

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5647737号
(P5647737)

(45) 発行日 平成27年1月7日 (2015. 1. 7)

(24) 登録日 平成26年11月14日 (2014. 11. 14)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 B

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 6 O

C O 7 F 15/00 (2006. 01)

C O 7 F 15/00 C S P E

C O 7 D 235/04 (2006. 01)

C O 7 D 235/04

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 3 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2013-540207 (P2013-540207)
 (86) (22) 出願日 平成22年11月25日 (2010. 11. 25)
 (65) 公表番号 特表2014-504443 (P2014-504443A)
 (43) 公表日 平成26年2月20日 (2014. 2. 20)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2010/079147
 (87) 国際公開番号 W02012/068736
 (87) 国際公開日 平成24年5月31日 (2012. 5. 31)
 審査請求日 平成25年6月26日 (2013. 6. 26)

(73) 特許権者 512331256

オーシャンズ キング ライティング サ
 イエンス アンド テクノロジー シーオ
 ー, エルティーディー
 中華人民共和国 518054 グアンド
 ン, シェンチェン, ナンシャン ディスト
 リクト, ナンハイ ロード, ネプチューン
 ビルディング, ブロック A, 2 2 階

(74) 代理人 100142804

弁理士 大上 寛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イリジウムを含む有機エレクトロルミネサンス材料、その作製方法、及び、有機エレクトロルミネサンスデバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

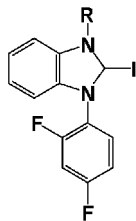
以下のステップを含む、イリジウムを含有する有機エレクトロルミネサンス材料の作製方法であって、

ステップ I 1 :

以下の式 4 1 によって表された化合物 A (1 - (2, 4 - ジフルオロフェニル) - 3 - ヨウ化アルキルベンズイミダゾール) を準備するステップ。

A :

【化 4 1】

A: , 其中, R 为 C₁~C₈ の烷基;

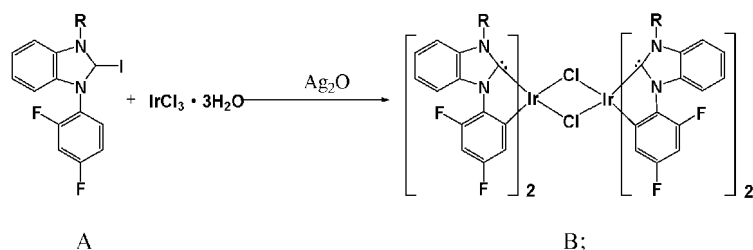
ここで, R は C 1 ~ C 8 のアルキル基である。

ステップ I 2 :

以下の反応方程式 4 2 にて, A g₂ O 触媒が存在する嫌気性条件のもとで、溶媒中において、化合物 A とイリジウム三塩化物三水和物の間の反応を実行し、二架橋化合物 B ((F

$\text{pmb})_2 \text{Ir} (\mu\text{-Cl})_2 \text{Ir} (\text{Fpmb})_2$ を得るステップ。

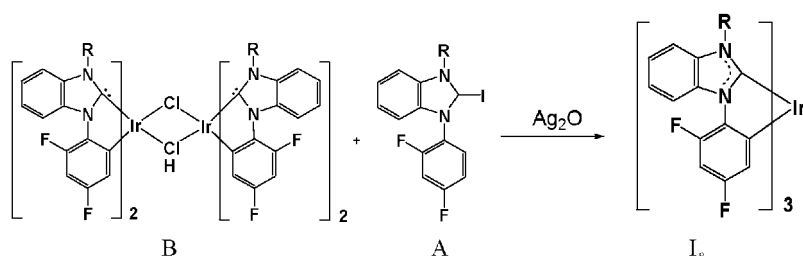
【化 4 2】



ステップ I 3 :

以下の反応方程式 4 3 にて、 Ag_2O 触媒の存在する嫌気性条件のもとで、溶媒中において、二架橋化合物 B と化合物 A の間の配位子交換反応を実行し、化合物 I ($\text{FIr}(\text{pmb})_3$)を得るステップ。

【化 4 3】



前記ステップ I 2 における前記溶媒は、2-エトキシエタノールであり、反応温度は 100°C から 150°C とし、前記ステップ I 3 における前記溶媒は、1, 2-二塩化エチレンであり、反応温度は 90°C から 150°C であり、

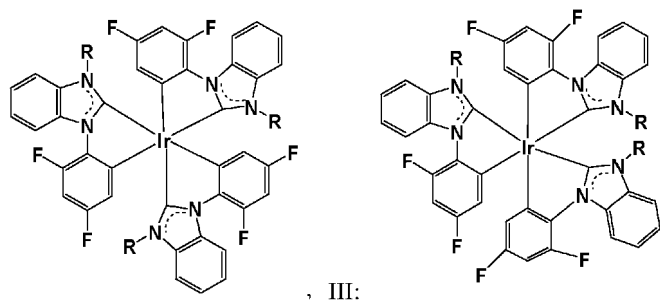
前記ステップ I 2 はさらに分離と精製のステップを含み、化合物 A とイリジウム三塩化物三水和物の間の反応後の混合物が、まず減圧により濃縮され、次いで、濃縮物が、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、2～3 回、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、精製された化合物 B を得るものであり、

前記ステップ I 3 はさらに分離と精製のステップを含むものであり、

まず、化合物 I を含む反応生成物を減圧により濃縮し、化合物 I を含む濃縮製品を得ることとし、

次いで、前記濃縮製品が、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、以下の式 4 4 で示される異性体 II と異性体 III を含有する固形混合物を得ることとし、

【化 4 4】



前記固形混合物は、精製された化合物 III と分離残液を得るために、溶出剤として酢酸エチルと n-ヘキサンを 1 : 4 の体積比で含む混合溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられることとし、

最後に、精製された化合物 II を得るために、溶出剤として酢酸エチルと n-ヘキサンを 2 : 3 の体積比で含む混合溶液を用い、分離残液がシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられる、

ことを特徴とする有機エレクトロルミネサンス材料の作製方法。

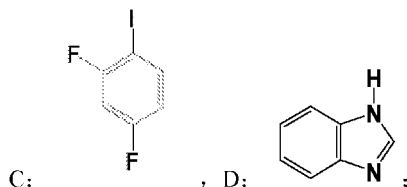
【請求項 2】

前記化合物 A (1-(2, 4-ジフルオロフェニル)-3-ヨウ化アルキルベンズイミダゾール) の作製方法が以下のステップを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネサンス材料の作製方法。

ステップ A 1:

以下の式 4 5 によって表される化合物 C (2, 4-ジフルオロヨードベンゼン) および化合物 D (ベンズイミダゾール) を準備するステップ。

【化 4 5】

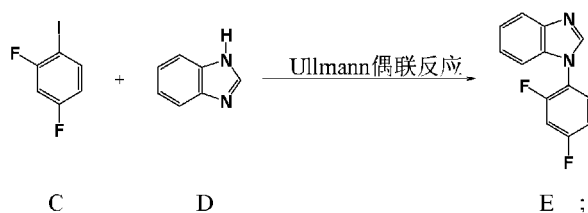


10

ステップ A 2:

化合物 E (1-(2, 4-ジフルオロフェニル)ベンズイミダゾール) を得るために、触媒が存在する嫌気性条件のもとで、化合物 C と化合物 D の間で式 4 6 で示されるウルマンカップリング反応を実行するステップ。

【化 4 6】

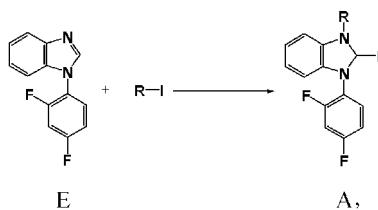


20

ステップ A 3:

化合物 A を得るために溶媒で式 4 7 に示されるように、化合物 E をヨウ化アルキルと反応させるステップ。

【化 4 7】



ここで、R-I は、ヨウ化アルキルであり、R は C 1 ~ C 8 のアルキル基である。

【請求項 3】

ステップ A 2 において、ウルマンカップリング反応の反応温度は、100℃から180℃であり、触媒は、ヨウ化銅、1, 10-フェナントロリン、および炭酸セシウムで構成された混合触媒であり、溶媒は N, N-ジメチルホルムアミドとし、ステップ 3 における溶媒は、トルエンであり、反応温度は 25℃から 45℃であり、

ステップ A 2 は、さらに化合物 E の分離と精製のステップを含むものであり、ウルマンカップリング反応で得られた混合物は、減圧により濃縮され、濃縮液に酢酸エチル溶液が加えられ、沈殿物が生成され、沈殿物は、濾過分離され、酢酸エチルで洗浄され、濾液が集められ、最後に、濾液が、溶出剤として酢酸エチルと n-ヘキサンを 2:3 の体積比で含む混合溶液を用い、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、精製された化合物 E を得るものであり、

30

40

50

ステップA3は、さらに化合物Aの分離と精製のステップを含むものであり、
ステップA3の粗生成物は濾過されて、濾過された沈殿物は、トルエンで洗浄され、精製された化合物Aを得るために乾燥させられる、

ことを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネサンス材料の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネサンス技術分野に関連し、特に、イリジウムを含有する有機エレクトロルミネサンス材料と、その作製方法、及び、イリジウムを含有する有機エレクトロルミネサンスデバイスに関連する。

10

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネサンス（EL）は、有機材料において、電場の下で直接電気エネルギーを光エネルギーに変換することによる発光現象である。当初、ドライバースystemの高電圧、デバイスの低発行効率といった理由により、有機エレクトロルミネサンスの研究は停滞していた。1987年に、Tang等（コダックカメラ社）により、芳香族ジアミンを用いて、均一で、緻密で、高品質の薄いフィルムを形成する発光材料としての8-ヒドロキシキノリンアルミニウム（Alq₃）が発明され、低使用電圧の下での顕著な明るさの増加と、ルミネッセンス効率の増加が図られた有機エレクトロルミネッセンスデバイスが提供され、新たなエレクトロルミネッセンスのプロログにおける研究の幕が開かれた。しかしながら、スピン統計理論の制限があるため、蛍光体の内部の量子効率理論上25%に過ぎず、このため、より高い発光効率を達成するために、残りの75%のりん光の最大限の利用がこの分野において注目を集める研究の方向となった。1997年に、フォレスト等はリンの電界発光の現象を発見し、後に得られた有機エレクトロルミネサンス材料の内部量子効率は25%の限界を超え、その結果、有機エレクトロルミネサンス材料の研究を新たなピリオドに導いた。

