

(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2007-524239

(P2007-524239A)

(43) 公表日 平成19年8月23日(2007.8.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 660	4H050
C07F 15/00 (2006.01)	C07F 15/00 E	
C07F 19/00 (2006.01)	C07F 19/00	
	H05B 33/22 B	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 36 頁)		

(21) 出願番号 特願2006-551605 (P2006-551605)
 (86) (22) 出願日 平成17年1月28日 (2005.1.28)
 (85) 翻訳文提出日 平成18年9月27日 (2006.9.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/003338
 (87) 国際公開番号 W02005/075597
 (87) 国際公開日 平成17年8月18日 (2005.8.18)
 (31) 優先権主張番号 10/768,298
 (32) 優先日 平成16年1月30日 (2004.1.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 10/774,286
 (32) 優先日 平成16年2月6日 (2004.2.6)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

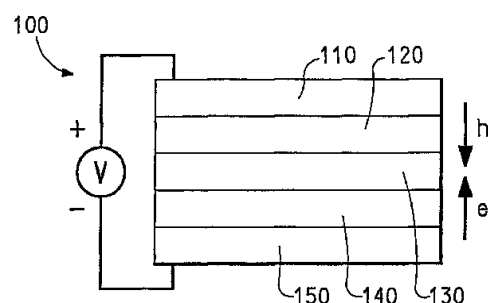
(71) 出願人 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化フェニルピリジン配位子を有するエレクトロルミネセンスイリジウム化合物、およびかかる化合物で製造されたデバイス

(57) 【要約】

本発明は一般に、エレクトロルミネセンスIr(III)化合物、Ir(III)化合物を製造するために用いられる置換2-フェニルピリジン、およびIr(III)化合物で製造されるデバイスに関する。

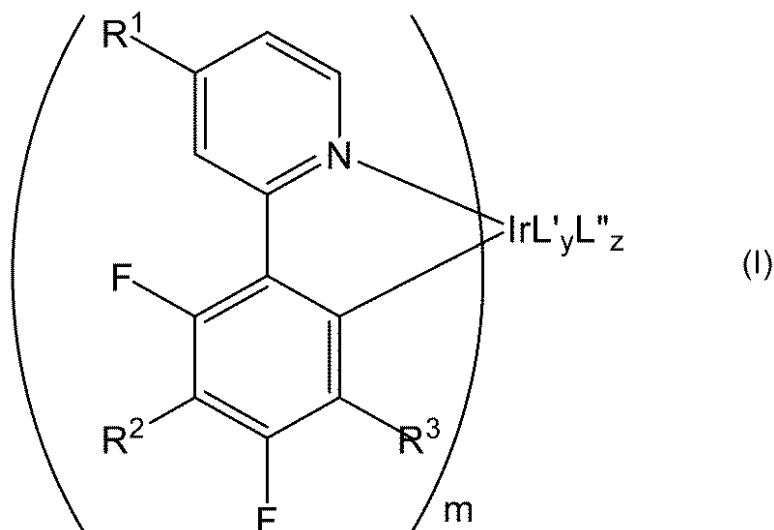


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I

【化 1】



10

20

[式中、

 $R^1 = H、R^4、OR^4、N(R^4)_2$ $R^2 = H、C_nF_{2n+1}、C_nF_{2n+1}SO_2、COOR^4、CN$ $R^3 = H、C_nF_{2n+1}、C_nF_{2n+1}SO_2、COOR^4、CN、$

R^4 は、各出現時に、同一または異なり、H、アルキル、アリールであるか、または隣接した R^4 基が互いに結合して 5 または 6 員環を形成することができ、

L' = 二座配位子であり、かつフェニルピリジン、フェニルピリミジン、またはフェニルキノリンでなく；

30

L'' = 一座配位子であり、かつフェニルピリジン、およびフェニルピリミジン、またはフェニルキノリンでなく；

 $m = 1、2$ または 3 であり、 n は 1 ~ 20 の整数であり、 $y = 0、1$ または 2 であり、 $z = 0$ または 1 ~ 4 の整数であり、

ただし、前記化合物が電荷中性であり、かつイリジウムが六座配位である]
を有する化合物を含む少なくとも 1 つの層を含むことを特徴とする有機電子デバイス。

【請求項 2】

R^2 および R^3 が独立して、H、 CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 C_4F_9 、 CF_3SO_2 、 $COOR^4$ および CN から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載のデバイス。

40

【請求項 3】

$m = 3$ 、 $y = 0$ 、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 4】

$m = 2$ 、 $y = 1$ 、 $z = 0$ であり、 L' がモノアニオン性二座配位子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】

$m = 1$ 、 $y = 1$ 、および $z = 2$ 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 6】

50

少なくとも１つの L' がハイドライドであることを特徴とする請求項５に記載のデバイス。

【請求項７】

L' が、アミノ、イミノ、アミド、アルコキシド、カルボキシレート、ホスフィノ、およびチオレートから選択された配位基を有することを特徴とする請求項４に記載のデバイス。

【請求項８】

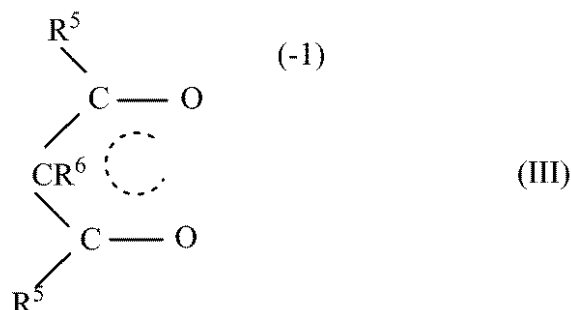
L' が β -エノラート配位子、 α -エノラート配位子の N 類似体、 β -エノラート配位子の S 類似体、アミノカルボキシレート配位子、イミノカルボキシレート配位子、サリチレート配位子、ヒドロキシキノリネート配位子、ヒドロキシキノリネート配位子の S 類似体、ホスフィノアルコキシド配位子、および芳香族基の一部である炭素原子によって配位された配位子から選択されることを特徴とする請求項４に記載のデバイス。

10

【請求項９】

L' が、式 III :

【化２】



20

[式中、

R^5 は、各出現時に、同一または異なっており、水素、ハロゲン、置換または非置換アルキル、アリール、アルキルアリールおよび複素環基から選択されるか、または隣接した R^5 基が結合して、置換されてもよい５および６員環を形成することができ、

R^6 はアルキル、アリール、アルキルアリール、複素環基、およびフッ素から選択される]

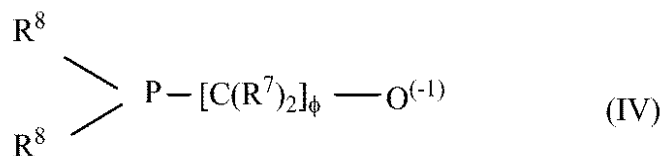
30

を有する β -エノラートであることを特徴とする請求項８に記載のデバイス。

【請求項１０】

L' が、式 IV :

【化３】



40

[式中、

R^7 は、各出現時に、同一または異なってもよく、 H および $C_n(H+F)_{2n+1}$ から選択され、

R^8 は、各出現時に、同一または異なってもよく、 $C_n(H+F)_{2n+1}$ および $C_6(H+F)_5$ 、または $C_6H_5 - n(R^9)_n$ から選択され、

