

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6566085号
(P6566085)

(45) 発行日 令和1年8月28日(2019.8.28)

(24) 登録日 令和1年8月9日(2019.8.9)

(51) Int.Cl.			F I		
C07F	15/00	(2006.01)	C07F	15/00	E
C09K	11/06	(2006.01)	C09K	11/06	660
H01L	51/50	(2006.01)	H05B	33/14	B

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2018-96282 (P2018-96282)	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成30年5月18日 (2018.5.18)		三菱ケミカル株式会社
(62) 分割の表示	特願2014-66825 (P2014-66825)		東京都千代田区丸の内1-1-1
	の分割	(72) 発明者	長山 和弘
原出願日	平成26年3月27日 (2014.3.27)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三
(65) 公開番号	特開2018-150345 (P2018-150345A)		菱ケミカル株式会社内
(43) 公開日	平成30年9月27日 (2018.9.27)	(72) 発明者	小松 英司
審査請求日	平成30年5月18日 (2018.5.18)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三
			菱ケミカル株式会社内
		(72) 発明者	石橋 孝一
			東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三
			菱ケミカル株式会社内
		審査官	佐溝 茂良
			最終頁に続く

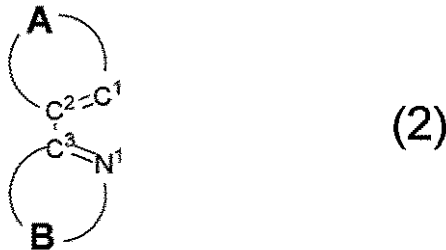
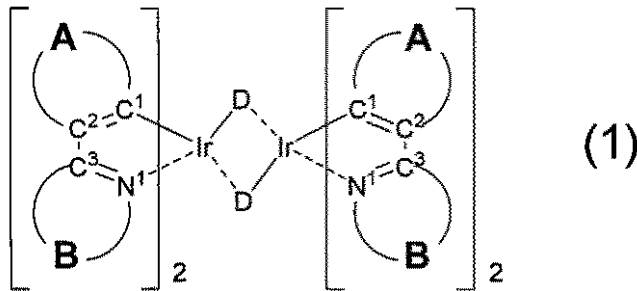
(54) 【発明の名称】 イリジウム錯体化合物の製造方法、及びその製造方法で得られたイリジウム錯体化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水及び有機溶媒の存在下、ハロゲン化イリジウムと下記式(2)で表される配位子とを反応させ、下記式(1)で表されるイリジウム錯体化合物を製造する方法において、水及び有機溶媒の存在下、ハロゲン化イリジウムと下記式(2)で表される配位子とを反応させる際に、蒸留工程を有することを特徴とするイリジウム錯体化合物の製造方法。

【化 1】



〔式(1)及び(2)において、Irはイリジウム原子を表し、Dはハロゲン原子を表す。環Aは、ベンゼン環、カルバゾール環、フルオレン環を表し、環Bは、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、オキサゾール環、キノリン環、キナゾリン環、ベンズチアゾール環、を表す。〕

前記ベンゼン環、ピリジン環、前記ピラジン環、前記ピリミジン環、前記イミダゾール環、前記オキサゾール環の水素原子は、それぞれ独立して、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～40の(ヘテロ)アラルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数3～20の(ヘテロ)アリアルコキシ基、または炭素数3～20の(ヘテロ)アリアル基で置換されていてもよい。

前記カルバゾール環、前記フルオレン環、前記キノリン環、前記キナゾリン環、前記ベンズチアゾール環、は置換基を有していても良い。〕

【請求項 2】

有機溶媒が120以上の沸点を有する有機化合物である請求項1に記載のイリジウム錯体化合物の製造方法。

【請求項 3】

蒸留を行う際の反応系中の内温が蒸留開始前の内温よりも10以上高い温度である請求項1または2に記載のイリジウム錯体化合物の製造方法。

【請求項 4】

有機溶媒としてエチレングリコールまたはエチレングリコール誘導体を用いることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のイリジウム錯体化合物の製造方法。

【請求項 5】

前記式(2)が、炭素数5～20のアルキル基、炭素数7～40の(ヘテロ)アラルキル基、炭素数4～20のアルコキシ基、炭素数3～20の(ヘテロ)アリアルコキシ基、または下記式(3)で表される置換基を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のイリジウム錯体化合物の製造方法。

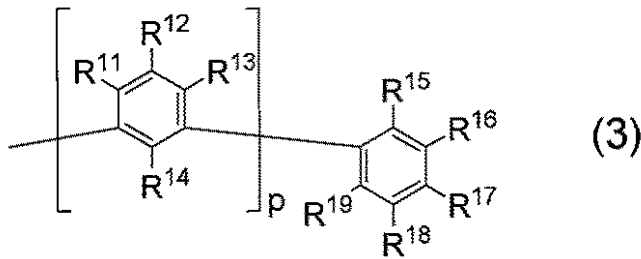
10

20

30

40

【化2】



[式中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～40の(ヘテロ)アラルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数3～20の(ヘテロ)アリーロキシ基、または炭素数3～20の(ヘテロ)アリール基を表す。 $R^{15} \sim R^{19}$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～40の(ヘテロ)アラルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、または炭素数3～20の(ヘテロ)アリーロキシ基を表す。 p は1～3の整数を表し、複数存在する $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。]

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明はイリジウム錯体化合物の製造方法及びその製造方法で得られたイリジウム錯体化合物に関する。より具体的には、イリジウム二核錯体化合物の製造方法、及びその製造方法で得られたイリジウム二核錯体化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機EL照明や有機ELディスプレイなど、有機電界発光素子(以下、「有機EL素子」と称することもある。)を利用する各種電子デバイスが実用化されつつある。有機EL素子は、印加電圧が低く消費電力が小さく、面発光であり、三原色発光も可能であることから、照明やディスプレイへの適用が盛んに検討されている。

イリジウム錯体化合物の発光量子収率と該化合物を用いて作製した有機EL素子の発光効率には高い相関があることが分かっている。したがって、発光効率の高い有機EL素子を得るためには、発光量子収率の高いイリジウム錯体化合物を開発することが必要である。

30

【0003】

例えば、特許文献1や非特許文献1～3に開示されているように、イリジウム及び有機配位子からなるイリジウム錯体化合物は、錯体として非常に安定であるとともに、種々の興味深い、化学的/光化学的特性を示すことから、有機合成化学ならびに光電子デバイスといった領域において大きく注目を集めている。このうち、イリジウム二核錯体化合物は、種々のイリジウム錯体化合物の合成中間体として数多くの化合物が合成され、目的に応じて種々の錯体化合物へと誘導されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開2009/073246号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Inorganic Chemistry, 1993年, 32巻, 3081 - 3087頁.

