

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-53912**(P2005-53912A)**(43) 公開日 **平成17年3月3日(2005.3.3)**

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07F 15/00	C07F 15/00 E	3K007
C07D 213/79	C07D 213/79	4C034
C07D 217/26	C07D 217/26	4C055
C07D 231/12	C07D 231/12 E	4H006
C09K 11/06	C09K 11/06 660	4H050
審査請求 有 請求項の数 17 O L (全 67 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-227707 (P2004-227707)	(71) 出願人	590002817
(22) 出願日	平成16年8月4日 (2004.8.4)		三星エスディアイ株式会社
(31) 優先権主張番号	2003-054778		大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞 5
(32) 優先日	平成15年8月7日 (2003.8.7)		75番地
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100072349
(31) 優先権主張番号	2004-010414		弁理士 八田 幹雄
(32) 優先日	平成16年2月17日 (2004.2.17)	(74) 代理人	100110995
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 奈良 泰男
		(74) 代理人	100111464
			弁理士 齋藤 悦子
		(74) 代理人	100114649
			弁理士 宇谷 勝幸
		(74) 代理人	100124615
			弁理士 藤井 敏史
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 イリジウム化合物及びそれを採用した有機電界発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】既存の青色材料より濃い青色発光が可能な青色発光燐光化合物及びそれを採用しているEL素子を提供する。

【解決手段】新しいリガンド構造を含むイリジウム化合物で、例えば化学式4, 5, 7及び8等で示される燐光金属化合物。

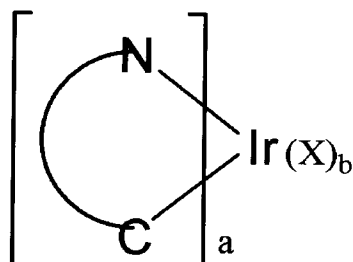
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で示されるイリジウム化合物：

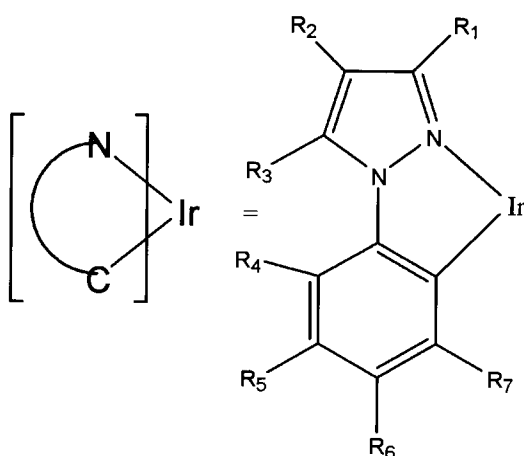
【化 1】

化学式 1



10

ただし、式中、



20

前記式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 はそれぞれ独立に水素原子、シアノ基、ヒドロキシ基、チオール基、ハロゲン原子、置換または非置換の C 1 - C 2 0 のアルキル基、置換または非置換の C 1 - C 2 0 のアルコキシ基、置換または非置換の C 2 - C 2 0 のアルケニル基、置換または非置換の C 6 - C 3 0 のアリール基、置換または非置換の C 6 - C 3 0 のアリールアルキル基、置換または非置換の C 6 - C 3 0 のアリールオキシ基、置換または非置換の C 2 - C 3 0 のヘテロアリール基、置換または非置換の C 2 - C 3 0 のヘテロアリールアルキル基、置換または非置換の C 2 - C 3 0 のヘテロアリールオキシ基、置換または非置換の C 5 - C 2 0 のシクロアルキル基、置換または非置換の C 2 - C 2 0 のヘテロシクロアルキル基、C 1 - C 2 0 のアルキルチオ基、または - Si (R') (R'') (R''') (前記式中、 R' と R'' と R''' とはそれぞれ独立に水素または C 1 - C 2 0 のアルキル基)、- N (R') (R'') (前記式中、 R' と R'' とはそれぞれ独立に水素または C 1 - C 2 0 のアルキル基) であり、ここで、前記 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 のうちから選択された 2 つ以上が相互連

30

40

X は 1 価陰イオン性二座配位子であり、

a は 1 ないし 3 の整数であり、b は 0 ないし 2 の整数であり、a と b との和は 3 であり、

ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 が何れも水素であり、a が 3 であり、b が 0 である場合と、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_7 が何れも水素であり、 R_5 及び R_6 が何れもフッ素であり、X はピコリネートであり、a は 2 であり、b は 1 である場合は除外される。

【請求項 2】

前記 a が 3 で、b は 0 であり、または、a が 2 で、b は 1 であることを特徴とする請求

50

項 1 に記載のイリジウム化合物。

【請求項 3】

前記 X が、アセチルアセトネート、ヘキサフルオロアセチルアセテート、サリシリデン、ピコリネート、8 - ヒドロキシキノリネート、 α - アミノ酸 L - プロリン、ジベンゾイルメタン、テトラメチルヘプタンジオネート、(1 - (2 - ヒドロキシフェニル) ピラゾレート)、3 - イソキノリンカルボキシレート、1 - イソキノリンカルボキシレート、1, 5 - ジメチル - 3 - ピラゾールカルボキシレート、フェニルピラゾール、キノリンカルボキシレートまたはフェニルピリジンであることを特徴とする請求項 1 に記載のイリジウム化合物。

【請求項 4】

前記 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇ は、それぞれ独立にメチル、エチル、プロピル、n - ブチル、イソプロピル、tert - ブチル、sec - ブチル、tert - アミル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、パーフルオロアルキル、ベンジル、4 - (tert - ブチル) ベンジル、3, 5 - ジ - (tert - ブチル) ベンジル、3, 5 - ジ - (イソプロピル) ベンジル、ナフチル、フェニル、フリル、チエニル、ピリジル、シアノ、メトキシ、エトキシまたはハロゲン原子であることを特徴とする請求項 1 に記載のイリジウム化合物。

10

【請求項 5】

前記 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇ は、それぞれ独立にハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、フェニル、メトキシまたはシアノ基であることを特徴とする請求項 1 に記載のイリジウム化合物。

20

【請求項 6】

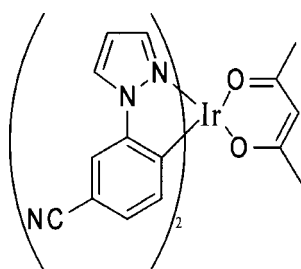
前記 R₁、R₂、R₃ はそれぞれ独立にメチルまたはエチルであり、R₄、R₅、R₆、R₇ はそれぞれ独立にハロゲン原子、メチル、エチル、フェニルまたはシアノ基であることを特徴とする請求項 1 に記載のイリジウム化合物。

【請求項 7】

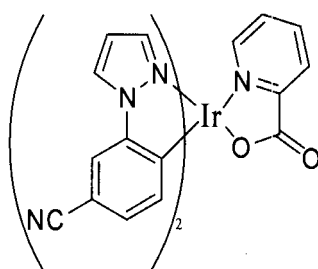
化学式 1 で示される化合物は下記化学式 4、5 及び 7 ないし 24 で示される化合物のうち 1 つであることを特徴とする請求項 1 に記載のイリジウム化合物：

【化 2】

化学式 4

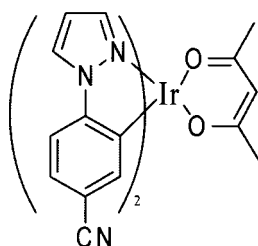


化学式 5

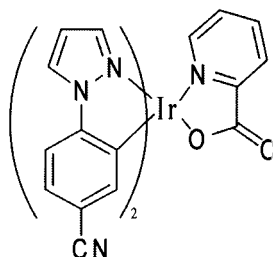


30

化学式 7



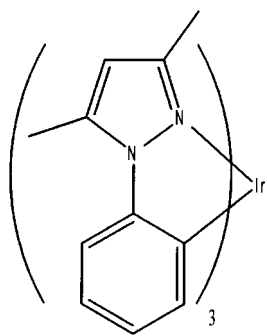
化学式 8



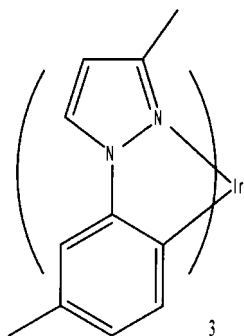
40

【化 3】

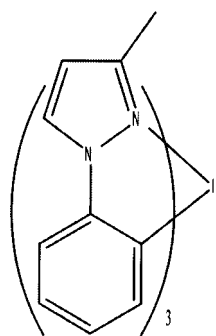
化学式 9



化学式 10

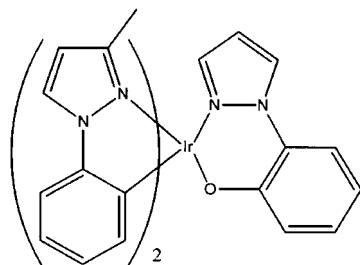


化学式 11

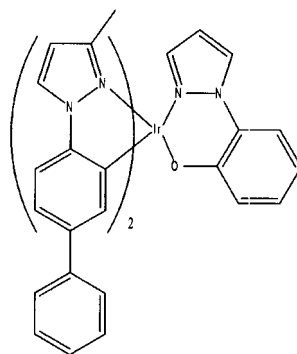


10

化学式 12

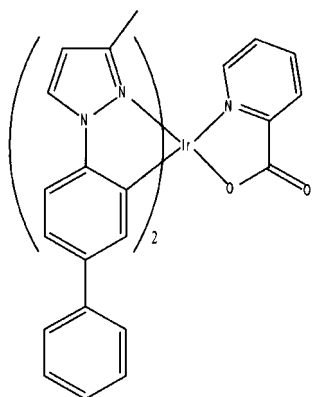


化学式 13

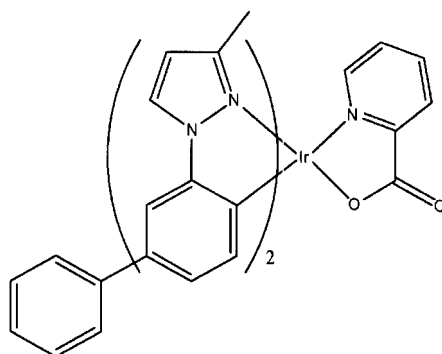


20

化学式 14

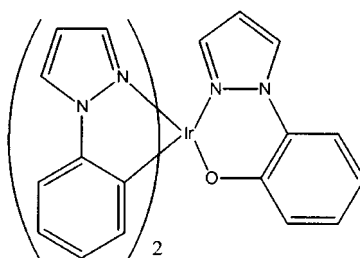


化学式 15

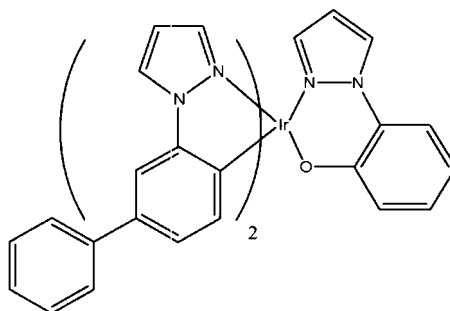


30

化学式 16



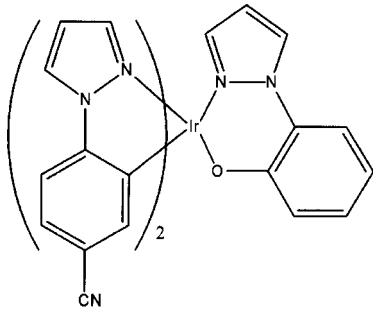
化学式 17



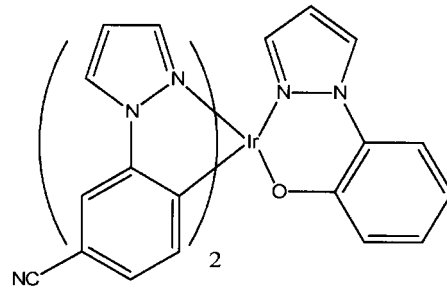
40

【化 4】

化学式 18

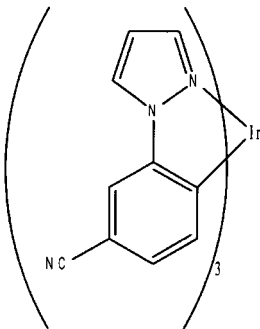


化学式 19

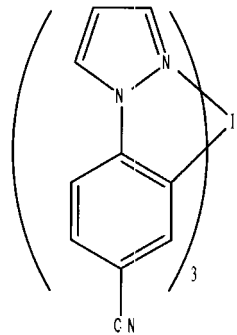


10

化学式 20

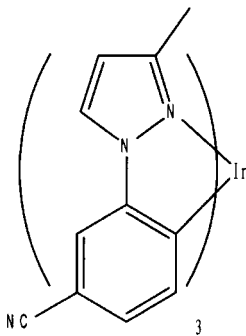


化学式 21

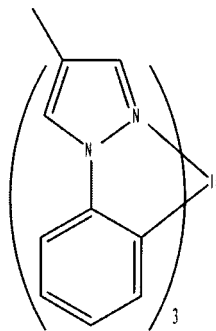


20

化学式 22

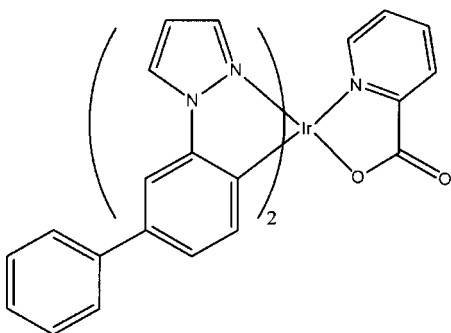


化学式 23



30

化学式 24



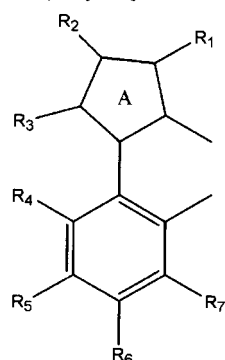
40

【請求項 8】

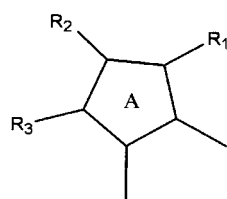
下記化学式 3 1 で示される二座配位子を有する金属化合物：

【化 5】

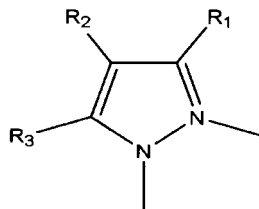
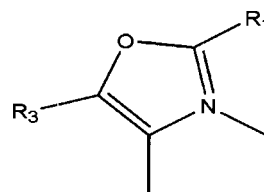
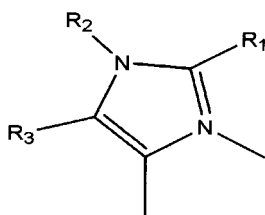
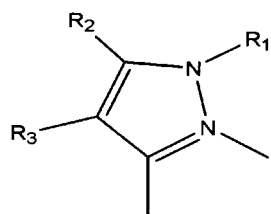
化学式 3 1



前記式中、



=



または

であり、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 はそれぞれ独立に水素原子、シアノ基、ヒドロキシ基、チオール基、ハロゲン原子、置換または非置換の C 1 - C 30 のアルキル基、置換または非置換の C 1 - C 30 のアルコキシ基、置換または非置換の C 2 - C 30 のアルケニル基、置換または非置換の C 6 - C 30 のアリール基、置換または非置換の C 6 - C 30 のアリールアルキル基、置換または非置換の C 6 - C 30 のアリールオキシ基、置換または非置換の C 2 - C 30 のヘテロアリール基、置換または非置換の C 2 - C 30 のヘテロアリールアルキル基、置換または非置換の C 2 - C 30 のヘテロアリールオキシ基、置換または非置換の C 5 - C 30 のシクロアルキル基、置換または非置換の C 2 - C 30 のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換の C 1 - C 30 のアルキルカルボニル基、置換または非置換の C 7 - C 30 のアリールカルボニル基、C 1 - C 30 のアルキルチオ基または $-Si(R')(R'')(R''')(R''')$ (前記式中、 R' 、 R'' 及び R''' はそれぞれ独立に、水素または C 1 - C 30 のアルキル基)、 $-N(R')(R'')$ (前記式中、 R' と R'' とはそれぞれ独立に、水素または C 1 - C 30 のアルキル基) であり、ここで、前記 $R_1 \sim R_3$ と $R_4 \sim R_7$ のうち選択された 2 つ以上が相互連結され、相互隣接した置換基が不飽和環または飽和環形態に連結されてもよい。

【請求項 9】

前記化合物が下記化学式 3 2 で示される二座配位子を有する請求項 8 に記載の金属化合物：

10

20

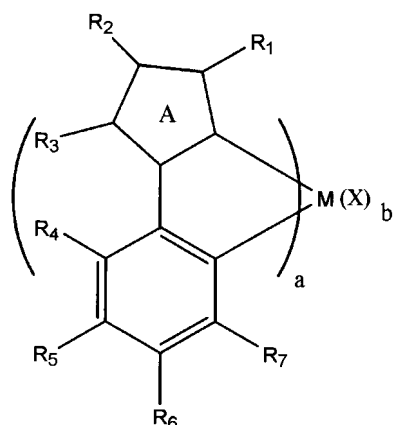
30

40

50

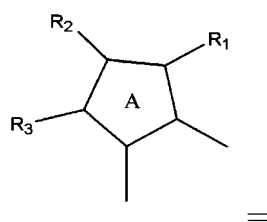
【化 6】

化学式 3 2

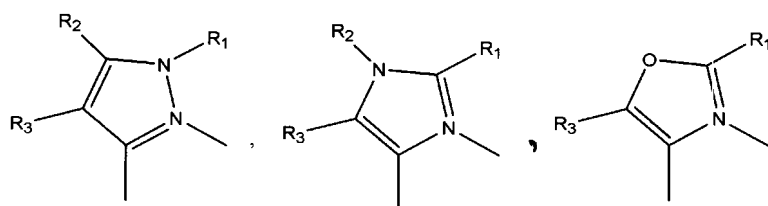


10

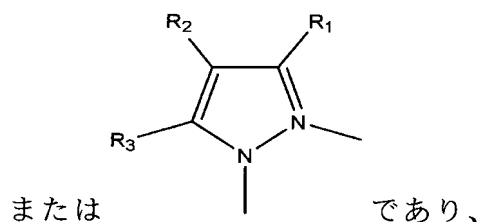
前記式中、MはIr、Pt、またはOsであり、



20



30



R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 は請求項 8 で定義された通りであり、X は 1 価陰イオン性二座配位子であり、

a は 1 ないし 3 の整数であり、b は 0 ないし 2 の整数であり、ただ、a と b との和は 3 である。

40

【請求項 10】

前記 X がアセチルアセトネート、ヘキサフルオロアセチルアセトネート、サリシリデン、ピコリネート、8 - ヒドロキシキノリネート、 α - アミノ酸 L - プロリン、ジベンジルメタン、テトラメチルヘプタンジオネート、1 - (2 - ヒドロキシフェニル)ピラゾレート、3 - イソキノリンカルボキシレート、1 - イソキノリンカルボキシレート、1, 5 - ジメチル - 3 - ピラゾールカルボキシレート、フェニルピラゾール、キノリンカルボキシレートまたはフェニルピリジンであることを特徴とする請求項 9 に記載の金属化合物。

【請求項 11】

前記 M がイリジウムであり、a は 2、b は 1 または a は 3、b は 0 であることを特徴とする請求項 9 に記載の金属化合物。

【請求項 12】

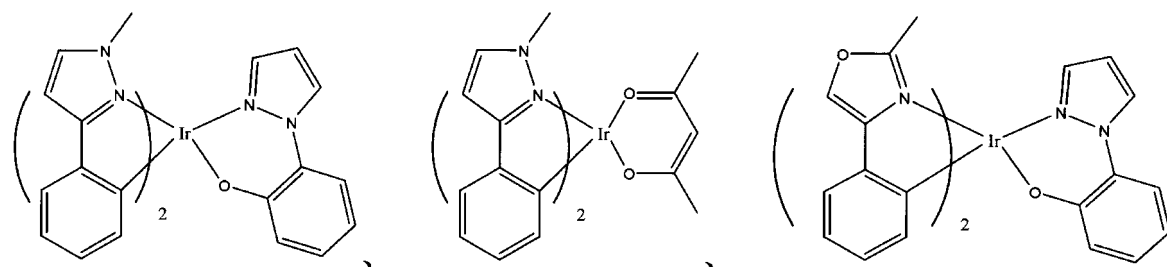
50

前記 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 はそれぞれ独立に、C 1 - C 1 2 アルキル基、C 5 - C 1 0 炭素環基、C 6 - C 2 0 アリール基、C 1 - C 1 2 アルコキシ基、シアノ基、C 2 - C 2 0 ヘテロシクロアルキル基、C 2 - C 2 0 ヘテロアリール基または C 6 - C 2 0 融合アリール基であることを特徴とする請求項 8 に記載の金属化合物。

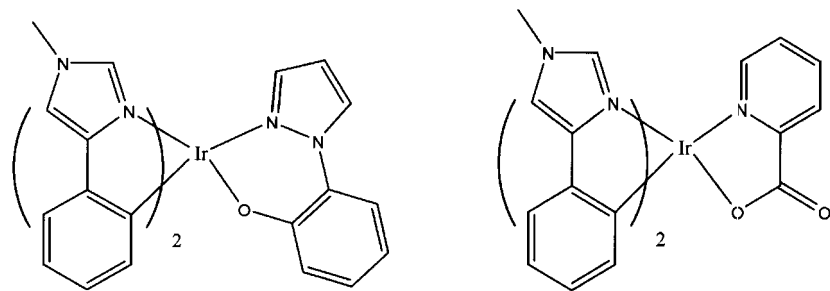
【請求項 1 3】

下記化学式で示される化合物のうち 1 つであることを特徴とする請求項 8 に記載の金属化合物：

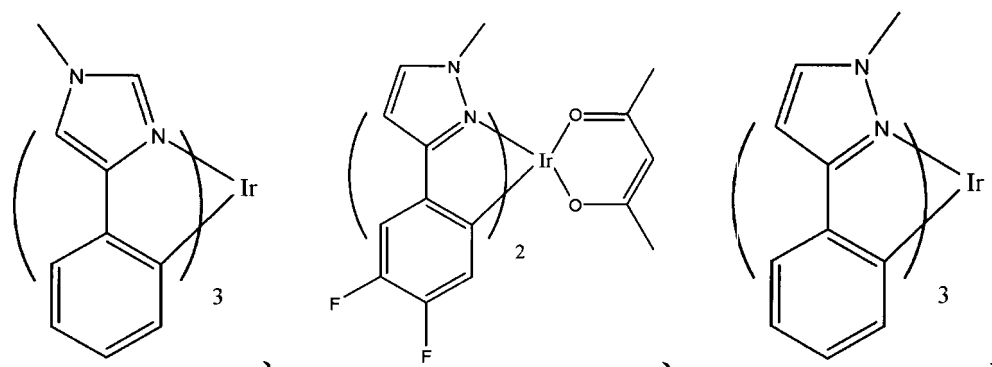
【化 7】



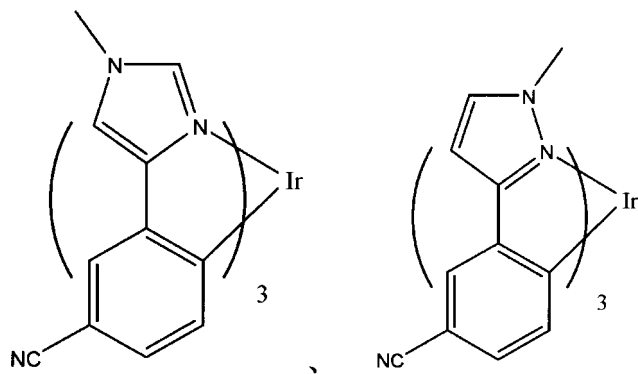
10



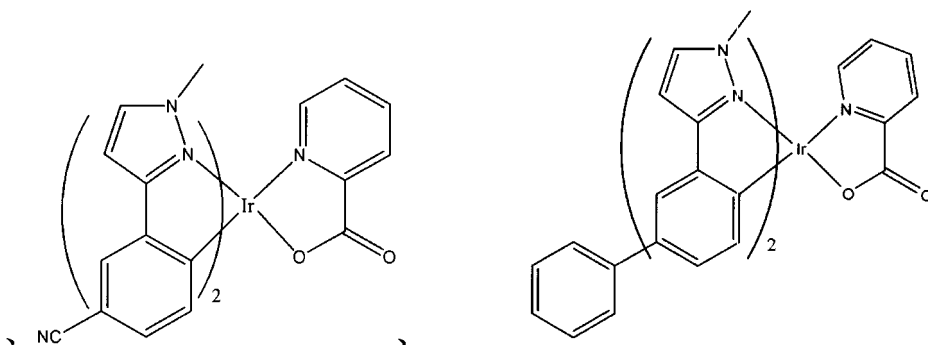
20



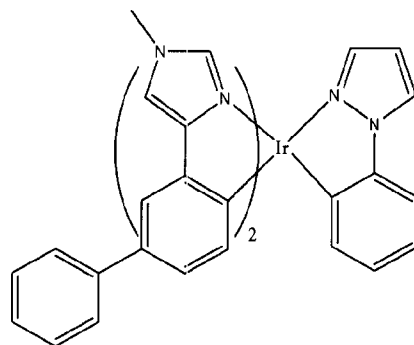
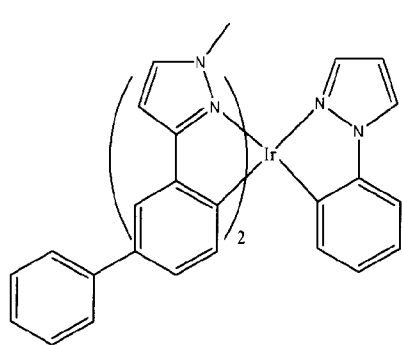
30



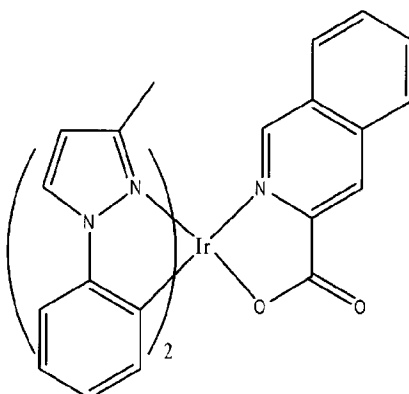
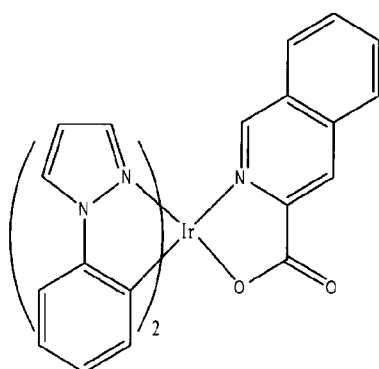
40



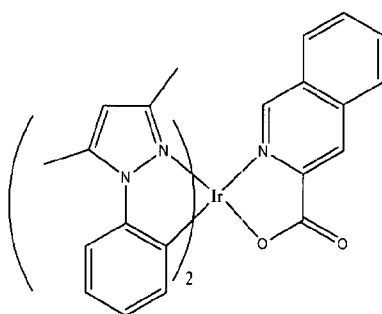
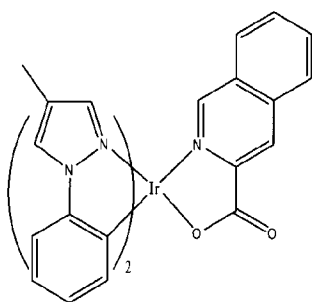
【化 8】