$R^9 = CF_3$ 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 C_4F_9 、 CF_3SO_2 であり、

n は２または３である]

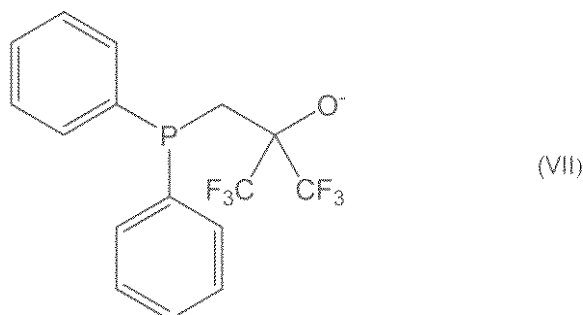
50

を有するホスフィノアルコキシドであることを特徴とする請求項 8 に記載のデバイス。

【請求項 11】

L' が、式 VII :

【化 4】



10

を有することを特徴とする請求項 8 に記載のデバイス。

【請求項 12】

前記少なくとも 1 つの層が発光層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 13】

前記発光層が希釈剤をさらに含むことを特徴とする請求項 12 に記載のデバイス。

20

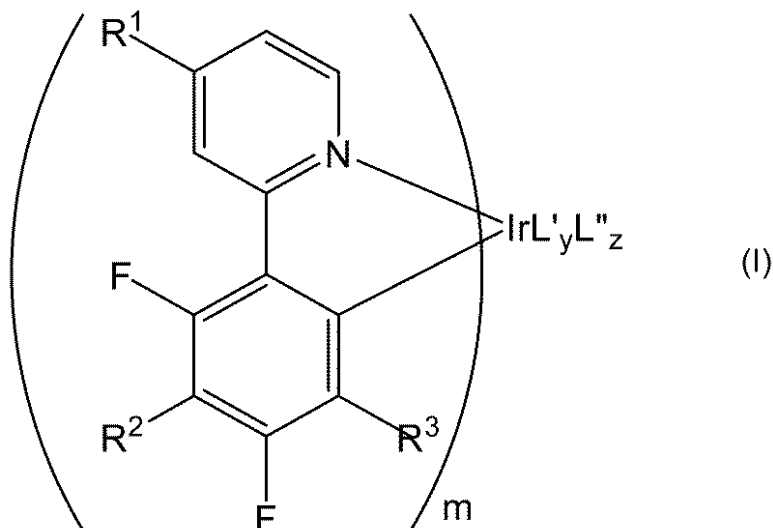
【請求項 14】

前記希釈剤が、ポリマーまたは小分子材料、またはそれらの混合物を含むことを特徴とする請求項 13 に記載のデバイス。

【請求項 15】

式 I

【化 5】



30

40

[式中、

$R^1 = H, R^4, OR^4, N(R^4)_2$

$R^2 = H, C_nF_{2n+1}, C_nF_{2n+1}SO_2, COOR^4, CN$

$R^3 = H, C_nF_{2n+1}, C_nF_{2n+1}SO_2, COOR^4, CN,$

R^4 は、各出現時に、同一または異なり、H、アルキル、アリールであるか、または隣接した R^4 基が互いに結合して 5 または 6 員環を形成することができ、

50

L' = 二座配位子であり、かつフェニルピリジン、フェニルピリミジン、またはフェニルキノリンでなく；

L'' = 一座配位子であり、かつフェニルピリジン、およびフェニルピリミジン、またはフェニルキノリンでなく；

m = 1、2 または 3 であり、

n は 1 ~ 20 の整数であり、

y = 0、1 または 2 であり、

z = 0 または 1 ~ 4 の整数であり、

ただし、前記化合物が電荷中性であり、かつイリジウムが六座配位である]

を有することを特徴とする化合物。

10

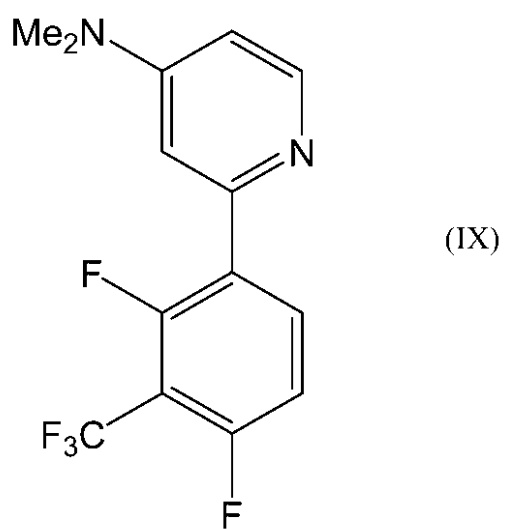
【請求項 16】

式 I の R^2 および R^3 が独立して、H、 CF_3 、 C_2F_3 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 C_4F_9 、 CF_3SO_2 、 $COOR^4$ および CN から選択されることを特徴とする請求項 15 に記載の化合物。

