10



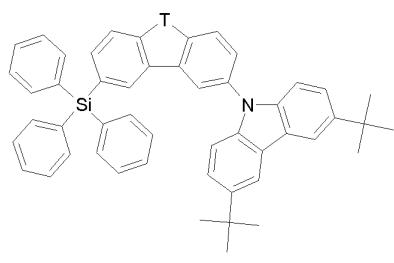
20



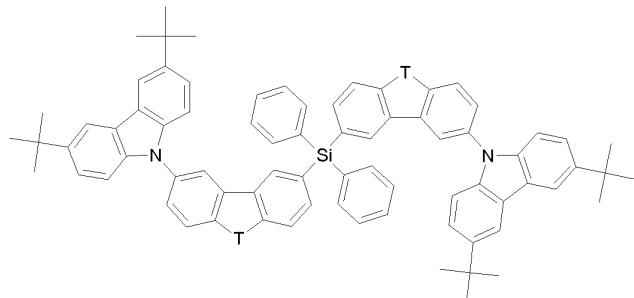
30

【 0 2 2 4 】

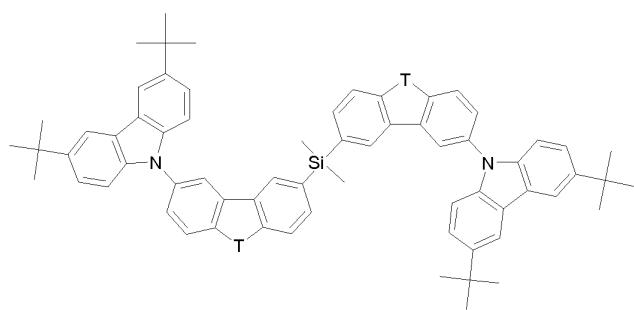
【化 5 9】



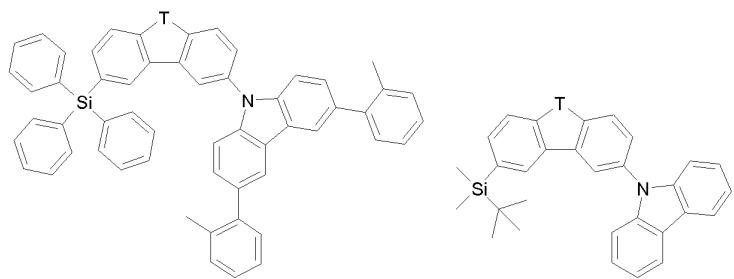
,



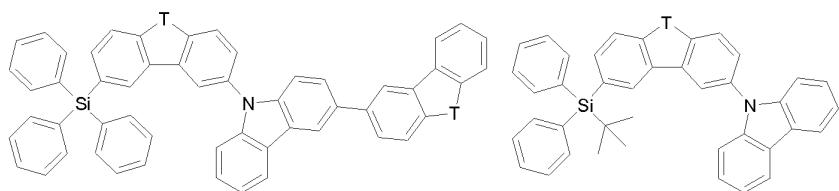
10



20



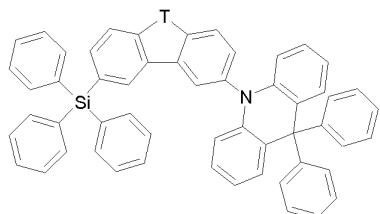
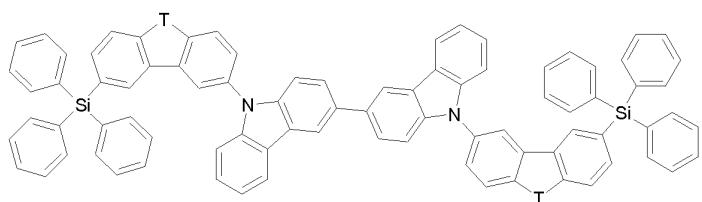
30



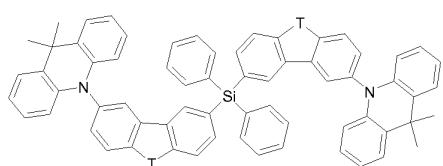
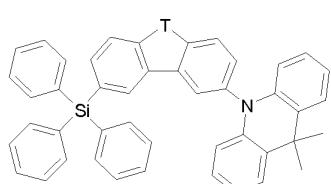
【 0 2 2 5 】

40

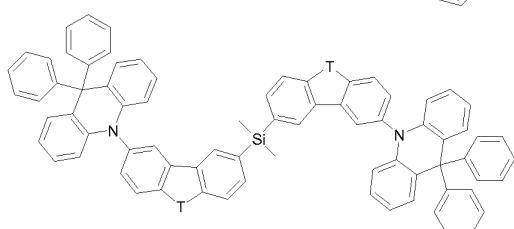
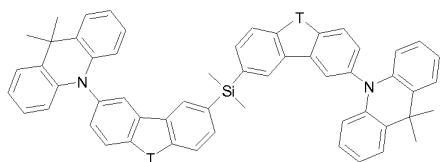
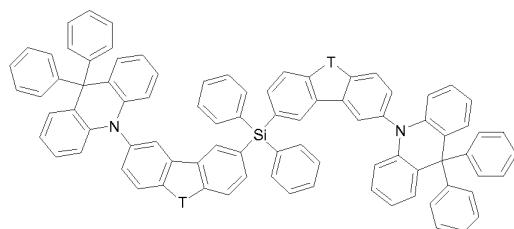
【化 6 0】



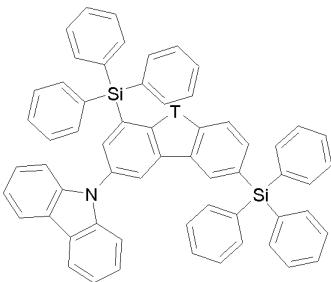
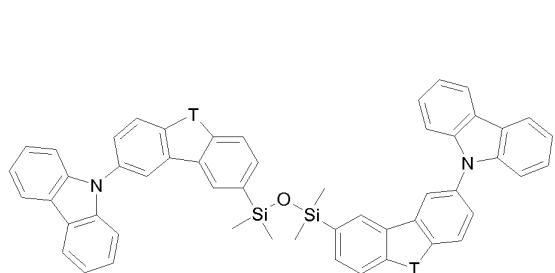
10



20



30



【0226】

40

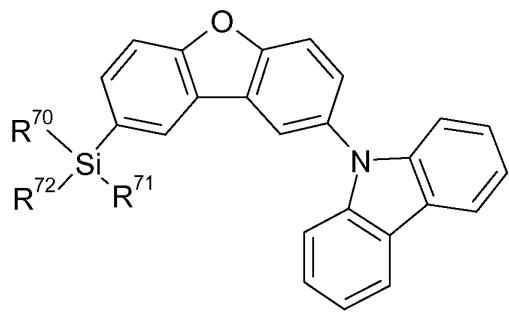
また、一般式 ($X\text{ I}$) または ($X\text{ I}^*$) の前記の特に好ましい化合物において、Tは、OまたはS、有利にOである。

【0227】

さらに、一般式 ($X\text{ I}$) または ($X\text{ I}^*$) の適した化合物は、次の式 ($X\text{ I}\text{ I}$) に相当する。

【0228】

【化61】



10

【0229】

一般式(XII)において、R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²は、以下のように規定される：

任意に少なくとも1個の官能基を有し、任意に少なくとも1個のヘテロ原子によって中断されかつ1～30個の炭素原子を有する、独立して直鎖状または分枝鎖状のアルキル残基、1～20個の炭素原子を有するアルコキシ残基、3～20個の炭素原子を有する、置換または非置換のシクロアルキル残基、6～30個の炭素原子を有する、置換または非置換のアリール残基、式(XII)の好ましい化合物および好ましいR⁷⁰、R⁷¹、R⁷²残基は、
、欧州特許出願第10187176.2号明細書および米国特許第61/391712号明細書およびPCT出願PCT/EP2010/069541中に規定されており、これらの刊行物の全ては、本願の優先権主張日には、まだ公開されていなかった。

20

【0230】

さらに、欧州特許出願第号10187176.2明細書および米国特許第61/391712号明細書およびPCT出願PCT/EP2010/069541、これらの刊行物の全ては、本願の優先権主張日には、まだ公開されていなかった。式(X)のさらなる適した化合物を参照のこと。

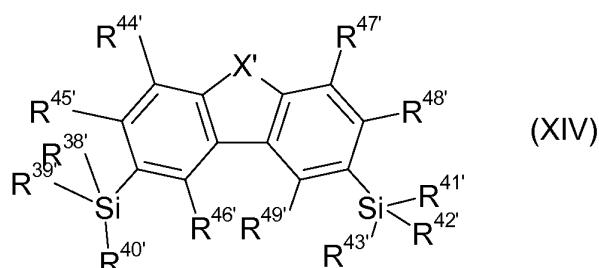
【0231】

さらなる好ましい実施態様において、本発明は、式(I)の少なくとも1つの本発明による金属カルベン錯体および一般式(X)の少なくとも1つの化合物を含むOLEDに関し、ここで、一般式(X)の化合物は、一般式(XIV)を有する：

30

本発明のさらなる実施態様は、本発明による有機発光ダイオードに関し、ここで、一般式VIの化合物は、一般式VIaの3,6-ジシリル置換された化合物である：

【化62】



40

ここで、

X'は、S、Oであり、

R^{37'}は、置換もしくは非置換のC₁～C₂₀アルキル、置換もしくは非置換のC₆～C₃₀アリールまたは5～30個の環原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール、有利に置換もしくは非置換のC₆～C₃₀アリールまたは非置換のC₁～C₂₀アルキル、より有利に置換または非置換のC₆～C₁₀アリール、最も有利に置換または非置換のフェニルであり、その際に適した置換基は、上記に規定されたものであり、

R^{38'}、R^{39'}、R^{40'}、R^{41'}、R^{42'}、R^{43'}は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換

50

の C₁ ~ C₂₀ アルキルまたは置換もしくは非置換の C₆ ~ C₃₀ アリール、または一般式 (c) の構造であり、

有利に R^{38'}、R^{39'} または R^{40'} 残基の少なくとも 1 つおよび / または R^{41'}、R^{42'} または R^{43'} 残基の少なくとも 1 つは、置換または非置換の C₆ ~ C₃₀ アリール、より有利に置換または非置換の C₆ ~ C₁₀ アリール、最も有利に置換または非置換のフェニルであり、その際に適した置換基は、上記規定されたものであり、および / または R^{38'}、R^{39'} または R^{40'} 残基の 1 つおよび / または R^{41'}、R^{42'} または R^{43'} 残基の 1 つは、構造式 (c) の残基であり、

R^{44'}、R^{45'}、R^{46'}、R^{47'}、R^{48'}、R^{49'} は、それぞれ独立して、水素であるかまたは R^{a'} および R^{b'} に対する規定と同様であり、すなわちそれぞれ独立して、置換または非置換の C₁ ~ C₂₀ アルキル、置換または非置換の C₆ ~ C₂₀ アリール、5 ~ 30 個の環原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール、または供与体作用または受容体作用を有する基、上記に規定された供与体作用または受容体作用を有する基、有利に水素、置換または非置換の C₁ ~ C₆ アルキル、置換または非置換の C₆ ~ C₁₀ アリールまたは SiR^{34'}R^{35'}R^{36'}、より有利に水素、メチル、エチル、フェニル、CF₃ または SiR^{34'}R^{35'}R^{36'} であり、ここで、R^{34'}、R^{35'} および R^{36'} は、有利にそれぞれ独立して、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₂₀ アルキルまたは置換もしくは非置換のフェニルであり、より有利に R^{34'}、R^{35'} および R^{36'} の少なくとも 1 つは、置換または非置換のフェニルであり、最も有利に R^{34'}、R^{35'} および R^{36'} の少なくとも 1 つは、置換フェニルであり、その際に適した置換基は、上記に規定されたものであり、

および R^{34'}、R^{35'} および R^{36'} のさらなる残基および係数は、それぞれ上記に規定されたものである。

【0232】

特に好ましい実施態様において、本発明による有機発光ダイオードにおいて使用される式 (XIV) の化合物は、R³⁷ ~ R⁴³、R^{a'} および R^{b'} 残基、ならびに X' 基に対して、以下の規定を有する：

X' は、NR^{37'} であり、

R^{37'} は、置換または非置換の C₆ ~ C₃₀ アリール、有利に置換または非置換の C₆ ~ C₁₀ アリール、より有利に置換または非置換のフェニルであり、その際に適した置換基は、上記に規定されたものであり、

R^{38'}、R^{39'}、R^{40'}、R^{41'}、R^{42'}、R^{43'} は、

それぞれ独立して、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₂₀ アルキルまたは置換もしくは非置換の C₆ ~ C₃₀ アリール、または一般式 (c) の構造、有利にそれぞれ独立して、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₆ アルキルまたは置換もしくは非置換の C₆ ~ C₁₀ アリール、より有利に置換もしくは非置換の C₁ ~ C₆ アルキルまたは置換もしくは非置換のフェニルであり、ここで、1 つの実施態様において、R^{38'}、R^{39'} および R^{40'} 残基の少なくとも 1 つおよび / または R^{41'}、R^{42'} または R^{43'} 残基の少なくとも 1 つは、置換または非置換の C₆ ~ C₃₀ アリール、有利に置換または非置換の C₆ ~ C₁₀ アリール、より有利に置換または非置換のフェニルであり、その際に好ましい置換基は、上記に規定されたものであり、

R^{44'}、R^{45'}、R^{46'}、R^{47'}、R^{48'}、R^{49'} は、それぞれ独立して、水素であるかまたは R^{a'} および R^{b'} に対する規定と同様であり、すなわちそれぞれ独立して、置換または非置換の C₁ ~ C₂₀ アルキル、置換または非置換の C₆ ~ C₃₀ アリール、5 ~ 30 個の環原子を有する、置換または非置換のヘテロアリール、または供与体作用または受容体作用を有する置換基、その際に供与体作用または受容体作用を有する、適した置換基は、既に、上記に規定されたものであり、有利に水素、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₆ アルキル、置換もしくは非置換の C₆ ~ C₁₀ アリールまたは SiR^{34'}R^{35'}R^{36'}、より有利に水素、メチル、エチル、フェニル、CF₃ または SiR^{34'}R^{35'}R^{36'} であり、

R^{34'}、R^{35'}、R^{36'} は、それぞれ独立して、置換もしくは非置換の C₁ ~ C₂₀ アルキルまたは置換もしくは非置換の C₆ ~ C₃₀ アリール、有利に置換もしくは非置換の C₁ ~ C₆ アルキルまたは置換もしくは非置換の C₆ ~ C₁₀ アリールであり、ここで、R^{34'}、R^{35'} お

10

20

30

40

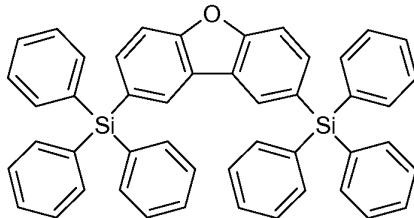
50

より R^{36}' は、より有利にそれぞれ独立して、置換もしくは非置換の $C_1 \sim C_{20}$ アルキルまたは置換もしくは非置換のフェニル、より有利に、 R^{34}' 、 R^{35}' または R^{36}' の少なくとも 1 つは、置換または非置換のフェニルであり、最も有利に R^{34}' 、 R^{35}' または R^{36}' の少なくとも 1 つは、置換フェニルであり、その際に適した置換基は、上記に規定されたものである。

【0233】

式(XIV)の特に適した化合物の 1 つの例は、

【化63】



10

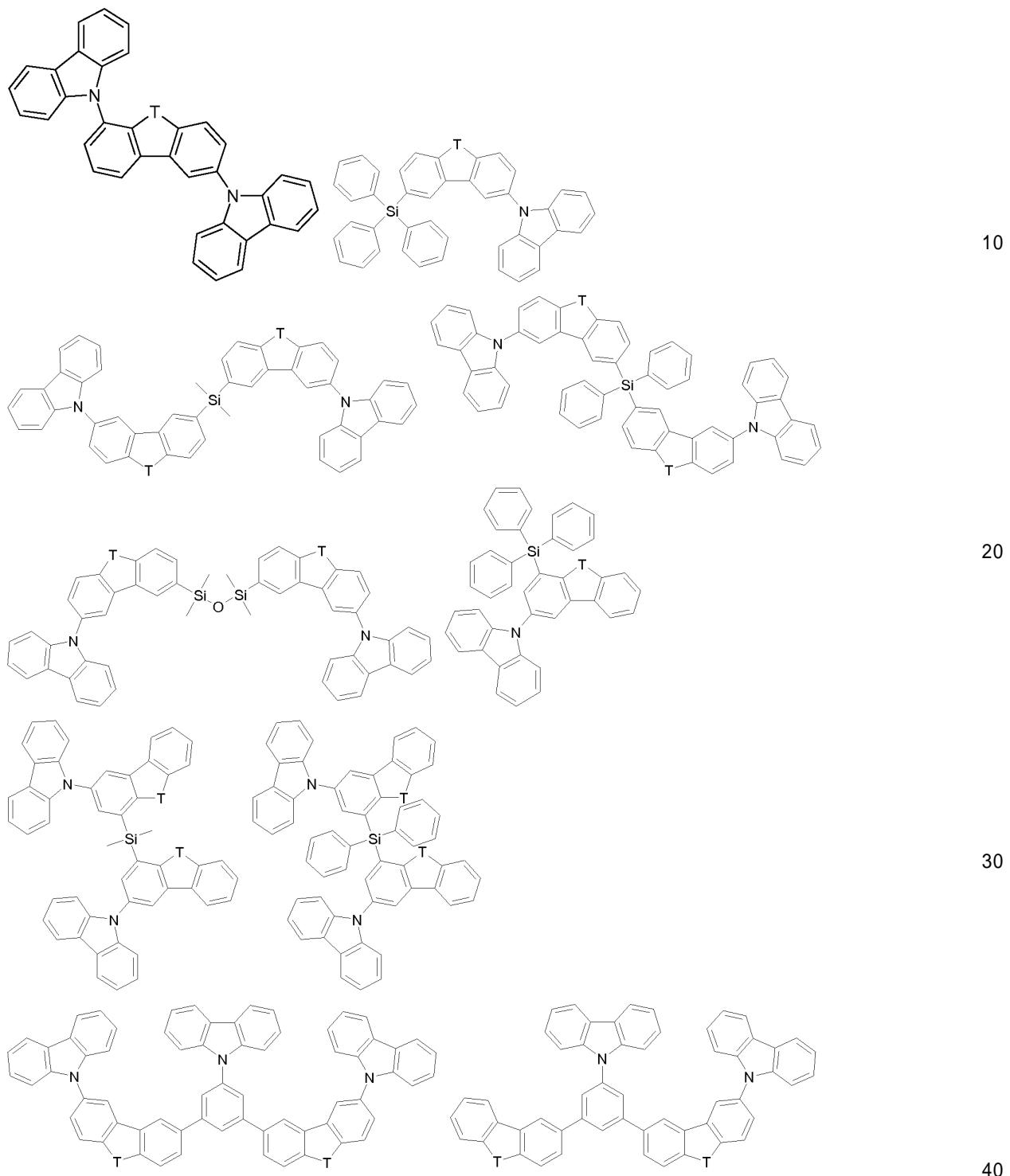
である。

【0234】

殊に好ましい実施態様において、本発明は、一般式(I)の少なくとも 1 つの金属カルベン錯体と同様に、一般式(X)の少なくとも 1 つの化合物を含む OLEO に関し、その際に式(X)の化合物は、最も有利に下記した化合物の少なくとも 1 つである：