20

【0003】

昨今の有機エレクトロルミネサンス材料の研究においては、小分子がドーピングされた、イリジウム、ルセニウム、プラチナなどの複合体などの遷移金属の複合体の研究が重視されている。複合体の利点はそれら自身の三つ組（Triplet）から放たれる高いエネルギーを得ることができるということであり、さらに、その中の金属イリジウム（三）化合物は、優れた安定性があるため、合成過程の反応条件は穏やかであり、さらに、高い電界発光特性を有し、その後の研究において主導的な地位を占めることになった。それにもかかわらず、従来のイリジウムを含有する有機エレクトロルミネサンス材料であって、例えば、ビス〔2-（2，4-ジフルオロフェニル）ピリジン-N，C²〕（ピリジンギ酸）合成イリジウム（Firpic）、ビス〔2-（2，4-ジフルオロ-3-シアノフェニル）ピリジン-N，C²〕（四ピラゾールホウ素）合成イリジウム（Fir6）、などは、内部量子効率や電界発光効率が乏しく、その結果、有機エレクトロルミネサンス技術における研究の進展を制限していた。

30

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

以上のことから、より高い内部量子効率とエレクトロ・ルミネッセンス効率を有するイリジウムを含有する有機エレクトロルミネサンス材料や、その調合方法を提供することが必要とされる。

【課題を解決するための手段】

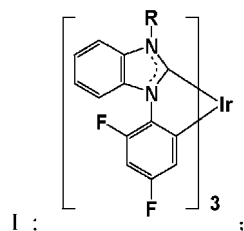
【0005】

イリジウムを含有する有機エレクトロルミネサンス材料は、以下の式1のIによって表される。

1：

50

【化 1】



ここで、RはC₁～C₈のアルキル基である。

【0006】

イリジウムを含有する有機エレクトロルミネサンス材料の分子は、電子輸送機能を有するベンゾイミダゾリルを含み、ベンゾイミダゾリルもアルキル基、フルオロフェニルとともに運ばれ、そして、電子注入や輸送能力を顕著に向上させることができ、高い内部量子効率と電界発光効率を持つこととなる。このほか、上記分子中には、1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-置換ベンゾイミダゾールリガンドがさらに含まれ、これにより、化合物の溶解度は、3位置のアルキル鎖の長さを変えることによって調整することができ、その結果、溶解性を高めることができる。

【0007】

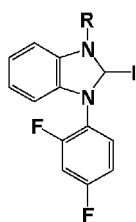
イリジウムを含有する有機エレクトロルミネサンス材料の作製方法は以下のステップを含む。

【0008】

ステップ1： 以下の式2によって表される化合物Aを準備する。

A：

【化 2】



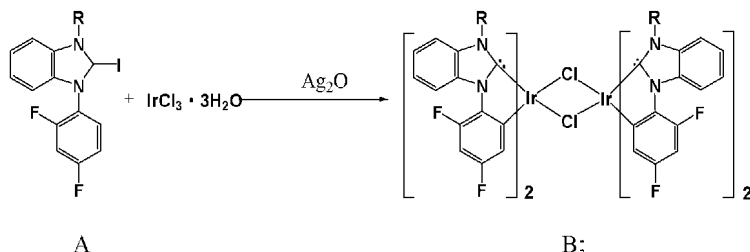
A: , 其中, R 为 C₁~C₈ 的烷基;

ここで、RはC₁～C₈のアルキル基である。

【0009】

ステップ2： Ag₂O触媒が存在する嫌気性条件のもとで、溶媒中において、化合物Aとイリジウム三塩化物三水素の間の反応を実行し、二架橋化合物Bを得る。反応式は、以下の式3の通りである。

【化 3】



【0010】

ステップ3： Ag₂O触媒の存在する嫌気性条件のもとで、溶媒中において、二架橋化合物Bと化合物Aの間の配位子交換反応を実行し、化合物Iを得る。

反応式は、以下の式4の通りである。

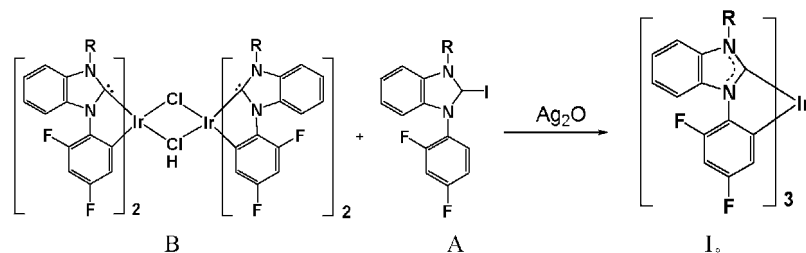
10

20

30

40

【化 4】



【0011】

好ましくは、ステップ 2 に於ける溶媒は、2-エトキシエタノールであり、反応温度は 100℃から 150℃とする。ステップ 3 における溶媒は、1, 2-二塩化エチレンであり、反応温度は 90℃から 150℃とする。

10

【0012】

好ましくは、ステップ 2 は、さらに、分離精製のステップを含む。化合物 A とイリジウム三塩化物三水素の間の反応後の混合物が、まず減圧により濃縮され、次いで、濃縮物が、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、2～3 回、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、精製された化合物 B を得る。

【0013】

好ましくは、ステップ 3 はさらに分離精製のステップを含む。

【0014】

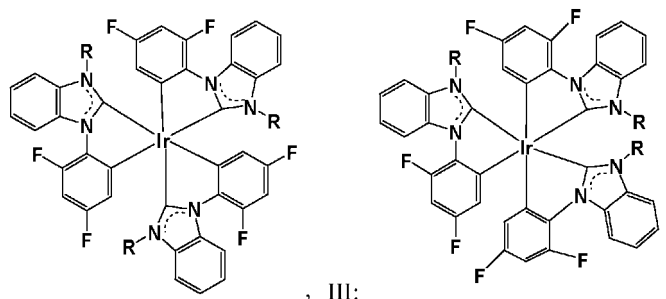
まず、化合物 I を含む反応生成物を減圧により濃縮し、化合物 I を含む濃縮製品を得る。

20

【0015】

次いで、濃縮製品が、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、異性体 I I と異性体 I I I を含有する固形混合物を得る。

【化 5】



30

【0016】

固形混合物は、精製された化合物 I I I と分離残液を得るために、溶出剤として酢酸エチルと n-ヘキサンを 1：4 の体積比で含む混合溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられる。

【0017】

最後に、精製された化合物 I I を得るために、溶出剤として酢酸エチルと n-ヘキサンを 2：3 の体積比で含む混合溶液を用い、分離残液がシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられる。

40

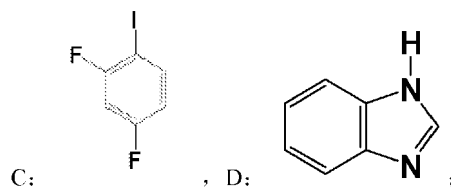
【0018】

好ましくは、化合物 A の作製方法は以下のステップを含む。

【0019】

ステップ 1： 以下の式 6 で示される、化合物 C と化合物 D を提供するステップ。

【化6】

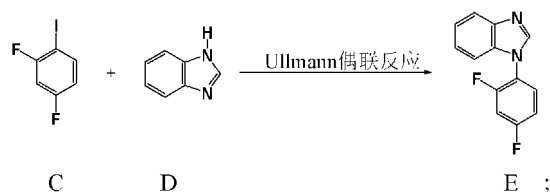


【0020】

ステップ2： 化合物Eを得るために、触媒が存在する嫌気性条件のもとで、化合物Cと化合物Dの間でウルマンカップリング反応を実行する。反応式は、以下の式7の通りである。

10

【化7】

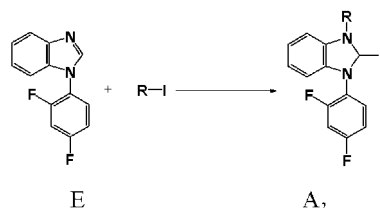


【0021】

ステップ3： 化合物Aを得るために、溶媒中で、化合物Eをヨウ化アルキルと反応させる。反応式は、以下の式8の通りである。

20

【化8】



【0022】

ここで、R-Iは、ヨウ化アルキルであり、RはC₁～C₈のアルキル基である。

30

【0023】

好ましくは、ステップ2において、ウルマンカップリング反応の反応温度は、100℃から180℃であり、触媒は、ヨウ化銅、1,10-フェナントロリン、および炭酸セシウムで構成された混合触媒であり、溶媒はN,N-ジメチルホルムアミドとする。ステップ3における溶媒は、トルエンであり、反応温度は25℃から45℃である。

【0024】

好ましくは、ステップ2は、さらに化合物Eの分離と精製のステップを含む。ウルマンカップリング反応で得られた混合物は、減圧により濃縮される。次いで、濃縮液に酢酸エチル溶液が加えられ、沈殿物が生成される。沈殿物は、濾過分離され、酢酸エチルで洗浄され、濾液が集められる。最後に、濾液が、溶出剤として酢酸エチルとn-ヘキサンを2：3の体積比で含む混合溶液を用い、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、精製された化合物Eが得られる。

40

【0025】

好ましくは、ステップ2は、さらに化合物Aの分離と精製のステップを含む。ステップ3の粗生成物は濾過されて、濾過された沈殿物は、トルエンで洗浄され、精製された化合物Aを得るために乾燥させられる。

【0026】

上述の作製方法はシンプルであり、操作が容易であり、設備に要求されるものが低く、広範に応用することができる。

50

【0027】

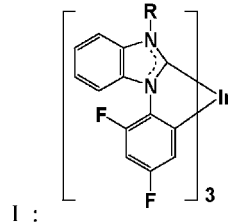
このほか、より高い内部量子効率とエレクトロ・ルミネッセンス効率を有する有機エレクトロルミネサンスデバイスを提供することが必要とされる。

【0028】

有機エレクトロルミネサンスデバイスは、発光層を含み、以下の式9に示される構造Iによって代表される化合物Iを含む。

1 :

【化9】



10

ここで、RはC₁～C₈のアルキル基である。

【0029】

化合物Iは、有機エレクトロルミネッセンスデバイスの発光層内の主な材料と比較的よい相溶性を有し、その結果、青光または白光りん光のエレクトロルミネッセンスデバイスを準備するために、発光層内にドーピングするものとして広く利用することができる。イリジウムを含有する有機エレクトロルミネサンス材料を含む発光層は、高い内部量子効率と電界発光効率を有するため、エレクトロルミネッセンスデバイスは、比較的高いエネルギー変換効率と発光効率を有する。

20

【図面の簡単な説明】

【0030】

図1は、有機エレクトロルミネサンス材料の作製方法の実施例のフローチャートである。

【0031】

図2は、実施例8の蛍光体の放出スペクトルである。

【0032】

図3は、実施例8の有機エレクトロルミネッセンスデバイスの概略図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0033】