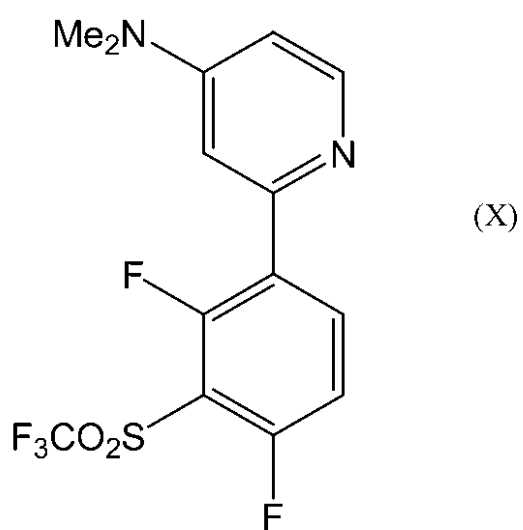
【請求項 17】

式 IX、式 X、式 XI、および式 XII：

【化 6】



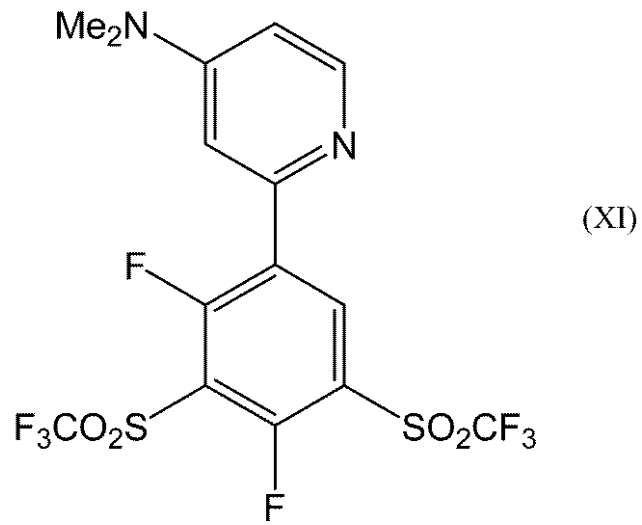
10



20

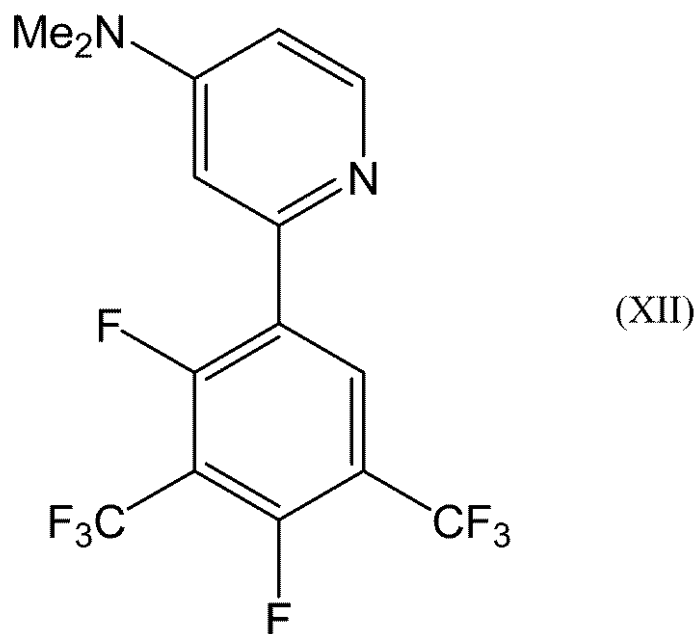
30

【化 7】



10

20



30

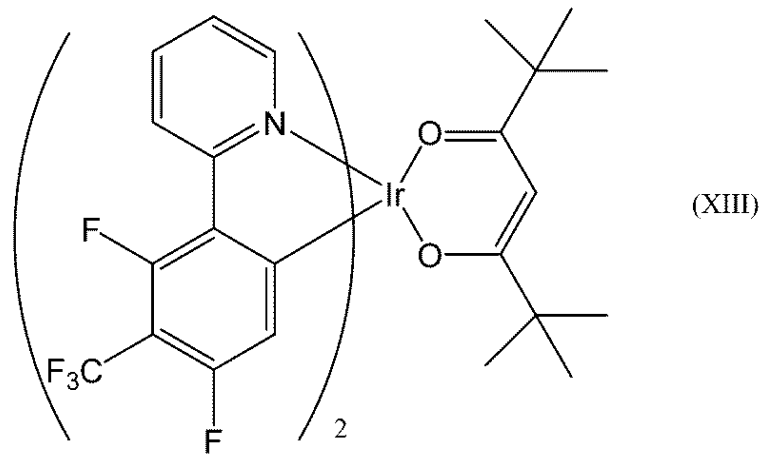
40

から選択されることを特徴とする化合物。

【請求項 18】

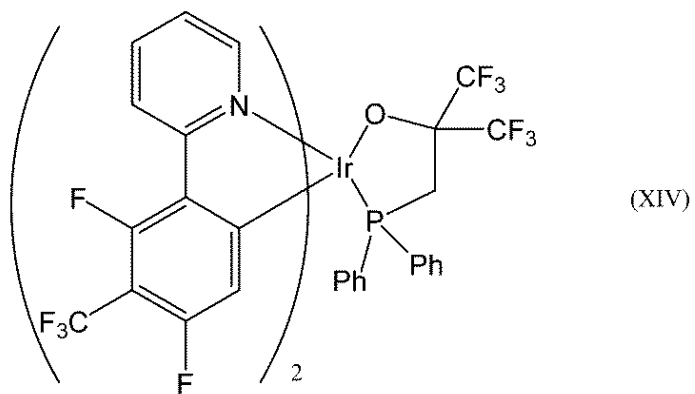
以下の式 X I I I、式 X I V、および式 X V：

【化 8】

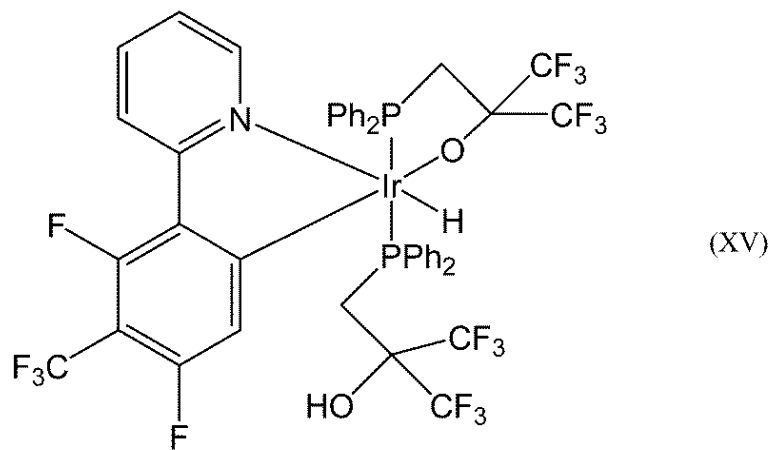


10

20



30



40

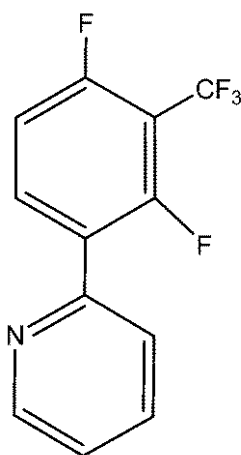
から選択された構造を有することを特徴とする化合物。

50

【請求項 19】

式 V I I I :

【化 9】



(VIII)

10

を有することを特徴とする化合物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ素化フェニルピリジンを含むイリジウム (I I I) のエレクトロルミネセンス錯体に関する。本発明はまた、活性層がエレクトロルミネセンス I r (I I I) 錯体を含む電子デバイスに関する。

【0002】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2004年1月30日に出願された米国特許出願第10/768,298号明細書の一部継続出願、2003年2月13日に出願された米国特許出願第10/366,295号明細書の一部継続出願である。

30

【背景技術】

【0003】

ディスプレイを構成する発光ダイオードなど、光を発する有機電子デバイスは、多くの異なる種類の電子機器に存在する。全てのこのようなデバイスにおいて、有機活性層は2つの電氣的接触層の間に挟まっている。電氣的接触層の少なくとも1つは、光が電氣的接触層を通過できるように、光透過性である。有機活性層は、電氣的接触層を横切って電気を印加した時に、光透過性の電氣的接触層を通して光を発する。

【0004】

有機エレクトロルミネセンス化合物を発光ダイオードの活性成分として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、およびクマリン誘導体などの簡単な有機分子がエレクトロルミネセンスを示すことが知られている。例えばフレンド (F r i e n d) らの米国特許公報 (特許文献 1)、ヘーガー (H e e g e r) らの米国特許公報 (特許文献 2)、およびナカノ (N a k a n o) らの (特許文献 3) に開示されているように、半導性の共役ポリマーもまたエレクトロルミネセンス成分として使用されてきた。例えばタン (T a n g) らの米国特許公報 (特許文献 4) に開示されているように、三価金属イオン、特にアルミニウムを含む 8 - ヒドロキシキノレートの錯体は、エレクトロルミネセンス成分として広く使用されている。