【非特許文献2】Chemical Society Reviews, 2012年, 41巻, 7061 - 7084頁.

【非特許文献3】Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials, H. Yersin 編, WILEY-VCH社, 2008年.

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、イリジウム二核錯体化合物の製造方法についてはあまり注目されておらず、公知技術を用いて製造されている。本発明者らは、所望のイリジウム錯体化合物を合成する過程において、公知技術を用いてイリジウム二核錯体化合物の合成をおこなったが、公知技術では、(1)イリジウム二核錯体化合物への変換率が高くなるまでに時間がかかる、(2)得られるイリジウム二核錯体化合物の純度が低くなる、(3)該化合物を用いて誘導したイリジウム錯体化合物の合成収率が低くなる、といった問題が生じることが明らかとなった。

10

そこで、本発明においては、イリジウム二核錯体化合物を合成する際の反応時間の短縮、純度向上、ならびに該化合物を利用した際の合成収率の向上を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

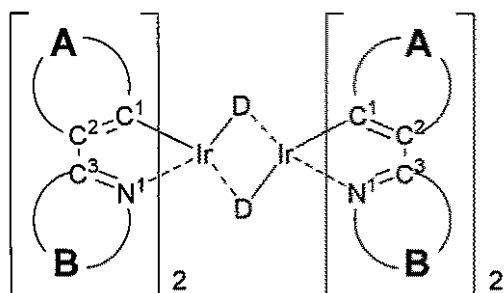
本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、特定のイリジウム錯体化合物を製造する方法において、蒸留を行うこと、好ましくはその蒸留により一部溶媒を反応系外に除去することで内温を上昇させ、イリジウム二核錯体化合物の反応時間の短縮と純度向上が実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の趣旨は、水及び有機溶媒の存在下、ハロゲン化イリジウムと下記式(2)で表される配位子とを反応させ、下記式(1)で表されるイリジウム錯体化合物を製造する方法において、水及び有機溶媒の存在下、ハロゲン化イリジウムと下記式(2)で表される配位子とを反応させる際に、蒸留工程を有することを特徴とするイリジウム錯体化合物の製造方法に存する。

20

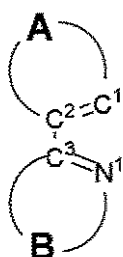
【0008】

【化1】



(1)

30



(2)

40

【0009】

[式(1)および(2)において、Irはイリジウム原子を表し、Dはハロゲン原子を表す。環Aは、炭素原子C¹及びC²を含む6員環または5員環の、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表し、環Bは、炭素原子C³及び窒素原子N¹を含む6員環または5員環の芳香族複素環を表す。

環A及び環B上の水素原子は、それぞれ独立して、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~40の(ヘテロ)アラルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数3~20の(ヘテロ)アリーロキシ基、アルキル基の炭素数

50

が1～20であるアルキルシリル基、アリール基の炭素数が6～20であるアリールシリル基、炭素数2～20のアルキルカルボニル基、炭素数7～20のアリールカルボニル基、炭素数2～20のアルキルアミノ基、炭素数6～20のアリールアミノ基、または炭素数3～20の(ヘテロ)アリール基で置換されていてもよい。また、環A及び環Bにそれぞれ結合する隣り合う置換基どうしが結合してさらに環を形成していてもよい。]

【発明の効果】

【0010】

本発明の製造方法は、イリジウム二核錯体化合物の効率的な合成方法を提供するものであり、また、該イリジウム二核錯体化合物を用いて誘導されるイリジウム錯体化合物の合成収率を向上させるものである。

10

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】(a)本発明の製造方法を用いた場合のオイルバス温度と内温の時間変化、(b)本発明の製造方法を用いた場合の蒸留により反応系外に抜き出した溶媒の液量、(c)1H-NMRにより計算した変換率。

【図2】化合物1(未反応の配位子1を含む)の¹H-NMRスペクトル(DMSO-d₆、CDCl₃混合溶媒中)。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変形して実施することができる。

20

【0013】

<イリジウム錯体化合物の製造方法>

本発明の前記式(1)で表されるイリジウム錯体化合物の製造方法は、水及び有機溶媒の存在下、ハロゲン化イリジウムと前記式(2)で表される配位子とを反応させ、前記式(1)で表されるイリジウム錯体化合物を製造する方法において、水及び有機溶媒の存在下、ハロゲン化イリジウムと前記式(2)で表される配位子とを反応させる際に、蒸留工程を有することを特徴とする。より好ましくは、水および沸点が120以上の有機溶媒を共存させた存在下にて、ハロゲン化イリジウムと前記式(2)で表される配位子とを反応させ、前記式(1)で表されるイリジウム錯体化合物を合成する工程において、蒸留により水及び有機溶媒を反応系外に除去する際に、少なくとも10以上高く、内温を上昇させる。その蒸留を行う際の反応系中の内温が蒸留開始前の内温よりも少なくとも10以上上昇させることにより、ハロゲン化イリジウムと配位子との反応が促進し、また、水及び有機溶媒が反応系外に除去されることにより未反応の化合物の濃度の増大とそれに伴う反応の促進が起こることによって、本発明の課題を解決することができる。

30

【0014】

<内温>

本発明において、内温とは反応系中の溶液の温度のことを指し、オイルバス等の熱媒体の温度のことは外温と呼ぶこととする。内温の測定方法は、具体的には、温度計や熱電対等を反応溶液中に差し込んでおこなうことができるが、このとき、鞘管などを用いて反応溶媒に直接触れないようにすることも好ましい。

40

【0015】

なお、本発明では、蒸留を行う際の反応系中の内温が蒸留開始前の内温よりも少なくとも10以上高く上昇させることが好ましいが、反応速度を大きくするために15以上上昇させることが好ましく、20以上上昇させることがより好ましい。また、蒸留開始前の内温は有機溶媒中に含まれる有機化合物の沸点以上であることが好ましい。