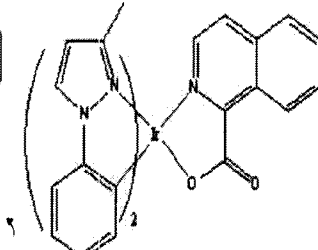
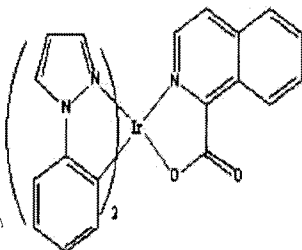
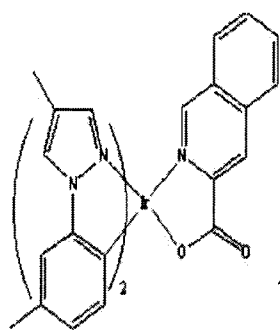
10



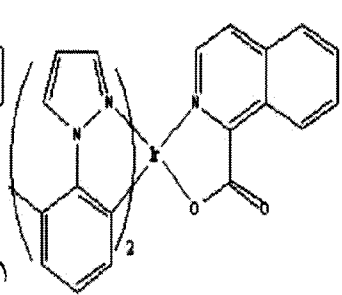
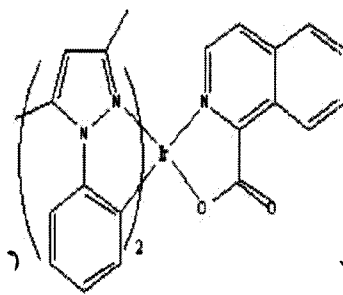
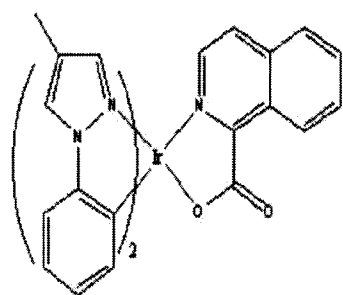
20



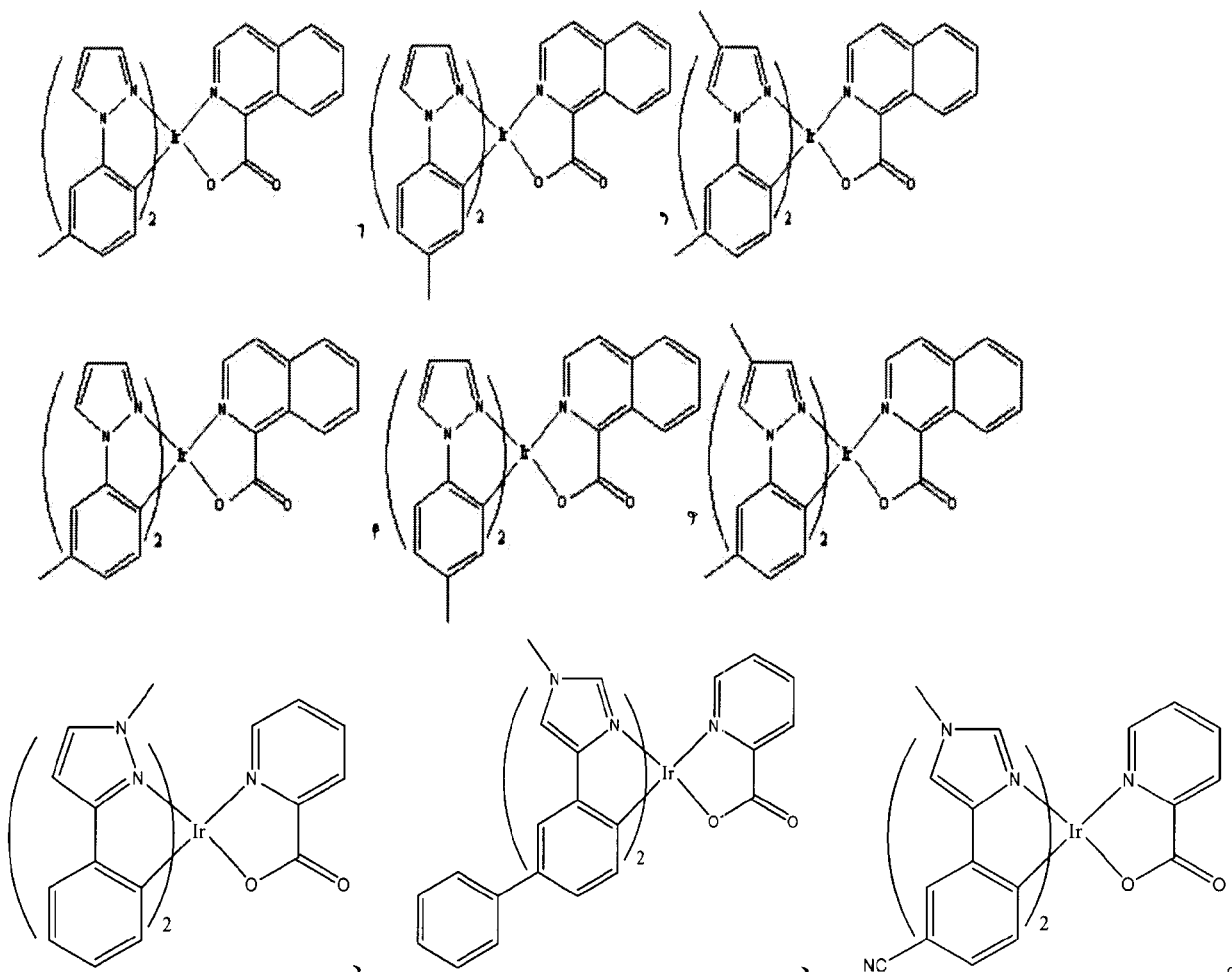
30



40



【化 9】



10

20

【請求項 14】

1 対の電極間に有機膜を具備している有機電界発光素子において、
前記有機膜が請求項 1 ないし請求項 7 のうち何れか 1 項のイリジウム化合物を含むこと
を特徴とする有機電界発光素子。

30

【請求項 15】

前記有機膜が発光層であることを特徴とする請求項 14 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 16】

1 対の電極間に有機膜を具備している有機電界発光素子において、
前記有機膜が第 8 項ないし第 13 項のうち何れか 1 項に記載の金属化合物を含むことを特
徴とする有機電界発光素子。

【請求項 17】

前記有機膜が発光層であることを特徴とする請求項 16 に記載の有機電界発光素子。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はイリジウム (Ir) 金属を含む有機金属化合物及びそれを採用した有機電界発
光素子に係り、より詳細には、青色発光材料として使用可能なイリジウム化合物及びそれ
を採用した有機電界発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

電界発光 (electroluminescent: EL) 素子は自発光型表示素子で
あって、視野角が広く、コントラストが優れるだけでなく、応答時間が短いという長所を

50

有する。

【0003】

EL素子は発光層形成用材料によって無機EL素子と有機EL素子とに区分される。ここで、有機EL素子は無機EL素子に比べて輝度、駆動電圧及び応答速度特性が優れ、多色化が可能であるという長所を有している。

【0004】

一般的な有機EL素子は基板上部にアノードが形成され、このアノードの上部にホール輸送層、発光層、電子輸送層及びカソードが順次に形成された構造を有している。ここで、ホール輸送層、発光層及び電子輸送層は有機化合物よりなる有機膜である。前述したような構造を有する有機EL素子の駆動原理は次のようである。

10

【0005】

前記アノード及びカソード間に電圧を印加すると、アノードから注入されたホールはホール輸送層を経由して発光層に移動する。一方、電子はカソードから電子輸送層を経由して発光層に注入され、発光層領域でキャリアが再結合してエキシトンを生成する。このエキシトンが励起状態から基底状態に変化し、これによって発光層の分子が発光することにより画像が形成される。

【0006】

発光材料はその発光メカニズムによって一重項状態のエキシトンを利用する蛍光材料と三重項状態を利用する燐光材料とに分かれる。燐光材料は一般的に重い原子を含有する有機金属化合物構造を有しており、重い原子により元の禁止転移であった三重項状態のエキシトンが許容転移を経て燐光発光するようになる。燐光材料は75%生成確率を有する三重項エキシトンが使用できて25%の一重項エキシトンを利用する蛍光材料より非常に高い発光効率を有しうる。

20

【0007】

三重項を利用した発光材料として、イリジウム、白金金属化合物を利用したいろいろな燐光材料が発表されている（非特許文献1ないし3，特許文献1参照）。青色発光材料として、（4，6-F2フェニルピリジン（ppy））2Irピコリネート（pic）（非特許文献4参照）またはフッ素化されたppyリガンド構造を基本とするイリジウム化合物（非特許文献5参照）が開発されたが、発光色が空色領域であるか、青色材料に適したホスト物質の不在などによって、赤色及び緑色燐光材料に比べて非常に低い効率及び寿命が問題であって、濃い青色発光の高効率、長寿命の青色燐光材料の開発が非常に至急な状況である。

30

【特許文献1】米国特許20020182441A明細書

【非特許文献1】Sergey Lamansky et c. Inorg. Chem. , 40, 1704 - 1711, 2001

【非特許文献2】Sergey Lamansky et c. J. Am. Chem. Soc. , 123, 4304 - 4312, 2001

【非特許文献3】A. B. Tamayo et c. J. Am. Chem. Soc. (2003) ' ' Synthesis and Characterization of Facial and Meridional Tris-cyclometalated Iridium(III) Complexes 40

【非特許文献4】Chihaya Adachi et c. Appl. Phys. Lett. , 79, 2082 - 2084, 2001

【非特許文献5】Vladimir V. Grushin et c. Chem. Commun. , 1494 - 1495, 2001

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする技術的課題は、前述した問題点を解決するために既存の青色発光物質と比較して色純度特性が改善されるとともに、低消費電力が可能な濃青色発光の

50

新しい青色発光化合物及びそれを利用した有機電界発光素子を提供することにある。

【0009】

本発明が解決しようとする他の技術的課題は、新しいリガンド構造を含む発光金属化合物及びそれを利用して発光効率及び色純度特性が改善されたEL素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

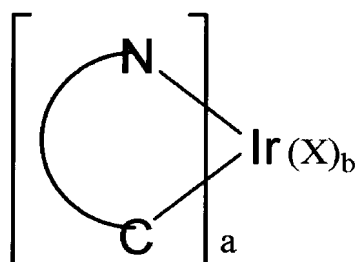
【0010】

前記技術的課題を解決するために本発明では、下記化学式1で示されるイリジウム化合物を提供する。

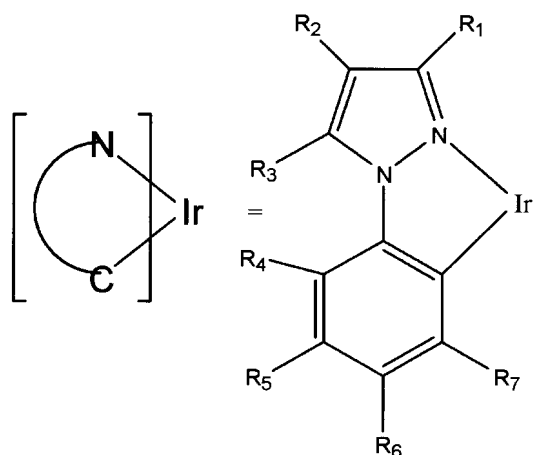
【0011】

【化1】

化学式1



ただし、式中、



【0012】

前記式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 はそれぞれ独立に水素原子、シアノ基、ヒドロキシ基、チオール基、ハロゲン原子、置換または非置換のC1-C20のアルキル基、置換または非置換のC1-C20のアルコキシ基、置換または非置換のC2-C20のアルケニル基、置換または非置換のC6-C30のアリール基、置換または非置換のC6-C30のアリールアルキル基、置換または非置換のC6-C30のアリールオキシ基、置換または非置換のC2-C30のヘテロアリール基、置換または非置換のC2-C30のヘテロアリールアルキル基、置換または非置換のC2-C30のヘテロアリールオキシ基、置換または非置換のC5-C20のシクロアルキル基、置換または非置換のC2-C20のヘテロシクロアルキル基、C1-C20のアルキルチオ基、または-Si(R')(R'')(R''')(前記式中、 R' と R'' と R''' とはそれぞれ独立に水素またはC1-C20のアルキル基)、-N(R')(R'')(前記式中、 R' と R'' とはそれぞれ独立に水素またはC1-C20のアルキル基)であり、ここで、前記 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 のうち選択された2つ以上が相互連結されてもよく、Xは、1価陰イオン性二座配位子であり、aは、1ないし3の整数であり、

10

20

30

40

50

b は、0 ないし 2 の整数であり、a と b との和は 3 である。

【 0 0 1 3 】

ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 が何れも水素であり、a が 3 であって、b が 0 である場合と、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_7 は何れも水素であり、 R_5 及び R_6 が何れもフッ素であり、X は、pic であり、a は、2 であり、b は、1 である場合は除外される。

【 0 0 1 4 】

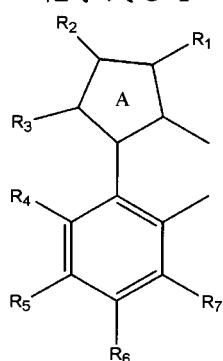
また、本発明の技術的課題は下記化学式 3 1 で示される二座配位子を有する金属化合物によりなされる。

【 0 0 1 5 】

10

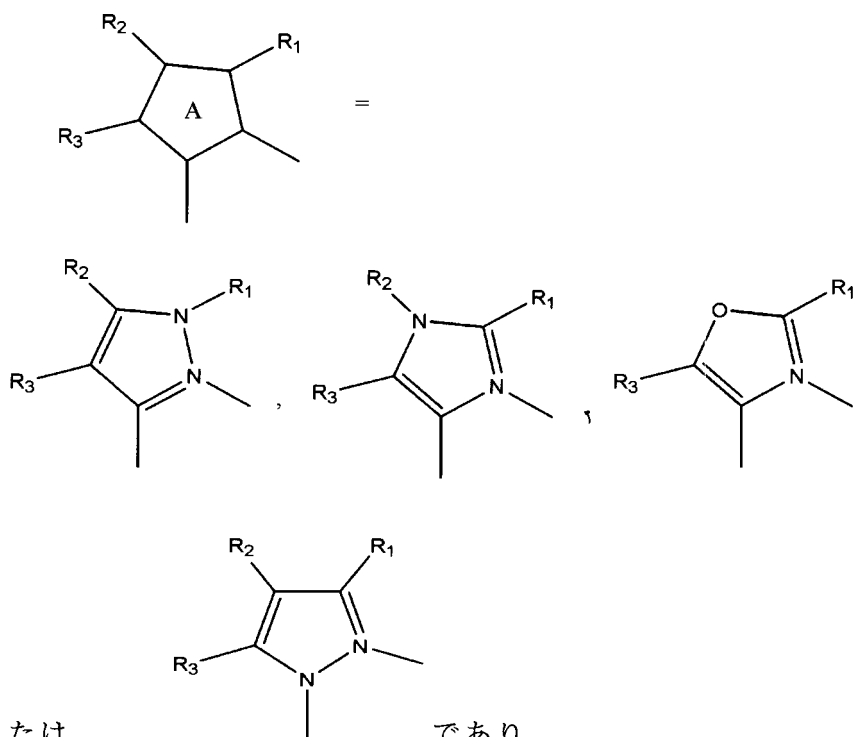
【 化 2 】

化学式 3 1



20

前記式中、



30

または、

であり、

40

【 0 0 1 6 】

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 はそれぞれ独立に水素原子、シアノ基、ヒドロキシ基、チオール基、ハロゲン原子、置換または非置換の C 1 - C 30 のアルキル基、置換または非置換の C 1 - C 30 のアルコキシ基、置換または非置換の C 2 - C 30 のアルケニル基、置換または非置換の C 6 - C 30 のアリール基、置換または非置換の C 6 - C 30 のアリールアルキル基、置換または非置換の C 6 - C 30 のアリールオキシ基、置換または非置換の C 2 - C 30 のヘテロアリール基、置換または非置換の C 2 - C 30

50

のヘテロアリーールアルキル基、置換または非置換の C₂ - C₃₀ のヘテロアリーールオキシ基、置換または非置換の C₅ - C₃₀ のシクロアルキル基、置換または非置換の C₂ - C₃₀ のヘテロシクロアルキル基、置換または非置換の C₁ - C₃₀ のアルキルカルボニル基、置換または非置換の C₇ - C₃₀ のアリーールカルボニル基、C₁ - C₃₀ のアルキルチオ基、または - Si (R') (R'') (R''') (前記式中、R'、R'' 及び R''' はそれぞれ独立に水素または C₁ - C₃₀ のアルキル基)、- N (R') (R'') (前記式中、R' と R'' とはそれぞれ独立に水素または C₁ - C₃₀ のアルキル基) であり、ここで、前記 R₁ ~ R₃ と R₄ ~ R₇ のうち選択された 2 つ以上が相互連結され、相互隣接した置換基が不飽和環、または飽和環状に連結されてもよい。

【0017】

10

本発明の他の技術的課題は 1 対の電極間に有機膜を具備している EL 素子において、前記有機膜が前記イリジウム化合物または金属化合物を含むことを特徴とする EL 素子によりなされる。

【発明の効果】

【0018】

本発明による化学式 1 のイリジウム化合物は青色燐光材料であって、既存の青色材料より濃い青色発光が可能であり、これを利用して有機電界素子を構成する場合、色純度が改善され、低消費電力材料として有用である。また、本発明による化学式 31 で示される二座配位子を有する金属化合物は新規リガンド構造を有し、合成収率が高く、これを利用して有機電界素子を構成する場合、フルカラー用の EL 材料として有用である。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明をより詳細に説明する。

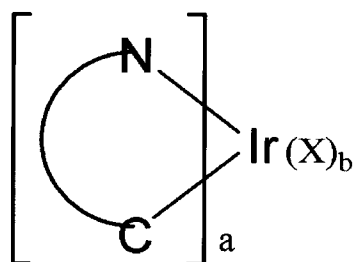
【0020】

本発明は下記化学式 1 で示されるイリジウム化合物を提供し、かかるイリジウム化合物は青色発光材料であって、既存の提案された分子より濃い青色発光特性を有するので、フルカラー EL 素子のための青色燐光ドーパントとして使用可能である。

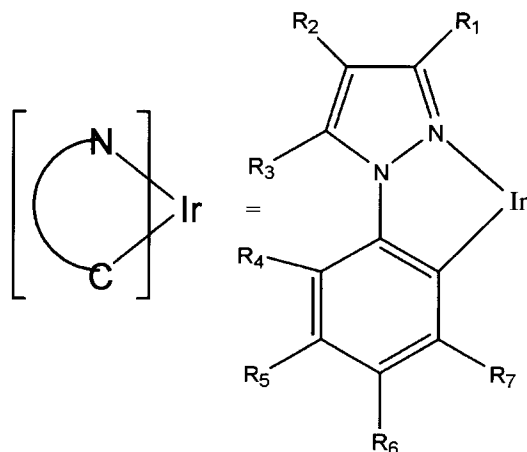
【0021】

【化 3】

化学式 1



ただし、式中、



10

20

【0022】

前記式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 はそれぞれ独立に水素原子、シアノ基、ヒドロキシ基、チオール基、ハロゲン原子、置換または非置換の C1 - C20 のアルキル基、置換または非置換の C1 - C20 のアルコキシ基、置換または非置換の C2 - C20 のアルケニル基、置換または非置換の C6 - C30 のアリール基、置換または非置換の C6 - C30 のアリールアルキル基、置換または非置換の C6 - C30 のアリールオキシ基、置換または非置換の C2 - C30 のヘテロアリール基、置換または非置換の C2 - C30 のヘテロアリールアルキル基、置換または非置換の C2 - C30 のヘテロアリールオキシ基、置換または非置換の C5 - C20 のシクロアルキル基、置換または非置換の C2 - C20 のヘテロシクロアルキル基、C1 - C20 のアルキルチオ基または - Si(R')(R'')(R''')(前記式中、 R' と R'' と R''' とはそれぞれ独立に、水素または C1 - C20 のアルキル基)、- N(R')(R'')(前記式中、 R' と R'' とはそれぞれ独立に、水素または C1 - C20 のアルキル基)であり、ここで、前記 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 のうち選択された 2 つ以上が相互連結されてもよく、X は、1 価陰イオン性二座配位子であり、a は、1 ないし 3 の整数であり、b は、0 ないし 2 の整数であり、a と b との和は 3 である。

30

40

【0023】

ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 が何れも水素で、a が 3 であり、b が 0 である場合と、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_7 は何れも水素であり、 R_5 及び R_6 が何れもフッ素であり、X は pic であり、a は 2 であり、b は 1 である場合は除外される。

【0024】

特に、前記化学式 1 で前記 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 のうち選択された 2 つ以上が相互連結されて環システムが形成できる。例えば、前記 R_1 と R_2 ； R_2 と R_3 ； R_1 ； R_2 及び R_3 ； R_4 と R_5 ； R_5 と R_6 ； R_4 、 R_5 及び R_6 ； R_6 と R_7 ； R_5 、 R_6 及び R_7 のうち選択された 1 つ以上が相互連結されて環システムが形成で

50

きる。

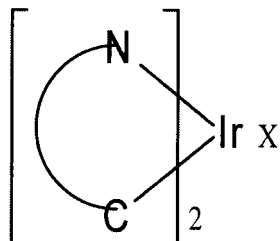
【0025】

特に、前記化学式1のイリジウム化合物はaとbとの組合せによって下記化学式2aまたは化学式2bで示される。下記化学式2bの化合物はaが3で、bは0である場合であり、化学式2aの化合物はaが2で、bは1である場合である。

【0026】

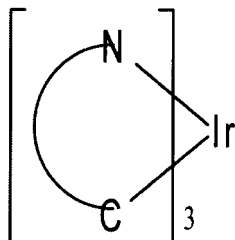
【化4】

化学式2a



10

化学式2b



20

【0027】

前記式中、Xは化学式1で定義された通りである。

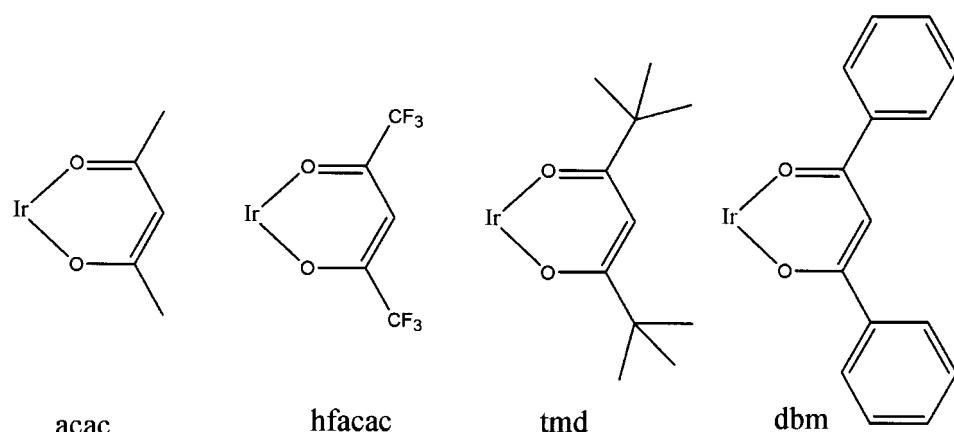
【0028】

前記Xは、下記構造式で示されるアセチルアセトネート(acac)、ヘキサフルオロアセチルアセトネート(hfacac)、サリシリデン(sal)、ピコリネート(pic)、8-ヒドロキシキノリネート(hquin)、α-アミノ酸 L-プロリン(L-pro)、ジベンゾイルメタン(dbm)、テトラメチルヘプタンジオン(tmd)、(1-(2-ヒドロキシフェニル)ピラゾレート)(oppz)、3-イソキノリンカルボキシレート(3iq)、1-イソキノリンカルボキシレート(1iq)、1,5-ジメチル-3-ピラゾールカルボキシレート(dm3PC)、フェニルピラゾール(ppz)、キノリンカルボキシレート(quin)及びppyが挙げられる。

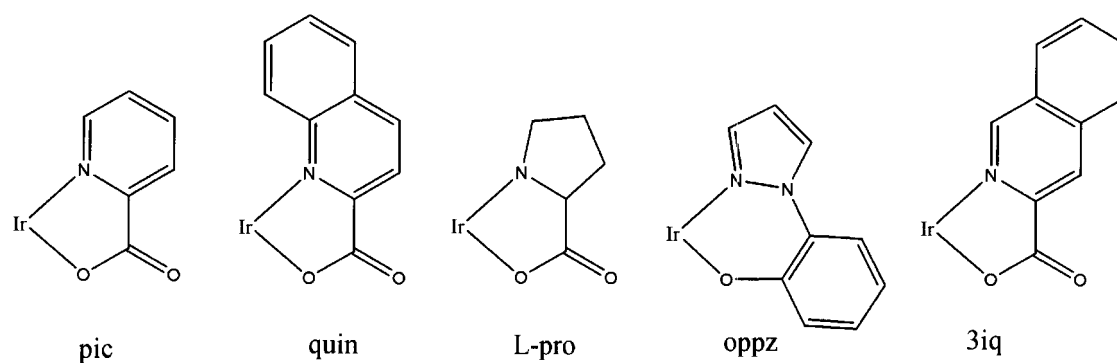
30

【0029】

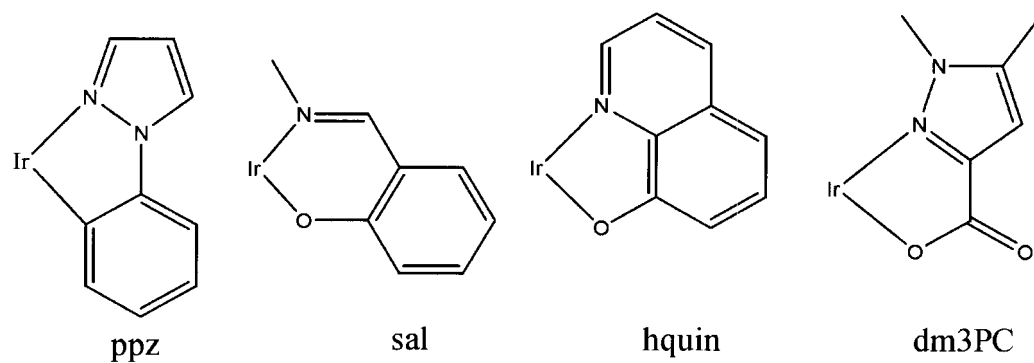
【化 5】



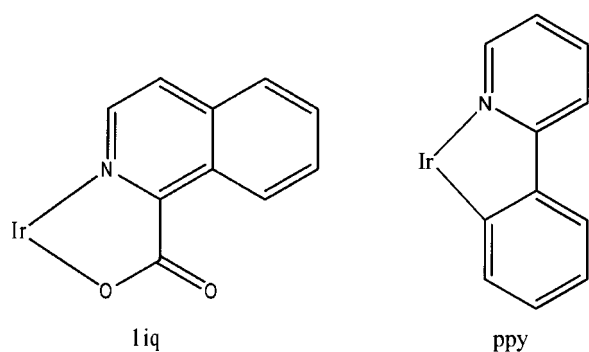
10



20



30



40

【 0 0 3 0 】

前記化学式 1 で、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 はそれぞれ独立にメチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、イソプロピル、*tert*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-アミル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、パーフルオロアルキル、ベンジル、4-(*tert*ブチル)ベンジル、3,5-ジ-(*tert*ブチル)ベンジル、3,5-ジ-(イソプロピル)ベンジル、ナフチル、フェニル、フリル、チエニル、

50

ピリジル、シアノ、メトキシ、エトキシ基またはハロゲン原子であることが望ましい。

【 0 0 3 1 】

前記化学式 1 で、前記 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、フェニルまたはシアノ基であることが望ましい。