40

【0005】

バロウズ (B u r r o w s) およびトンプソン (T h o m p s o n) は、 f a c - トリ

50

ス(2-フェニルピリジン)イリジウムを有機発光デバイスの活性成分として使用できることを報告している。((非特許文献1))イリジウム化合物がホスト導電性材料に存在する時に性能が最大になる。トンプソンは、活性層がfac-トリス[2-(4',5'-ジフルオロフェニル)ピリジン-C²,N]イリジウム(III)でドーパされたポリ(N-ビニルカルバゾール)であるデバイスをさらに報告している。((非特許文献2))フッ素化フェニルピリジン、フェニルピリミジン、またはフェニルキノリン配位子を有するエレクトロルミネセンスイリジウム錯体は、(特許文献5)に開示されている。

【0006】

しかしながら、エレクトロルミネセンス化合物が引き続き必要とされている。

【0007】

10

【特許文献1】米国特許第5,247,190号明細書

【特許文献2】米国特許第5,408,109号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第443861号明細書

【特許文献4】米国特許第5,552,678号明細書

【特許文献5】国際公開第02/02714号パンフレット

【特許文献6】国際公開第00/66575号パンフレット

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett. 1999、75、4

【非特許文献2】Polymer Preprints 2000、41(1)、770

【非特許文献3】Izv. AN USSR. Ser. Khim. 1980、2827

【非特許文献4】アール・ティー・ボーア(Boere, R. T.)ら、Inorg. Chem. 1985、v. 24、p. 3680 20

【非特許文献5】J. Fluorine Chem. 2002、117、121

【非特許文献6】O. ローゼ(O. Lohse)、P. テベニン(P. Thevenin)、E. ウォールドボーゲルシンレット(E. Waldevogel Synlett)、1999年、45-48

【非特許文献7】「可溶性導電性ポリマーから製造された可撓性の発光ダイオード(Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer)」、Nature vol. 357、pp 477-479(1992年6月11日)

【非特許文献8】Y. ワン(Y. Wang)、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、第4版、Vol. 18、p. 837-860、1996 30

【非特許文献9】Inorg. Chem. (1985)、24(22)、pp. 3680-7

【発明の開示】

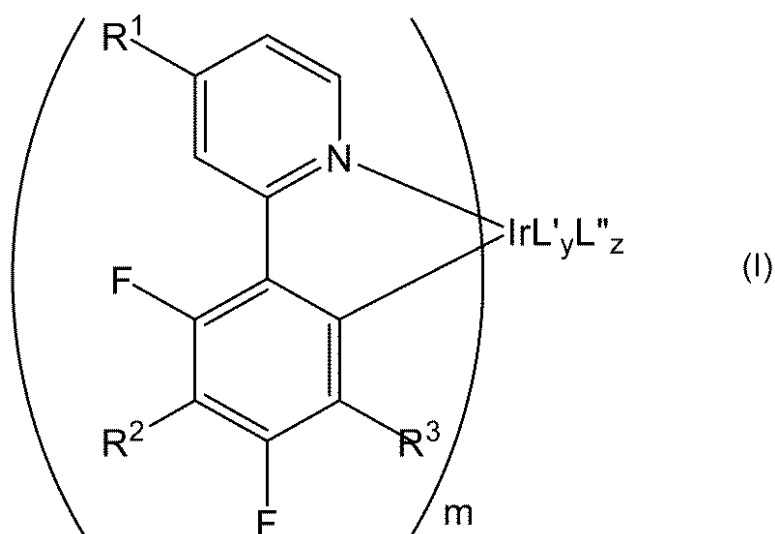
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、式I:

【0009】

【化 1】



10

【 0 0 1 0 】

20

[式中、

 $R^1 = H、R^4、OR^4、N(R^4)_2$ $R^2 = H、C_nF_{2n+1}、C_nF_{2n+1}SO_2、COOR^4、CN$ $R^3 = H、C_nF_{2n+1}、C_nF_{2n+1}SO_2、COOR^4、CN、$

R^4 は、各出現時に、同一または異なり、H、アルキル、アリールであるか、または隣接した R^4 基が互いに結合して 5 または 6 員環を形成することができ、

$L' =$ 二座配位子であり、かつフェニルピリジン、フェニルピリミジン、またはフェニルキノリンでなく；

$L'' =$ 一座配位子であり、かつフェニルピリジン、およびフェニルピリミジン、またはフェニルキノリンでなく；

30

 $m = 1、2$ または 3 であり、 n は 1 ~ 20 の整数であり、 $y = 0、1$ または 2 であり、 $z = 0$ または 1 ~ 4 の整数であり、

ただし、前記化合物が電荷中性であり、かつイリジウムが六座配位である]
を有するイリジウム化合物（一般に「Ir(III)化合物」と称される）に関する。

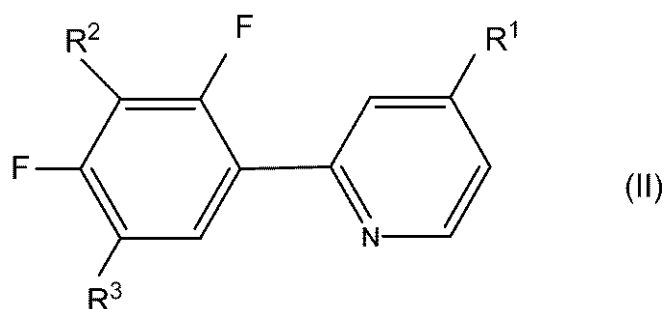
【 0 0 1 1 】

別の実施態様において、本発明は、上記の Ir(III)化合物を製造する置換 2 - フェニルピリジン前駆体化合物に関する。この前駆体化合物は、以下の式 II：

【 0 0 1 2 】

40

【化 2】



10

【0013】

を有し、上式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は上記の式Iに規定される通りである。

【0014】

フェニル・ピリジン結合について自由回転があると理解される。しかしながら、本明細書の考察について、化合物は1つの向きに関して記載される。

【0015】

別の実施態様において、本発明は、上記のIr(III)化合物、または上記のIr(III)化合物の組合せを含む少なくとも1つの層を有する有機電子デバイスに関する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の錯体は、上記の式Iを有する。

【0017】

式Iの1つの実施態様において、 R^2 および R^3 が独立して、H、 CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 C_4F_9 、 CF_3SO_2 、 $COOR'$ およびCNから選択される。

【0018】

式Iの1つの実施態様において、 L' 配位子がモノアニオン性二座配位子である。概してこれらの配位子は、N、O、P、またはSを配位原子として有し、イリジウムに配位された時に5または6員環を形成する。適した配位基には、アミノ、イミノ、アミド、アルコキシド、カルボキシレート、ホスフィノ、チオレートなどがある。これらの配位子のための適した親化合物の例には、 β -ジカルボニル(β -エノラート配位子)、およびそれらのNおよびS類似体；アミノカルボン酸(アミノカルボキシレート配位子)；ピリジンカルボン酸(イミノカルボキシレート配位子)；サリチル酸誘導体(サリチレート配位子)；ヒドロキシキノリン(ヒドロキシキノリネート配位子)およびそれらのS類似体；およびホスフィノアルカノール(ホスフィノアルコキシド配位子)などがある。

