

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-503059

(P2004-503059A)

(43) 公表日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int.Cl.⁷

H05B 33/14
C07D 213/26
C07D 213/30
C07D 215/12
C07F 15/00

F I

H05B 33/14
C07D 213/26
C07D 213/30
C07D 215/12
C07F 15/00

B

E

テーマコード (参考)

3K007
4C031
4C055
4H050

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 85 頁) 最終頁に続く

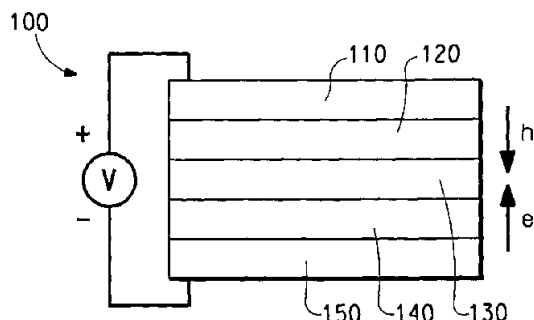
(21) 出願番号 特願2002-507959 (P2002-507959)
(86) (22) 出願日 平成13年6月27日 (2001.6.27)
(85) 翻訳文提出日 平成15年1月6日 (2003.1.6)
(86) 国際出願番号 PCT/US2001/020539
(87) 国際公開番号 W02002/002714
(87) 国際公開日 平成14年1月10日 (2002.1.10)
(31) 優先権主張番号 60/215, 362
(32) 優先日 平成12年6月30日 (2000.6.30)
(33) 優先権主張国 米国 (US)
(31) 優先権主張番号 60/224, 273
(32) 優先日 平成12年8月10日 (2000.8.10)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
ントン、マーケット・ストリート 100
7
(74) 代理人 100077481
弁理士 谷 義一
(74) 代理人 100088915
弁理士 阿部 和夫
(72) 発明者 バチエスラブ エー. ペトロフ
アメリカ合衆国 19707 デラウェア
州 ホッケシン キャパ コート 2
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化フェニルピリジン、フェニルピリミジン及びフェニルキノリンを伴うエレクトロルミネ
セントイリジウム化合物及びかかる化合物で作られたデバイス

(57) 【要約】

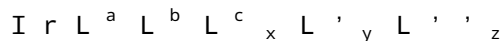
本発明は一般に、エレクトロルミネセント Ir (II I) 化合物、Ir (III I) 化合物を作するために使用さ
れる置換2-フェニルピリジン、フェニルピリミジン及
びフェニルキノリン、ならびにIr (III I) 化合物で
作られるデバイスに向けられている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

発光層を含む有機電子デバイスにおいて、発光層の少なくとも 20 重量 % が



という化学式を有する少なくとも 1 つの化合物を含み、式中、

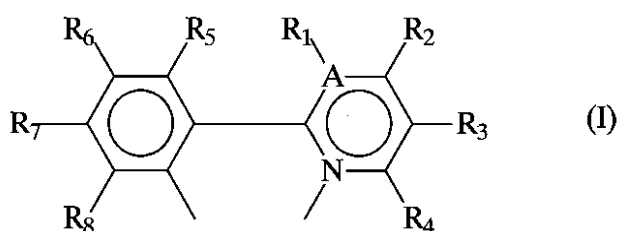
$x = 0$ 又は $y + z = 0$ であり、 $y = 2$ であるとき $z = 0$ であることを条件として、 $x = 0$ 又は 1、 $y = 0$ 、1 又は 2、及び $z = 0$ 又は 1 であり；

L^a が単座配位子であるとき $y + z = 2$ であり、 L^b が二座配位子であるとき $z = 0$ であることを条件として、 L^c = 二座配位子又は単座配位子であり、かつフェニルピリジン、フェニルピリミジン又はフェニルキノリンではなく；

L^x は、単座配位子であり、かつフェニルピリジン及びフェニルピリミジン又はフェニルキノリンではなく；

L^a 、 L^b 及び L^c は互いに同様であるか又は異なり、 L^a 、 L^b 及び L^c の各々は

【化 1】



という構造 (I) を有し、式中、

$\text{R}_1 - \text{R}_4$ 及び $\text{R}_5 - \text{R}_8$ の隣接対を接合させて 5 員環又は 6 員環を形成することができ、

$\text{R}_1 - \text{R}_8$ の少なくとも 1 つは F、 $\text{C}_n \text{F}_{2n+1}$ 、 $\text{OC}_n \text{F}_{2n+1}$ 及び $\text{OCF}_2 \text{X}$ から選択され、式中、 $n = 1 - 6$ 、 $\text{X} = \text{H}$ 、Cl 又は Br であり、

$\text{A} = \text{N}$ であるとき R_1 は存在しないことを条件として、 $\text{A} = \text{C}$ 又は N であることを特徴とする有機電子デバイス。

【請求項 2】

$x = 1$ 、 $y = 0$ および $z = 0$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 3】

$\text{A} = \text{C}$ であり、 $\text{R}_1 - \text{R}_8$ のいずれもニトロから選択されないことを特徴とする請求項 2 に記載のデバイス。

【請求項 4】

R_3 が CF_3 であることを特徴とする請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 5】

$\text{R}_5 - \text{R}_8$ のうち少なくとも 1 つが F、 $\text{C}_n \text{F}_{2n+1}$ 、 $\text{OC}_n \text{F}_{2n+1}$ 及び $\text{OCF}_2 \text{X}$ から選択され、式中、 $n = 1 \sim 6$ 、 $\text{X} = \text{H}$ 、Cl 又は Br であることを特徴とする請求項 4 に記載のデバイス。

【請求項 6】

$\text{A} = \text{C}$ 、 $\text{R}_3 = \text{CF}_3$ 、 $\text{R}_7 = \text{F}$ であり、 R_1 、 R_2 、 $\text{R}_4 - \text{R}_6$ 及び $\text{R}_8 = \text{H}$ であることを特徴とする請求項 2 に記載のデバイス。

【請求項 7】

$\text{A} = \text{C}$ 、 R_3 及び $\text{R}_6 = \text{CF}_3$ であり、 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_7 及び $\text{R}_8 = \text{H}$ であることを特徴とする請求項 2 に記載のデバイス。

【請求項 8】

$\text{A} = \text{C}$ 、 $\text{R}_3 = \text{CF}_3$ 、 R_6 及び $\text{R}_8 = \text{F}$ 、及び R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 及び $\text{R}_7 = \text{H}$ であることを特徴とする請求項 2 に記載のデバイス。

【請求項 9】

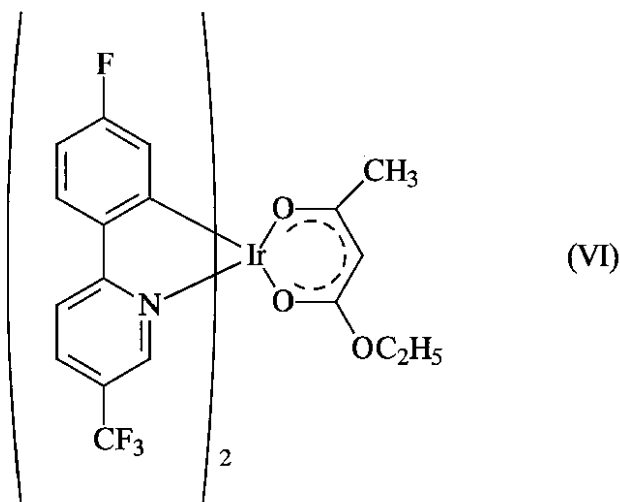
10

20

30

40

【化 2】



10

という構造 (VI) を有し、 $x = 0$ 及び $y = 1$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 10】

発光層を含む有機電子デバイスにおいて、発光層が希釈剤及び

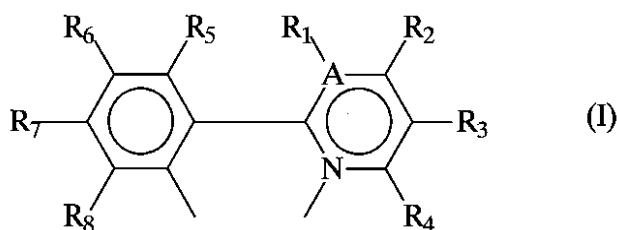
20

$\text{Ir L}^a \text{L}^b \text{L}^c$

という化学式を有する少なくとも 1 つの化合物を 20 重量%未満含む、式中、

L^a 、 L^b 及び L^c は互いに同様であるか又は異なり、 L^a 、 L^b 及び L^c の各々は

【化 3】



30

という構造 (I) を有し、式中、

R_1 - R_4 及び R_5 - R_8 の隣接対を接合させて 5 員環又は 6 員環を形成することができ

、

R_1 - R_8 の少なくとも 1 つは F 、 $\text{C}_n \text{F}_{2n+1}$ 、 $\text{OC}_n \text{F}_{2n+1}$ 及び $\text{OCF}_2 \text{X}$ から選択され、式中、 $n = 1 - 6$ 、 $\text{X} = \text{H}$ 、 Cl 又は Br であり、

$\text{A} = \text{N}$ であるとき R_1 は存在しないことを条件として、 $\text{A} = \text{C}$ 又は N であることを特徴とする有機電子デバイス。

【請求項 11】

希釈剤が、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリシラン、4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニル及び第3級芳香族アミンから選択されることを特徴とする請求項 10 に記載のデバイス。

40

【請求項 12】

N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)、1,1-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)、N,N'-ビス(4-メチルフェニル)-N,N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1,1'-(3,3'-ジメチル)ビフェニル]-4,4'-ジアミン(ETPD)、テトラキス-(3-メチルフェニル)-N,N,N',N'-2,5-フェニレンジアミン(PDA)、-フェニル-4-N,N'-ジフェニルアミノスチレン(TPS)、p-(ジエチルアミノ)ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン(DEH)、トリフェニルアミン(TPA)、ビス[4-(N,N'-ジエチルアミノ)-2-

50

メチルフェニル] (4 - メチルフェニル) メタン (MPMP)、1 - フェニル - 3 - [p - (ジエチルアミノ) スチリル] - 5 - [p - (ジエチルアミノ) フェニル] ピラゾリン (PPR 又は DEASP)、1, 2 - トランス - ビス (9H - カルバゾル - 9 - イル) シクロブタン (DCZB)、N, N, N', N' - テトラキス (4 - メチルフェニル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン (TTB)、ポルフィリン化合物、及びそれらの組み合わせから選択されるホール輸送層をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 13】

トリス (8 - ヒドロキシキノラト) アルミニウム、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (DDPA)、4, 7 ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (DPA)、2 (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (PBD)、3 - (4 - ビフェニル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール (TAZ)、及びそれらの組み合わせから選択される電子輸送層をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のデバイス。

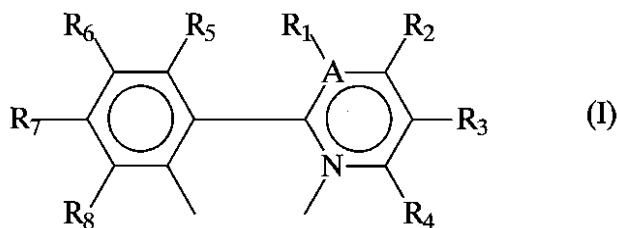
10

【請求項 14】

fac - Ir (L)₃、mer - Ir (L)₃ 及びそれらの組合せから選択される化学式を有する化合物において、式中、L は、表 1 に示される 1 - a ~ 1 - m 及び 1 - q ~ 1 - v の基から選択され、

【化 4】

20



という構造 (I) を有し、式中、

R₁ - R₄ 及び R₅ - R₈ の隣接対を接合させて 5 員環又は 6 員環を形成することができ、

30

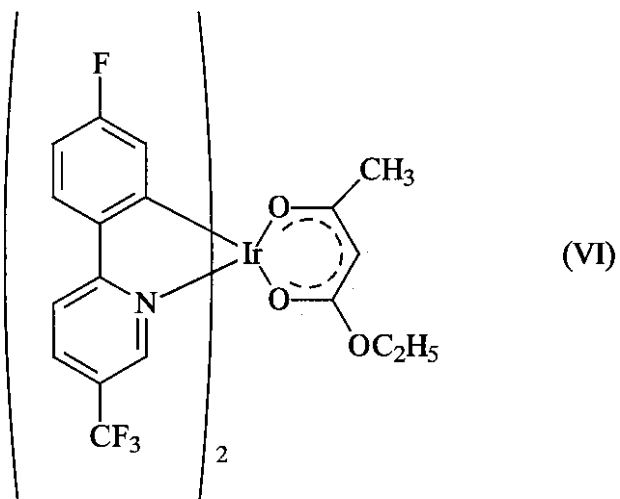
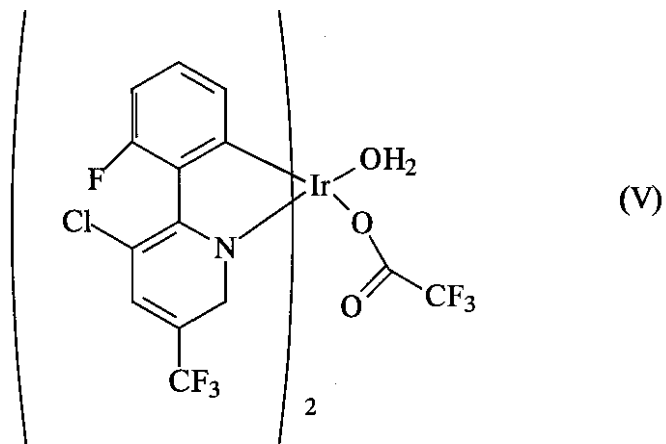
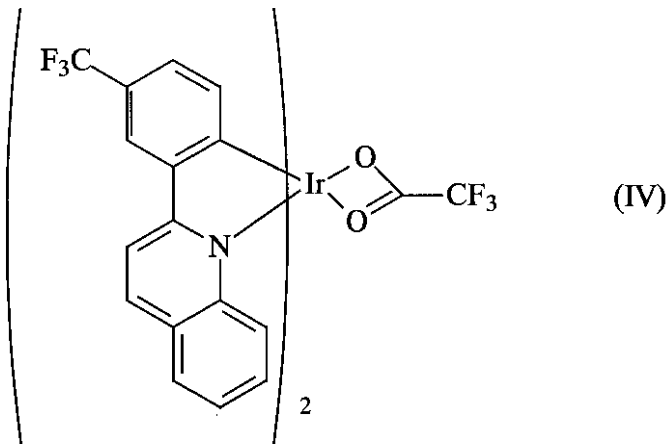
R₁ - R₈ の少なくとも 1 つは F、C_nF_{2n+1}、OC_nF_{2n+1} 及び OCF₂X から選択され、式中、n = 1 - 6、X = H、Cl 又は Br であり、

A = N であるとき R₁ は存在しないことを条件として、A = C 又は N であることを特徴とする化合物。

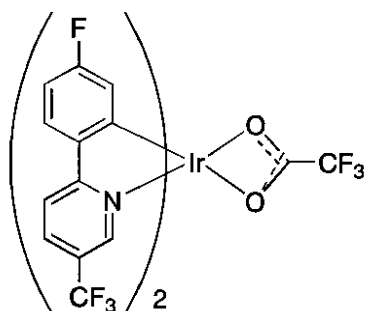
【請求項 15】

以下の構造 (IV)、(V)、(VI)、(IX) 及び (X)

【化 5】

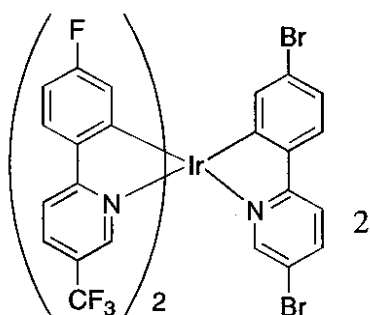


【化 6】



(IX)

10



(X)

20

から選択される構造を有することを特徴とする化合物。

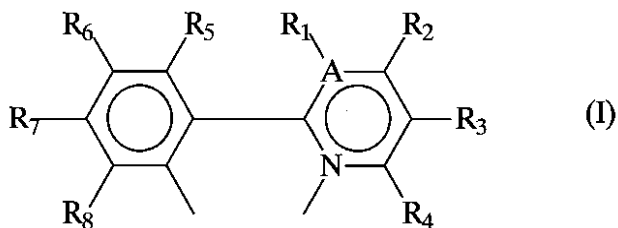
【請求項 16】

以下の (i) および (ii) :

(i) $fac - Ir(L)_3$ 、 $mer - Ir(L)_3$ 及びそれらの組合せから選択される化学式を有する化合物であって、式中、L は、表 1 に示される 1 - a ~ 1 - m 及び 1 - q ~ 1 - v から選択される基であり、

30

【化 7】



(I)

40

という構造 (I) を有し、式中、

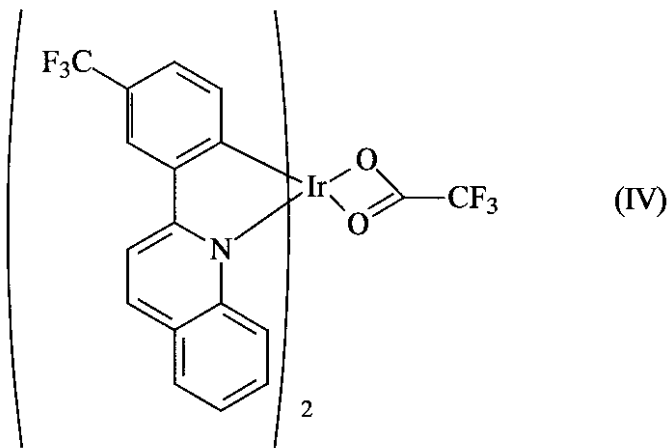
$R_1 - R_4$ 及び $R_5 - R_8$ の隣接対を接合させて 5 員環又は 6 員環を形成することができ、

$R_1 - R_8$ の少なくとも 1 つは F、 $C_n F_{2n+1}$ 、 $OC_n F_{2n+1}$ 及び $OCF_2 X$ から選択され、式中、 $n = 1 - 6$ 、 $X = H$ 、 Cl 又は Br であり、

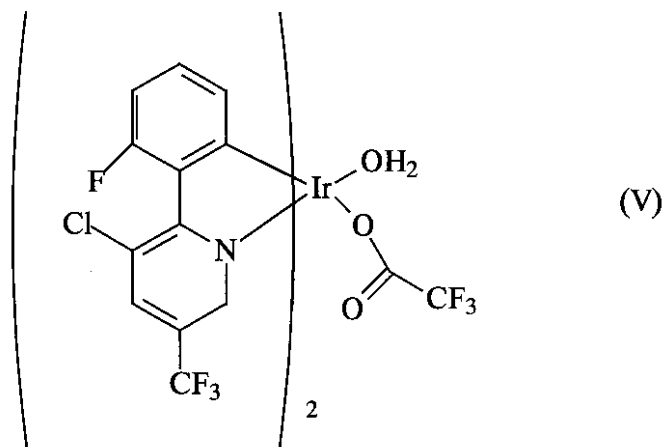
$A = N$ であるとき R_1 は存在しないことを条件として、 $A = C$ 又は N である、化合物；

(ii)

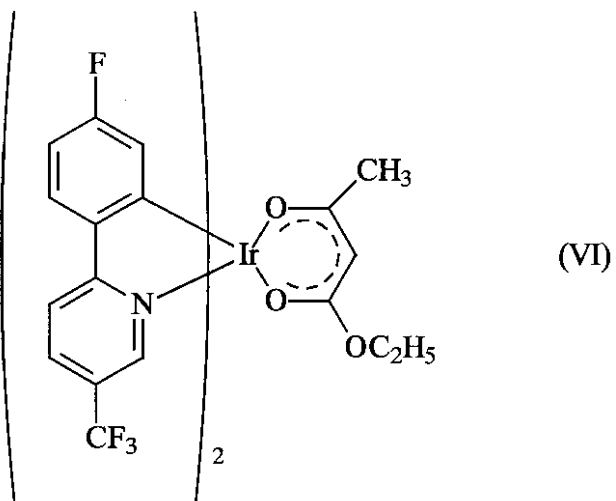
【化 8】



10



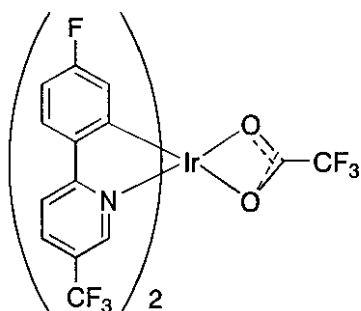
20



30

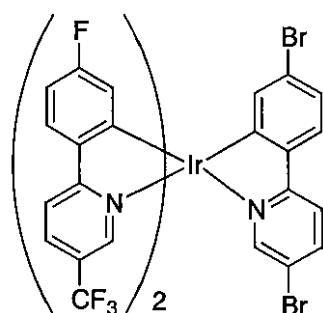
40

【化 9】



10

(IX)



20

(X)

という構造 (IV)、(V)、(VI)、(IX) 及び (X) のうちの 1 つを有する化合物、

から選択される化合物を含む発光層を含むことを特徴とする有機電子デバイス。

30

【請求項 17】

発光層がさらに希釈剤を含むことを特徴とする請求項 16 に記載のデバイス。

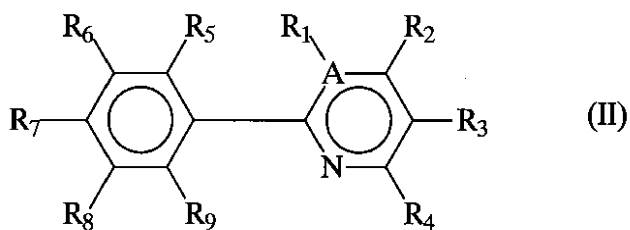
【請求項 18】

希釈剤が、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリシラン、4,4'-N,N'-ジカルバゾールピフェニル及び第3級芳香族アミンから選択されることを特徴とする請求項 17 に記載のデバイス。

【請求項 19】

表 2 に示される化合物 2-a ~ 2-aa から選択され、以下の構造 (II) :

【化 10】



40

(式中、

R₉ は H であり、

R₁ - R₄ 及び R₅ - R₈ の隣接対を接合させて 5 員環又は 6 員環を形成することができ

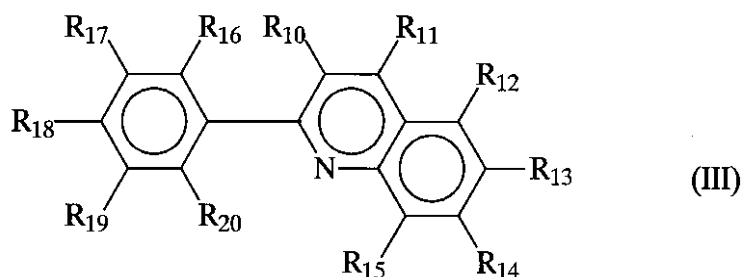
50

$R_1 - R_8$ の少なくとも 1 つは F 、 $C_n F_{2n+1}$ 、 $OC_n F_{2n+1}$ 及び $OCF_2 X$ から選択され、式中、 $n = 1 - 6$ 、 $X = H$ 、 Cl 又は Br であり、
 $A = N$ であるとき R_1 は存在しないことを条件として、 $A = C$ 又は N である) を有することを特徴とする化合物。

【請求項 20】

以下の構造 (III) :

【化 11】



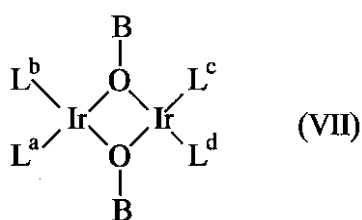
10

を有し、式中、 $R_{17} = CF_3$ であり $R_{10} - R_{16}$ 及び $R_{18} - R_{20}$ が H であることを特徴とする化合物。