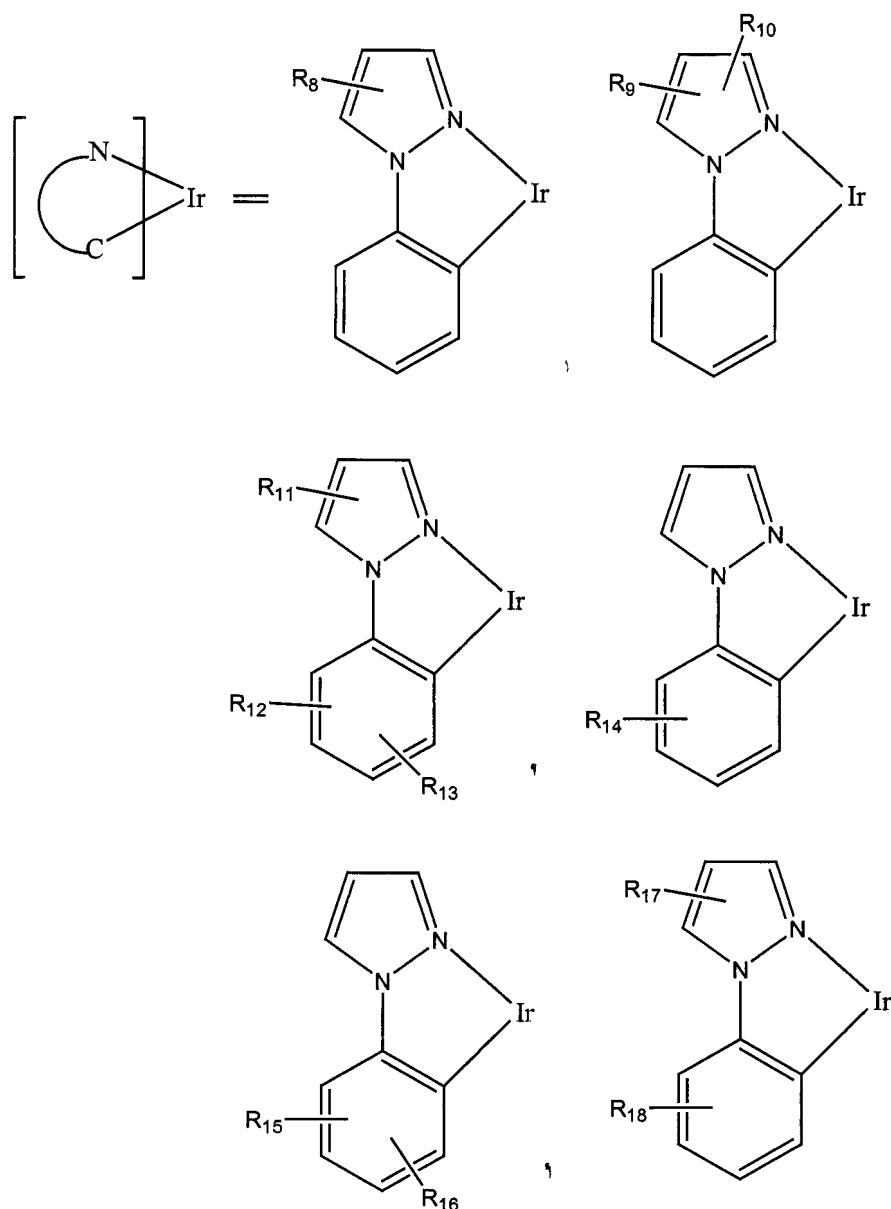
【 0 0 3 2 】

また、本発明による化学式 1 のイリジウム化合物で、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立にメチルまたはエチルであり、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、メチル、エチル、フェニルまたはシアノ基であることが望ましい。かかる場合についての具体例は次の通りである。

10

【 0 0 3 3 】

【 化 6 】



20

30

40

【 0 0 3 4 】

ただし、式中、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 及び R_{17} は何れもメチル基であり、 R_{14} 及び R_{18} はメチル基、フェニル基、シアノ基、またはハロゲン原子であり、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{15} 及び R_{16} はそれぞれ独立にメチル基、フェニル基、シアノ基またはハロゲン原子である。

50

【 0 0 3 5 】

本発明による化学式 1 で示される化合物は青色発光材料、特に濃い青色発光材料である。前記化学式 1 のイリジウム化合物が濃い青色発光が可能な主な理由は、既存の材料とは違って p p y リガンド構造のピリジン環 6 角形構造をピラゾール環 5 角形構造に変えて発光体である主リガンドの p コンjugーション長さを縮めることによって、バンドギャップ (E g) が高まってブルーシフトを可能にしたことによるものである。特に、フェニル環に強力な電子求引基である - C N 置換体を導入して分子と分子間の反発力を高めることによって揮発性質が増加して蒸着を容易にする。また、分子間相互作用を減少させて濃度減衰効果を防止し、これによって結晶化が抑制され、薄膜安定性が高まって発光効率を高める。フェニル基を置換した場合にはアロマチック環置換体を導入することによって、熱的安定性を高め、それにより、薄膜安定性を高めて発光効率を高める。メチル基のようなアルキル基の導入では、メチル基の置換で立体障害効果を誘導して分子と分子間の相互作用を減少させ、分子間相互作用の結果として現れる濃度減衰効果を防止することによって、図 8 で示されるように発光効率が大幅に高まったが、このような性質は薄膜内の結晶化を抑制して薄膜性質を良くすることによって発光効率を高める。

10

【 0 0 3 6 】

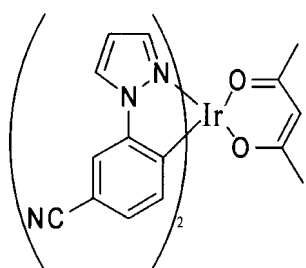
前記化学式 1 で示されるイリジウム化合物は、特に化学式 4、5、7 ないし 2 4 で示される化合物であることが望ましい。ただし、化学式 4、5、7 ないし 2 4 において、化合物から出ている - は - C H ₃ を意味する。

【 0 0 3 7 】

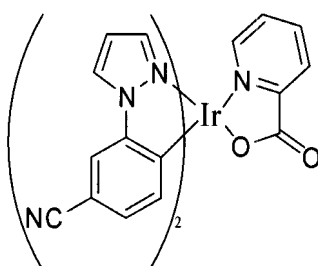
20

【化 7】

化学式 4

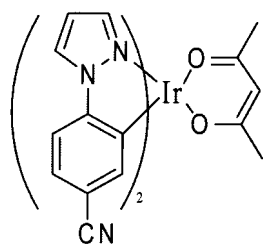


化学式 5

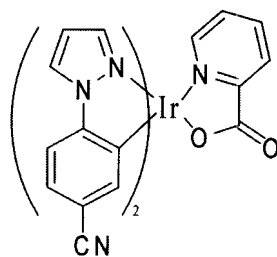


10

化学式 7

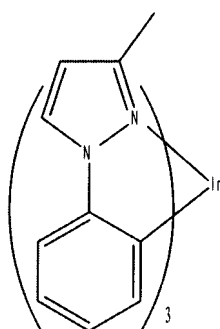


化学式 8

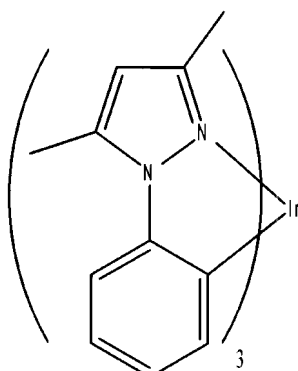


20

化学式 9



化学式 10

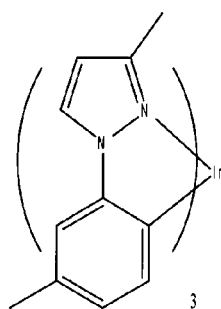


30

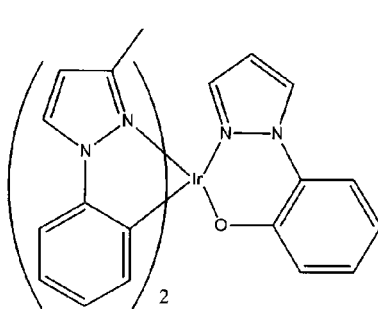
【 0 0 3 8 】

【化 8】

化学式 1 1

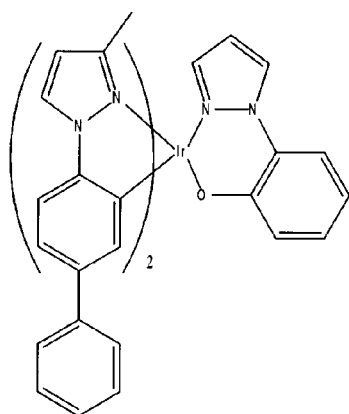


化学式 1 2

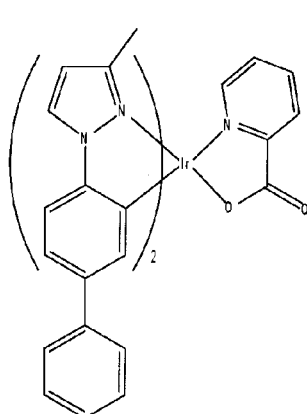


10

化学式 1 3

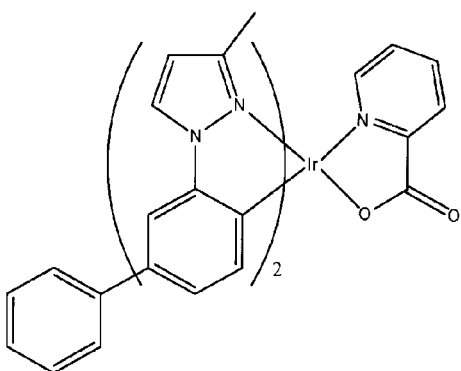


化学式 1 4

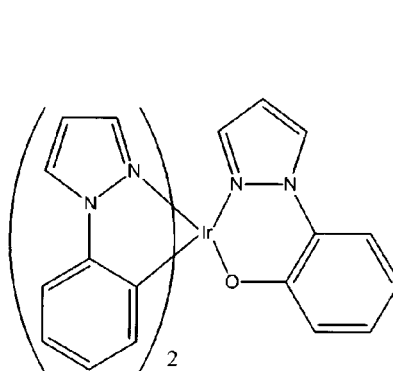


20

化学式 1 5

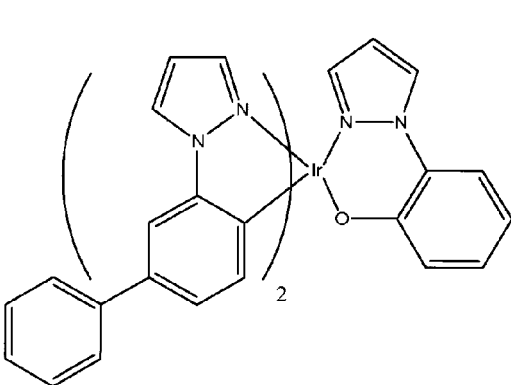


化学式 1 6

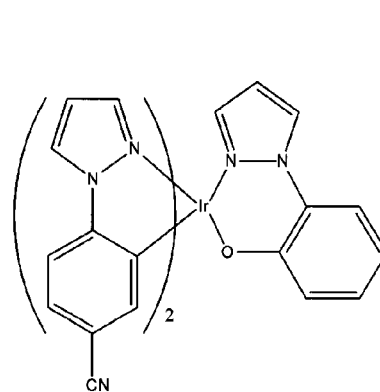


30

化学式 1 7



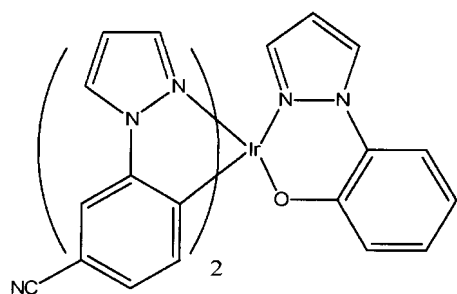
化学式 1 8



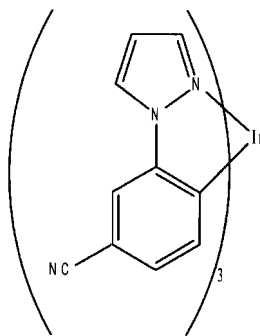
40

【化 9】

化学式 19

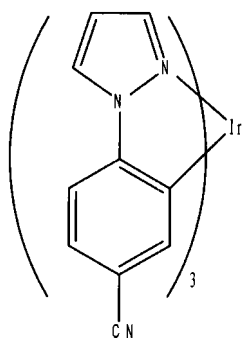


化学式 20

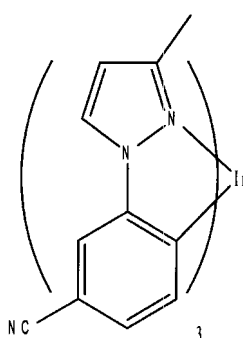


10

化学式 21

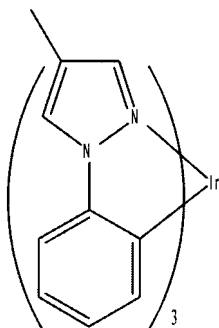


化学式 22

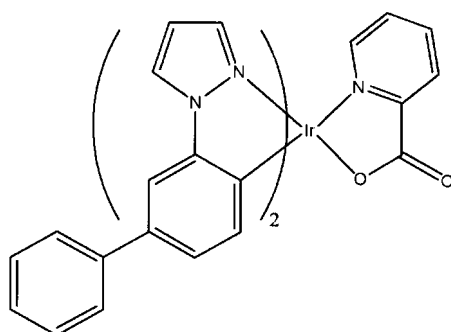


20

化学式 23



化学式 24



30

【0040】

前記化学式 1 で示される化合物の合成方法を説明する。化学式 1 の化合物は当技術分野で公知であるいろいろな反応経路によって合成可能であり、そのうちで一実施例による合成方法は次の通りである。

40

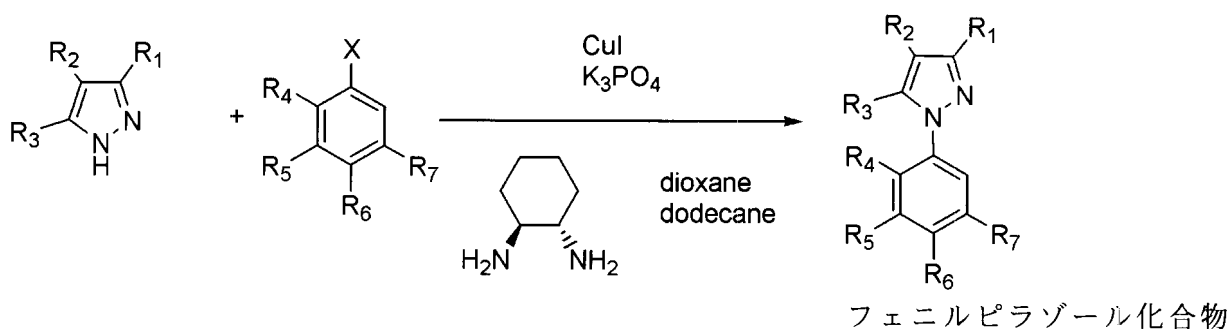
【0041】

まず、下記反応式 1 に示されるフェニルピラゾール化合物を合成する。

【0042】

【化 1 0】

反応式 1



10

【0043】

ただし、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 は前述した通りであり、 X は、ハロゲン原子である。

【0044】

その後、前記フェニルピラゾール化合物と、イリジウム化合物とを反応して化学式 1 の化合物のうち、化学式 2 b で示されるイリジウム化合物（ X リガンドがない場合）を得る。ここで、前記イリジウム化合物としては、 $Ir(acac)_3$ などを使用する。

【0045】

化学式 1 の化合物のうち、化学式 2 a のイリジウム化合物（ X リガンドが存在する場合）は、前記フェニルピラゾール化合物と、イリジウム化合物と、 X リガンド含有化合物（ XH ）とを反応して製造される。ここで、前記イリジウム化合物の例としては $IrCl_3$ などを使用する。

20

【0046】

本発明による前述した化学式 3 1 で示される二座配位子を有する金属化合物は Ir などのような金属を含む新しいリガンド構造を有する新規有機金属化合物であって、既存の ppy （2-フェニルピリジン）リガンド構造とは違って、ピリジン環をピラゾール環に変えるか、イミダゾール環、またはオキサゾール環に変更した新規な化合物である。

【0047】

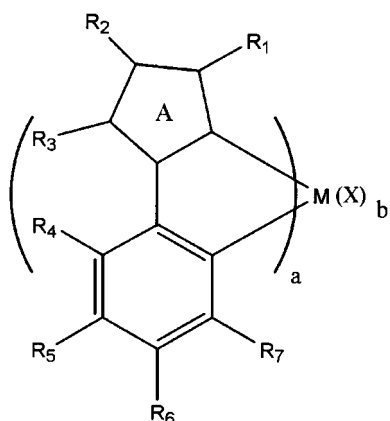
前記化学式 3 1 で示される二座配位子を有する化合物の例として、下記化学式 3 2 で示される金属化合物を挙げられる。

30

【0048】

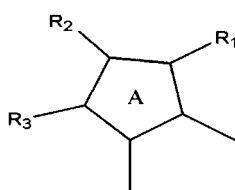
【化 1 1】

化学式 3 2

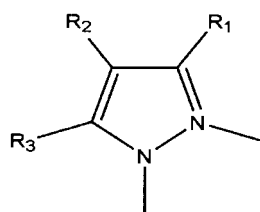
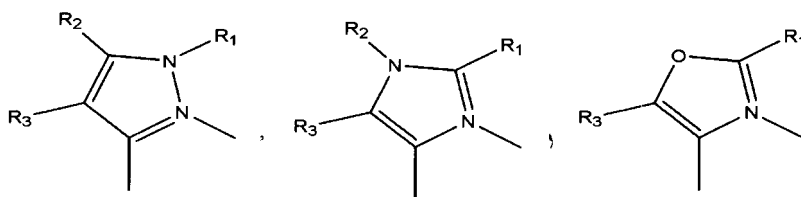


10

前記式中、MはIr、Pt、またはOsであり、



20



30

または、 であり、

【0049】

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 は前述した通りであり、Xは1価陰イオン性二座配位子であり、aは1ないし3の整数であり、bは0ないし2の整数であり、ただaとbとの和は3である。

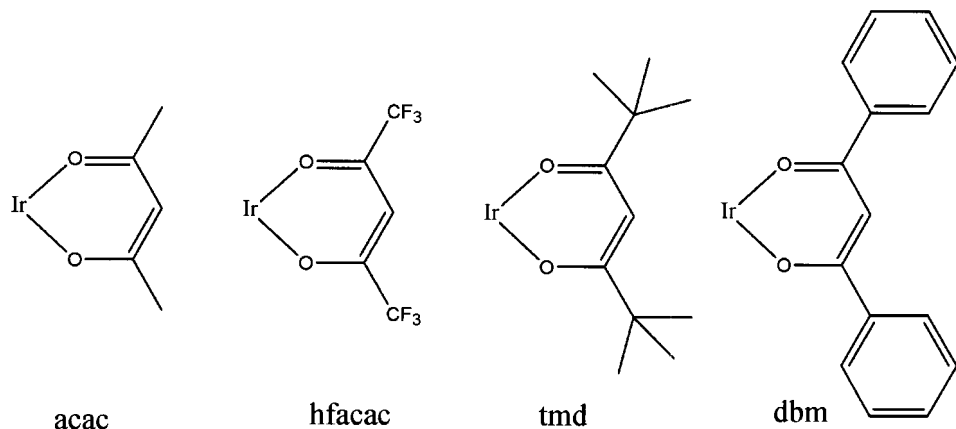
【0050】

前記Xの具体例としては、下記構造式（便宜上、Irはリガンドと共に図示する）に示されるacac、hfacac、sal、pic、hquin、L-pro、dbm、tmd、oppz、3iq、1iq、dm3PC、ppz、quin及びppyの形態が挙げられる。

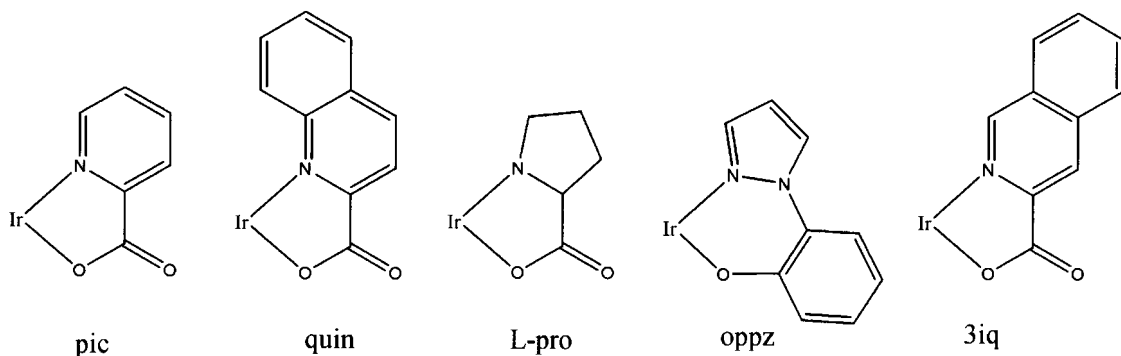
40

【0051】

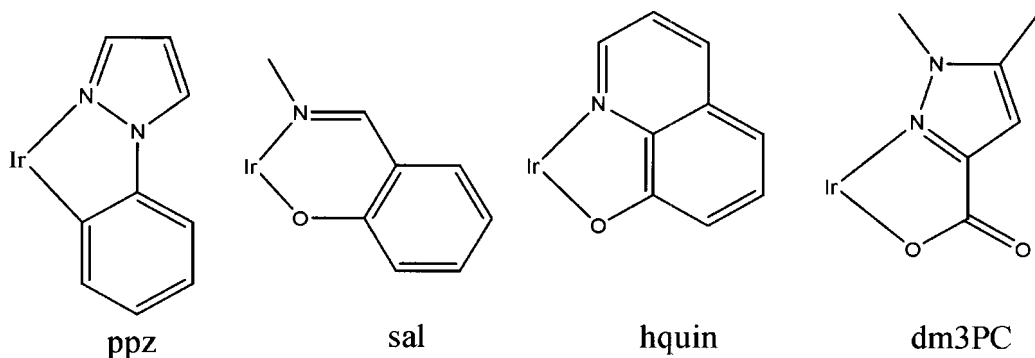
【化 1 2】



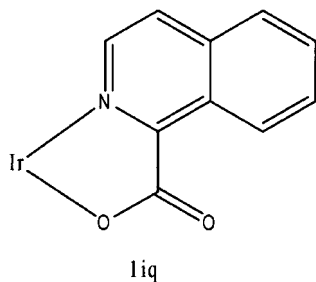
10



20



30



40

【0052】

ただし、化学式 1 で、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 はそれぞれ独立に、C 1 - C 12 アルキル基、C 5 - C 10 炭素環基、C 6 - C 20 アリール基、C 1 - C 12 アルコキシ基、シアノ基、C 2 - C 20 ヘテロシクロアルキル基、C 2 - C 20 ヘテロアリール基、または C 6 - C 20 融合アリール基などが特に望ましい。

【0053】

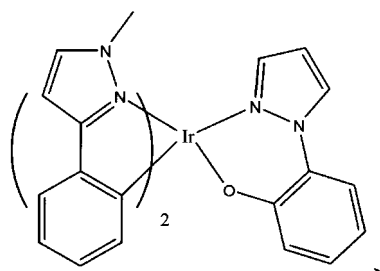
前記化学式 1 で示される二座配位子を有する金属化合物は特に下記化学式 33 ないし 65 で示される化合物であることが望ましい。ただし、化学式 33 ないし 65 において、化合物から出ている - は - CH₃ を意味する。