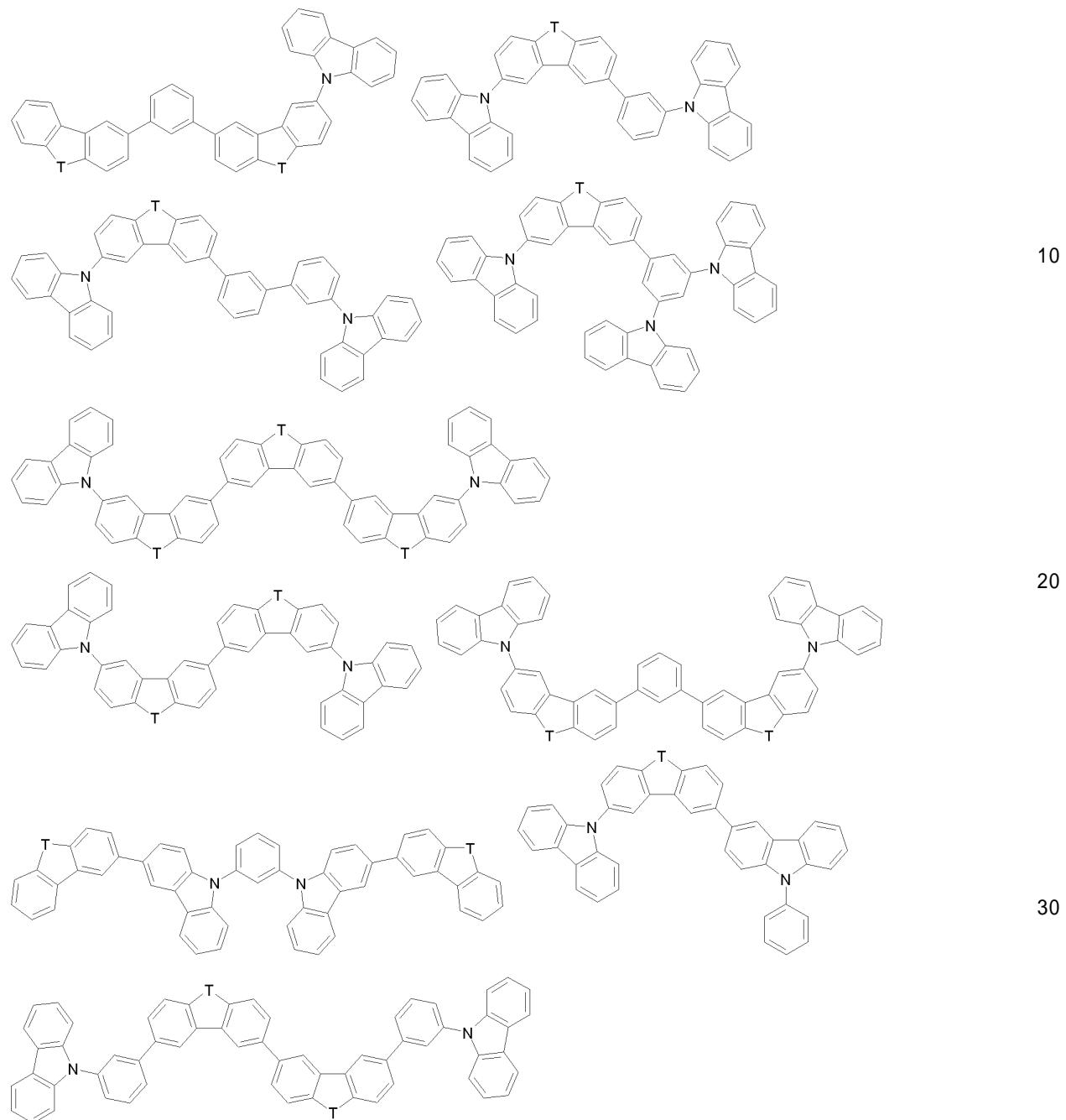
20

【化 6 4】



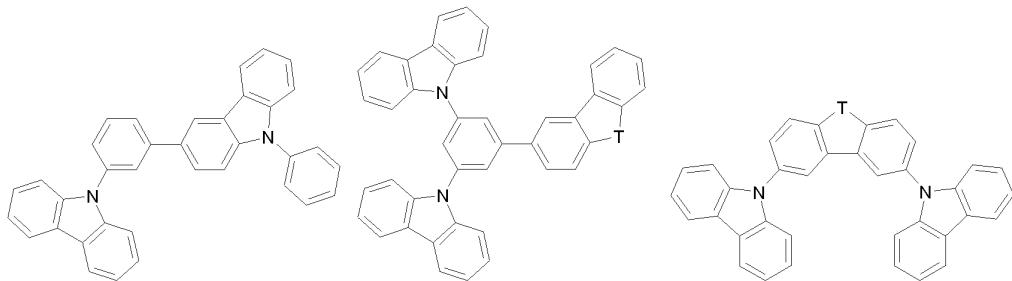
【0 2 3 5】

【化 6 5】

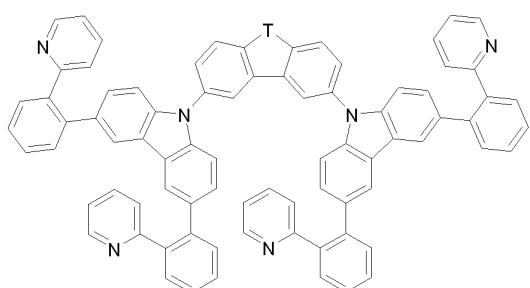
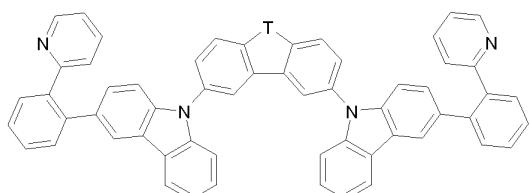


【 0 2 3 6 】

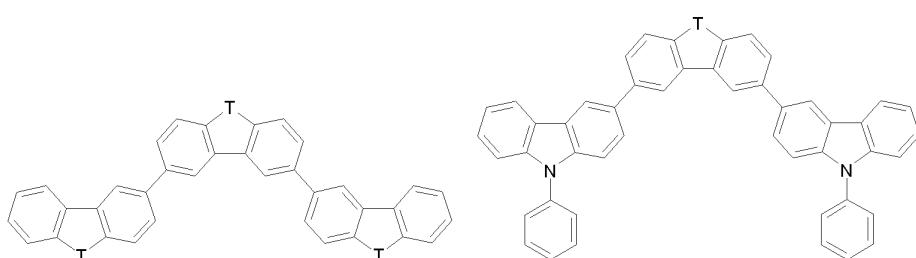
【化 6 6】



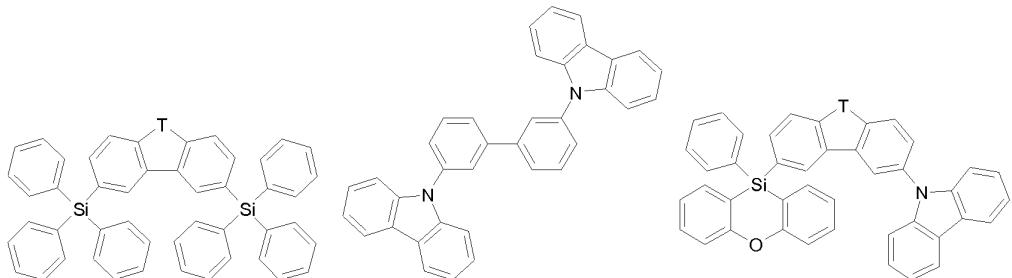
10



20



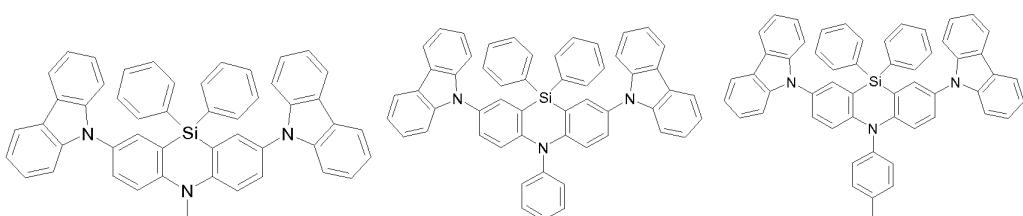
30



【0237】

【化 6 7】

40



【0238】

前記化合物において、Tは、OまたはS、有利にOである。1個を上回るTが分子内に生じる場合には、全てのT基は、同じ規定を有する。

50

【0239】

式(X)の化合物の他に、本発明によれば、一般式(X)をベースとする繰返し単位を架橋された形または重合された形で一般式 I (I)の少なくとも 1 つの金属カルベン錯体と一緒に含む、架橋材料またはポリマー材料を使用することも可能である。一般式(X)の化合物と同様に、後者の一般式(I)の少なくとも 1 つの金属カルベン錯体は、有利にマトリックス材料として使用される。

【0240】

前記の架橋材料またはポリマー材料は、有機溶剤中での顯著な可溶性、優れた被膜形成特性および比較的高いガラス転移温度を有する。さらに、相応する成分の高い電子キャリア移動度、色放出の高い安定性および長い動作時間は、本発明による架橋材料またはポリマー材料が有機発光ダイオード(O L E D)において使用される場合に、観察されうる。10

【0241】

前記の架橋材料または重合材料は、被覆として特に好適であるかまたは薄膜において特に好適でアリール残基、それというのも、当該材料は、熱的および機械的に安定性があり、かつ比較的欠陥を含まないからである。

【0242】

一般式(X)をベースとする繰返し単位を含む、架橋材料または重合材料は、工程(a)および(b)：

(a) 一般式(X)の架橋性化合物または重合性化合物を製造する工程、ここで、 $a''R^{55}$ 残基の少なくとも 1 つまたは $b'R^{56}$ 残基の少なくとも 1 つがスペーサーを介して結合された架橋性基または重合性基であり、および20

(b) 工程(a)から得られた、一般式(X)の化合物を架橋または重合する工程を含む方法によって製造されうる。

【0243】

前記の架橋材料または重合材料は、コポリマーであってもよく、これは、一般式(X)の単位の他に、さらなるモノマー、例えば正孔伝導性および / または電子伝導性を有するモノマーが架橋された形または重合された形で存在することを意味する。

【0244】

本発明による O L E D のさらなる好ましい実施態様において、当該 O L E D は、一般式(I)の少なくとも 1 つの本発明による金属カルベン錯体、式(X)の少なくとも 1 つのマトリックス材料および任意に少なくとも 1 つのさらなる正孔輸送マトリックス材料を含むエミッション層を有する。30

【0245】

本発明による O L E D は、エレクトロルミネンスが有用である全てのデバイスにおいて使用されうる。適したデバイスは、有利に、固定型視覚表示装置および可動型視覚表示装置ならびに照明手段から選択される。したがって、また、本発明は、本発明による O L E D を含む、固定型視覚表示装置および可動型視覚表示装置ならびに照明手段からなる群から選択されたデバイスに関する。

【0246】

固定型視覚表示装置は、例えばコンピューターの視覚表示装置、テレビジョン、プリンターにおける視覚表示装置、台所用家庭電化製品および広告パネル、照明パネルおよびインフォメーションパネルである。可動型視覚表示装置は、例えば、携帯電話における視覚表示装置、ラップトップにおける視覚表示装置、タブレット P C における視覚表示装置、デジタルカメラにおける視覚表示装置、m p - 3 プレイヤーにおける視覚表示装置、スマートフォンにおける視覚表示装置、車両における視覚表示装置、ならびにバス用目的地表示装置および鉄道用目的地表示装置である。40

【0247】

一般式(I)の本発明による金属カルベン錯体は、さらに、逆構造 O L E D において使用されうる。前記の逆構造 O L E D において、本発明による錯体は、さらに有利に発光層において使用される。前記の逆構造 O L E D の構造および当該 O L E D において典型的に50

使用される材料は、当業者に公知である。

【0248】

さらに、本発明は、一般式(I)の少なくとも1つの本発明による金属カルベン錯体を含む白色OLEDを提供する。好ましい実施態様において、一般式(I)の金属カルベン錯体は、白色OLEDにおいてエミッター材料として使用される。一般式(I)の金属カルベン錯体の好ましい実施態様は、上記に規定された。一般式(I)の少なくとも1つの金属カルベン錯体の他に、白色OLEDは、次の化合物を含んでいてよい：

(i) 式(X)の少なくとも1つの化合物。式(X)の化合物は、有利にマトリックス材料として使用される。式(X)の好ましい化合物は、上記に規定されたものであり、および/または

(ii) 式(VII)および/または(X)の少なくとも1つの化合物。式(VII)および/または(X)の化合物は、有利に電子輸送材料として使用される。式(VII)および(X)の好ましい化合物は、上記に規定されたものである。

【0249】

白色光を得るために、前記OLEDは、スペクトルの全可視領域を着色する光を発生させなければならない。しかし、有機エミッターは、通常、可視領域の限定された部分でのみ発光し、すなわち着色される。白色光は、様々なエミッターの組合せによって発生される。典型的には、赤色エミッターと緑色エミッターと青色エミッターとが組み合わされる。しかし、前記刊行物には、白色OLEDを形成させる他の方法、例えばトリプレットハーベスティング技術も開示されている。白色OLEDの適した構造または白色OLEDの形成方法は、当業者に公知である。

【0250】

白色OLEDの1つの実施態様において、幾つかの染料は、OLEDの発光層において別の上面に積層されたものであり、それゆえに結合される(積層型デバイス)。これは、全ての染料を混合することによって達成されうるか、または様々なに着色された層を直接に一連の結合によって達成されうる。「層状OLED」の表現および適した実施態様は、当業者に公知である。

【0251】

一般に、さらに、様々な層は、次の厚さを有する：陽極(2)500～5000Å(オングストローム)、有利に1000～2000Å、正孔輸送層(3)50～1000Å、有利に200～800Å、様々なエミッター材料の混合物を含む発光層(4)：10～1000Å、有利に100～800Åか、または連続した幾つかの発光層、様々なエミッターマテリアル(4a、b、c、...)を含むそれぞれの個別層：それぞれ10～1000Å、有利にそれぞれ50～600Å、電子輸送層(5)50～1000Å、有利に200～800Å、陰極(6)200～10000Å、有利に300～5000Å。

【0252】

白色OLEDのさらなる実施態様において、幾つかの様々な着色されたOLEDは、別の上面に積み重ねたものである(積み重ねデバイス)。2個のOLEDを積み重ねるために、電荷発生層(CG層)と呼ばれるものが使用される。前記CG層は、例えば1つの電気的にn型ドーピングされた輸送層および1つのp型ドーピングされた輸送層から形成されうる。「積み重ねOLED」の表現および適した実施態様は、当業者に公知である。

【0253】

一般に、さらに、様々な層は、次の厚さを有する：陽極(2)500～5000Å(オングストローム)、有利に1000～2000Å、第1の正孔輸送層(3)50～1000Å、有利に200～800Å、第1の発光層(4)10～1000Å、有利に50～600Å、第1の電子輸送層(5)50～1000Å、有利に200～800Å、電気的にn型ドーピングされた層50～1000Å、有利に100～800Å、電気的にp型ドーピングされた層50～1000Å、有利に100～800Å、第2の正孔輸送層(3)50～1000Å、有利に200～800Å、第2の発光層(4)10～1000Å、有利に50～600Å、第2の電子輸送層(5)50～1000Å、有利に200～800Å

10

20

30

40

50

、電気的にn型ドーピングされた層50～1000Å、有利に100～800Å、電気的にp型ドーピングされた層50～1000Å、有利に100～800Å、第3の正孔輸送層(3)～1000Å、有利に200～800Å、第3の発光層(4)10～1000Å、有利に50～600Å、第3の電子輸送層(5)50～1000Å、有利に200～800Å、陰極(6)200～1000Å、有利に300～500Å。

【0254】

前記「積み重ねデバイスの概念」のさらなる実施態様において、2個だけのOLEDを積み重ねることも可能であるし、3個を上回るOLEDを積み重ねることも可能である。

【0255】

白色OLEDのさらなる実施態様において、白色光の発生について述べた2つの概念は組み合わされてもよい。例えば、単色OLED(例えば、青色)は、多色積層型OLED(例えば、赤色緑色)で積み重ねられうる。さらに、2つの概念の組合せは、想像可能であり、かつ当業者に公知である。