即ち、蒸留を行う際の反応系中の内温は、有機溶媒の沸点よりも少なくとも10以上高い内温であることが好ましく、より好ましくは15以上、更に好ましくは20以上である。内温の測定方法ならびに蒸留により溶媒を反応系外に除去する方法については、既知の方法を用いて測定することができる。

50

【0016】

<蒸留>

蒸留については、特に限定されないが、例えば、「第5版 実験化学講座：基礎編Ⅰ 実験・情報の基礎」に掲載されている公知技術を用いておこなうことができるが、具体的には、枝管付きジムロート冷却管やリービッヒ冷却管等を組み合わせた実験装置を組み立て、反応液をオイルバス等の熱媒体を用いて蒸留開始前の内温以上に加熱することによりおこなうことができる。好ましくは蒸留を行う際の反応系中の内温が蒸留開始前の内温よりも少なくとも10 以上高いことが好ましいが、内温よりも10 以上高くする手段としては、外温で加熱することが好ましいが、蒸留効率等の観点から20 以上高い外温で加熱することがより好ましく、30 以上高いことがさらに好ましい。蒸留により溶媒を反応系外に除去しはじめるタイミングについては、還流が始まって以降であれば任意である。このとき、常圧でおこなってもよいし、減圧下おこなってもよいが、反応液の温度を高くするために常圧でおこなうことがより好ましい。

10

蒸留により一部除去する溶媒量については、蒸留によって溶媒が少なくとも一部でも除去されれば問題はないが、具体的には仕込み時の全溶媒量のうち5%以上が好ましく、10%以上がより好ましく、80%以下が好ましく、60%以下がより好ましい。

【0017】

<溶媒>

本発明の製造方法に用いることのできる溶媒としては、水及び有機溶媒が少なくとも含有されていれば特に制限はないが、好ましくは有機溶媒中に沸点が120 以上の有機化合物が含有されていることが好ましく、有機溶媒が120 以上の有機化合物であることがより好ましい。具体的にはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコール誘導体（エチレングリコール モノアルキルエーテル類、エチレングリコール モノアリアルエーテル類、エチレングリコール ジアルキルエーテル類等）が挙げられ、中でも、溶解性の観点および反応後の後処理の簡便さの観点から、エチレングリコール、エチレングリコール誘導体が好ましく、さらに、エチレングリコール誘導体がより好ましく、エチレングリコール誘導体の中でも、エチレングリコール モノアルキルエーテル類が特に好ましい。

20

【0018】

ここで、エチレングリコール モノアルキルエーテル類としては、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロピルエタノール、2-イソプロピルエタノール、2-ノルマルブチルエタノール、ジエチレングリコール モノメチルエーテル、ジエチレングリコール モノエチルエーテル、トリエチレングリコール モノエチルエーテル等が挙げられ、中でも、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノールが好ましい。エチレングリコール モノアリアルエーテル類としては、2-フェノキシエタノール等が挙げられる。エチレングリコール ジアルキルエーテル類としては、1,2-ジエトキシエタン、ジグリム、トリグリム、ジエチレングリコール ジエチルエーテル等が挙げられ、中でも、1,2-ジエトキシエタン、ジグリムがより好ましい。

30

【0019】

水と有機溶媒の混合比率については、配位子の水に対する溶解性の低さを考慮し、全溶媒量に対する水の体積比率は、通常特に制限はないが、50%以下であることが好ましく、30%以下であることがより好ましく、20%以下であることがさらに好ましく、ハロゲン化イリジウムの有機溶媒に対する溶解性の低さを考慮し、1%以上であることが好ましく、5%以上であることがより好ましい。

40

【0020】

<ハロゲン化イリジウム>

ハロゲン化イリジウムとしては、塩化イリジウム、臭化イリジウム、及び、これらの化合物の塩（例えば、塩化イリジウム酸ナトリウム、塩化イリジウム酸カリウム等）並びに前述の化合物の水和物を用いることができる。Ir(acac)₃錯体やIrシクロオク

50

タジエニル錯体などの化合物を塩酸などで処理することにより系中でハロゲン化イリジウムを合成し、用いてもよい。

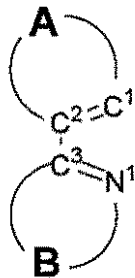
【0021】

<配位子>

本発明の製造方法において用いる下記式(2)で表される配位子について説明する。

【0022】

【化2】



(2)

10

【0023】

上記式(2)において、環Aは、炭素原子C¹及びC²を含む6員環または5員環の、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表し、環Bは、炭素原子C³及び窒素原子N¹を含む6員環または5員環の芳香族複素環を表す。6員環または5員環の、芳香族炭化水素環または芳香族複素環としては、ベンゼン環、ピリジン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環等が挙げられ、中でもベンゼン環、ピリジン環が好ましく、ベンゼン環であることがさらに好ましい。6員環または5員環の芳香族複素環としては、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアジン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環等が挙げられ、中でもピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環が好ましく、ピリジン環、オキサゾール環、チアゾール環がさらに好ましい。

20

【0024】

環A及び環B上の水素原子は、それぞれ独立して、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~40の(ヘテロ)アラルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数3~20の(ヘテロ)アリーロキシ基、アルキル基の炭素数が1~20であるアルキルシリル基、アリーロ基の炭素数が6~20であるアリーロシリル基、炭素数2~20のアルキルカルボニル基、炭素数7~20のアリーロカルボニル基、炭素数2~20のアルキルアミノ基、炭素数6~20のアリーロアミノ基、または炭素数3~20の(ヘテロ)アリーロ基で置換されていてもよい。水素原子が置換される場合は、耐久性の観点から、炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~40の(ヘテロ)アラルキル基、または炭素数3~20の(ヘテロ)アリーロ基が好ましく、特に、炭素数3~20のアリーロ基であることがより好ましい。

30

【0025】

また、環A及び環Bにそれぞれ結合する隣り合う置換基どうしが結合してさらに環を形成していてもよい。そのような環の具体例としては、フルオレン環、ナフタレン環、フェナントレン環、トリフェニレン環、クリセン環、ベンゾフラン環、ジベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環、テトラヒドロナフタレン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、アザフェナントレン環、アザトリフェニレン環、ベンズイミダゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環等が挙げられる。中でも、フルオレン環、ナフタレン環、カルバゾール環、カルボリン環、キノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、アザトリフェニレン環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環が好ましい。