50

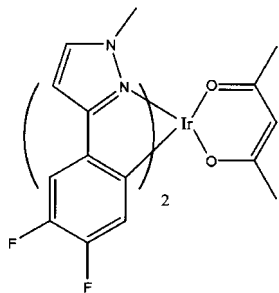
【 0 0 5 4 】

【 化 1 3 】

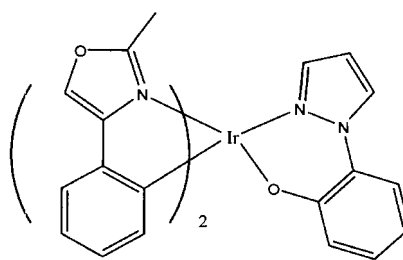
化学式 3 3



化学式 3 4

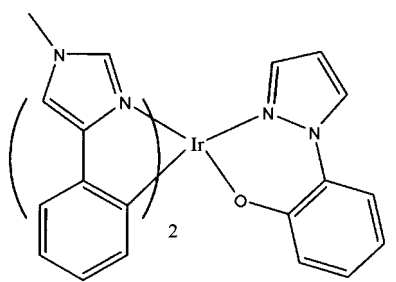


化学式 3 5

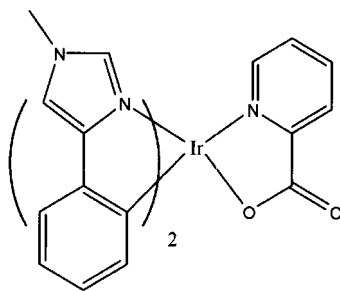


10

化学式 3 6

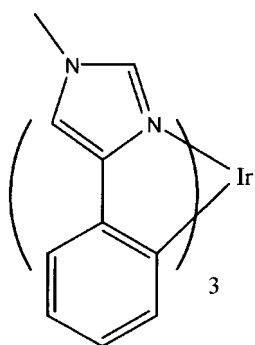


化学式 3 7

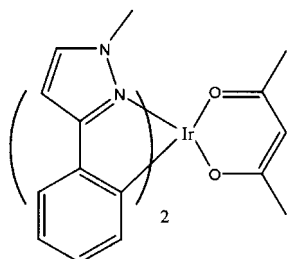


20

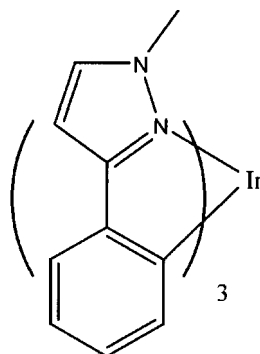
化学式 3 8



化学式 3 9

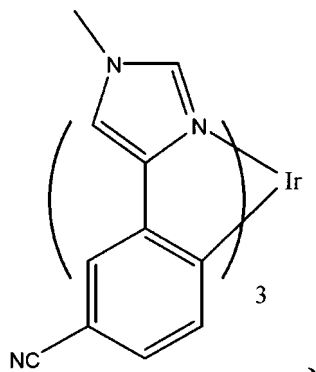


化学式 4 0



30

化学式 4 1

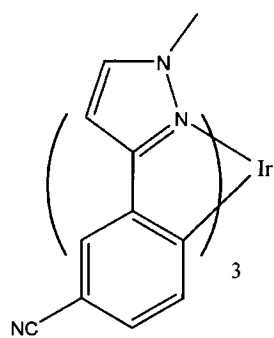


40

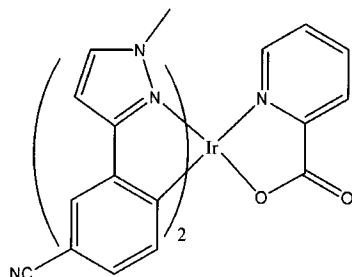
【 0 0 5 5 】

【化 1 4】

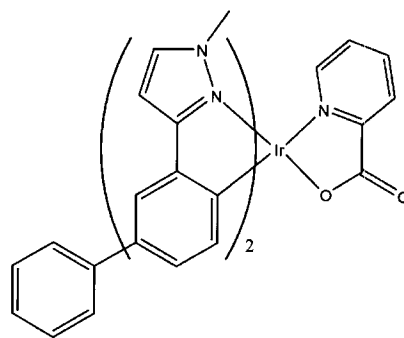
化学式 4 2



化学式 4 3

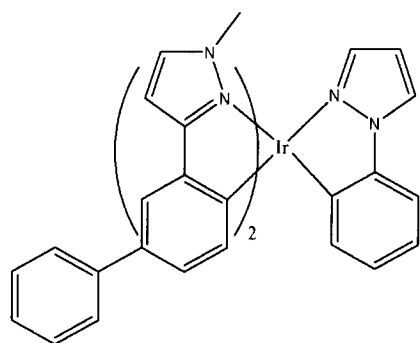


化学式 4 4

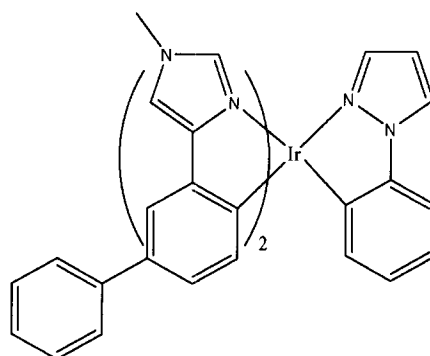


10

化学式 4 5

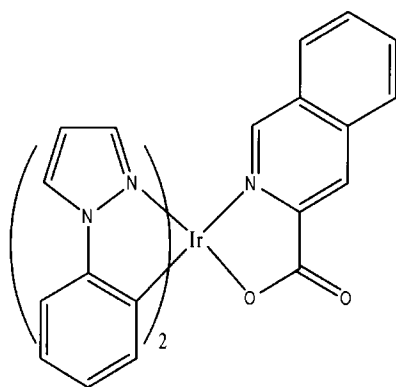


化学式 4 6

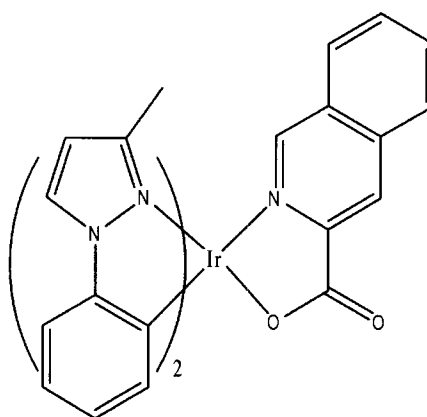


20

化学式 4 7

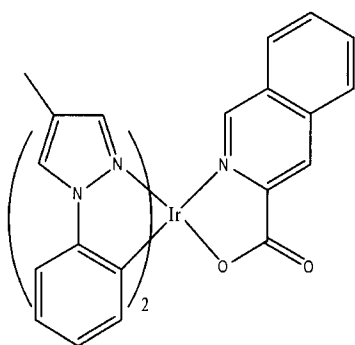


化学式 4 8

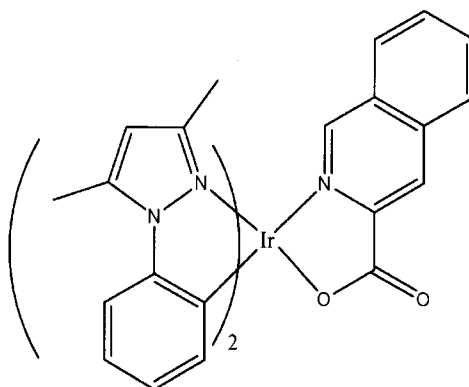


30

化学式 4 9



化学式 5 0



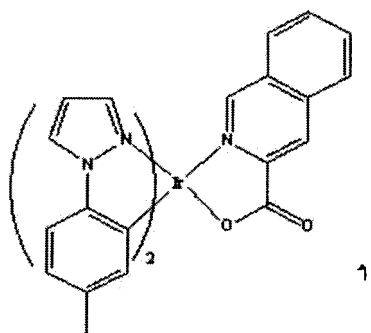
40

【 0 0 5 6 】

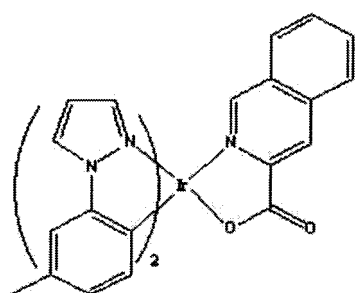
50

【化 1 5】

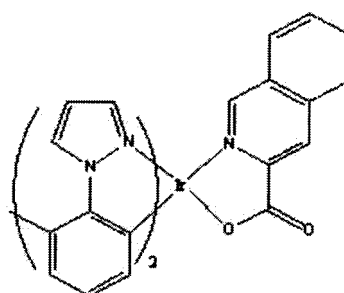
化学式 5 1



化学式 5 2

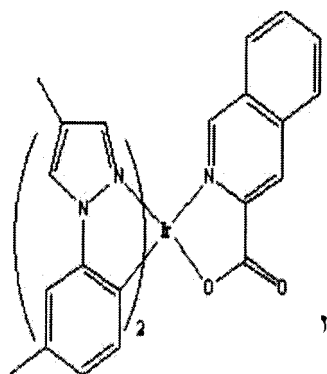


化学式 5 3

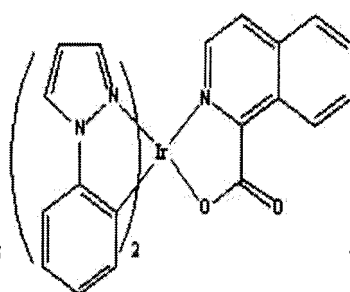


10

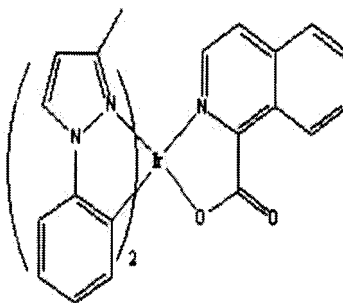
化学式 5 4



化学式 5 5

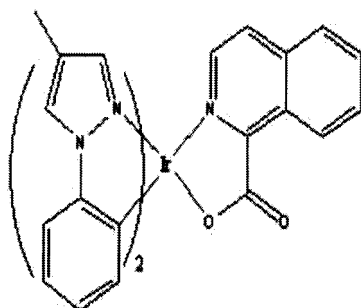


化学式 5 6

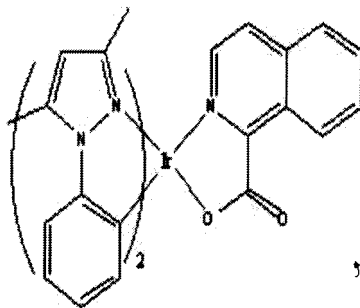


20

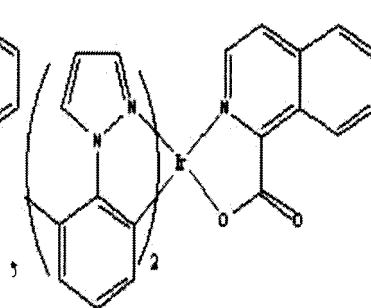
化学式 5 7



化学式 5 8

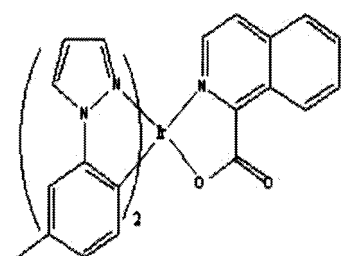


化学式 5 9

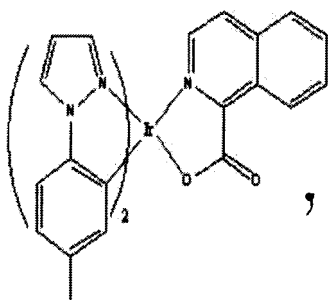


30

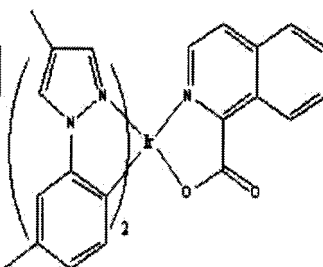
化学式 6 0



化学式 6 1



化学式 6 2

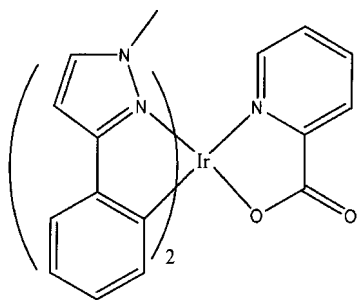


40

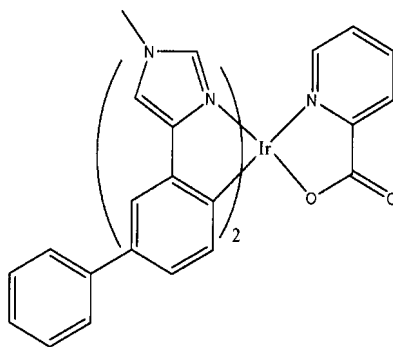
【 0 0 5 7 】

【化 1 6】

化学式 6 3

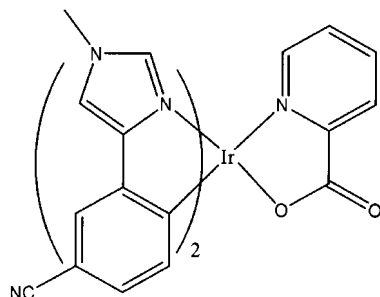


化学式 6 4



10

化学式 6 5



20

【 0 0 5 8 】

前記化学式 3 1 で示される二座配位子を有する金属化合物の合成方法を説明する。

【 0 0 5 9 】

化学式 3 1 で示される二座配位子を有する金属化合物は当技術分野で公知であるいろいろな反応経路によって合成可能であり、そのうち一実施例による合成方法は次の通りである。

【 0 0 6 0 】

まず、化学式 3 1 で示される二座配位子含有化合物を合成した後、これをイリジウム化合物と反応してこれに対応するイリジウムダイマを作る。ここで前記イリジウム化合物としては IrCl_3 などを使用する。

30

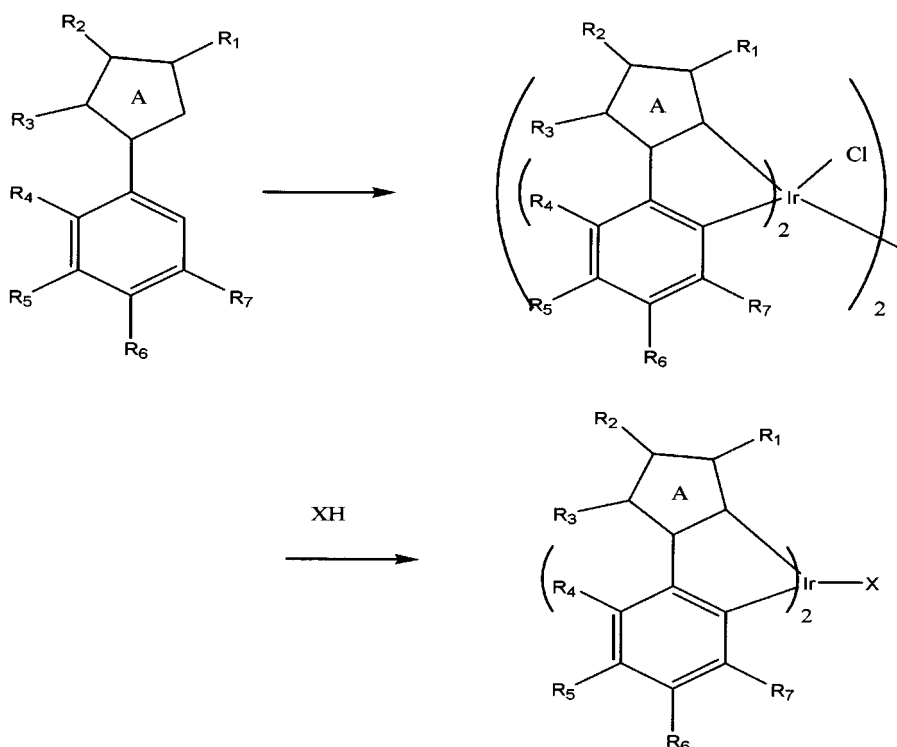
【 0 0 6 1 】

前記イリジウムダイマは X リガンド含有化合物を反応して製造される。ここで、前記イリジウム化合物の例としては IrCl_3 などを使用する。

【 0 0 6 2 】

【化 17】

反応式 31



10

20

【0063】

本発明で使われる置換基である非置換のC1 - C20のアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソブチル、sec-ブチル、ペンチル、iso-アミル、ヘキシルなどが挙げられ、前記アルキルのうち1つ以上の水素原子はハロゲン原子、C1 - C30のアルキル基、C1 - C30のアルコキシ基、低級アルキルアミノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基などの置換基で置換できる。

【0064】

本発明で使用する置換基である非置換のC2 - C20のアルケニル基の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、イソブチレン基、ビニル基、アリル基などがあり、前記アルケニル基のうち1つ以上の水素原子はハロゲン原子、C1 - C30のアルキル基、C1 - C30のアルコキシ基、低級アルキルアミノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン、ヒドラゾン、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基などの置換基で置換できる。

30

【0065】

前記本発明の化合物で使われる置換基である非置換のC1 - C20のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソブチルオキシ、sec-ブチルオキシ、ペンチルオキシ、iso-アミルオキシ、ヘキシルオキシなどが挙げられ、前記アルキルのうち1つ以上の水素原子は前述したC1 - C20のアルキル基の場合と同様な置換基で置換可能である。

40

【0066】

前記本発明の化合物で使われる置換基であるアリール基は1つ以上の環を含む炭素数6ないし30個の炭素環芳香族システムを意味し、前記環はペンダント方法で共に付着されるか、または融合されうる。アリールとは、フェニル、ナフチル、テトラヒドラナフチルなどの芳香族システムを含む。また、前記アリール基のうち1つ以上の水素原子は前述したC1 - C20のアルキル基の場合と同様な置換基で置換可能である。

【0067】

本発明の化合物で使われる置換基であるアリールアルキル基は、前記定義されたような

50

アリール基の水素原子のうち一部が低級アルキル、例えばメチル、エチル、プロピルなどのグループで置換されたものを意味する。例えば、ベンジル、フェニルエチル、4 - (t e r t ブチル) ベンジル、3 , 5 - ジ - (t e r t ブチル) ベンジル、3 , 5 - ジ (イソプロピル) ベンジルなどがある。前記アリールアルキル基のうち1つ以上の水素原子は前述したC 1 - C 2 0のアルキル基の場合と同様な置換基で置換可能である。

【0068】

本発明の化合物で使われる置換基であるヘテロアリール基はN、O、PまたはSのうちから選択された1、2または3個のヘテロ原子を含み、残りの環原子がCである環原子数2ないし30の1価単環系環化合物、または前記環はペンダント方法で共に付着されるか、または融合されうる。前記ヘテロアリール基の例としては、ピリジル、チエニル、フリルなどがある。

10

【0069】

前記ヘテロアリールアルキル基は、前記ヘテロアリール基の水素原子の一部が低級アルキル基で置換されたものを意味し、ヘテロアリールアルキル基のうちヘテロアリールに対する定義は前述した通りである。前記ヘテロアリールアルキル基のうち1つ以上の水素原子は前述したC 1 - C 2 0のアルキル基の場合と同様な置換基で置換可能である。

【0070】

前記シクロアルキル基は、炭素原子数4ないし30の1価単環系を意味する。前記シクロアルキル基のうち少なくとも1つ以上の水素原子は前述したC 1 - C 2 0のアルキル基の場合と同様な置換基で置換可能である。

20

【0071】

前記ヘテロシクロアルキル基は、N、O、PまたはSのうち選択された1、2または3個のヘテロ原子を含み、残りの環原子がCである環原子数1ないし30の1価単環系を意味し、前記シクロアルキル基の水素原子の一部が低級アルキル基に置換されたものを意味する。前記シクロアルキル基のうち1つ以上の水素原子は前述したC 1 - C 2 0のアルキル基の場合と同様な置換基で置換可能である。

【0072】

本発明による化学式1及び31に示される化合物は濃い青色発光材料であり、いろいろな画像表示装置に有用に適用可能である。特に、EL素子の赤色(R)、緑色(G)及び青色(B)発光層の形成時にホスト物質またはドーパントとして可能である。

30

【0073】

以下、前述した化学式1及び31の化合物を採用したEL素子及びその製造方法を説明する。

【0074】

化学式1及び31の化合物はEL素子の形成時に発光層の形成材料に利用可能であり、これを利用した望ましい一実施例によるEL素子(図1参照)の製造方法を説明する。

【0075】

まず、基板11上部にパターンニングされた第1電極12を形成する。ここで、前記基板11は一般的にEL素子で使われる基板を使用するが、透明性、表面平滑性、取扱い容易性及び防水性が優秀なガラス基板、または透明プラスチック基板が望ましい。そして、前記基板11の厚みは0.3ないし0.7mmであることが望ましい。

40

【0076】

前記第1電極12の形成材料としては、ホール注入が容易な伝導性金属、またはその酸化物よりなり、具体的な例として、ITO (I n d i u m T i n O x i d e)、IZO (I n d i u m Z i n c O x i d e)、ニッケル、白金、金、イリジウムなどを使用する。

【0077】

前記第1電極12が形成された基板11を洗浄した後、UV/オゾン処理を実施する。この時、洗浄方法としては、イソプロパノール(IPA)、アセトンなどの有機溶媒を利用する。

50

【0078】

洗浄された基板11の第1電極12上部にホール注入層(HIL)13を選択的に形成する。このようにホール注入層13を形成すれば、第1電極12と、ホール輸送層(HTL)14の接触抵抗を減少させると同時に、発光層に対する第1電極のホール輸送能力が向上して素子の駆動電圧及び寿命特性が全般的に改善される効果が得られる。かかるホール注入層13の形成材料は、水溶性物質であるPEDOT{poly(3,4-ethylenedioxythiophene)} / PSS(polystyrene par asulfonate)、スターバースト系アミン物質(例:IDE 406(出光興産社製))などの物質を使用し、かかる物質を利用して第1電極12の上部にスピンコーティングした後、これを乾燥させてホール注入層13を形成する。

10

【0079】

ホール注入層が水溶性物質であるPEDOTである場合には、前記乾燥温度は100ないし250であることが望ましく、特に、約200であることがさらに望ましい。その他に、真空蒸着可能な物質である場合には特別な措置なしに次の層を積層する。

【0080】

前記ホール注入層13の上部にホール輸送層14を形成する。

【0081】

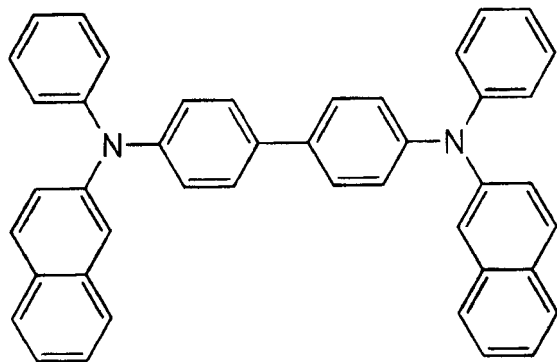
前記ホール輸送層14の形成材料は、特別に制限されず、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)、化学式25で示されるN,N'-ジ(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(α -NPB)などが使われ、ホール輸送層の形成方法は特別に制限されないが、スピンコーティング法または真空蒸着法を利用し、低分子である場合、真空蒸着を利用する。

20

【0082】

【化18】

化学式25



30

【0083】

次いで、前記ホール輸送層14上部に発光層(EML)15を形成する。この時、前記発光層15の形成時、化学式1のイリジウム化合物を単独で利用するか、これをドーパントとして使用して通常的なホスト物質と併用可能である。

40

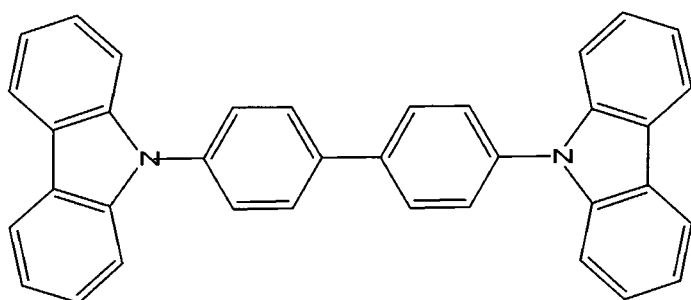
【0084】

前記ホスト物質としては、化学式26で示されるCBP(4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl)などを利用する。

【0085】

【化 19】

化学式 26



10

【0086】

前記発光層 15 の形成方法は特に制限されないが、共蒸着法を利用する。そして、化学式 1 の化合物がドーパントとして使われる場合、その含量が特に制限されるものではなく、発光層 15 の形成材料 100 質量部を基準として 5 ないし 40 質量部であることが望ましい。もしドーパントの含量が前記範囲を外れれば、EL 素子の発光特性が低下して望ましくない。

【0087】

前記発光層の形成時、化学式 31 で示される燐光金属化合物を使用する場合について説明する。化学式 31 の燐光金属化合物は単独で利用されるか、これをホストとして使用して通常的なドーパント物質と併用して発光層が形成できる。

20

【0088】

前記発光層の形成方法は特に制限されないが、共蒸着方法を利用する。そして、化学式 31 の化合物がホストとして使われる場合、その含量が特に制限されることはなく、発光層形成材料 100 質量部を基準として 60 ないし 95 質量部であることが望ましい。もしホストの含量が前記範囲を外れれば、EL 素子の発光特性が低下して望ましくない。

【0089】

前記発光層 15 の膜厚は 100 ないし 500 であることが望ましい。もし発光層 15 の厚みが 100 未満である場合には発光効率が低下し、500 を超過する場合には駆動電圧が上昇して望ましくない。

30

【0090】

前記発光層 15 の上部に発光物質で形成されるエキシトンが電子輸送層に移動することを防ぐか、ホールが電子輸送層 (ETL) 17 に移動することを防ぐ役割をするホール抑制層 (HBL) 16 を形成する。この時、ホール抑制層 16 の形成材料としては、フェナントロリン系化合物 (例: UDC 社製、BCP)、イミダゾール系化合物、トリアゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物 (例: PBD)、アルミニウム錯体 (complex) (UDC 社製)、下記構造式の BALq などを使用する。そして、この形成方法は特に制限されず、その形成材料によって蒸着またはスパインコーティング方法を利用する。

【0091】

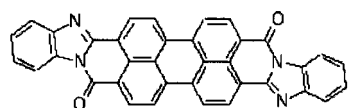
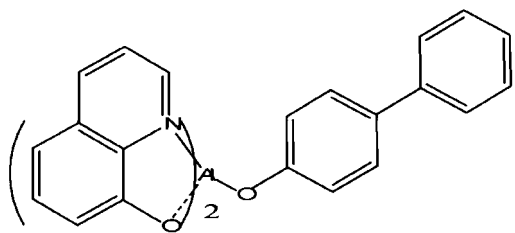
前記ホール抑制層 16 の上部に電子輸送層 17 を形成する。前記電子輸送層 17 の形成材料としては、化学式 27 の化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、トリアゾール系化合物、イソチアゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、ペリレン系化合物、アルミニウム錯体 (例: Alq₃ (トリス (8-キノリノラト) - アルミニウム)、BALq、SALq、Almq₃)、ガリウム錯体 (例: Gaq'₂OPiv、Gaq'₂OAc、2(Gaq'₂)) を使用する。そして、電子輸送層 17 の形成方法は形成材料によって真空蒸着方法またはスパインコーティング方法を利用する。

40

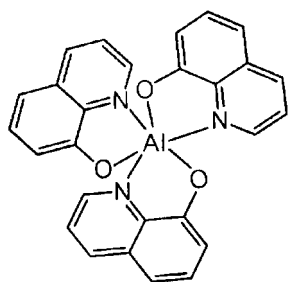
【0092】

【化 2 0】

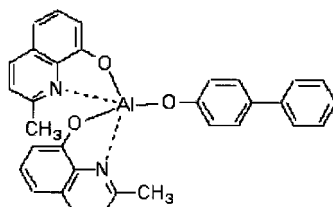
化学式 2 7



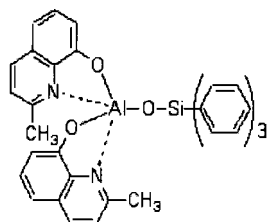
ペリレン系化合物



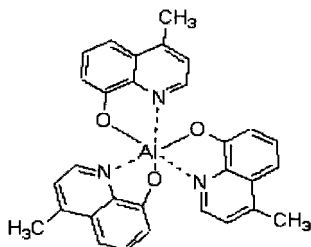
A 1 q 3



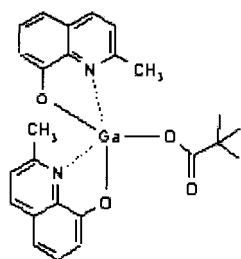
B A 1 q



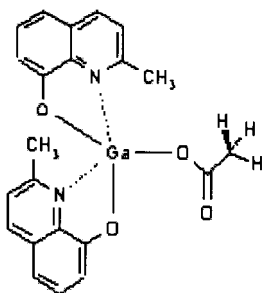
S A 1 q



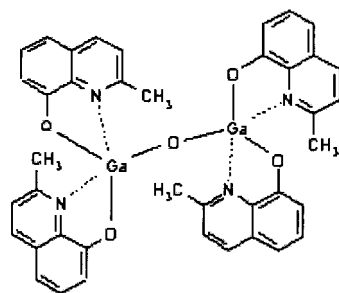
A 1 m q 3



G a q ' 2 O P i v



G a q ' 2 O A c、



2 (G a q ' 2)

【 0 0 9 3】

前記電子輸送層 1 7 の上部には電子注入層 (E I L) 1 8 を積層する。この形成材料としては、前述した構造式を有する A 1 q 3、L i F、N a C l、C s F などを利用し、この形成方法は形成材料によって真空蒸着方法、またはスピンコーティング方法を利用する。そして、電子注入層 (E I L) 1 8 の厚みは 1 ないし 1 5 の範囲であることが望ましい。

10

20

30

40

50

【0094】

前記電子注入層18の上部に第2電極19を形成し、前記結果物を封止して有機EL素子を完成する。

【0095】

前記第2電極19は仕事関数の小さな金属、すなわち、Li、Ca、LiF/Ca、LiF/Al、Al、Mg、Mg合金を利用してこれを蒸着して形成する。前記第2電極19の厚みは800ないし3000であることが望ましい。

【0096】

本発明のEL素子は図1に示されるような積層構造を有し、必要に応じて1層または2層の中間層をさらに形成することも可能である。また、ホール抑制層、電子注入層などは選択的に形成可能な層であって、場合によっては形成しなくても構わない。 10

【実施例】

【0097】

以下、本発明は実施例を挙げてより詳細に説明するが、本発明の技術的思想が実施例に限定されるものではない。

【0098】

(使われる試薬)

リン酸カルシウム三塩基性モノハイドレート、1,4-ジオキサン、ヨード化銅、(+ , -) - トランス - 1,2-ジアミノシクロヘキサンはAcros社の製品を使用し、イリジウムクロライドハイドレート、イリジウムクロライドアセチルアセトネート、グリセロール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-ピラゾール、3-メチル-1-フェニルピラゾール、3-メチル-1-m-トリルピラゾール、3,5-ジメチル-1-フェニルピラゾール、3-ヨードベンゾニトリル、4-ヨードベンゾニトリル、アセチルアセトン、ピコリン酸はアルドリッチ社の製品を使用した。そして、メチレンクロライド、メタノール、ヘキサン、硫酸マグネシウム、炭酸マグネシウムは徳山化学社の製品をそのまま使用した。 20