【請求項 21】

以下の構造 VII :

【化 12】



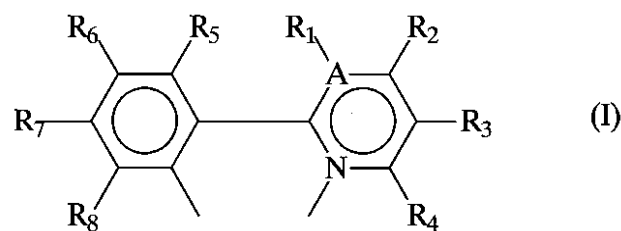
20

を有する化合物において、式中、 $B = H$ 、 CH_3 又は C_2H_5 であり、

L^a 、 L^b 、 L^c 及び L^d は互いに同じであるか又は異なり、 L^a 、 L^b 、 L^c 及び L^d の各々は

30

【化 13】



という構造 (I) を有し、式中、

$R_1 - R_4$ 及び $R_5 - R_8$ の隣接対を接合させて 5 員環又は 6 員環を形成することができ、

40

$R_1 - R_8$ の少なくとも 1 つは F 、 $C_n F_{2n+1}$ 、 $OC_n F_{2n+1}$ 及び $OCF_2 X$ から選択され、式中、 $n = 1 - 6$ 、 $X = H$ 、 Cl 又は Br であり、

$A = N$ であるとき R_1 は存在しないことを条件として、 $A = C$ 又は N であることを特徴とする化合物。

【請求項 22】

$L^a = L^b = L^c = L^d$;

$B = H$;

$R_3 = CF_3$;

50

$R_7 = F$;

R_1 、 R_2 、 $R_4 - R_6$ 及び $R_8 = H$ である

ことを特徴とする請求項 21 に記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の背景)

(発明の分野)

本発明は、フッ素化フェニルピリジン、フェニルピリミジン及びフェニルキノリンに関する。これは同様に、活性層がエレクトロルミネセント $Ir(III)$ 錯体を内含する電子デバイスにも関する。

10

【0002】

(関連技術の説明)

表示装置を構成する発光ダイオードといったような光を発する有機電子デバイスが、さまざまな種類の電子機器の中に存在している。かかるデバイス全てにおいて、有機活性層は、2つの電気接点層の間にはさまれている。電気接点層の少なくとも1つは、光透過性であり、そのため、光は、電気接点層の中を通過することができる。有機活性層は、電気接点層を横断して電気を印加した時点で光透過性電気接点層を通して光を発出する。

【0003】

発光ダイオード内の活性成分として有機エレクトロルミネセント化合物を使用することは周知である。アントラセン、チアジアゾール誘導体及びクマリン誘導体といったような単純な有機分子が、エレクトロルミネッセンスを示すことが知られている。半導電性共役重合体も同様に、Friend et al. 米国特許第5,247,190号, Heeger et al., 米国特許第5,408,109号及びNakano et al., 公開された欧州特許出願第443,861号で開示されたように、エレクトロルミネッセンス成分として使用されてきた。3価の金属イオン特にアンモニウムと8ヒドロキシキノレート錯体が、例えば、Tang et al., 米国特許第5,552,678号の中で開示されてきたように、エレクトロルミネッセンス成分として広く使用されてきた。

20

【0004】

Burrows 及び Thompson は、fac-トリス(2-フェニルピリジン)イリジウムを有機発光デバイス内で活性成分として使用できるということを報告した(Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4)。イリジウム化合物がホスト導電性材料の中に存在する場合に、性能が最大となる。Thompsonは、活性層がfac-トリス[2-(4',5'-ジクロロフェニル)ピリジン- $C^{1,2}$ 、N]イリジウム($Ir(III)$)でドーブされたポリ(N-ビニルカルバゾール)であるデバイスについてさらに報告した(Polymer Preprints 2000, 41(1), 770)。

30

【0005】

しかしながら、改善された効率を示すエレクトロルミネセント化合物に対するニーズが引き続き存在している。

40

【0006】

(発明の概要)

本発明は、配位子上に少なくとも1つのフッ素又はフッ素化された基が存在する少なくとも2つのフェニルピリジン配位子を有するイリジウム化合物(一般に「 $Ir(III)$ 化合物」と呼ばれる)に向けられている。イリジウム化合物は、以下の第1の化学式を有する。

$IrL^aL^bL^c{}_xL^{}_yL^{}_z$ (第1化学式)

なお式中、

$x = 0$ 又は $y + z = 0$ であり、 $y = 2$ であるとき $z = 0$ であることを条件として、 $x = 0$ 又は 1、 $y = 0$ 、1 又は 2、及び $z = 0$ 又は 1 であり；

50

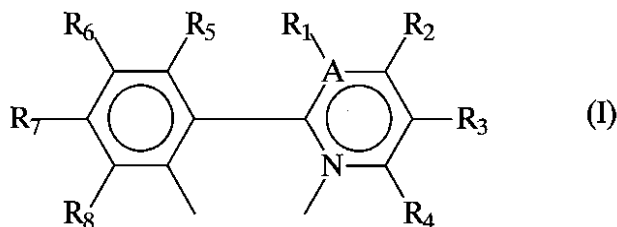
L' が単座配位子であるとき $y + z = 2$ であり、L' が二座配位子であるとき $z = 0$ であることを条件として、L' = 二座配位子又は単座配位子でありかつフェニルピリジン、フェニルピリミジン又はフェニルキノリンではなく；

L'' は、単座配位子であり、かつフェニルピリジン及びフェニルピリミジン又はフェニルキノリンではなく；

L^a、L^b 及び L^c は互いに同様であるか又は異なり、L^a、L^b 及び L^c の各々は

【0007】

【化14】



10

【0008】

という構造 (I) を有し、式中、

R₁ - R₄ 及び R₅ - R₈ の隣接対を接合させて5員環又は6員環を形成することができ

、
R₁ - R₈ の少なくとも1つは F、C_nF_{2n+1}、OC_nF_{2n+1} 及び OCF₂X から選択され、式中、n = 1 - 6、X = H、Cl 又は Br であり、

A = N であるとき R₁ は存在しないことを条件として、A = C 又は N である。

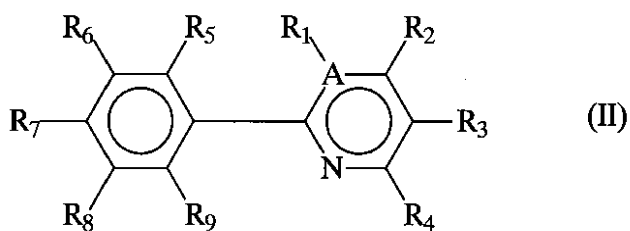
20

【0009】

もう1つの実施形態においては、本発明は、上述の Ir (III) 化合物を作る置換2-フェニルピリジン、フェニルピリミジン及びフェニルキノリン前駆体化合物に向けられる。前駆体化合物は、以下の構造 (II) 及び (III) を有する。

【0010】

【化15】



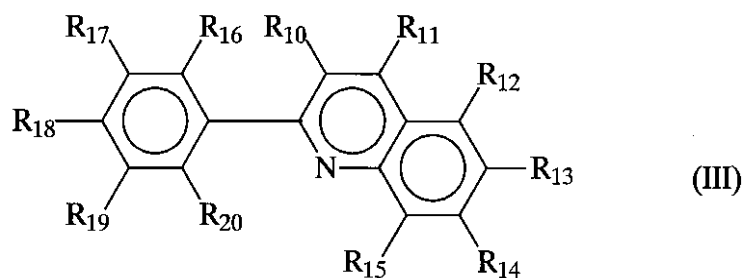
30

【0011】

(なお式中、A 及び R₁ - R₈ は、上述の構造 (1) に定義されている通りであり、R₉ は H である。)

【0012】

【化16】



40

50

【0013】

(なお式中、 $R_{10} - R_{19}$ のうちの少なくとも1つは、 F 、 $C_n F_{2n+1}$ 、 $OC_n F_{2n+1}$ 及び OCF_2X から選択され、 $n = 1 - 6$ であり、 $X = H$ 、 Cl 又は Br 、 R_{20} は H である)。

【0014】

フェニル - ピリジン、フェニル - ピリミジン及びフェニル - キノリン結合を中心として自由な回転が存在することがわかる。しかしながら、本書の論述にあたっては、化合物を1つの配向に関して記述する。

【0015】

もう1つの実施形態においては、本発明は、上述の $Ir(III)$ 化合物又は上述の $Ir(III)$ 化合物の組合せを含む少なくとも1つの発光層を有する有機電子デバイスに向けられている。 10

【0016】

本書で使用される「化合物」という語は、物理的手段で分離できない原子でさらに構成されている分子から成る無帯電物質を意味するものとして意図されている。「配位子」という語は、金属イオンの配位圏に付着される分子、イオン又は原子を意味するものとして意図されている。「錯体」という語は、名詞として使用された場合、少なくとも1つのイオン及び少なくとも1つの配位子を有する化合物を意味するものとして意図されている。「基」という語は、1つの錯体内の配位子又は有機化合物内の置換基といった、1つの化合物の一部分を意味するものとして意図されている。「フェイシャル」という語は、3つの「a」基が全て隣接している、すなわち8面体の1面のコーナーにある、8面体の幾何形状を有する錯体 Ma_3b_3 の1つの異性体を意味することが意図されている。 20

【0017】

(好ましい実施形態の詳細な説明)

本発明の $Ir(III)$ 化合物は、上述の第1化学式 $Ir(III)L^aL^bL^c_xL'^y$ を有する。

【0018】

上述の $Ir(III)$ 化合物は、往々にしてシクロメタレート化錯体と呼ばれる。すなわち、以下の第2化学式を有する $Ir(III)$ 化合物は同様に往々にしてビス - シクロメタレート化錯体と呼ばれる。 30

$IrL^aL^bL'^yL''^z$ (第2化学式)

(なお式中、 y 、 z 、 L^a 、 L^b 、 L' 及び L'' は、上述の第1化学式で定義された通りである。

【0019】

以下の第3化学式を有する $Ir(III)$ も、往々にしてトリス - シクロメタレート化錯体と呼ばれる。

$IrL^aL^bL^c$ (第3化学式)

なお式中、

L^a 、 L^b 及び L^c は、上述の第1化学式に定義された通りである。

【0020】

好ましいシクロメタレート化錯体は中性かつ非イオン性であり、無傷の状態で昇華され得る。真空被着を介して得られたこれらの材料の薄膜は、良好乃至は優秀なエレクトロルミネセント特性を示す。イリジウム原子上の配位子内へのフッ素置換基の導入は、錯体の安定性及び揮発性の両方を増大させる。その結果、低温で真空被着を実施することができ、錯体の分解を回避することができる。配位子内へのフッ素置換基の導入により、往々にして非放射性崩壊速度及び固体状態での自己消光現象を低減させることができる。これらの低減は、エレクトロルミネセンス効率の増強を導く可能性がある。電子供与及び電子求引性特性を伴う置換基を変動させることで化合物のエレクトロルミネセント特性の微同調、ひいてはエレクトロルミネセントデバイスにおける明度及び効率の最適化が可能となる。 40

【0021】

理論による束縛を望むわけではないが、イリジウム化合物からの発光は、金属 - 配位子間の電荷移送の結果として配位子に基づくものであると考えられている。従って、エレクトロルミネセンスを示すことのできる化合物には、以上の第2化学式 $\text{Ir L}^a \text{L}^b \text{L}'_y \text{L}''_z$ の化合物、及び第3化学式 $\text{Ir L}^a \text{L}^b \text{L}^c$ の化合物が含まれ、ここでこの第3化学式中の全ての L^a 、 L^b 及び L^c はフェニルピリジン、フェニルピリジン又はフェニルキノリンである。上述の構造 (I) 及び (II) の $\text{R}_1 - \text{R}_8$ 基及び構造 (III) の $\text{R}_{10} - \text{R}_{19}$ 基は、アルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、及びシアノ基ならびにフルオロ、フッ素化アルキル及びフッ素化アルコキシ基といったような有機化合物のための従来の置換基から選択することができる。これらの基は、部分的に又は完全にフッ素化 (過フッ素化) され得る。好ましいイリジウム化合物の全ての $\text{R}_1 - \text{R}_8$ 及び $\text{R}_{10} - \text{R}_{19}$ 置換基は、フルオロ、過フッ素化アルキル ($\text{C}_n \text{F}_{2n+1}$) 及び過フッ素化アルキル基 ($\text{OC}_n \text{F}_{2n+1}$) (なお、式中、過フッ素化アルキル及びアルコキシ基は、1 ~ 6 個の炭素原子を有する) か又は化学式 ($\text{OCF}_2 \text{X}$) の基 (式中、 $\text{X} = \text{H}$ 、 Cl 又は Br) から選択されている。

10

【0022】

シクロメタレート化イリジウム錯体のエレクトロルミネセント特性は、 $\text{R}_1 - \text{R}_8$ 及び $\text{R}_{10} - \text{R}_{19}$ 基のうちのいずれか単数又は複数のものがニトロ基である場合により低いものとなる、ということがわかっている。従って、 $\text{R}_1 - \text{R}_8$ 及び $\text{R}_{10} - \text{R}_{19}$ 基のいずれもニトロ基でないことが好ましい。

【0023】

窒素含有環は、ピリジン環、ピリミジン環又はキノリン環であり得る。少なくとも1つのフッ素化置換基が、窒素含有環上にあることが好ましい (最も好ましくは CF_3)。

20

【0024】

遷移金属配位化学にとって既知の従来のあらゆる配位子が、 L' 及び L'' 配位子として適切である。二座配位子の例としては、置換可能なエチレンジアミン及びアセチルアセトネートといったような、2つの配位基を有する化合物が含まれる。単座配位子の例としては、塩化物及び硝酸塩イオン及びモノアミンが含まれる。イリジウム錯体は中性で昇華可能であることが好ましい。単一の二座配位子が使用される場合、マイナス1 (-1) の正味電荷を有するはずである。2つの単座配位子が使用されている場合、これらは、マイナス1 (-1) の組合せ正味電荷を有するはずである。ビス - シクロメタレート化錯体は、配位子全てが同じではないトリス - シクロメタレート化錯体を調製する上で有用であり得る。

30

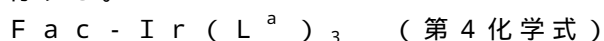
【0025】

好ましい実施形態においては、イリジウム錯体は、上述のように第3化学式 $\text{Ir L}^a \text{L}^b \text{L}^c$ を有する。

【0026】

より好ましい実施形態においては、 $\text{L}^a = \text{L}^b = \text{L}^c$ である。これらのより好ましい化合物は好ましくは、イリジウムに配位された窒素原子がイリジウムに配位された炭素原子との関係においてトランスである、単結晶X線回折によって決定されるようなフェイシャル幾何形状を示すことが多い。これらのより好ましい化合物は、以下のような第4化学式を有する。

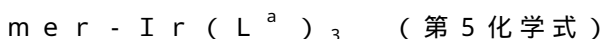
40



(式中、 L^a は、上述の構造 (I) を有する)。

【0027】

化合物は同様に、イリジウムに配位された窒素原子のうちの2つが互いにトランスであるメリディオナル幾何形状を示す。これらの化合物は以下の第5化学式を有する：



(式中、 L^a は上述の構造 (I) を有する)。

【0028】

以上の第4化学式及び第5化学式の化合物の例は、下表 - 1 に示されている。

50

【 0 0 2 9 】

【 表 1 】

表 1										
化合物	A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	化学式
1-a	C	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H	第 4
1-b	C	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H	第 4
1-c	C	H	H	CF ₃	H	F	H	H	H	第 4
1-d	C	H	H	H	H	F	H	H	H	第 4
1-e	C	H	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	第 4
1-f	C	H	H	H	H	H	CF ₃	H	H	第 4
1-g	C	H	H	H	H	H	H	F	H	第 4
1-h	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	H	H	第 4
1-i	C	H	H	CF ₃	H	H	H	OCH ₃	H	第 4
1-j	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	H	第 4
1-k	C	H	H	NO ₂	H	H	CF ₃	H	H	第 4
1-l	C	H	H	CF ₃	H	H	H	OCF ₃	H	第 4
1-m	N	--	CF ₃	H	H	H	H	F	H	第 4
1-q	C	H	H	CF ₃	H	H	OCH ₃	H	H	第 4
1-r	C	H	OCH ₃	H	H	H	H	CF ₃	H	第 4
1-s	C	H	H	H	H	F	H	F	H	第 4 及び 第 5
1-t	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	F	第 5
1-u	C	H	H	CF ₃	H	F	H	F	H	第 5
1-v	C	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H	第 5

10

20

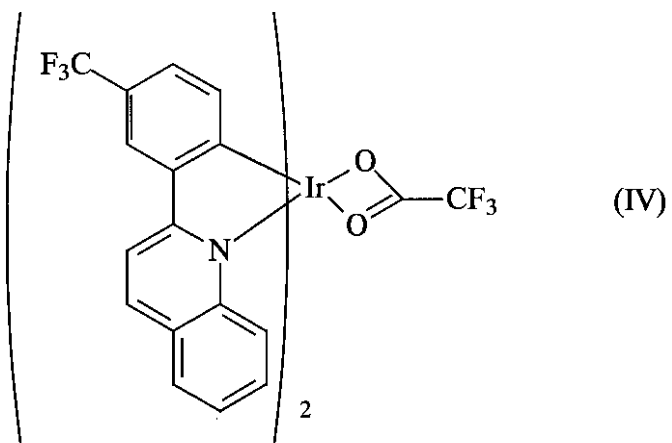
30

【 0 0 3 0 】

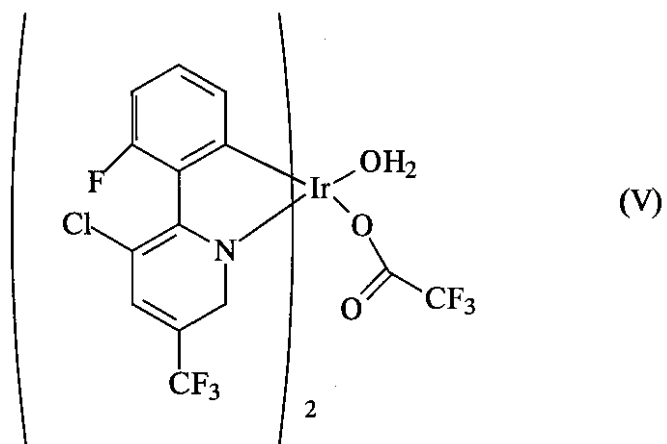
上述の第 2 化学式 $I r L^a L^b L^{'y} L^{'z}$ の化合物例としては、それぞれ以下の構造 (IV)、(V)、(VI)、(IX) 及び (X) を有する化合物 1 - n、1 - o、1 - p、1 - w 及び 1 - x が含まれる。

【 0 0 3 1 】

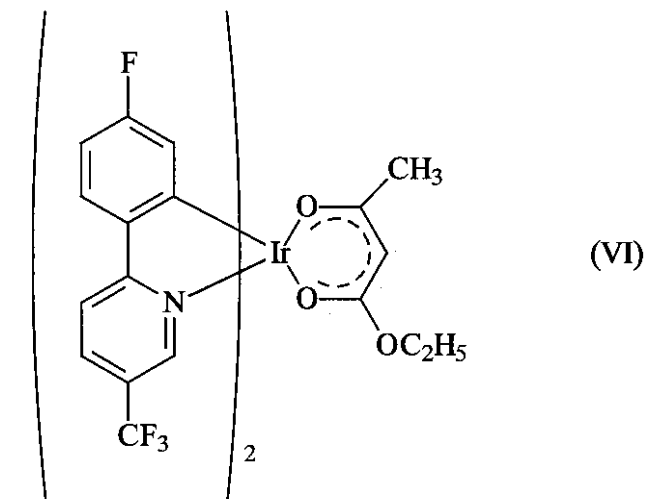
【 化 1 7 】



10



20

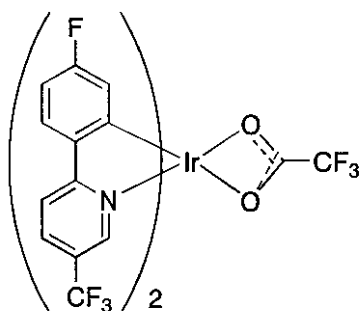


30

【 0 0 3 2 】

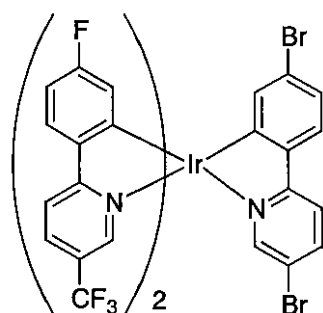
40

【 化 1 8 】



(IX)

10



(X)

20

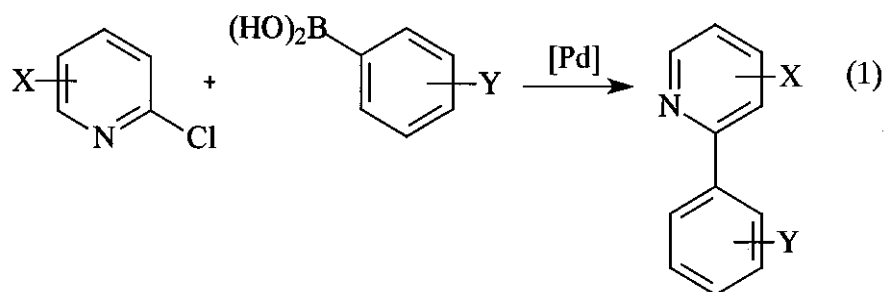
【 0 0 3 3 】

上述の第3化学式 $Ir L^a L^b L^c$ のイリジウム錯体は一般に適切な置換2-フェニルピリジン、フェニルピリミジン又はフェニルキノリンから調製される。以上の構造(II)に示されているような置換2-フェニルピリジン；フェニルピリミジン及びフェニルキノリンは、O. Lohse, P. Thevenin, E. Waldvogel Synlett, 1999, 45-48に記述されているようにアリルホウ素酸と共に置換2-クロロピリジン、2-クロロピリミジン又は2-クロリキノリンのスズキカップリングを用いて、良好乃至優秀な収量で調製される。この反応は、以下の等式(1)の中で、X及びYが置換基を表わすものとしてピリジン誘導体について例示されている。

30

【 0 0 3 4 】

【 化 1 9 】



40

【 0 0 3 5 】

上述の構造(II)を有する2-フェニルピリジン及び2-フェニルピリミジン化合物の例は、下表2に示されている。

【 0 0 3 6 】

【 表 2 】

50

表2										
化合物	A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉
2-a	C	H	H	CF ₃	H	F	H	H	H	H
2-b	C	H	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	H
2-c	C	H	H	NO ₂	H	H	CF ₃	H	H	H
2-d	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	H	H
2-e	C	H	H	CF ₃	H	H	H	CH ₃ O	H	H
2-f	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	H	H	H
2-g	C	H	H	H	CH ₃	H	H	F	H	H
2-h	N	--	H	H	H	H	H	F	H	H
2-i	C	H	H	CF ₃	H	H	H	CF ₃ O	H	H
2-j	N	--	CF ₃	H	H	F	H	H	H	H
2-k	C	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H	H
2-l	C	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H	H
2-m	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	F	H	H
2-n	C	CF ₃	H	H	H	H	H	F	H	H
2-o	C	CF ₃	H	H	H	H	H	CH ₃ O	H	H
2-p	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	CH ₃ O	H	H
2-q	N	--	CF ₃	H	H	H	H	F	H	H
2-r	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	H	H	F
2-s	C	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H	H
2-t	C	Cl	H	H	H	F	H	H	H	H
2-v	C	H	H	CF ₃	H	H	CH ₃ O	H	H	H
2-w	C	H	CH ₃ O	H	H	H	H	CF ₃	H	H
2-x	C	H	H	H	H	H	F	F	H	H
2-y	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	F	H
2-z	C	H	H	CF ₃	H	F	H	F	H	H
2-aa	C	H	H	Br	H	H	H	Br	H	H