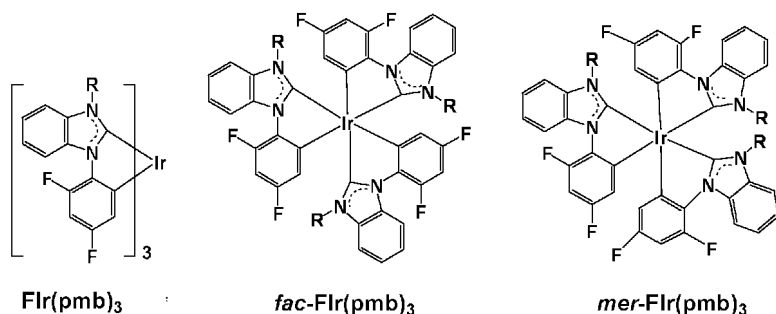
イリジウムを含む有機エレクトロルミネサンス材料、作製方法、およびその応用について、以下に、図面と実施例を用いてさらに説明する。

【0034】

イリジウム(Ir)の金属有機複合体は、短いリン光寿命(1～14 μs)を有するりん光性の発光材料である。イリジウムを含有する有機エレクトロルミネサンス材料の実施例は、分子式F Ir (pmb)₃で代表され、二つの異性体を含んでいる。すなわち、fac-F Ir (pmb)₃と、mer-F Ir (pmb)₃である。Fは、特定の機能的なグループによってキャリアされる2つのフッ素原子を表しており、pmbは、1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-アルキルイミダゾリル、3位置の置換基は、C₁～C₈のアルキル基である。具体的な構造式は以下の式10の通りである。

40

【化10】



10

【0035】

ここで、RはC₁～C₈のアルキル基である。

【0036】

本実施例のイリジウムを含有する有機エレクトロルミネサンス材料分子は、電子輸送機能を有するベンゾイミダゾリルを含み、このベンゾイミダゾリルはアルキル基とフルオロフェニルと共に運ばれ、電子注入と輸送能力を顕著に改良でき、高い内部量子効率と電界発光効率を有することになる。このほか、上記分子中には、1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-置換ベンゾイミダゾールリガンドがさらに含まれ、これにより、化合物の溶解度は、3位置のアルキル鎖の長さを変えることによって調整することができ、その結果、溶解性を高めることができる。イリジウムを含有する有機エレクトロルミネサンス材料は、有機エレクトロルミネッセンスデバイスの発光層内の主な材料と比較的よい相溶性を有し、その結果、青光または白光りん光のエレクトロルミネッセンスデバイスを準備するために、発光層内にドーピングするものとして広く利用することができる。

20

【0037】

図1を参照して、イリジウムを含む有機エレクトロルミネサンス材料を含む作製方法であって、以下の具体的なステップを含む実施例1について説明する。

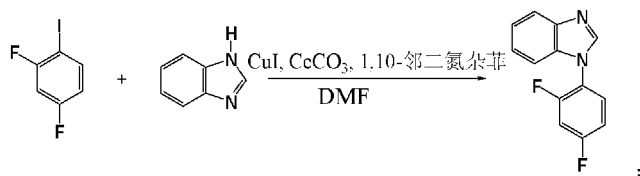
【0038】

以下のステップは、例えば、N₂または不活性ガス雰囲気など、嫌気性条件のもとで行われる。

【0039】

ステップS1： N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）の溶媒中において、ベンゾイミダゾールと2,4-ジフルオロヨードベンゼンが、ヨウ化銅（CuI）、1,10-フェナントレン、および炭酸セシウム（CsCO₃）を含む混合触媒の存在下で、100℃から180℃においてウルマンカップリング反応にかけられ、1-(2,4-ジフルオロフェニル)ベンゾイミダゾールを得る。反応方程式は以下の式11の通りである。

【化11】

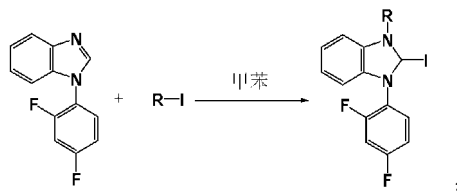


40

【0040】

ステップS2： 1-(2,4-ジフルオロフェニル)ベンゾイミダゾールと、ヨウ化アルキルはトルエン溶媒中で25℃から45℃の温度で反応され、1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-ヨウ化アルキルベンゾイミダゾールが得られる。反応方程式は以下の式12の通りである。

【化 1 2】

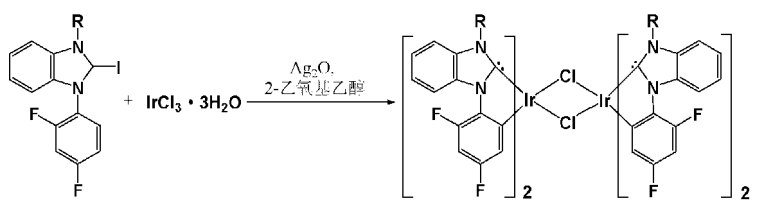


【0041】

ステップ S 3： 溶媒として 2-エトキシエタノールを使用し、得られた 1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-ヨウ化アルキルベンズイミダゾールが、イリジウム三塩化物三水素と酸化銀の存在下で、100℃から150度の温度で反応させられ、二架橋化合物 (Fpmb)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(Fpmb)₂を得る。反応方程式は以下の式 13 の通りである。

10

【化 1 3】

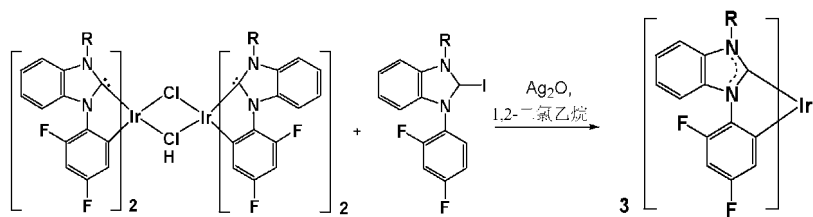


20

【0042】

ステップ S 4： 溶媒として 1,2-二塩化エチレンを使用し、酸化銀の存在下で、90℃から150℃の温度において、配位子交換反応が、1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-ヨウ化アルキルベンズイミダゾールと二架橋化合物 (Fpmb)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(Fpmb)₂の間で行われ、目的物である FIr(pmb)₃ が得られる。反応式は、以下の式 14 の通りに示される。

【化 1 4】



30

【0043】

ステップ S 5： その後の分離精製操作により、純度の比較的高い mer-FIr(pmb)₃ と fac-FIr(pmb)₃ が得られる。

【0044】

40

上述の作製方法はシンプルであり、操作が容易であり、設備に要求されるものが低く、広範に応用することができる。

【0045】

具体的な実施例について、以下に説明する。

【0046】

実施例 1：イリジウム (III) トリス(1-(4',6'-ジフルオロフェニル)-3-メチルベンズイミダゾール-2-イリデン-C,C^{2'})の合成

【0047】

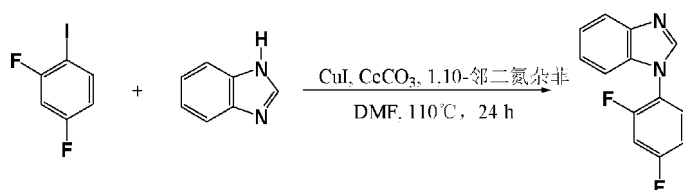
1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-メチルベンズイミダゾールヨウ化物の合成。

【0048】

50

0.16 g (0.836 mmol) の CuI、1.20 g (10.15 mmol) のベンズイミダゾール、5.70 g (17.50 mmol) の炭酸セシウム (Cs_2CO_3) が相次いで 50 mL のアルミホイルによって包まれた丸底フラスコに加えられ、15 分間窒素を導入した後、1 mL (8.36 mmol) の 2,4-ジフルオロヨードベンゼン、0.30 g (1.67 mmol) の 1,10-オルトフェナントリン、25 mL の無水 N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) が相次いで窒素気流に加えられ、反応混合液が形成される。反応混合液に継続して窒素を送り込み、30 分を経過した後、反応系がオイルバスで 110 °C まで加熱されて、24 時間攪拌される。反応液を室温まで冷却した後、真空濃縮され、10 mL の酢酸エチルが濃縮物に加えられ、沈殿物がフィルタリングで取り除かれ、再び濃縮物が 30 mL の酢酸エチルで洗浄され、その濾液が濃縮される。濾液が、溶出剤として酢酸エチルと n-ヘキサンを 2 : 3 の体積比で含む混合溶液を用い、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、0.924 g の黄色液体の 1-(2,4-ジフルオロフェニル)-ベンズイミダゾールが、48 % の収率で得られる。反応式は、以下の式 15 で示される。

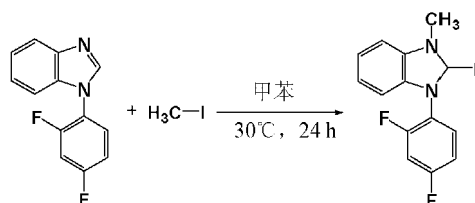
【化 15】



【0049】

窒素の保護環境下で、1.26 g (8.830 mmol) のヨウ化メチルが、0.924 g (4.013 mmol) の 1-(2,4-ジフルオロフェニル)-ベンズイミダゾールと 15 mL のトルエンが入っている、アルミホイルで包まれた 25 mL の丸底フラスコに加えられ、反応系が 30 °C で 24 時間攪拌され、白色沈殿物が生成される。沈殿物は、20 mL のトルエンで洗浄して乾燥し、白色固体の 0.882 g の 1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-ヨウ化メチルを収率 59 % で得る。製品の計測データは以下の通りである。 ^1H NMR (400 MHz、 CDCl_3 , ppm) : 9.32 (s, 1H)、8.31–8.13 (m, 3H)、7.78–7.66 (m, 4H)、4.52 (s, 3H)。反応式は、以下の式 16 で示される。

【化 16】



【0050】

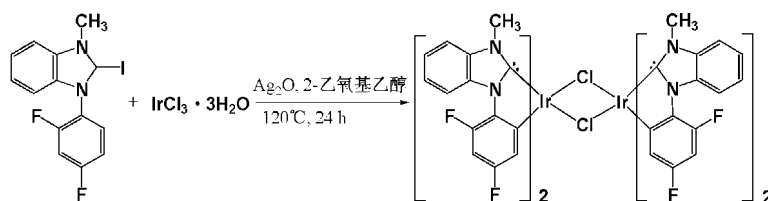
(2)二架橋化合物 $(\text{Fpmb})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{Fpmb})_2$ の合成。

【0051】

窒素の保護環境下で、7.44 g (20.0 mmol) の 1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-メチルベンズイミダゾールヨウ化物、5.56 g (24 mmol) の酸化銀 (Ag_2O)、1.77 g (5 mmol) の塩化イリジウム (IrCl_3) 三水和物、および 50 mL の 2-エトキシエタノールが、アルミホイルで包まれた 100 mL の丸底フラスコに相次いで加えられ、オイルバスで 120 °C まで加熱され、24 時間攪拌される。反応液を室温まで冷却した後、減圧により濃縮させる。濃縮物は、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、2 回シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、16.3 % の収率で、0.582 g のやや黄色い固形の生成物を得る。製品の計測データは以下の通りである。 ^1H NMR (400 MHz、 CDCl_3 , ppm) : 8.33 (s, 4H)、8.