【0099】

また、ピラゾール、2-ヨードアニソール、アセトフェノン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミドジメチルアセタル、ジメチルスルフェート、1H-4-フェニルイミダゾール、2-プロモアセトフェノン、アセトアミドはTCI(東京化成社)の製品を使用し、ニトロベンゼン、炭酸カルシウム、HBr、ヒドラジンモノハイドレート、エタノール、アセトン、エチルセロソルフ、炭酸ナトリウム、1,2-ジクロロエタン、2-ピリジンカルボン酸、アセチルアセトン、THF、NaH及びニトロベンゼンは和光純薬社の製品を使用した。イリジウムクロライドヒドロクロライドハイドレート、イリジウムクロライド、3,4-ジフルオロアセトフェノン、3-シアノアセトフェノン、3-メチル-1-フェニルピラゾール、3-メチル-1-m-トリルピラゾール、1-フェニルピラゾール、1-イソキノリンカルボン酸、3-イソキノリンカルボン酸はアルドリッチ社の製品を使用した。そして、メチレンクロライド、硫酸マグネシウムは徳山化学社の製品をそのまま使用した。 30

【0100】

(一般的な方法)

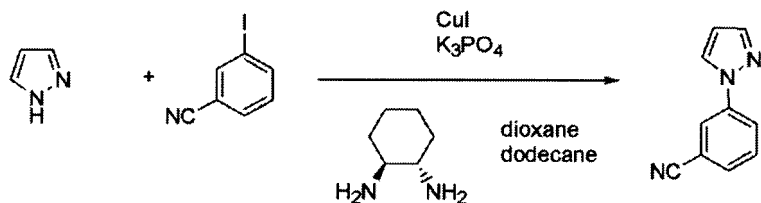
あらゆる新しい化合物は¹H-NMRと¹³C-NMR、そしてUVと分光蛍光法を利用して構造を確認した。¹H-NMR及び¹³C-NMRはBruker AM-300分光器を使用して記録し、UVはBECKMAN DU-650、分光蛍光測定機としてはJASCO FP-7500を使用した。あらゆる化学的移動度は溶媒を基準としてppm単位で記録した。

【0101】

(合成例1：化学式3で示される3-ピラゾール-ベンゾニトリルの製造)

【0102】

【化 2 1】



化学式 3

【0103】

10

密封チューブ (sealed tube) にヨード化銅 (0.01 mmol) とリン酸カルシウム三塩基性モノハイドレート (2.1 mmol)、1-ピラゾール (1.2 mmol)、1,4-ジオキサン (10 mL) を添加し、ここに窒素を注入して 30 分間撹拌した。次いで、前記反応混合物に、3-ヨードベンゾニトリル、(+,-)-トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン (0.1 mmol) を加えた後、栓を閉じ、110 で約 24 時間加熱しながら撹拌した。

【0104】

反応混合物の反応状態を薄膜クロマトグラフィ (Thin Layer Chromatography: TLC) で確認して反応を完結させた後、高真空減圧蒸留法で溶媒を除去した。次いで、前記結果物をメチレンクロライドで抽出した後、これを飽和 NaCl 水溶液で洗った。抽出されたメチレンクロライド溶液は $MgSO_4$ を利用して乾燥し、フラッシュカラムクロマトグラフィ (溶離液: メチレンクロライドとメタノール) を実施して固体物質を得た。このように得られた固体物質を真空条件下で 3 時間乾燥して化学式 3 の化合物を得た (収率: 50%)。

20

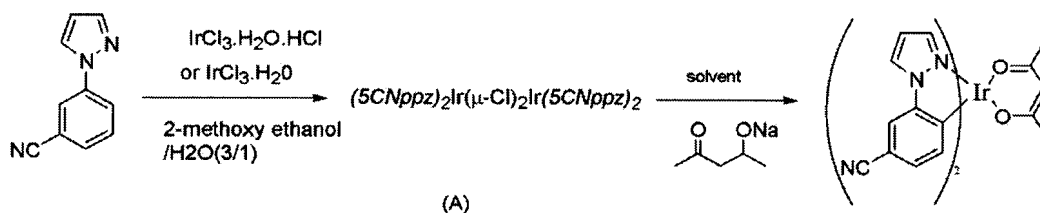
【0105】

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) 8.04 (d, $J = 1.11$, 1H) 7.99 - 7.95 (m, 2H) 7.78 (d, $J = 1.53$, 1H) 7.62 - 7.53 (m, 2H) 6.54 (t, $J = 2.11$, 1H)

【0106】

【化 2 2】

30



化学式 4

【0107】

(合成例 2: 化合物 (A) の製造)

40

室温で 2-メトキシエタノール (100 mL) に窒素を注入し、30 分間撹拌した後、ここにイリジウムクロライドヒドロクロライドハイドレート (4 mmol) と 3-ピラゾール-ベンゾニトリル (10 mmol) を添加し、窒素ガス雰囲気下で、12 時間加熱した。

【0108】

前記反応を完結した後、反応混合物を高真空減圧蒸留して溶媒を除去した後、メチレンクロライドを利用して抽出した。抽出されたメチレンクロライド相を飽和 NaCl 水溶液で洗った後、抽出されたメチレンクロライド溶液は $MgSO_4$ を利用して水を除去した。次いで、前記結果物を減圧蒸留して溶媒を最少量に残した後、ヘキサンを添加すると、固体の物質が得られた。得られた固体物質を濾過した後、これを真空条件下で、約 3 時間乾

50

燥して化合物 (A) を得た (収率 : 50%)。

【0109】

(合成例3 : 化学式4で示される化合物 $\text{Ir}(\text{5-CNphenyl-pyrazol})_2(\text{acac})$ の製造)

室温で2-エトキシエタノール (100 ml) に窒素を注入し、30分間撹拌した後、化合物A (5 mmol) と acac 塩 (15 mmol) とを加え、塩基として 3N Na_2CO_3 (2.5 ml) を添加した。窒素ガス雰囲気下で12時間加熱しながら撹拌した後、TLCで反応を確認した。高真空減圧蒸留で溶媒を除去した後、メチレンクロライドで抽出した。抽出されたメチレンクロライド相を飽和NaCl水溶液で洗った。抽出されたメチレンクロライド溶液を MgSO_4 で水を除去した後、これを減圧蒸留して溶媒を最少量に残した後、ヘキサンを添加して固体の物質を得た。前記結果物を濾過した後、カラムクロマトグラフィによってもう一度精製し、真空ポンプ下で3時間乾燥して化学式4の化合物を得た (収率 : 50%)。

10

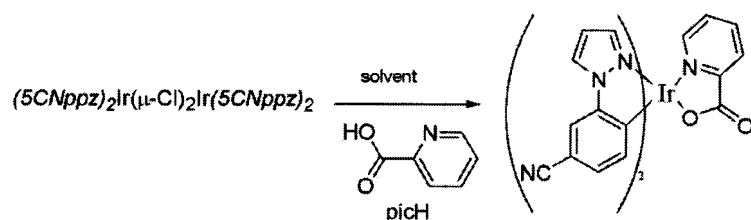
【0110】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、300 MHz) : δ (ppm) 8.82 (d, $J = 2.874 \text{ Hz}$, 2H), 7.86 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.81 (d, $J = 2.157 \text{ Hz}$, 2H), 6.97 - 6.52 (m, 4H), 6.41 (d, $J = 7.773 \text{ Hz}$, 2H), 5.34 (s, 1H), 1.77 (s, 6H)

【0111】

【化23】

20



化学式5

【0112】

30

(合成例4 : 化学式5の化合物 $\text{Ir}(\text{5-CNphenyl-pyrazol})_2(\text{pic})$ の製造)

室温で2-エトキシエタノール (100 ml) に窒素を注入し、30分間撹拌した後、化合物 (A) (5 mmol)、ピコリン酸 (15 mmol) 及び 3N Na_2CO_3 (2.5 ml) を添加した。窒素雰囲気下で反応混合物を12時間加熱しながら撹拌した後、TLCで反応進行の程度を確認した。

【0113】

前記反応混合物を高真空減圧蒸留して溶媒を除去した後、メチレンクロライドを利用して抽出した。抽出されたメチレンクロライド相を飽和NaCl水溶液で洗った。抽出されたメチレンクロライド溶液は MgSO_4 を用いて水を除去し、減圧蒸留で溶媒を最少量に残した後、ここにヘキサンを添加して固体の物質を得た。これを濾過した後、カラムクロマトグラフィによってもう一度精製し、真空ポンプ下で3時間乾燥して化学式5の化合物を得た (収率 : 50%)。

40

【0114】

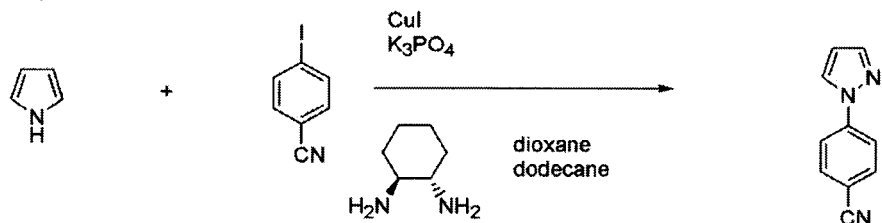
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、300 MHz) : δ (ppm) 8.38 (d, $J = 7.626 \text{ Hz}$, 1H), 8.19 (d, $J = 2.859 \text{ Hz}$, 1H), 8.165 (d, $J = 2.87 \text{ Hz}$, 1H), 8.017 (td, $J = 1.45 \text{ Hz}$, 7.713 Hz, 1H), 7.467 (m, 3H), 7.029 (dd, $J = 1.53 \text{ Hz}$, 7.78 Hz, 1H), 6.96 (dd, $J = 1.428 \text{ Hz}$, 7.73 Hz, 1H), 6.8392 (d, $J = 2.172 \text{ Hz}$, 1H), 6.7514 (t, $J = 5.154 \text{ Hz}$, 1H), 6.

50

5.772 (t, J = 5.05 Hz, 1H), 6.5022 (d, J = 7.82 Hz, 1H), 6.1772 (d, J = 7.797 Hz, 1H)

【0115】

【化24】



化学式 6

10

【0116】

(合成例5: 化学式6で示される化合物(4-pyrazol-benzonitrile)の製造)

密封チューブにヨード化銅(0.01 mmol)とリン酸カルシウム三塩基性モノハイドレート(2.1 mmol)、1-ピラゾール(1.2 mmol)、1,4-ジオキサン(10 mL)を添加し、これを窒素ガス雰囲気下で30分間撹拌した。次いで、前記反応混合物に、4-ヨードベンゾニトリル、(+, -)-トランス-1,2-ジアミノ-シクロヘキサン(0.1 mmol)を加えた後、栓を閉じて110℃で約24時間加熱しながら撹拌した。

20

【0117】

TLCで前記反応混合物の完結を確認した後、高真空減圧蒸留して溶媒を除去した。次いで、反応混合物はメチレンクロライドを利用して抽出した後、これを飽和NaCl水溶液で洗った。抽出されたメチレンクロライド溶液をMgSO₄で水を除去した後、フラッシュカラムクロマトグラフィ(溶離液: メチレンクロライド及びメタノール)を実施して固体物質を得た。このようにして得た固体物質を真空ポンプ下で3時間程度乾燥して化学式6で示される化合物を得た(収率: 75%)。

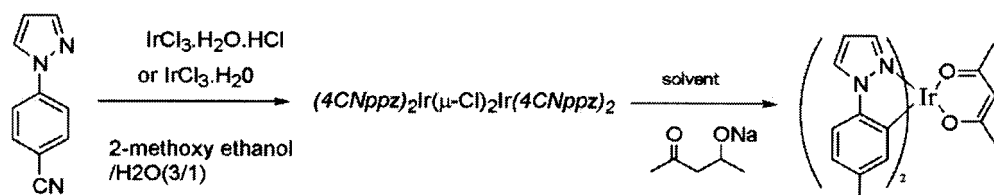
【0118】

¹H-NMR(CDCl₃, 300 MHz): δ(ppm) 8.00(d, J = 2.86, 1H) 7.84-7.81(m, 2H) 7.77-7.71(m, 3H) 6.53(t, J = 2.06, 1H)

30

【0119】

【化25】



(B)

化学式 7

40

【0120】

(合成例6: 化合物(B)の製造)

室温で2-メトキシエタノール(100 mL)に窒素を注入し、30分間撹拌した後、イリジウムクロライドヒドロクロライドハイドレート(4 mmol)と4-ピラゾール-ベンゾニトリル(10 mmol)とを加え、窒素ガス雰囲気下で加熱しながら撹拌した。

【0121】

TLCで反応の進行状態を確認して反応が完結した後、反応混合物を高真空減圧蒸留で溶媒を除去した後、メチレンクロライドで抽出した。抽出されたメチレンクロライド相を

50

飽和 NaCl 水溶液で洗った。抽出されたメチレンクロライド溶液を MgSO_4 で水を除去した後、減圧蒸留で溶媒を最少量に残した後、ヘキサンを添加すると、固体物質が得られた。このように得た固体物質を濾過した後、これを真空ポンプ下で 3 時間程度乾燥して化合物 (B) を得た (収率: 75%)。

【0122】

(合成例 7: 化学式 7 で示される化合物 ($\text{Ir}(4\text{-CNphenyl-pyrazol})_2(\text{acac})$) の製造)

室温で 2-エトキシエタノール (100 ml) に窒素を注入し、30 分間撹拌した後、化合物 (B) (5 mmol) と acac 塩 (15 mmol) とを加え、塩基として $3\text{N Na}_2\text{CO}_3$ (2.5 ml) を添加した。前記反応混合物を窒素ガス雰囲気下で 12 時間加熱しながら撹拌した。 10

【0123】

TLC で反応混合物の反応状態を確認して反応を完結した後、高真空減圧蒸留して溶媒を除去した。反応混合物はメチレンクロライドを利用して抽出した後、抽出されたメチレンクロライド相を飽和 NaCl 水溶液で洗った。

【0124】

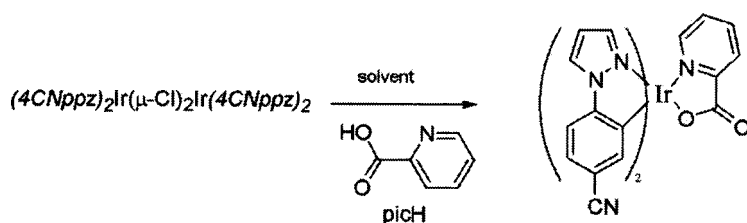
抽出されたメチレンクロライド溶液を MgSO_4 で水を除去し、減圧蒸留して溶媒を最少量に残した後、ヘキサンを添加して固体の物質を得た。これを濾過した後、カラムクロマトグラフィによって再度精製し、真空ポンプ下で 3 時間乾燥して化学式 7 で示される化合物を得た (収率: 50%)。 20

【0125】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) 8.15 (d, $J = 2.78\text{ Hz}$, 2H), 7.66 (d, $J = 1.74\text{ Hz}$, 2H), 7.22 (d, $J = 4.59\text{ Hz}$, 4H), 6.78 (t, $J = 4.734\text{ Hz}$, 2H), 6.4778 (s, 2H), 5.2902 (s, 1H), 1.8508 (s, 6H), 1.5848 (s, 5H)

【0126】

【化 2 6】



化学式 8

【0127】

(合成例 8: 化学式 8 で示される化合物 ($\text{Ir}(4\text{-CNphenyl-pyrazol})_2(\text{pic})$) の製造)

室温で 2-エトキシエタノール (100 ml) に窒素を注入し、これを 30 分間撹拌した後、ここに化合物 (B) (5 mmol)、ピコリン酸 (15 mmol) 及び塩基として $3\text{N Na}_2\text{CO}_3$ (2.5 ml) を添加した。 40

【0128】

窒素ガス雰囲気下で、反応混合物を 12 時間加熱しながら撹拌した後、TLC で反応の完結状態を確認した。次いで、反応混合物を高真空減圧真空して溶媒を除去した後、メチレンクロライドを利用して抽出した。抽出されたメチレンクロライド相を飽和 NaCl 水溶液で洗った後、メチレンクロライド相を MgSO_4 で水を除去した後、減圧蒸留して溶媒を最少量に残した後、ヘキサンを添加して固体物質を得た。次いで、前記固体物質を濾過した後、これはカラムクロマトグラフィによってもう一度精製し、真空ポンプ下で 3 時 50

間乾燥して化学式 8 で示される化合物を得た (収率 : 50 %) 。

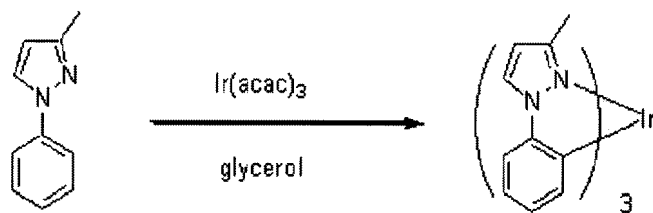
【 0 1 2 9 】

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) 8 . 3 7 (d , J = 7 . 7 9 Hz , 1 H) , 8 . 1 7 6 (t , J = 5 . 2 8 Hz , 2 H) , 8 . 0 0 8 4 (td , 1 H) , 8 . 3 8 3 4 (d , J = 2 . 3 6 4 Hz , 2 H) , 7 . 4 4 9 2 (td , 1 4 . 2 9 Hz , 1 H) , 7 . 3 4 5 6 (s , 2 H) , 7 . 2 8 1 2 (m , 3 H) , 6 . 8 5 8 0 (d , J = 2 . 1 8 Hz , 1 H) , 6 . 7 7 4 2 2 (t , J = 5 . 1 8 7 Hz , 1 H) , 6 . 6 4 2 0 9 (m , 2 H) , 6 . 4 5 2 8 2 (s , 1 H)

【 0 1 3 0 】

【 化 2 7 】

10



化学式 9

【 0 1 3 1 】

(合成例 9 : 化学式 9 で示される化合物 (fac Ir (5 - m e t h y l - p h e n y l p y r a z o l) ₃) の製造)

窒素ガス雰囲気下で、室温でグリセロール (100 mL) を 30 分間撹拌した後、ここに Ir (a c a c) ₃ と 3 - メチル - 1 - フェニルピラゾール (6 e q) とを加え、180 ~ 200 で 24 時間程度加熱しながら撹拌した。

【 0 1 3 2 】

前記反応混合物の反応が完結した後、ここに水を添加してガラスフィルタで粗生成物を得、これをヘキサンで洗浄した。前記結果物をメチレンクロライドで溶解した後、フラッシュクロマトグラフィによってもう一度精製し、これを真空ポンプの下で 3 時間程度乾燥して化学式 9 の化合物を得た (収率 : 20 %) 。メチレンクロライドにメタノールを 1 質量部溶かした後、ヘキサンを分散させて得た化学式 9 化合物の結晶構造を図 1 2 に示す。

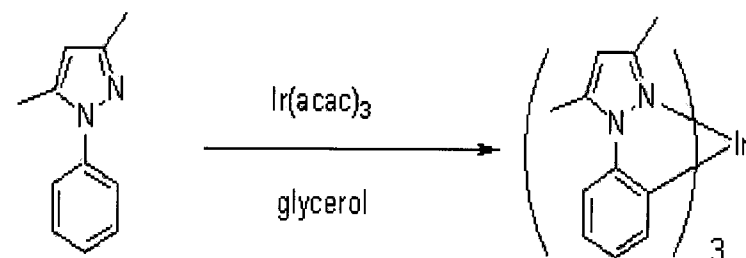
30

【 0 1 3 3 】

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : 7 . 9 3 (d , J = 2 . 3 1 , 3 H) 7 . 1 8 (d , J = 1 3 . 4 4 , 3 H) 6 . 9 2 (t , J = 3 . 5 8 , 3 H) 6 . 7 4 - 6 . 6 2 (m , 6 H) 6 . 1 4 (d , J = 2 . 5 5 , 3 H) 1 . 7 0 8 (s , 9 H)

【 0 1 3 4 】

【 化 2 8 】



化学式 10

40

【 0 1 3 5 】

(合成例 10 : 化学式 10 で示される化合物 (fac Ir (3 , 5 - d i m e t h y l - p h e n y l p y r a z o l) ₃) の製造)

窒素ガス雰囲気下で、室温でグリセロール (100 mL) を 30 分間撹拌した後、ここに Ir (a c a c) ₃ と 3 , 5 - ジメチル - 1 - フェニルピラゾール (6 e q) とを加え

50

て 180 ~ 200 で 24 時間程度加熱しながら撹拌した。

【0136】

前記反応混合物の反応が完結した後、反応混合物に水を添加し、ガラスフィルタで粗生成物を得、これをヘキサンで洗浄した。前記結果物をメチレンクロライドで溶解した後、フラッシュクロマトグラフィによって再度精製し、真空ポンプの下で 3 時間程度乾燥して化学式 10 で示される化合物を得た (収率: 20%)。

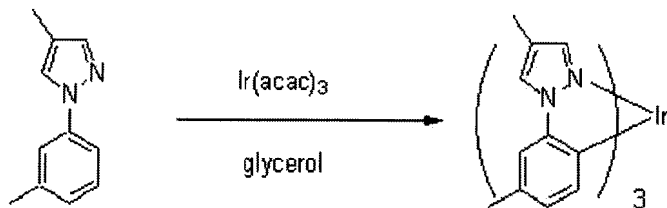
【0137】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 7.39 (d, $J = 8.04$, 3H) 6.90 - 6.84 (m, 3H) 6.70 - 6.61 (m, 6H) 5.86 (s, 3H) 2.75 (s, 9H) 1.62 (s, 9H)

10

【0138】

【化 29】



化学式 11

20

【0139】

(合成例 11: 化学式 11 の化合物 (fac Ir(5-methylphenyl-4-methylpyrazol)₃) の製造)

窒素ガス雰囲気下で、室温でグリセロール (100 mL) を 30 分間撹拌した後、ここに Ir(acac)₃ と 3-メチル-1-m-トリル-ピラゾール (6 eq) とを加えて 180 ~ 200 で 24 時間程度加熱しながら撹拌した。

【0140】

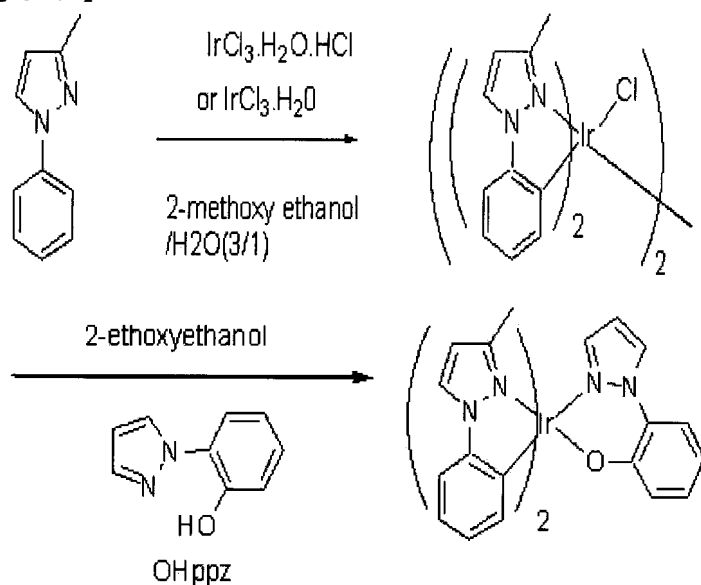
前記反応混合物の反応が完結した後、水を添加してガラスフィルタで粗生成物を得、これをヘキサンで洗浄した。前記結果物をメチレンクロライドで溶解した後、フラッシュクロマトグラフィによって再度精製した後、真空ポンプの下で 3 時間程度乾燥して化学式 11 の化合物を得た。(収率: 20%)

30

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 8.36 (s, 3H) 7.20 (s, 3H) 6.81 (s, 3H) 6.48 - 6.41 (m, 6H) 2.17 (s, 9H) 2.02 (s, 9H)

【0141】

【化 3 0】



化学式 1 2

10

【0 1 4 2】

20

(合成例 1 2 : 化学式 1 2 の化合物 ($\text{Ir}(\text{5-methyl-phenylpyrazol})_2(\text{oppz})$) の製造)

窒素ガス雰囲気下で、室温で 2 - メトキシエタノールを 3 0 分間攪拌した後、イリジウムクロライドヒドロクロライドハイドレート (4 mmol) と 3 - メチル - 1 - フェニルピラゾール (1 0 mmol) とを加え、1 2 時間窒素下で加熱しながら攪拌した。

【0 1 4 3】

前記反応混合物の反応の進行程度を TLC で確認し、反応が完結した後、反応混合物を高真空減圧蒸留して溶媒を除去した。前記結果物をメチレンクロライドで抽出し、抽出されたメチレンクロライド相を飽和 NaCl 水溶液で洗浄した。抽出されたメチレンクロライド溶液を MgSO_4 で水を除去した後、減圧蒸留して溶媒を最少量に残した後、ここにヘキサンを添加すると、固体物質が得られた。前記固体物質を濾過し、真空ポンプ下で 3 時間程度乾燥してダイマを得た (収率 : 5 0 %) 。

30

【0 1 4 4】

窒素ガス雰囲気下で、室温で 2 - エトキシエタノール (1 0 0 ml) を 3 0 分間攪拌した後、ここに前記ダイマ (5 mmol) 及び OHppz (1 5 mmol) を加え、塩基として 3 N Na_2CO_3 (2 . 5 ml) を添加した。窒素ガス雰囲気下で前記反応混合物を 1 2 時間加熱しながら攪拌した後、TLC で反応の進行状態を確認した。反応が完結した後、反応混合物を高真空減圧蒸留して溶媒を除去し、これをメチレンクロライドで抽出した。抽出されたメチレンクロライド相を飽和 NaCl 水溶液で洗浄し、抽出されたメチレンクロライド溶液を MgSO_4 で水を除去した後、減圧蒸留して溶媒を最少量に残し、ここにヘキサンを添加すると、固体物質が得られた。前記固体物質を濾過した後、カラムクロマトグラフィによって再度精製し、真空ポンプ下で 3 時間乾燥して化学式 1 2 の化合物を得た (収率 : 5 0 %) 。

40

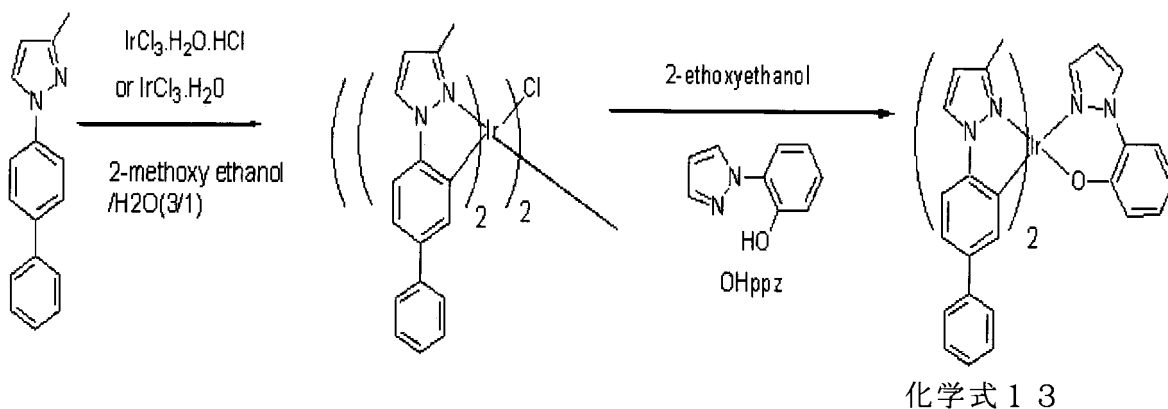
【0 1 4 5】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 3 0 0 MHz) : 8 . 0 2 (d , $J = 2 . 7 6$, 2 H) 7 . 9 8 (d , $J = 2 . 1 2$, 2 H) 7 . 8 5 7 (d , $J = 2 . 7 6$, 1 H) 7 . 2 0 5 (d , $J = 7 . 6 3 8$, 1 H) 7 . 1 3 4 - 7 . 0 8 2 (m , 2 H) 6 , 9 5 5 - 6 . 8 6 (m , 3 H) 6 . 7 4 9 - 6 . 6 3 6 (m , 4 H) 6 . 5 3 9 - 6 , 4 8 (m , 2 H) 6 . 3 4 - 6 . 2 8 (m , 3 H) 6 . 0 9 9 (d , $J = 2 . 7 3$, 1 H)