10

20

30

【0037】

上述の構造 (I I) を有する置換 2 - フェニルキノリン化合物の一例としては、R₁₇ = CF₃ 及び R₁₀ - R₁₆ 及び R₁₈ - R₂₀ = H を有する化合物 2 - u がある。

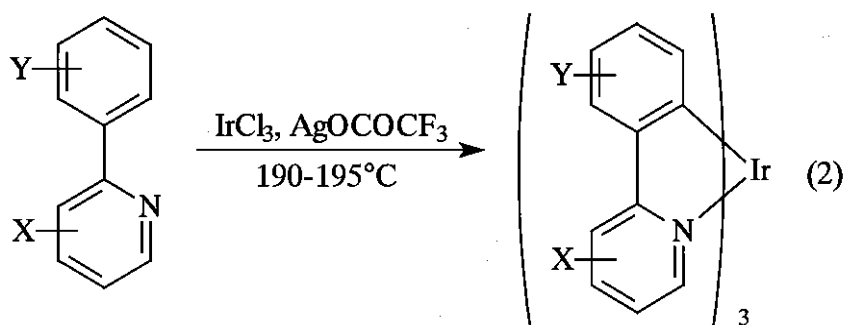
【0038】

かくして調製された 2 - フェニルピリジン、ピリミジン及びキノリンは、シクロメタレート化イリジウム錯体の合成のために使用される。市販の三塩化イリジウム水和物及びトリフルオロ酢酸銀を利用する便利な 1 段階方法が開発されてきた。一般に反応は、3 当量の AgOCOCF₃ の存在下で、溶剤無しで余剰の 2 - フェニルピリジン、ピリミジン又はキノリンを用いて実施される。この反応は、2 - フェニルピリジンについて以下の等式 (2) に例示されている：

【0039】

【化 20】

40



10

【0040】

トリスシクロメタレート化イリジウム錯体は、単離、精製され、元素分析、 ^1H 及び ^{19}F NMRスペクトルデータそして化合物 1 - b、1 - c 及び 1 - e については結晶 X 線回折によって完全に特徴づけられた。一部のケースでは、異性体混合物が得られた。往々にして、個々の異性体を単離することなく、混合物を使用することができる。

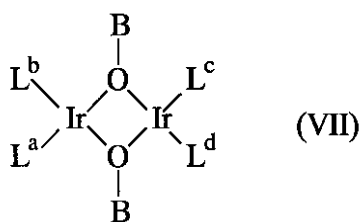
【0041】

一部のケースにおいては、上述の第2化学式 $\text{IrL}^a\text{L}^b\text{L}'^y\text{L}''^z$ を有するイリジウム錯体を、上述の第3化学式 $\text{IrL}^a\text{L}^b\text{L}^c$ を有する錯体の調製と同じ合成手順を用いて、反応混合物から単離することができる。錯体は同じく、まず最初に以下の構造 VII を有する中間イリジウム二量体を調製することによって調製することもできる。

20

【0042】

【化21】



30

【0043】

(なお式中、 $\text{B} = \text{H}$ 、 CH_3 又は C_2H_5 であり、 L^a 、 L^b 、 L^c 及び L^d は互いに同じであっても異なってもよく、 L^a 、 L^b 、 L^c 及び L^d の各々は上述の構造 (I) を有する)

イリジウム二量体は一般に、まず最初に、2 - フェニルピリジン、フェニルピリミジン又はフェニルキノリンと3塩化イリジウム水和物を反応させ、 NaOB を添加することによって調製可能である。

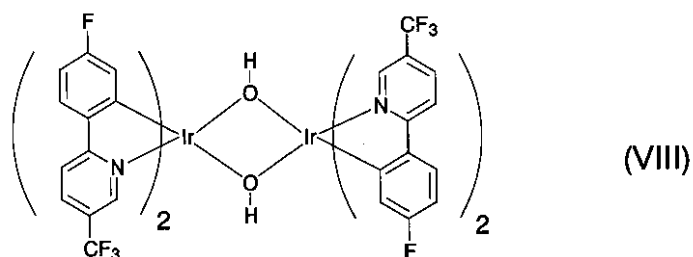
【0044】

1つの特に有用なイリジウム二量体は、以下の構造 VIII を有するヒドロキソイリジウム二量体である：

40

【0045】

【化22】



50

【 0 0 4 6 】

この中間体は、アセト酢酸エチルを添加することによって化合物 1 - p を調製するために使用可能である。

【 0 0 4 7 】

(電子デバイス)

本発明は同様に、その少なくとも 1 つの層が本発明のイリジウム錯体を内含する、2 つの電気接点層の間に位置づけされた少なくとも 1 つの光活性層を含む電子デバイスにも関する。デバイスは、付加的なホール輸送及び電子輸送層を有することが多い。標準的構造は図 1 に示されている。デバイス 1 0 0 は、陽極層 1 1 0 及び陰極層 1 5 0 を有する。陽極に隣接しているのは、ホール輸送材料を含む層 1 2 0 である。陰極に隣接しているのは、電子輸送材料を含む層 1 4 0 である。ホール輸送層と電子輸送層の間には、光活性層 1 3 0 がある。

10

【 0 0 4 8 】

デバイス 1 0 0 の利用分野に応じて、光活性層 1 3 0 は、印加電圧により活性化される発光層 (例えば発光ダイオード又は発光電気化学セルの場合) 、放射エネルギーに応答し、印加されたバイアス電圧を伴って又は伴わずに信号を生成する材料層 (例えば光検出機構の場合) でありうる。光検出機構の例としては、光伝導セル、光導電セル、フォトスイッチ、フォトランジスタ及び光電管及び光電池が含まれる。なお、これらの用語は M a r k u s , J o h n , エレクトロニクス及びヌクレオニクス辞典、4 7 0 及び 4 7 6 (マグローヒル、I n c . 1 9 9 6) 内で記述されている。

20

【 0 0 4 9 】

本発明のイリジウム化合物は、層 1 3 0 中の光活性材料として又は層 1 4 0 中の電子輸送材料として有用である。好ましくは、本発明のイリジウム錯体は、ダイオード内に発光材料として使用されている。これらの利用分野では、本発明のフッ素化合物は、有効であるために固体マトリクス希釈剤中にある必要はない。層の合計重量に基づいて 2 0 重量 % 以上最大で 1 0 0 % がイリジウム化合物である層を発光層として用いることができる。このことは、わずか 6 ~ 8 重量 % の量で発光層中に存在する場合に最大の効率を達成することが発見された非フッ素化イリジウム化合物つまりトリス (2 - フェニルピリジン) イリジウム (I I I) とは対照的である。これは、自己消光効果を減少させるために必要であった。イリジウム化合物と共に、発光層中には、付加的な材料も存在し得る。例えば発光の色を変えるために、蛍光染料が存在していてもよい。希釈剤を添加することも可能である。希釈剤は、ポリ (N - ビニルカルバゾル) 及びポリシランといったような重合体材料であってもよい。それは、4、4' - N、N' - ジカルバゾルビフェニル又は第 3 級芳香族アミンといった小分子でもあり得る。希釈剤が使用される場合、イリジウム化合物は一般に、層の合計重量に基づいて、通常 2 0 重量 % 未満、好ましくは 1 0 重量 % 未満の少量で存在する。

30

【 0 0 5 0 】

一部のケースでは、イリジウム錯体は、複数の異性体形態で存在することもでき、そうでなければ異なる錯体の混合物が存在していてもよい。O L E D についての以上の論述では、「イリジウム化合物」という語は化合物及び / 又は異性体の混合物を包含することが意図されているということがわかるだろう。

40

【 0 0 5 1 】

高効率 L E D を実現するためには、ホール輸送材料の H O M O (最高占有分子軌道) は、陽極の仕事関数と整列しているべきであり、電子輸送材料の L U M O (最低未占有分子軌道) は、陰極の仕事関数と整列しているべきである。材料の化学的相容性及び昇華温度も又、電子及びホール輸送材料を選択する上で重要な考慮事項である。

【 0 0 5 2 】

O L E D のその他の層は、かかる層において有用なものとして知られているあらゆる材料で作られていてよい。陽極 1 1 0 は、正電荷担体を注入するために特に効率の良い電極である。これは、例えば金属、混合金属、合金、金属酸化物又は混合金属酸化物を含有する

50

材料で作られていてもよいし、或いは導電性重合体でもあり得る。適切な金属としては、第 11 群金属、第 4 群、5 群及び 6 群の金属及び第 8 群～10 群の遷移金属が含まれる。陽極が、光透過性のものでなくてはならない場合には、インジウム、錫 - 酸化物といったような第 12 群、13 群及び 14 群の金属の混合金属酸化物が一般に使用される。全体として、IUPAC 付番システムが用いられ、ここでは、周期表からの群は、左から右へ 1～18 と付番されている (CRC 化学及び物理便覧)、2000 年第 81 版)。陽極 110 は同様に、「可溶性導電性重合体から作られた可とう性発光ダイオード」Nature 第 357 巻、p 477～479 (1992 年 6 月 11 日) の中で記述されているとおりのポリアニリンといったような有機材料をも含んでいてよい。陽極及び陰極のうちの少なくとも 1 つが少なくとも部分的に透明であって、生成された光を観察できるようになっているべきである。 10

【0053】

層 120 のためのホール輸送材料の例は、例えば、Y. Wang の Kirk-Othmer 化学技術百科事典、第 4 版、第 18 巻、p 837～860、1996 年の中で要約されている。ホール輸送分子も重合体も、共に使用することができる。一般に使用されているホール輸送分子は、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン (TPD)、1, 1 - ビス [(ジ - 4 - トリルアミノ) フェニル] シクロヘキサン (TAPC)、N, N' - ビス (4 - メチルフェニル) - N, N' - ビス (4 - エチルフェニル) - [1, 1' - (3, 3' - ジメチル) ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン (ETPD)、テトラキス - (3 - メチルフェニル) - N, N, N', N' - 2, 5 - フェニレンジアミン (PDA)、- フェニル - 4 - N, N - ジフェニルアミノスチレン (TPS)、p - (ジエチルアミノ) ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン (DEH)、トリフェニルアミン (TPA)、ビス [4 - (N, N - ジエチルアミノ) - 2 - メチルフェニル] (4 - メチルフェニル) メタン (MPMP)、1 - フェニル - 3 - [p - (ジエチルアミノ) スチリル] - 5 - [p - (ジエチルアミノ) フェニル] ピラゾリン (PPR 又は DEASP)、1, 2 - トランス - ビス (9H - カルバゾル - 9 - イル) シクロブタン (DCZB)、N, N, N', N' - テトラキス (4 - メチルフェニル) - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン (TTB)、ボルフィリン化合物、例えば銅フタロシアニンといったものである。一般に使用されるホール輸送重合体は、ポリビニルカルバゾル、(フェニルメチル) ポリシラン及びポリアニリンである。ポリスチレン及びポリカーボネートといったような重合体内に上述のものといったようなホール輸送分子をドーピングすることによって、ホール輸送重合体を得ることも同様に可能である。 20 30

【0054】

層 140 のための電子輸送材料の例としては、トリス (8 - ヒドロキシキノラト) アルミニウム (Alq_3)、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (DDPA) 又は 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (DPA) といったフェナントロリンベースの化合物；及び、2 - (4 - ビフェニリル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (PBD) 及び 3 - (4 - ビフェニリル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール (TAZ) といったようなアゾル化合物が含まれる。層 140 は、電子輸送を容易にするためと同時に、層界面における励起子のクエンチングを防止するようバッファ層又は閉込め層としても役立つべく機能し得る。好ましくは、この層は、電子移動度を促進し、励起子クエンチングを低減させる。 40

【0055】

陰極 150 は、電子及び負の電荷担体を注入するのに特に効率が良い電極である。陰極は、陽極よりも低い仕事関数を有するあらゆる金属又は非金属でありうる。陰極用材料は、アクチニド及びランタニド及び希土類元素を含む第 12 群金属、第 1 群 (例えば Li, Cs)、第 2 群 (アルカリ土類) 金属のアルカリ金属から選択され得る。アルミウム、インジウム、カルシウム、バリウム、サマリウム及びマグネシウムといったような材料なら 50

びにそれらの組合せも使用可能である。Li含有有機金属化合物も同様に、動作電圧を低下させるため有機層と陰極層の間に被着させることができる。

【0056】

有機電子デバイス内にその他の層を用いることも知られている。例えば、正電荷輸送及び/又は層の禁止帯幅整合を容易にするか又は保護層として機能するべく導電性重合体層120と活性層130の間に1つの層(図示せず)が存在し得る。同様にして、活性層130と陰極層150の間には、層間の負電荷輸送及び/又は禁止帯幅整合を容易にするか又は保護として機能するべく付加的な層(図示せず)が存在しうる。当該技術分野において既知の層を使用することができる。さらに、上述の層のいずれも、2層以上の層で作られていてよい。代替的には、無機陽極層110の一部又は全て、導電性重合体層120、活性層130及び陰極層150を表面処理して電荷担体輸送効率を高めることもできる。各々のコンポーネント層のための材料の選択は、好ましくは、高いデバイス効率でデバイスを提供するという最終目的のバランスをとることにより決定される。

10

【0057】

各々の機能層を複数の層で作ることもできるということも理解できる。

【0058】

デバイスは、適切な基板上に個々の層を順次蒸着させることによって調製できる。ガラス及び重合体膜といったような基板が利用可能である。熱蒸発、化学蒸着などといったような従来の蒸着技術を使用することができる。代替的には、従来のあらゆるコーティング技術を用いて、適切な溶剤中の溶液又は分散から、有機層をコーティングすることができる。一般的には、異なる層は以下のような厚み範囲を有することになる：陽極110、500~5000、好ましくは1000~2000；ホール輸送層120、50~1000、好ましくは200~800；発光層130、10~1000、好ましくは100~800；電子輸送層140、50~1000、好ましくは200~800；陰極150、200~10000、好ましくは300~5000。デバイス内の電子-ホール再結合ゾーンの場所ひいてはデバイスの発光スペクトルは、各層の相対的厚みによって影響され得る。かくして、電子-輸送層の厚みは、電子-ホール結合ゾーンが発光層内にくるように選択されるべきである。層厚みの望ましい比率は、使用される材料の正確な性質によって左右されることになる。

20

【0059】

本発明のイリジウム化合物で作られたデバイスの効率は、デバイス内のその他の層を最適化することによってさらに改善できるということがわかる。例えば、Ca、Ba又はLiFといったようなより効率の良い陰極を使用することもできる。動作電圧の低減を結果としてもたらすか又は量子効率を増大させる整形された基板及び新規輸送材料も同様に利用可能である。さまざまな層のエネルギーレベルを調整しエレクトロルミネセンスを容易にするために、付加的層をつけ加えることもできる。

30

【0060】

本発明のイリジウム錯体は往々にして、リン光性でかつホトルミネセントであり、OLED以外の利用分野でも有用であり得る。例えば、酸素感応性指示薬として、生物検定におけるリン光性指示薬として及び触媒として、イリジウムの有機金属錯体を使用されてきた。第3の配位子が同じであるか又は異なるものであるトリスシクロメタレート化錯体を合成するために、ビスシクロメタレート化錯体を使用することが可能である。

40

【0061】

(実施例)

以下の例は、本発明のいくつかの特長及び利点を例示する。これらは、本発明の一例として意図されているものであり、制限的意味を有するものではない。全ての百分率は、相反する指示のないかぎり重量百分率である。

【0062】

(実施例1)

この実施例は、イリジウム化合物を形成するために使用される2-フェニルピリジン及び

50

2 - フェニルピリミジンの調製を例示している。

【 0 0 6 3 】

使用される一般的手順は、O . L o h s e , P . T h e v e n i n , E . W a l d v o g e l S y n l e t t , 1 9 9 9 , 4 5 - 4 8 の中で記述されたものである。標準的な実験においては、2 0 0 m l の脱気水、2 0 g の炭酸カリウム、1 5 0 m l の 1 , 2 - ジメトキシエチレン、0 . 5 g の $Pd(PPh_3)_4$ 、0 . 0 5 モルの置換 2 - クロロピリジン (キノリン又はピリミジン) 及び 0 . 0 5 モルの置換フェニルホウ酸の混合物が、1 6 ~ 3 0 時間還流された (8 0 ~ 9 0)。結果として得られた反応混合物を 3 0 0 m l の水で希釈し、 CH_2Cl_2 (2 × 1 0 0 m l) で抽出した。組合さった有機層を $MgSO_4$ 上で乾燥させ、溶剤を真空により除去した。分別真空蒸留によって液体生成物を精製した。固体材料をヘキサンから再結晶化させた。単離された材料の標準的純度は 9 8 % を超えていた。

10

【 0 0 6 4 】

新しい材料の出発材料、収量、融点及び沸点は、表 3 に示されている。N M R データ及び分析データは表 4 に示されている。

【 0 0 6 5 】

【 表 3 】

表 3

2-フェニルピリジン、フェニルピリミジン及びフェニルキノリンの調製

20

化合物	%単位の収量	℃で表わされた沸点/mHg (融点)
2-s	70	---
2-a	72	---
2-b	48	---
2-u	75	(76-78)
2-c	41	(95-96)
2-d	38	(39-40)
2-e	55	74.5/0.1
2-g	86	71-73/0.07
2-t	65	77-78/0.046
2-k	50	(38-40)
2-m	80	72-73/0.01
2-f	22	52-33/0.12
2-v	63	95-96/13
2-w	72	
2-x	35	61-62/0.095
2-y	62	(68-70)
2-z	42	66-67/0.06 (58-60)
2-aa	60	

30

【 0 0 6 6 】

【 表 4 】

40

表 4

2-フェニルピリジン、フェニルピリミジン及びフェニルキノリンの特性

化合物	¹ H NMR	¹⁹ F NMR	分析%, 実際値 (計算値) 又は MS (M ⁺)	
2-s	7.48(3H), 7.70(1H), 7.83(1H), 7.90(2H), 8.75(1H)	-62.68	C, 64.50 (64.57) H, 3.49 (3.59) N, 6.07 (6.28)	10
2-a	7.19(1H), 7.30(1H), 7.43(1H), 7.98(2H), 8.07 (1H) 9.00(1H)	-60.82 (3F,s), -116.96 (1F, m)	C, 59.56 (59.75) H, 3.19 (2.90) N, 5.52 (5.81)	
2-b	7.58(1H), 7.66(1H), 7.88(1H), 8.03(1H), 8.23(1H), 8.35 (1H) 8.99(1H)	-62.75 (3F,s), -63.10 (3F, s)	C, 53.68 (53.60) H, 2.61 (2.40) N, 4.53 (4.81)	20
2-u	7.55(1H), 7.63(1H), 7.75(2H), 7.89(2H), 8.28(2H), 8.38(1H), 8.50 (1H)	-62.89 (s)	C, 69.17 (70.33) H, 3.79 (3.66) N, 4.88 (5.12)	
2-c	7.53(1H), 7.64(1H), 7.90(1H), 8.18(1H), 8.30(1H), 8.53(1H), 9.43(1H)	-62.14 (s)	C, 53.83 (53.73) H, 2.89 (2.61) N, 9.99 (10.44)	30
2-d	7.06(1H), 7.48(1H), 7.81(3H), 8.01(1H), 8.95(1H),	-62.78 (3F, s), -112.61 (1F,m)	C, 59.73 (59.75) H, 2.86 (2.90) N, 5.70 (5.81)	

【 0 0 6 7 】

【 表 5 】

表 4
(続き)

化合物	¹ H NMR	¹⁹ F NMR	分析%、実際値 (計算値) 又は MS (M ⁺)	
2-e	3.80(3H), 6.93(2H), 7.68(1H), 7.85(1H), 7.96(2H), 8.82(1H),	-62.63 (s)	C, 61.66 (61.90) H, 3.95 (4.04) N, 5.53 (5.38)	10
2-g	2.70(3H), 7.10(3H), 7.48(1H), 7.60(1H), 8.05(2H),	-114.03 (m)	C, 76.56 (77.00) H, 5.12 (5.30) N, 5.43 (7.50)	
2-t	7.10(2H), 7.35(2H), 7.96(1H), 8.78(1H),	-62.73 (3F, s) -113.67 (1F, m)	C, 50.51 (52.17) H, 1.97 (2.17) N, 5.09 (5.07)	20
2-k	7.08(2H), 7.62(1H), 7.90(3H), 8.80(1H),	-62.75 (3F, s) -111.49 (m)	C, 60.39 (59.75), H, 3.38 (2.90), N, 5.53 (5.51)	
2-m	7.10(2H), 7.80(2H), 8.00(1H), 8.75(1H),	-62.63 (3F, s) -111.24 (m)	C, 52.13 (52.17) H, 2.16 (2.17) N, 4.85 (5.07)	30
2-f	7.55(3H), 7.77(2H), 8.06(1H), 8.87(1H)	-62.57(s)	257(M ⁺ , C ₁₂ H ₇ F ₃ ClN ⁺), 222(M-Cl)	
2-v	3.8(3H), 6.95(1H), 7.30(1H), 7.50(1H), 7.58(1H), 7.75(1H), 7.90(1H), 8.87(1H)	-62.70 ppm	C, 61.66 (61.37), H, 3.98 (3.67), N, 5.53 (5.48)	40

【 0 0 6 8 】

【 表 6 】

表 4
(続き)

化合物	$^1\text{H NMR}$	$^{19}\text{F NMR}$	分析%、実際値 (計算値) 又は MS (M^+)
2-w	8.54 (1H, d), 8.21 (2H, d), 7.70 (2H, d), 7.24 (1H, s), 6.82 (1H, dd), 3.91 (3H, s)	-63.08 (3F, s)	10
2-x	6.9 (2H, m), 7.18 (2H, m), 7.68 (2H, m), 7.95 (1H, m), 8.65 (1H, m);	-109.70 (1F, m), -113.35 (1F, m).	
2-y	6.94 (1H), 7.62 (2H), 7.82 (1H), 8.03 (1H), 8.96 (1H);	-62.72 (3F, s), -109.11 (2F, m)	
2-z	6.85 (1H), 6.93 (1H), 7.80, 7.90, 8.05 (3H), 8.89 (1H);	-62.80 (3F, s), -107.65 (1F, m), -112.45 (1F, m).	20
2-aa	7.70 (3H, m), 7.85 (3H, m), 7.80, 7.90, 8.85 (1H, m).		