1.4 (d, 4H)、7.81 (d, 4H)、7.75 (m, 4H)、7.67 (m, 4H)、7.38 (d, 4H)、4.49 (s, 12H)。反応式は、以下の式17で示される。

【化17】



10

【0052】

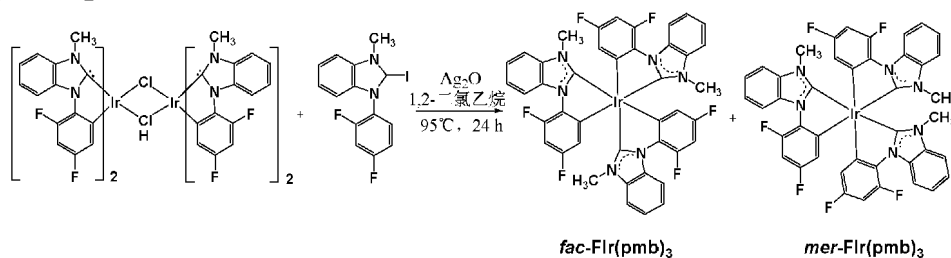
(3)最終生成物である、*mer*-F Ir (pmb)₃と*fac*-F Ir (pmb)₃の合成。

【0053】

0.114 g (0.49 mmol)の酸化銀、0.365 g (0.98 mmol)の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-ヨウ化メチル、0.582 g (0.41 mmol)の二架橋化合物、30 mLの1,2-二塩化エチレンが、アルミホイルで包まれた50 mLの丸底フラスコに相次いで加えられ、オイルバスで95℃まで加熱され、24時間攪拌される。反応液を室温まで冷却した後、減圧により濃縮させる。濃縮物は、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、2回シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、98%の収率で、0.74 gの白い固形の生成物を得る。固形混合物は、67%の収率で0.507 gの*mer*-F Ir (pmb)₃を得るために、溶出剤として酢酸エチルと*n*-ヘキサンを1:4の体積比で含む混合溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーに繰り返しかけられる。分離残液は、21%の収率で0.159 gの*fac*-F Ir (pmb)₃を得るために、溶出剤として酢酸エチルと*n*-ヘキサンを40:60の体積比で含む混合溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーに繰り返しかけられる。反応式は以下の式18に示される。

20

【化18】



30

【0054】

最終生成物の計測データは以下の通りである。

【0055】

fac-F Ir (pmb)₃ :

40

【0056】

¹H NMR (400 MHz、CDCl₃, ppm) : 8.24 (s, 3H)、8.07 (d, 3H)、7.76 (m, 3H)、7.61 (m, 3H)、7.43 (d, 3H)、6.91 (d, 3H)、3.95 (s, 9H)。

【0057】

mer-F Ir (pmb)₃ :

【0058】

¹H NMR (400 MHz、CDCl₃, ppm) : 8.31 (d, 1H)、8.28 (d, 1H)、8.23 (d, 1H)、7.85 (d, 1H)、7.82 (d, 1H)、7.75 (d, 1H)、7.45-6.51 (m, 12H)、3.96 (s, 3H)、3

50

. 87 (s, 3H)、3.75 (s, 3H)。

【0059】

77 Kの温度下において、2-メチルテトラヒドロフラン溶液中 ($\sim 10^{-5} \text{ mol/L}$) では、 $\text{fac-FIr}(\text{pmb})_3$ は、376 nmに放出スペクトルのピークを有し、396 nmにショルダーピークを有している。 $\text{mer-FIr}(\text{pmb})_3$ は、378 nmに放出スペクトルのピークを有し、398 nmにショルダーピークを有している。

【0060】

実施例2：イリジウム(III) トリス(1-(4',6'-ジフルオロフェニル)-3-エチルベンズイミダゾール-2-イリデン-C,C^{2'})の合成

【0061】

1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-メチルベンズイミダゾールヨウ化物の合成。

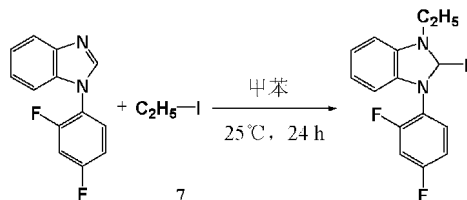
【0062】

1-(2,4-ジフルオロフェニル)-ベンズイミダゾールの合成は、実施例1と同様である。

【0063】

窒素の保護環境下で、1.377 g (8.830 mmol) のヨウ化エチルが、0.924 g (4.013 mmol) の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-ベンズイミダゾールと15 mLのトルエンが入っている、アルミホイルで包まれた25 mLの丸底フラスコに加えられ、反応系が25℃で24時間攪拌され、白色沈殿物が生成される。沈殿物は、20 mLのトルエンで洗浄して乾燥し、白色固体の0.883 gの1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-ヨウ化メチルを収率57%で得る。製品の計測データは以下の通りである。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 9.31 (s, 1H)、8.27–8.11 (m, 3H)、7.76–7.64 (m, 4H)、4.43 (m, 2H)、2.45 (m, 3H)。反応式は以下の式19に示される。

【化19】



【0064】

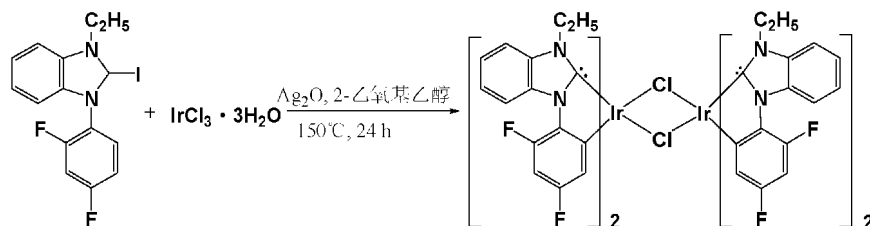
(2)二架橋化合物 (Fpmb)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(Fpmb)₂の合成。

【0065】

窒素の保護環境下で、7.73 g (20.0 mmol) の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-ヨウ化メチル、5.56 g (24 mmol) の酸化銀 (Ag₂O)、1.77 g (5 mmol) の塩化イリジウム(III)三水合物、および50 mLの2-エトキシエタノールが、アルミホイルで包まれた100 mLの丸底フラスコに相次いで加えられ、オイルバスで150℃まで加熱され、24時間攪拌される。反応液を室温まで冷却した後、減圧により濃縮させる。濃縮物は、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、2回シリカゲルカラムクロマトグラフィーに掛けられ、16%の収率で、0.594 gのやや黄色い固形の生成物を得る。製品の計測データは以下の通りである。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): 8.31 (s, 4H)、8.11 (d, 4H)、7.78 (d, 4H)、7.62 (m, 4H)、7.53 (m, 4H)、7.31 (d, 4H)、4.41 (m, 8H)、2.12 (m, 12H)。反応式は、以下の式20に示される。

。

【化 20】



【0066】

(3)最終生成物である、 $mer-FIr(pmb)_3$ と $fac-FIr(pmb)_3$ の合成。

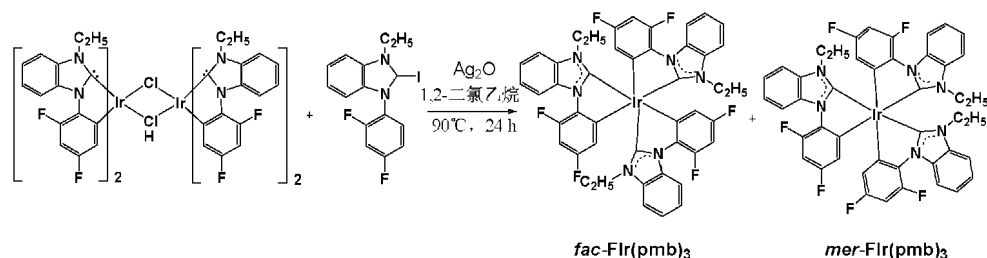
10

【0067】

0.114 g (0.49 mmol) の酸化銀、0.378 g (0.98 mmol) の 1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-ヨウ化エチル、0.582 g (0.41 mmol) の二架橋化合物、30 mL の 1,2-二塩化エチレンが、アルミホイルで包まれた 50 mL の丸底フラスコに相次いで加えられ、オイルバスで 90℃ まで加熱され、24 時間攪拌される。反応液を室温まで冷却した後、減圧により濃縮させる。濃縮物は、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、2 回シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、97% の収率で、0.77 g の白い固形の生成物を得る。固形混合物は、66% の収率で 0.522 g の $mer-FIr(pmb)_3$ を得るために、溶出剤として酢酸エチルと n-ヘキサンを 20:80 の体積比で含む混合溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーに繰り返しかけられる。分離残液は、21% の収率で 0.166 g の $fac-FIr(pmb)_3$ を得るために、溶出剤として酢酸エチルと n-ヘキサンを 2:3 の体積比で含む混合溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーに繰り返しかけられる。反応式は以下の式 21 に示される。

20

【化 21】



30

【0068】

最終生成物の計測データは以下の通りである。

【0069】

$fac-FIr(pmb)_3$:

【0070】

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : 8.20 (s, 3H)、8.05 (d, 3H)、7.74 (m, 3H)、7.54 (m, 3H)、7.13 (d, 3H)、6.85 (d, 3H)、3.87 (m, 6H)、2.11 (m, 9H)。

40

【0071】

$mer-FIr(pmb)_3$:

【0072】

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : 8.30 (d, 1H)、8.26 (d, 1H)、8.21 (d, 1H)、7.84 (d, 1H)、7.81 (d, 1H)、7.72 (d, 1H)、7.41–6.46 (m, 12H)、3.91–3.72 (m, 6H)、2.19–2.03 (m, 9H)。

【0073】

50

77 Kの温度下において、2-メチルテトラヒドロフラン溶液中 ($\sim 10^{-5} \text{ mol/L}$) では、 $\text{fac-FIr}(\text{pmb})_3$ は、376 nmに放出スペクトルのピークを有し、396 nmにショルダーピークを有している。 $\text{mer-FIr}(\text{pmb})_3$ は、377 nmに放出スペクトルのピークを有し、397 nmにショルダーピークを有している。

【0074】

実施例3：イリジウム(III) トリス(1-(4',6'-ジフルオロフェニル)-3-プロピルベンズイミダゾール-2-イリデン-C, C^{2'})の合成

【0075】

(1) 1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-プロピルベンズイミダゾールヨウ化物の合成

10

【0076】

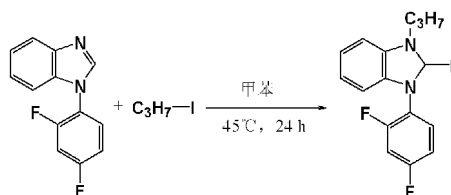
1-(2,4-ジフルオロフェニル)-ベンズイミダゾールの合成は、実施例1と同様である。