40

【0026】

炭素数1~20のアルキル基の具体例としては、直鎖のアルキル基および分岐のアルキル基、環状のアルキル基などであり、より具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基

50

、イソプロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、イソペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。中でも、メチル基、エチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基などの直鎖のアルキル基が好ましい。

【0027】

炭素数7～40の(ヘテロ)アラルキル基の具体例としては、直鎖のアルキル基および分岐のアルキル基、環状のアルキル基を構成する水素原子の一部が(ヘテロ)アリール基で置換された基のことを指し、より具体的には、1-フェニル-1-エチル基、クミル基、5-フェニル-1-ペンチル基、6-フェニル-1-ヘキシル基、7-フェニル-1-ヘプチル基、テトラヒドロナフチル基などが挙げられる。中でも、5-フェニル-1-ペンチル基、6-フェニル-1-ヘキシル基、7-フェニル-1-ヘプチル基が好ましい。

10

【0028】

炭素数1～20のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、オクタデシルオキシ基等が挙げられる。中でも、メトキシ基、ヘキシルオキシ基が好ましい。

炭素数3～20の(ヘテロ)アリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、4-メチルフェニルオキシ基等が挙げられる。中でも、フェノキシ基が好ましい。

【0029】

アルキル基の炭素数が1～20であるアルキルシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ジメチルフェニル基、t-ブチルジメチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基等が挙げられ、中でもトリイソプロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基が好ましい。

20

【0030】

アリール基の炭素数が6～20であるアリールシリル基の具体例としては、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられ、中でもトリフェニルシリル基が好ましい。

炭素数2～20のアルキルカルボニル基の具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、カプロイル基、デカノイル基、シクロヘキシルカルボニル基等が挙げられ、中でもアセチル基、ピバロイル基が好ましい。

【0031】

炭素数7～20のアリールカルボニル基の具体例としては、ベンゾイル基、ナフトイル基、アントライル基等が挙げられ、中でもベンゾイル基が好ましい。

30

炭素数2～20のアルキルアミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基等が挙げられ、中でもジメチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基が好ましい。

【0032】

炭素数6～20のアリールアミノ基の具体例としては、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジ(4-トリル)アミノ基、ジ(2,6-ジメチルフェニル)アミノ基等が挙げられ、中でもジフェニルアミノ基、ジ(4-トリル)アミノ基が好ましい。

40

炭素数3～20の(ヘテロ)アリール基とは、1個の遊離原子価を有する、芳香族炭化水素基および芳香族複素環基の両方を意味する。

【0033】

具体例としては、1個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環、フラン環、ベンゾフラン環、ジベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソキサゾー

50

ル環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環等の基が挙げられる。

【0034】

耐久性の観点から、1個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環が好ましく、中でも、1個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ピリジン環がさらに好ましい。

ここで、本発明において、遊離原子価とは、有機化学・生化学命名法(上)(改定第2版、南江堂、1992年発行)に記載のとおり、他の遊離原子価と結合を形成できるものを言う。すなわち、例えば、「1個の遊離原子価を有するベンゼン環」はフェニル基のことを言い、「2個の遊離原子価を有するベンゼン環」はフェニレン基のことを言う。

【0035】

前記式(2)で表される配位子が、炭素数5~20のアルキル基、炭素数7~40の(ヘテロ)アラルキル基、または前記式(3)で表される置換基を含む場合、本発明の製造方法はより顕著な効果が得られる。顕著な効果を奏する詳細なメカニズムについては明らかとはなっていないが、これらの置換基を有する配位子は有機溶媒に対する溶解性が大きいため、長時間加熱をおこなうことで副反応が進行しやすく、本発明の製造方法を適用することにより不必要な加熱を避けることができるため副生成物の生成量が減少し、本発明の効果が表れるためと推察される。

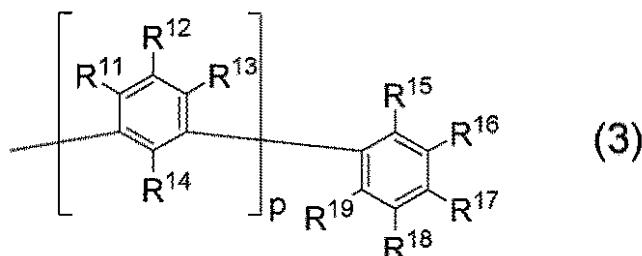
【0036】

炭素数5~20のアルキル基の具体例としては、直鎖のアルキル基および分岐のアルキル基、環状のアルキル基などであり、より具体的には、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、イソペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。中でも、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基などの直鎖のアルキル基が好ましい。炭素数7~40の(ヘテロ)アラルキル基の具体例としては、直鎖のアルキル基および分岐のアルキル基、環状のアルキル基を構成する水素原子の一部が(ヘテロ)アリール基で置換された基のことを指し、より具体的には、1-フェニル-1-エチル基、クミル基、5-フェニル-1-ペンチル基、6-フェニル-1-ヘキシル基、7-フェニル-1-ヘプチル基、テトラヒドロナフチル基などが挙げられる。中でも、5-フェニル-1-ペンチル基、6-フェニル-1-ヘキシル基、7-フェニル-1-ヘプチル基が好ましい。

以下、下記式(3)で表される置換基について説明する。

【0037】

【化3】



【0038】

前記式(3)において、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~40の(ヘテロ)アラルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数3~20の(ヘテロ)アリールオキシ基、または炭素数3~20の(ヘテロ)アリール基を表す。 $R^{15} \sim R^{19}$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~40の(ヘテロ)アラルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、または炭素数3~2

0の(ヘテロ)アリーールオキシ基を表す。pは1~3の整数を表し、複数存在する R^{11} ~ R^{14} は、それぞれ同一でも異なってもよい。炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~40の(ヘテロ)アラルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数3~20の(ヘテロ)アリーールオキシ基、または炭素数3~20の(ヘテロ)アリーール基の具体例については、前述したものと同様である。

【0039】

前記式(2)で表される配位子の合成法については、既知の合成法を用いることができる。例えば、ACS Applied Materials & Interfaces、2013年、5巻、11号、4937-4944頁、国際公開2009/073246号公報、国際公開2013/072740号公報、国際公開2013/105615号公報等にて開示されている方法を組み合わせることで合成