30

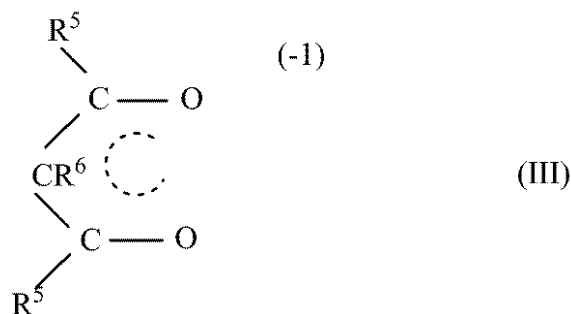
【0019】

β -エノラート配位子は一般に、式III

【0020】

40

【化 3】



10

【0021】

によって表され、上式中、 R^5 は、各出現時に、同一または異なっている。 R^5 基は、水素、ハロゲン、置換または非置換アルキル、アリール、アルキルアリールまたは複素環基であってもよい。隣接した R^5 および R^6 基が結合して置換されてもよい5および6員環を形成することができる。1つの実施態様において、 R^5 基は、 $C_n(H+F)_{2n+1}$ 、 $-C_6H_5$ 、 $c-C_4H_3S$ 、および $c-C_4H_3O$ から選択され、 n が1~20の整数である。 R^6 基はH、置換または非置換、アルキル、アリール、アルキルアリール、複素環基またはフッ素であってもよい。

【0022】

20

適した - エノラート配位子の例には、以下に記載された化合物がある。 - エノラートの形の略語は以下に括弧内に示される。

【0023】

2, 4 - ペンタンジオネート [a c a c]
 1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - プロパンジオネート [D I]
 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオネート [T M H]
 4, 4, 4 - トリフルオロ - 1 - (2 - チエニル) - 1, 3 - ブタンジオネート [T T F A]
 7, 7 - ジメチル - 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 4, 6 - オクタンジオネート [F O D]
 1, 1, 1, 3, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 2, 4 - ペンタンジオネート [F 7 a c a c]
 1, 1, 1, 5, 5, 5 - ヘキサフルオロ (h e x a f l o u r o) - 2, 4 - ペンタンジオネート [F 6 a c a c]
 1 - フェニル - 3 - メチル - 4 - i - ブチリル - ピラゾリノネート [F M B P]

30

【0024】

- ジカルボニル親化合物は一般に市販されている。親化合物 1, 1, 1, 3, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 2, 4 - ペンタンジオン、 $CF_3C(O)CFHC(O)CF_3$ は、(非特許文献 3) に公開された手順によって、ペルフルオロペンテン - 2 をアンモニアと反応させ、その後に加水分解工程を実施する二段階合成を用いて調製することができる。この化合物は、加水分解しやすいので、無水条件下で貯蔵および反応させられるのがよい。

40

【0025】

ヒドロキシキノリネート配位子は、部分的または完全フッ素化されてもよいアルキルまたはアルコキシ基などの基で置換されうる。適したヒドロキシキノリネート配位子の例には、以下のものがある (略語を括弧内に示す) :

8 - ヒドロキシキノリネート [8 h q]
 2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリネート [M e - 8 h q]
 10 - ヒドロキシベンゾキノリネート [10 - h b q]

親ヒドロキシキノリン化合物は一般に市販されている。

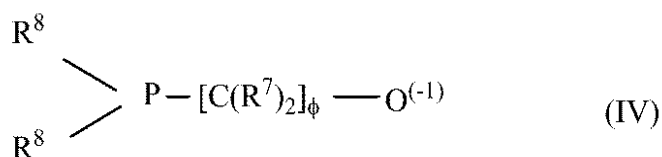
50

【 0 0 2 6 】

ホスフィノアルコキシド配位子は一般に、式 I V :

【 0 0 2 7 】

【 化 4 】



10

【 0 0 2 8 】

を有し、上式中、

R^7 は、各出現時に、同一または異なってもよく、 H および $C_n (H + F)_{2n+1}$ から選択され、

R^8 は、各出現時に、同一または異なってもよく、 $C_n (H + F)_{2n+1}$ および $C_6 (H + F)_5$ 、または $C_6 H_5 - b (R^9)_b$ から選択され、

$R^9 = CF_3$ 、 $C_2 F_5$ 、 $n - C_3 F_7$ 、 $i - C_3 F_7$ 、 $C_4 F_9$ 、 $CF_3 SO_2$ であり、

n は 2 または 3 であり、

b は 0 ~ 5 であり、

n は 1 ~ 20 である。

20

【 0 0 2 9 】

適したホスフィノアルコキシド配位子の例には、以下のものがある（略語を括弧内に示す）：

3 - (ジフェニルホスフィノ) - 1 - オキシプロパン [d p p O]

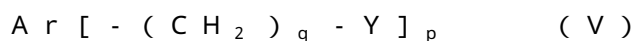
1, 1 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - (ジフェニルホスフィノ) - エトキシド [t f m d p e O]

親ホスフィノアルカノール化合物のいくつかは市販されており、または例えば、（非特許文献 4）または（非特許文献 5）において t f m d p e O について記載された手順などの公知の手順を用いて調製することができる。

30

【 0 0 3 0 】

1 つの実施態様において、 L' は、芳香族基の一部である炭素原子によって配位された配位子である。配位子は、式 V :



によって表すことができ、上式中、 Ar はアリールまたはヘテロアリール基であり、 Y は、 Ir に配位することができるヘテロ原子を有する基であり、 q は 0 または 1 ~ 20 の整数であり、 p は 1 ~ 5 の整数であり、さらに、 $(CH_2)_q$ の炭素の 1 つまたは複数がヘテロ原子で置換されてもよく、 $(CH_2)_q$ の水素の 1 つまたは複数は D または F で置換されてもよい。

40

【 0 0 3 1 】

1 つの実施態様において、 Y は $N(R^{10})_2$ 、 OR^{10} 、 SR^{10} 、および $P(R^{11})_2$ から選択され、 R^{10} は、各出現時に、同一または異なっており、 H 、 $C_n H_{2n+1}$ または $C_n (H + F)_{2n+1}$ であり、 R^{11} は、各出現時に、同一または異なっており、 H 、 R^{10} 、 Ar および置換 Ar から選択される。

【 0 0 3 2 】

1 つの実施態様において、 Ar はフェニルであり、 q は 1 であり、 Y は $P(Ar)_2$ であり、 p は 1 または 2 である。

【 0 0 3 3 】

一座配位子 L' はアニオン性または非イオン性であってもよい。アニオン配位子には

50

、 H^- （「ハイドライド」）およびC、OまたはSを配位原子として有する配位子などがあるがそれらに限定されない。配位基には、アルコキシド、カルボキシレート、チオカルボキシレート、ジチオカルボキシレート、スルホネート、チオレート、カルバメート、ジチオカルバメート、チオカルバゾンアニオン、スルホンアミドアニオンなどがあるがそれらに限定されない。いくつかの場合、 π -エノラートおよびホスフィノアコキシド（*akoxides*）など、 L' として上に記載された配位子が一座配位子として作用することができる。一座配位子はまた、ハリド、ニトレート、サルフェート、ヘキサハロアンチモネートなどの配位アニオンであってもよい。これらの配位子は一般に市販されている。