【0077】

窒素の保護環境下で、1.50 g (8.830 mmol)のヨウ化プロピルが、0.924 g (4.013 mmol)の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-ベンズイミダゾールと15 mLのトルエンが入っている、アルミホイルで包まれた25 mLの丸底フラスコに加えられ、反応系が45℃で24時間攪拌され、白色沈殿物が生成される。沈殿物は、20 mLのトルエンで洗浄して乾燥し、0.932 gの白色固体を収率58%で得る。製品の計測データは以下の通りである。¹H NMR(400 MHz、CDCl₃, ppm): 9.32 (s, 1H)、8.26–8.10 (m, 3H)、7.78–7.66 (m, 4H)、4.43 (m, 2H)、2.60–1.43 (m, 5H)。反応式は、以下の式22で示される。

20

【化22】



30

【0078】

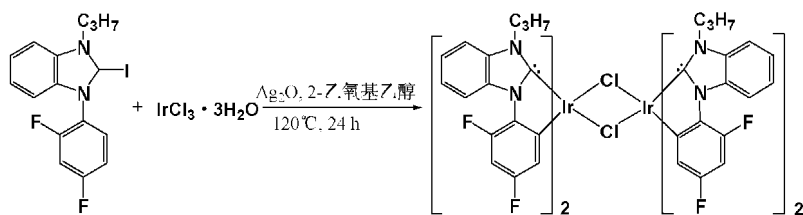
(2) 二架橋化合物 (Fpmb)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(Fpmb)₂の合成。

【0079】

窒素の保護環境下で、8.00 g (20.0 mmol)の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-メチルベンズイミダゾールヨウ化物、5.56 g (24 mmol)の酸化銀(Ag₂O)、1.77 g (5 mmol)の塩化イリジウム(III)三水合物、および50 mLの2-エトキシエタノールが、アルミホイルで包まれた100 mLの丸底フラスコに相次いで加えられ、オイルバスで120℃まで加熱され、24時間攪拌される。反応液を室温まで冷却した後、減圧により濃縮させる。濃縮物は、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、2回シリカゲルカラムクロマトグラフィーに掛けられ、15.8%の収率で、0.609 gのやや黄色い固形の生成物を得る。製品の計測データは以下の通りである。¹H NMR(400 MHz、CDCl₃, ppm): 8.25 (s, 4H)、8.08 (d, 4H)、7.72 (d, 4H)、7.56 (m, 4H)、7.43 (m, 4H)、7.26 (d, 4H)、4.34 (m, 8H)、2.51–1.31 (m, 20H)。反応式は、以下の式23に示される。

40

【化 2 3】



【0080】

(3)最終生成物である、 $mer-FIr(pmb)_3$ と $fac-FIr(pmb)_3$ の合成。

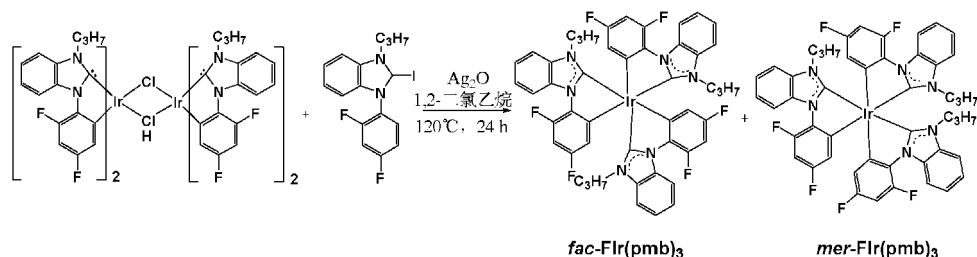
10

【0081】

0.114 g (0.49 mmol)の酸化銀、0.392 g (0.98 mmol)の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-ヨウ化プロピル、0.582 g (0.41 mmol)の二架橋化合物、30 mLの1,2-二塩化エチレンが、アルミホイルで包まれた50 mLの丸底フラスコに相次いで加えられ、オイルバスで120℃まで加熱され、24時間攪拌される。反応液を室温まで冷却した後、減圧により濃縮させる。濃縮物は、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、2回シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、96%の収率で、0.79 gの白い固形の生成物を得る。固形混合物は、63%の収率で0.50 gの $mer-FIr(pmb)_3$ を得るために、溶出剤として酢酸エチルとn-ヘキサンを20:80の体積比で含む混合溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーに繰り返しかけられる。分離残液は、22%の収率で0.174 gの $fac-FIr(pmb)_3$ を得るために、溶出剤として酢酸エチルとn-ヘキサンを2:3の体積比で含む混合溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーに繰り返しかけられる。反応式は以下の式24に示される。

20

【化 2 4】



30

【0082】

最終生成物の計測データは以下の通りである。

【0083】

$fac-FIr(pmb)_3$:

【0084】

1H NMR(400 MHz、 $CDCl_3$, ppm): 8.13 (s, 3H)、8.01 (d, 3H)、7.71 (m, 3H)、7.45 (m, 3H)、7.11 (d, 3H)、6.83 (d, 3H)、3.81 (m, 6H)、2.13–1.31 (m, 15H)。

40

【0085】

$mer-FIr(pmb)_3$:

【0086】

1H NMR(400 MHz、 $CDCl_3$, ppm): 8.21 (d, 1H)、8.16 (d, 1H)、8.11 (d, 1H)、7.85 (d, 1H)、7.82 (d, 1H)、7.75 (d, 1H)、7.45–6.51 (m, 12H)、3.27–3.20 (m, 6H)、2.19–0.98 (m, 15H)。

【0087】

77 Kの温度下において、2-メチルテトラヒドロフラン溶液中($\sim 10^{-5}$ mol/L)で

50

は、 $\text{fac-FIr}(\text{pmb})_3$ は、 377 nm に放出スペクトルのピークを有し、 397 nm にショルダーピークを有している。 $\text{mer-FIr}(\text{pmb})_3$ は、 379 nm に放出スペクトルのピークを有し、 399 nm にショルダーピークを有している。

【0088】

実施例4：イリジウム(III)トリス(1-(4',6'-ジフルオロフェニル)-3-プロピルベンズイミダゾール-2-イリデン-C,C^{2'})の合成

【0089】

(1) 1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-ブチル基ベンズイミダゾールヨウ化物の合成。

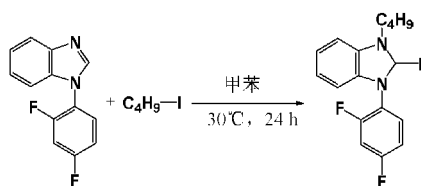
【0090】

1-(2,4-ジフルオロフェニル)-ベンズイミダゾールの合成は、実施例1と同様である。

【0091】

窒素の保護環境下で、 1.625 g (8.830 mmol)のブチル基が、 0.924 g (4.013 mmol)の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-ベンズイミダゾールと 15 mL のトルエンが入っている、アルミホイルで包まれた 25 mL の丸底フラスコに加えられ、反応系が 30°C で24時間攪拌され、白色沈殿物が生成される。沈殿物は、 20 mL のトルエンで洗浄して乾燥し、 0.931 g の白色固体を収率56%で得る。製品の計測データは以下の通りである。¹H NMR(400 MHz , CDCl_3 , ppm): 9.30 (s, 1H)、 8.23 – 8.07 (m, 3H)、 7.76 – 7.64 (m, 3H)、 4.44 (m, 2H)、 1.23 – 2.62 (m, 7H) 反応式は以下の式25に示される。

【化25】



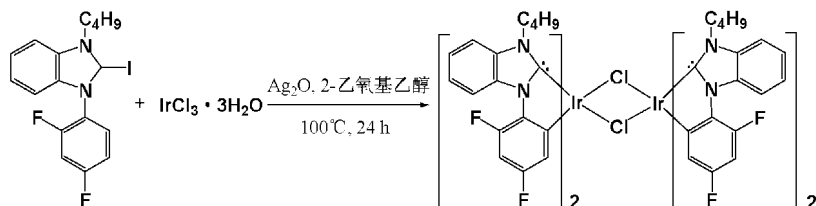
【0092】

(2)二架橋化合物 $(\text{Fpmb})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{Fpmb})_2$ の合成。

【0093】

窒素の保護環境下で、 8.25 g (20.0 mmol)の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-メチルベンズイミダゾールブチル基ヨウ化物、 5.56 g (24 mmol)の酸化銀(Ag_2O)、 1.77 g (5 mmol)の塩化イリジウム(III)三水和物、および 50 mL の2-エトキシエタノールが、アルミホイルで包まれた 100 mL の丸底フラスコに相次いで加えられ、オイルバスで 100°C まで加熱され、24時間攪拌される。反応液を室温まで冷却した後、減圧により濃縮させる。濃縮物は、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、2回シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、15.7%の収率で、 0.627 g のやや黄色い固形の生成物を得る。製品の計測データは以下の通りである。¹H NMR(400 MHz , CDCl_3 , ppm): 8.22 (s, 4H)、 7.95 (d, 4H)、 7.70 (d, 4H)、 7.46 (m, 4H)、 7.34 (m, 4H)、 7.21 (d, 4H)、 4.25 (m, 8H)、 2.42 – 1.21 (m, 28H) 反応式は以下の式26に示される。

【化 2 6】



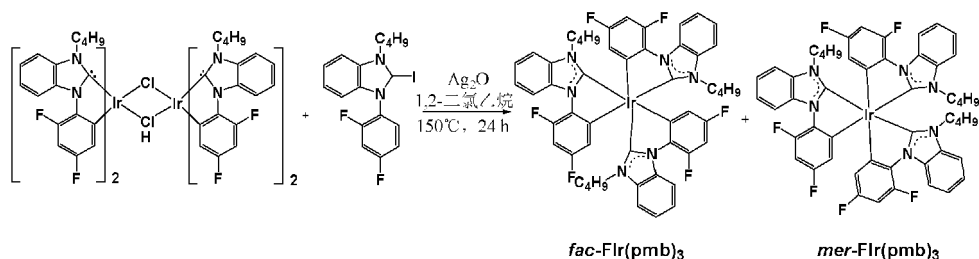
【0094】

(3)最終生成物である、 $mer-FIr(pmb)_3$ と $fac-FIr(pmb)_3$ の合成。

【0095】

0.114 g (0.49 mmol) の酸化銀、0.406 g (0.98 mmol) の 1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-ブチル基ヨウ化物、0.582 g (0.41 mmol) の二架橋化合物、30 mL の 1,2-二塩化エチレンが、アルミホイルで包まれた 50 mL の丸底フラスコに相次いで加えられ、オイルバスで 150℃まで加熱され、24 時間攪拌される。反応液を室温まで冷却した後、減圧により濃縮させる。濃縮物は、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、2 回シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、98%の収率で、0.84 g の白い固形の生成物を得る。固形混合物は、64%の収率で 0.551 g の $mer-FIr(pmb)_3$ を得るために、溶出剤として酢酸エチルと n-ヘキサンを 20:80 の体積比で含む混合溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーに繰り返しかけられる。分離残液は、21%の収率で 0.181 g の $fac-FIr(pmb)_3$ を得るために、溶出剤として酢酸エチルと n-ヘキサンを 40:60 の体積比で含む混合溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーに繰り返しかけられる。反応式は以下の式 27 に示される。