【0256】

式(I)の本発明による金属カルベン錯体は、白色OLEDにおいて上記された、任意の層に使用されうる。好ましい実施態様において、当該カルベン錯体は、単数または複数のOLEDの1つの、1つを上回る、または全ての発光層において使用され、その際に本発明による金属カルベン錯体の構造は、前記錯体の使用の機能として変化される。単数または複数の発光型OLEDのさらなる層に適した、好ましい成分または単数もしくは複数の発光層においてマトリックス材料として適した材料および好ましいマトリックス材料は、同様に上記に規定されている。

【0257】

また、本発明は、一般式(I)の少なくとも1つの本発明による金属カルベン錯体を含む、有機電子部品、有利に有機発光ダイオード(OLED)、有機光起電力セル(OPV)、有機電界効果トランジスタ(OFET)または発光電気化学的セル(LEEC)に関する。

【実施例】

【0258】

例

以下の例、より詳述すれば、例中に詳説された、方法、材料、条件、プロセス因子、装置等は、本発明を裏付けることを意図するものであるが、しかし、本発明の範囲を制限するものではない。

【0259】

全ての試験は、保護ガス雰囲気中で実施される。

【0260】

以下の例中の述べられた百分率および割合は、別記しない限り、質量%および質量割合である。

【0261】

合成例

例1

2,3-ビス(フェニルアミノ)ピリジン(ZW1)

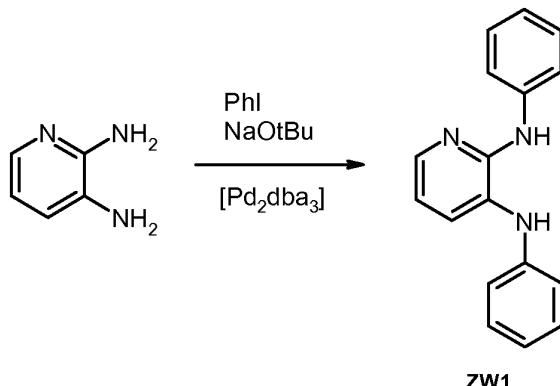
10

20

30

40

【化68】



【0262】

2,3-ジアミノピリジン(8.9 g、9 mmol)およびジオキサン(270 ml)中のヨードベンゼン(17.8 ml、18 mmol)の懸濁液を、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム($Pd_2(dbu)_3$ 、3838 mg、0.1 mmol)、9,9-ジメチル- γ o4,5-ビス(ジフェニルホスフィン)キサンテン(1.4 g、0.3 mmol)、ナトリウムt-ブトキシド(15.4 g、18 mmol)および水(2.3 g)と混合する。この混合物を還流下に一晩中、攪拌する。室温への冷却後、沈殿物を吸引ろ過してろ別し、かつジクロロメタンで洗浄する。合わせたろ液を濃縮乾固し、残留物をジクロロメタン(125 ml)およびシクロヘキサン(150 ml)中に溶解し、かつカラムでろ過する。生成物画分を濃縮し、沈澱した生成物をろ別する。収量：14.2 g(67%)。

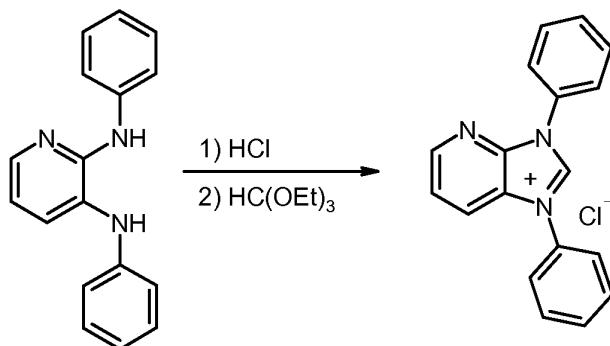
【0263】

1H NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ = 5.19 (br s, 1H), 6.71-6.76 (m, 3H), 6.84 (dd, 1H), 6.89-6.96 (m, 2H), 7.19 (dd, 2H), 7.23 (dd, 2H), 7.39 (d, 1H), 7.51 (d, 2H), 8.02 (d, 1H)

【0264】

1,3-ジフェニル-4-アザベンズイミダゾリウムクロリド：

【化69】



【0265】

塩酸(200 ml)中の2,3-ビス(4-フェニルアミノ)ピリジン(14.2 g、54 mmol)の懸濁液を室温で一晩中、攪拌する。この混合物を濃縮乾固し、固体14.0 gを得る。この固体にトリエチルオルトホルミエート(160 ml)を添加し、この混合物を105℃で一晩中、攪拌する。室温への冷却後、固体を吸引ろ過してろ別し、かつトリエチルオルトホルミエートで洗浄する。収量：10.3 g(62%)。

【0266】

10

20

30

40

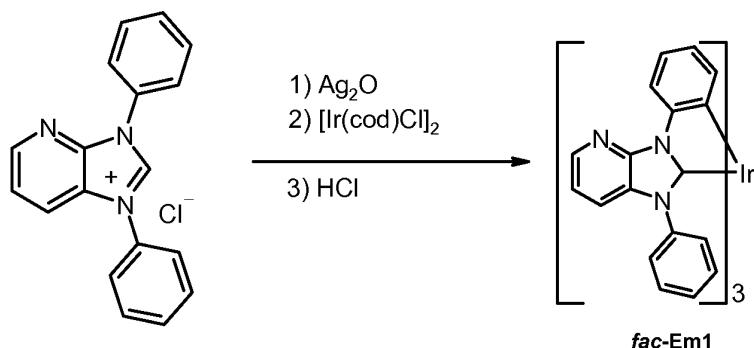
50

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 7.55-7.73 (m, 7H), 8.08 (dd, 2H), 8.19 (dd, 1H), 8.33 (dd, 2H), 8.80 (dd, 1H), 12.24 (s, 1H)

【0267】

錯体 f a c - E m 1 :

【化70】



【0268】

1, 3 - ジフェニル - 4 - アザベンズイミダゾリウムクロリド (4.9 g、16 mmol) およびジオキサン (250 ml) 中の 3A モレキュラーシーブ (25 g) の懸濁液を、酸化銀 (I) (3.0 g、13 mmol) と混合し、かつ室温で一晩中、攪拌する。この混合物をクロロ (1, 5 - シクロオクタジエン) イリジウム (I) 二量体 (1.1 g、1.6 mmol) と混合し、かつ還流下に一晩中、攪拌する。室温への冷却後、沈殿物を吸引ろ過してろ別し、かつジクロロメタンで洗浄する。合わせたろ液を濃縮乾固し、残留物をカラムでろ過することによって精製する。生じる固体をブタノン (110 ml) 中に溶解し、かつ塩酸 (1N、11.8 ml) と混合する。この混合物を還流下に 24 時間、攪拌する。室温への冷却後、沈殿物を吸引ろ過してろ別し、シクロヘキサンで洗浄し、かつカラムクロマトグラフィーによって精製する (シリカゲル、2 : 3 ジクロロメタン / シクロヘキサン)。

【0269】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 6.24 (d, 6H), 6.50 (d, 3H), 6.58 (dd, 3H), 6.68-6.79 (m, 9H), 6.96 (dd, 3H), 7.06 (mc, 3H), 7.27 (dd, 3H), 8.32 (dd, 3H), 8.89 (dd, 3H)

フォトルミネセンス (フィルム中で PMMA 2%) :

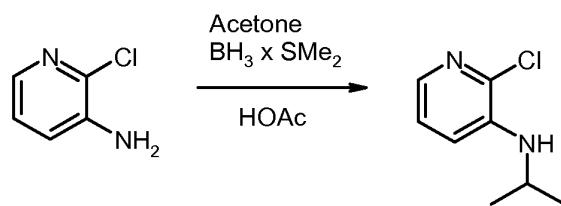
 $\lambda_{\max} = 415 \text{ nm}$, CIE: (0.16;0.07); QY = 41%

【0270】

例 2 :

2 - クロロ - 3 - n - イソプロピルアミノピリジン :

【化71】



10

20

30

40

50

【0271】

ジクロロメタン(300ml)中の3-アミノ-2-クロロピリジン(16.0g、124mmol)および冰酢酸(150ml)の溶液を、アセトン(25.0ml、335mmol)と混合し、かつ0度ボラン-ジメチルスルフィド錯体(13.0ml、136mmol)と混合し、およびこの混合物を室温で一晩中、攪拌する。この溶液をアンモニア(水中で25%)でpH8に調節し、かつ水(100ml)で希釈する。有機層を除去し、水相をジクロロメタン(3×100ml)で抽出する。合わせた有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥させ、かつ濃縮乾固する。粗製生成物を後精製なしに使用する。収量：21.4g(100%超)。

【0272】

10

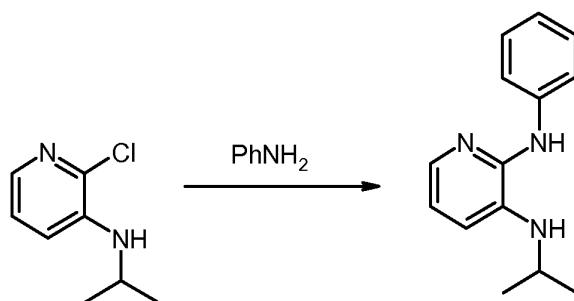
¹H NMR (d₆-DMSO, 500 MHz): δ = 1.19 (d, 6H), 3.66 (mc, 1H), 4.98 (d, 1H), 7.09 (dd, 1H), 7.19 (dd, 1H), 7.59 (dd, 1H)

【0273】

2-N-フェニルアミノ-3-N-イソプロピルアミノピリジン：

【化72】

20



【0274】

アニリン(11.4ml、125mmol)中の2-クロロ-3-N-イソプロピルアミノピリジン(21.4g、125mmol)の混合物を170度で一晩中、攪拌する。室温への冷却後、固体を水(100ml)中に溶解し、この溶液を水酸化ナトリウム溶液(1N)でpH11に調節する。水相をジクロロメタン(1×100ml、2×50ml)で抽出する。合わせた有機相を濃縮乾固し、粗製生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製する(シリカゲル、エチルアセテート/n-ヘキサン勾配)。収量：15.8g(56%)。

【0275】

30

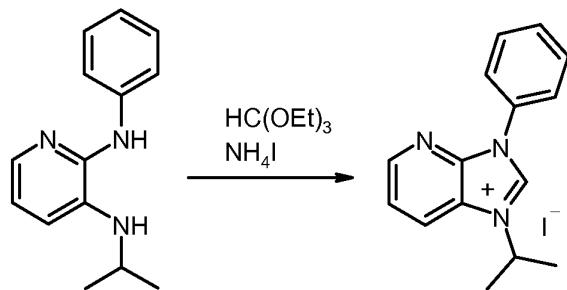
¹H NMR (d₆-DMSO, 500 MHz): δ = 1.19 (d, 6H), 3.59 (mc, 1H), 4.91 (d, 1H), 6.70 (dd, 1H), 6.76-6.88 (m, 2H), 7.22 (mc, 2H), 7.46 (dd, 1H), 7.54 (d, 2H), 7.76 (br s, 1H)

40

【0276】

1-イソプロピル-3-フェニル-4-アザベンズイミダゾリウムヨージド：

【化73】



【0277】

2 - N - フェニルアミノ - 3 - N - イソプロピルアミノピリジン (5.0 g、21 mmol) とトリエチルオルトホルメート (20 mL) との混合物を、ヨウ化アンモニウム (3.2 g、22 mmol) と混合し、かつ70°Cで一晩中、攪拌する。室温への冷却後、固体を吸引ろ過してろ別し、かつ石油エーテルおよび少量のジクロロメタンで洗浄する。収量：6.6 g (89%)。

【0278】

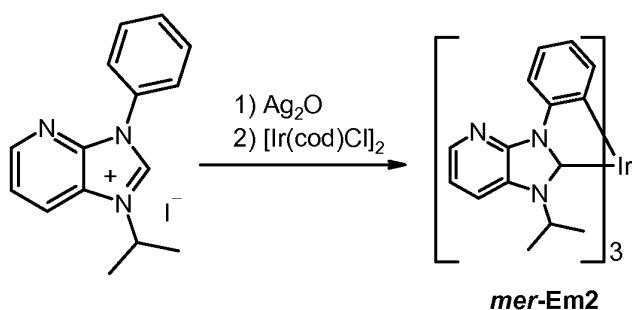
¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1.90 (d, 6H), 5.43 (sept, 1H), 7.56-7.72 (m, 4H), 8.15 (mc, 2H), 8.28 (dd, 1H), 8.77 (dd, 1H), 11.19 (s, 1H)

20

【0279】

錯体 mer - Em2 :

【化74】



【0280】

1 - イソプロピル - 3 - フェニル - 4 - アザベンズイミダゾリウムヨージド (4.5 g、16 mmol) およびジオキサン (380 mL) 中の 3 A モレキュラーシーブ (55 g) の懸濁液を、酸化銀 (I) (3.1 g、13 mmol) と混合し、かつ室温で一晩中、攪拌する。この混合物を 0 - キシレン (500 mL) 中のクロロ - (1,5 - シクロオクタジエン) イリジウム (I) 二量体 (1.1 g、1.6 mmol) の溶液と混合し、かつ110°Cで一晩中、攪拌する。室温への冷却後、沈殿物を吸引ろ過してろ別し、かつ酢酸エチル (400 mL) およびジクロロメタン (400 mL) と一緒にして攪拌する。合わせたろ液を濃縮乾固し、残留物をカラムでろ過する (シリカゲル、ジクロロメタン)。生成物画分を濃縮乾固し、かつメチル t - プチルエーテルと一緒にして攪拌する。収量：2.1 g (72%)。

40

【0281】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 0.59 (d, 3H), 0.66 (d, 3H), 0.80 (d, 3H), 1.24 (d, 3H), 1.30 (d, 3H), 1.60 (d, 3H), 4.61 (mc, 2H), 4.80 (sept, 1H), 6.56 (dd, 1H), 6.61-6.70 (m, 4H), 6.91-7.03 (m, 4H), 7.10-7.18 (m, 3H), 7.67-7.74 (m, 3H), 8.33-8.40 (m, 3H), 8.78 (d, 1H), 8.81 (d, 1H), 8.85 (dd, 1H)

フォトルミネセンス (PMMAフィルム中で2%):

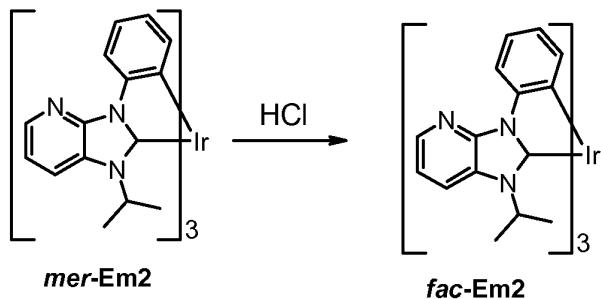
$\lambda_{\text{max}} = 441 \text{ nm}$, CIE: (0.16;0.11); QY = 82%

10

【0282】

錯体 f a c - E m 2 :

【化75】



20

【0283】

メタノール (50 ml) 中の *mer*-Em2 (500 mg, 0.6 mmol) の溶液を塩酸 (1N、5 ml) と混合し、かつ還流下に一晩中、攪拌する。室温への冷却後、沈殿物を吸引ろ過してろ別し、石油エーテルで洗浄し、かつメチル *t*-ブチルエーテルと一緒にして一晩中、攪拌する。収量: 338 mg (68%)。

【0284】

30

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 0.77 (d, 9H), 1.51 (d, 9H), 4.66 (sept, 3H), 6.37 (d, 3H), 6.58 (dd, 3H), 6.97 (dd, 3H), 7.10 (dd, 3H), 7.66 (d, 3H), 8.34 (d, 3H), 8.78 (d, 3H)

フォトルミネセンス (PMMAフィルム中で2%):

$\lambda_{\text{max}} = 418 \text{ nm}$, CIE: (0.16;0.05); QY = 77%

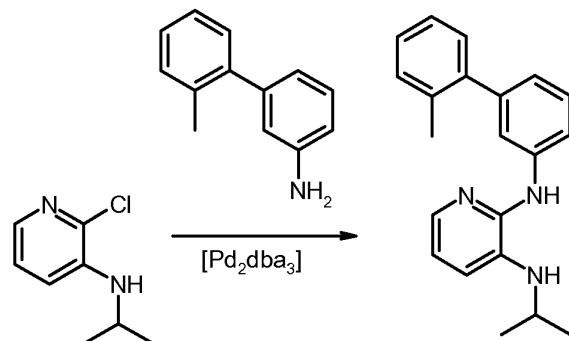
【0285】

例3:

2-N-(2''-メチルビフェニ-3'-イル)アミノ-3-N-イソプロピルアミノピリジン:

40

【化76】



【0286】

2-クロロ-3-N-イソプロピルアミノピリジン(3.5g、20mmol)およびトルエン(65ml)中の2'-メチルビフェニ-3-イルアミン塩酸塩(4.9g、23mmol)の溶液を、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(281mg、0.3mmol)、rac-BINAP(585mg、0.9mmol)およびナトリウムt-ブトキシド(5.1g、51mmol)と混合する。この混合物を還流下に一晩中、攪拌する。室温への冷却後、沈殿物を吸引ろ過してろ別し、ろ液を濃縮乾固する。残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製する(シリカゲル、10:1 トルエン/酢酸エチル)。収量: 6.1g(93%)、2'-メチルビフェニ-3-イルアミン約30%で汚染されていた。

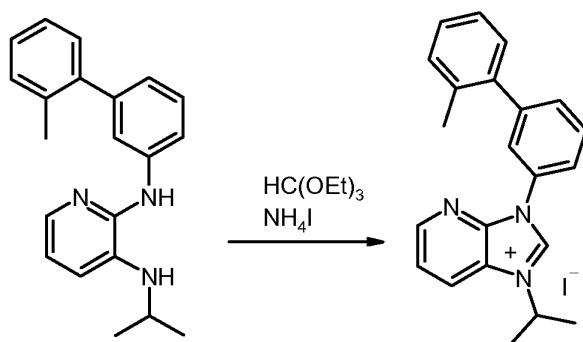
【0287】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1.21 (d, 6H), 3.26 (br s, 1H), 3.56 (mc, 1H), 6.31 (br s, 1H), 6.82 (dd, 1H), 6.89 (mc, 1H), 6.97 (dd, 1H), 7.20-7.34 (m, 7H), 7.70 (dd, 1H)

【0288】

1-イソプロピル-3-(2''-メチルビフェニ-3'-イル)-4-アザベンズイミダゾリウムヨージド:

【化77】



【0289】

トリエチルオルトホルメート(8ml)中の2-N-(2''-メチルビフェニ-3'-イル)アミノ-3-N-イソプロピルアミノピリジン(2.0g、6.3mmol)の混合物を、ヨウ化アンモニウム(281mg、6.6mmol)と混合し、かつ80℃で一晩中、攪拌する。室温への冷却後、この混合物をトリエチルオルトホルメート(5ml)およびイソプロパノール(3.5ml)で希釈し、かつ室温で一晩中、攪拌する。沈殿物を吸引ろ過してろ別し、かつn-ヘキサンで洗浄する。収量: 2.0g(70%)。

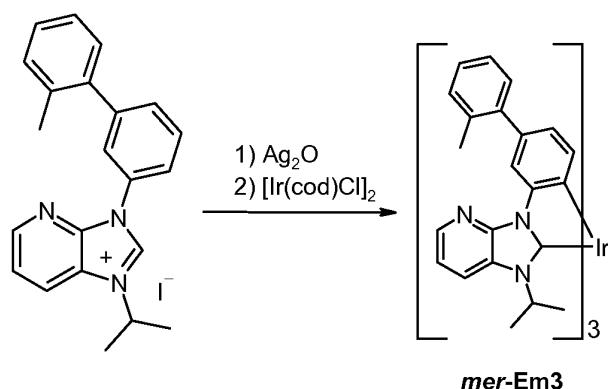
【0290】

¹H NMR (d_6 -DMSO, 500 MHz): δ = 1.94 (d, 6H), 5.50 (sept, 1H), 7.24-7.34 (m, 3H), 7.39 (dd, 1H), 7.60 (mc, 1H), 7.70-7.78 (m, 2H), 8.09 (dd, 1H), 8.21 (mc, 1H), 8.40 (dd, 1H), 8.81 (dd, 1H), 11.21 (s, 1H).