【0034】

一座 L'' 配位子は、COなどの非イオン性配位子または一座ホスフィン配位子であってもよい。ホスフィン配位子は、式VI



で表すことができ、上式中、Arはアリールまたはヘテロアリール基を表す。Ar基は、非置換であるかまたはアルキル、ヘテロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ハリド、カルボキシル、スルホキシル、またはアミノ基で置換されてもよい。ホスフィン配位子は一般に市販されている。

【0035】

式Iの1つの実施態様において、化合物はトリス-シクロメタレート化（*cyclometallated*）化合物であり、 $m = 3$ および $y = z = 0$ である。化合物は面型（*facial*）、メリジナル型（*meridional*）、または異性体の組合せであってもよい。

【0036】

式Iの1つの実施態様において、 $m = 2$ である。1つの実施態様において、 $y = 1$ および $z = 0$ である。

【0037】

式Iの1つの実施態様において、 $m = 1$ である。1つの実施態様において $y = 1$ および $z = 2$ である。1つの実施態様において少なくとも1つの L'' 配位子はハイドライドである。1つの実施態様において L' は、芳香族基の一部である炭素原子によって配位された配位子である。

【0038】

1つの実施態様において、式Iの錯体は、青色のルミネセンスを示す。1つの実施態様において、錯体は、500nm以下で最大値を有する光ルミネセンスおよび/またはエレクトロルミネセンスのスペクトルを有する。1つの実施態様において、最大値は480nm未満である。

【0039】

式Iのイリジウム錯体の例を以下の表1に示す。

【0040】

10

20

30

【表 1】

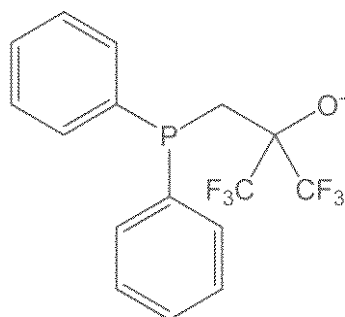
表 1 式 I の錯体、 $z = 0$						
錯体	R^1	R^2	R^3	m	L'	y
1-a	H	H	H	3	-	0
1-b	H	CF_3	H	3	-	0
1-c	H	COOMe	H	3	-	0
1-d	H	CN	H	3	-	0
1-e	CH_3	H	H	3	-	0
1-f	CH_3	CF_3	H	3	-	0
1-g	CH_3	COOMe	H	3	-	0
1-h	CH_3	CN	H	3	-	0
1-i	CH_3	H	H	2	PO	1
1-j	t-ブチル	H	H	3	-	0
1-k	OMe	CF_3	H	3	-	0
1-l	OMe	COOMe	H	3	-	0
1-m	OMe	CN	H	3	-	0
1-n	OMe	CF_3	CF_3	3	-	0
1-o	NMe_2	H	H	3	-	0
1-p	NMe_2	CF_3	H	3	-	0
1-q	NMe_2	COOMe	H	3	-	0
1-r	NMe_2	CN	H	3	-	0
1-s	NMe_2	CF_3SO_2	H	3	-	0
1-t	NMe_2	C_2F_5	H	3	-	0
1-u	NMe_2	$CF(CF_3)_2$	H	3	-	0
1-v	NMe_2	H	H	2	PO	1
1-w	NPh_2	CF_3	H	3	-	0
1-x	NPh_2	COOMe	H	3	-	0
1-y	NPh_2	CN	H	3	-	0

【0041】

表中、「PO」は、式VIIの二座モノアニオン性配位子を表す：

【0042】

【化5】



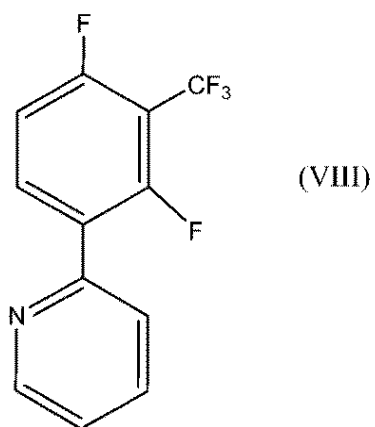
(VII)

【0043】

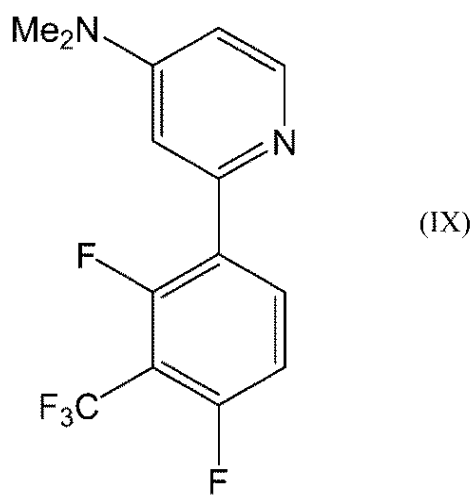
式 I の 1 つの実施態様において、錯体は、以下の式 V I I I、式 I X、式 X、式 X I、および式 X I I の配位子前駆体から誘導された配位子を含む。