【化 2 7】



【0096】

最終生成物の計測データは以下の通りである。

【0097】

$fac-FIr(pmb)_3$:

【0098】

1H NMR(400 MHz、 $CDCl_3$, ppm): 8.11 (s, 3H)、7.96 (d, 3H)、7.68 (m, 3H)、7.36 (m, 3H)、7.03 (d, 3H)、6.78 (d, 3H)、3.71 (m, 6H)、2.11–0.98 (m, 21H)。

【0099】

$mer-FIr(pmb)_3$:

【0100】

1H NMR(400 MHz、 $CDCl_3$, ppm): 8.21 (d, 1H)、8.14 (d, 1H)、8.02 (d, 1H)、7.81 (d, 1H)、7.77 (d, 1H)、7.67 (d, 1H)、7.44–6.53 (m, 12H)、3.27–3.11 (m, 6H)、2.19–0.97 (m, 21H)。

【0101】

10

20

30

40

50

77 Kの温度下において、2-メチルテトラヒドロフラン溶液中($\sim 10^{-5}$ mol/L)では、 $\text{fac-FIr}(\text{pmb})_3$ は、378 nmに放出スペクトルのピークを有し、398 nmにショルダーピークを有している。 $\text{mer-FIr}(\text{pmb})_3$ は、379 nmに放出スペクトルのピークを有し、399 nmにショルダーピークを有している。

【0102】

実施例5：イリジウム(III)トリス(1-(4',6'-ジフルオロフェニル)-3-プロピルベンズイミダゾール-2-イリデン-C,C^{2'})の合成

【0103】

(1) 1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-ベンチルクロマンヨウ化物の合成。

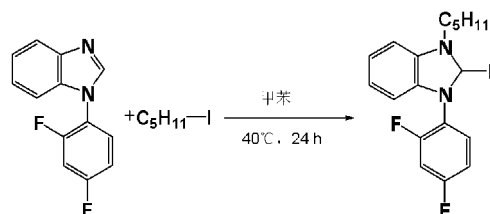
【0104】

1-(2,4-ジフルオロフェニル)-ベンズイミダゾールの合成は、実施例1と同様である。

【0105】

窒素の保護環境下で、1.748 g(8.830 mmol)のヨードペンタンが、0.924 g(4.013 mmol)の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-ベンズイミダゾールと15 mLのトルエンが入っている、アルミホイルで包まれた25 mLの丸底フラスコに加えられ、反応系が40℃で24時間攪拌され、白色沈殿物が生成される。沈殿物は、20 mLのトルエンで洗浄して乾燥し、0.882 gの白色固体を収率59%で得る。製品の計測データは以下の通りである。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, ppm): 9.30(s, 1H)、8.21-7.97(m, 3H)、7.75-7.63(m, 3H)、4.43(m, 3H)、1.16-2.45(m, 9H)。反応式は以下の式28に示される。

【化28】



【0106】

(2) 二架橋化合物(Fpmb)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(Fpmb)₂の合成。

【0107】

窒素の保護環境下で、8.57 g(20.0 mmol)の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-メチルベンズイミダゾールベンチルクロマンヨウ化物、5.56 g(24 mmol)の酸化銀(Ag₂O)、1.77 g(5 mmol)の塩化イリジウム(III)三水和物、および50 mLの2-エトキシエタノールが、アルミホイルで包まれた100 mLの丸底フラスコに相次いで加えられ、オイルバスで130℃まで加熱され、24時間攪拌される。反応液を室温まで冷却した後、減圧により濃縮させる。濃縮物は、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、2回シリカゲルカラムクロマトグラフィーに掛けられ、15.5%の収率で、0.64 gのやや黄色い固形の生成物を得る。製品の計測データは以下の通りである。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, ppm): 8.18(s, 4H)、7.91(d, 4H)、7.68(d, 4H)、7.43(m, 4H)、7.30(m, 4H)、7.14(d, 4H)、4.21(m, 8H)、2.38-0.97(m, 36H)。反応式は、以下の式29に示される。

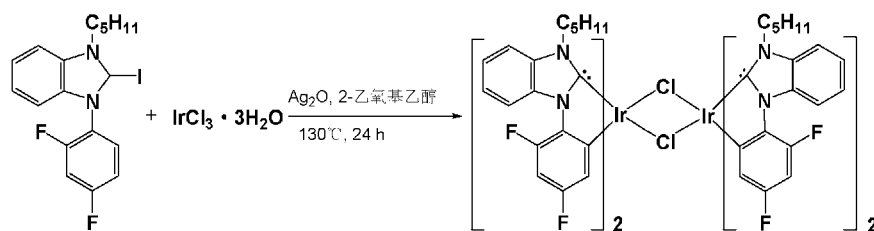
10

20

30

40

【化 29】



【0108】

10

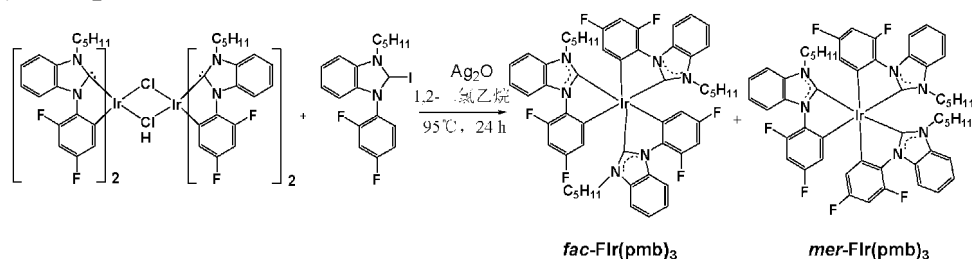
(3)最終生成物である、 $mer-FIr(pmb)_3$ と $fac-FIr(pmb)_3$ の合成。

【0109】

0.114 g (0.49 mmol)の酸化銀、0.42 g (0.98 mmol)の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-ペンチルクロマンヨウ化物、0.582 g (0.41 mmol)の二架橋化合物、30 mLの1,2-二塩化エチレンが、アルミホイルで包まれた50 mLの丸底フラスコに相次いで加えられ、オイルバスで95℃まで加熱され、24時間攪拌される。反応液を室温まで冷却した後、減圧により濃縮させる。濃縮物は、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、2回シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、95%の収率で、0.85 gの白い固形の生成物を得る。固形混合物は、63%の収率で0.564 gの $mer-FIr(pmb)_3$ を得るために、溶出剤として酢酸エチルとn-ヘキサンを20:80の体積比で含む混合溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーに繰り返しかけられる。分離残液は、19%の収率で0.162 gの $fac-FIr(pmb)_3$ を得るために、溶出剤として酢酸エチルとn-ヘキサンを2:3の体積比で含む混合溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーに繰り返しかけられる。反応式は以下の式30に示される。

20

【化 30】



30

【0110】

最終生成物の計測データは以下の通りである。

【0111】

$fac-FIr(pmb)_3$:

【0112】

1H NMR(400 MHz、 $CDCl_3$, ppm): 8.11 (s, 3H)、7.94 (d, 3H)、7.68 (m, 3H)、7.23 (m, 3H)、6.97 (d, 3H)、6.65 (d, 3H)、3.70 (m, 6H)、2.13-0.98 (m, 27H)。

40

【0113】

$mer-FIr(pmb)_3$:

【0114】

1H NMR(400 MHz、 $CDCl_3$, ppm): 8.21 (d, 1H)、8.13 (d, 1H)、8.01 (d, 1H)、7.80 (d, 1H)、7.71 (d, 1H)、7.61 (d, 1H)、7.45-6.51 (m, 12H)、3.20-3.11 (m, 6H)、2.19-0.98 (m, 27H)。

【0115】

50

77 Kの温度下において、2-メチルテトラヒドロフラン溶液中($\sim 10^{-5}$ mol/L)では、 $\text{fac-FIr}(\text{pmb})_3$ は、379 nmに放出スペクトルのピークを有し、399 nmにショルダーピークを有している。 $\text{mer-FIr}(\text{pmb})_3$ は、380 nmに放出スペクトルのピークを有し、400 nmにショルダーピークを有している。

【0116】

実施例6：イリジウム(III)トリス(1-(4',6'-ジフルオロフェニル)-3-プロピルベンズイミダゾール-2-イリデン-C,C^{2'})の合成

【0117】

(1)1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-メチルベンズイミダゾールヨウ化物の合成。

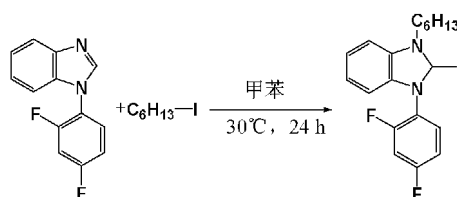
【0118】

1-(2,4-ジフルオロフェニル)-ベンズイミダゾールの合成は、実施例1と同様である。

【0119】

窒素の保護環境下で、1.871 g(8.830 mmol)のヨードヘキサンが、0.924 g(4.013 mmol)の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-ベンズイミダゾールと15 mLのトルエンが入っている、アルミホイルで包まれた25 mLの丸底フラスコに加えられ、反応系が30℃で24時間攪拌され、白色沈殿物が生成される。沈殿物は、20 mLのトルエンで洗浄して乾燥し、0.882 gの白色固体を収率59%で得る。製品の計測データは以下の通りである。¹H NMR(400 MHz、CDCl₃, ppm): 9.31 (s, 1H)、8.21-7.96 (m, 3H)、7.72-7.61 (m, 3H)、4.41 (m, 3H)、1.12-2.36 (m, 11H)。反応式は以下の式31に示される。