【 0 0 6 9 】

30

(実施例 2)

この実施例は、上述の第 4 化学式 $\text{fac-Ir}(\text{L}^a)_3$ のイリジウム化合物の調製について例示している。

【 0 0 7 0 】

標準的実験においては、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (53 ~ 55 % Ir)、 AgOCCOCF_3 (Ir あたり 3 . 1 当量)、2 - アリルピリジン (余剰) 及び (任意に) 少量の水の混合物を、2 ~ 8 時間 180 ~ 195 (油浴) で N_2 の下で勢いよくかき混ぜた。結果として得られた混合物を、抽出物が無色になるまで CH_2Cl_2 で徹底的に抽出した。シリカカラムを通して抽出物を濾過して、透明で黄色の溶液を生成した。この溶液の蒸発により、残渣が得られ、これをメタノールで処理して有色の結晶質トリス - シクロメタレート化 Ir 錯体を生成した。錯体を濾過で分離し、メタノールで洗浄し、真空下で乾燥させ、(任意には) 結晶化、真空昇華又はソックスレー抽出により精製した。収量: 10 ~ 82 %。全ての材料は、NMR 分光データ及び元素分析によって特徴づけられ、結果は下表 5 に示されている。シリーズの 3 つの錯体について単結晶 X 線構造を得た。

40

【 0 0 7 1 】

(化合物 1 - b)

温度をゆっくりと (30 分) 185 (油浴) まで上昇させながら、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54 % Ir : 508 mg)、2 - (4 - フルオロフェニル) - 5 - トリフルオロメチルピリジン、化合物 kk (2 . 20 g)、 AgOCCOCF_3 (1 . 01 g) 及び水 (1 mL) の混合物を N_2 流の下で勢いよくかき混ぜた。185 ~ 190 で 2 時間後に、混合

50

物は凝固した。混合物を室温まで冷却した。固体を、抽出物が脱色するまでジクロロメタンで抽出した。短いシリカカラムを通して組合さったジクロロメタン溶液を濾過し蒸発させた。メタノール(50 mL)を残渣に添加し、フラスコを-10℃に保ち一晚放置した。トリス-シクロメタレート化錯体の黄色沈殿物、化合物bを分離し、メタノールで洗浄し、真空下で乾燥させた。収量: 1.07 g (82%)。1, 2-ジクロロエタン中のその温かい溶液をゆっくり冷却することで錯体のX線品質の結晶を得た。

【0072】

(化合物1-e)

温度をゆっくりと(15分)192℃(油浴)まで上昇させながら、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir: 504 mg)、2-(3-トリフルオロメチルフェニル)-5-トリフルオロメチルピリジン、化合物bb (1.60 g) 及び AgOCCF_3 (1.01 g) の混合物を N_2 流の下で勢いよくかき混ぜた。190~195℃で6時間後に、混合物は凝固した。混合物を室温まで冷却した。固体を、シリカカラム上に置き、これを、次に大量のジクロロメタンで洗浄した。濾過物の蒸発後の残渣をメタノールで処理して、黄色固体を生成した。固体を収集し、25-mLのマイクロ-ソックスレー抽出装置内でジクロロメタンでの抽出により精製した。トリス-シクロメタレート化錯体の黄色沈殿物、化合物eを分離し、メタノールで洗浄し、真空下で乾燥させた。収量: 0.59 g (39%)。高温の1, 2-ジクロロエタンから錯体のX線品質の結晶が得られた。

10

【0073】

(化合物1-d)

190~195℃(油浴)で6時間15分の間、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir: 508 mg)、2-(2-フルオロフェニル)-5-トリフルオロメチルピリジン、化合物aa (1.53 g) 及び AgOCCF_3 (1.01 g) の混合物を N_2 流の下で勢いよくかき混ぜた。混合物を室温まで冷却し、次に、高温1, 2-ジクロロエタンで抽出した。抽出物を短いシリカカラムを通して濾過し、蒸発させた。メタノール(20 mL)での残渣の処理は、望ましい生成物、化合物dの沈殿を結果としてもたらし、これを濾過により分離し、メタノールで洗浄し、真空下で乾燥させた。収量: 0.63 g (49%)。ジクロロメタン/メタノールから錯体のX線品質の結晶を得た。

20

【0074】

(化合物1-i)

190~195℃(油浴)で2時間45分の間、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir: 503 mg)、2-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-5-トリフルオロメチルピリジン、化合物ee (2.00 g) 及び AgOCCF_3 (1.10 g) の混合物を N_2 流の下で勢いよくかき混ぜた。混合物を室温まで冷却し、次に、ジクロロメタンで抽出した。抽出物を短いシリカカラムを通して濾過し、蒸発させた。メタノール(20 mL)での残渣の処理は、望ましい生成物、化合物iの沈殿を結果としてもたらし、これを濾過により分離し、メタノールで洗浄し、真空下で乾燥させた。収量は0.86 gであった。さらに、母液を蒸発させ、残渣に石油エーテルを添加することにより0.27 gの錯体を得た。全体的収量: 1.13 g (72%)。

30

【0075】

(化合物1-q)

温度をゆっくりと(30分)185℃(油浴)まで上昇させながら、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir: 530 mg)、2-(3-メトキシフェニル)-5-トリフルオロメチルピリジン(2.50 g)、 AgOCCF_3 (1.12 g) 及び水(1 mL)の混合物を N_2 流の下で勢いよくかき混ぜた。185℃で1時間後に、混合物は凝固した。混合物を室温まで冷却した。固体を、抽出物が脱色するまでジクロロメタンで抽出した。短いシリカカラムを通して組合さったジクロロメタン溶液を濾過し蒸発させた。残渣をヘキサンで洗浄し、次に1, 2-ジクロロエタン-ヘキサンから再結晶させた。収量: 0.30 g。 ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20℃)、 δ : -6.3 (s)、 ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20℃)、 δ : 8.1 (1H)、7.9 (1H)、7.8 (1H)、7.4 (

40

50

1 H)、6.6 (2 H)、4.8 (3 H)。1, 2 - ジクロロエタン - ヘキサンから、錯体 (1, 2 - ジクロロエタン、ヘキサン溶媒和物) の X 線品質の結晶を得た。このフェーシャル錯体は、オレンジ色光ルミネセントであった。

【 0 0 7 6 】

同様の要領で、化合物 1 - a、1 - c、1 - f ~ 1 - h、1 - j ~ 1 - m 及び 1 - r を調製した。化合物 1 - j の調製においては異性体の混合物が、R₆ 又は R₈ 位置のいずれかでフッ素と共に得られた。

【 0 0 7 7 】

【 表 7 】

表 5		
化合物	分析 (計算値 (実際値))	NMR (CD ₂ Cl ₂ , 25°C)
1-a	C: 50.3 (50.1) H: 2.5 (2.7) N: 4.9 (4.9) Cl: 0.0 (0.2)	¹ H: 6.8 (1H), 6.9 (1H), 7.0 (1H), 7.8 (2H), 7.95 (1H), 8.1 (1H) ¹⁹ F: -63.4
1-b	C: 47.4 (47.3) H: 2.0 (2.1) N: 4.6 (4.4)	¹ H: 6.4 (1H), 6.75 (1H), 7.7 (1H), 7.8 (1H), 7.95 (1H), 8.05 (1H) ¹⁹ F: -63.4 (s); -109.5 (ddd)
1-c	C: 47.4 (47.2) H: 2.0 (2.0) N: 4.6 (4.5)	¹ H: 6.6 (1H), 6.7 (1H), 6.9 (1H), 7.8 (1H), 8.0 (1H), 8.6 (1H) ¹⁹ F: -63.5 (s); -112.8 (ddd)
1-d	C: 55.9 (56.1) H: 3.0 (3.2) N: 5.9 (5.8)	¹ H: 6.6 (2H), 6.8 (1H), 7.0 (1H), 7.6 (1H), 7.7 (1H), 8.4 (1H) ¹⁹ F: -115.0 (ddd)
1-e	C: 44.1 (43.3) H: 1.7 (2.1) N: 3.9 (3.6)	¹ H: 6.9 (1H), 7.1 (1H), 7.8 (1H), 8.0 (2H), 8.2 (1H) ¹⁹ F: -63.0 (1F), -63.4 (1F)
1-f	C: 50.4 (50.5) H: 2.5 (2.7) N: 4.9 (4.9)	¹ H: 6.9 (1H), 7.1 (2H), 7.6 (1H), 7.8 (1H), 7.9 (1H), 8.1 (1H) ¹⁹ F: -62.4

【 0 0 7 8 】

【 表 8 】

10

20

30

表5
(続き)

化合物	分析 (計算値(実際値))	NMR (CD ₂ Cl ₂ , 25°C)
1-g	C: 55.9 (56.3) H: 3.0 (3.2) N: 5.9 (6.0)	¹ H: 6.4 (1H), 6.7 (1H), 7.0 (1H), 7.6 (1H), 7.7 (2H), 7.9 (1H) ¹⁹ F: -112.6 (ddd)
1-h	C: 51.0 (45.2) H: 2.1 (2.3) N: 4.9 (4.2)	¹ H: 6.8 (1H), 6.95 (1H), 7.05 (1H), 7.7 (1H), 8.0 (1H), 8.9 (1H) ¹⁹ F: -63.3
1-i	C: 49.4 (49.3) H: 2.9 (2.8) N: 4.4 (4.4)	¹ H: 3.6 (3H), 6.3 (1H), 6.6 (1H), 7.7 (2H), 7.85 (1H), 7.95 (1H) ¹⁹ F: -63.2
1-j	C: 47.4 (47.4) H: 2.0 (2.3) N: 4.6 (4.7)	¹ H: 6.7 (m), 7.1 (m), 7.5 (m), 7.6 (m), 7.7 (m), 8.0 (m), 8.2 (m) ¹⁹ F: 8 s 共鳴 (-63.0 - -63.6) and 8 ddd 共鳴 (-92.2 - -125.5)
1-k	C: 43.5 (44.0) H: 1.8 (2.1) N: 8.5 (8.4)	¹ H: 6.9 (1H), 7.15 (1H), 8.1 (1H), 8.3 (1H), 8.45 (1H), 8.6 (1H) ¹⁹ F: -62.9
1-l	C: 42.2 (42.1) H: 16. (1.8) N: 3.8 (3.7)	¹ H: 6.5 (1H), 6.7 (1H), 7.75 (1H), 7.85 (1H), 8.0 (1H), 8.1 (1H) ¹⁹ F: -58.1 (1F), -63.4 (1F)

10

20

30

40

50

【0079】

(実施例3)

この実施例は、上述の第2化学式 $\text{IrL}^a\text{L}^b\text{L}^c{}_x\text{L}'{}_y\text{L}''{}_z$ のイリジウム錯体の調製を例示するものである。

【0080】

(化合物1-n)

4時間190-195 で、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir: 510 mg)、2-(3-トリフルオロメチルフェニル)-キノリン (1.80 g) 及びトリフルオロ酢酸銀 (1.10 g) の混合物を勢いよくかき混ぜた。結果として得た固体をジクロロメタンでシリカ上クロマトグラフィに付し、ジシクロメタレート化錯体と未反応配位子の混合物を生成した。温かいヘキサンでの抽出により、混合物から未反応配位子を除去した。抽出物が無色となった後、ヘキサン不溶性固体を収集し真空下で乾燥した。収量は、0.29 gであった。¹⁹F NMR: -63.5 (s, 6F)、-76.5 (s, 3F)。この錯体の構造を、単結晶X線回折研究により立証した。

【0081】

(化合物1-o)

1.5時間190 で、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir: 500 mg)、2-(2-フルオロフェニル)-3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン (2.22 g)、水 (0.3 mL) 及びトリフルオロ酢酸銀 (1.00 g) の混合物を1.5時間190 で攪拌した。固体生成物を、ジクロロメタンでシリカ上クロマトグラフィに付して、ジシクロメタレート化アクトリフルオロアセタト錯体、化合物1-p及び未反応配位子の2:1の同時結晶化アダクト0.33 gを生成した。¹⁹F NMR: -63.0 (9F)、-76.5 (3F)、-87.7 (2F)、-114.4 (1F)。ジクロロメタン-ヘキサンから再結晶化により、同時結晶化されたフェニルピリジン配位子を除去した。アダクトと錯体の構造を単結晶X線回折研究により立証した。

【0082】

(実施例4)

この実施例は、上述の構造(VIII)を有するヒドロキシイリジウム二量体の調製を例示している。

【0083】

$\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir: 510 mg)、2-(4-フルオロフェニル)-5-トリフルオロメチルピリジン(725 mg)、水(5 mL)、及び2-エトキシエタノール(20 mL)の混合物を、4、5時間還流下で勢いよくかき混ぜた。水(5 mL)中のNaOH(2.3 g)溶液を添加し、その後20 mLの水を添加した後、混合物を2時間還流下でかき混ぜた。混合物を室温まで冷却し、50 mLの水で希釈し、濾過した。固体を、30 mLの1, 2-ジクロロエタン及びNaOH水(水8 mL中2.2 g)を用いた還流の下で6時間勢いよくかき混ぜた。混合物から有機溶剤を蒸発させて、水相中のオレンジ色の固体の懸濁液を残した。オレンジ色の固体を濾過により分離し、水で徹底的に洗浄し、真空下で乾燥させて、0.94 g(95%)のイリジウムヒドロキシ二量体(分光的に純粋のもの)を生成した。 ^1H NMR(CD_2Cl_2): -1.0(s, 1H、IrOH)、5.5(dd, 2H)、6.6(dt, 2H)、7.7(dd, 2H)、7.9(dd, 2H)、8.0(dd, 2H)、9.1(d, 2H)。 ^{19}F NMR(CD_2Cl_2): -62.5(s, 3F)、-109.0(ddd, 1F)。

10

【0084】

(実施例5)

この実施例は、イリジウム二量体からのビス-シクロメタレート化錯体の調製を例示している。

20

【0085】

(化合物1-p)

実施例4からのイリジウムヒドロキシ二量体(100 mg)アセト酢酸エチル(0.075 mL; 4倍余剰)及びジクロロメタン(4 mL)の混合物を室温で一晩攪拌した。溶液を短いシリカプラグを通して濾過し、蒸発させてオレンジ-黄色固体を得、これをヘキサンで洗浄して乾燥させた。錯体の収量は109 mg(94%)であった。 ^1H NMR(CD_2Cl_2): 1.1(t, CH_3)、3.9(dm, CH_2)、4.8(s, CH_3COCH)、5.9(m)、6.7(m)、7.7(m)、8.0(m)、8.8(d)、 ^{19}F NMR(CD_2Cl_2): -63.1(s, 3F)、-63.2(s, 3F)、-109.1(ddd, 1F)、-109.5(ddd)。分析: 計算値: C、44.9; H、2.6; N、3.5。実際値C、44.4; H、2.6; N、3.3。

30

【0086】

(化合物1-w)

実施例4(0.20 g)からのヒドロキシイリジウム二量体のTHF(6 mL)溶液を、50 mgのトリフルオロ酢酸で処理し、短いシリカプラグを通して濾過し、計算上0.5 mLまで蒸発させ、ヘキサン(8 mL)で処理し、一晩放置した。黄色結晶固体を分離し、ヘキサンで洗浄し、真空下で乾燥させた。収量(1:1 THF溶媒和物): 0.24 g(96%)。 ^{19}F NMR(CD_2Cl_2 , 20°C)、 δ : -63.2(s, 3F)、-76.4(s, 3F)、-107.3(ddd, 1F)。 ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 20°C)、 δ : 9.2(br s, 1H)、8.2(dd, 1H)、8.1(d, 1H)、7.7(m, 1H)、6.7(m, 1H)、5.8(dd, 1H)、3.7(m, 2H、THF)、1.8(m, 2H、THF)。

40

【0087】

(化合物1-x)

トリフルオロ酢酸中間物、化合物1-w(75 mg)及び2-(4-ブロモフェニル)-5-ブロモピリジン(130 mg)を N_2 下で150~155°Cで30分間攪拌した。結果として得られた固体を室温まで冷却し、 CH_2Cl_2 中で溶解させた。結果として得た溶液をシリカゲルを通して濾過し蒸発させた。残渣を数回温かいヘキサンで洗浄し、真空

50

下で乾燥させて、黄色、黄色光ルミネセントの固体を残した。収量：74 mg (86%)。
 ^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C), δ : -63.1 (s, 3F), -63.3 (s, 3F), -108.8 (ddd, 1F), -109.1 (ddd, 1F). ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C), δ : 8.2 (s), 7.9 (m), 7.7 (m), 7.0 (d), 6.7 (m), 6.2 (dd), 6.0 (dd). 錯体は、メリディオナル錯体であり、フッ素化配位子の窒素は、X線分析によって確認された通りトランスであった。

【0088】

(実施例6)

この実施例は、上述の第5化学式 $\text{mer-Ir}(\text{L}^a)_3$ のイリジウム化合物の調製を例示するものである。 10

(化合物1-s)

【0089】

この錯体は、化合物1-nと類似の要領で合成された。NMR、TLC及びTGAデータによると、結果は、フェイシャル及びメリディオナル異性体のほぼ1:1の混合物であった。

【0090】

(化合物1-t)

温度をゆっくりと(30~40分)165 °C(油浴)まで上昇させながら、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir: 0.40 g)、2-(3,5-ジクロロフェニル)-5-トリフルオロメチルピリジン(1.40 g)、 AgOCCF_3 (0.81 g)及び水(0.5 mL)の混合物を N_2 流の下で勢いよくかき混ぜた。165 °Cで40分後に、混合物は凝固した。混合物を室温まで冷却した。固体を、抽出物が脱色するまでジクロロメタンで抽出した。短かいシリカカラムを通して組合さったジクロロメタン溶液を濾過し蒸発させた。残渣をヘキサンで徹底的に洗浄し、真空下で乾燥させた。収量：0.53 g (49%)。
 ^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C), δ : -63.55 (s, 3F), -63.57 (s, 3F), -63.67 (s, 3F), -89.1 (t, 1F), -100.6 (t, 1F), 102.8 (dd, 1F), -118.6 (ddd, 1F), -119.3 (ddd, 1F), -123.3 (ddd, 1F). ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C), δ : 8.4 (s), 8.1 (m), 7.9 (m), 7.6 (s), 7.5 (m), 6.6 (m), 6.4 (m). 錯体は、X線分析によっても確認された通り、メリディオナル錯体であった。 20 30

【0091】

(化合物1-u)

この錯体を、化合物1-qと類似の形で調製及び単離させ、次に1,2ジクロロエタン-ヘキサンから結晶化により精製した。精製された生成物は53%であった。錯体は、NMRデータから以下の通りmerである。
 ^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C), δ : -63.48 (s, 3F), -63.52 (s, 6F), -105.5 (ddd, 1F), -105.9 (ddd, 1F), -106.1 (ddd, 1F), -107.4 (t, 1F), -107.9 (t, 1F), -109.3 (t, 1F). ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C), δ : 8.6 (m), 8.3 (s), 8.2 (s), 8.1 (m), 7.9 (m), 7.6 (m), 6.6 (m), 6.4 (m), 6.0 (m), 5.8 (m). 40

【0092】

(化合物1-v)

このmer-錯体を、トリフルオロアセテートジシクロメタレート化中間体、化合物1-x及び2-(4-フルオロフェニル)-5-トリフルオロメチルピリジンを用いて、化合物1-wと類似の要領で調製した。
 ^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C), δ : -63.30 (s, 3F), -63.34 (s, 3F), -63.37 (s, 3F), -108.9 (ddd, 1F), -109.0 (ddd, 1F), -109.7 (ddd, 1F) 50

)、 ^1H NMR (CD_2Cl_2 、20)、 δ : 8.3 - 7.6 (m)、6.7 (m)、6.6 (dd)、6.3 (dd)、6.0 (dd)。この黄色 - ルミネセントメリディオナル錯体は、1気圧での昇華の時点で、緑色ルミネセントフェイシャル異性体つまり化合物 1 - b へと異性体化した。

【0093】

(実施例 7)

この実施例は、本発明のイリジウム錯体を用いた OLED の形成を例示している。

【0094】

熱蒸発技術を用いて、ホール輸送層 (HT 層)、エレクトロルミネセント層 (EL 層) 及び少なくとも 1 つの電子輸送層 (ET 層) を含む薄膜 OLED デバイスを製造した。油拡散ポンプを伴う Edward Auto 306 蒸発器を使用した。薄膜被着の全てについて基本真空は 10^{-6} torr の範囲内であった。被着チャンバは、真空を中断させる必要なく、5 枚の異なる膜を被着する能力を有していた。

10

【0095】

約 1000 - 2000 の ITO 層を有するインジウム錫酸化物 (ITO) でコーティングされたガラス基板を使用した。第 1 の電極パターンを形成するため、IN の HCl 溶液で望まれない ITO 部域をエッチングして除去することにより、まず最初に基板をパターン化した。パターン化された ITO 基板を次に、洗剤水溶液中で超音波洗浄した。その後、基板をまずは精製水で洗い流し、その後最高 3 時間、トルエン蒸気で脱脂した。

【0096】

洗浄し、パターン化した ITO 基板を次に真空チャンバ内に装入し、チャンバを 10^{-6} torr までポンプダウンした。次に、約 5 ~ 10 分間酸素プラズマを用いて、基板をさらに洗浄した。洗浄後、薄膜の多重層を熱蒸発により基板上に順次被着させた。最後に、Al のパターン化された金属電極をマスクを通して被着させた。水晶モニター (Synstc-200) を用いて、被着中、膜の厚みを測定した。実施例の中で報告されている全ての膜厚は、被着された材料の密度を 1 と仮定して計算された公称値である。完成した OLED デバイスは次に真空チャンバから取出され、カプセル化せずに直ちに特徴づけされた。

20

【0097】

デバイス層及び厚みの要約が、表 6 に与えられている。全てのケースにおいて、陽極は、上述の通り ITO であり、陰極は、700 ~ 760 の範囲内の厚みを有する Al であった。いくつかの標本において、2 層の電子輸送層が使用された。最初に示された層は、EL 層に隣接して塗布された。

30

【0098】

【表 9】

表 6

Alq₃=トリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム
 DDPA=2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン
 Ir(ppy)₃=fac-トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム
 MPMP=ビス[4-N,N-ジエチルアミン]-2-メチルフェニル(4-メチルフェニル)メタン

標本	HT 層 (厚み、Å 単位)	EL 層 (厚み、Å 単位)	ET 層 (厚み Å 単位)
比較例	MPMP (528)	Ir(ppy) ₃ (408)	DDPA (106) + Alq ₃ (320)
1	MPMP (520)	化合物 <u>1-b</u> (499)	DDPA (125) + Alq ₃ (365)
2	MPMP (541)	化合物 <u>1-b</u> (580)	DDPA (407)
3	MPMP (540)	化合物 <u>1-e</u> (499)	DDPA(112) + Alq ₃ (340)
4	MPMP (525)	化合物 <u>1-k</u> (406)	DDPA (106) Alq ₃ (341)
5	MPMP (570)	化合物 <u>1-l</u> (441)	DDPA (107) + Alq ₃ (339)
6	MPMP (545)	化合物 <u>1-j</u> (462)	DDPA (111) + Alq ₃ (319)
7	MPMP (643)	化合物 <u>1-g</u> (409)	DDPA (112) + Alq ₃ (361)
8	MPMP (539)	化合物 <u>1-f</u> (430)	DDPA (109) + Alq ₃ (318)
9	MPMP (547)	化合物 <u>1-a</u> (412)	DDPA (105) + Alq ₃ (300)
10	MPMP (532)	化合物 <u>1-h</u> (457)	DDPA (108) + Alq ₃ (306)
11	MPMP (603)	化合物 <u>1-d</u> (415)	DDPA (111) + Alq ₃ (303)
12	MPMP (551)	化合物 <u>1-c</u> (465)	DDPA (106) + Alq ₃ (313)
13	MPMP (520)	化合物 <u>1-l</u> (405)	DDPA (410)