【0291】

錯体 m e r - E m 3 :

【化78】



【0292】

1 - イソプロピル - 3 - (2 '' - メチルビフェニ - 3 ' - イル) - 4 - アザベンズイミダゾリウムヨージド (400 mg、0.9 mmol) およびジオキサン (15 ml) 中の 3 A モレキュラーシーブ (2 g) の懸濁液を、酸化銀 (I) (163 mg、0.7 mmol) と混合し、かつ室温で一晩中、攪拌する。この混合物をクロロ (1,5 - シクロオクタジエン) イリジウム (I) 二量体 (57 mg、0.08 mmol) と混合し、かつ還流下に 3 日間攪拌する。室温への冷却後、この混合物をジクロロメタン (15 ml) で希釈し、沈殿物を吸引ろ過してろ別し、かつジクロロメタンで洗浄する。合わせたろ液を濃縮乾固し、残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製する (シリカゲル、9 : 1 4 : 1 トルエン / �酢酸エチル)。収量 : 176 mg (89 %)。

【0293】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 0.70 (d, 3H), 0.77 (d, 3H), 0.90 (d, 3H), 1.39 (dd, 6H), 1.70 (d, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 4.77 (mc, 2H), 4.91 (sept, 1H), 6.70-6.80 (m, 4H), 6.87 (d, 1H), 7.11-7.31 (m, 14H), 7.33-7.39 (m, 2H), 7.77 (mc, 3H), 8.34-8.40 (m, 3H), 8.93 (dd, 2H), 8.99 (d, 1H)

フォトルミネセンス (PMMAフィルム中で2%):

λ_{\max} = 450 nm, CIE: (0.16;0.14); QY = 66%

【0294】

錯体 f a c - E m 3 :

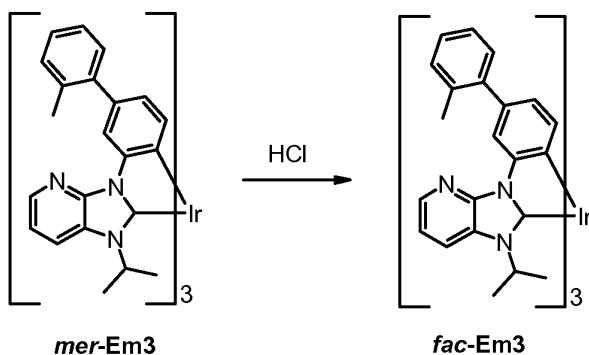
20

20

30

40

【化79】



【0295】

ブタノン(15ml)中のmer-Em3(127mg、0.1mmol)の溶液を塩酸(1N、1.5ml)と混合し、かつ還流下に一晩中、攪拌する。室温への冷却後、この混合物をジクロロメタンで希釈する。有機相を水で洗浄し、かつ濃縮乾固する。残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製した(シリカゲル、8:1トルエン/酢酸エチル)。収量: 50mg(39%)。

【0296】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 0.87 (d, 9H), 1.55 (d, 9H), 2.27 (s, 9H), 4.72 (sept, 3H), 6.59 (d, 3H), 6.65 (dd, 3H), 7.08-7.28 (m, 15H), 7.69 (dd, 3H), 8.29 (dd, 3H), 8.86 (d, 3H)

20

フォトルミネセンス(PMMAフィルム中で2%):

λ_{\max} = 437 nm, CIE: (0.16;0.12); QY = 65%

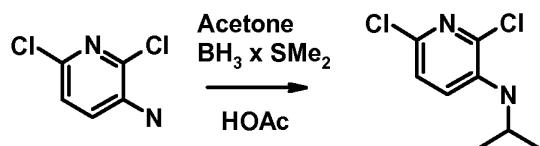
【0297】

例4:

30

2,6-ジクロロ-3-N-イソプロピルアミノピリジン:

【化80】



【0298】

ジクロロメタン(200ml)中の2,6-ジクロロ-3-アミノピリジン(10.0g、61mmol)および冰酢酸(100ml)の溶液を、アセトン(12.0ml、16.6mmol)と混合し、かつ0℃でボランジメチルスルフィド錯体(6.4ml、6.8mmol)と混合し、この混合物を室温で3時間、攪拌する。この溶液をアンモニアでpH 9に調節する(水中で25%、150ml)。有機相を除去し、水相をジクロロメタン(2×100ml)で抽出する。合わせた有機相を濃縮乾固し、残留物をカラムでろ過する(シリカゲル、1:1ジクロロメタン/シクロヘキサン)。収量: 11.7g(93%)。

40

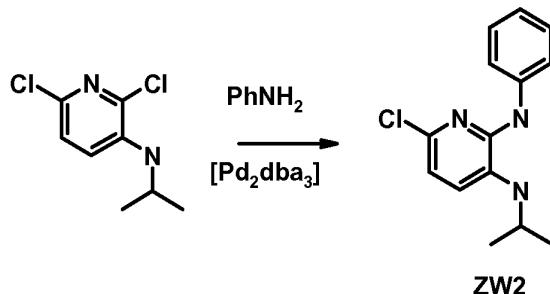
【0299】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1.24 (d, 6H), 3.60 (mc, 1H), 4.20 (br s, 1H), 6.90 (d, 1H), 7.11 (d, 1H)

【0300】

2 - N - フェニルアミノ - 3 - N - イソプロピルアミノ - 6 - クロロピリジン (ZW2) :

【化81】



【0301】

2, 6 - ジクロロ - 3 - N - イソプロピルアミノピリジン (23.2 g, 113 mmol) およびトルエン (500 mL) 中のアニリン (11.0 mL, 121 mmol) の溶液を、トリス (ジベンジリデンアセトン) - ジパラジウム (1.6 g, 1.7 mmol) 、rac-BINAP (3.2 g, 5.1 mmol) およびナトリウム t - ブトキシド (15.2 g, 158 mmol) と混合する。この混合物を還流下に 24 時間、攪拌し、かつ室温への冷却後、濃縮乾固する。この残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製する (シリカゲル、3 : 7 ジクロロメタン / シクロヘキサン ジクロロメタン)。

【0302】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1.16 (d, 6H), 3.00 (br s, 1H), 3.46 (mc, 1H), 6.44 (br s, 1H), 6.73 (d, 1H), 6.90 (d, 1H), 6.95 (mc, 1H), 7.22-7.35 (m, 4H)

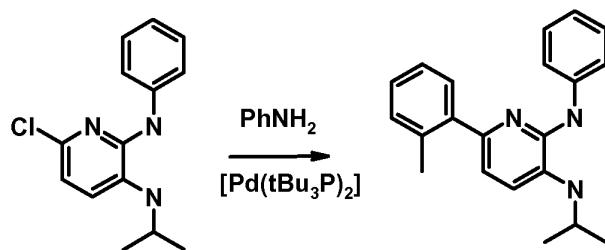
20

30

【0303】

2 - N - フェニルアミノ - 3 - N - イソプロピルアミノ - 6 - (2' - メチルフェニル) ピリジン :

【化82】



【0304】

2 - N - フェニルアミノ - 3 - N - イソプロピルアミノ - 6 - クロロピリジン (5.0 g, 19 mmol) およびジオキサン (40 mL) 中の 2 - メチルフェニルホウ酸 (3.1 g, 23 mmol) を、ビス (トリ - t - ブチルホスフィノ) パラジウム (324 g, 0.7 mmol) および水酸化ナトリウム溶液 (5 N, 11.5 mmol) と混合し、この混合物を 85 ℃ で一晩中、攪拌する。この混合物をジクロロメタンで希釈し、かつ水で洗浄する。有機相を除去し、かつ濃縮乾固する。残留物をカラムクロマトグラフィーによ

50

って精製する（シリカゲル、ジクロロメタン）。収量：5.6 g (92%)。

【0305】

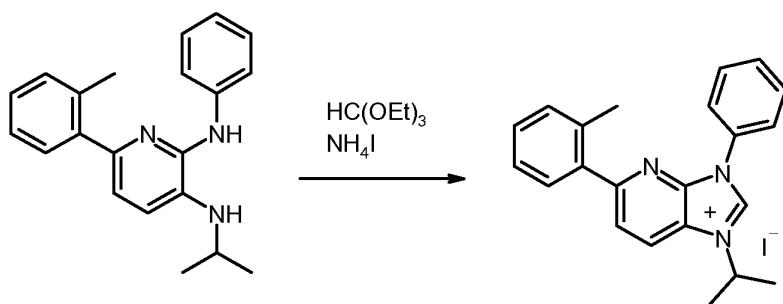
¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1.23 (d, 6H), 2.37 (s, 3H), 3.60 (sept, 1H), 6.39 (br s, 1H), 6.90 (dd, 1H), 6.93 (d, 1H), 7.04 (d, 1H), 7.16-7.27 (m, 5H), 7.31-7.39 (m, 3H)

【0306】

1 - イソプロピル - 3 - フェニル - 5 - (2' - メチルフェニル) - 4 - アザベンズイミダゾリウムヨージド：

【化83】

10



20

【0307】

トリエチルオルトホルメート (10 ml) 中の 2 - N - フェニルアミノ - 3 - N - イソプロピルアミノ - 6 - (2' - メチルフェニル) ピリジン (6.5 g, 21 mmol) の混合物をヨウ化アンモニウム (5.9 mg, 41 mmol) と混合し、かつ 80 で一晩中、攪拌する。室温への冷却後、この混合物を濃縮乾固し、残留物をジクロロメタン (50 ml) 中に溶解する。沈殿物をろ別し、かつジクロロメタンで洗浄する。ろ液をメチル t - ブチルエーテルに添加する。沈殿物を吸引ろ過してろ別し、メチル t - ブチルエーテルで洗浄し、かつ 70 で真空乾燥キャビネット中で乾燥する。収量：8.6 g (92%)。

【0308】

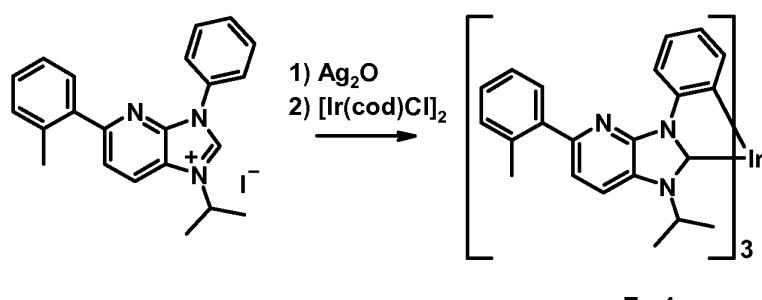
30

¹H NMR (d₆-DMSO, 500 MHz): δ = 1.72 (d, 6H), 2.35 (s, 3H), 5.20 (sept, 1H), 7.29-7.41 (m, 3H), 7.48 (d, 1H), 7.64 (mc, 1H), 7.71 (mc, 2H), 7.95 (mc, 2H), 8.00 (d, 1H), 8.84 (d, 1H), 10.42 (s, 1H)

【0309】

錯体 mer - Em4 :

【化84】



40

【0310】

1 - イソプロピル - 3 - フェニル - 5 - (2' - メチルフェニル) - 4 - アザベンズイ

50

ミダゾリウムヨージド（330mg、0.7mmol）およびジオキサン（10ml）中の3A モレキュラーシーブ（2g）の懸濁液を、酸化銀（I）（167mg、0.7mmol）と混合し、かつ室温で一晩中、攪拌する。この混合物をクロロ（1,5-シクロオクタジエン）イリジウム（I）二量体（49mg、0.07mmol）と混合し、かつ還流下に一晩中、攪拌する。室温への冷却後、沈殿物を吸引ろ過してろ別し、かつジクロロメタンで洗浄する。合わせたろ液を濃縮乾固し、残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製する（シリカゲル、シクロヘキサン �酢酸エチル）。収量：80mg（47%）。

【 0 3 1 1 】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 0.69 (d, 3H), 0.76 (d, 3H), 0.91 (d, 3H), 1.31 (d, 3H), 1.37 (d, 3H), 1.69 (d, 3H), 2.48 (s, 3H), 2.52 (s, 6H), 4.68 (sept, 1H), 4.74 (sept, 1H), 4.86 (sept, 1H), 6.64-6.77 (m, 5H), 6.91-7.03 (m, 3H), 7.08 (dd, 1H), 7.26-7.38 (m, 12H), 7.49-7.56 (m, 3H), 7.76-7.82 (m, 3H), 8.83 (d, 1H), 8.87 (d, 1H), 8.91 (d, 1H)

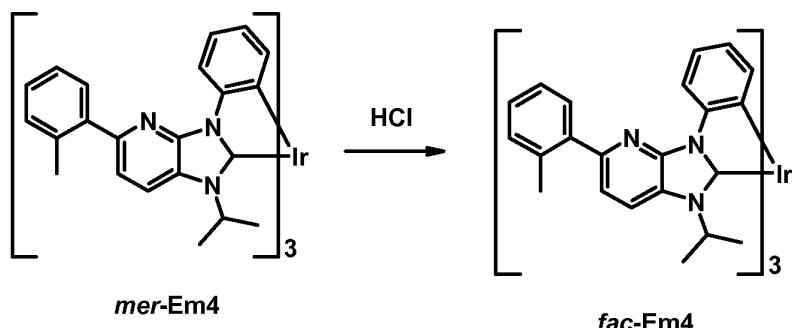
フォトルミネセンス (PMMAフィルム中で2%):

$\lambda_{\text{max}} = 457 \text{ nm}$, CIE: (0.16; 0.16); QY = 81%

【 0 3 1 2 】

錯体 f a c - E m 4 :

【化 8 5】



【 0 3 1 3 】

メタノール(1 ml)中のmer-Em4(100 mg、0.09 mmol)の溶液を塩酸(1 N、1 ml)と混合し、かつ還流下に一晩中、攪拌する。室温への冷却後、沈殿物を吸引ろ過してろ別し、かつメタノールで洗浄する。固体をシクロヘキサンと一緒に攪拌し、吸引ろ過してろ別し、かつ70°で真空乾燥キャビネット中で乾燥する。収量：80 mg(80%)。

【 0 3 1 4 】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 0.87 (d, 9H), 1.59 (d, 9H), 2.50 (s, 9H), 4.72 (sept, 3H), 6.43 (dd, 3H), 6.61 (mc, 3H), 6.95 (mc, 3H), 7.24-7.35 (m, 12H), 7.51 (dd, 3H), 7.73 (d, 3H), 8.82 (dd, 3H)

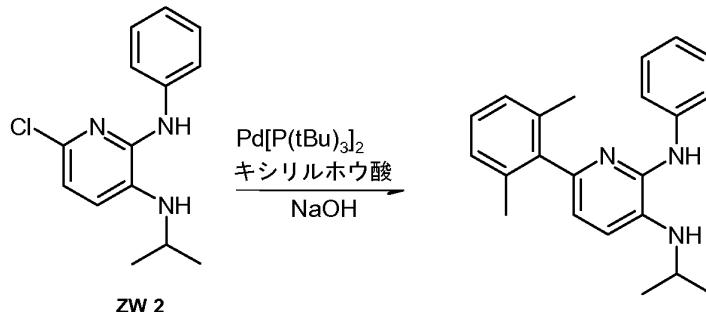
フォトルミネサンス (PMMAフィルム中で2%):

$\lambda_{\text{max}} = 459 \text{ nm}$, CIE: (0.17;0.19); QY = 76%

[0 3 1 5]