【化31】



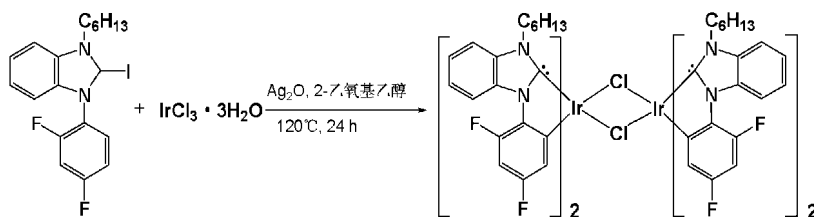
【0120】

(2)二架橋化合物(Fpmb)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(Fpmb)₂の合成。

【0121】

窒素の保護環境下で、8.85 g(20.0 mmol)の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-ヘキシルベンゾトリアゾールヨウ化物、5.56 g(24 mmol)の酸化銀(Ag₂O)、1.77 g(5 mmol)の塩化イリジウム(III)三水和物、および50 mLの2-エトキシエタノールが、アルミホイルで包まれた100 mLの丸底フラスコに相次いで加えられ、オイルバスで120℃まで加熱され、24時間攪拌される。反応液を室温まで冷却した後、減圧により濃縮させる。濃縮物は、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、2回シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、15.8%の収率で、0.662 gのやや黄色い固形の生成物を得る。製品の計測データは以下の通りである。¹H NMR(400 MHz、CDCl₃, ppm): 8.17 (s, 4H)、7.84 (d, 4H)、7.55 (d, 4H)、7.36 (m, 4H)、7.23 (m, 4H)、7.05 (d, 4H)、4.13 (m, 8H)、2.21-0.98 (m, 44H)。反応式は、以下の式32に示される。

【化 3 2】



【0122】

(3)最終生成物である、 $\text{mer-FIr}(\text{pmb})_3$ と $\text{fac-FIr}(\text{pmb})_3$ の合成。

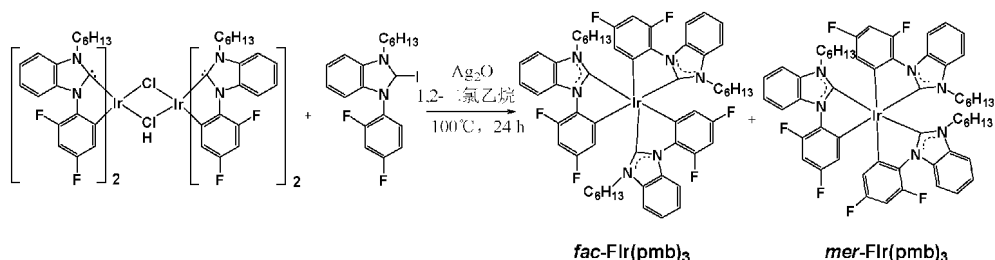
10

【0123】

0.114 g (0.49 mmol) の酸化銀、0.433 g (0.98 mmol) の 1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-ヘキシルベンゾトリアゾールヨウ化物、0.582 g (0.41 mmol) の二架橋化合物、30 mL の 1,2-二塩化エチレンが、アルミホイルで包まれた 50 mL の丸底フラスコに相次いで加えられ、オイルバスで 100°C まで加熱され、24 時間攪拌される。反応液を室温まで冷却した後、減圧により濃縮させる。濃縮物は、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、2 回シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、93% の収率で、0.864 g の白い固形の生成物を得る。固形混合物は、65% の収率で 0.604 g の $\text{mer-FIr}(\text{pmb})_3$ を得るために、溶出剤として酢酸エチルと n-ヘキサンを 20:80 の体積比で含む混合溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーに繰り返しかけられる。分離残液は、20% の収率で 0.186 g の $\text{fac-FIr}(\text{pmb})_3$ を得るために、溶出剤として酢酸エチルと n-ヘキサンを 2:3 の体積比で含む混合溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーに繰り返しかけられる。反応式は以下の式 33 に示される。

20

【化 3 3】



30

【0124】

最終生成物の計測データは以下の通りである。

【0125】

$\text{fac-FIr}(\text{pmb})_3$:

【0126】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.10 (s, 3H)、7.88 (d, 3H)、7.70 (m, 3H)、7.24 (m, 3H)、6.87 (d, 3H)、6.65 (d, 3H)、3.71 (m, 6H)、2.15–0.98 (m, 33H)。

40

【0127】

$\text{mer-FIr}(\text{pmb})_3$:

【0128】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 8.19 (d, 1H)、8.17 (d, 1H)、8.08 (d, 1H)、7.85 (d, 1H)、7.81 (d, 1H)、7.68 (d, 1H)、7.44–6.52 (m, 12H)、3.20–3.12 (m, 6H)、2.16–0.98 (m, 33H)。

【0129】

77 K の温度下において、2-メチルテトラヒドロフラン溶液中 ($\sim 10^{-5}$ mol/L) では、 $\text{fac-FIr}(\text{pmb})_3$ は、379 nm に放出スペクトルのピークを有し、39

50

9 nmにショルダーピークを有している。mer-FIr(pmb)₃は、381 nmに放出スペクトルのピークを有し、401 nmにショルダーピークを有している。

【0130】

実施例7：イリジウム(III)トリス(1-(4',6'-ジフルオロフェニル)-3-プロピルベンズイミダゾール-2-イリデン-C,C^{2'})の合成

【0131】

(1) 1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-ヘプチルフェノキシウ化物の合成。

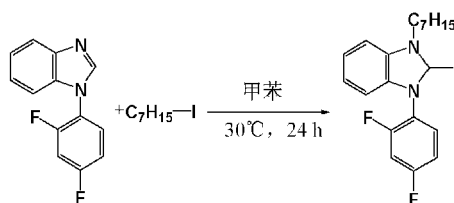
【0132】

1-(2,4-ジフルオロフェニル)-ベンズイミダゾールの合成は、実施例1と同様である。

【0133】

窒素の保護環境下で、1.994 g (8.830 mmol)のヨードヘプタンが、0.924 g (4.013 mmol)の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-ベンズイミダゾールと15 mLのトルエンが入っている、アルミホイルで包まれた25 mLの丸底フラスコに加えられ、反応系が30℃で24時間攪拌され、白色沈殿物が生成される。沈殿物は、20 mLのトルエンで洗浄して乾燥し、0.882 gの白色固体を収率59%で得る。製品の計測データは以下の通りである。¹H NMR(400 MHz、CDCl₃, ppm): 9.29 (s, 1H)、8.21-7.94 (m, 3H)、7.71-7.60 (m, 3H)、4.40 (m, 3H)、1.08-2.24 (m, 13H)。反応式は以下の式34に示される。

【化34】

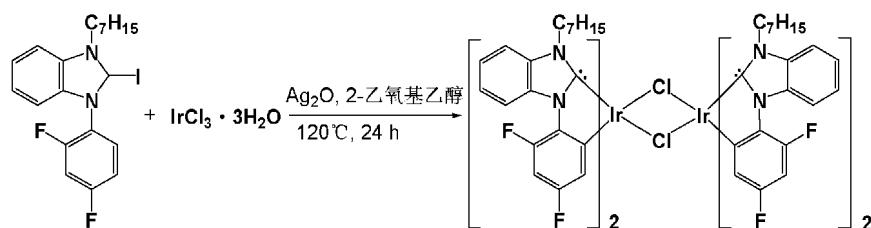


【0134】

(2) 二架橋化合物 (Fpmb)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(Fpmb)₂の合成。

【0135】

窒素の保護環境下で、9.13 g (20.0 mmol)の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-ヘプチルフェノキシウ化物、5.56 g (24 mmol)の酸化銀(Ag₂O)、1.77 g (5 mmol)の塩化イリジウム(III)三水合物、および50 mLの2-エトキシエタノールが、アルミホイルで包まれた100 mLの丸底フラスコに相次いで加えられ、オイルバスで120℃まで加熱され、24時間攪拌される。反応液を室温まで冷却した後、減圧により濃縮させる。濃縮物は、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、2回シリカゲルカラムクロマトグラフィーに掛けられ、15.1%の収率で、0.666 gのやや黄色い固形の生成物を得る。製品の計測データは以下の通りである。¹H NMR(400 MHz、CDCl₃, ppm): 8.15 (s, 4H)、7.81 (d, 4H)、7.54 (d, 4H)、7.31 (m, 4H)、7.22 (m, 4H)、6.98 (d, 4H)、4.01 (m, 8H)、2.14-0.89 (m, 52H)。反応式は以下の式35に示される。



【化35】

10

20

30

40

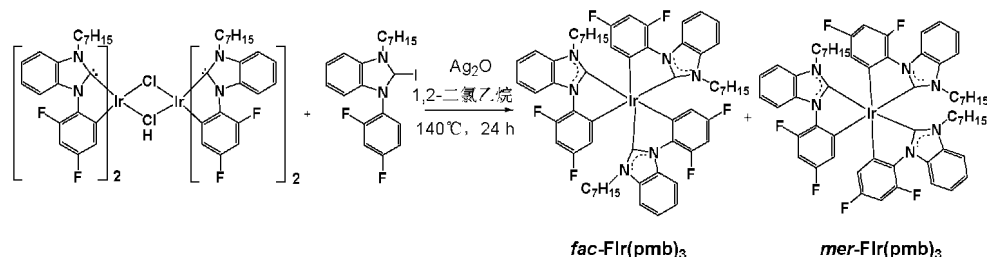
50

【0136】

(3)最終生成物である、 mer-Flr(pmb)_3 と fac-Flr(pmb)_3 の合成。

【0137】

0.114 g (0.49 mmol) の酸化銀、0.447 g (0.98 mmol) の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-ヘプチルフェノキシウ化物、0.582 g (0.41 mmol) の二架橋化合物、30 mLの1,2-二塩化エチレンが、アルミホイルで包まれた50 mLの丸底フラスコに相次いで加えられ、オイルバスで140℃まで加熱され、24時間攪拌される。反応液を室温まで冷却した後、減圧により濃縮させる。濃縮物は、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、2回シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、92%の収率で、0.887 gの白い固形の生成物を得る。固形混合物は、60%の収率で0.578 gの mer-Flr(pmb)_3 を得るために、溶出剤として酢酸エチルとn-ヘキサンを20:80の体積比で含む混合溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーに繰り返しかけられる。分離残液は、21%の収率で0.202 gの fac-Flr(pmb)_3 を得るために、溶出剤として酢酸エチルとn-ヘキサンを2:3の体積比で含む混合溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーに繰り返しかけられる。反応式は以下の式36に示される。



【0138】

最終生成物の計測データは以下の通りである。

【0139】

fac-Flr(pmb)_3 :

【0140】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3 , ppm): 8.09 (s, 3H)、7.87 (d, 3H)、7.66 (m, 3H)、7.25 (m, 3H)、6.86 (d, 3H)、6.67 (d, 3H)、3.73 (m, 6H)、2.14–0.97 (m, 39H)。

(B) mer-Flr(pmb)_3 :

【0141】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3 , ppm): 8.15 (d, 1H)、8.08 (d, 1H)、7.97 (d, 1H)、7.76 (d, 1H)、7.71 (d, 1H)、7.62 (d, 1H)、7.45–6.51 (m, 12H)、3.20–3.01 (m, 6H)、2.11–0.98 (m, 39H)。

【0142】

77 Kの温度下において、2-メチルテトラヒドロフラン溶液中($\sim 10^{-5} \text{ mol/L}$)では、 fac-Flr(pmb)_3 は、379 nmに放出スペクトルのピークを有し、399 nmにショルダーピークを有している。 mer-Flr(pmb)_3 は、382 nmに放出スペクトルのピークを有し、402 nmにショルダーピークを有している。