【0 1 4 6】

50

【化 3 1】



10

【 0 1 4 7 】

(合成例 13 : 化学式 1 3 の化合物 ($\text{Ir} (2 - (4 - \text{phenyl} - \text{phenyl}) - 5 - \text{methylpyrazol}) _2 (\text{oppz})$) の製造)

窒素ガス雰囲気下で、室温で 2 - メトキシエタノールを 30 分間撹拌した後、ここにイリジウムクロライドヒドロクロライドハイドレート (4 mmol) と 1 - ビフェニル - 4 - イル - 3 - メチル - 1 H - ピラゾール (10 mmol) とを加え、12 時間窒素ガス雰囲気下で加熱しながら撹拌した。

20

【 0 1 4 8 】

TLC で反応を確認した後、高真空減圧蒸留で溶媒を除去した後、メチレンクロライドを利用して抽出した。抽出されたメチレンクロライド相を飽和 NaCl 水溶液で洗い、抽出されたメチレンクロライド溶液を MgSO_4 で水を除去した後、減圧蒸留して溶媒を最少量に残した後、ここにヘキサンを添加すると、固体物質が得られた。前記固体物質を濾過し、真空ポンプ下で 3 時間程度乾燥してダイマを得た (収率 : 50 %) 。

【 0 1 4 9 】

窒素ガス雰囲気下で、室温で 2 - エトキシエタノール (100 ml) を 30 分間撹拌した後、ここに前記ダイマ (5 mmol) 及び OHppz (15 mmol) を加え、塩基として 3 N Na_2CO_3 (2.5 ml) を添加した。窒素ガス雰囲気下で前記反応混合物を 12 時間加熱しながら撹拌した後、TLC で反応の進行状態を確認した。反応が完結した後、反応混合物を高真空減圧蒸留して溶媒を除去し、これをメチレンクロライドで抽出した。抽出されたメチレンクロライド相を飽和 NaCl 水溶液で洗浄し、抽出されたメチレンクロライド溶液を MgSO_4 で水を除去した後、減圧蒸留して溶媒を最少量に残し、ここにヘキサンを添加すると、固体物質が得られた。前記固体物質を濾過した後、カラムクロマトグラフィによって再度精製し、真空ポンプ下で 3 時間乾燥して化学式 1 3 の化合物を得た (収率 : 50 %) 。

30

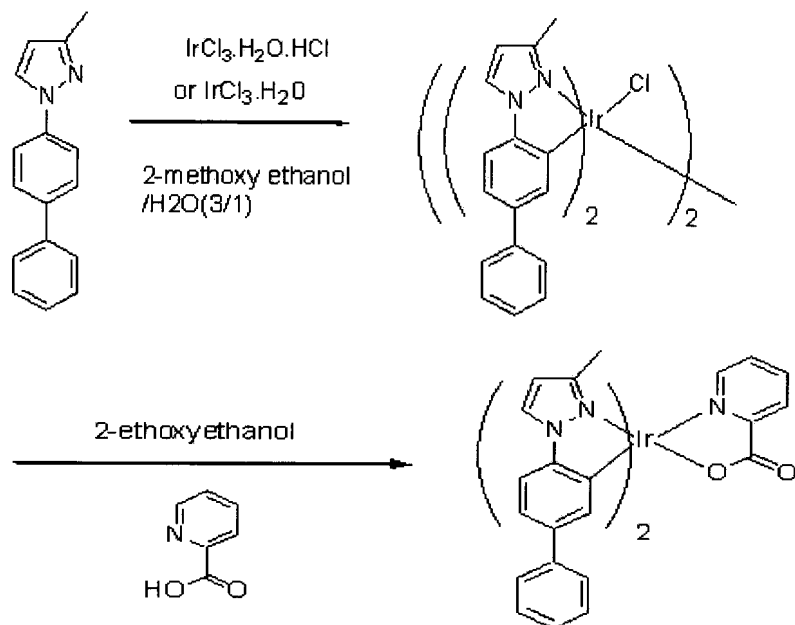
【 0 1 5 0 】

$^1\text{H} - \text{NMR} (\text{CDCl}_3 , 300 \text{ MHz}) : 8.57 (\text{d} , J = 2.79 , 1 \text{H}) 8.37 (\text{d} , J = 2.65 , 2 \text{H}) 7.55 (\text{d} , J = 8.17 , 1 \text{H}) 7.44 \sim 7.09 (\text{m} , 14 \text{H}) 6.87 - 6.80 (\text{m} , 2 \text{H}) 6.72 (\text{d} , J = 1.94 , 1 \text{H}) 6.56 - 6.40 (\text{m} , 5 \text{H}) 6.32 (\text{d} , J = 2.75 , 1 \text{H})$

40

【 0 1 5 1 】

【化 3 2】



10

20

【0 1 5 2】

(合成例 1 4 : 化学式 1 4 の化合物 (Ir (2 - (4 - phenyl - phenyl) - 5 - methylpyrazol)₂ (pic)) の製造)

窒素ガス雰囲気下で、室温で 2 - メトキシエタノールを 30 分間撹拌した後、ここにイリジウムクロライドヒドロクロライドハイドレート (4 mmol) と 1 - ビフェニル - 4 - イル - 3 - メチル - 1H - ピラゾール (10 mmol) とを加え、12 時間窒素ガス雰囲気下で加熱しながら撹拌した。

【0 1 5 3】

TLC で反応を確認した後、高真空減圧蒸留で溶媒を除去した後、メチレンクロライドを利用して抽出した。抽出されたメチレンクロライド相を飽和 NaCl 水溶液で洗い、抽出されたメチレンクロライド溶液を MgSO₄ で水を除去した後、減圧蒸留して溶媒を最少量に残した後、ここにヘキサンを添加すると、固体物質が得られた。前記固体物質を濾過し、真空ポンプ下で 3 時間程度乾燥してダイマを得た (収率 : 50%)。

30

【0 1 5 4】

窒素ガス雰囲気下で、室温で 2 - エトキシエタノール (100 ml) を 30 分間撹拌した後、ここに前記ダイマ (5 mmol) 及びピコリン酸 (15 mmol) を加え、塩基として 3N Na₂CO₃ (2.5 ml) を添加した。窒素ガス雰囲気下で前記反応混合物を 12 時間加熱しながら撹拌した後、TLC で反応の進行状態を確認した。反応が完結した後、反応混合物を高真空減圧蒸留して溶媒を除去し、これをメチレンクロライドで抽出した。抽出されたメチレンクロライド相を飽和 NaCl 水溶液で洗浄し、抽出されたメチレンクロライド溶液を MgSO₄ で水を除去した後、減圧蒸留して溶媒を最少量に残し、ここにヘキサンを添加すると、固体物質が得られた。前記固体物質を濾過した後、カラムクロマトグラフィによって再度精製し、真空ポンプ下で 3 時間乾燥して化学式 1 4 の化合物を得た (収率 : 50%)。

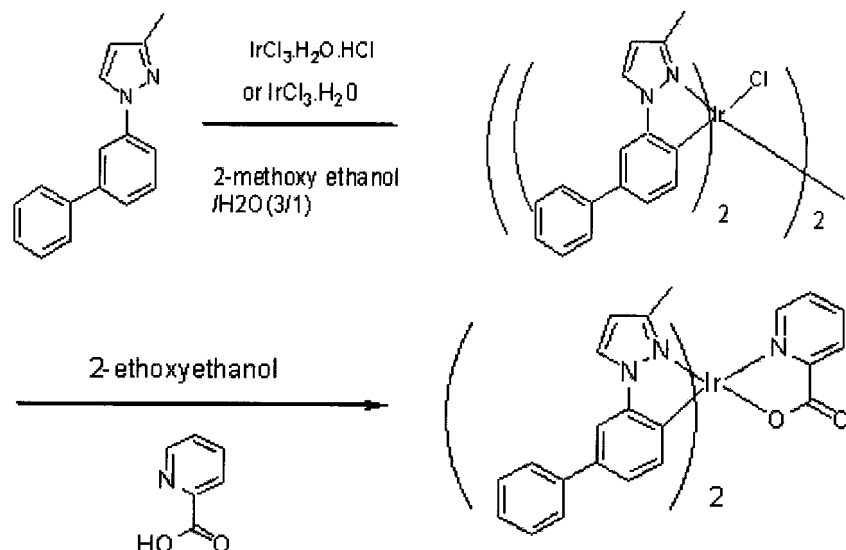
40

【0 1 5 5】

¹H - NMR (CDCl₃, 300 MHz) : 8.37 (s, 1H) 8.00 - 7.96 (m, 4H) 7.39 - 7.19 (m, 17H) 6.44 - 6.40 (m, 2H) 2.51 (s, 3H) 1.65 (s, 3H)

【0 1 5 6】

【化 3 3】



化学式 1 5

10

【0 1 5 7】

(合成例 1 5 : 化学式 1 5 の化合物 ($\text{Ir} (2 - (5 - \text{phenyl} - \text{phenyl}) - 5 - \text{methylpyrazol})_2 (\text{pic})$) の製造)

20

窒素ガス雰囲気下で、室温で 2 - メトキシエタノールを 3 0 分間攪拌した後、ここにイリジウムクロライドヒドロクロライドハイドレート (4 mmol) と 1 - ビフェニル - 3 - イル - 3 - メチル - 1 H - ピラゾール (1 0 mmol) とを加え、1 2 時間間窒素ガス雰囲気下で加熱しながら攪拌した。

【0 1 5 8】

TLC で反応を確認した後、高真空減圧蒸留で溶媒を除去した後、メチレンクロライドを利用して抽出した。抽出されたメチレンクロライド相を飽和 NaCl 水溶液で洗い、抽出されたメチレンクロライド溶液を MgSO_4 で水を除去した後、減圧蒸留して溶媒を最少量に残した後、ここにヘキサンを添加すると、固体物質が得られた。前記固体物質を濾過し、真空ポンプ下で 3 時間程度乾燥してダイマを得た (収率 : 5 0 %) 。

30

【0 1 5 9】

窒素ガス雰囲気下で、室温で 2 - エトキシエタノール (1 0 0 ml) を 3 0 分間攪拌した後、ここに前記ダイマ (5 mmol) 及びピコリン酸 (1 5 mmol) を加え、塩基として 3 N Na_2CO_3 (2 . 5 ml) を添加した。窒素ガス雰囲気下で前記反応混合物を 1 2 時間加熱しながら攪拌した後、TLC で反応の進行状態を確認した。反応が完結した後、反応混合物を高真空減圧蒸留して溶媒を除去し、これをメチレンクロライドで抽出した。抽出されたメチレンクロライド相を飽和 NaCl 水溶液で洗浄し、抽出されたメチレンクロライド溶液を MgSO_4 で水を除去した後、減圧蒸留して溶媒を最少量に残し、ここにヘキサンを添加すると、固体物質が得られた。前記固体物質を濾過した後、カラムクロマトグラフィによって再度精製し、真空ポンプ下で 3 時間乾燥して化学式 1 5 の化合物を得た (収率 : 5 0 %) 。

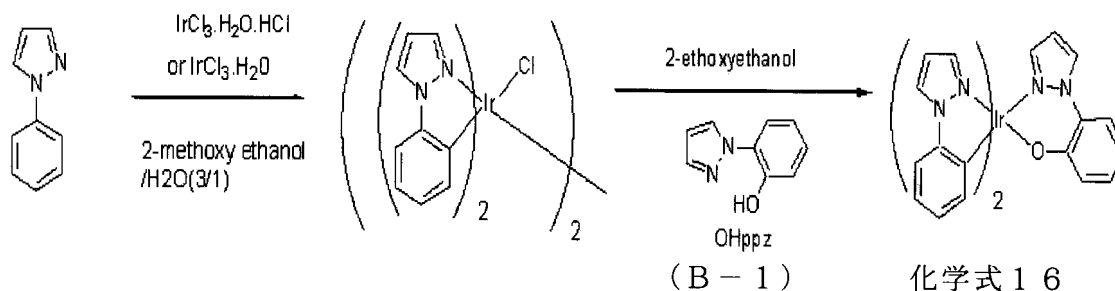
40

【0 1 6 0】

$^1\text{H} - \text{NMR} (\text{CDCl}_3 , 300 \text{ MHz}) : 9 . 0 1 (\text{t} , J = 3 . 5 8 , 2 \text{H}) 8 . 1 1 (\text{s} , 2 \text{H}) 7 . 9 8 (\text{d} , J = 1 . 7 0 , 1 \text{H}) 7 . 9 4 - 7 . 9 0 (\text{m} , 2 \text{H}) 7 . 7 0 - 7 . 6 2 (\text{m} , 6 \text{H}) 7 . 4 4 - 7 . 3 8 (\text{m} , 4 \text{H}) 7 . 3 1 - 7 . 2 9 (\text{m} , 2 \text{H}) 7 . 0 9 - 7 . 0 6 (\text{m} , 2 \text{H}) 7 . 0 1 (\text{d} , J = 7 . 4 1 , 1 \text{H}) 6 . 8 1 (\text{t} , J = 2 . 4 9 , 1 \text{H}) 6 . 7 6 (\text{t} , J = 2 . 5 4 , 1 \text{H}) 6 . 3 5 (\text{d} , J = 7 . 8 0 , 1 \text{H}) 6 . 2 3 (\text{d} , J = 7 . 8 0 , 1 \text{H})$

【0 1 6 1】

【化 3 4】



10

【0 1 6 2】

(合成例 1 6 : 化学式 1 6 の化合物 (f a c I r (p p z)₂ (o p p z)) の製造)
 窒素ガス雰囲気下で、室温で 2 - メトキシエタノールを 3 0 分間攪拌した後、ここにイリジウムクロライドヒドロクロライドハイドレート (4 m m o l) と p p z (1 0 m m o l) とを加え、1 2 時間窒素ガス雰囲気下で加熱しながら攪拌した。

【0 1 6 3】

T L C で反応を確認した後、高真空減圧蒸留で溶媒を除去した後、メチレンクロライドを利用して抽出した。抽出されたメチレンクロライド相を飽和 N a C l 水溶液で洗い、抽出されたメチレンクロライド溶液を M g S O₄ で水を除去した後、減圧蒸留して溶媒を最少量に残した後、ここにヘキサンを添加すると、固体物質が得られた。前記固体物質を濾過し、真空ポンプ下で 3 時間程度乾燥してダイマを得た (収率 : 5 0 %) 。

20

【0 1 6 4】

窒素ガス雰囲気下で、室温で 2 - エトキシエタノール (1 0 0 m l) を 3 0 分間攪拌した後、ここに前記ダイマ (5 m m o l) 及び化合物 (B - 1) (1 5 m m o l) を加え、塩基として 3 N N a₂ C O₃ (2 . 5 m l) を添加した。窒素ガス雰囲気下で前記反応混合物を 1 2 時間加熱しながら攪拌した後、T L C で反応の進行状態を確認した。反応が完結した後、反応混合物を高真空減圧蒸留して溶媒を除去し、これをメチレンクロライドで抽出した。抽出されたメチレンクロライド相を飽和 N a C l 水溶液で洗浄し、抽出されたメチレンクロライド溶液を M g S O₄ で水を除去した後、減圧蒸留して溶媒を最少量に残し、ここにヘキサンを添加すると、固体物質が得られた。前記固体物質を濾過した後、カラムクロマトグラフィによって再度精製し、真空ポンプ下で 3 時間乾燥して化学式 1 6 の化合物を得た (収率 : 5 0 %) 。

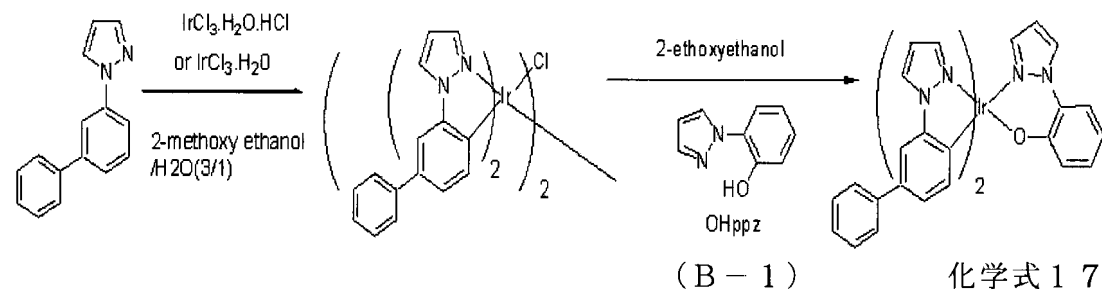
30

【0 1 6 5】

¹ H - N M R (C D C l₃ , 3 0 0 M H z) : 8 . 0 2 (d , J = 2 . 7 6 , 1 H) 7 . 9 6 - 7 . 9 2 (m , 2 H) 7 . 3 2 (d , J = 1 . 8 9 , 1 H) 7 . 1 7 - 7 . 0 2 (m , 7 H) 6 . 8 9 - 6 . 8 2 (m , 2 H) 6 . 7 4 - 6 . 6 6 (m , 2 H) 6 . 6 2 - 6 . 5 4 (m , 1 H) 6 . 5 0 - 6 . 3 6 (m , 4 H) 6 . 2 3 (d , J = 7 . 3 5 , 1 H)

【0 1 6 6】

【化 3 5】



40

【0 1 6 7】

50

(合成例 17: 化学式 17 の化合物 (Ir (2 - (5 - phenyl) - phenyl pyrazol)₂ (oppz)) の製造)

窒素ガス雰囲気下で、室温で 2 - メトキシエタノールを 30 分間攪拌した後、ここにイリジウムクロライドヒドロクロライドハイドレート (4 mmol) と 1 - ビフェニル - 3 - イル - 1 H - ピラゾール (10 mmol) とを加え、12 時間窒素ガス雰囲気下で加熱しながら攪拌した。

【0168】

TLC で反応を確認した後、高真空減圧蒸留で溶媒を除去した後、メチレンクロライドを利用して抽出した。抽出されたメチレンクロライド相を飽和 NaCl 水溶液で洗い、抽出されたメチレンクロライド溶液を MgSO₄ で水を除去した後、減圧蒸留して溶媒を最少量に残した後、ここにヘキサンを添加すると、固体物質が得られた。前記固体物質を濾過し、真空ポンプ下で 3 時間程度乾燥してダイマを得た (収率: 50%)。

10

【0169】

窒素ガス雰囲気下で、室温で 2 - エトキシエタノール (100 ml) を 30 分間攪拌した後、ここに前記ダイマ (5 mmol) 及び化合物 (B - 1) (15 mmol) を加え、塩基として 3 N Na₂CO₃ (2.5 ml) を添加した。窒素ガス雰囲気下で前記反応混合物を 12 時間加熱しながら攪拌した後、TLC で反応の進行状態を確認した。反応が完結した後、反応混合物を高真空減圧蒸留して溶媒を除去し、これをメチレンクロライドで抽出した。抽出されたメチレンクロライド相を飽和 NaCl 水溶液で洗浄し、抽出されたメチレンクロライド溶液を MgSO₄ で水を除去した後、減圧蒸留して溶媒を最少量に残し、ここにヘキサンを添加すると、固体物質が得られた。前記固体物質を濾過した後、カラムクロマトグラフィによって再度精製し、真空ポンプ下で 3 時間乾燥して化学式 17 の化合物を得た (収率: 50%)。化学式 17 の化合物の CHCl₃ 溶液状態での NMR スペクトルを図 6 に示す。

20

【0170】

前記合成例によって製造された化学式 4、5、7 及び 8 で示されるイリジウム化合物の CH₂Cl₂ 溶液状態での PL (Photoluminescence) 特性を調べ、その結果、得られた PL スペクトルを図 2 に示す。

【0171】

図 2 を参照すると、シアノ基で置換したフェニルピラゾールリガンドのイリジウム化合物は 435 ないし 450 nm の非常に濃い青色領域で PL 特性を示すことが分かった。

30

【0172】

常温でない低温 77 K での PL 特性を調査すれば、イリジウム化合物の MLCT (metal to ligand charge transfer) や LC (ligand centered) のような発光ピークの位置がよく分かるので、前記化学式 7 及び 8 のイリジウム化合物の 77 K での PL 特性を調査し、その結果を図 3 及び 4 に示す。

【0173】

図 3 及び 4 を参照すると、シアノ基で置換したイリジウム化合物の主発光ピークは常温と類似した 454, 448 nm の濃い青色領域で発光特性を示すことが分かった。

【0174】

ポリメチルメタクリレート (PMMA) 高分子は発光していない分子であるので、化合物をドーピングした時、化合物の薄膜状態の発光特性が観察できるために、前記化学式 8 のイリジウム化合物 6 質量部を PMMA 高分子 94 質量部にドーピングして作ったフィルムにおける固体 PL 特性を調べ、その結果を図 5 に示す。

40

【0175】

図 5 を参照すると、化合物 6 は薄膜状態でも主発光ピークが 452 nm の青色領域で現れて自己凝集による赤色遷移はそれほど問題にならないことが分かった。

【0176】

前記合成例によって製造された化学式 9、10、11 のイリジウム化合物と Ir (ppz)₃ において、CH₂Cl₂ 溶液状態での PL 特性を調べ、その結果を図 7 に示す。

50

【0177】

図7を参照すると、化合物9、10、11は440nm付近の濃い青色領域で発光し、発光効率はIr(ppz)₃より大きく現れることが分かった。

【0178】

前記化学式11のイリジウム化合物において、CH₂Cl₂溶液状態での常温及び77KでのPL特性を調べ、その結果を図8に示す。

【0179】

図8を参照すると、化学式11は常温(r.t.)及び77Kで何れも435nm付近の濃い青色領域で発光することが分かった。

【0180】

前記合成例によって製造された化学式12、13、16及び17のCH₂Cl₂溶液状態でのPL特性を調べ、その結果を図9に示す。

【0181】

図9を参照すると、化学式12、13、16及び17は430ないし440nm付近の青色発光をし、同じ濃度で撮った発光強度は化学式13が最も大きいことが分かった。

【0182】

前記合成例によって製造された化学式15のイリジウム化合物のCH₂Cl₂溶液状態でのPL特性及び前記化学式17のイリジウム化合物の77K下のPL特性を調べ、その結果を図10及び11に示す。

【0183】

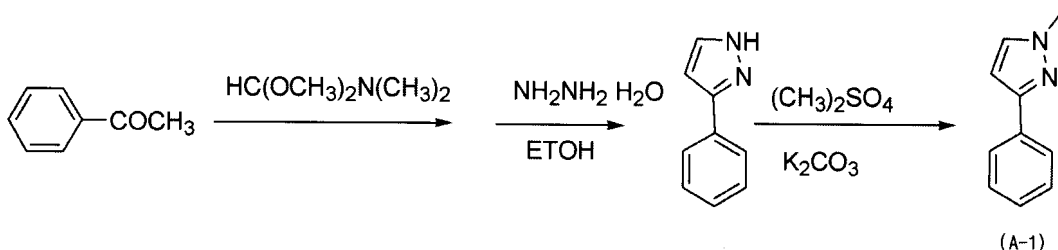
図10及び11を参照すると、化学式15は主発光ピークが432nm青色領域であることが、化学式17は主発光ピークが463nmの青色領域であることが分かった。

【0184】

(合成例18：化合物(A-1)の製造)

【0185】

【化36】



【0186】

アセトフェノン(349.8mmol)とN,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール(1399mmol)とを加えて1時間還流させた後、ここにヒドラジンモノハイドレート(217.6mmol)とエタノール(100ml)とを加え、1時間還流させた。

【0187】

TLCで反応を確認した後、ジメチルスルフェート(213.5mmol)を添加し、アセトン、炭酸カルシウム(234.9mmol)を加え、1時間還流して化合物(A-1)を得た。収率は29.6%である。

【0188】

前記過程によって得た化合物の(A-1)の構造は、図13AのNMRスペクトルを通じて確認した。

【0189】

(合成例19：化合物(B-1)の製造)

【0190】

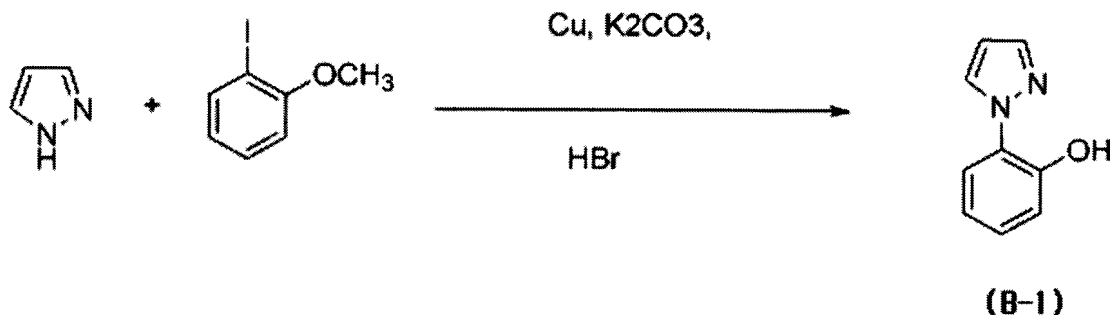
10

20

30

40

【化 3 7】



10

【0191】

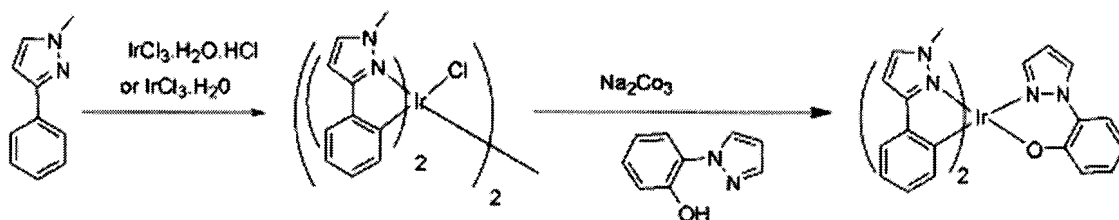
密封チューブに銅 (7.86 mmol) と炭酸カルシウム (210.6 mmol)、ニトロベンゼン (10 ml) を加え、ピラゾール (35.10 mmol)、2-ヨードアニソール (35.10 mmol) を加えた後、栓を閉じて還流しながら約 10 時間加熱しながら攪拌した。ここに、48% HBr (50 ml) を加え、10 時間還流して化合物 (B-1) を得た。収率は 83.5% である。

【0192】

(合成例 20: 化学式 33 で示される化合物の製造)

【0193】

【化 3 8】



20

【0194】

室温でエチルセロソルブ (20 ml) に窒素を注入し、30 分間攪拌した後に化合物 (A-1) (26.1 mmol) とイリジウムクロライドヒドロクロライドハイドレート (13.05 mmol) とを加え、24 時間加熱しながら攪拌した。前記反応が完結したことを TLC で確認した後、反応混合物はメチレンクロライドを利用して抽出した。抽出されたメチレンクロライド溶液を $MgSO_4$ で水を除去した後、これを濾過し、真空ポンプ下で 3 時間程度乾燥してダイマ構造物を得た。収率は 70.7% である。

30

【0195】

室温でエチルセロソルブ (20 ml) にダイマ (3.755 mmol) と化合物 (B-1) (7.51 mmol) とを加え、塩基として Na_2CO_3 (8.26 ml) を添加した。窒素下で 24 時間加熱しながら攪拌した後に TLC で反応を確認した。収率は 20% である。