10

20

30

40

【 0 0 9 9 】

【 表 1 0 】

表6 (続き)			
標本	HT 層 (厚み、Å単位)	EL 層 (厚み、Å単位)	ET 層 (厚みÅ単位)
14	MPMP (504)	化合物 <u>1-b</u> (400)	DDPA (393)
15	MPMP (518)	化合物 <u>1-b</u> (153)	DDPA (418)
16	MPMP (556)	化合物 <u>1-m</u> (416)	DDPA (430)
17	MPMP (520)	化合物 <u>1-n</u> (419)	DDPA (420)
18	MPMP (511)	化合物 <u>1-o</u> (412)	DDPA (413)
19	MPMP (527)	化合物 <u>1-p</u> (425)	DDPA (412)
20	MPMP (504)	化合物 <u>1-q</u> (417)	DPA (407)
21	MPMP (525)	化合物 <u>1-t</u> (419)	DPA (416)
22	MPMP (520)	化合物 <u>1-u</u> (421)	DPA (405)

10

20

30

40

【0100】

OLED 標本は、それらの(1)電流 - 電圧(I - V)曲線、(2)エレクトロルミネセンス放射輝度と電圧の関係、及び(3)エレクトロルミネセンススペクトルと電圧の関係を測定することにより特徴づけされた。使用された器具200は、図2に示されている。OLED 標本200のI - V曲線を、Keithleyソース測定ユニット237型、280で測定された。エレクトロルミネセンス放射輝度(Cd/m²単位)と電圧の関係は、Keithley SMUを用いて電圧を走査する間にMinolta LS-110ルミネセンス計210を用いて測定された。エレクトロルミネセンススペクトルは、電子シャッタ240を通して一対のレンズ230を用いて集光することによって得られ、スペクトログラフ250を通して分散され、その後ダイオードアレイ検出器260で測定された。3回の測定は全て同時に行なわれ、コンピュータ270により制御された。或る電圧におけるデバイスの効率は、デバイスをランさせるのに必要とされる電流密度でLEDのエレクトロルミネセンス放射輝度を除することによって決定される。単位はCd/Aである。

【0101】

結果は下表7に記されている：

【0102】

【表11】

表7 イリジウム化合物のエレクトロルミネセント特性				
標本	ピーク放射輝度 Cd/m ²	ピーク放射輝度における効率 Cd/A	ピーク効率 Cd/A	概算ピーク波長 nm
比較例	540 at 22 V	0.39	0.48	522
1	1400 at 21 V	3.4	11	525
2	1900 at 25 V	5.9	13	525
3	830 at 18 V	1.7	13.5	525
4	7.6 at 27 V	0.005	0.13	521
5	175 at 25 V	0.27	1.8	530, 563
6	514 at 20 V	1.5	2.2	560
7	800 at 26 V	0.57	1.9	514
8	1200 at 28 V	0.61	2	517
9	400 at 18 V	1.1	4	545
10	190 at 16 V	2.3	3.3	575
11	1150 at 25 V	1.2	3.8	506, 526
12	340 at 20 V	0.49	2.1	525
13	400 at 21 V	3	5	520
14	1900	5	9	525
15	2500	6	11	525
16	100 at 27 V	0.17	0.2	560
17	3.5 at 28 V	0.005	0.014	575
18	30 at 26 V	0.08	0.16	590

10

20

30

40

【 0 1 0 3 】

【 表 1 2 】

表7 (続き)				
標本	ピーク放射輝度 Cd/m ²	ピーク放射輝度に おける効率 Cd/A	ピーク効率 Cd/A	概算ピーク波長 nm
19	2000 at 21 V	6	8	532
20	350 at 26 V	0.60	1.6	595
21	1200 at 22 V		5	545
22	80 at 19 V		1	540

10

【0104】

ピーク効率は、デバイス内のエレクトロルミネセント化合物の値を最も良く示すものである。それは、一定数の光子を出すために（放射輝度）デバイス内にどれほどの電子を入力しなければならないかの尺度を与える。それは、発光材料の固有の効率を反映する根本的に重要な数値である。より高い効率は、同じ放射輝度を達成するためにより少ない電子しか必要とされないことを意味し、そのこと自体より低い電力消費量を意味することから、実践的利用分野のためにもこれは重要である。より効率の高いデバイスは又、注入された電子が熱を発生するか又は望ましくない化学的副反応をひき起こす代りにより高い割合で光子に変換されることから、より長い寿命を有する傾向を有する。本発明のイリジウム錯体の大部分は、親 *fac*-トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム錯体に比べてはるかに高いピーク効率を有する。より低い効率を有する錯体も又、上述のように、リン光性又は光ルミネセント材料として又は触媒としての有用性を見い出すことができる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】

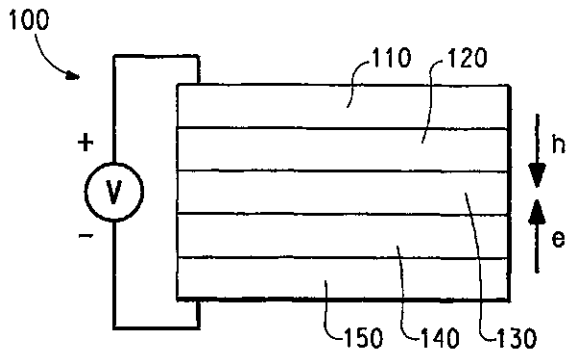
発光デバイス（LED）の概略図である。

30

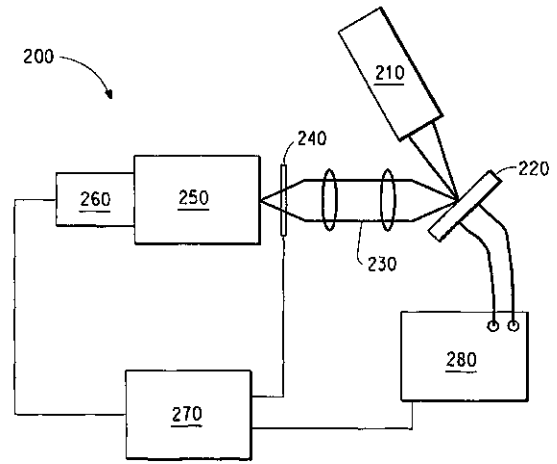
【図2】

LEDテスト器具の概略図である。

【 図 1 】



【 図 2 】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
10 January 2002 (10.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/02714 A2(51) International Patent Classification: **C09K 11/00**

(74) Agents: WANG, Chen; F. I. Du Pont De Nemours And Company, Legal Patent Records Center, 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).

(21) International Application Number: PCT/US91/20539

(22) International Filing Date: 27 June 2001 (27.06.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/215,362 30 June 2000 (30.06.2000) US
60/224,273 10 August 2000 (10.08.2000) US

(71) Applicant (for all designated States except US): E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).

(81) Designated States (national): AF, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LI, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, NI, NO, NZ, PA, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GL, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, NG, TD, TG).

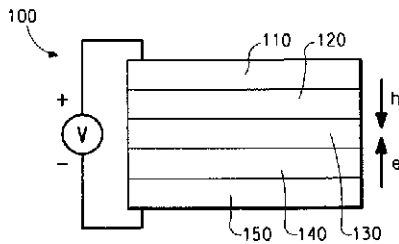
Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): PETROV, Viacheslav, A. [RU/US]; 2 Coppa Court, Hockessin, DE 19707 (US); WANG, Ying [US/US]; 4010 Greenmont Road, Wilmington, DE 19810 (US); GRUSHIN, Vladimir [CA/US]; 533 Runnymede Road, Hockessin, DE 19707 (US).

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT IRIIUM COMPOUNDS WITH FLUORINATED PHENYL-PYRIDINES, PHENYL-PYRIDINES, AND PHENYL-QUINOLINES AND DEVICES MADE WITH SUCH COMPOUNDS



(57) Abstract: The present invention is generally directed to electroluminescent Ir(III) compounds, the substituted 2-phenylpyridines, phenylpyrimidines, and phenylquinolines that are used to make the Ir(III) compounds, and devices that are made with the Ir(III) compounds.

WO 02/02714 A2

WO 02/02714

PCT/US01/20539

TITLE

ELECTROLUMINESCENT IRIIDIUM COMPOUNDS WITH FLUORINATED
 PHENYLPYRIDINES, PHENYLPYRIMIDINES, AND PHENYLQUINOLINES
 AND DEVICES MADE WITH SUCH COMPOUNDS

5 BACKGROUND OF THE INVENTIONField of the Invention

This invention relates to electroluminescent complexes of iridium(III) with
 fluorinated phenylpyridines, phenylpyrimidines, and phenylquinolines. It also
 relates to electronic devices in which the active layer includes an
 electroluminescent Ir(III) complex.

10 Description of the Related Art

Organic electronic devices that emit light, such as light-emitting diodes
 that make up displays, are present in many different kinds of electronic
 equipment. In all such devices, an organic active layer is sandwiched between
 two electrical contact layers. At least one of the electrical contact layers is light-
 transmitting so that light can pass through the electrical contact layer. The
 organic active layer emits light through the light-transmitting electrical contact
 layer upon application of electricity across the electrical contact layers.

It is well known to use organic electroluminescent compounds as the
 active component in light-emitting diodes. Simple organic molecules such as
 anthracene, thiadiazole derivatives, and coumarin derivatives are known to show
 electroluminescence. Semiconductive conjugated polymers have also been used
 as electroluminescent components, as has been disclosed in, for example, Friend
 et al., U.S. Patent 5,247,190, Heeger et al., U.S. Patent 5,408,109, and Nakano
 et al., Published European Patent Application 443 861. Complexes of
 8-hydroxyquinolate with trivalent metal ions, particularly aluminum, have been
 extensively used as electroluminescent components, as has been disclosed in, for
 example, Tang et al., U.S. Patent 5,552,678.

Burrows and Thompson have reported that fac-tris(2-phenylpyridine)
 iridium can be used as the active component in organic light-emitting devices.
 (*Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 4.) The performance is maximized when the iridium
 compound is present in a host conductive material. Thompson has further
 reported devices in which the active layer is poly(N-vinyl carbazole) doped with
 fac-tris[2-(4',5'-difluorophenyl)pyridine-C²,N]iridium(III). (*Polymer Preprints*
 2000, 41(1), 770.)

However, there is a continuing need for electroluminescent compounds
 having improved efficiency.

WO 02/02714

PCT/US01/20539

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is directed to an iridium compound (generally referred as "Ir(III) compounds") having at least two 2-phenylpyridine ligands in which there is at least one fluorine or fluorinated group on the ligand. The iridium compound has the following First Formula:



where:

$x = 0$ or 1 , $y = 0$, 1 or 2 , and $z = 0$ or 1 , with the proviso that:

$x = 0$ or $y + z = 0$ and

when $y = 2$ then $z = 0$;

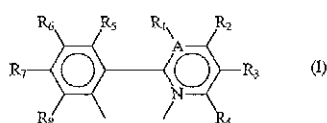
L' is a bidentate ligand or a monodentate ligand, and is not a phenylpyridine, phenylpyrimidine, or phenylquinoline; with the proviso that:

when L' is a monodentate ligand, $y + z = 2$, and

when L' is a bidentate ligand, $z = 0$;

L'' is a monodentate ligand, and is not a phenylpyridine, and phenylpyrimidine, or phenylquinoline; and

L^{a} , L^{b} and L^{c} are alike or different from each other and each of L^{a} , L^{b} and L^{c} has structure (I) below:



wherein:

adjacent pairs of R_1 - R_4 and R_5 - R_8 can be joined to form a five- or six-membered ring,

at least one of R_1 - R_8 is selected from F , $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $\text{OC}_n\text{F}_{2n+1}$, and OCF_2X , where $n = 1-6$ and $\text{X} = \text{H}$, Cl , or Br , and

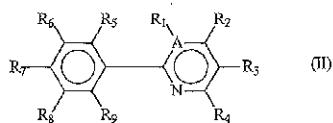
$\text{A} = \text{C}$ or N , provided that when $\text{A} = \text{N}$, there is no R_1 .

In another embodiment, the present invention is directed to substituted

2-phenylpyridine, phenylpyrimidine, and phenylquinoline precursor compounds from which the above Ir(III) compounds are made. The precursor compounds have a structure (II) or (III) below:

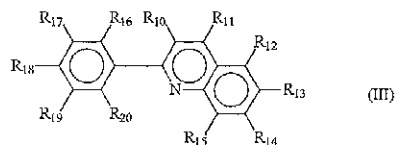
WO 02/02714

PCT/US01/20539



where A and R₁-R₈ are as defined in structure (I) above,
and R₉ is H.

5



where:

at least one of R₁₀-R₁₉ is selected from F, C_nF_{2n+1},
OC_nF_{2n+1}, and OCF₂X, where n = 1-6 and X = H, Cl, or Br, and
R₂₀ is H.

It is understood that there is free rotation about the phenyl-pyridine,
phenyl-pyrimidine and the phenyl-quinoline bonds. However, for the discussion
herein, the compounds will be described in terms of one orientation.

In another embodiment, the present invention is directed to an organic
electronic device having at least one emitting layer comprising the above Ir(III)
compound, or combinations of the above Ir(III) compounds.

As used herein, the term "compound" is intended to mean an electrically
uncharged substance made up of molecules that further consist of atoms, wherein
the atoms cannot be separated by physical means. The term "ligand" is intended
to mean a molecule, ion, or atom that is attached to the coordination sphere of a
metallic ion. The term "complex", when used as a noun, is intended to mean a
compound having at least one metallic ion and at least one ligand. The term
"group" is intended to mean a part of a compound, such a substituent in an
organic compound or a ligand in a complex. The term "facial" is intended to
mean one isomer of a complex, Ma₃b₃, having octahedral geometry, in which the

WO 02/02714

PCT/US01/20539

three "a" groups are all adjacent, i.e. at the corners of one face of the octahedron. The term "meridional" is intended to mean one isomer of a complex, Ma_3b_3 , having octahedral geometry, in which the three "a" groups occupy three positions such that two are trans to each other. The phrase "adjacent to," when used to refer to layers in a device, does not necessarily mean that one layer is immediately next to another layer. On the other hand, the phrase "adjacent R groups," is used to refer to R groups that are next to each other in a chemical formula (i.e., R groups that are on atoms joined by a bond). The term "photoactive" refers to any material that exhibits electroluminescence and/or photosensitivity.

DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a schematic diagram of a light-emitting device (LED).

Figure 2 is a schematic diagram of an LED testing apparatus.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The Ir(III) compounds of the invention have the First Formula

15 $\text{Ir(III)}\text{L}^{\text{a}}\text{L}^{\text{b}}\text{L}^{\text{c}}\text{L}'^{\text{x}}\text{L}'^{\text{y}}$ above.

The above Ir(III) compounds are frequently referred to as cyclometalated complexes: Ir(III) compounds having the following Second Formula is also frequently referred to as a bis-cyclometalated complex.:

20 $\text{IrL}^{\text{a}}\text{L}^{\text{b}}\text{L}'^{\text{y}}\text{L}'^{\text{z}}$ (Second Formula)

where:

y, z, L^{a} , L^{b} , L'^{x} , and L'^{y} are as defined in the First Formula above.

25 Ir(III) compounds having the following Third Formula is also frequently referred to as a tris-cyclometalated complex.:

$\text{IrL}^{\text{a}}\text{L}^{\text{b}}\text{L}^{\text{c}}$ (Third Formula)

where:

L^{a} , L^{b} and L^{c} are as defined in the First Formula described above.

30

The preferred cyclometalated complexes are neutral and non-ionic, and can be sublimed intact. Thin films of these materials obtained via vacuum deposition exhibit good to excellent electroluminescent properties. Introduction of fluorine substituents into the ligands on the iridium atom increases both the stability and volatility of the complexes. As a result, vacuum deposition can be carried out at lower temperatures and decomposition of the complexes can be avoided. Introduction of fluorine substituents into the ligands can often reduce the non-radiative decay rate and the self-quenching phenomenon in the solid state.

WO 02/02714

PCT/US01/20539

These reductions can lead to enhanced luminescence efficiency. Variation of substituents with electron-donating and electron-withdrawing properties allows for fine-tuning of electroluminescent properties of the compound and hence optimization of the brightness and efficiency in an electroluminescent device.

5 While not wishing to be bound by theory, it is believed that the emission from the iridium compounds is ligand-based, resulting from metal-to-ligand charge transfer. Therefore, compounds that can exhibit electroluminescence include those of compounds of the Second Formula $\text{IrL}^a\text{L}^b\text{L}^{c'}_y\text{L}^{c''}_z$ above, and the Third Formula $\text{IrL}^a\text{L}^b\text{L}^c$ above, where all L^a , L^b , and L^c in the Third Formula are
10 phenylpyridines, phenylpyrimidines, or phenylquinolines. The R_1 - R_8 groups of structures (I) and (II), and the R_{10} - R_{19} groups of structure (III) above may be chosen from conventional substituents for organic compounds, such as alkyl, alkoxy, halogen, nitro, and cyano groups, as well as fluoro, fluorinated alkyl and fluorinated alkoxy groups. The groups can be partially or fully fluorinated
15 (perfluorinated). Preferred iridium compounds have all R_1 - R_8 and R_{10} - R_{19} substituents selected from fluoro, perfluorinated alkyl ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$) and perfluorinated alkoxy groups ($\text{OC}_n\text{F}_{2n+1}$), where the perfluorinated alkyl and alkoxy groups have 1-6 carbon atoms, or a group of the formula OCF_2X , where $\text{X} = \text{H}$, Cl , or Br .

20 It has been found that the electroluminescent properties of the cyclometalated iridium complexes are poorer when any one or more of the R_1 - R_8 and R_{10} - R_{19} groups is a nitro group. Therefore, it is preferred that none of the R_1 - R_8 and R_{10} - R_{19} groups is a nitro group.

25 The nitrogen-containing ring can be a pyridine ring, a pyrimidine or a quinoline. It is preferred that at least one fluorinated substituent is on the nitrogen-containing ring, most preferably CF_3 .

Any conventional ligands known to transition metal coordination chemistry is suitable as the L' and L'' ligands. Examples of bidentate ligands include compounds having two coordinating groups, such as ethylenediamine and
30 acetylacetonate, which may be substituted. Examples of monodentate ligands include chloride and nitrate ions and mono-amines. It is preferred that the iridium complex be neutral and sublimable. If a single bidentate ligand is used, it should have a net charge of minus one (-1). If two monodentate ligands are used, they should have a combined net charge of minus one (-1). The bis-cyclometalated
35 complexes can be useful in preparing tris-cyclometalated complexes where the ligands are not all the same.

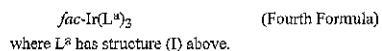
In a preferred embodiment, the iridium compound has the Third Formula $\text{IrL}^a\text{L}^b\text{L}^c$ as described above.

WO 02/02714

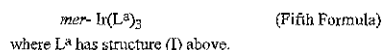
PCT/US01/20539

In a more preferred embodiment, $L^a = L^b = L^c$. These more preferred compounds frequently exhibit a facial geometry, as determined by single crystal X-ray diffraction, in which the nitrogen atoms coordinated to the iridium are trans with respect to carbon atoms coordinated to the iridium. These more preferred

5 compounds have the following Fourth Formula:



10 The compounds can also exhibit a meridional geometry in which two of the nitrogen atoms coordinated to the iridium are trans to each other. These compounds have the following Fifth Formula:



Examples of compounds of the Fourth Formula and Fifth Formula above are given in Table 1 below:

20

TABLE 1										
Compound	A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	Formula
1-a	C	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H	Fourth
1-b	C	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H	Fourth
1-c	C	H	H	CF ₃	H	F	H	H	H	Fourth
1-d	C	H	H	H	H	F	H	H	H	Fourth
1-e	C	H	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	Fourth
1-f	C	H	H	H	H	H	CF ₃	H	H	Fourth
1-g	C	H	H	H	H	H	H	F	H	Fourth
1-h	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	H	H	Fourth
1-i	C	H	H	CF ₃	H	H	H	OCH ₃	H	Fourth
1-j	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	H	Fourth
1-k	C	H	H	NO ₂	H	H	CF ₃	H	H	Fourth
1-l	C	H	H	CF ₃	H	H	H	OCF ₃	H	Fourth
1-m	N	--	CF ₃	H	H	H	H	F	H	Fourth
1-q	C	H	H	CF ₃	H	H	OCH ₃	H	H	Fourth

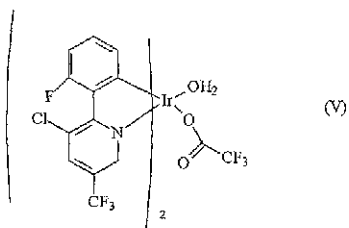
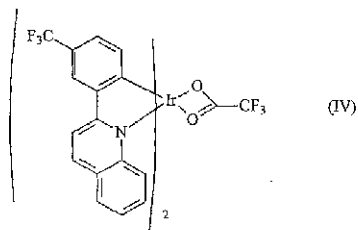
WO 02/02714

PCT/US01/20539

TABLE I										
Compound	A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	Formula
1-r	C	H	OCH ₃	H	H	H	H	CF ₃	H	Fourth
1-s	C	H	H	H	H	F	H	F	H	Fourth and Fifth
1-t	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	F	Fifth
1-u	C	H	H	CF ₃	H	F	H	F	H	Fifth
1-v	C	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H	Fifth

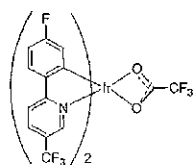
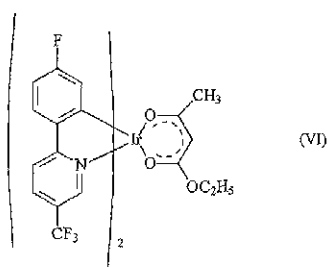
Examples compounds of the Second Formula $\text{IrL}^a\text{L}^b\text{L}^c\text{L}^d$ above include compounds 1-n, 1-o, 1-p, 1-w and 1-x, respectively having structure (IV), (V), (VI), (IX) and (X) below:

5

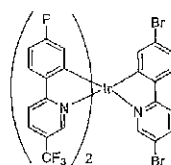


WO 02/02714

PCT/US01/20539



5



10

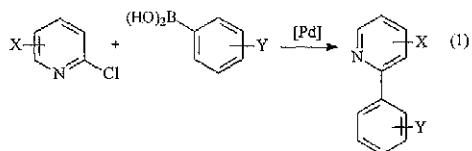
The iridium complexes of the Third Formula IrL^aL^bL^c above are generally prepared from the appropriate substituted 2-phenylpyridine, phenylpyridine, or

WO 02/02714

PCT/US01/20539

phenylquinoline. The substituted 2-phenylpyridines, phenylpyrimidines, and phenylquinolines, as shown in Structure (II) above, are prepared, in good to excellent yield, using the Suzuki coupling of the substituted 2-chloropyridine, 2-chloropyrimidine or 2-chloroquinoline with arylboronic acid as described in

- 5 O. Lohse, P. Thevenin, E. Waldevogel *Synlett*, 1999, 45-48. This reaction is illustrated for the pyridine derivative, where X and Y represent substituents, in Equation (1) below:



10

Examples of 2-phenylpyridine and 2-phenylpyrimidine compounds, having structure (II) above, are given in Table 2 below:

TABLE 2										
Compound	A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉
2-a	C	H	H	CF ₃	H	F	H	H	H	H
2-b	C	H	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	H
2-c	C	H	H	NO ₂	H	H	CF ₃	H	H	H
2-d	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	H	H
2-e	C	H	H	CF ₃	H	H	H	CH ₃ O	H	H
2-f	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	H	H	H
2-g	C	H	H	H	CH ₃	H	H	F	H	H
2-h	N	—	H	H	H	H	F	H	H	H
2-i	C	H	H	CF ₃	H	H	H	CF ₃ O	H	H
2-j	N	—	CF ₃	H	H	F	H	H	H	H
2-k	C	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H	H
2-l	C	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H	H
2-m	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	F	H	H
2-n	C	CF ₃	H	H	H	H	H	F	H	H
2-o	C	CF ₃	H	H	H	H	H	CH ₃ O	H	H
2-p	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	CH ₃ O	H	H

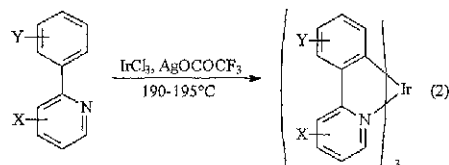
WO 02/02714

PCT/US01/20539

TABLE 2										
Compound	A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉
2-q	N	--	CF ₃	H	H	H	H	F	H	H
2-r	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	H	H	F
2-s	C	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H	H
2-t	C	Cl	H	H	H	F	H	H	H	H
2-v	C	H	H	CF ₃	H	H	CH ₃ O	H	H	H
2-w	C	H	CH ₃ O	H	H	H	H	CF ₃	H	H
2-x	C	H	H	H	H	F	F	F	H	H
2-y	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	F	H
2-z	C	H	H	CF ₃	H	F	H	F	H	H
2-an	C	H	H	Br	H	H	H	Br	H	H

One example of a substituted 2-phenylquinoline compound, having structure (III) above, is compound 2-u, which has R₁₇ = CF₃ and R₁₀-R₁₆ and R₁₈-R₂₀ = H.