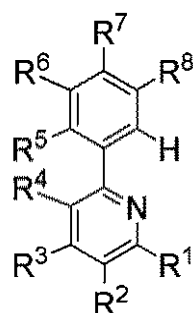
10

【0040】

本発明の製造方法は前記式(2)で表される配位子を用いる際に効果が得られるものであるが、下記式(2-1)で表される配位子を用いる際により顕著な効果が得られる。以下、下記式(2-1)について説明する。

【0041】

【化4】



(2-1)

20

【0042】

前記式(2-1)において、 R^1 ~ R^8 は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数7~40の(ヘテロ)アラルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数3~20の(ヘテロ)アリーールオキシ基、または炭素数3~20の(ヘテロ)アリーール基を表すが、これらの基はさらに置換基を有していてもよい。これらの置換基の具体例については前述の通りである。

30

【0043】

また、隣り合う R^1 ~ R^8 どうしが結合してさらに環を形成してもよく、形成した環がさらに置換基を有していてもよい。そのような環の具体例としては、フルオレン環、ナフタレン環、フェナントレン環、トリフェニレン環、クリセン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環、テトラヒドロナフタレン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、アザフェナントレン環、アザトリフェニレン環等が挙げられる。中でも、フルオレン環、ナフタレン環、カルバゾール環、カルボリン環、キノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、アザトリフェニレン環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環が好ましい。

40

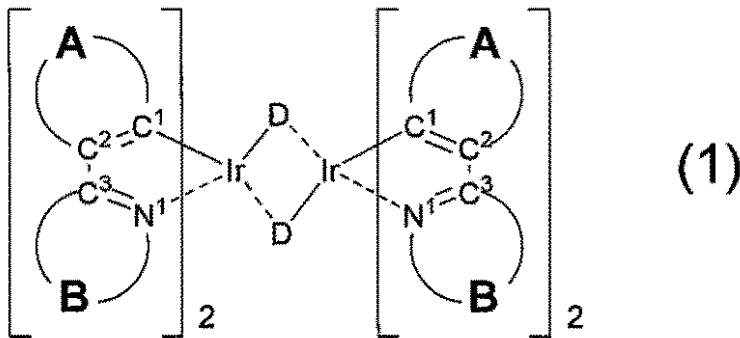
【0044】

<イリジウム錯体化合物>

本発明の製造方法にて得られる、下記式(1)で表されるイリジウム二核錯体化合物について説明する。

【0045】

【化5】



10

【0046】

前記式(1)において、Irはイリジウム原子を表し、Dはハロゲン原子を表す。ハロゲン原子は、原料調達の観点から塩素原子もしくは臭素原子であることが好ましいが、ヨウ素原子であってもかまわない。環Aおよび環Bは、前記式(2)の項にて説明したものと同様である。

【0047】

前記式(1)で表されるイリジウム二核錯体化合物を合成する際に用いる基質の比率は、ハロゲン化イリジウムに対して配位子を2当量以上用いるのが好ましく、2.1当量以上用いるのがさらに好ましく、3当量以下で用いるのが好ましく、2.8当量以下で用いるのがさらに好ましい。2当量よりも少ない比率で用いた場合、化学量論比に満たないため変換率及び収率共に減少し、また、3当量よりも大きい比率で用いた場合、未反応の配位子がイリジウム二核錯体化合物に混ざってきてしまうため極端に純度が減少してしまう。

20

【0048】

前記式(1)で表されるイリジウム二核錯体化合物を合成する際に用いる基質の濃度は任意であるが、濃度が薄すぎると反応速度が小さくなり、濃度が濃すぎると基質どうしがうまく混合しないため反応進行に支障をきたすため、以下の濃度を用いるのが好ましい。すなわち、反応仕込み時のハロゲン化イリジウムのモル濃度は、1 mmol/L以上が好ましく、5 mmol/L以上であることがさらに好ましく、2 mol/L以下が好ましく、1 mol/L以下であることがさらに好ましい。

30

前記式(1)で表されるイリジウム二核錯体化合物を合成する際の反応時間は、通常30分~72時間、好ましくは1時間~48時間、さらに好ましくは2時間~24時間である。また、窒素雰囲気下、アルゴン雰囲気下で反応をおこなうのも好ましい。

【0049】

<本発明の製造方法が効果を奏する理由>

現時点で本発明の製造方法により、本発明の効果が得られるメカニズムの詳細については明らかになってはいないが、以下のとおりと推察される。前述のとおり、前記式(1)で表される化合物は、ハロゲン化イリジウムと前記式(2)で表される化合物とを反応させることにより合成する。一般に、ハロゲン化イリジウムは有機溶媒に対する溶解性が低い一方で、有機配位子は水に対する溶解性が低いため、イリジウム二核錯体化合物を合成する際には、水及び有機溶媒を混合した溶媒系を用いる。しかしながら、これらの溶媒系においては、有機溶媒の沸点以上のオイルバス等で加熱をおこなっても、水の沸点である100℃付近で内温がストップしてしまう。このため、ハロゲン化イリジウムと配位子との反応が終了するまで長い時間がかかり、また、その長い反応時間に起因して好ましくない副生成物が多く生成する。本発明はこれらの問題点を改善する製造法を提供するものであって、本発明の製造方法を用いることによって所望の効果が得られるものと推察される。