【0143】

実施例8: イリジウム(III)トリス(1-(4',6'-ジフルオロフェニル)-3-プロピルベンズイミダゾール-2-イリデン-C,C^{2'})の合成

【0144】

1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-オクチルベンズイミダゾールヨウ化物の合成。

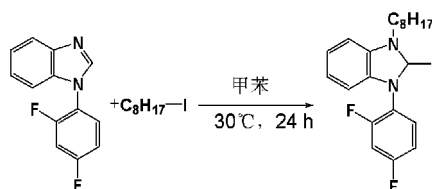
【0145】

1-(2,4-ジフルオロフェニル)-ベンズイミダゾールの合成は、実施例1と同様である。

【0146】

窒素の保護環境下で、2.117 g (8.830 mmol) のヨードオクタンが、0.924 g (4.013 mmol) の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-ベンズイミダゾールと15 mLのトルエンが入っている、アルミホイルで包まれた25 mLの丸底フラスコに加えられ、反応系が30℃で24時間攪拌され、白色沈殿物が生成される。沈殿物は、20 mLのトルエンで洗浄して乾燥し、0.882 gの白色固体を収率59%で得る。製品の計測データは以下の通りである。¹H NMR(400 MHz、CDCl₃, ppm): 9.28 (s, 1H)、8.17-7.90 (m, 3H)、7.71-7.62 (m, 3H)、4.39 (s, 3H)、1.05-2.18 (m, 15H)。反応式は以下の式37に示される。

【化37】



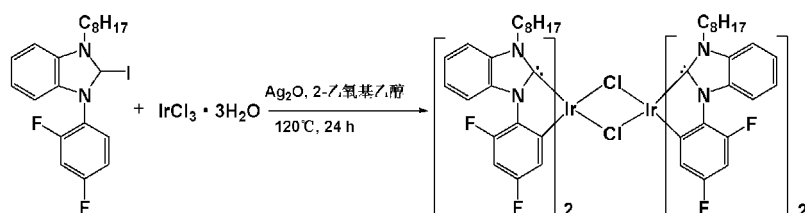
【0147】

(2)二架橋化合物 (F pmb)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(F pmb)₂の合成。

【0148】

窒素の保護環境下で、9.41 g (20.0 mmol) の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-オクチルヨウ化物、5.56 g (24 mmol) の酸化銀(Ag₂O)、1.77 g (5 mmol) の塩化イリジウム(III)三水合物、および50 mLの2-エトキシエタノールが、アルミホイルで包まれた100 mLの丸底フラスコに相次いで加えられ、オイルバスで120℃まで加熱され、24時間攪拌される。反応液を室温まで冷却した後、減圧により濃縮させる。濃縮物は、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、2回シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、15.2%の収率で、0.692 gのやや黄色い固形の生成物を得る。製品の計測データは以下の通りである。¹H NMR(400 MHz、CDCl₃, ppm): 8.14 (s, 4H)、7.76 (d, 4H)、7.51 (d, 4H)、7.31 (m, 4H)、7.21 (m, 4H)、6.87 (d, 4H)、3.91 (m, 8H)、2.12-0.89 (m, 60H)。反応式は以下の式38に示される。

【化38】



【0149】

(3)最終生成物である、mer-FIr(pmb)₃とfac-FIr(pmb)₃の合成。

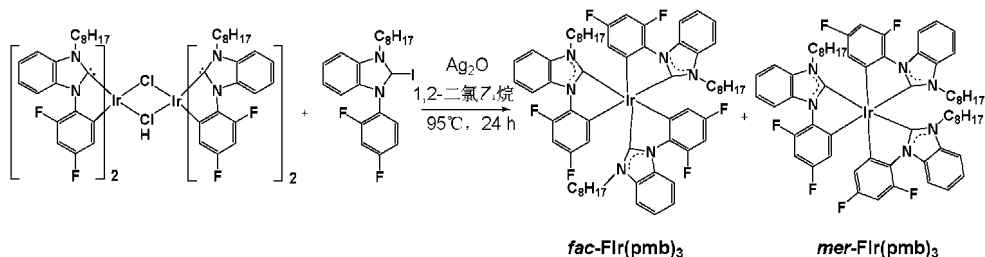
【0150】

0.114 g (0.49 mmol) の酸化銀、0.461 g (0.98 mmol) の1-(2,4-ジフルオロフェニル)-3-オクチルヨウ化物、0.582 g (0.41 mmol) の二架橋化合物、30 mLの1,2-二塩化エチレンが、アルミホイルで包まれた

50 mLの丸底フラスコに相次いで加えられ、オイルバスで95℃まで加熱され、24時間攪拌される。反応液を室温まで冷却した後、減圧により濃縮させる。濃縮物は、溶出剤としてジクロロメタンを使用して、2回シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけられ、91%の収率で、0.908 gの白い固形の生成物を得る。固形混合物は、59%の収率で0.589 gのmer-FIr(pmb)₃を得るために、溶出剤として酢酸エチルとn-ヘキサンを20:80の体積比で含む混合溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーに繰り返しかけられる。分離残液は、18%の収率で0.18 gのfac-FIr(pmb)₃を得るために、溶出剤として酢酸エチルとn-ヘキサンを2:3の体積比で含む混合溶液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーに繰り返しかけられる。反応式は以下の式39に示される。

10

【化39】



【0151】

最終生成物の計測データは以下の通りである。

20

【0152】

fac-FIr(pmb)₃ :

【0153】

¹H NMR(400 MHz、CDCl₃, ppm): 8.02 (s, 3H)、7.86 (d, 3H)、7.64 (m, 3H)、7.25 (m, 3H)、6.84 (d, 3H)、6.61 (d, 3H)、3.51 (m, 6H)、2.15–0.96 (m, 45H)。

【0154】

mer-FIr(pmb)₃ :

【0155】

¹H NMR(400 MHz、CDCl₃, ppm): 8.15 (d, 1H)、8.13 (d, 1H)、8.05 (d, 1H)、7.75 (d, 1H)、7.67 (d, 1H)、7.58 (d, 1H)、7.41–6.53 (m, 12H)、3.20–3.02 (m, 6H)、2.19–0.96 (m, 45H)。

30

【0156】

77 Kの温度下において、2-メチルテトラヒドロフラン溶液中(〜10⁻⁵ mol/L)では、fac-FIr(pmb)₃は、380 nmに放出スペクトルのピークを有し、400 nmにショルダーピークを有している。mer-FIr(pmb)₃は、382 nmに放出スペクトルのピークを有し、402 nmにショルダーピークを有している。

【0157】

(4) ドープされるもの(添加物)として本実施例のFIr(pmb)₃を用いた有機エレクトロルミネサンスデバイスの構造が図3に示される。

40

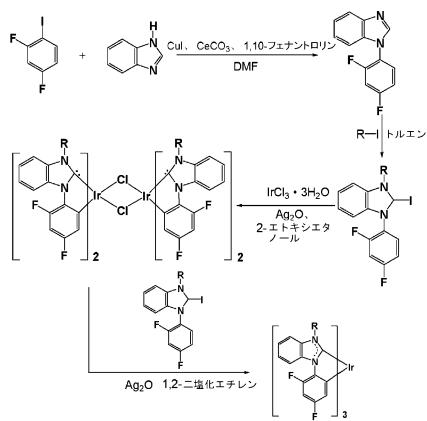
【0158】

このデバイスは、順にITO/FIr(pmb)₃/LiF/Alをなす。即ち、インジウムスズ酸化物(ITO)が、透明なアノードとして10~20 Ω/sqのシート抵抗を有するガラス基板に蒸着される。発光層としてITOでスパイン・コーティング技術により、発光層としてITOの上に、本実施例のFIr(pmb)₃を準備する。そして、バッファ層として、発光層の上にLiFが真空蒸着される。最後に、バッファ層の上に、真空メッキ技術により、デバイスのカソードとなる金属アルミニウム(Al)を蒸着させる。イリジウムを含む有機エレクトロルミネサンス材料を含む発光層は、高い内部量子効率と

50

電界発光効率を有するので、エレクトロルミネッセンスデバイスは、高いエネルギー変換効率と発光効率を有する。

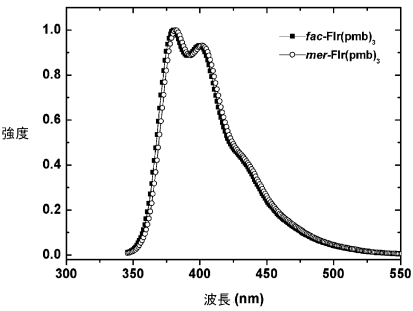
【図 1】



【図 3】

Al
バッファ層
発光層
ITO
ガラス

【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 チョウ, ミンジェ

中華人民共和国 518054 広東, シンセン, ナンシャ ン ディストリクト, ナンハイ
ロード, ネプトゥヌス ビルディング., エイ ブロック, 22エフ

(72)発明者 ワン, ペン

中華人民共和国 518054 広東, シンセン, ナンシャ ン ディストリクト, ナンハイ
ロード, ネプトゥヌス ビルディング., エイ ブロック, 22エフ

(72)発明者 チャン, ジュエンジュエン

中華人民共和国 518054 広東, シンセン, ナンシャ ン ディストリクト, ナンハイ
ロード, ネプトゥヌス ビルディング., エイ ブロック, 22エフ

(72)発明者 リャン, ルーシェン

中華人民共和国 518054 広東, シンセン, ナンシャ ン ディストリクト, ナンハイ
ロード, ネプトゥヌス ビルディング., エイ ブロック, 22エフ

審査官 川口 聖司

(56)参考文献 国際公開第2005/113704 (WO, A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50

CAplus/REGISTRY (STN)

专利名称(译)	含有铱的有机电致发光材料，其制造方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP5647737B2	公开(公告)日	2015-01-07
申请号	JP2013540207	申请日	2010-11-25
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技SHIO，萨尔瓦多T恤迪		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技SHIO，萨尔瓦多T恤迪		
[标]发明人	チョウミンジエ ワンピン チャンジュエンジュエン リャンルーシェン		
发明人	チョウ,ミンジエ ワン,ピン チャン,ジュエンジュエン リャン,ルーシェン		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07F15/00 C07D235/04 C07B61/00		
CPC分类号	H01L51/0085 C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1044 C09K2211/185 H05B33/10 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.660 C07F15/00.CSP.E C07D235/04 C07B61/00.300		
代理人(译)	大上 寛		
其他公开文献	JP2014504443A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供含有下列通式的铱的有机电致发光材料，其中R是C 1 -C 8烷基。还提供了使用上述含铱的有机电致发光材料制备含铱的有机电致发光材料和有机电致发光元件的方法。