【0196】

前記過程によって得た化学式 33 の化合物の構造及び質量は、図 14 の NMR スペクトル及び図 15 の質量分析結果によって確認し、熱的特性は図 13 B の DSC (Differential Scanning Calorimetry) 分析データから確認可能である。図 13 B を参照すると、 $T_m = 296$ であることが分かった。

40

【0197】

また、前記化学式 33 の化合物の固体状態での PL スペクトルを図 16 に示す。これを参照すると、460 nm 近くで青色発光することが分かった。

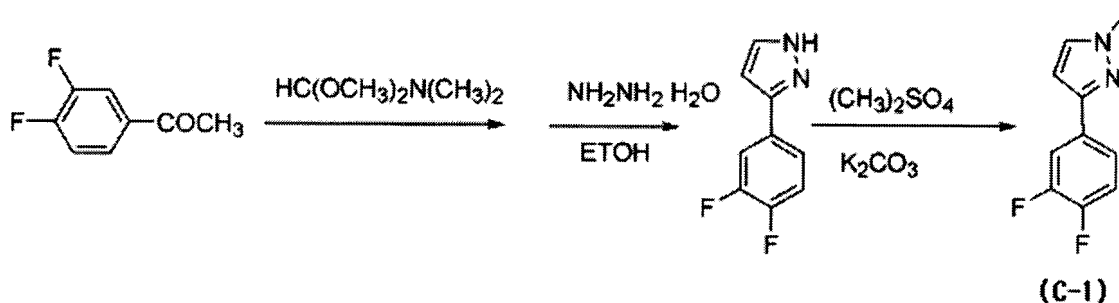
【0198】

(合成例 21: 化合物 (C-1) の製造)

【0199】

50

【化 3 9】



【0200】

10

3,4-ジフルオロアセトフェノン(171.5 mmol)とN,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタル(686 mmol)とを混合して1時間還流した。ここにヒドラジンモノハイドレート(106.7 mmol)を添加し、エタノール溶媒(100 ml)下で1時間還流した。ここで得られた物質にジメチルスルフェート(103 mmol)を添加し、アセトン(100 ml)下で K_2CO_3 (113.3 mmol)を加え、3時間還流させて化合物(C-1)を得た。収率は30%である。

【0201】

前記過程によって得た化合物(C-1)の構造及び質量は図17のNMRスペクトルと図18の質量分析結果によって確認した。

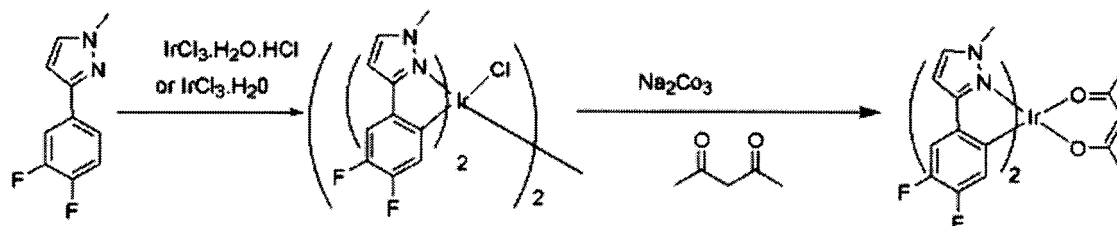
【0202】

20

(合成例22: 化学式34の化合物の製造)

【0203】

【化 4 0】



(C-1)

(34)

30

【0204】

室温でエチルセロソルブ(10 ml)に窒素を注入し、30分間撹拌した後に化学式7(13.7 mmol)とイリジウム(III)クロライド(6.85 mmol)を添加し、24時間加熱しながら撹拌した。TLCで反応が完結したことを確認した後、メチレンクロライドで抽出した後、抽出されたメチレンクロライド溶液を $MgSO_4$ で水を除去した後、これを濾過し、真空ポンプ下で3時間程度乾燥してダイマを得た。収率は95.1%である。

40

【0205】

室温でエチルセロソルブ(10 ml)に窒素を注入し、30分間撹拌した後にダイマ(2.46 mmol)とアセチルアセトン(4.92 mmol)とを加え、塩基として Na_2CO_3 (5.412 ml)を添加した。窒素下で24時間加熱しながら撹拌した後にTLCで反応を確認した。収率は30%である。

【0206】

前記過程によって得た化合物34の質量は図20の質量分析結果によって確認し、吸光波長特性は図19に示し、DSC分析結果は図21に示す。図19及び21を参照すると、吸光は230 nmで $T_m = 324$ であることが分かった。

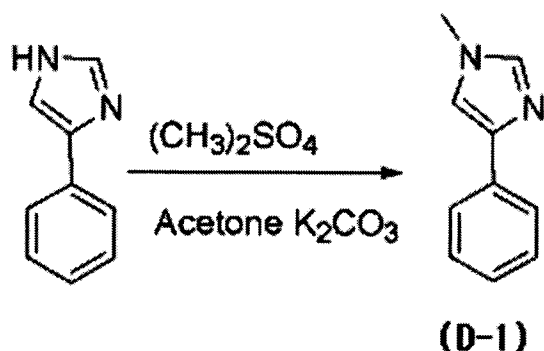
【0207】

50

(合成例 23 : 化合物 (D-1) の製造)

【0208】

【化41】



10

【0209】

密封チューブに1H-4-フェニルイミダゾール(92.04 mmol)とジメチルスルフェート(92.04 mmol)とを添加し、アセトン(100 ml)下で K_2CO_3 (101.2 mmol)を加えた後、栓を閉じて還流しながら約3時間加熱しながら撹拌した。この時、TLCで反応の進行状態を確認した。収率は41.2%である。

【0210】

前記過程によって得た化合物(D-1)の構造は、図22のNMRスペクトル及び図23の質量分析結果によって確認した。

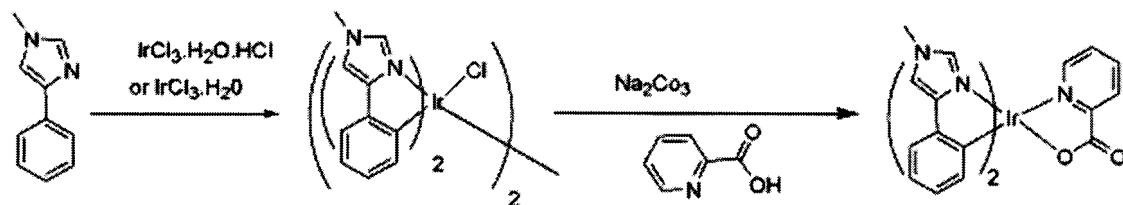
20

【0211】

(合成例 24 : 化学式 37 の化合物の製造)

【0212】

【化42】



30

(D-1)

(37)

【0213】

室温でエチルセロソルブ(10 ml)に窒素を注入し、30分間撹拌した後に化学式9(16.58 mmol)とイリジウム(III)クロライド(8.292 mmol)とを加え、24時間加熱しながら撹拌した。TLCで反応の進行状態を確認した後、メチレンクロライドで抽出した。抽出されたメチレンクロライド溶液を $MgSO_4$ で水を除去した後、これを濾過し、真空ポンプ下で3時間程度乾燥してダイマを得た。収率は44.5%である。

40

【0214】

室温で1,2-ジクロロエタン(10 ml)に窒素を注入し、30分間撹拌した後にダイマ(1.487 mmol)と2-ピリジンカルボン酸(2.974 mmol)を加え、塩基として Na_2CO_3 (5.412 ml)を添加した。窒素下で24時間加熱しながら撹拌した後にTLCで反応を確認した。収率は53.5%である。

【0215】

前記過程によって得られた化合物のDSC分析結果を図24に示す。図24を参照すると、 $T_m = 361$ であることが分かった。

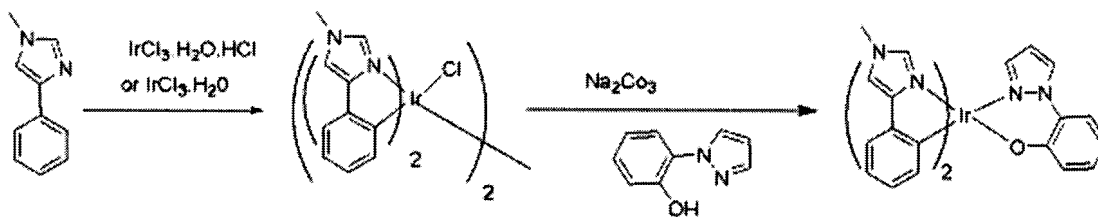
【0216】

50

(合成例 25 : 化学式 36 の化合物の製造)

【0217】

【化 4 3】



10

(D-1)

(B-1)

(36)

【0218】

室温でエチルセロソルブ (10 ml) に窒素を注入し、30 分間撹拌した後に化学式 9 (24.88 mmol) とイリジウム (III) クロライド (12.44 mmol) とを加え、24 時間加熱して撹拌した。TLC で反応を確認した後、反応混合物はメチレンクロライドを利用して抽出した。抽出されたメチレンクロライド溶液を $MgSO_4$ で水を除去した後、これを濾過し、真空ポンプ下で 3 時間程度乾燥してダイマを得た。収率は 44.5 % である。

【0219】

20

室温でエチルセロソルブ (10 ml) に窒素を注入し、30 分間撹拌した後でダイマ (2.504 mmol) と化合物 (B-1) (5.007 mmol) とを加え、塩基として Na_2CO_3 (5.508 mmol) を添加した。窒素下で 24 時間加熱しながら撹拌した後に TLC で反応を確認した。収率は 30 % である。

【0220】

前記過程によって得た化合物 36 の質量は図 26 の質量分析結果によって確認し、DSC 分析結果を図 27 に示す。図 27 を参照すると、Tm が 306 ° であることが分かった。

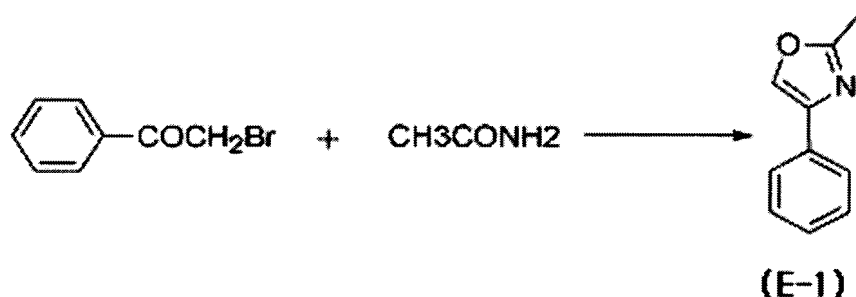
【0221】

(合成例 26 : 化合物 (E-1) の製造)

30

【0222】

【化 4 4】



(E-1)

40

【0223】

2-プロモアセトフェノン (109.1 mmol) とアセトアミド (218.2 mmol) とを添加して 2 時間還流した。収率は 16.5 % である。

【0224】

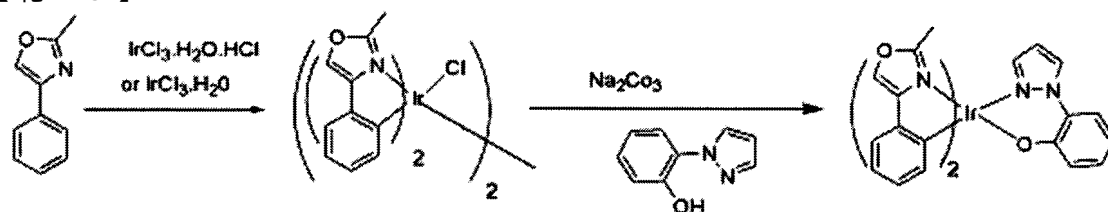
前記過程によって得た化合物 (E-1) の構造は、図 28 の NMR スペクトルによって確認した。

【0225】

(合成例 27 : 化学式 35 の化合物の製造)

【0226】

【化 4 5】



(E-1)

(B-1)

(35)

10

【0227】

室温でエチルセロソルブ(30ml)に窒素を注入し、30分間撹拌した後に化学式E-1の化合物(18mmol)とイリジウム(III)クロライド(9mmol)とを加え、24時間加熱して撹拌した。TLCで反応が完結されたことを確認し、反応混合物はメチレンクロライドを利用して抽出した。抽出されたメチレンクロライド相をMgSO₄で水を除去した後、これを濾過し、真空ポンプ下で3時間程度乾燥してダイマを得た。収率は31.1%である。

【0228】

室温でエチルセロソルブ(40ml)に窒素を注入し、30分間撹拌した後、前記過程によって得たダイマ(1.345mmol)と化合物(B-1)(2.69mmol)とを加え、塩基としてNa₂CO₃(2.6mmol)を添加した。窒素下で24時間加熱しながら撹拌した後に、TLCで反応が完結したことを確認した。収率は56.7%である。

20

【0229】

前記過程によって得た化合物35の構造は、図29のNMRスペクトル及び図30の質量分析結果から確認し、前記化合物のDSC分析結果を図31に示す。図31からT_mが271であることが分かった。

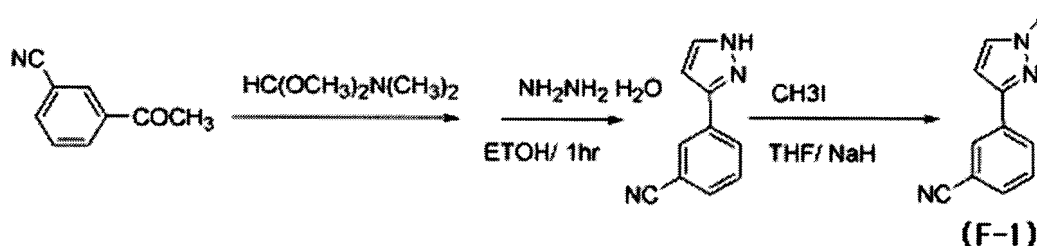
【0230】

(合成例28：化合物(F-1)の製造)

【0231】

【化 4 6】

30



【0232】

3-シアノアセトフェノン(68.49mmol)にN,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセetal(274mmol)を混合して1時間還流した。ここに、ヒドラジンモノハイドレート(48.42mmol)を加え、エタノール溶媒(100ml)下で1時間還流した。前記混合物にヨード化メチル(55.92mmol)及びTHF(50ml)溶媒下でNaH(61.51mmol)を添加した後、3時間還流させて化合物(F-1)を得た。収率は48.8%である。

40

【0233】

前記過程によって得た化合物(F-1)の構造は、図32のNMRスペクトル及び図33の質量分析結果によって確認した。

【0234】

50

(合成例 29 : 化学式 47 の化合物の製造)

合成例 20 で化合物 (A - 1) の代りに 1 - フェニルピラゾールを、化合物 (B - 1) の代りに 3 i q を使用して化学式 47 の化合物を得た。

【0235】

(合成例 30 : 化学式 48 の化合物の製造)

合成例 20 で化合物 (A - 1) の代りに 3 - メチル - 1 - フェニル - 1 H - ピラゾールを、化合物 (B - 1) の代りに 3 i q を使用して化学式 48 の化合物を得た。

【0236】

(合成例 31 : 化学式 49 の化合物の製造)

合成例 20 で化合物 (A - 1) の代りに 4 - メチル - 1 - フェニル - 1 H - ピラゾール (製造方法は本出願人による大韓民国特許出願 03 - 54778 号公報参照) を、化合物 (B - 1) の代りに 3 i q を使用して化学式 49 の化合物を得た。 10

【0237】

(合成例 32 : 化学式 50 の化合物の製造)

合成例 20 で化合物 (A - 1) の代りに 3, 5 - ジメチル - 1 - フェニル - 1 H - ピラゾール (製造方法は本出願人による大韓民国特許出願 03 - 54778 号公報参照) を、化合物 (B - 1) の代りに 3 i q を使用して化学式 50 の化合物を得た。

【0238】

(合成例 33 : 化学式 51 の化合物の製造)

合成例 20 で化合物 (A - 1) の代りに 1 - p - トリル - 1 H - ピラゾール (製造方法は本出願人による大韓民国特許出願 03 - 54778 号参照) を、化合物 (B - 1) の代りに 3 i q を使用して化学式 51 の化合物を得た。 20

【0239】

(合成例 34 : 化学式 52 の化合物の製造)

合成例 20 で化合物 (A - 1) の代りに 1 - m - トリル - 1 H - ピラゾール (製造方法は本出願人による大韓民国特許出願 03 - 54778 号参照) を、そして化合物 (B - 1) の代りに 3 i q を使用して化学式 52 の化合物を得た。

【0240】

(合成例 35 : 化学式 53 の化合物の製造)

合成例 20 で化合物 (A - 1) の代りに 1 - o - トリル - 1 H - ピラゾール (製造方法は本出願人による大韓民国特許出願 03 - 54778 号参照) を、そして化合物 (B - 1) の代りに 3 i q を使って化学式 53 の化合物を得た。 30

【0241】

(合成例 36 : 化学式 54 の化合物の製造)

合成例 20 で化合物 (A - 1) の代りに 4 - メチル - 1 - m - トリル - 1 H - ピラゾール (製造方法は本出願人による大韓民国特許出願 03 - 54778 号参照) を、そして化合物 (B - 1) の代りに 3 i q を使用して化学式 54 の化合物を得た。

【0242】

(合成例 37 : 化学式 55 の化合物の製造)

合成例 20 で化合物 (A - 1) の代りに 1 - フェニルピラゾール (製造方法は本出願人による大韓民国特許出願 03 - 54778 号参照) を、そして化合物 (B - 1) の代りに 1 i q を使用して化学式 55 の化合物を得た。 40

【0243】

(合成例 38 : 化学式 56 の化合物の製造)

合成例 20 で化合物 (A - 1) の代りに 3 - メチル - 1 - フェニル - 1 H - ピラゾール (製造方法は本出願人による大韓民国特許出願 03 - 54778 号参照) を、そして化合物 (B - 1) の代りに 1 i q を使って化学式 56 の化合物を得た。

【0244】

(合成例 39 : 化学式 57 の化合物の製造)

合成例 20 で化合物 (A - 1) の代りに 4 - メチル - 1 - m - トリル - 1 H - ピラゾー 50

ル（製造方法は本出願人による大韓民国特許出願 03 - 54778 号参照）を、そして化合物（B - 1）の代りに 1 i q を使用して化学式 57 の化合物を得た。

【0245】

（合成例 40：化学式 58 の化合物の製造）

合成例 20 で化合物（A - 1）の代りに 3, 5 - ジメチル - フェニルピラゾール（製造方法は本出願人による大韓民国特許出願 03 - 54778 号参照）を、そして化合物（B - 1）の代りに 1 i q を使用して化学式 58 の化合物を得た。

【0246】

（合成例 41：化学式 59 の化合物の製造）

合成例 20 で化合物（A - 1）の代りに 1 - o - トリル - 1 H - ピラゾール（製造方法は本出願人による大韓民国特許出願 03 - 54778 号参照）を、そして化合物（B - 1）の代りに 1 i q を使用して化学式 59 の化合物を得た。 10

【0247】

（合成例 42：化学式 60 の化合物の製造）

合成例 20 で化合物（A - 1）の代りに 1 - m - トリル - 1 H - ピラゾール（製造方法は本出願人による大韓民国特許出願 03 - 54778 号参照）を、そして化合物（B - 1）の代りに 1 i q を使用して化学式 60 の化合物を得た。

【0248】

（合成例 43：化学式 61 の化合物の製造）

合成例 20 で化合物（A - 1）の代りに 1 - p - トリル - 1 H - ピラゾール（製造方法は本出願人による大韓民国特許出願 03 - 54778 号参照）を、そして化合物（B - 1）の代りに 1 i q を使用して化学式 61 の化合物を得た。 20

【0249】

（合成例 44：化学式 62 の化合物の製造）

合成例 20 で化合物（A - 1）の代りに 4 - メチル - 1 - m - トリル - 1 H - ピラゾール（製造方法は本出願人による大韓民国特許出願 03 - 54778 号参照）、そして化合物（B - 1）の代りに 1 i q を使用して化学式 62 の化合物を得た。

【0250】

前記過程によって得た化合物の PL スペクトルを調べ、その結果を下記表 1 に示す。

【0251】

30

【表 1】

化合物	PL (nm)
化学式 36	420
化学式 47	532
化学式 48	544
化学式 49	537
化学式 50	555
化学式 51	542
化学式 52	553
化学式 53	540
化学式 54	558
化学式 55	574
化学式 56	587
化学式 57	575
化学式 58	599
化学式 59	582
化学式 60	594
化学式 61	577
化学式 62	603

40

【0252】

[実施例 1]

50

アノードとしてはコーニング社の $10\ \Omega/\text{cm}^2$ ITO基板を使用し、前記基板上部にIDE 406を真空蒸着してホール注入層を600に形成した。次いで、前記ホール注入層の上部に前記TPD化合物を300に真空蒸着してホール輸送層を形成した。前記ホール輸送層の上部に化学式4の化合物CBPをスパインコーティングして200に発光層を形成した。

【0253】

その後、前記発光層の上部にBCPを真空蒸着して50のホール抑制層を形成した。その後、前記発光層の上部にAlq3を真空蒸着して200の電子輸送層を形成した。この電子輸送層の上部にLiF 10とAl 3000とを順に真空蒸着してLiF/Al電極を形成することによって、EL素子を完成した。

10

【0254】

製造されたEL素子において、輝度、色座標及び効率特性を測定した。

【0255】

測定結果、高効率と低電圧とで駆動されることが分かり、色座標も青色発光物質として適した特性を有していることが確認できた。

【0256】

[実施例2]

アノードとしてはコーニング社の $10\ \Omega/\text{cm}^2$ ITO基板を使用し、前記基板の上部にIDE 406を真空蒸着してホール注入層を600に形成した。次いで、前記ホール注入層の上部に前記TPD化合物を300に真空蒸着してホール輸送層を形成した。前記ホール輸送層の上部に化学式33の化合物を真空蒸着して200の発光層を形成した。

20

【0257】

その後、前記発光層の上部にBCPを真空蒸着して50のホール抑制層を形成した。その後、前記発光層の上部にAlq3を真空蒸着して200の電子輸送層を形成した。この電子輸送層の上部にLiF 10とAl 3000とを順に真空蒸着してLiF/Al電極を形成することによって、EL素子を完成した。

【0258】

製造されたEL素子において、輝度、色座標及び効率特性を測定した。

【0259】

測定結果、高効率と低電圧とで駆動されることが分かり、EL材料として優れた特性を有していることが確認できた。

30

【0260】

本発明の幾つかの実施例のみが示されて説明されたが、発明の原理及び精神、そして特許請求の範囲及びそれらの等価物により規定される範囲を外れずにもこれら実施例に対して変形が行なわれることが当業者により理解されねばならない。

【産業上の利用可能性】

【0261】

本発明による化学式1のイリジウム化合物は及びそれを採用したEL素子、例えば画像表示装置に効果的に適用可能である。

40

【図面の簡単な説明】

【0262】

【図1】本発明による代表的なEL素子の構造を示す断面図である。

【図2】本発明の化学式4、5、7、8で示されるイリジウム化合物の CH_2Cl_2 溶液状態での光発光(PL: photoluminescence)スペクトルを示す図面である。

【図3】本発明の化学式7の化合物において、77KでのPLスペクトルを示す図面である。

【図4】本発明の化学式8の化合物において、77KでのPLスペクトルを示す図面である。

50

【図 5】本発明の化学式 8 の化合物 6 質量部を P M M A 高分子 9 4 質量部にドーピングして作ったフィルムの固体 P L 特性を示す図面である。

【図 6】本発明の化学式 1 7 で示されるイリジウム化合物の CHCl_3 溶液状態での N M R スペクトルを示す図面である。

【図 7】 $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ と本発明の化学式 9、1 0 及び 1 1 で示されるイリジウム化合物の CH_2Cl_2 溶液状態において、P L スペクトルを示す図面である。

【図 8】本発明の化学式 1 1 で示されるイリジウム化合物の CH_2Cl_2 溶液状態において、常温 (r . t .) 及び 7 7 K 下の P L スペクトルを示す図面である。

【図 9】本発明の化学式 1 2、1 3、1 6 及び 1 7 で示されるイリジウム化合物の CH_2Cl_2 溶液状態において、P L スペクトルを示す図面である。

10

【図 1 0】本発明の化学式 1 5 で示されるイリジウム化合物の CH_2Cl_2 溶液状態において、P L スペクトルを示す図面である。

【図 1 1】本発明の化学式 1 7 で示されるイリジウム化合物の 7 7 K で得た P L スペクトルを示す図面である。

【図 1 2】本発明の化学式 9 で示されるイリジウム化合物の結晶構造を示す図面である。

【図 1 3 A】A は、図 2 は本発明の化学式 (A - 1) で示される化合物の CHCl_3 溶液中で N M R スペクトルを示す図面である。

【図 1 3 B】B は、本発明の化学式 3 3 で示される E L 化合物の D S C を示す図面である。

【図 1 4】本発明の化学式 3 3 で示される E L 化合物の CHCl_3 溶液中で N M R スペクトルを示す図面である。

20

【図 1 5】本発明の化学式 3 3 で示される E L 化合物の質量分析を示す図面である。

【図 1 6】本発明の化学式 3 3 で示される E L 化合物の固体状態での P L スペクトルを示す図面である。

【図 1 7】本発明の化学式 (C - 1) で示される化合物の CHCl_3 溶液中で N M R スペクトルを示す図面である。

【図 1 8】本発明の化学式 (C - 1) で示される化合物の質量分析を示す図面である。

【図 1 9】本発明の化学式 3 4 で示される E L 化合物の吸光波長スペクトルを示す図面である。

【図 2 0】本発明の化学式 3 4 で示される E L 化合物の質量分析を示す図面である。

30

【図 2 1】本発明の化学式 3 4 で示される E L 化合物の D S C を示す図面である。

【図 2 2】本発明の化学式 (D - 1) で示される化合物の CHCl_3 溶液中で N M R スペクトルを示す図面である。

【図 2 3】本発明の化学式 (D - 1) で示される化合物の質量分析を示す図面である。

【図 2 4】本発明の化学式 3 7 で示される E L 化合物の D S C を示す図面である。

【図 2 5】本発明の化学式 3 7 で示される E L 化合物の質量分析を示す図面である。

【図 2 6】本発明の化学式 3 6 で示される E L 化合物の質量分析を示す図面である。

【図 2 7】本発明の化学式 3 6 で示される E L 化合物の D S C を示す図面である。

【図 2 8】本発明の化学式 (E - 1) で示される化合物の CHCl_3 溶液中で N M R スペクトルを示す図面である。

40

【図 2 9】本発明の化学式 3 5 で示される E L 化合物の CHCl_3 溶液中で N M R スペクトルを示す図面である。

【図 3 0】本発明の化学式 3 5 で示される E L 化合物の質量分析を示す図面である。

【図 3 1】本発明の化学式 3 5 で示される E L 化合物の D S C を示す図面である。

【図 3 2】本発明の化学式 (F - 1) で示される化合物の CHCl_3 溶液中で N M R スペクトルを示す図面である。

【図 3 3】本発明の化学式 (F - 1) で示される化合物の質量分析を示す図面である。

【符号の説明】

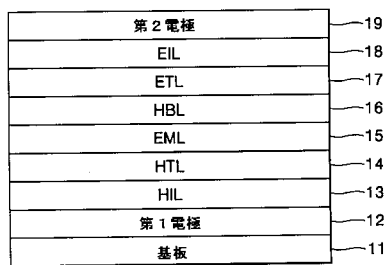
【 0 2 6 3 】

1 1 基板

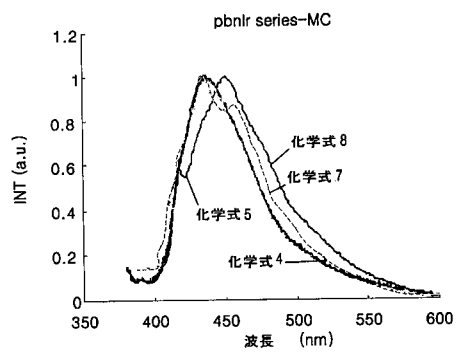
50

- 1 2 第 1 電極
 1 3 H I L
 1 4 H T L
 1 5 E M L
 1 6 H B L
 1 7 E T L
 1 8 E I L
 1 9 第 2 電極。