- 5 The 2-phenylpyridines, pyrimidines, and quinolines thus prepared are used for the synthesis of the cyclometalated iridium complexes. A convenient one-step method has been developed employing commercially available iridium trichloride hydrate and silver trifluoroacetate. The reactions are generally carried out with an excess of 2-phenylpyridine, pyrimidine, or quinoline, without a solvent, in the
- 10 presence of 3 equivalents of AgOCOCF₃. This reaction is illustrated for a 2-phenylpyridine in Equation (2) below:



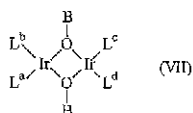
- 15 The tris-cyclometalated iridium complexes were isolated, purified, and fully characterized by elemental analysis, ¹H and ¹⁹F NMR spectral data, and, for compounds 1-b, 1-c, and 1-e, single crystal X-ray diffraction. In some cases, mixtures of isomers are obtained. Often the mixture can be used without isolating the individual isomers.

WO 02/02714

PCT/US01/20539

The iridium complexes having the Second Formula $\text{IrL}^a\text{L}^b\text{L}^c\text{L}^d$ above, may, in some cases, be isolated from the reaction mixture using the same synthetic procedures as preparing those having Third Formula $\text{IrL}^a\text{L}^b\text{L}^c$ above. The complexes can also be prepared by first preparing an intermediate iridium

5 dimer having structure VII below:



10

wherein:

$\text{B} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{ or } \text{C}_2\text{H}_5$, and

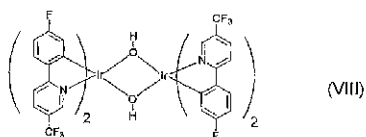
$\text{L}^a, \text{L}^b, \text{L}^c$, and L^d can be the same or different from each

other and each of $\text{L}^a, \text{L}^b, \text{L}^c$, and L^d has structure (I) above.

The iridium dimers can generally be prepared by first reacting iridium trichloride hydrate with the 2-phenylpyridine, phenylpyrimidine or phenylquinoline, and adding NaOB.

15

One particularly useful iridium dimer is the hydroxo iridium dimer, having structure VIII below:



20

This intermediate can be used to prepare compound 1-p by the addition of ethyl acetoacetate.

Electronic Device

The present invention also relates to an electronic device comprising at least one photoactive layer positioned between two electrical contact layers, wherein the at least one layer of the device includes the iridium complex of the invention. Devices frequently have additional hole transport and electron transport layers. A typical structure is shown in Figure 1. The device 100 has an anode layer 110 and a cathode layer 150. Adjacent to the anode is a layer 120

25

WO 02/02714

PCT/US01/20539

comprising hole transport material. Adjacent to the cathode is a layer 140 comprising an electron transport material. Between the hole transport layer and the electron transport layer is the photoactive layer 130.

Depending upon the application of the device 100, the photoactive layer 130 can be a light-emitting layer that is activated by an applied voltage (such as in a light-emitting diode or light-emitting electrochemical cell), a layer of material that responds to radiant energy and generates a signal with or without an applied bias voltage (such as in a photodetector). Examples of photodetectors include photoconductive cells, photoresistors, photoswitches, phototransistors, and phototubes, and photovoltaic cells, as these terms are describe in Markus, John, *Electronics and Nuclonics Dictionary*, 470 and 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966).

The iridium compounds of the invention are particularly useful as the photoactive material in layer 130, or as electron transport material in layer 140. Preferably the iridium complexes of the invention are used as the light-emitting material in diodes. It has been found that in these applications, the fluorinated compounds of the invention do not need to be in a solid matrix diluent in order to be effective. A layer that is greater than 20% by weight iridium compound, based on the total weight of the layer, up to 100% iridium compound, can be used as the emitting layer. This is in contrast to the non-fluorinated iridium compound, tris(2-phenylpyridine) iridium (III), which was found to achieve maximum efficiency when present in an amount of only 6-8% by weight in the emitting layer. This was necessary to reduce the self-quenching effect. Additional materials can be present in the emitting layer with the iridium compound. For example, a fluorescent dye may be present to alter the color of emission. A diluent may also be added. The diluent can be a polymeric material, such as poly(N-vinyl carbazole) and polysilane. It can also be a small molecule, such as 4,4'-N,N'-dicarbazole biphenyl or tertiary aromatic amines. When a diluent is used, the iridium compound is generally present in a small amount, usually less than 20% by weight, preferably less than 10% by weight, based on the total weight of the layer.

In some cases the iridium complexes may be present in more than one isomeric form, or mixtures of different complexes may be present. It will be understood that in the above discussion of OLEDs, the term "the iridium compound" is intended to encompass mixtures of compounds and/or isomers.

To achieve a high efficiency LED, the HOMO (highest occupied molecular orbital) of the hole transport material should align with the work function of the anode, the LUMO (lowest un-occupied molecular orbital) of the electron transport material should align with the work function of the cathode.

WO 02/02714

PCT/US01/20539

Chemical compatibility and sublimation temp of the materials are also important considerations in selecting the electron and hole transport materials.

The other layers in the OLED can be made of any materials which are known to be useful in such layers. The anode 110, is an electrode that is particularly efficient for injecting positive charge carriers. It can be made of, for example materials containing a metal, mixed metal, alloy, metal oxide or mixed-metal oxide, or it can be a conducting polymer. Suitable metals include the Group 11 metals, the metals in Groups 4, 5, and 6, and the Group 8-10 transition metals. If the anode is to be light-transmitting, mixed-metal oxides of Groups 12, 13 and 14 metals, such as indium-tin-oxide, are generally used. The IUPAC numbering system is used throughout, where the groups from the Periodic Table are numbered from left to right as 1-18 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition, 2000). The anode 110 may also comprise an organic material such as polyaniline as described in "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer," *Nature* vol. 357, pp 477-479 (11 June 1992). At least one of the anode and cathode should be at least partially transparent to allow the generated light to be observed.

Examples of hole transport materials for layer 120 have been summarized for example, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, by Y. Wang. Both hole transporting molecules and polymers can be used. Commonly used hole transporting molecules are: N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine (TPD), 1,1-bis[(di-4-tolylamino) phenyl]cyclohexane (TAPC), N,N'-bis(4-methylphenyl)-N,N'-bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamine (ETPD), tetrakis-(3-methylphenyl)-N,N,N',N'-2,5-phenylenediamine (PDA), a-phenyl-4-N,N-diphenylaminostyrene (TPS), p-(diethylamino)-benzaldehyde diphenylhydrazone (DEH), triphenylamine (TPA), bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl]-(4-methylphenyl)methane (MPMP), 1-phenyl-3-[p-(diethylamino)styryl]-5-[p-(diethylamino)phenyl] pyrazoline (PPR or DEASP), 1,2-trans-bis(9H-carbazol-9-yl)cyclobutane (DCZB), N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine (TTB), and porphyrinic compounds, such as copper phthalocyanine. Commonly used hole transporting polymers are polyvinylcarbazole, (phenylmethyl)polysilane, and polyaniline. It is also possible to obtain hole transporting polymers by doping hole transporting molecules such as those mentioned above into polymers such as polystyrene and polycarbonate.

Examples of electron transport materials for layer 140 include metal chelated oxinoid compounds, such as tris(8-hydroxyquinolato)aluminum (Alq₃); phenanthroline-based compounds, such as 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-

WO 02/02714

PCT/US01/20539

phenanthroline (DDPA) or 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (DPA), and azole compounds such as 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) and 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-t-butylphenyl)-1,2,4-triazole (TAZ). Layer 140 can function both to facilitate electron transport, and also serve as a buffer layer or confinement layer to prevent quenching of the exciton at layer interfaces. Preferably, this layer promotes electron mobility and reduces exciton quenching.

The cathode 150, is an electrode that is particularly efficient for injecting electrons or negative charge carriers. The cathode can be any metal or nonmetal having a lower work function than the anode. Materials for the cathode can be selected from alkali metals of Group 1 (e.g., Li, Cs), the Group 2 (alkaline earth) metals, the Group 12 metals, including the rare earth elements and lanthanides, and the actinides. Materials such as aluminum, indium, calcium, barium, samarium and magnesium, as well as combinations, can be used. Li-containing organometallic compounds can also be deposited between the organic layer and the cathode layer to lower the operating voltage.

It is known to have other layers in organic electronic devices. For example, there can be a layer (not shown) between the conductive polymer layer 120 and the active layer 130 to facilitate positive charge transport and/or band-gap matching of the layers, or to function as a protective layer. Similarly, there can be additional layers (not shown) between the active layer 130 and the cathode layer 150 to facilitate negative charge transport and/or band-gap matching between the layers, or to function as a protective layer. Layers that are known in the art can be used. In addition, any of the above-described layers can be made of two or more layers. Alternatively, some or all of inorganic anode layer 110, the conductive polymer layer 120, the active layer 130, and cathode layer 150, may be surface treated to increase charge carrier transport efficiency. The choice of materials for each of the component layers is preferably determined by balancing the goals of providing a device with high device efficiency.

It is understood that each functional layer may be made up of more than one layer.

The device can be prepared by sequentially vapor depositing the individual layers on a suitable substrate. Substrates such as glass and polymeric films can be used. Conventional vapor deposition techniques can be used, such as thermal evaporation, chemical vapor deposition, and the like. Alternatively, the organic layers can be coated from solutions or dispersions in suitable solvents, using any conventional coating technique. In general, the different layers will have the following range of thicknesses: anode 110, 500-5000Å, preferably 1000-2000Å; hole transport layer 120, 50-1000Å, preferably 200-800Å; light-emitting layer

WO 02/02714

PCT/US01/20539

130, 10-1000 Å, preferably 100-800 Å; electron transport layer 140, 50-1000 Å, preferably 200-800 Å; cathode 150, 200-10000 Å, preferably 300-5000 Å. The location of the electron-hole recombination zone in the device, and thus the emission spectrum of the device, can be affected by the relative thickness of each layer. Thus the thickness of the electron-transport layer should be chosen so that the electron-hole recombination zone is in the light-emitting layer. The desired ratio of layer thicknesses will depend on the exact nature of the materials used.

It is understood that the efficiency of devices made with the iridium compounds of the invention, can be further improved by optimizing the other layers in the device. For example, more efficient cathodes such as Ca, Ba or LiF can be used. Shaped substrates and novel hole transport materials that result in a reduction in operating voltage or increase quantum efficiency are also applicable. Additional layers can also be added to tailor the energy levels of the various layers and facilitate electroluminescence.

The iridium complexes of the invention often are phosphorescent and photoluminescent and may be useful in applications other than OLEDs. For example, organometallic complexes of iridium have been used as oxygen-sensitive indicators, as phosphorescent indicators in bioassays, and as catalysts. The bis cyclometalated complexes can be used to synthesize tris cyclometalated complexes where the third ligand is the same or different.

EXAMPLES

The following examples illustrate certain features and advantages of the present invention. They are intended to be illustrative of the invention, but not limiting. All percentages are by weight, unless otherwise indicated.

EXAMPLE 1

This example illustrates the preparation of the 2-phenylpyridines and 2-phenylpyrimidines which are used to form the iridium compounds.

The general procedure used was described in O. Lohse, P. Thevenin, E. Waldvogel *Synlett*, 1999, 45-48. In a typical experiment, a mixture of 200 ml of degassed water, 20 g of potassium carbonate, 150 ml of 1,2-dimethoxyethane, 0.5 g of Pd(PPh₃)₄, 0.05 mol of a substituted 2-chloropyridine (quinoline or pyrimidine) and 0.05 mol of a substituted phenylboronic acid was refluxed (80-90°C) for 16-30 h. The resulting reaction mixture was diluted with 300 ml of water and extracted with CH₂Cl₂ (2 x 100 ml). The combined organic layers were dried over MgSO₄, and the solvent removed by vacuum. The liquid products were purified by fractional vacuum distillation. The solid materials were recrystallized from hexane. The typical purity of isolated materials was >98%.

WO 02/02714

PCT/US01/20539

The starting materials, yields, melting and boiling points of the new materials are given in Table 3. NMR data and analytical data are given in Table 4.

TABLE 3

Preparation of 2-Phenyl Pyridines, Phenylpyrimidines and Phenylquinolines

Compound	Yield in %	B.p./ mm Hg (m.p.) in °C
2-s	70	---
2-a	72	---
2-b	48	---
2-u	75	(76-78)
2-c	41	(95-96)
2-d	38	(39-40)
2-e	55	74.5/0.1
2-g	86	71-73/0.07
2-t	65	77-78/0.046
2-k	50	(38-40)
2-m	80	72-73/0.01
2-f	22	52-53/0.12
2-v	63	95-96/13
2-w	72	
2-x	35	61-62/0.095
2-y	62	(58-70)
2-z	42	66-67/0.06 (58-60)
2-aa	60	

WO 02/02714

PCT/US01/20539

TABLE 4
Properties of 2-Phenyl Pyridines, Phenylpyrimidines and Phenylquinolines

Compound	¹ H NMR	¹⁹ F NMR	Analysis %, found (calc.) or MS (M ⁺)
2-s	7.48(3H), 7.70(1H), 7.83(1H), 7.90(2H), 8.75(1H)	-62.68	C, 64.50 (64.57) H, 3.49 (3.59) N, 6.07 (6.28)
2-a	7.19(1H), 7.30(1H), 7.43(1H), 7.98(2H), 8.07(1H), 9.00(1H)	-60.82 (3F, s), -116.96 (1F, m)	C, 59.56 (59.75) H, 3.19 (2.90) N, 5.52 (5.81)
2-b	7.58(1H), 7.66(1H), 7.88(1H), 8.03(1H), 8.23(1H), 8.35(1H), 8.99(1H)	-62.75 (3F, s), -63.10 (3F, s)	C, 53.68 (53.60) H, 2.61 (2.40) N, 4.53 (4.81)
2-u	7.55(1H), 7.63(1H), 7.75(2H), 7.89(2H), 8.28(2H), 8.38(1H), 8.50(1H)	-62.89 (s)	C, 69.17 (70.33) H, 3.79 (3.66) N, 4.88 (5.12)
2-c	7.53(1H), 7.64(1H), 7.90(1H), 8.18(1H), 8.30(1H), 8.53(1H), 9.43(1H)	-62.14 (s)	C, 53.83 (53.73) H, 2.89 (2.61) N, 9.99 (10.44)
2-d	7.06(1H), 7.48(1H), 7.81(3H), 8.01(1H), 8.95(1H)	-62.78 (3F, s), -112.61 (1F, m)	C, 59.73 (59.75) H, 2.86 (2.90) N, 5.70 (5.81)

WO 02/02714

PCT/US01/20539

TABLE 4
(continued)

Compound	¹ H NMR	¹⁹ F NMR	Analysis %, found (calc.) or MS (M ⁺)
2-c	3.80(3H), 6.93(2H), 7.68(1H), 7.85(1H), 7.96(2H), 8.82(1H),	-62.63 (s)	C, 61.66 (61.90) H, 3.95 (4.04) N, 5.53 (5.38)
2-g	2.70(3H), 7.10(3H), 7.48(1H), 7.60(1H), 8.05(2H),	-114.03 (m)	C, 76.56 (77.00) H, 5.12 (5.30) N, 5.43 (7.50)
2-t	7.10(2H), 7.35(2H), 7.96(1H), 8.78(1H),	-62.73 (3F, s) -113.67 (1F, m)	C, 50.51 (52.17) H, 1.97 (2.17) N, 5.09 (5.07)
2-k	7.08(2H), 7.62(1H), 7.90(3H), 8.80(1H),	-62.75 (3F, s) -111.49 (m)	C, 60.39 (59.75), H, 3.38 (2.90) N, 5.53 (5.51)
2-m	7.10(2H), 7.80(2H), 8.00(1H), 8.75(1H),	-62.63 (3F, s) -111.24 (m)	C, 52.13 (52.17) H, 2.16 (2.17) N, 4.85 (5.07)
2-f	7.55(3H), 7.77(2H), 8.06(1H), 8.87(1H)	-62.57(s)	257(M ⁺ , C ₁₂ H ₇ F ₃ ClN ⁺), 222(M-Cl)
2-v	3.8(3H), 6.95(1H), 7.30(1H), 7.50(1H), 7.58(1H), 7.75(1H), 7.90(1H), 8.87(1H)	-62.70 ppm	C, 61.66 (61.37), H, 3.98 (3.67), N, 5.53 (5.48)

WO 02/02714

PCT/US01/20539

TABLE 4
(continued)

Compound	¹ H NMR	¹⁹ F NMR	Analysis %, found (calc.) or MS (M ⁺)
2-w	8.34 (1H, d), 8.21 (2H, d), 7.70 (2H, d), 7.24 (1H, s), 6.82 (1H, dd), 3.91 (3H, s)	-63.06 (3F, s)	
2-x	6.9 (2H, m), 7.18 (2H, m), 7.68 (2H, m), 7.95 (1H, m), 8.65 (1H, m);	-109.70 (1F, m), -113.35 (1F, m).	
2-y	6.94 (1H), 7.62 (2H), 7.82 (1H), 8.03 (1H), 8.96 (1H);	-62.72 (3F, s), -109.11 (2F, m)	
2-z	6.85 (1H), 6.93 (1H), 7.80, 7.90, 8.05 (3H), 8.89 (1H);	-62.80 (3F, s), -107.65 (1F, m), -112.45 (1F, m).	
2-aa	7.70 (3H, m), 7.85 (3H, m), 7.80, 7.90, 8.85 (1H, m).		

EXAMPLE 2

This example illustrates the preparation of iridium compounds of the Fourth Formula, *fac*-Ir(L^A)₃ above.

- 5 In a typical experiment, a mixture of IrCl₃·nH₂O (53-55% Ir), AgOCOCF₃ (3.1 equivalents per Ir), 2-arypyridine (excess), and (optionally) a small amount of water was vigorously stirred under N₂ at 180-195°C (oil bath) for 2-8 hours. The resulting mixture was thoroughly extracted with CH₂Cl₂ until the extracts were colorless. The extracts were filtered through a silica column to produce a
- 10 clear yellow solution. Evaporation of this solution gave a residue which was treated with methanol to produce colored crystalline tris-cyclometalated Ir complexes. The complexes were separated by filtration, washed with methanol, dried under vacuum, and (optionally) purified by crystallization, vacuum

WO 02/02714

PCT/US01/20539

sublimation, or Soxhlet extraction. Yields: 10-82%. All materials were characterized by NMR spectroscopic data and elemental analysis, and the results are given in Table 5 below. Single-crystal X-ray structures were obtained for three complexes of the series.

5 Compound 1-b

A mixture of $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir; 508 mg), 2-(4-fluorophenyl)-5-trifluoromethylpyridine, compound kk (2.20 g), AgOCOCF_3 (1.01 g), and water (1 mL) was vigorously stirred under a flow of N_2 as the temperature was slowly (30 min) brought up to 185°C (oil bath). After 2 hours at 185-190°C the mixture
 10 solidified. The mixture was cooled down to room temperature. The solids were extracted with dichloromethane until the extracts decolorized. The combined dichloromethane solutions were filtered through a short silica column and evaporated. After methanol (50 mL) was added to the residue the flask was kept at -10°C overnight. The yellow precipitate of the tris-cyclometalated complex,
 15 compound b, was separated, washed with methanol, and dried under vacuum. Yield: 1.07 g (82%). X-Ray quality crystals of the complex were obtained by slowly cooling its warm solution in 1,2-dichloroethane.

Compound 1-c

A mixture of $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir; 504 mg), 2-(3-trifluoromethylphenyl)-5-trifluoromethylpyridine, compound bb (1.60 g), and AgOCOCF_3 (1.01 g) was
 20 vigorously stirred under a flow of N_2 as the temperature was slowly (15 min) brought up to 192°C (oil bath). After 6 hours at 190-195°C the mixture solidified. The mixture was cooled down to room temperature. The solids were placed on a silica column which was then washed with a large quantity of dichloromethane.
 25 The residue after evaporation of the filtrate was treated with methanol to produce yellow solid. The solid was collected and purified by extraction with dichloromethane in a 25-mL micro-Soxhlet extractor. The yellow precipitate of the tris-cyclometalated complex, compound c, was separated, washed with methanol, and dried under vacuum. Yield: 0.59 g (39%). X-Ray quality crystals
 30 of the complex were obtained from hot 1,2-dichloroethane.

Compound 1-d

A mixture of $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir; 508 mg), 2-(2-fluorophenyl)-5-trifluoromethylpyridine, compound aa (1.53 g), and AgOCOCF_3 (1.01 g) was
 35 vigorously stirred under a flow of N_2 at 190-195°C (oil bath) for 6 h 15 min. The mixture was cooled down to room temperature and then extracted with hot 1,2-dichloroethane. The extracts were filtered through a short silica column and evaporated. Treatment of the residue with methanol (20 mL) resulted in precipitation of the desired product, compound d, which was separated by

WO 02/02714

PCT/US01/20539

filtration, washed with methanol, and dried under vacuum. Yield: 0.63 g (49%).
X-Ray quality crystals of the complex were obtained from dichloromethane / methanol.

Compound 1-i

- 5 A mixture of $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir; 503 mg), 2-(4-trifluoromethoxyphenyl)-5-trifluoromethylpyridine, compound ee (2.00 g), and AgOCOCF_3 (1.10 g) was vigorously stirred under a flow of N_2 at 190-195°C (oil bath) for 2 h 45 min. The mixture was cooled down to room temperature and then extracted with dichloromethane. The extracts were filtered through a short silica column and
10 evaporated. Treatment of the residue with methanol (20 mL) resulted in precipitation of the desired product, compound i, which was separated by filtration, washed with methanol, and dried under vacuum. The yield was 0.86 g. Additionally, 0.27 g of the complex was obtained by evaporating the mother liquor and adding petroleum ether to the residue. Overall yield: 1.13 g (72%).