40

【0050】

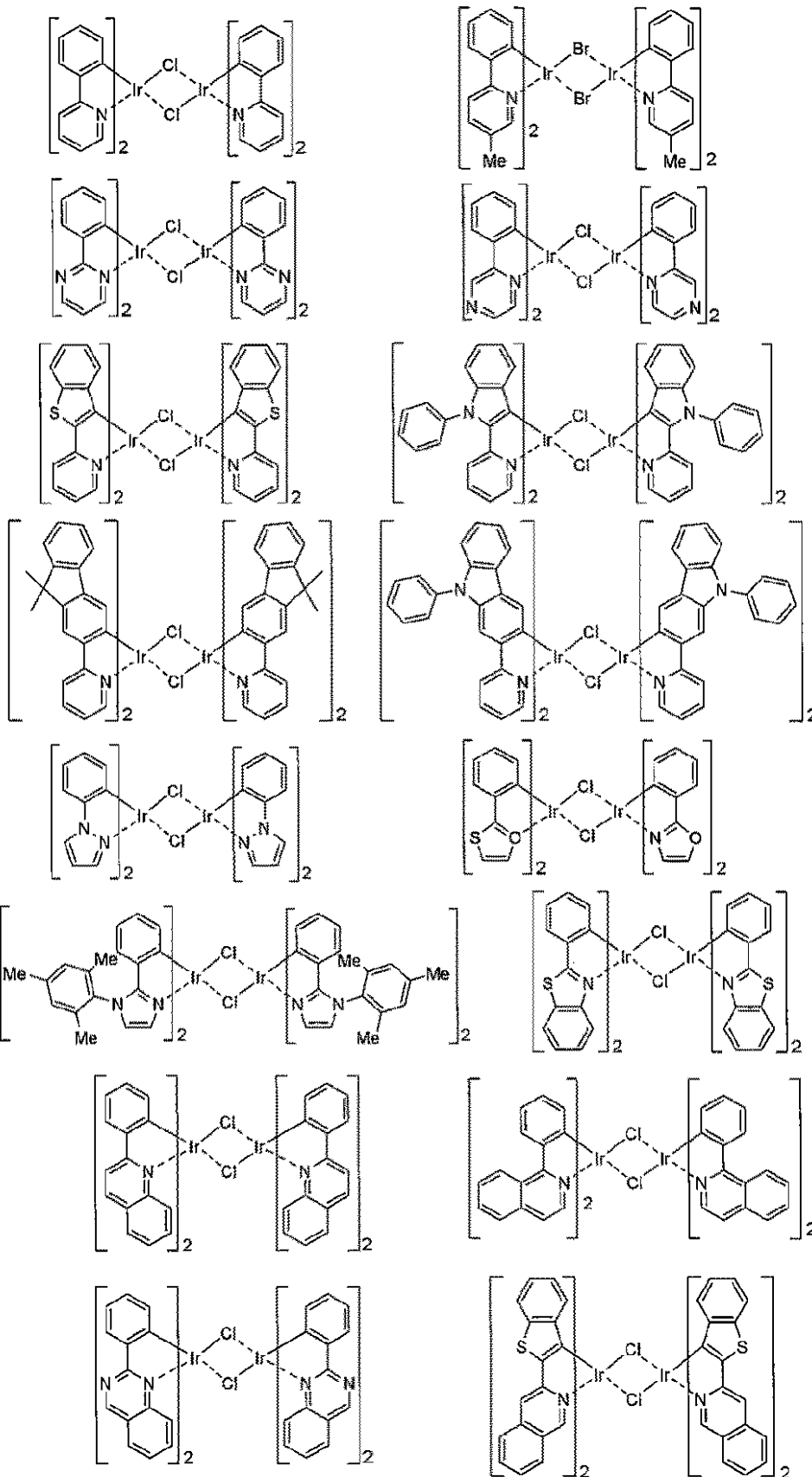
<具体例>

50

以下に、本発明のイリジウム錯体化合物の好ましい具体例を下記に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、本明細書において、Meはメチル基を表す。

【0051】

【化6】



10

20

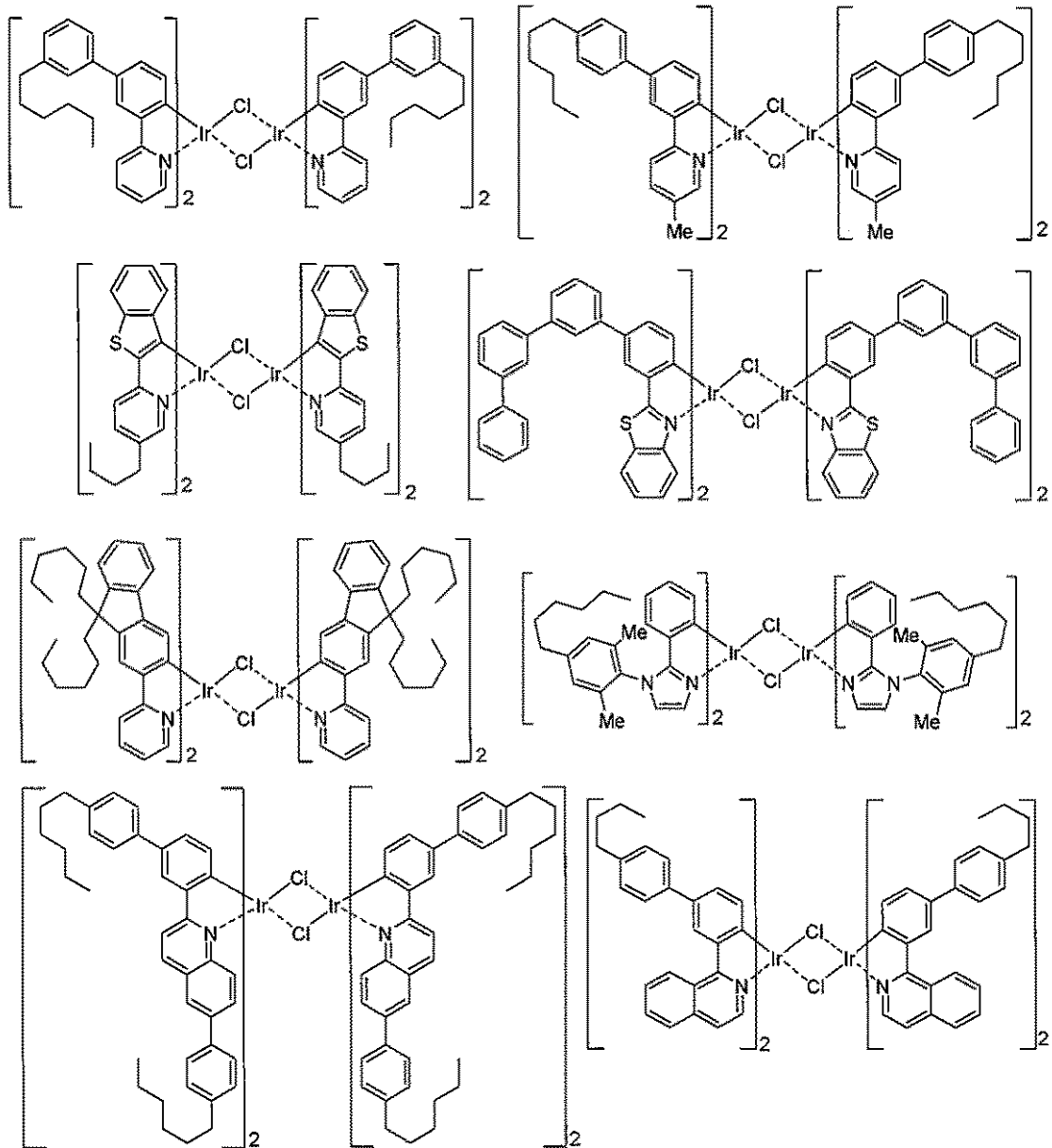
30

40

【0052】

50

【化7】



【0053】

<イリジウム錯体化合物の用途>

本発明の製造方法により合成されるイリジウム錯体化合物は、そのものが興味深い化学的/光化学的特性を示すほか、種々のイリジウム錯体化合物の合成中間体として有用であり、有機合成化学ならびに有機光デバイス・センサーの領域で用いることができる。