例 5

2 - N - フェニルアミノ - 3 - N - イソプロピルアミノ - 6 - (2 ' , 6 ' - ジメチルフェニル) ピリジン
【化 8 6】



10

【0316】

ジオキサン (90 ml) 中の 2 - N - フェニルアミノ - 3 - N - イソプロピルアミノ - 6 - クロロピリジン ZW 2 (1.46 g, 5.58 mmol, 製造のために例 4 の ZW 2 参照) の溶液を、水酸化ナトリウム溶液 (H₂O 中で 50 %, 0.90 ml, 1.34 g, 16.8 mmol, 3.0 eq) と混合し、脱ガス化し、ビス(トリ-t-ブチルホスフィノ)パラジウム (100 mg, 0.19 mmol, 3.5 モル %) および 2,6-ジメチルフェニルホウ酸 (1.01 g, 6.70 mmol, 1.2 eq) と混合し、かつ 18 時間還流する。前記溶剤を除去し、前記混合物をジクロロメタンに溶解し、かつ水で洗浄する。前記有機相を除去し、かつ濃縮乾固する。残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製する (シリカゲル、CH : EA = 4 : 1)。収量: 1.15 g (62 %)。

20

【0317】

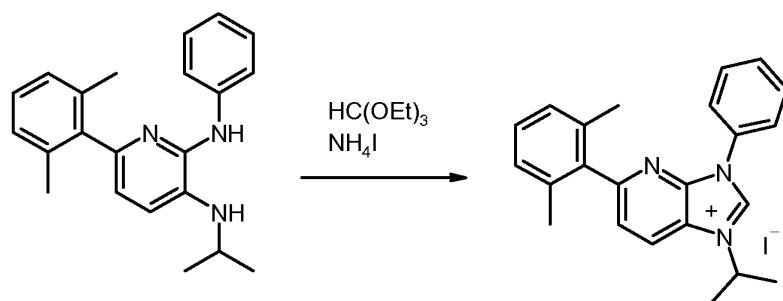
¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1.26 (d, J = 6 Hz, 6H), 2.09 (s, 6H), 3.24 (br.s., 1H), 3.61 (sept., J = 6 Hz, 1H), 6.37 (br. s, 1H), 6.73 (d, J = 8 Hz, 1H), 6.89 (t, J = 7 Hz, 1H), 7.07 (m, 3H), 7.12 (dd, J = 7 Hz, J = 9 Hz, 1H), 7.23 (m, 2H), 7.27 – 7.29 (m, 2H)

【0318】

30

1 - イソプロピル - 3 - フェニル - 5 - (2 ' , 6 ' - ジメチルフェニル) - 4 - アザベンズイミダゾリウムヨージド :

【化 8 7】



40

【0319】

トリエチルオルトホルメート (25 ml) 中の 2 - N - フェニルアミノ - 3 - N - イソプロピルアミノ - 6 - (2 ' , 6 ' - ジメチルフェニル) ピリジン (0.95 g, 2.87 mmol) の混合物を、ヨウ化アンモニウム (1.86 g, 12.9 mmol, 4.5 eq) と混合し、かつ 18 時間還流する。冷却後、形成された沈殿物をろ別し、石油エーテルで洗浄し、次に乾燥させる。収量: 1.12 g (83 %)。

【0320】

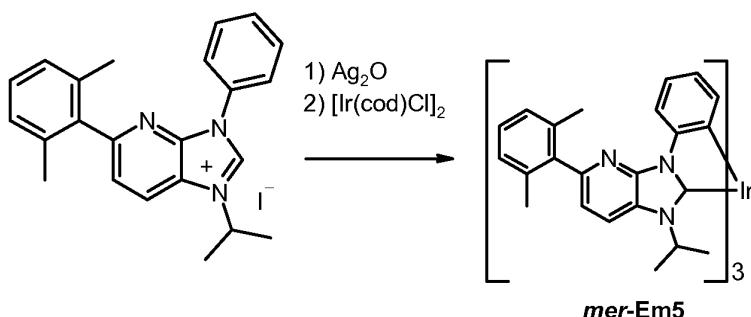
50

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 2.00 (d, J = 7 Hz, 6H), 2.05 (s, 6H), 5.55 (sept., J = 7 Hz, 1H), 7.16 (br. d, J = 7 Hz, 2H), 7.26 – 7.29 (m, 1H), 7.58 – 7.62 (m, 1H), 7.64 – 7.68 (m, 3H), 8.19 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.38 (d, J = 9 Hz, 1H), 11.30 (s, 1H)

【0321】

錯体 m e r - E m 5 :

【化88】



【0322】

1 - イソプロピル - 3 - フェニル - 5 - (2 ' , 6 ' - ジメチルフェニル) - 4 - アザベ
ンズイミダゾリウムヨージド (1 . 1 2 g 、 2 . 3 8 g) を最初にアセトニトリル (1 2
0 m l) 中に装入し、酸化銀 (I) (2 7 6 m g 、 1 . 1 9 m m o l) と混合し、かつ 5
0 で 1 8 時間攪拌する。溶剤を除去し、o - キシレン (1 2 0 m l) を添加する。この
混合物をクロロ (1 , 5 - シクロオクタジエン) - イリジウム (I) 二量体 (1 6 0 m g
、 0 . 2 3 8 m m o l) と混合し、かつ 1 3 5 で 6 5 時間攪拌する。冷却後、前記溶剤
を除去し、残留物を酢酸エチルに溶解し、かつ水で洗浄する。有機相を乾燥させ、かつ濃
縮し、残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製する (シリカゲル、シクロヘキサン : 酢酸エチル = 4 : 1) 。収量 : 5 7 0 m g (定量的) 。

【0323】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 0.66 (d, 3H), 0.72 (d, 3H), 0.93 (d, 3H), 1.33 (d, 3H),
1.38 (d, 3H), 1.72 (d, 3H), 2.05 (br.s, 6H), 2.15 (s, 9H), 2.22 (br.s, 3H), 4.67 (sept, 1H),
4.81 (sept, 1H), 4.83 (sept, 1H), 6.66-6.82 (m, 5H), 6.90-9.97 (m, 3H), 7.06-7.18 (m,
10H), 7.22-7.27 (m, 3H), 7.79 (d, 3H), 8.75 (d, 1H), 8.80 (d, 1H), 8.83 (d, 1H)

MS (Maldi):

m/e = 1211 (M)⁺

フォトルミネセンス (PMMAフィルム中で2%):

 λ_{\max} = 444 nm, CIE: (0.16;0.11); QY = 86%

【0324】

例 6

2 - N - フェニルアミノ - 3 - N - イソプロピルアミノ - 6 - (2 ' , 4 ' , 6 ' - トリ
イソプロピルフェニル) ピリジン :

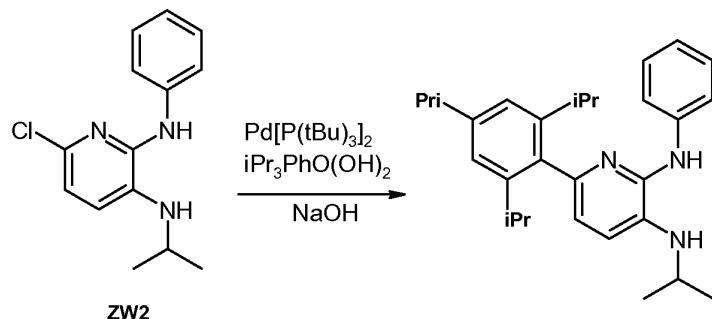
10

20

30

40

【化89】



【0325】

ジオキサン(100ml)中の2-N-フェニルアミノ-3-N-イソプロピルアミノ-6-クロロピリジンZW2(2.00g、7.64mmol、製造のために例4のZW2参照)の溶液を、水酸化ナトリウム溶液(H₂O中で50%、1.23ml、1.83g、22.9、3.0eq)と混合し、脱ガス化し、ビス(トリ-t-ブチルホスフィノ)パラジウム(140mg、0.27mmol、3.5モル%)および2,4,6-トリイソプロピルホウ酸(1.73g、6.98mmol、0.9eq)と混合し、かつ4時間還流する。さらに、ジオキサン40mlを添加し、この混合物を93時間に亘って還流する。溶剤を除去し、混合物をジクロロメタンに溶解し、かつ水で洗浄する。有機相を除去し、かつ濃縮乾固する。残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製する(シリカゲル、CH:EA = 3:2、さらに9:1)。収量: 420mg(14%)。

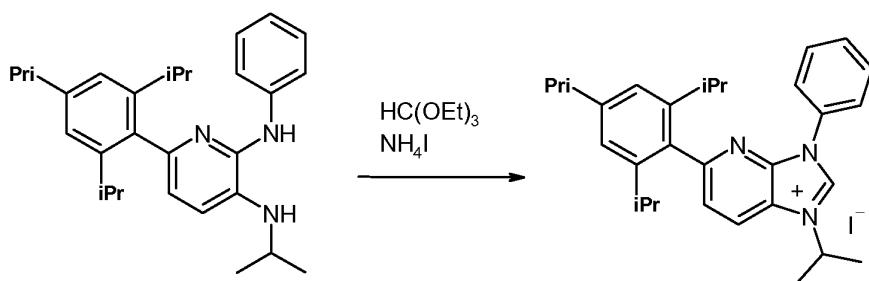
【0326】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1.08, 1.09 (2xd, 12H), 1.26, 1.28 (2xd, 12H), 2.70 (2xsept., 2H), 2.91 (sept., 1H), 3.22 (br.s., 1H), 3.62 (sept., 1H), 6.35 (br. s, 1H), 6.75 (d, 1H), 6.88 (t, 1H), 7.03 (m, 3H), 7.22 (m, 2H), 7.27 – 7.29 (m, 2H)

【0327】

1-イソプロピル-3-フェニル-5-(2',4',6'-トリイソプロピルフェニル)-4-アザベンズイミダゾリウムヨージド:

【化90】



【0328】

トリエチルオルトホルメート(15ml)中の2-N-フェニルアミノ-3-N-イソプロピルアミノ-6-(2',4',6'-トリイソプロピルフェニル)ピリジン(0.35g、0.83mmol)の混合物を、ヨウ化アンモニウム(0.36g、2.5mmol、3.0eq)と混合し、かつ16時間還流する。冷却後、形成された沈殿物をろ別し、石油エーテルで洗浄し、次に乾燥させる。収量: 0.34g(73%)。

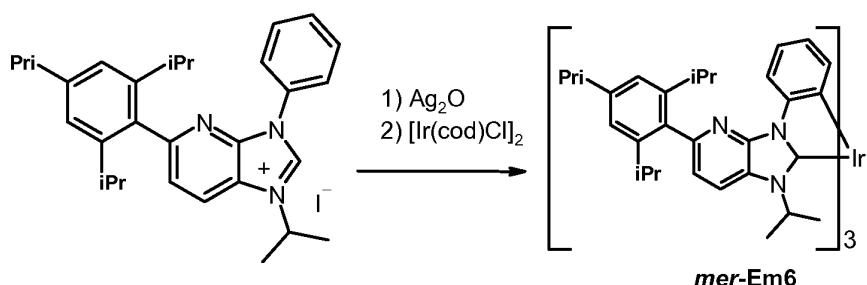
【0329】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1.06 (d, 6H), 1.12 (d, 6H), 1.29 (d, 6H), 2.00 (d, 6H), 2.36 (sept., 2H), 2.96 (sept. 1H), 5.56 (sept., 1H), 7.12 (s, 2H), 7.59 – 7.68 (m, 4H), 8.18 (d, 2H), 8.33 (d, 1H), 11.32 (s, 1H)

【0330】

錯体 m e r - E m 6 :

【化91】



【0331】

1 - イソプロピル - 3 - フェニル - 5 - (2 ', 4 ', 6 ' - トリイソプロピルフェニル) - 4 - アザベンズイミダゾリウムヨージド (328 mg, 0 . 579 mmol) を最初にアセトニトリル (60 ml) 中に装入し、酸化銀 (I) (67 mg, 0 . 29 mmol) と混合し、この混合物を 50 °C で 18 時間攪拌する。前記溶剤を除去し、o - キシレン (60 ml) を添加する。前記混合物をクロロ (1 , 5 - シクロオクタジエン) イリジウム (I) 二量体 (39 mg, 0 . 058 mmol) と混合し、かつ 135 °C で 66 時間、攪拌する。冷却後、前記溶剤を除去し、ジクロロメタンに溶解し、かつ水で洗浄する。有機相を濃縮乾固し、残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製する (シリカゲル、シクロヘキサン : 酢酸エチル = 3 : 2) 収量 : 151 mg (86 %)。

【0332】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 0.62 (d, 3H), 0.69 (d, 3H), 0.89 (d, 3H), 1.03 – 1.14 (m, 36 H), 1.30 (d, 21 H), 1.35 (d, 3H), 1.70 (d, 3H), 2.34 (sept, 1H), 2.45 (sept. 1H), 2.50 – 2.64 (m, 3H), 2.75 (sept, 1H), 2.95 (m, 3H), 4.66 (sept, 1H), 4.79 (sept, 2H), 6.64 – 6.66 (m, 3H), 6.74 (d, 1H), 6.64-6.95 (m, 4H), 7.04 -7.14 (m, 10H), 7.73 (d, 3H), 8.73 (d, 1H), 8.81 (d, 1H), 8.83 (d, 1H)

フォトルミネセンス (PMMAフィルム中で2%):

 $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$, CIE: (0.16;0.10); QY = 72%

【0333】

例 7 :

2 - N - フェニルアミノ - 3 - N - イソプロピルアミノ - 6 - フェノキシピリジン :

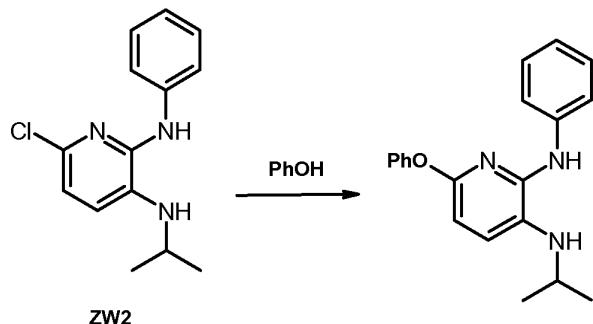
10

20

30

40

【化92】



【0334】

2 - N - フェニルアミノ - 3 - N - イソプロピルアミノ - 6 - クロロピリジン Z W 2 (2 . 0 8 g、8 . 0 0 m m o l、製造のために例 4 の Z W 2 参照)、フェノール (3 . 7 6 g + 4 . 0 g、4 0 m m o l + 4 2 . 5 m m o l、1 0 . 3 e q)、C s₂C O₃ (7 . 8 2 g、2 4 m m o l、3 . 0 e q) および銅粉末 (1 0 0 m g、1 . 6 m m o l、0 . 2 e q) の混合物を注意深く混合し、かつ 1 0 0 °で 6 0 時間保持する。冷却後、ジクロロメタンおよび水を添加し、前記相を分離し、水相をジクロロメタンで抽出する。合わせた有機相を乾燥させかつ濃縮する。精製をクロマトグラフィーによって行なう (シリカゲル、C H : C H₂C l₂ = 2 : 3)。収量：7 2 0 m g (2 8 %)。

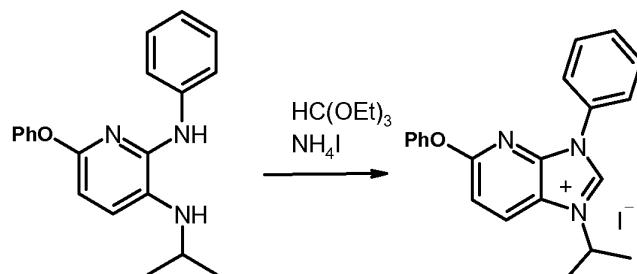
【0335】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1.17 (d, 6H), 2.56 (br.s, 1H), 3.36 (m/br.s, 1H), 6.31 (m/br. s, 1H), 6.84 (m/t, 1H), 7.07 – 7.27 (m, 7 H), 7.29 (d, 2H), 7.39 (t, 2H).