15 Compound 1-g

- A mixture of $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir; 530 mg), 2-(3-methoxyphenyl)-5-trifluoromethylpyridine (2.50 g), AgOCOCF_3 (1.12 g), and water (1 mL) was vigorously stirred under a flow of N_2 as the temperature was slowly (30 min) brought up to 185 °C (oil bath). After 1 hour at 185 °C the mixture solidified.
20 The mixture was cooled down to room temperature. The solids were extracted with dichloromethane until the extracts decolorized. The combined dichloromethane solutions were filtered through a short silica column and evaporated. The residue was washed with hexanes and then recrystallized from 1,2-dichloroethane - hexanes (twice). Yield: 0.30 g. ^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C), δ : -63 (s). ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C), δ : 8.1 (1H), 7.9 (1H), 7.8 (1H), 7.4 (1H),
25 δ : 6.6 (2H), 4.8 (3H). X-Ray quality crystals of the complex (1,2-dichloroethane, hexane solvate) were obtained from 1,2-dichloroethane - hexanes. This facial complex was orange-photoluminescent.

- Compounds 1-a, 1-c, 1-f through 1-h, 1-i through 1-m, and 1-r were
30 similarly prepared. In the preparation of compound 1-j, a mixture of isomers was obtained with the fluorine in either the R_5 or R_3 position.

WO 02/02714

PCT/US01/20539

TABLE 5		
Compound	Analysis (calcd (found))	NMR (CD ₂ Cl ₂ , 25°C)
1-a	C: 50.3 (50.1) H: 2.5 (2.7) N: 4.9 (4.9) Cl: 0.0 (0.2)	¹ H: 6.8 (1H), 6.9 (1H), 7.0 (1H), 7.8 (2H), 7.95 (1H), 8.1 (1H) ¹⁹ F: -63.4
1-b	C: 47.4 (47.3) H: 2.0 (2.1) N: 4.6 (4.4)	¹ H: 6.4 (1H), 6.75 (1H), 7.7 (1H), 7.8 (1H), 7.95 (1H), 8.05 (1H) ¹⁹ F: -63.4 (s); -109.5 (ddd)
1-c	C: 47.4 (47.2) H: 2.0 (2.0) N: 4.6 (4.5)	¹ H: 6.6 (1H), 6.7 (1H), 6.9 (1H), 7.8 (1H), 8.0 (1H), 8.6 (1H) ¹⁹ F: -63.5 (s); -112.8 (ddd)
1-d	C: 55.9 (56.1) H: 3.0 (3.2) N: 5.9 (5.8)	¹ H: 6.6 (2H), 6.8 (1H), 7.0 (1H), 7.6 (1H), 7.7 (1H), 8.4 (1H) ¹⁹ F: -115.0 (ddd)
1-e	C: 44.1 (43.3) H: 1.7 (2.1) N: 3.9 (3.6)	¹ H: 6.9 (1H), 7.1 (1H), 7.8 (1H), 8.0 (2H), 8.2 (1H) ¹⁹ F: -63.0 (1F), -63.4 (1F)
1-f	C: 50.4 (50.5) H: 2.5 (2.7) N: 4.9 (4.9)	¹ H: 6.9 (1H), 7.1 (2H), 7.6 (1H), 7.8 (1H), 7.9 (1H), 8.1 (1H) ¹⁹ F: -62.4

TABLE 5 (continued)		
Compound	Analysis (calcd (found))	NMR (CD ₂ Cl ₂ , 25°C)
1-g	C: 55.9 (56.3) H: 3.0 (3.2) N: 5.9 (6.0)	¹ H: 6.4 (1H), 6.7 (1H), 7.0 (1H), 7.6 (1H), 7.7 (2H), 7.9 (1H) ¹⁹ F: -112.6 (ddd)
1-h	C: 51.0 (45.2) H: 2.1 (2.3) N: 4.9 (4.2)	¹ H: 6.8 (1H), 6.95 (1H), 7.05 (1H), 7.7 (1H), 8.0 (1H), 8.9 (1H) ¹⁹ F: -63.3
1-i	C: 49.4 (49.3) H: 2.9 (2.8) N: 4.4 (4.4)	¹ H: 3.6 (3H), 6.3 (1H), 6.6 (1H), 7.7 (2H), 7.85 (1H), 7.95 (1H) ¹⁹ F: -63.2
1-j	C: 47.4 (47.4) H: 2.0 (2.3) N: 4.6 (4.7)	¹ H: 6.7 (m), 7.1 (m), 7.5 (m), 7.6 (m), 7.7 (m), 8.0 (m), 8.2 (m) ¹⁹ F: 8 s resonances (-63.0 - -63.6) and 8 ddd resonances (-92.2 - -125.5)
1-k	C: 43.5 (44.0) H: 1.8 (2.1) N: 8.5 (8.4)	¹ H: 6.9 (1H), 7.15 (1H), 8.1 (1H), 8.3 (1H), 8.45 (1H), 8.6 (1H) ¹⁹ F: -62.9
1-l	C: 42.2 (42.1) H: 1.6 (1.8) N: 3.8 (3.7)	¹ H: 6.5 (1H), 6.7 (1H), 7.75 (1H), 7.85 (1H), 8.0 (1H), 8.1 (1H) ¹⁹ F: -58.1 (1F), -63.4 (1F)

EXAMPLE 3

This example illustrates the preparation of iridium complexes of the Second Formula $\text{IrL}^a\text{L}^b\text{L}^c\text{L}^d\text{L}^e\text{L}^f\text{L}^g\text{L}^h\text{L}^i\text{L}^j\text{L}^k\text{L}^l\text{L}^m\text{L}^n\text{L}^o\text{L}^p\text{L}^q\text{L}^r\text{L}^s\text{L}^t\text{L}^u\text{L}^v\text{L}^w\text{L}^x\text{L}^y\text{L}^z$ above,

Compound 1-n

- 5 A mixture of $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir; 510 mg), 2-(3-trifluoromethylphenyl)-quinoline (1.80 g), and silver trifluoroacetate (1.10 g) was vigorously stirred at 190-195°C for 4 hours. The resulting solid was chromatographed on silica with dichloromethane to produce a mixture of the dicyclometalated complex and the unreacted ligand. The latter was removed from the mixture by extraction with
- 10 warm hexanes. After the extracts became colorless the hexane-insoluble solid was collected and dried under vacuum. The yield was 0.29 g. ^{19}F NMR: -63.5 (s, 6F), -76.5 (s, 3F). The structure of this complex was established by a single crystal X ray diffraction study.

Compound 1-o

- 15 A mixture of $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir; 500 mg), 2-(2-fluorophenyl)-3-chloro-5-trifluoromethylpyridine (2.22 g), water (0.3 mL), and silver trifluoroacetate (1.00 g) was stirred at 190°C for 1.5 hours. The solid product was chromatographed on silica with dichloromethane to produce 0.33 g of a 2:1 co-crystallized adduct of the dicyclometalated aqua trifluoroacetato complex,
- 20 compound 1-p, and the unreacted ligand. ^{19}F NMR: -63.0 (9F), -76.5 (3F), -87.7 (2F), -114.4 (1F). The co-crystallized phenylpyridine ligand was removed by recrystallization from dichloromethane-hexanes. The structures of both the adduct and the complex were established by a single crystal X-ray diffraction study.

EXAMPLE 4

25 This example illustrates the preparation of an hydroxo iridium dimer, having structure (VIII) above.

- A mixture of $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir; 510 mg), 2-(4-fluorophenyl)-5-trifluoromethylpyridine (725 mg), water (5 mL), and 2-ethoxyethanol (20 mL)
- 30 was vigorously stirred under reflux for 4.5 hours. After a solution of NaOH (2.3 g) in water (5 mL) was added, followed by 20 mL of water, the mixture was stirred under reflux for 2 hours. The mixture was cooled down to room temperature, diluted with 50 mL of water, and filtered. The solid was vigorously stirred under reflux with 30 mL of 1,2-dichloroethane and aqueous NaOH (2.2 g
- 35 in 8 mL of water) for 6 hours. The organic solvent was evaporated from the mixture to leave a suspension of an orange solid in the aqueous phase. The orange solid was separated by filtration, thoroughly washed with water, and dried under vacuum to produce 0.94 g (95%) of the iridium hydroxo dimer

WO 02/02714

PCT/US01/20539

(spectroscopically pure). ^1H NMR (CD_2Cl_2): -1.0 (s, 1H, IrOH), 5.5 (dd, 2H), 6.6 (dt, 2H), 7.7 (dd, 2H), 7.9 (dd, 2H), 8.0 (d, 2H), 9.1 (d, 2H). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2): -62.5 (s, 3F), -109.0 (ddd, 1F).

EXAMPLE 5

5 This example illustrates the preparation of bis-cyclometalated complexes from an iridium dimer.

Compound 1-p

A mixture of the iridium hydroxo dimer (100 mg) from Example 4, ethyl acetoacetate (0.075 mL; 4-fold excess), and dichloromethane (4 mL) was stirred
10 at room temperature overnight. The solution was filtered through a short silica plug and evaporated to give an orange-yellow solid which was washed with hexanes and dried. The yield of the complex was 109 mg (94%). ^1H NMR (CD_2Cl_2): 1.1 (t, CH_3), 3.9 (dm, CH_2), 4.8 (s, $\text{CH}_3\text{COCCH}_3$), 5.9 (m), 6.7 (m), 7.7 (m), 8.0 (m), 8.8 (d). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2): -63.1 (s, 3F), -63.2 (s, 3F), -109.1
15 (ddd, 1F), -109.5 (ddd). Analysis: Calcd: C, 44.9; H, 2.6; N, 3.5. Found: C, 44.4; H, 2.6; N, 3.3.

Compound 1-w

A solution of hydroxo iridium dimer from Example 4 (0.20 g) in THF (6 mL) was treated with 50 mg of trifluoroacetic acid, filtered through a short
20 silica plug, evaporated to ca. 0.5 mL, treated with hexanes (8 mL), and left overnight. The yellow crystalline solid was separated, washed with hexanes, and dried under vacuum. Yield (1:1 THF solvate): 0.24 g (96%). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C), δ : -63.2 (s, 3F), -76.4 (s, 3F), -107.3 (ddd, 1F). ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C), δ : 9.2 (br s, 1H), 8.2 (dd, 1H), 8.1 (d, 1H), 7.7 (m, 1H), 6.7 (m, 1H), 5.8 (dd, 1H),
25 3.7 (m, 2H, THF), 1.8 (m, 2H, THF).

Compound 1-x

A mixture of the trifluoroacetate intermediate, compound 1-w (75 mg), and 2-(4-bromophenyl)-5-bromopyridine (130 mg) was stirred under N_2 at 150-155 °C for 30 min. The resulting solid was cooled to room temperature and
30 dissolved in CH_2Cl_2 . The resulting solution was filtered through silica gel and evaporated. The residue was washed several times with warm hexanes and dried under vacuum to leave a yellow, yellow-photoluminescent solid. Yield: 74 mg (86%). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C), δ : -63.1 (s, 3F), -63.3 (s, 3F), -108.8 (ddd, 1F), -109.1 (ddd, 1F). ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C), δ : 8.2 (s), 7.9 (m), 7.7 (m), 7.0 (d), 6.7 (m), 6.2 (dd), 6.0 (dd). The complex was meridional, with the nitrogens
35 of the fluorinated ligands being trans, as confirmed by X-ray analysis.

WO 02/02714

PCT/US01/20539

EXAMPLE 6

This example illustrates the preparation of iridium compounds of the Fifth Formula *mer-Ir(L^a)₃* above.

Compound 1-s

- 5 This complex was synthesized in a manner similar to compound 1-n. According to the NMR, TLC, and TGA data, the result was an approximately 1:1 mixture of the facial and meridional isomers.

Compound 1-t

- 10 A mixture of IrCl₃·nH₂O (54% Ir; 0.40 g), 2-(3,5-difluorophenyl)-5-trifluoromethylpyridine (1.40 g), AgOCOCF₃ (0.81 g), and water (0.5 mL) was vigorously stirred under a flow of N₂ as the temperature was slowly (30-40 min) brought up to 165°C (oil bath). After 40 min at 165°C the mixture solidified. The mixture was cooled down to room temperature. The solids were extracted with dichloromethane until the extracts decolorized. The combined dichloromethane solutions were filtered through a short silica column and evaporated. The residue was thoroughly washed with hexanes and dried under vacuum. Yield: 0.53 g (49%). ¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20 °C), δ: -63.55 (s, 3F), -63.57 (s, 3F), -63.67 (s, 3F), -89.1 (t, 1F), -100.6 (t, 1F), -102.8 (dd, 1F), -118.6 (ddd, 1F), -119.3 (ddd, 1F), -123.3 (ddd, 1F). ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C), δ: 8.4 (s), 8.1 (m), 7.9 (m), 7.6 (s), 7.5 (m), 6.6 (m), 6.4 (m). The complex was meridional, as was also confirmed by X-ray analysis.

Compound 1-u

- 25 This complex was prepared and isolated similarly to compound 1-q, then purified by crystallization from 1,2-dichloroethane - hexanes. The yield of the purified product was 53%. The complex is *mer*, as follows from the NMR data. ¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20 °C), δ: -63.48 (s, 3F), -63.52 (s, 6F), -105.5 (ddd, 1F), -105.9 (ddd, 1F), -106.1 (ddd, 1F), -107.4 (t, 1F), -107.9 (t, 1F), -109.3 (t, 1F). ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C), δ: 8.6 (m), 8.3 (s), 8.2 (s), 8.1 (m), 7.9 (m), 7.6 (m), 6.6 (m), 6.4 (m), 6.0 (m), 5.8 (m).

Compound 1-v

- 30 This *mer*-complex was prepared in a manner similar to compound 1-w, using the trifluoroacetate dicyclometalated intermediate, compound 1-x, and 2-(4-fluorophenyl)-5-trifluoromethylpyridine. ¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20 °C), δ: -63.30 (s, 3F), -63.34 (s, 3F), -63.37 (s, 3F), -108.9 (ddd, 1F), -109.0 (ddd, 1F), -109.7 (ddd, 1F). ¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C), δ: 8.3-7.6 (m), 6.7 (m), 6.6 (dd), 6.3 (dd), 6.0 (dd). This yellow-luminescent meridional complex isomerised to the green luminescent facial isomer, compound 1-b, upon sublimation at 1 atm.

EXAMPLE 7

This example illustrates the formation of OLEDs using the iridium complexes of the invention.

Thin film OLED devices including a hole transport layer (HT layer),
5 electroluminescent layer (EL layer) and at least one electron transport layer (ET layer) were fabricated by the thermal evaporation technique. An Edward Auto 306 evaporator with oil diffusion pump was used. The base vacuum for all of the thin film deposition was in the range of 10^{-6} torr. The deposition chamber was capable of depositing five different films without the need to break up the
10 vacuum.

An indium tin oxide (ITO) coated glass substrate was used, having an ITO layer of about 1000-2000 Å. The substrate was first patterned by etching away the unwanted ITO area with 1N HCl solution, to form a first electrode pattern. Polyimide tape was used as the mask. The patterned ITO substrates were then
15 cleaned ultrasonically in aqueous detergent solution. The substrates were then rinsed with distilled water, followed by isopropanol, and then degreased in toluene vapor for ~3 hours.

The cleaned, patterned ITO substrate was then loaded into the vacuum chamber and the chamber was pumped down to 10^{-6} torr. The substrate was then
20 further cleaned using an oxygen plasma for about 5-10 minutes. After cleaning, multiple layers of thin films were then deposited sequentially onto the substrate by thermal evaporation. Finally, patterned metal electrodes of Al were deposited through a mask. The thickness of the film was measured during deposition using a quartz crystal monitor (Sycon STC-200). All film thickness reported in the
25 Examples are nominal, calculated assuming the density of the material deposited to be one. The completed OLED device was then taken out of the vacuum chamber and characterized immediately without encapsulation.

A summary of the device layers and thicknesses is given in Table 6. In all cases the anode was ITO as discussed above, and the cathode was Al having a
30 thickness in the range of 700-760 Å. In some of the samples, a two-layer electron transport layer was used. The layer indicated first was applied adjacent to the EL layer.

TABLE 6			
Alq ₃ = tris(8-hydroxyquinolato) aluminum DDPA = 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline Ir(ppy) ₃ = fac-tris(2-phenylpyridine) iridium MPMP = bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methylphenyl)methane			
Sample	HT layer (Thickness, Å)	EL layer (Thickness, Å)	ET layer (Thickness, Å)
Comparative	MPMP (528)	Ir(ppy) ₃ (408)	DDPA (106) + Alq ₃ (320)
1	MPMP (520)	Compound 1-b (499)	DDPA (125) + Alq ₃ (365)
2	MPMP (541)	Compound 1-b (580)	DDPA (407)
3	MPMP (540)	Compound 1-c (499)	DDPA (112) + Alq ₃ (340)
4	MPMP (525)	Compound 1-k (406)	DDPA (106) Alq ₃ (341)
5	MPMP (570)	Compound 1-i (441)	DDPA (107) + Alq ₃ (339)
6	MPMP (545)	Compound 1-j (462)	DDPA (111) + Alq ₃ (319)
7	MPMP (643)	Compound 1-g (409)	DDPA (112) + Alq ₃ (361)
8	MPMP (539)	Compound 1-f (430)	DDPA (109) + Alq ₃ (318)
9	MPMP (547)	Compound 1-a (412)	DDPA (105) + Alq ₃ (300)
10	MPMP (532)	Compound 1-h (457)	DDPA (108) + Alq ₃ (306)
11	MPMP (603)	Compound 1-d (415)	DDPA (111) + Alq ₃ (303)
12	MPMP (551)	Compound 1-c (465)	DDPA (106) + Alq ₃ (313)
13	MPMP (520)	Compound 1-l (405)	DDPA (410)

WO 02/02714

PCT/US01/20539

TABLE 6
(continued)

Sample	HT layer (Thickness, Å)	EL layer (Thickness, Å)	ET layer (Thickness, Å)
14	MPMP (504)	Compound 1-b (400)	DDPA (393)
15	MPMP (518)	Compound 1-b (453)	DDPA (418)
16	MPMP (556)	Compound 1-m (416)	DDPA (430)
17	MPMP (520)	Compound 1-n (419)	DDPA (420)
18	MPMP (511)	Compound 1-o (412)	DDPA (413)
19	MPMP (527)	Compound 1-p (425)	DDPA (412)
20	MPMP (504)	Compound 1-q (417)	DPA (407)
21	MPMP (525)	Compound 1-t (419)	DPA (416)
22	MPMP (520)	Compound 1-u (421)	DPA (405)

The OLED samples were characterized by measuring their (1) current-voltage (I-V) curves, (2) electroluminescence radiance versus voltage, and (3) electroluminescence spectra versus voltage. The apparatus used, 200, is shown in Figure 2. The I-V curves of an OLED sample, 220, were measured with a Keithley Source-Measurement Unit Model 237, 280. The electroluminescence radiance (in the unit of Cd/m^2) vs. voltage was measured with a Minolta LS-110 luminescence meter, 210, while the voltage was scanned using the Keithley SMU. The electroluminescence spectrum was obtained by collecting light using a pair of lenses, 230, through an electronic shutter, 240, dispersed through a spectrograph, 250, and then measured with a diode array detector, 260. All three measurements were performed at the same time and controlled by a computer, 270. The efficiency of the device at certain voltage is determined by dividing the electroluminescence radiance of the LED by the current density needed to run the device. The unit is in Cd/A .

WO 02/02714

PCT/US01/20539

The results are given in Table 7 below:

TABLE 7 Electroluminescent Properties of Iridium Compounds				
Sample	Peak Radiance, Cd/m ²	Efficiency at peak radiance, Cd/A	Peak efficiency, Cd/A	Approximate Peak Wavelengths, nm
Comparative	540 at 22 V	0.39	0.48	522
1	1400 at 21 V	3.4	11	525
2	1900 at 25 V	5.9	13	525
3	830 at 18 V	1.7	13.5	525
4	7.6 at 27 V	0.005	0.13	521
5	175 at 25 V	0.27	1.8	530, 563
6	514 at 20 V	1.5	2.2	560
7	800 at 26 V	0.57	1.9	514
8	1200 at 28 V	0.61	2	517
9	400 at 18 V	1.1	4	545
10	190 at 16 V	2.3	3.3	575
11	1150 at 25 V	1.2	3.8	506, 526
12	340 at 20 V	0.49	2.1	525
13	400 at 21 V	3	5	520
14	1900	5	9	525
15	2500	6	11	525
16	100 at 27 V	0.17	0.2	560
17	3.5 at 28 V	0.005	0.014	575
18	30 at 26 V	0.08	0.16	590

WO 02/02714

PCT/US01/20539

TABLE 7 (continued)				
Sample	Peak Radiance, Cd/m ²	Efficiency at peak radiance, Cd/A	Peak efficiency, Cd/A	Approximate Peak Wavelengths, nm
19	2000 at 21 V	6	8	532
20	350 at 26 V	0.60	1.6	595
21	1200 at 22 V		5	545
22	80 at 19 V		1	540

The peak efficiency is the best indication of the value of the electroluminescent compound in a device. It gives a measure of how many electrons have to be input into a device in order to get a certain number of photons out (radiance). It is a fundamentally important number, which reflects the intrinsic efficiency of the light-emitting material. It is also important for practical applications, since higher efficiency means that fewer electrons are needed in order to achieve the same radiance, which in turn means lower power consumption. Higher efficiency devices also tend to have longer lifetimes, since a higher proportion of injected electrons are converted to photons, instead of generating heat or causing an undesirable chemical side reactions. Most of the iridium complexes of the invention have much higher peak efficiencies than the parent fac-tris(2-phenylpyridine) iridium complex. Those complexes with lower efficiencies may also find utility as phosphorescent or photoluminescent materials, or as catalysts, as discussed above.

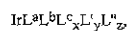
WO 02/02714

PCT/US01/20539

CLAIMS

What is claimed is:

1. An organic electronic device comprising an emitting layer wherein at least 20% by weight of the emitting layer comprises at least one compound having a formula below:



where:

$x = 0$ or 1 , $y = 0, 1$ or 2 , and $z = 0$ or 1 , with the proviso that:

$x = 0$ or $y + z = 0$ and

when $y = 2$ then $z = 0$;

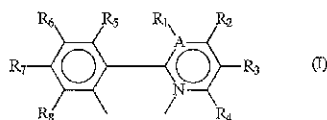
L^1 is a bidentate ligand or a monodentate ligand, and is not a phenylpyridine, phenylpyrimidine, or phenylquinoline; with the proviso that:

when L^1 is a monodentate ligand, $y + z = 2$, and

when L^1 is a bidentate ligand, $z = 0$;

L^2 is a monodentate ligand, and is not a phenylpyridine, and phenylpyrimidine, or phenylquinoline; and

L^a , L^b and L^c are alike or different from each other and each of L^a , L^b and L^c has structure (I) below:



wherein:

- adjacent pairs of R_1 - R_4 and R_5 - R_8 can be joined to form a five- or six-membered ring,

at least one of R_1 - R_8 is selected from F, $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$,

$\text{OC}_n\text{F}_{2n+1}$, and OCF_2X , where $n = 1-6$ and $\text{X} = \text{H}$, Cl , or Br , and

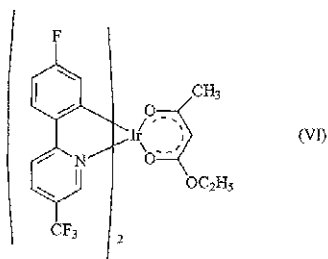
$\text{A} = \text{C}$ or N , provided that when $\text{A} = \text{N}$, there is no R_1 .

2. The device of Claim 1 wherein $x = 1$, $y = 0$, and $z = 0$.
3. The device of Claim 2 wherein $\text{A} = \text{C}$ and none of R_1 - R_8 is selected from nitro.
4. The device of Claim 1 wherein R_3 is CF_3 .