【 0 0 4 4 】

【 化 6 】

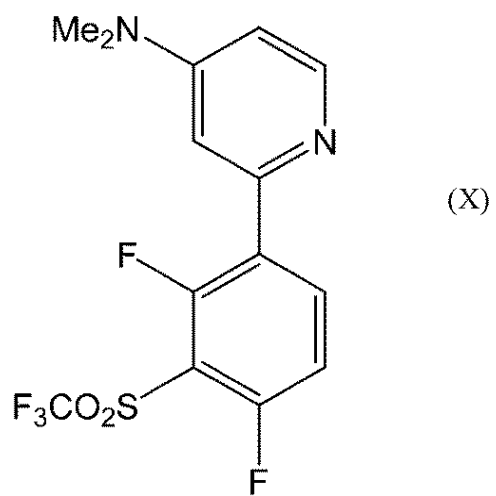


10



20

30

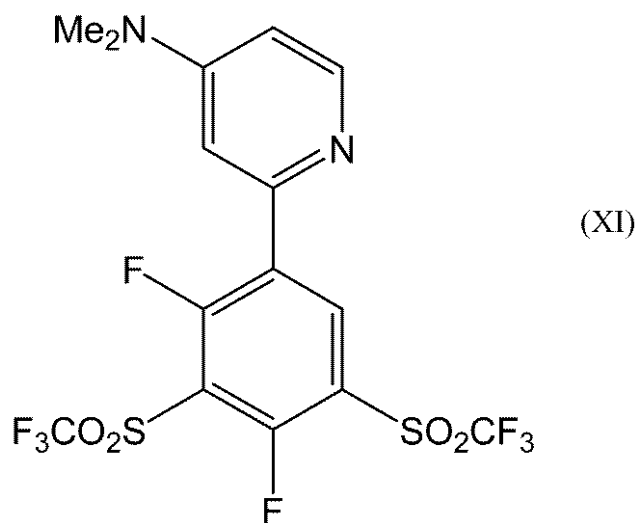


40

【 0 0 4 5 】

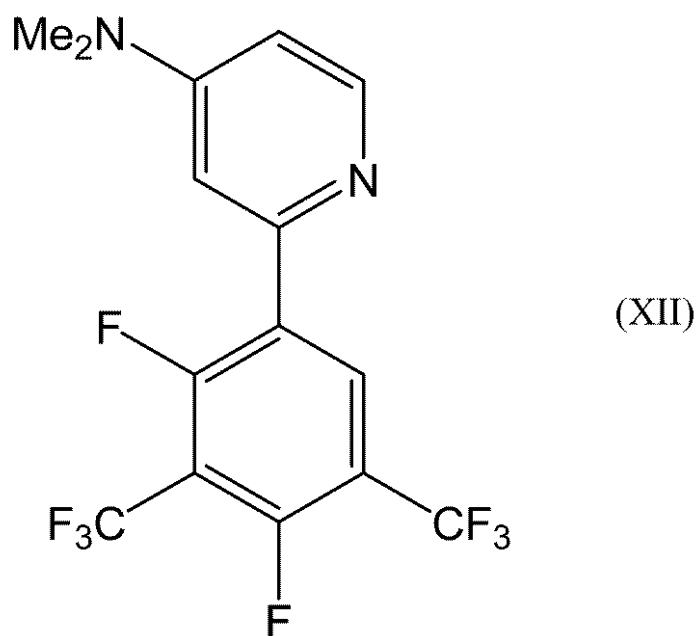
50

【化 7】



10

20



30

40

【 0 0 4 6 】

Ir (I I I) 化合物は中性、非イオン性であり、そのまま昇華することができる。真空蒸着によって得られたこれらの材料の薄フィルムは、良ないし優れたエレクトロルミネセンスの性質を示す。イリジウム原子上の配位子にフッ素置換基を導入すると、錯体の安

50

定性と揮発性の両方を高める。結果として、低めの温度で真空蒸着を行うことができ、錯体の分解を回避することができる。配位子にフッ素置換基を導入すると、固体状態における非放射性減衰率を低下させ、自己消光現象を低減できることが多い。これらの低減がルミネッセンス効率の増大につながる場合がある。

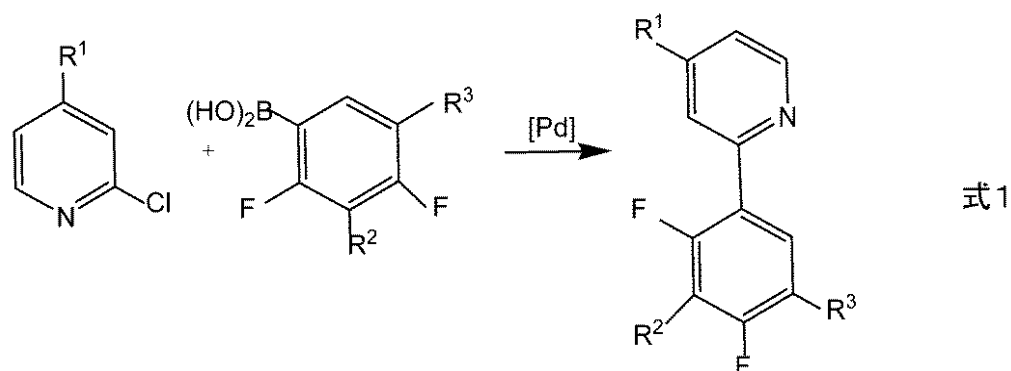
【0047】

本発明のイリジウム錯体は一般に、適切な置換 2 - フェニルピリジン化合物から調製される。上記の式 I I に示される置換 2 - フェニルピリジンは、(非特許文献 6)に記載されているように、アリールボロン酸による置換 2 - クロロピリジンのスズキ (Suzuki) カップリングを用いて、良ないし優れた収量で調製される。この反応は、以下の式 (1) に示される。

10

【0048】

【化 8】



20

【0049】

2 - フェニルピリジン化合物の例は、上に示された式 V I I I ~ X I I である。

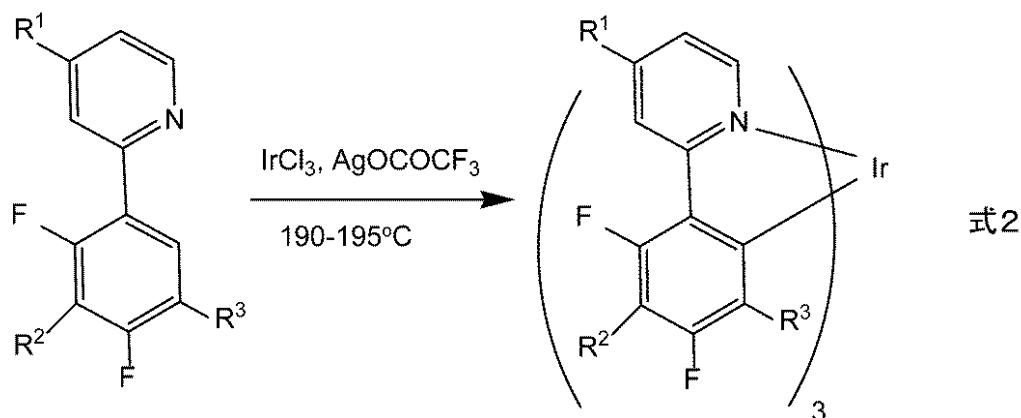
【0050】

こうして調製される 2 - フェニルピリジンを、シクロメタレート化イリジウム錯体の合成に利用する。市販の三塩化イリジウム水和物とトリフルオロ酢酸銀とを用いる便利な一段法が開発されている。これらの反応は一般に、3 当量の AgOCOCF_3 の存在下にて、溶剤を使用せずに過剰な 2 - フェニルピリジン、ピリミジンまたはキノリンを用いて行われる。この反応を以下の式 (2) に示す。

30

【0051】

【化 9】



40

【0052】

50

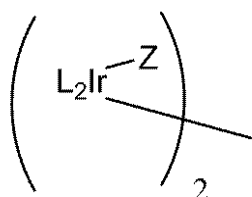
式 I ($m = 3$) のトリス - シクロメタレート化イリジウム錯体を単離し、精製し、元素分析、 ^1H および ^{19}F NMR のスペクトルデータによって、そして化合物について単結晶 X 線回折も使用して完全に特性決定した。いくつかの場合、異性体の混合物が得られる。個々の異性体を単離しなくても、この混合物を使用できることが多い。

【 0 0 5 3 】

いくつかの場合、上記のトリス - シクロメタレート化錯体を調製する際の合成法と同じ合成法を使って、式 I ($m = 2$) のビス - シクロメタレート化イリジウム錯体を反応混合物から単離してもよい。また、以下のイリジウムの中間ダイマーを最初に調製することで、錯体を調製することもでき、

【 0 0 5 4 】

【 化 1 0 】



【 0 0 5 5 】

上式中、L は同一または異なっており、フェニルピリジン配位子であり、Z は Cl または $\text{OR}^{1,2}$ であり、 $\text{R}^{1,2}$ は H、 CH_3 、または C_2H_5 である。通常、イリジウムダイマーは、まず三塩化イリジウム水和物と 2 - フェニルピリジンとを反応させ、任意選択的に $\text{NaOR}^{1,2}$ を加えることで調製可能である。