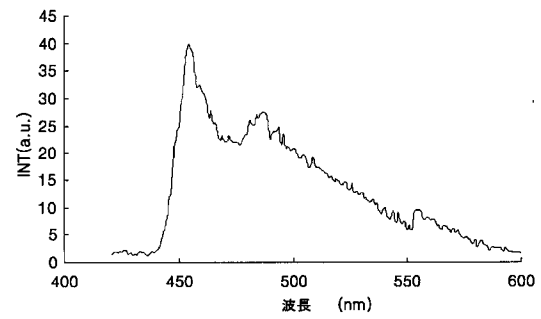
【 図 1 】



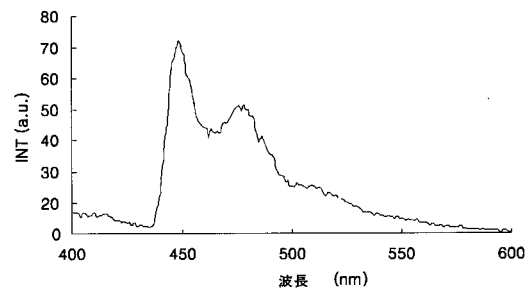
【 図 2 】



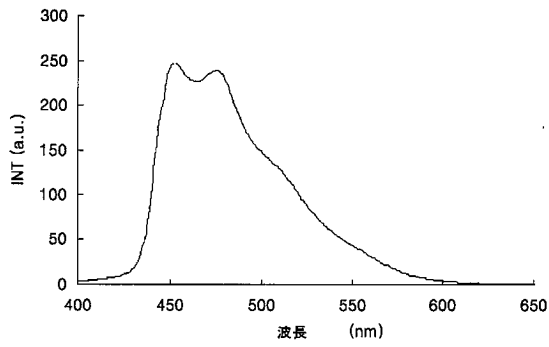
【 図 3 】



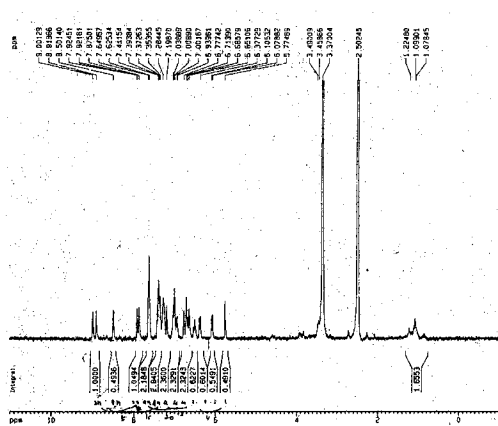
【 図 4 】



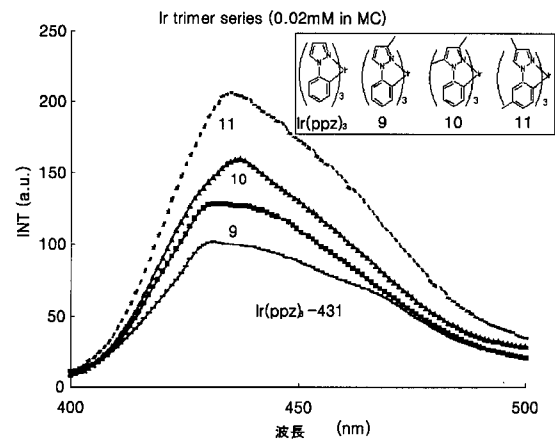
【 図 5 】



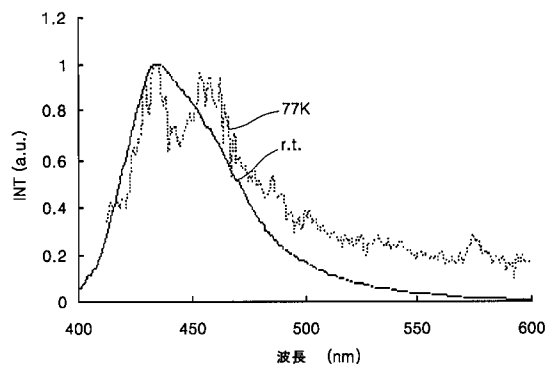
【 図 6 】



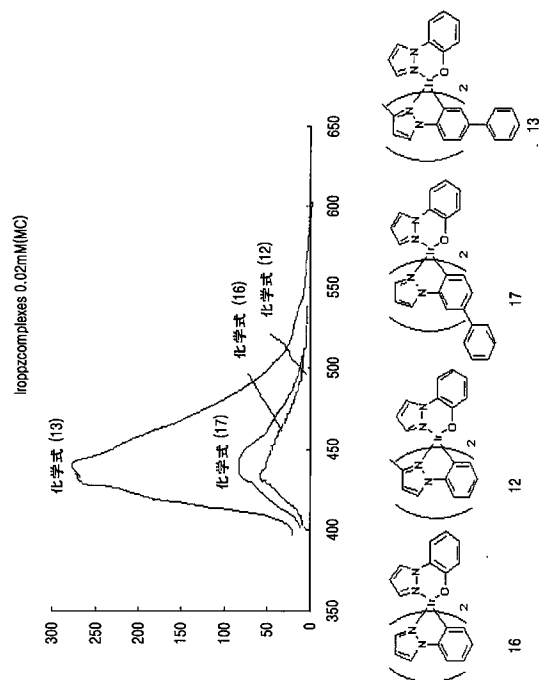
【 図 7 】



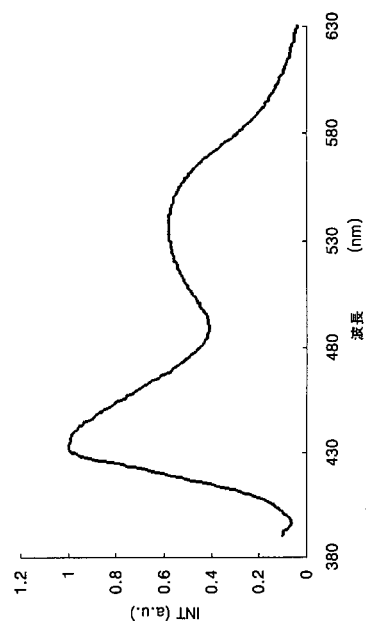
【 図 8 】



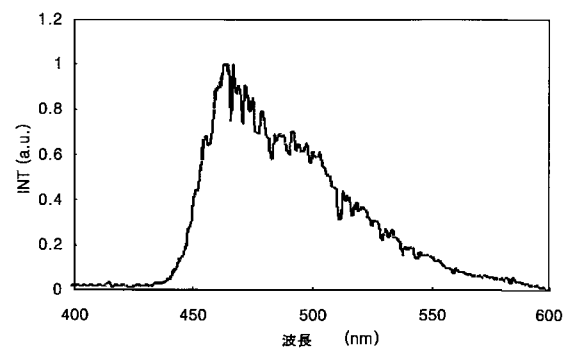
【 図 9 】



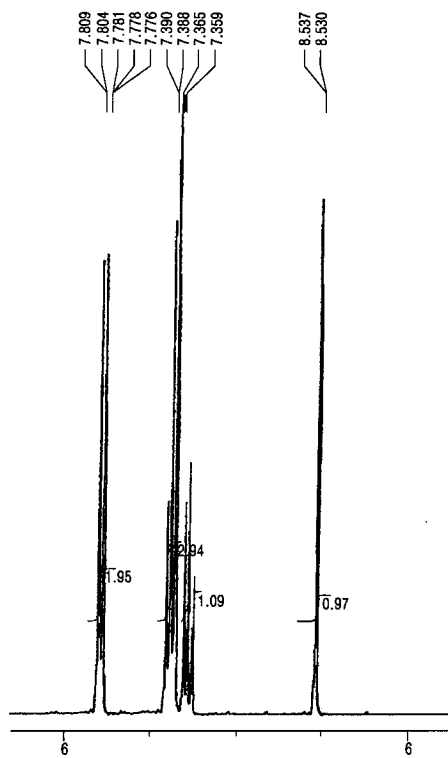
【図 10】



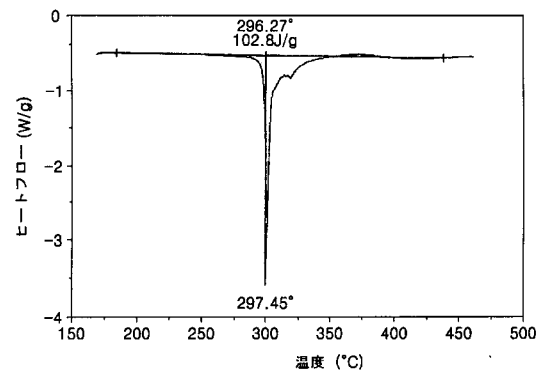
【図 11】



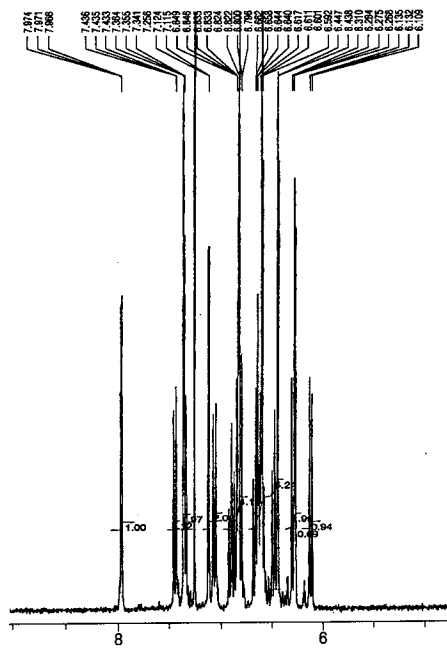
【図 13 A】



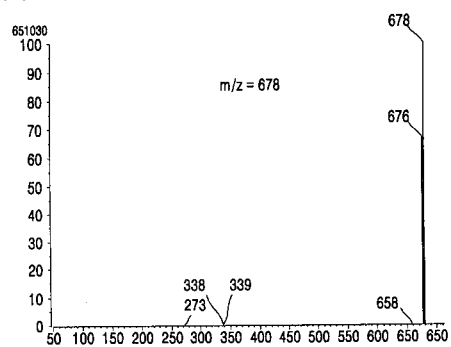
【図 13 B】



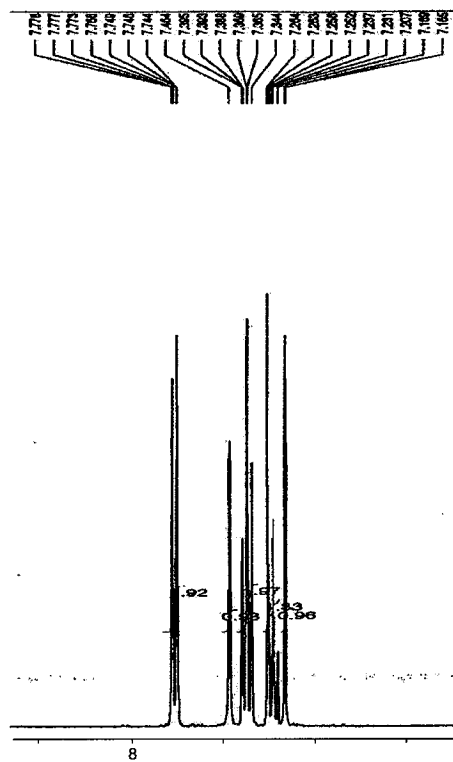
【図 14】



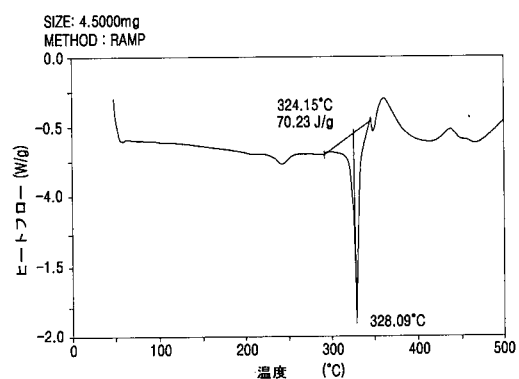
【図 20】



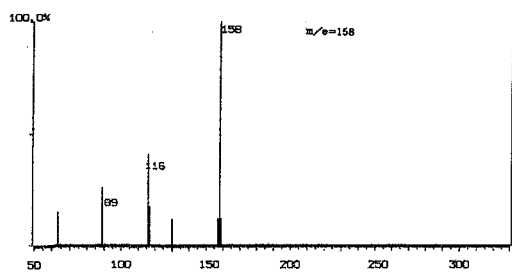
【図 22】



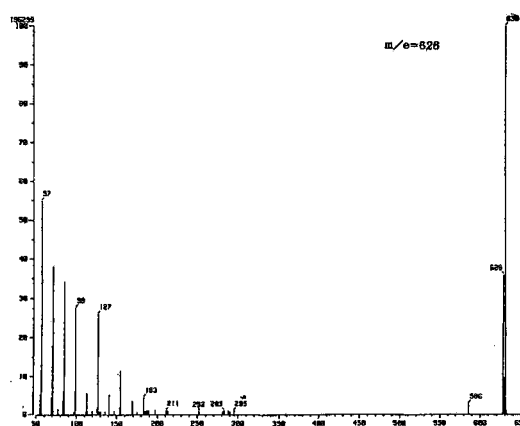
【図 21】



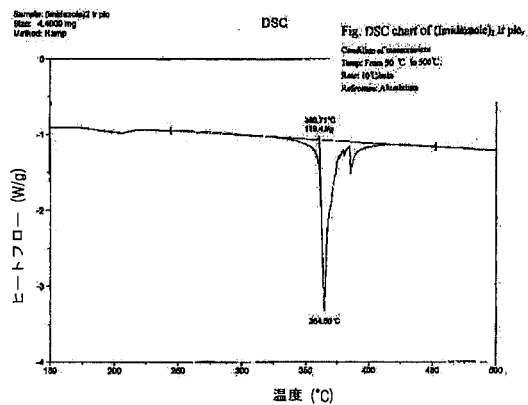
【図 23】



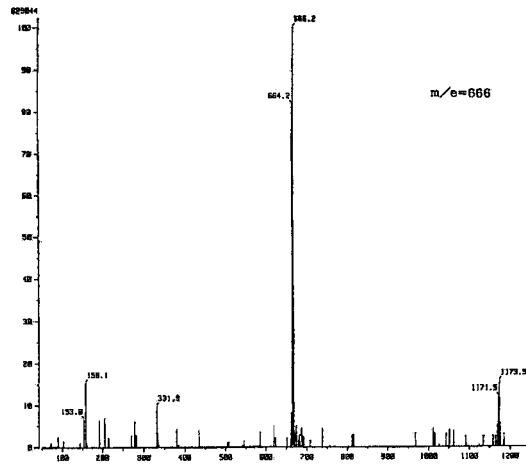
【図 25】



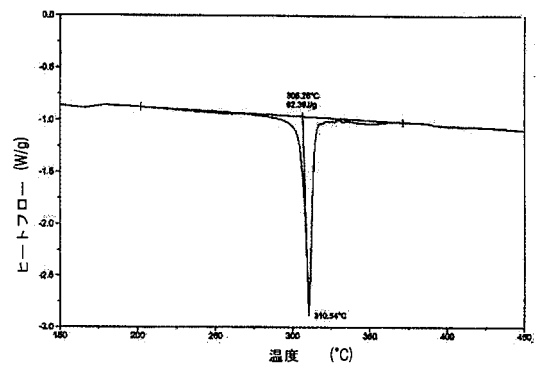
【図 24】



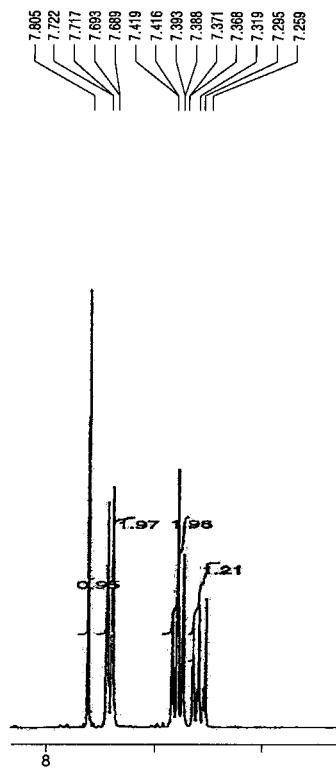
【図 26】



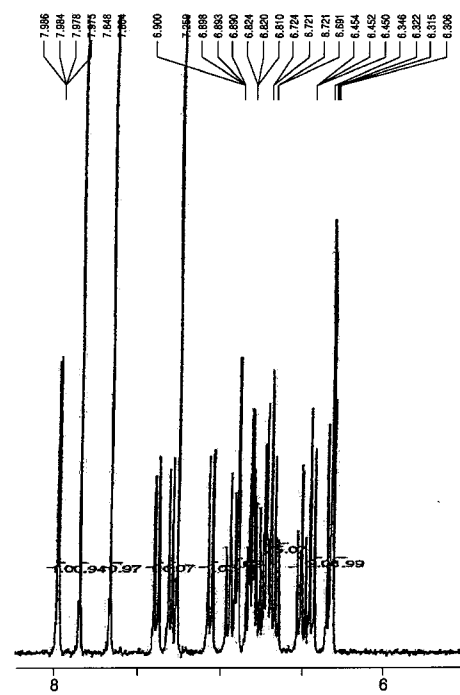
【図 27】



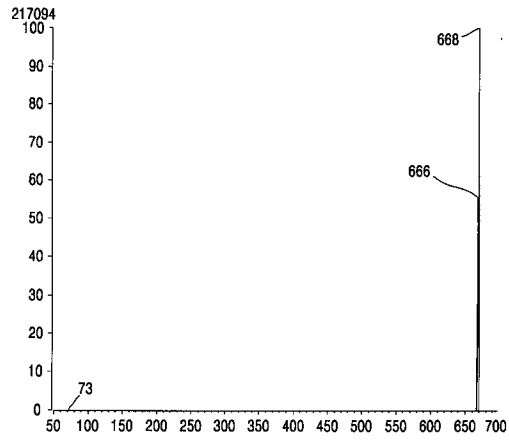
【図 28】



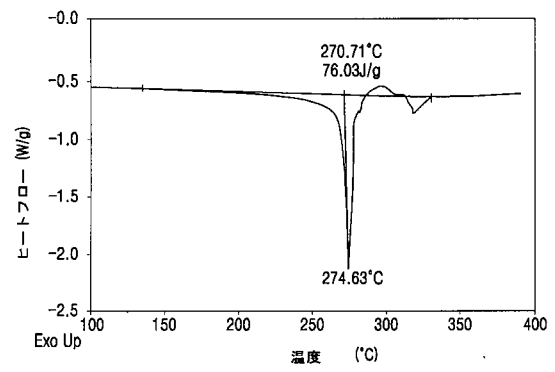
【図 29】



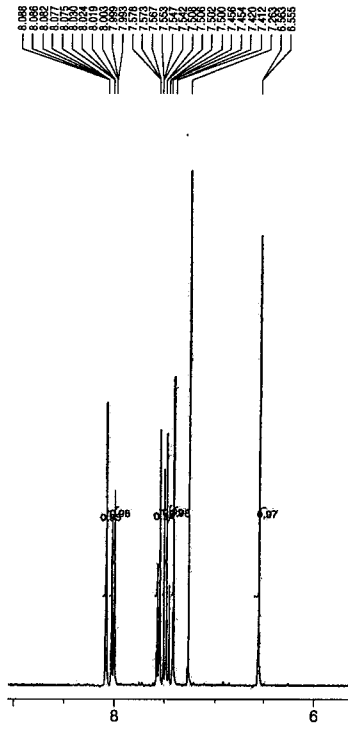
【図 30】



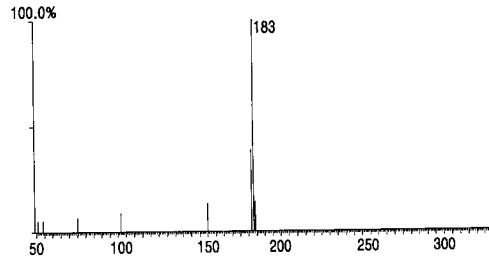
【図 31】



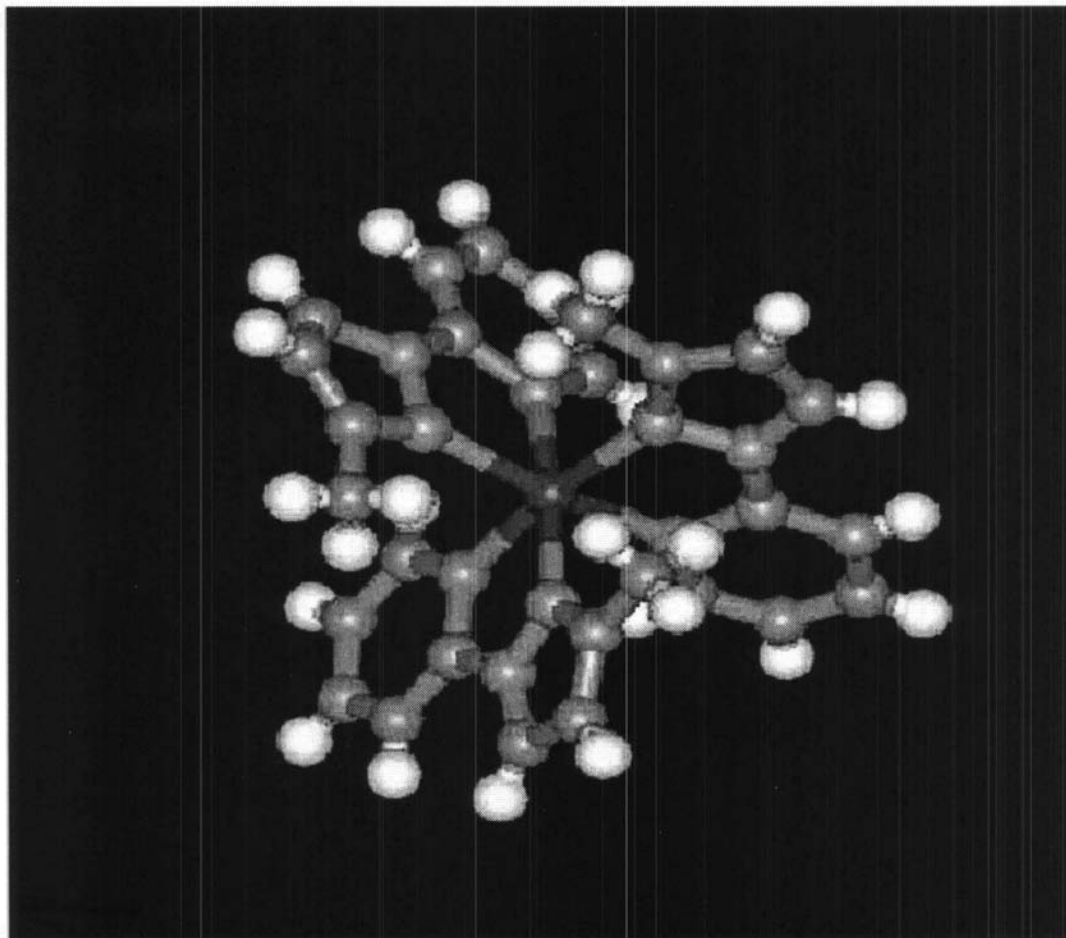
【図 32】



【図 33】



【 図 1 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 0 5 B 33/14	H 0 5 B 33/14	B
// C 0 7 C 49/92	C 0 7 C 49/92	

(72)発明者 朴 秀 珍

大韓民国ソウル特別市東大門區踏十里 1 洞 1 1 1 番地 大宇アパート 1 0 3 棟 5 0 2 號

(72)発明者 李 寛 熙

大韓民国ソウル特別市冠岳區奉天洞 1 6 3 0 - 5 番地

(72)発明者 鄭 東 紘

大韓民国京畿道水原市八達區牛滿洞 3 0 0 番地 住公アパート 4 0 1 棟 9 0 6 號

(72)発明者 申 大 ▲よう▼

大韓民国京畿道水原市八達區牛滿 1 洞 5 2 8 - 2 番地 1 0 2 號

(72)発明者 權 泰 赫

大韓民国ソウル特別市冠岳區新林洞山 5 6 - 1 番地 ソウル大學校 化学科

(72)発明者 洪 鐘 仁

大韓民国ソウル特別市冠岳區新林洞山 5 6 - 1 番地 ソウル大學校 化学科

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB05 AB11 DB03 FA01

4C034 AN01

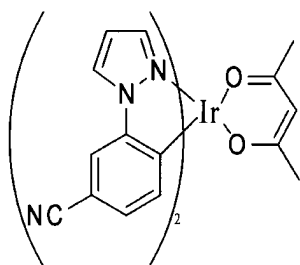
4C055 AA01 BA02 BA57 CA01 DA01

4H006 AA03 AB82

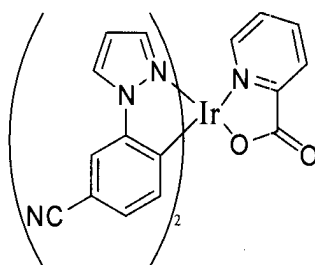
4H050 AA01 AA03 AB91 WB11 WB13 WB14 WB21

【要約の続き】

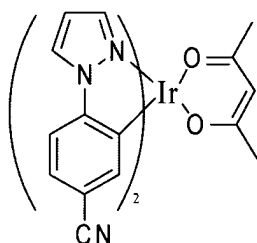
化学式 4



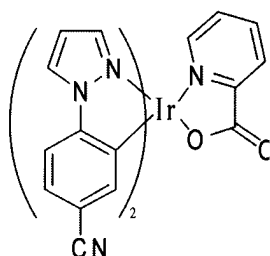
化学式 5



化学式 7



化学式 8



該燐光金属化合物を有機電界発光素子の発光層に用いることにより、色純度が改善された、低消費電力の青色発光素子が製造される。

【選択図】なし

专利名称(译)	铱化合物和使用它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2005053912A	公开(公告)日	2005-03-03
申请号	JP2004227707	申请日	2004-08-04
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星エスディアイ株式会社		
[标]发明人	朴秀珍 李寛熙 鄭東絃 申大よう 權泰赫 洪鐘仁		
发明人	朴 秀 珍 李 寛 熙 鄭 東 絃 申 大 ▲よう▼ 權 泰 赫 洪 鐘 仁		
IPC分类号	H01L51/50 C07C49/92 C07D213/79 C07D217/26 C07D231/12 C07D233/54 C07F15/00 C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/1044 C09K2211/185 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	C07F15/00.E C07D213/79 C07D217/26 C07D231/12.E C09K11/06.660 H05B33/14.B C07C49/92		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB05 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 4C034/AN01 4C055/AA01 4C055/BA02 4C055/BA57 4C055/CA01 4C055/DA01 4H006/AA03 4H006/AB82 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB91 4H050/WB11 4H050/WB13 4H050/WB14 4H050/WB21 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC07 3K107/CC14 3K107/DD64 3K107/DD67		
代理人(译)	宇谷 胜幸 藤井敏文		
优先权	1020030054778 2003-08-07 KR 1020040010414 2004-02-17 KR		
其他公开文献	JP4198654B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种能够发射比现有的蓝色材料更深的蓝光的发蓝色光的磷光化合物以及使用该化合物的EL元件。 包含新配体结构的铱化合物，例如化学式4、5、7和8表示的磷光金属化合物。 通过在有机电场发射装置的发光层中使用磷光金属化合物，可以制造具有改善的色纯度和低功耗的蓝色发光装置。 [选择图]无