WO 02/02714

PCT/US01/20539

5. The device of Claim 4 wherein at least one of R_5 - R_8 is selected from F , C_nF_{2n+1} , OC_nF_{2n+1} , and OCF_2X , where $n = 1-6$ and $X = H$, Cl , or Br .
6. The device of Claim 2 wherein $A = C$, $R_3 = CF_3$, $R_7 = F$, and R_1, R_2, R_4, R_5, R_6 and $R_8 = H$.
7. The device of Claim 2 wherein $A = C$, R_3 and $R_6 = CF_3$, and R_1, R_2, R_4, R_5, R_7 and $R_8 = H$.
8. The device of Claim 2 wherein $A = C$, $R_3 = CF_3$, R_6 and $R_8 = F$, and R_1, R_2, R_4, R_5 , and $R_7 = H$.
9. The device of Claim 1 wherein $x = 0$ and $y = 1$ having a structure (VI)
- 10 below:

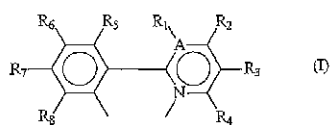


10. An organic electronic device comprising an emitting layer wherein the emitting layer comprises a diluent and less than 20% by weight of at least one compound that has a formula below:



where:

L^a, L^b and L^c are alike or different from each other and each of L^a, L^b and L^c has structure (I) below:



WO 02/02714

PCT/US01/20539

wherein:

adjacent pairs of R_1 - R_4 and R_5 - R_8 can be joined to form a five- or six-membered ring,

at least one of R_1 - R_8 is selected from F, C_nF_{2n+1} ,

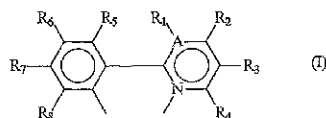
5 OC_nF_{2n+1} , and OCF_2X , where $n = 1-6$ and $X = H, Cl, \text{ or } Br$, and $A = C \text{ or } N$, provided that when $A = N$, there is no R_1 .

11. The device of Claim 10 wherein the difluor is selected from poly(N-vinyl carbazole), polysilane, 4,4'-N,N'-dicarbazole biphenyl, and tertiary aromatic amines.

10 12. The device of Claim 1, further comprising a hole transport layer selected from N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine (TPD), 1,1-bis[(di-4-tolylamino) phenyl]cyclohexane (TAPC), N,N'-bis(4-methylphenyl)-N,N'-bis(4-ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamine (ETPD), tetrakis-(3-methylphenyl)-N,N,N',N'-2,5-phenylenediamine (PDA), -phenyl-4-N,N-diphenylaminostyrene (TPS), p-(diethylamino)-benzaldehyde diphenylhydrazone (DEH), triphenylamine (TPA), bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methylphenyl)methane (MPMP), 1-phenyl-3-[p-(diethylamino)styryl]-5-[p-(diethylamino)phenyl] pyrazoline (PPR or DEASP), 1,2-trans-bis(9[1-carbazol-9-yl]cyclobutane (DCZB), N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TTB), porphyrinic compounds, and combinations thereof.

13. The device of Claim 1, further comprising an electron transport layer selected from tris(8-hydroxyquinolato)aluminum, 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (DDPA), 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (DPA), 2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD), 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-t-butylphenyl)-1,2,4-triazole (TAZ), and combinations thereof.

14. A compound having a formula selected from *fac*-Ir(L)₃, *mer*-Ir(L)₃, and combinations thereof, where L is selected from group 1-a through 1-m and 1-a through 1-v, as shown in Table 1, and has structure (I) below:



wherein:

WO 02/02714

PCT/US01/20539

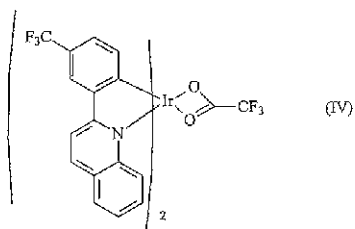
adjacent pairs of R_1 - R_4 and R_5 - R_8 can be joined to form a five- or six-membered ring.

at least one of R_1 - R_8 is selected from F, C_nF_{2n+1} ,

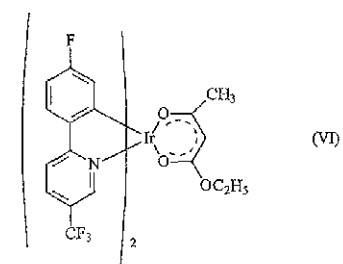
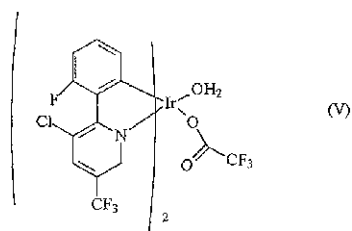
OC_nF_{2n+1} , and OCF_2X , where $n = 1-6$ and $X = H, Cl, \text{ or } Br$, and

5 $A = C \text{ or } N$, provided that when $A = N$, there is no R_1 .

15. A compound having a structure selected from structures (IV), (V), (VI), (IX) and (X) below:

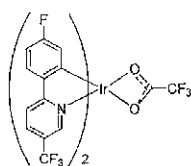


10

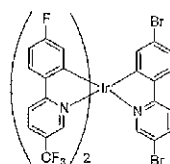


WO 02/02714

PCT/US01/20539



(IX)

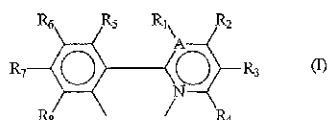


(X)

5

16. An organic electronic device comprising an emitting layer that comprises a compound selected from the following (i) and (ii):

- 10 (i) a compound having a formula selected from $fac-Ir(L)_3$, $mer-Ir(L)_3$, and combinations thereof, where L is a group selected from 1-a through 1-m and 1-q through 1-v, as shown in Table 1 and has structure (I) below:



(I)

15

wherein:

adjacent pairs of R_1-R_4 and R_5-R_8 can be joined to form a five- or six-membered ring,

at least one of R_1-R_8 is selected from F, C_nF_{2n+1} ,

20 OC_nF_{2n+1} , and OCF_2X , where $n = 1-6$ and $X = H, Cl, \text{ or } Br$, and

WO 02/02714

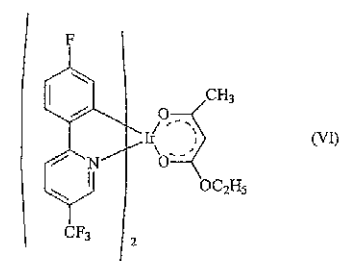
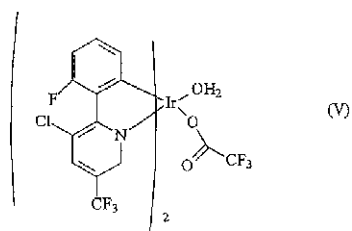
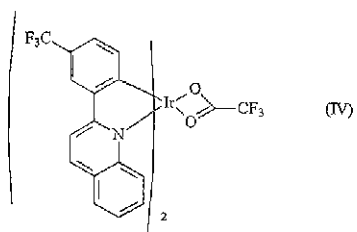
PCT/US01/20539

A = C or N, provided that when A = N, there is no R₁;

(ii) a compound having one of structures (IV), (V), (VI), (IX), and (X)

below:

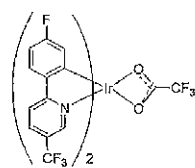
5



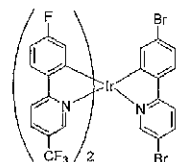
10

WO 02/02714

PCT/US01/20539



(IX)



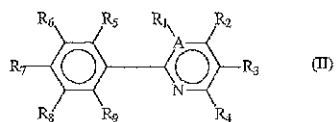
(X)

5

17. The device of Claim 16 wherein the emitting layer further comprises a diluent.

18. The device of Claim 17 wherein the diluent is selected from poly(N-vinyl carbazole), polysilane, 4,4'-N,N'-dicarbazole biphenyl, and tertiary aromatic amines.

19. A compound selected from compounds 2-a through 2-aa as shown in Table 2, having structure (II) below:



(II)

15

wherein: R_9 is H;
adjacent pairs of R_1 - R_4 and R_5 - R_8 can be joined to form a five- or six-membered ring;

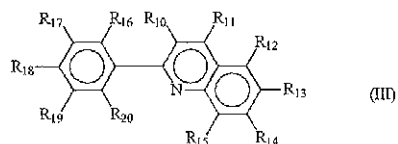
WO 02/02714

PCT/US01/20539

at least one of R_1 - R_8 is selected from F , C_nF_{2n+1} ,
 OC_nF_{2n+1} , and OCF_2X , where $n = 1-6$ and $X = H$, Cl , or Br , and
 $A = C$ or N , provided that when $A = N$, there is no R_1 .

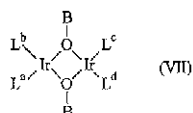
20. A compound having structure (III) below:

5



wherein $R_{17} = CF_3$ and R_{10} - R_{16} and R_{18} - $R_{20} = H$.

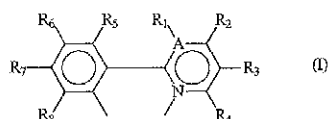
10 21. A compound having structure VII below:



wherein:

$B = H$, CH_3 , or C_2H_5 ;

15 L^a , L^b , L^c , and L^d are the same or different from each other; and
each of L^a , L^b , L^c , and L^d has structure (I) below:



20

wherein:

adjacent pairs of R_1 - R_4 and R_5 - R_8 can be joined to form a
five- or six-membered ring,

at least one of R_1 - R_8 is selected from F , C_nF_{2n+1} ,
 OC_nF_{2n+1} , and OCF_2X , where $n = 1-6$ and $X = H$, Cl , or Br , and
 $A = C$ or N , provided that when $A = N$, there is no R_1 .

25

WO 02/02714

PCT/US01/20539

22. The compound of Claim 21 wherein:
- $L^a = L^b = L^c = L^d$;
- $B = H$;
- $R_3 = CF_3$;
- 5 $R_7 = F$;
- R_1, R_2, R_4-R_6 and $R_8 = H$.

WO 02/02714

PCT/US01/20539

1/1

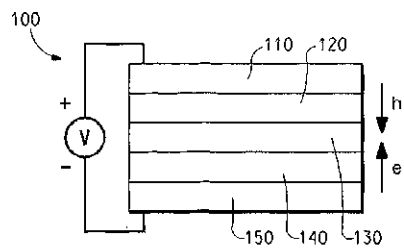


FIG. 1

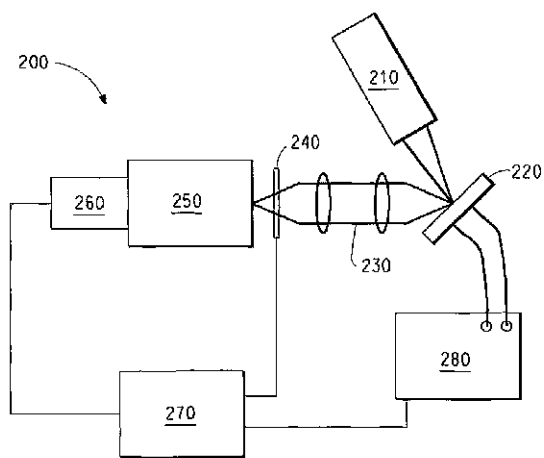


FIG. 2

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
10 January 2002 (10.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/002714 A3(51) International Patent Classification: H05B 33/14
C09K 11/06, H01L 51/20, C07F 15/00, C07D 213/61,
213/26, 213/68, 239/26, H01L 51/39(74) Agent: WANG, Chen; F. I. Du Pont De Nemours And
Company, Legal Patent Records Center, 5417 Lancaster
Pkwy., Wilmington, DE 19806 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/00539

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TH, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

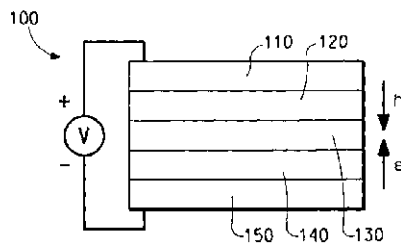
(22) International Filing Date: 27 June 2001 (27.06.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 30 June 2000 (30.06.2000) US
60/215,562 10 August 2000 (10.08.2000) US
60/224,273(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BI, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Applicant (for all designated States except US): E.I. DU
PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007
Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).Published:
— with international search report

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): PETROW, Viach-
eslav, A.; [RU/US]; 2 Cuppa Court, Hockessin, DE 19707
(US); WANG, Ying [US/US]; 4010 Greenpoint Road,
Wilmington, DE 19810 (US); GRUSHIN, Vladimir
[CA/US]; 533 Runnymede Road, Hockessin, DE 19707
(US).(88) Date of publication of the international search report:
24 October 2002For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.(54) Title: ELECTROLUMINESCENT IRIUM COMPOUNDS WITH FLUORINATED PHENYL PYRIDINES,
PHENYL PYRIDINES, AND PHENYL QUINOLINES AND DEVICES MADE WITH SUCH COMPOUNDS(57) Abstract: The present invention is
generally directed to electroluminescent
Ir(III) compounds, the substituted
2-phenylpyridines, phenylpyrimidines,
and phenylquinolines that are used to
make the Ir(III) compounds, and devices
that are made with the Ir(III) compounds.

WO 02/002714 A3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/20539
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/20 C07F15/00 C07D213/61 C07D213/26 C07D213/68 C07D239/26 H01L51/30		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H05B C09K H01L C07F C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DJUROVICH PETER I ET AL: "Ir(III) CYCLOMETALATED COMPLEXES AS EFFICIENT PHOSPHORESCENT EMITTERS IN POLYMER BLEND AND ORGANIC LEDS" POLYMER PREPRINTS, vol. 41, no. 1, 2000 March 2000 (2000-03), pages 770-771, XP001052648 cited in the application the whole document --- -/-	1-3, 5, 10-13, 19
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "F" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority of a(n) (s) or which is cited to establish the actual date of another citation or other specific reason (see specifically) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
5 July 2002		29.07.2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentstr. 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 540-2240, Telex: 651 epo nl Fax: (+31-70) 540-5918		Authorized officer Lehnert, A

Form PCT/ISA/190 (second sheet) (July 1997)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/20539
E (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHATANI N; IE Y; KAKIUCHI F; MURAI S: "Ru3(CO)12-Catalyzed Reaction of Pyridylbenzenes with Carbon Monoxide and Olefins. Carbonylation at a C-H Bond in the Benzene Ring" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 62, no. 8, 1997, pages 2604-2610, XP002201286 page 2606, column 2 ---	19
X	GOSMINI C; NÉDÉLEC J Y; PÉRICHON J: "Electrosynthesis of functionalized 2-arylpyridines from functionalized aryl and pyridine halides catalyzed by nickel bromide 2,2'-bipyridine complex" TETRAHEDRON LETTERS, vol. 41, 2000 - 24 June 2000 (2000-06-24), pages 5039-5042, XP002201287 table 2 ---	19
X	CACCHI S; FABRIZI G; MARINELLI F: "The Palladium-Catalyzed Transfer Hydrogenation/Heterocyclization of beta-(2-Aminophenyl)-alpha,beta-ynones. An Approach to 2-Aryl- and 2-Vinylquinolines" SYNLETT, XP002201288 scheme 1, scheme 2, table 1, compound 1e ---	20
A	BALDO M A ET AL: "VERY HIGH-EFFICIENCY GREEN ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICES BASED ON ELECTROPHOSPHORESCENCE" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, US, vol. 75, no. 1, 5 July 1999 (1999-07-05), pages 4-6, XP000850655 ISSN: 0003-6951 the whole document ---	1-22
A	BALDO M A ET AL: "High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer" NATURE, MACMILLAN JOURNALS LTD, LONDON, GB, vol. 403, no. 6771, 17 February 2000 (2000-02-17), pages 750-753, XP002183466 ISSN: 0028-0836 the whole document ---	1-22
A	WO 96 03410 A (FROMMBERGER BRUNO ;VOEGTLE FRITZ (DE); HERRMANN RUPERT (DE); ISSBE) 8 February 1996 (1996-02-08) claims 1,2,20,21 ---	1-22
-/--		

Form PCTISA/210 (continuation of annexed sheet) (July 1997)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Interim Application No PCT/US 01/20839
C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with lead sentence, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE CAPLUS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; WANG, YUE ET AL: "(Hydroxyphenyl)pyridine derivative, its metal complexes and application a electroluminescence material" retrieved from STN Database accession no. 133:315395 XP002201289 abstract & CN 1 245 822 A (JILIN UNIV., PEOP. REP. CHINA) 1 March 2000 (2000-03-01)	1-22
A	DEDEIAN ET AL: "A NEW SYNTHETIC ROUTE TO THE PREPARATION OF A SERIES OF STRONG PHOTOREDUCING AGENTS: FAC TRIS-ORTHO-METALATED COMPLEXES OF IRIIDIUM (III) WITH SUBSTITUTED 2-PHENYLPYRIDINES" INORGANIC CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, vol. 30, no. 30, 1991, pages 1685-1687, XP001070331 ISSN: 0020-1669 the whole document	16,19

From INPUBPHO (continuation of PCT/US 01/20839) (July 1997)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT	International application No. PCT/US 01/20539
Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)	
This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:	
1. ☐ Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:	
2. ☐ Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:	
3. ☐ Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).	
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)	
This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:	
see additional sheet	
1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.	
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.	
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:	
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:	
Remark on Protest	
☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.	

International Application No. PCT/US 01/20539

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1 (part), 2, 3, 4(part), 5(part), 6-8, 10, 11, 12(part), 13(part), 14, 16-18(part)

Organic electronic device comprising an iridium complex IrLaLbLc (containing no other ligands L' or L'') as defined in claim 1.

- 1.1. Claims: 10, 11

Organic electronic device comprising an emitting layer and less than 20% by weight of at least one compound that has a formula IrLaLbLc as defined in claim 10.

- 1.2. Claims: 14, 16-18(part)

Compound having a formula selected from fac-Ir(L)_3 , mer-Ir(L)_3 , and combinations thereof as defined in claim 14 and organic electronic device comprising an emitting layer comprising this compound.

2. Claims: 1(part), 4(part), 5(part), 9, 12(part), 13(part), 15, 16-18(part)

Organic electronic device comprising an iridium complex $\text{IrLaLbL}^1\text{L}^2$, IrLaLbL^2 , or ILaLbL^1 (containing no ligand Lc) as defined in claim 1.

3. Claim : 19

Organic ligand as defined in claim 19.

4. Claim : 20

Organic ligand as defined in claim 20.

5. Claims: 21-22

Iridium complex as defined in claim 21.

Please note that all inventions mentioned under item 1, although not necessarily linked by a common inventive concept, could be searched without effort justifying an additional fee.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No. PCT/US 01/20539	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
WO 9603410	A	08-02-1996	DE 4430998 A1	01-02-1996	
			DE 4439346 A1	01-02-1996	
			AT 187732 T	15-01-2000	
			AT 193294 T	15-06-2000	
			AT 214073 T	15-03-2002	
			AU 682278 B2	25-09-1997	
			AU 3164995 A	22-02-1996	
			AU 689626 B2	02-04-1998	
			AU 3165095 A	22-02-1996	
			AU 688953 B2	19-03-1998	
			AU 3220495 A	22-02-1996	
			AU 690315 B2	23-04-1998	
			AU 3220595 A	22-02-1996	
			AU 684992 B2	08-01-1998	
			AU 3220695 A	22-02-1996	
			CA 2195648 A1	08-02-1996	
			CA 2195752 A1	08-02-1996	
			CA 2195753 A1	08-02-1996	
			CN 1130910 A	11-09-1996	
			CN 1134154 A , B	23-10-1996	
			CN 1152923 A , B	25-06-1997	
			CN 1157655 A	20-08-1997	
			DE 4430972 A1	01-02-1996	
			DE 4430973 A1	01-02-1996	
			DE 4439345 A1	01-02-1996	
			DE 4439347 A1	01-02-1996	
			DE 59507438 D1	20-01-2000	
			DE 59508391 D1	29-06-2000	
			DE 59510092 D1	11-04-2002	
			WO 9603650 A1	08-02-1996	
			WO 9603651 A1	08-02-1996	
			WO 9603652 A1	08-02-1996	
			WO 9603409 A1	08-02-1996	
			WO 9603423 A1	08-02-1996	
			WO 9603410 A1	08-02-1996	
			EP 0772616 A1	14-05-1997	
			EP 0774119 A1	21-05-1997	
			EP 0774120 A1	21-05-1997	
			EP 0772774 A1	14-05-1997	
			EP 0720614 A1	10-07-1996	
			EP 0723551 A1	31-07-1996	
			ES 2143059 T3	01-05-2000	
			ES 2148540 T3	16-10-2000	
			FI 961349 A	25-03-1996	
			FI 961350 A	25-03-1996	
			FI 970299 A	24-01-1997	
			FI 970300 A	24-01-1997	
			FI 970301 A	24-03-1997	
			JP 9508473 T	26-08-1997	
			JP 10506708 T	30-06-1998	
CN 1245822	A	01-03-2000	NONE		

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
C 0 9 K 11/06 C 0 9 K 11/06 6 6 0

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 イン ワン
アメリカ合衆国 1 9 8 1 0 デラウェア州 ウィルミントン グリーンマウント ロード 4 0
1 0

(72)発明者 ウラジミール グルシン
アメリカ合衆国 1 9 7 0 7 デラウェア州 ホッケシン ラニミード ロード 5 3 3

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 DB03
4C031 BA09
4C055 AA01 BA02 BA03 BA05 BA08 BA13 BA16 BB01 BB02 CA02
CA03 CA06 CA13 CA39 CA51 DA01 DA42 DB01 DB02
4H050 AA01 AA03 AB92

专利名称(译)	具有氟化苯基吡啶，苯基嘧啶和苯基喹啉的电致发光铱化合物和用这些化合物制成的装置		
公开(公告)号	JP2004503059A	公开(公告)日	2004-01-29
申请号	JP2002507959	申请日	2001-06-27
[标]申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
申请(专利权)人(译)	EI杜邦母鹿内穆尔 & Company公司		
[标]发明人	ギャチェスラブ エー.ペトロフ インワン ウラジミール グルシン		
发明人	ギャチェスラブ エー.ペトロフ インワン ウラジミール グルシン		
IPC分类号	H01L51/50 C07D213/26 C07D213/30 C07D213/61 C07D213/68 C07D215/04 C07D215/12 C07D239/26 C07F15/00 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	H05B33/14 C07D213/26 C07D213/30 C07D213/61 C07D213/68 C07D215/04 C07D239/26 C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/005 H01L51/0084 H01L51/0085 H01L51/50 H01L51/5012 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/14.B C07D213/26 C07D213/30 C07D215/12 C07F15/00.E C09K11/06.660		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/DB03 4C031/BA09 4C055/AA01 4C055/BA02 4C055/BA03 4C055/BA05 4C055/BA08 4C055/BA13 4C055/BA16 4C055/BB01 4C055/BB02 4C055/CA02 4C055/CA03 4C055/CA06 4C055/CA13 4C055/CA39 4C055/CA51 4C055/DA01 4C055/DA42 4C055/DB01 4C055/DB02 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB92		
代理人(译)	谷义 安倍晋三和夫		
优先权	60/215362 2000-06-30 US 60/224273 2000-08-10 US		
其他公开文献	JP2004503059A5 JP5174310B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明一般涉及用电致发光Ir (III) 化合物，用于制备Ir (III) 化合物的取代的2-苯基吡啶，苯基嘧啶和苯基喹啉以及Ir (III) 化合物制备的器件。已经完成了。