【0336】

1 - イソプロピル - 3 - フェニル - 5 - フエノキシ - 4 - アザベンズイミダゾリウムヨージド：

【化93】



【0337】

トリエチルオルトホルメート (2 5 m l) 中の 2 - N - フェニルアミノ - 3 - N - イソプロピルアミノ - 6 - フエノキシピリジン (0 . 6 8 g、2 . 1 m m o l) の混合物を、ヨウ化アンモニウム (0 . 9 3 g、6 . 3 9 m m o l、3 . 0 e q) と混合し、かつ一晩中、8 0 °で保持する。0 °への冷却後、形成された沈殿物をろ別し、冷たい石油エーテルで洗浄し、次に乾燥させる。収量：7 6 0 m g (7 8 %)。

【0338】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1.91 (d, 6H), 5.55 (sept., 1H), 7.21 (br. d, 2H), 7.27 – 7.34 (m, 2H), 7.45 (t, 2H), 7.51 (m, 3H), 8.04 (m, 2H), 8.45 (d, 1H), 11.00 (s, 1H)

【0339】

10

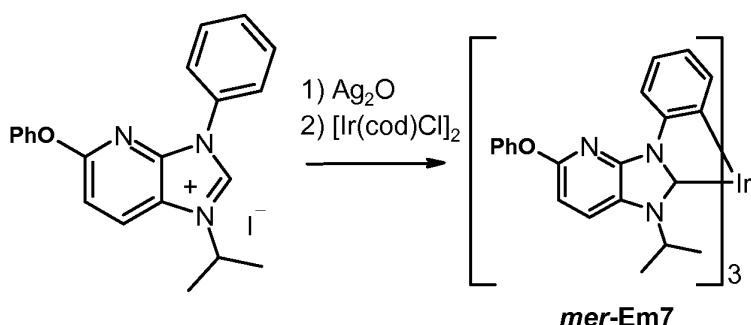
20

30

40

50

錯体 mer - Em7 :
【化94】



【0340】

1 - イソプロピル - 3 - フェニル - 5 - フエノキシ - 4 - アザベンズイミダゾリウムヨージド (0.7 g、1.53 mmol) を最初にアセトニトリル (80 ml) 中に装入し、酸化銀 (I) (180 mg、0.77 mmol) と混合し、この混合物を 50 °C で 18 時間攪拌する。溶剤を除去し、o - キシレン (80 ml) を添加する。この混合物をクロロヘキサン - 5 - (シクロオクタジエン) イリジウム (I) 二量体 (103 mg、0.153 mmol) と混合し、室温で 1 時間攪拌し、次に 135 °C で 18 時間攪拌する。冷却後、溶剤を除去し、残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製する (シリカゲル、シクロヘキサン : 酢酸エチル = 4 : 1)。収量 : 60 mg (5%)。

【0341】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 0.63 (d, 3H), 0.67 (d, 3H), 0.83 (d, 3H), 1.22 (d, 3H), 1.28 (d, 3H), 1.60 (d, 3H), 4.48 (sept, 1H), 4.57 (sept, 1H), 4.70 (sept, 1H), 6.53-6.63 (m, 5H), 6.78 (m, 6H), 6.93 (d, 1H), 7.26 (m, 9H), 7.45 (m, 6H), 7.72 (m, 3H), 8.18 (d, 1H), 8.81 (d, 2H)

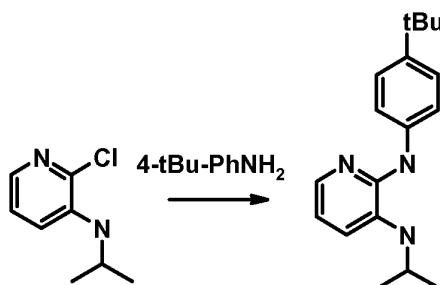
フォトルミネセンス (PMMA フィルム中で 2%):

λ_{max} = 444 nm, CIE: (0.16; 0.12); QY = 75%

【0342】

例 8

2 - N - (4 - t - ブチルフェニル) アミノ - 3 - N - イソプロピルアミノピリジン :
【化95】



【0343】

4 - t - ブチルフェニル (t - ブチル) アニリン (17.0 ml, 107 mmol) 中の 2 - クロロ 3 - N - イソプロピルアミノピリジン (17.9 g, 102 mmol) の混合物を 180 °C で一晩中、攪拌する。室温への冷却後、固体をジクロロメタン (100 ml) 中に溶解して、かつ水 (100 ml) と混合する。水酸化ナトリウム溶液 (25%) を、11 の pH が達成されるまで、生じる混合物に添加する。前記相を分離し、水相をジ

10

20

30

40

50

クロロメタン (2 × 50 mL) で抽出する。合わせた有機相を濃縮乾固し、粗製生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製する (シリカゲル、酢酸エチル / n - ヘキサン勾配)。収量：19.9 g (69%)。

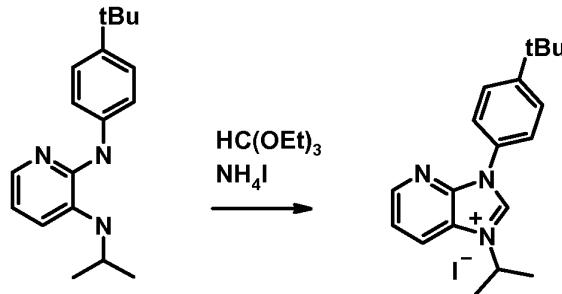
【0344】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 1.22 (d, 6H), 1.31 (s, 9H), 3.19 (br. s, 1H), 3.57 (mc, 1H), 6.16 (s, 1H), 6.79 (dd, 1H), 6.95 (dd, 1H), 7.20-7.24 (m, 2H), 7.28-7.32 (m, 2H), 7.68 (dd, 1H)

【0345】

1 - イソプロピル - 3 - (4 - t - ブチルフェニル) - 4 - アザベンズイミダゾリウム
ヨード：

【化96】



10

20

【0346】

2 - N - (4 - t - ブチルフェニル) アミノ - 3 - N - イソプロピルアミノピリジン (12.1 g, 42.7 mmol) およびトリエチルオルトホルメート (90 mL) の混合物を、ヨウ化アンモニウム (6.50 g, 44.8 mmol) と混合し、かつ80°で一晩中、攪拌する。室温への冷却後、固体を吸引ろ過してろ別し、かつ石油エーテルおよび少量の酢酸エチルで洗浄する。収量：16.1 g (90%)。

【0347】

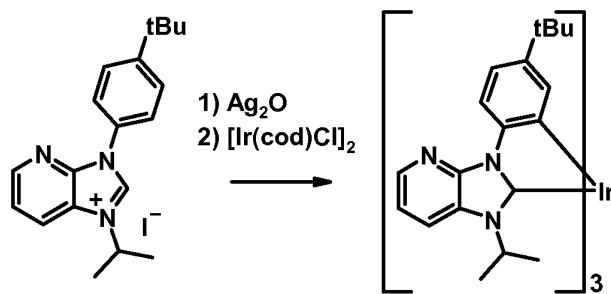
30

¹H NMR (d₆-DMSO, 400 MHz): δ = 1.37 (s, 9H), 1.71 (d, 6H), 5.17 (sept, 1H), 7.73-7.77 (m, 2H), 7.83-7.88 (m, 3H), 8.78-8.82 (m, 2H), 10.37 (s, 1H)

【0348】

錯体 mer - Em8 :

【化97】



40

mer-Em8

【0349】

1 - イソプロピル - 3 - (4 - t - ブチルフェニル) - 4 - アザベンズイミダゾリウム

50

ヨージド(8.05g、19.2mmol)およびジオキサン(400ml)中の3Aモレキュラーシーブ(60g)の懸濁液を、酸化銀(I)(3.35g、14.5mmol)と混合し、かつ室温で一晩中、攪拌する。この混合物をo-キシレン(600ml)中のクロロ(1,5-シクロオクタジエン)イリジウム(I)二量体(1.28g、1.91mmol)の溶液と混合し、かつ110°Cで一晩中、攪拌する。室温への冷却後、沈殿物を吸引ろ過してろ別し、かつジクロロメタンで洗浄する。合わせたろ液を濃縮乾固する。残留物をメチルt-ブチルエーテル(50ml)と混合し、超音波浴中で均質化し、かつ吸引ろ過してろ別する。固体をカラムクロマトグラフィーによってろ過する(シリカゲル、ジクロロメタン)。生成物画分を濃縮乾固する。収量: 2.53g(61%)。

【0350】

10

¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 0.58 (d, 3H), 0.65 (d, 3H), 0.83 (d, 3H), 1.00 (s, 9H), 1.04 (s, 9H), 1.14 (s, 9H), 1.26 (d, 3H), 1.34 (d, 3H), 1.73 (d, 3H), 4.48 (sept, 1H), 4.79 (sept, 1H), 4.89 (sept, 1H), 6.56 (d, 1H), 6.71 (d, 1H), 6.93 (dd, 1H), 7.04-7.18 (m, 6H), 7.69-7.76 (m, 3H), 8.33-8.42 (m, 3H), 8.64 (t, 2H), 8.76 (d, 1H)

フォトルミネセンス(PMMAフィルム中で2%):

$\lambda_{\text{max}} = 449 \text{ nm}$, CIE: (0.16;0.13); QY = 93%

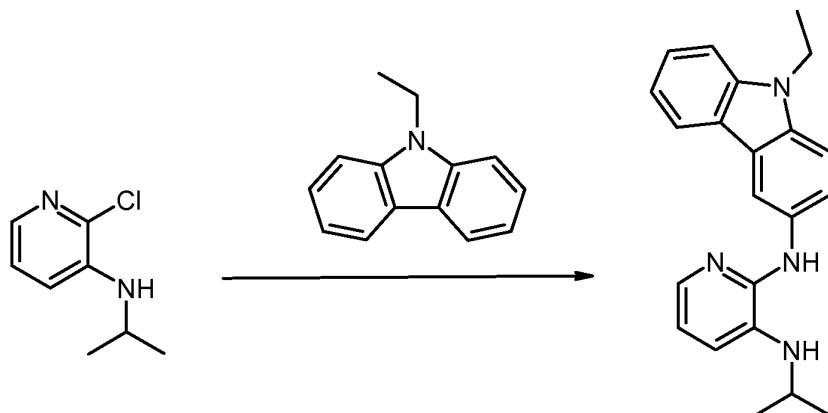
20

【0351】

例9:

2-N-(4'--(N'-エチルカルバゾリル))-3-N-イソプロピルアミノピリジン:

【化98】



【0352】

N-エチル-4-アミノカルバゾール(5.2g、23.5mmol)中の2-クロロ-3-N-イソプロピルアミノピリジン(2.00g、11.7mmol)の混合物を150°Cで一晩中、攪拌する。室温への冷却後、固体をジクロロメタン中に溶解する。不溶性残留物をろ別し、かつ廃棄する。ろ液を水と混合する。水酸化ナトリウム水溶液(25%)を11のpHが達成されるまで、生じる混合物に添加する。相を分離し、水相をジクロロメタン(2×50ml)で抽出する。合わせた有機相を濃縮乾固し、粗製生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製する(アルミナ、ジクロロメタン)。収量: 3.65g(90%)。

【0353】

30

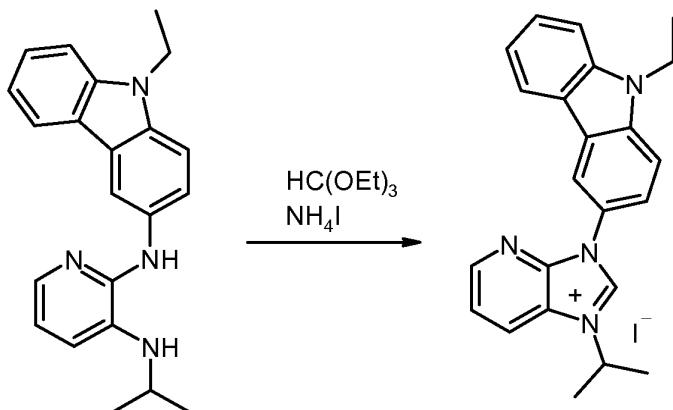
40

¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 1.23 (d, 6H), 1.42 (t, 3H), 3.61 (sept, 1H), 4.36 (q, 2H), 6.33 (s, 1H), 6.76-6.80 (m, 1H), 6.96 (d, 1H), 7.17 (t, 1H), 7.35-7.46 (m, 4H), 7.69 (d, 1H), 8.00 (s, 1H), 8.02 (d, 1H)

【0354】

1 - イソプロピル - 3 - (4' - N' - エチルカルバゾリル) - 4 - アザベンズイミダゾリウムヨード：

【化99】



10

20

【0355】

2 - N - (4' - (N - エチルカルバゾリル)) - 3 - N - イソプロピルアミノピリジン (4.04 g、11.7 mmol) およびトリエチルオルトホルメート (50 ml) の混合物をヨウ化アンモニウム (1.70 g、11.7 mmol) と混合し、かつ80°で一晩中、攪拌する。室温への冷却後、固体を吸引ろ過してろ別し、かつシクロヘキサンで洗浄する。生じる固体をジクロロメタン中に溶解し、かつシクロヘキサンを添加することによって沈澱させる。固体を吸引ろ過してろ別し、かつ減圧下で乾燥させる。収量：3.01 g (53%)。

30

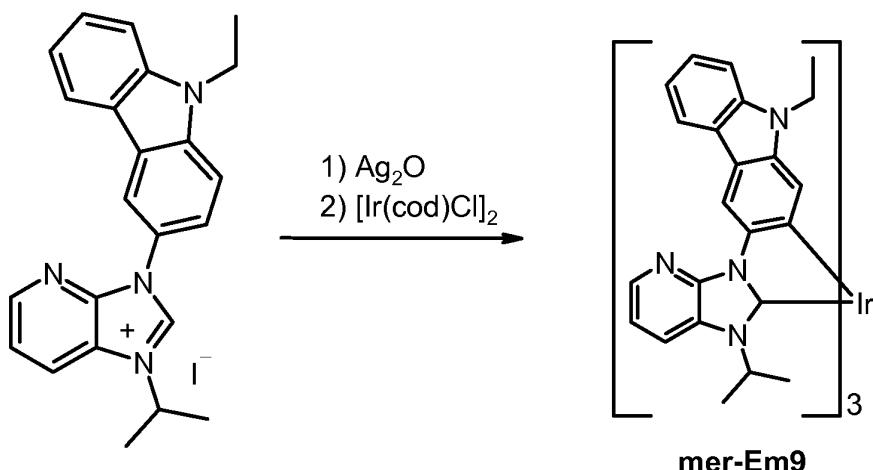
【0356】

¹H NMR (d₆-DMSO, 400 MHz): δ = 1.38 (t, 3H), 1.75 (d, 6H), 4.58 (q, 2H), 5.22 (sept, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.56-7.60 (m, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.86-7.89 (m, 1H), 7.95-7.99 (m, 2H), 8.22 (d, 1H), 8.68 (s, 1H), 8.81-8.85 (m, 2H), 10.47 (s, 1H)

【0357】

錯体 m e r - Em9 :

【化100】



10

【0358】

1 - イソプロピル - 3 - (4 ' (- N - エチルカルバゾリル)) - 4 - アザベンズイミダゾリウムヨージド (3 . 99 g、8 . 27 mmol) およびジオキサン (700 ml) 中の 3 A モレキュラーシーブ (50 g) の懸濁液を、酸化銀 (I) (1 . 97 g、8 . 50 mmol) と混合し、かつ室温で 48 時間、攪拌する。この混合物を o - キシレン (500 ml) 中のクロロ (1 , 5 - シクロオクタジエン) イリジウム (I) 二量体 (555 mg、0 . 83 mmol) の溶液と混合し、かつ 110 °C で一晩中、攪拌する。室温への冷却後、沈殿物を吸引ろ過してろ別し、かつ酢酸エチルで洗浄する。合わせたろ液を濃縮乾固する。残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製する (シリカゲル、4 : 1 n - ヘキサン / 酢酸エチル)。生じる固体を熱いメチル t - プチルエーテル (50 ml) から再結晶させ、吸引ろ過してろ別し、かつ乾燥させる。収量 : 910 mg (44 %)。

20

【0359】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 0.67 (d, 3H), 0.73 (d, 3H), 0.85-0.89 (m, 6H), 0.91 (d, 3H), 1.03 (t, 3H), 1.14 (t, 3H), 1.22-1.29 (m, 3H), 1.77 (d, 3H), 3.73 (m, 2H), 3.90 (m, 2H), 4.02 (q, 2H), 4.78 (sept., 1H), 4.90 (sept., 1H), 4.99 (sept., 1H), 6.64 (s, 1H), 6.73 (s, 1H), 7.05-7.31 (m, 11H), 7.77 (t, 2H), 7.82 (d, 1H), 8.08-8.16 (m, 3H), 8.48 (d, 1H), 8.53 (d, 1H), 8.59 (d, 1H), 9.63 (s, 1H), 9.64 (s, 1H), 9.72 (s, 1H)

30

フォトルミネンス (PMMA フィルム中で 2%):

$\lambda_{\text{max}} = 458 \text{ nm}$, CIE: (0.15;0.15); QY = 70%;

【0360】

例 10 :

1 , 3 - ジフェニル - 3 H - ベンズイミダゾリウムテトラフルオロボレート :

40

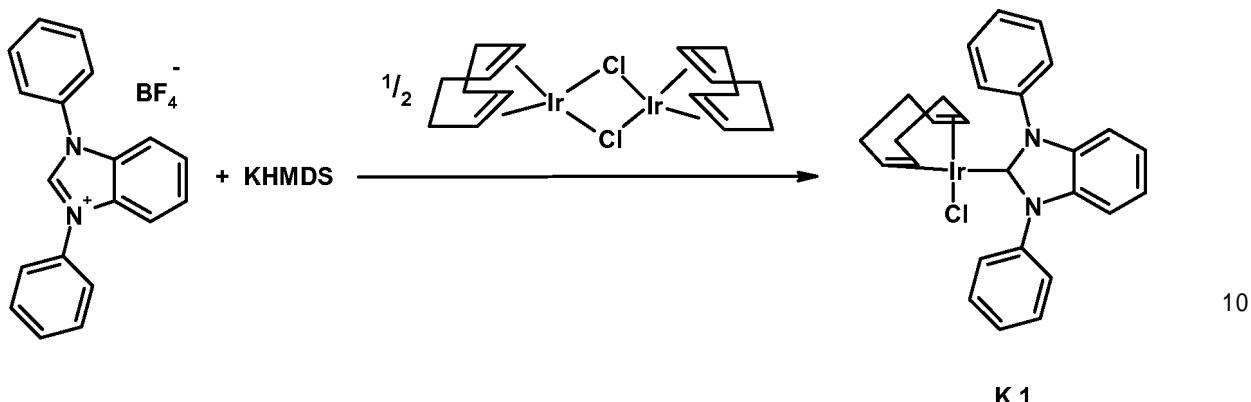
前記化合物の合成は、WO 2005 / 019373 中に記載されている (化合物 3)

。

【0361】

錯体 K1 :

【化101】



【0362】

1,3-ジフェニル-3H-ベンズイミダゾリウムテトラフルオロボレート 5.00 g (14.0 mmol) を無水トルエン 80 ml 中に懸濁させ、かつ-8 に冷却する。次に、カリウムビス(トリメチルシリル)アミド 28 ml (KHMDS、トルエン中で 0.5 M、14.0 mmol) を 10 分以内に添加する。この混合物を室温で 1 時間攪拌し、次に -78 で 15 分以内に、トルエン 200 ml 中の [(μ-C₁)Ir(C₂₀H₁₂)₂]₂ 4.70 g (7.0 mmol) の溶液に滴加する。反応混合物を室温で 1.5 時間攪拌し、次に還流下に 19 時間、加熱する。冷却後、沈殿物をろ別し、かつトルエンで洗浄する。合わせたトルエン相を濃縮乾固し、カラムクロマトグラフィーによって精製する(シリカゲル、溶離剤塩化メチレン)。これは、K1 黄色の粉末 5.8 g (68%) を生じる。

【0363】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz):