また、本発明の製造方法により合成されるイリジウム錯体化合物は、有機電界発光素子を用いることもでき、この素子を使用した有機電界発光装置、具体的には表示装置や照明装置にも適用できる。この形式や構造については特に制限はなく、本発明のイリジウム錯体化合物を用いて常法に従って組み立てることができる。

【0054】

例えば、「有機ELディスプレイ」(オーム社、平成16年8月20日発刊、時任静士、安達千波矢、村田英幸著)に記載されているような方法で、本発明の表示装置および照明装置を形成することができる。

【実施例】

【0055】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り

10

20

30

40

50

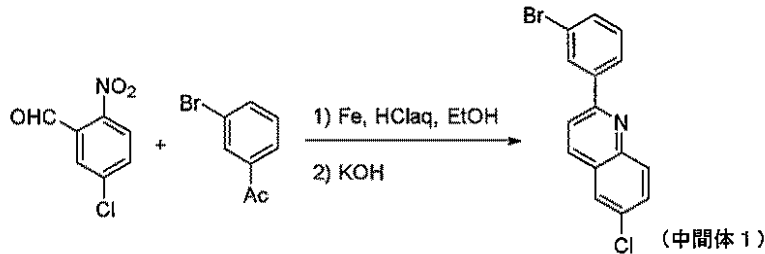
以下の実施例に限定されるものではない。なお、下記の実施例における各種の条件や評価結果の値は、本発明の実施態様における上限または下限の好ましい値としての意味をもつものであり、好ましい範囲は前記した上限または下限の値と下記実施例の値または実施例同士の値との組合せで規定される範囲であってもよい。

< 配位子 1 の合成例 >

(中間体 1 の合成例)

【 0 0 5 6 】

【 化 8 】



【 0 0 5 7 】

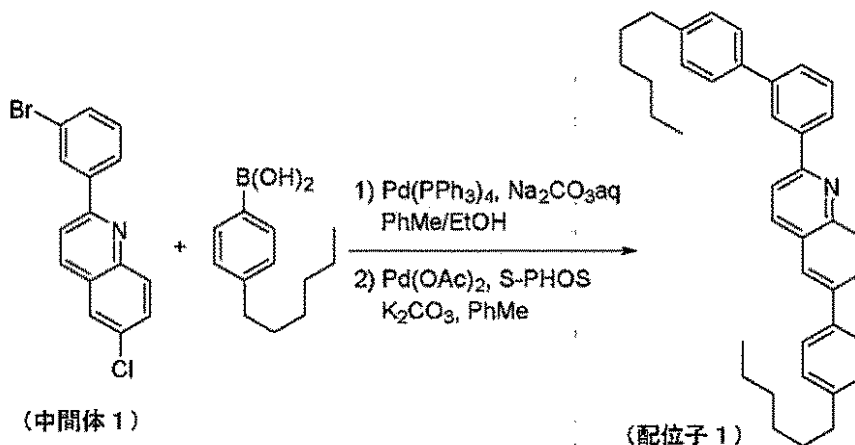
窒素雰囲気下、5 - クロロ - 2 - ニトロベンズアルデヒド (5 0 . 8 g)、鉄粉 (3 8 . 8 g)、エタノール (4 4 0 m L)、0 . 2 N 塩酸 (6 0 m L) を順に加え、9 5 にて 3 時間攪拌した。室温に戻したのち、水酸化カリウム (1 9 . 6 g)、3 ' - プロモアセトフェノン (5 1 . 2 g) を順に加え、さらに二時間攪拌した。水 (5 0 m L)、塩化メチレン (5 0 0 m L) を加えたのち、セライト濾過をおこなった。濾液を $MgSO_4$ にて乾燥し、濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、塩化メチレン/メタノールから再沈殿をおこない、合成中間体 1 (6 6 . 2 g、収率 7 6 %) を得た。なお、5 - クロロ - 2 - ニトロベンズアルデヒドは東京化成工業社から購入し、3 ' - プロモアセトフェノンはシグマアルドリッチ社から購入した。

20

(配位子 1 の合成例)

【 0 0 5 8 】

【 化 9 】



【 0 0 5 9 】

窒素雰囲気下、中間体 1 (5 6 . 0 g)、4 - ヘキシルフェニルボロン酸 (6 2 . 9 g)、トルエン (2 2 5 m L)、エタノール (1 1 5 m L)、 $Pd(PPh_3)_4$ (4 . 0 6 g)、蒸留水 (1 2 0 m L)、炭酸ナトリウム (2 5 . 2 g) を順に加えた後、3 時間、加熱還流させながら攪拌を行った。室温に戻した後、蒸留水、塩化メチレンを加え、有機相を分離した。有機相を水ならびに飽和塩化ナトリウム水溶液にて洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下で溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、得られた固体をそのまま次の反応に用いた。窒素雰囲気下、得られた固体、4 - ヘキシルフェニルボロン酸 (5 4 . 6 g)、酢酸パラジウム (1 . 1 9 g)、S - P H

50

OS (4.37 g)、リン酸三カリウム (114 g)、脱水トルエン (300 mL) を順に加えた後、120 で加熱還流させながら、30時間撪拌を行った。なお、反応の進行を確認しながら、適宜、パラジウム触媒、SPHOS、ボロン酸を追加した。室温に戻した後、吸引ろ過にて不溶物を除去し、減圧下で溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに処し、配位子1 (63.8 g、収率69%) を得た。なお、S-PHOSは、CAS番号657408-07-6の化合物の俗称であり、和光純薬工業株式会社製のものを使用した。また、4-ヘキシルフェニルボロン酸は、SYNTHON Chemicalsから購入した。