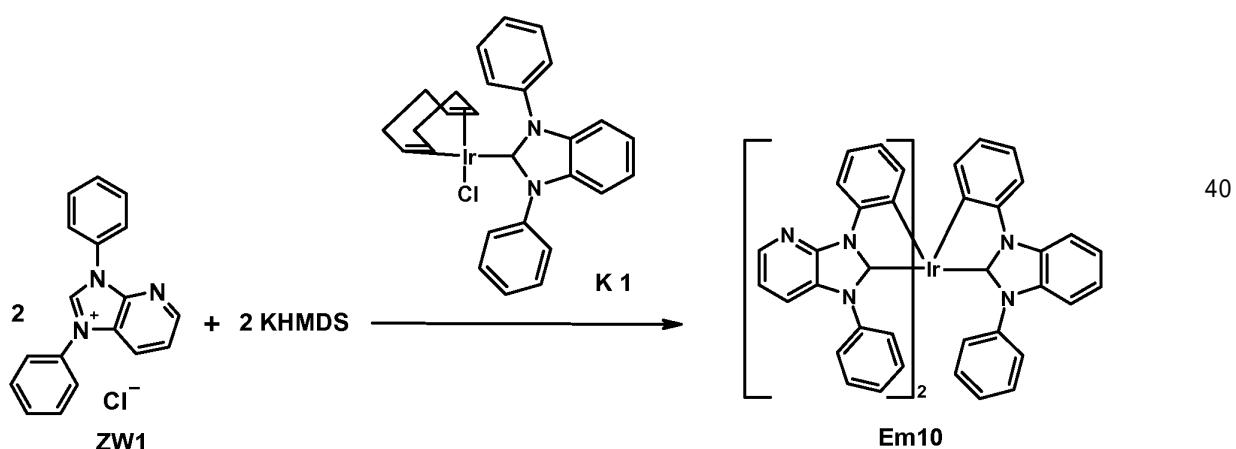
δ = 1.17 (m, 2H), 1.34 (m, 4H), 1.61 (m, 2H), 2.43 (m, 2H), 4.31 (m, 2H), 7.18 (m, 2H), 7.25 (m, 2H), 7.51 (m, 6H), 7.96 (m, 4H)

30

【0364】

錯体 Em10 :

【化102】



【0365】

無水トルエン 75 ml 中の 1,3-ジフェニル-4-アザベンズイミダゾリウムクロリ

50

DZW1 0.98 g (3.2 mmol) の懸濁液をカリウムビス(トリメチルシリル)アミド 6.4 ml (KHMDs、トルエン中で 0.5 M、3.2 mmol) と 0 度少しづつ混合する。反応混合物を昇温させ、かつ室温で 1 時間、攪拌する。次に、無水トルエン 125 ml 中の K1 0.92 g (1.5 mmol) の溶液を滴加する。これに続いて、室温で 30 分間攪拌し、かつ 18 時間還流させる。溶剤を減圧下で除去した後、残留物をカラムクロマトグラフィーによって精製する(シリカゲル、溶離剤: 4 / 1 の質量比を有するシクロヘキサン / アセトン)これは、Em10 0.17 g を黄色の粉末として生じる (RF = 0.30)。

【0366】

10

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 6.23-6.31 (m, 6H), 6.38-6.42 (m, 2H), 6.58-6.68 (m, 5H), 6.72-6.80 (m, 7H), 6.97-7.05 (m, 3H), 7.08-7.14 (m, 3H), 7.26-7.35 (m, 5H), 7.97 (d, 1H), 8.15 (d, 1H), 8.34-8.37 (m, 2H), 8.92 (d, 1H), 8.94 (d, 1H)

フォトルミネセンス (PMMA フィルム中で 2%):

$\lambda_{\text{max}} = 416 \text{ nm}$, CIE: (0.16; 0.06); QY = 45%;

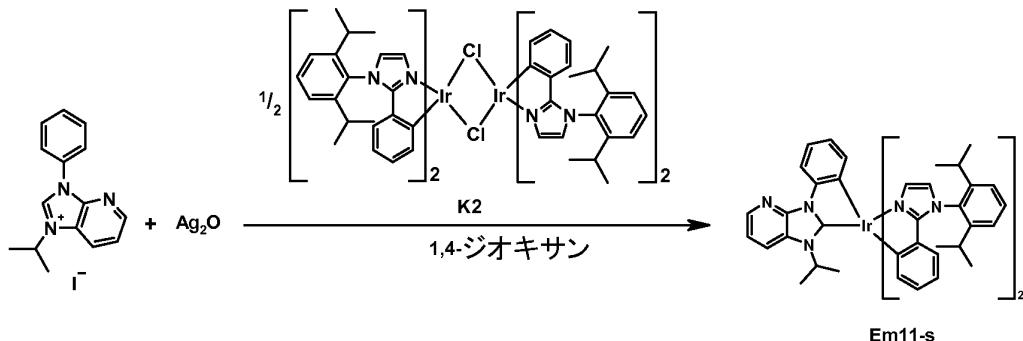
【0367】

例 1 1

20

錯体 Em11-s :

【化103】



30

【0368】

無水ジオキサン (100 ml) 中の 1 - イソプロピル - 3 - フェニル - 4 - アザベンズイミダゾリウムヨージド (例 2 の工程 3 において記載された合成; 0.46 g、1.3 mmol) の懸濁液を、モレキュラーシーブ (10 g) および酸化銀 (I) (0.19 g、0.81 mmol) と混合し、この混合物を室温で一晩中、攪拌する。その後に、クロロ二量体 K2 (N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-2-フェニルイミダゾール配位子を WO 2006/121811 中の実施例 14 と同様に合成した; クロロ二量体 K2 の製造は、WO 2011/051404 中の化合物 D1 として記載されている; 0.52 g、0.31 mmol) の溶液を、ジオキサン (50 ml) 中に溶解して、かつ前記反応混合物に滴加する。これに続いて、さらにジオキサン (25 ml) で希釈した。その後に、この混合物を還流下に 1 時間、攪拌する。この反応混合物を冷却し、かつろ過する。ろ液から減圧下に溶剤を除去し、メタノールで洗浄する。これは、Em11-s 0.40 g を黄色の粉末として生じる (62%)。

【0369】

40

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz):

δ = 0.89 (d, 3H), 0.93 (2d, 6H), 0.96-1.02 (4d, 12H), 1.18 (d, 3H), 1.22 (d, 3H), 1.53 (d, 3H), 2.16 (sept, 1H), 2.49 (m, 1H), 2.70 (sept, 1H), 2.82 (sept, 1H), 5.51 (sept, 1H), 6.15 (d, 1H), 6.23 (d, 1H), 6.39 (d, 1H), 6.45 (t, 1H), 6.48 (t, 1H), 6.54 (d, 1H), 6.58 (d, 1H), 6.65 (2d, 2H), 6.73 (t, 2H), 6.76 (t, 1H), 6.83 (d, 1H), 7.00 (t, 1H), 7.08 (d, 1H), 7.17 (dd, 1H), 7.29 – 7.35 (m, 4H), 7.51 (2t, 2H), 7.81 (dd, 1H), 8.40 (dd, 1H), 8.84 (d, 1H)

MS (Maldi):

m/e = 1034 (M+H)⁺

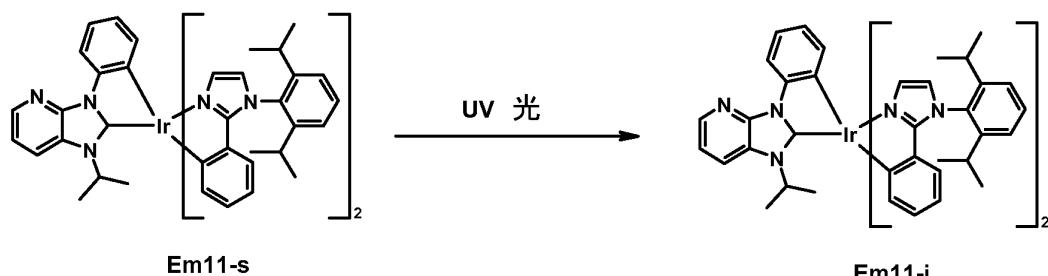
フォトルミネセンス (PMMA フィルム中で 2%):

$\lambda_{\text{max}} = 488 \text{ nm}$, CIE: (0.18;0.32);

〔 0 3 7 0 〕

錯体 Em 1 1 - i :

【化 1 0 4】



【 0 3 7 1 】

錯体 E m 1 1 - i (E m 1 1 - s の異性体) を、 3 - メトキシプロピオニトリル中の E m 1 1 - s の溶液をブラックライトブルーランプ (O s r a m 、 L 1 8 W / 7 3 、最大 = 3 7 0 ~ 3 8 0 n m) で照射しあつその後にカラムクロマトグラフィーにより精製する (シクロヘキサン : アセトン = 1 0 : 1) ことによって得る。

【 0 3 7 2 】

¹H NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz):

δ = 0.62 (d, 3H), 0.83 (d, 3H), 0.88 (d, 3H), 1.01 (d, 3H), 1.05 (d, 3H), 1.08 (d, 3H), 1.14 (d, 3H), 1.19 (d, 3H), 1.22 (d, 3H), 1.71 (d, 3H), 1.77 (sept, 1H), 2.50 (sept, 1H), 2.60 (sept, 1H), 2.78 (sept, 1H), 5.26 (sept, 1H), 6.14 (d, 1H), 6.20 (d, 2H), 6.39-6.48 (m, 3H), 6.54 (m, 2H), 6.62-6.73 (m, 4H), 6.79 (s, 1H), 6.90 (s, 1H), 6.97 (t, 1H), 7.13 (dd, 1H), 7.25 (d, 1H), 7.33-7.37 (m, 3H), 7.49 (t, 1H), 7.54 (t, 1H), 7.75 (d, 1H), 8.35 (d, 1H), 8.74 (d, 1H)

MS (Maldi):

m/e = 1034 (M+H)⁺

フォトルミネセンス (PMMAフィルム中で2%):

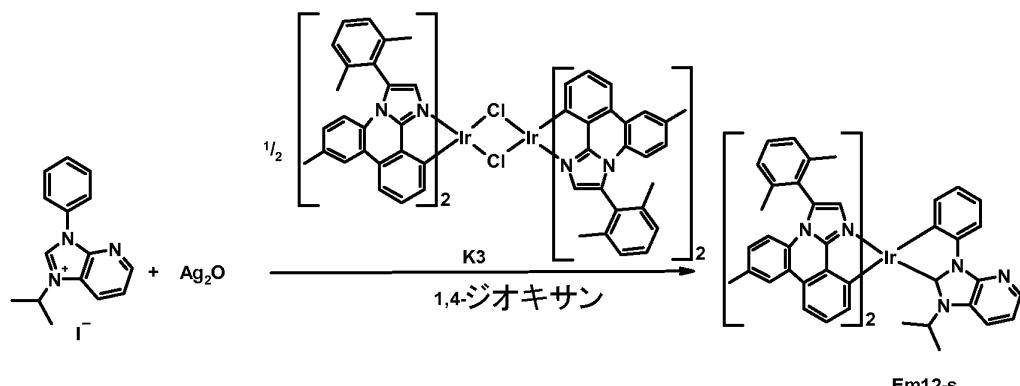
$\lambda_{\text{max}} = 484 \text{ nm}$, CIE: (0.18;0.32);

【0373】

例 1 2

錯体 Em12-s

【化105】



【0374】

無水ジオキサン (100 ml) 中の 1 - イソプロピル - 3 - フェニル - 4 - アザベンズイミダゾリウムヨージド (例 2 の工程 3 において記載された合成、0.46 g、1.3 mmol) の懸濁液を、モレキュラーシーブ (10 g) および酸化銀 (I) (0.19 g、0.81 mmol) と混合し、かつ室温で一晩中、攪拌する。その後に、クロロ二量体 K3 (クロロ二量体の製造は、WO 2011 / 051404 中の化合物 D2 として記載されている、0.57 g、0.31 mmol) の溶液を、ジオキサン (100 ml) 中に溶解し、かつ前記反応混合物に滴加する。その後に、この混合物を還流下に 3 時間、攪拌する。この反応混合物を冷却し、かつろ過する。ろ液から減圧下に溶剤を除去し、メタノールで洗浄する。これは、カラムクロマトグラフィー (シクロヘキサン : アセトン = 25 : 1) による精製後に、Em12-s 0.35 g をレモンの黄色の粉末として生じる (49 %)。

【0375】

20

MS (Maldi):

 $m/e = 1098 (M+H)^+$

30

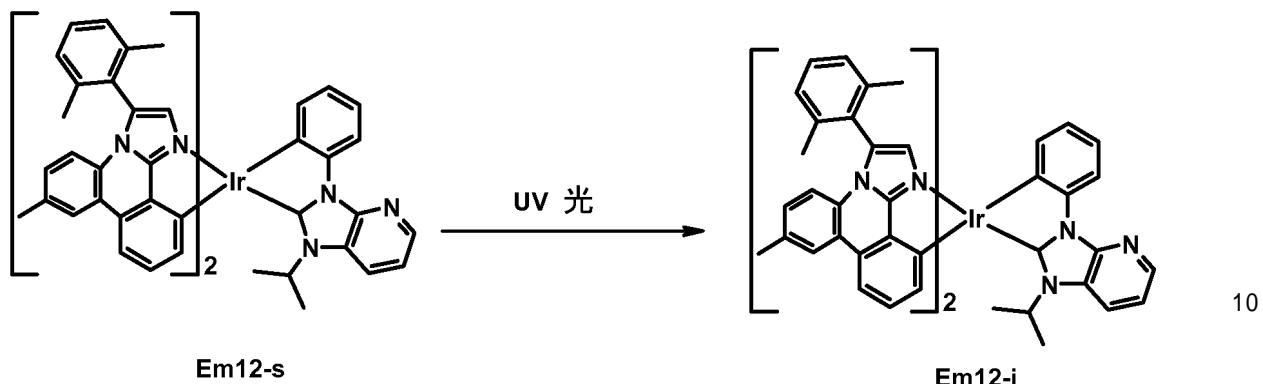
フォトルミネセンス (PMMA フィルム中で 2%):

 $\lambda_{\max} = 481 \text{ nm}$, CIE: (0.20; 0.29)

【0376】

錯体 Em12-i

【化106】



【0377】

錯体 Em12-i (Em12-s の異性体) を、3-メトキシプロピオニトリル中の Em12-s の溶液をブラックライトブルーランプ (Osram、L18W/73、最大 = 370 ~ 380 nm) で照射しあつその後にカラムクロマトグラフィーにより精製する (シクロヘキサン : アセトン = 10 : 1) ことによって得る。

【0378】

MS (Maldi):

m/e = 1098 (M+H)⁺

20

フォトルミネセンス (PMMAフィルム中で2%):

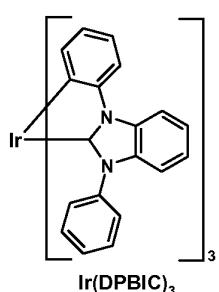
$\lambda_{\max} = 480 \text{ nm}$, CIE: (0.17;0.24)

【0379】

例13 (比較例、本発明によらない)

【化107】

30



【0380】

Ir(DPBIC)_3 の製造および光物理的データは、WO 2005/019373 中に記載されている (フェイシャル型 Ir 錯体 (7) 参照)。

40

【0381】

フォトルミネセンス (PMMAフィルムにおいて、WO 2005/019373 中の第3表参照、試料3) : CIE: (0.16; 0.05)、量子収量: 17 %。

【0382】

II デバイスの例

例14

P LED の製造 (Em11-i の例の使用) エミッターとしての使用

陽極として使用されるITO基材を最初にLCD製造用の市販の洗浄剤 (Decone X (登録商標) 20NS、および250RGAN-ACID (登録商標) 中和剤) で清浄

50

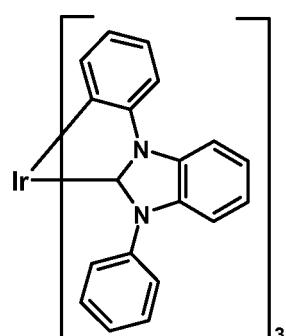
にし、かつさらに超音波浴内のアセトン／イソプロパノール混合物中で清浄にする。予想される有機残留物を除去するために、前記基材をさらに25分間、オゾン炉内の連続的なオゾン流に晒す。また、この処理は、ITOの正孔注入特性を改善する。次に、Plexcore社製の正孔注入層AJ20-1000を溶液からスピinnオンする。

【0383】

その後に、下記に規定された有機材料を、約 10^{-7} ～ 10^{-9} ミリバールで約0.5～5nm/分の速度で、清浄にされた基材に蒸着によって塗布する。前記基材に塗布された正孔導体および励起子ブロッカーは、45nmの厚さを有するIr(DPBIC)₃であり、当該厚さの第1の35nmは、MoO_xでドーピングされ、伝導性を改善する。

【0384】

【化108】

Ir(DPBIC)₃

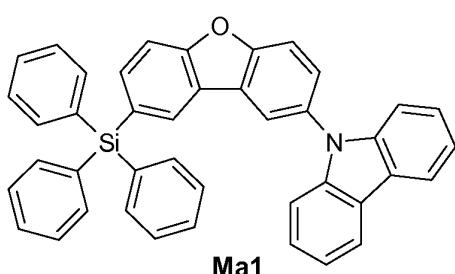
(Ir(DPBIC)₃ の製造に対して、明細書 PCT/EP/04/09269 中の Ir 錯体 (7) 参照)

【0385】

その後に、エミッター、この場合Em11-i(15%)と化合物Ma1との混合物を、20nmの厚さで蒸着によって塗布し、その際に後者の化合物は、マトリックス材料として機能する。

【0386】

【化109】



Ma1

【0387】

化合物Ma1は、WO 2010/079051中にNo.14として記載されている。

【0388】

その後に、材料Ir(DPBIC)₃を、5nmの厚さで励起子ブロッカーおよび正孔ブロッカーとして蒸着によって塗布する。次に、電子輸送材料として、LiqとBCP(2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン)との混合物を、1.0nmの厚さがLiq層でありかつ最終的に100nmの厚さがA1電極であるように、40nmの厚さで蒸着によって塗布する。全ての成分は、不活性の窒素雰囲気中でガ