【0060】

得られた化合物の¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

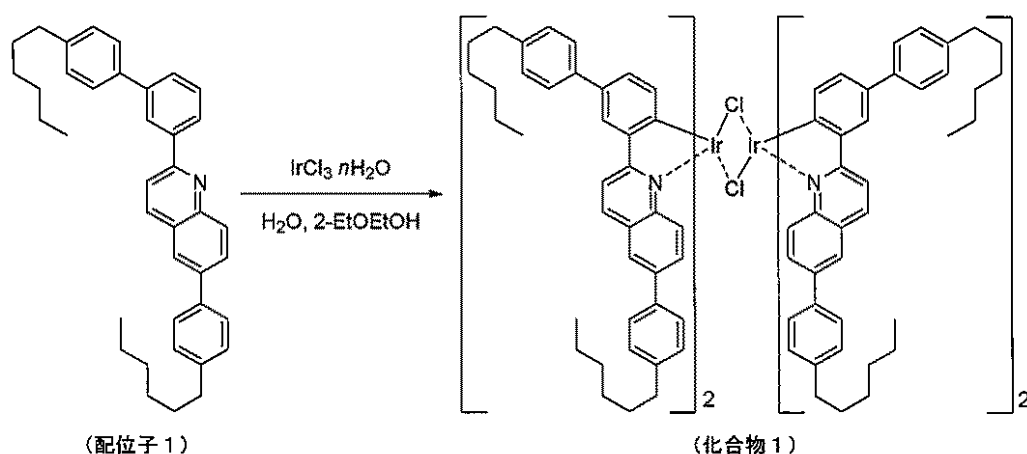
¹H-NMR (CDCl₃, ppm); 8.40 (t, 1H)、8.27 - 8.22 (m, 2H)、8.14 - 8.11 (m, 1H)、8.01 - 7.98 (m, 2H)、7.94 (d, 1H)、7.70 - 7.56 (m, 6H)、7.30 (t, 4H)、2.70 - 2.65 (m, 4H)、1.71 - 1.63 (m, 4H)、1.42 - 1.31 (m, 12H)、0.92 - 0.89 (s, 6H)。

【0061】

<実施例1：イリジウム二核錯体1の合成例>

【0062】

【化10】



【0063】

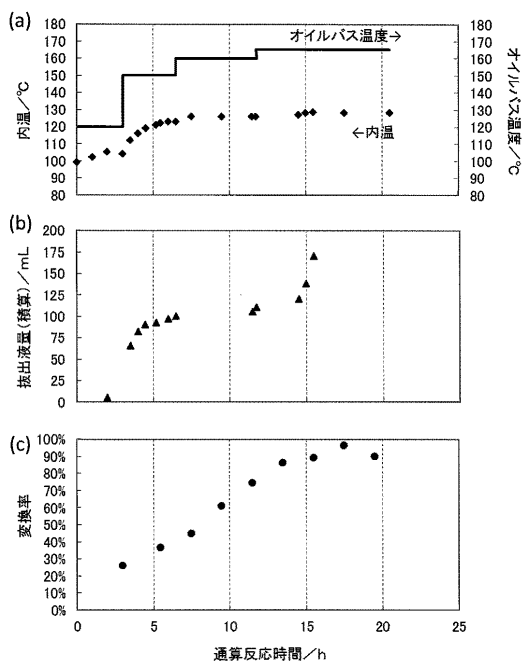
窒素雰囲気下、配位子1 (30.0 g)、蒸留水 (40 mL)、2-エトキシエタノール (400 mL、沸点135) を順に加え、120 オイルバスにて撪拌した。内温が100 に到達してから5分後に塩化イリジウム水和物 (8.96 g) を加え、さらに撪拌をおこなった。1時間後、蒸留により溶媒を反応系外に除去する操作を開始した。3時間後および6時間後、オイルバスの温度をそれぞれ150、160 に上昇し、溶媒を除去しながら、累計20時間加熱撪拌をおこなった。反応終了時まで除去した溶媒量は累計で約170 mLであり、反応終了時の内温は128 であった。室温まで冷却したのち、ジクロロメタン (600 mL)、蒸留水 (300 mL) を加え、有機相を分離した。有機相を水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下、溶媒留去をおこなった。残渣をジクロロメタン/メタノールで再沈殿をおこない、化合物1 (33.8 g、¹H-NMR収率88%) を得た。なお、NMR収率は、配位子1及び化合物1のベンジル位水素の積分比から比率を計算することにより決定した。なお、ベンジル位水素のピークは2.7 ppm - 2.5 ppm付近に現れ、低磁場側の三重線ピークが、未反応の配位子のベンジル位水素 (4H) と目的物のベンジル位水素 (4H)、高磁場側の三重線ピークが目的物のベンジル位水素 (4H) と帰属している。また、反応時の内温/オイルバス温、溶媒除去量、化合物1への変換率 (¹H-NMRにより決定)、化合物1 (未反応の配位子1を含む) の¹H-NMRスペクトルをそれぞれ図1~2に示す。

【0064】

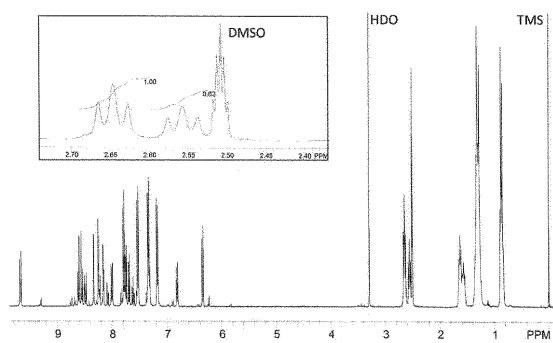
< 比較例 1 >

実施例 1 で蒸留により溶媒を反応系外に除去する操作を実施しなかった以外は、実施例 1 と同様に反応させたところ、化合物 1 の¹H NMR 収率は 51% であった。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2013/105615(WO, A1)
特開2005-099481(JP, A)
特開2008-137994(JP, A)
特表2013-522180(JP, A)
国際公開第2013/042626(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 9/00 - 19/00
CAplus/REGISTRY(STN)