10

20

30

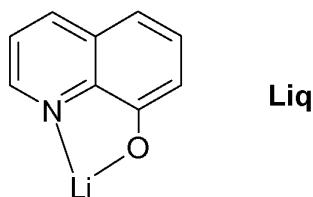
40

50

ラス蓋に接着結合されている。

【0389】

【化110】



10

【0390】

前記OLEDを特性決定するために、エレクトロルミネセンススペクトルを様々な電流および電圧で記録する。さらに、電流電圧特性を、放出される光出力と組み合わせて測定する。光出力は、光度計での較正によって光度パラメーターに変換されうる。ダイオードの寿命 $t_{1/2}$ は、輝度が初期値の50%に低下する時間によって規定される。寿命の測定は、定電流で実施される。

【0391】

以下のCIE値を有する発光ダイオードが得られる：0.18、0.26（V@300ニットでの電圧：4.5）。

【0392】

20

例15

mer-EM8の例を用いての、または/およびマトリックス材料としての本発明の化合物を用いてのマトリックス材料MMの影響

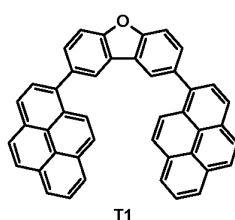
ダイオードの構造：

HIL Plexcore AJ20-1000-10nm Ir(DPBiC)₃:
ReO₃(95:5)-10nm Ir(DPBiC)₃-20nm MM:mer-EM
8(80:20)-5nm Mai-35nm T1:Liq(50:50)-4nm
KF-100nm Al、ダイオードは、例14と同様に製造された。

【0393】

【化111】

30



【0394】

T1の合成は、欧州特許出願第10166507.3号明細書および米国特許出願第61/356,057号明細書中でA1として記載されている。

40

【0395】

上記のOLED構造において、様々なマトリックス材料中（マトリックス材料なし）のエミッター—mer-EM8について、以下の電気光学的データが得られる：

【表1】

マトリックス "MM"	CIE	2000 ニットでの電圧	300 ニットでのEQE
Ma1 ¹	0.16/0.20	100%	100%
LB1 ²	0.16/0.17	114%	144%
mer-Em8 ³	0.18/0.26	94%	178%

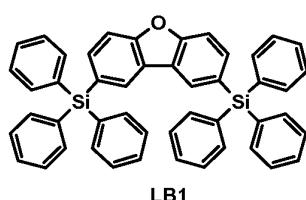
10

¹ 前記構造において、正孔導体層は、15 nmであるが、しかし、正孔プロッカー層は、5 nmでありかつ電子伝導層は、40 nmであった。

² この場合、30% mer-Em8は、エミッターとして使用され、正孔輸送層は、10 nmのIr(DPBIC)₃からなり、正孔プロッカーは、10 nmのLB1からなる。

【0396】

【化112】



20

化合物LB1は、WO 2009/003898中で化合物"4g"として記載されている。

³ エミッターは、この場合、マトリックスそれ自体として機能し、正孔プロッカー層の場合は、10 nmであった。

【0397】

例16

f a c - E M 2 の例を用いての正孔導体としての本発明の化合物および電子プロッカーリーの使用、および比較例

ダイオードの構造：

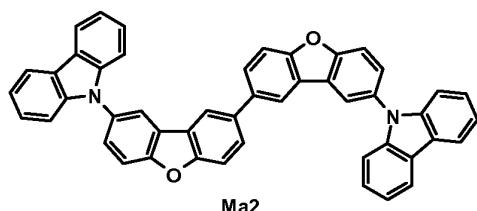
Plexcore AJ20-1000-35nm LL:MoO_x(90:10)-10nm LL-20nm Ma2:AEm(70:30)-10nm Ma2-20nm T2-4nm CsF-100nm A1、ダイオードは、例14と同様に製造された。

【0398】

以下のとおり：

【化113】

30

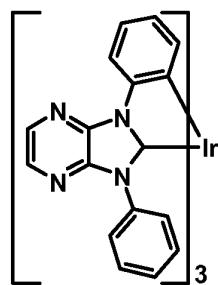


40

Ma2、WO 07077810A1中で化合物(1)として記載された。

【0399】

【化114】



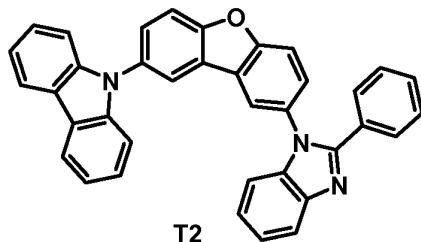
AEm

10

A Em、欧州特許出願第10187176.2号明細書および米国特許出願第61/391712号明細書ならびにPCT出願PCT/EP2010/069541中でfac-Em1における化合物として記載された。

および

【化115】



20

T2、欧州特許出願第10168921.4号明細書および米国特許出願第61/362314号明細書中で化合物7として記載された合成。

【0400】

上記のOLED構造における正孔導体の結果として、以下の電気光学的データが得られる：

30

【表2】

正孔導体／電子ブロッカー 「LL」	CIE	300ニットでの電圧	
fac-EM2	0.17/0.29	97%	
Ir(DPBIC)₃			
比較例、本発明によらない	0.17/0.29	100%	

40

【0401】

例17

fac-EM2の例を用いての混合マトリックス中のエミッターとしての本発明の化合物の使用。

【0402】

ダイオードの構造：

Plexcore AJ20-1000-35nm fac-EM2:MoO_x(90:10)-10nm fac-EM2-20nm Ma2:AEm:fac-EM2-10nm Ma2-20nm T2-4nm CsF-100nm A1、ダイオードは、例14と同様に製造された。

50

【0403】

前記エミッターの濃度の変動は、上記のOLED構造において以下の電気光学的データを生じる：

【表3】

Ma2:AEm:fac-Em2	CIE	300ニットでの電圧	300ニットでのEQE %	LT ₅₀ [%]
55:30:15	0.17/0.30	93%	132%	450%
40:30:30	0.18/0.32	83%	126%	250%
70:30:00 ¹	0.17/0.29	100%	100%	100%

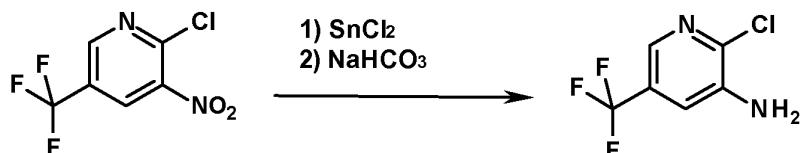
¹ この場合も、fac-Em2であるが、しかし、なおも正孔導体および電子プロッカーとして使用される。

【0404】

例18

2-クロロ-3-アミノ-5-(トリフルオロメチル)ピリジン：

【化116】



【0405】

塩化亜鉛(II)二水和物(4.39g、19.5mmol)を酢酸エチル(25ml)中の2-クロロ-3-ニトロ-5-(トリフルオロメチル)ピリジン(1.00g、4.41mmol)の溶液に添加し、生じる懸濁液を80で2時間攪拌する。室温への冷却後、この反応混合物を氷冷却した飽和炭酸水素ナトリウム溶液(100ml)中に徐々に滴加する。室温へ昇温させた後、生じる懸濁液をセライト層を介してろ過し、残留物を酢酸エチル(そのつど50ml)で4回洗浄する。ろ液と洗浄液を合わせ、その後に飽和炭酸水素ナトリウム、水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄する。有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥させ、ろ過し、かつ濃縮乾固する。収量：0.78g(90%)。

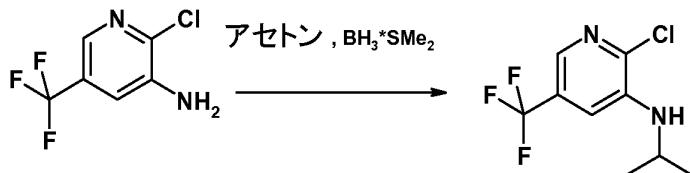
【0406】

¹H-NMR(CD₂Cl₂, 400MHz): δ = 4.4. (br s, 2H), 7.24 (d, 1H), 8.02 (d, 1H)

【0407】

2-クロロ-3-N-イソプロピルアミノ-5-(トリフルオロメチル)ピリジン

【化117】



【0408】

ジクロロメタン(10ml)中の2-クロロ-3-アミノ-5-(トリフルオロメチル)ピリジン(0.78g、3.97mmol)の溶液に、続けて0で氷酢酸(5ml)、

10

20

30

40

50

アセトン(0.62g、10.7mmol)およびボラン-ジメチルスルフィド(0.33g、4.37mmol)を添加する。室温へ昇温させた後、生じる溶液を16時間攪拌する。反応混合物を0へ冷却し、次に25%のアンモニア水溶液を、pHが8に達するまで添加する。水(5ml)を添加した後、水相を除去し、かつジクロロメタン(40ml)で4回抽出する。合わせた有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥させ、ろ過し、かつ濃縮乾固する。収量: 0.60g(63%)。

【0409】

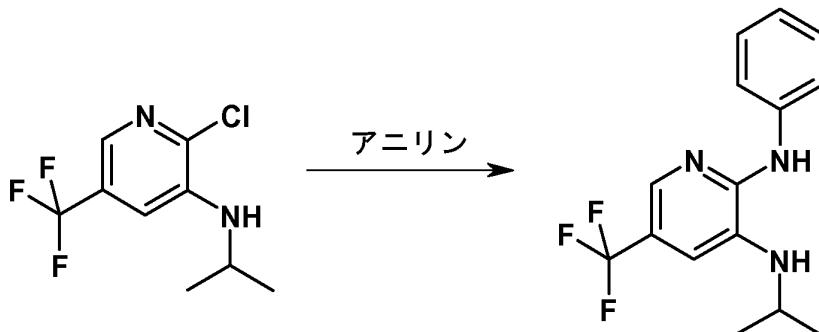
¹H-NMR(CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 1.28 (d, 6H), 3.60-3.72 (m, 1H), 4.5 (br s, 1H), 7.02 (s, 1H), 7.89 (s, 1H)

10

【0410】

2-N-フェニルアミノ-3-N-イソプロピルアミン-5-(トリフルオロメチル)ピリジン:

【化118】



20

【0411】

2-クロロ-3-N-イソプロピルアミノ-5-(トリフルオロメチル)ピリジン(0.40g、1.68mmol)とアニリン(0.25g、2.72mmol)との混合物を180で16時間攪拌する。室温への冷却後、続けて水(10ml)およびジクロロメタンを添加し、次にpH値を50%の水酸化ナトリウム水溶液で12に調節する。前記相を分離し、水相をジクロロメタン(30ml)で3回抽出する。合わせた有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥させ、ろ過し、かつ濃縮乾固する。冷却された生成物をシリカゲルでカラムクロマトグラフィーにより精製する(溶離剤、シクロヘキサン/酢酸エチル4:1)。収量: 0.24g(49%)。

30

【0412】

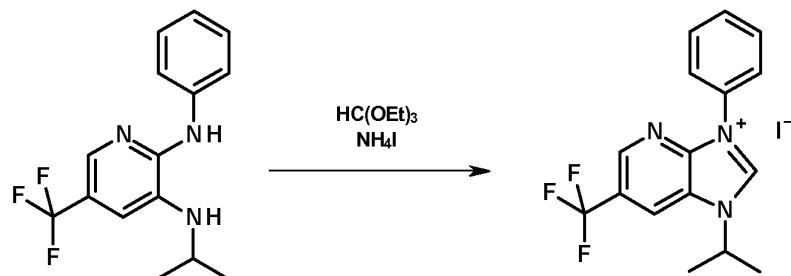
¹H-NMR(CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1.26 (d, 6H), 3.2 (br s, 1H), 3.57-3.65 (m, 1H), 6.55 (s, 1H), 7.04 (t, 1H), 7.07 (d, 1H), 7.32 (t, 2H), 7.41-7.46 (m, 2H), 7.98 (s, 1H)

40

【0413】

1-イソプロピル-3-フェニル-6-トリフルオロメチル-4-アザベンズイミダゾール-ヨージド:

【化119】



10

【0414】

ヨウ化アンモニウム（0.12 g、0.85 mmol）をトリエチルオルトホルメート（7.5 ml）中の2-N-フェニルアミノ-3-N-イソプロピルアミノ-5-(トリフルオロメチル)ピリジン（0.22 g、0.74 mmol）の溶液に添加し、生じる反応混合物を85°で18時間、攪拌する。室温へ冷却した後、形成された沈殿物をろ過し、石油エーテルで洗浄し、かつ真空中で乾燥させる。収量：0.31 g (97%)。

【0415】

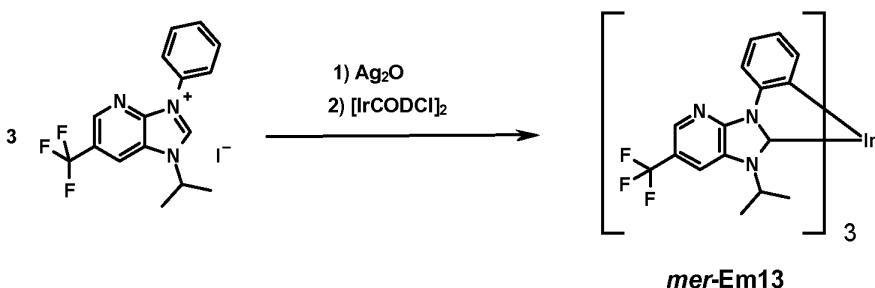
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 1.99 (d, 6H), 5.50 (sept, 1H), 7.66-7.74 (m, 3H), 8.19-8.22 (m, 2H), 8.57 (s, 1H), 9.08 (s, 1H), 11.46 (s, 1H)

20

【0416】

錯体 mer-EM13

【化120】



30

【0417】

酸化銀(I)（0.50 g、2.15 mmol）を、1-イソプロピル-3-フェニル-6-トリフルオロメチル-4-アザベンズイミダゾール-ヨージド（1.25 g、2.88 mmol）とモレキュラーシープ（10 g）と1,4-ジオキサン（150 ml）との混合物に添加し、反応後物を室温で16時間攪拌する。溶剤を減圧下で除去し、残留物をo-キシロール（200 ml）中に溶解する。o-キシロール（75 ml）中のIr[(cod)Cl]₂（575 mg、0.86 mmol）の溶液を20分間で滴加し、反応混合物を還流下に48時間攪拌する。室温への冷却後、不溶性の残留物をろ過し、ろ液を濃縮乾固する。冷却された生成物をシリカゲルでカラムクロマトグラフィーにより精製する（溶離剤：シクロヘキサン/アセトン 10:1）。収量 0.30 g (16%)。

40

【0418】

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 0.68 (d, 3H), 0.75 (d, 3H), 0.88 (d, 3H), 1.32 (d, 3H), 1.38 (d, 3H), 1.69 (d, 3H), 4.61-4.72 (m, 2H), 4.89 (sept, 1H), 6.55 (dd, 1H), 6.70-6.80 (m, 4H), 7.01-7.12 (m, 4H), 7.93-7.99 (m, 3H), 8.70-8.78 (m, 3H), 8.82-8.88 (m, 2H), 8.91 (dd, 1H).

50

【0419】

フォトルミネセンス（PMMAフィルムにおいて、2%）：

最大 = 478 nm、CIE : (0.18; 0.28)、QY = 73%。

【0420】

例19

エミッターとしてのmer-EM13の使用

ダイオードの構造1：

HIL Plexcore AJ20-1000-10nm Ir(DPBC)₃:
ReO₃(95:5)-10nm Ir(DPBC)₃-40nm Ma1:mer-E
m13(80:20)-5nm Ma1-25nm T1:Liq(50:50)-4n
m KF-100nm Al、ダイオードは、例14と同様に製造された。 10

【0421】

CIE(x:v) = (0.22:0.39)：電圧₃₀₀ニット、= 4.1 V、EQE₃₀₀
ニット = 14.0%。

【0422】

ダイオードの構造2：

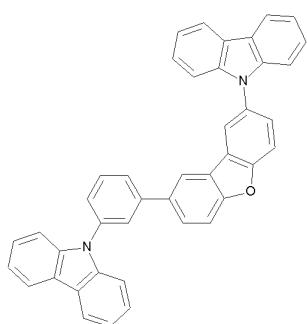
HIL Plexcore AJ20-1000-10nm Ir(DPBC)₃:
ReO₃(95:5)-10nm Ir(DPBC)₃-40nm Ma3:mer-E
m13:Ir(DPBC)₃(75:10:15)-5nm Ma3-20nm T1
:Liq(50:50)-4nm KF-100nm Al、ダイオードは、例14と同
様に製造された。 20

【0423】

CIE(x:v) = (0.16:0.27)：電圧₃₀₀ニット = 4.1 V、EQE₃₀₀
ニット = 12.1%。

【0424】

【化121】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 05 B 33/22

D

(72)発明者 エヴェリン フックス

ドイツ連邦共和国 マンハイム オイゲン - リヒター - シュトラーセ 7 - 9

(72)発明者 コリンナ ドアマン

ドイツ連邦共和国 バート・デュルクハイム ポルトゥギーザー シュトラーセ 21

(72)発明者 オリヴァー モルト

ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム ヴィンターガッセ 46

(72)発明者 クリストイアン レナーツ

ドイツ連邦共和国 シファーシュタット ハンス - プルマン - シュトラーセ 24

(72)発明者 ゲルハルト ヴァーゲンblast

ドイツ連邦共和国 ヴァッヘンハイム アム ユーデンアッカー 8

(72)発明者 トーマス ゲースナー

ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク グンドルフシュトラーセ 1

(72)発明者 クリストイアン シルトクネヒト

アメリカ合衆国 カリフォルニア フリーモント ローウェル プレイス 451

(72)発明者 渡部 惣一

ドイツ連邦共和国 マンハイム ヴェアダーシュトラーセ 17

審査官 早乙女 智美

(56)参考文献 特表2010-540656 (JP, A)

特表2008-521946 (JP, A)

国際公開第2005/113704 (WO, A2)

特表2014-508778 (JP, A)

特開2008-147424 (JP, A)

国際公開第2010/079051 (WO, A1)

特表2010-532400 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 07 F

C 07 D

C 09 K 11 / 06

H 01 L 51 / 50

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