【 0 0 5 6 】

いくつかの場合、本発明のモノ - シクロメタレート化イリジウム錯体を上述の方法によって形成された反応混合物から単離することができる。式 V I I に示されるような配位子を含有するホスフィンを使用しておよびこのような配位子の化学量論過剰を使用して (Ir 当たり > 2 当量) このようなモノ - シクロメタレート化種を促進することができる。塩化メチレン溶離剤を用いてシリカでのクロマトグラフィなどの標準技術によってこれらの材料を反応混合物から単離することができる。

【 0 0 5 7 】

(電子デバイス)

本発明はまた、2つの電氣的接触層の間に配置された少なくとも1つの層を含む電子デバイスに関するものであり、ここで、前記デバイスの少なくとも1つの層が、本発明のイリジウム錯体を含有する。デバイスはしばしば、付加的な正孔輸送および電子輸送層を有する。代表的な構造を図1に示す。デバイス100が、アノード層110及びカソード層150を有する。正孔輸送材料を含む層120がアノードに隣接している。電子輸送材料を含む層140がカソードに隣接している。正孔輸送層と電子輸送層との間に光活性層130がある。

【 0 0 5 8 】

デバイス100の適用に依存して、光活性層130は、(発光ダイオードまたは発光電気化学電池などの) 印加電圧によって活性化される発光層、(光検出器などの) 放射エネルギーに応答して印加バイアス電圧を用いてまたは用いずに信号を生成する材料の層であってもよい。光検出器の例には、光伝導セル、フォトレジスタ、フォトスイッチ、フォトトランジスタ、及び光電管、及び光電池などがあり、これらの用語は、マークス、ジョン (Markus, John) 編、Electronics and Nucleonics Dictionary、470及び476 (マグロー - ヒル社 (McGraw - Hill, Inc.)、1966年) に記載されている。

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

50

本発明のイリジウム化合物は層 130 中の光活性材料として、または層 140 中の電子輸送材料として特に有用である。好ましくは本発明のイリジウム錯体は、ダイオードの発光材料として使用される。これらの適用において、本発明のフッ素化合物は、有効であるために固体質希釈剤 (solid matrix diluent) 中にある必要がないことがわかった。層の全重量に対して、20 重量%より多いイリジウム化合物、100 重量%までの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。これは、発光層中にわずか 6 から 8 重量%の量で存在するときに最大効率になることが見出された非フッ素化イリジウム化合物であるトリス (2-フェニルピリジン) イリジウム (III) とは対照的である。これは、自己消光作用を低減するのに必要であった。付加的な材料が、イリジウム化合物を有する発光層中に存在してもよい。例えば、蛍光染料が、発光色を変えるために存在していてもよい。希釈剤もまた、添加されてもよく、かかる希釈剤は、電荷輸送材料または不活性母材であってもよい。希釈剤は、ポリマー材料、小分子またはそれらの混合物を含んでもよい。希釈剤は、加工助剤として作用する場合があります、イリジウム化合物を含有するフィルムの物理的または電気的性質を改良する場合があります、本明細書に記載されたイリジウム化合物の自己消光を減少させる場合があります、および/または本明細書に記載されたイリジウム化合物の凝結を減少させる場合がある。適したポリマー材料の非限定的な例には、ポリ (N-ビニルカルバゾール)、共役ポリマー、およびポリシランなどがある。適した小分子の非限定的な例には、4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニルまたは第三芳香族アミンなどがある。適した共役ポリマーの例には、ポリアリーレンビニレン、ポリフルオレン、ポリオキサジアゾール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリフェニレン、それらのコポリマーおよびそれらの組合せなどがある。共役ポリマーは、非共役部分、例えば、アクリル、メタクリル、またはビニルモノマー単位を有するコポリマーであってもよい。1つの実施態様において、希釈剤は、フッ素および置換フルオレンのホモポリマーおよびコポリマーを含む。希釈剤が用いられるとき、イリジウム化合物は一般に、少量で存在している。1つの実施態様において、イリジウム化合物は、層の全重量に対して 20 重量%より少ない。1つの実施態様において、イリジウム化合物は、層の全重量に対して 10 重量%より少ない。

10

20

30

40

50

【0060】

いくつかの場合、イリジウム錯体は、1つより多い異性体の形で存在してもよく、または異なった錯体の混合物が存在していてもよい。OLED の上記の考察において、用語「イリジウム化合物」は、化合物及び/または異性体の混合物を包含することを意図することは、理解されよう。

【0061】

高効率のLEDを達成するためには、正孔輸送材料のHOMO (最高被占分子軌道) がアノードの仕事関数と整合しているべきであり、電子輸送材料のLUMO (最低空分子軌道) がカソードの仕事関数と整合しているべきである。材料の化学的相溶性および昇華温度もまた、電子および正孔輸送材料を選択する際に重要な考慮事項である。

【0062】

OLED中の他の層は、このような層で有用であることが知られている何れの材料からも製造することができる。アノード110は、正電荷キャリアを注入するのに特に効率的である電極である。それは、例えば金属、混合金属、合金、金属酸化物もしくは混合金属酸化物を含有する材料から製造することができ、またはそれは、電導性ポリマーであってもよい。好適な金属には、11族金属、4,5、および6族金属、および8~10族遷移金属が含まれる。アノードが光透過性であるべき場合には、インジウム-錫酸化物などの12、13および14族金属の混合金属酸化物が一般に使用される。IUPAC命名法が全体にわたって用いられ、周期表の族が、左から右に1から18の番号を付けられる (CRC Handbook of Chemistry and Physics、第81版、2000年)。アノード110はまた、(非特許文献7)に記載されているようにポリアニリンなどの有機材料を含んでもよい。アノードおよびカソードの少なくとも1つは、発生光が観察されるようにするために、少なくとも部分的に透明であるべきである。

【 0 0 6 3 】

層 1 2 0 用の正孔輸送材料の例は例えば、(非特許文献 8) にまとめられている。正孔輸送分子およびポリマーの両方を使用することができる。一般に使用される正孔輸送分子は、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(T P D)、1, 1 - ビス[(ジ - 4 - トリルアミノ) フェニル] シクロヘキサン(T A P C)、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(E T P D)、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(P D A)、a - フェニル - 4 - N, N - ジフェニルアミノスチレン(T P S)、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(D E H)、トリフェニルアミン(T P A)、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(M P M P)、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(P P R または D E A S P)、1, 2 - トランス - ビス(9 H - カルバゾール - 9 - イル) シクロブタン(D C Z B)、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(T T B)、および銅フタロシアニンなどのポルフィリック(p o r p h y r i n i c) 化合物である。一般に使用される正孔輸送ポリマーは、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル) ポリシラン、およびポリアニリンである。また、上述されたもののような正孔輸送分子をポリスチレンおよびポリカーボネートなどのポリマー中へドープすることによって正孔輸送ポリマーを得ることも可能である。

10

20

【 0 0 6 4 】

層 1 4 0 用の電子輸送材料の例には、トリス(8 - ヒドロキシキノラト) アルミニウム(A l q₃) などの金属キレート化オキシノイド化合物、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン(D D P A) または 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン(D P A) などのフェナントロリン系化合物、および 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(P B D) および 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(T A Z) などのアゾール化合物がある。層 1 4 0 は、電子輸送を促進する機能と、層界面での励起子の失活を防止するためのバッファ層または閉込め層としても役立つ機能との両方を果たすことができる。好ましくは、この層は電子移動を促進し、励起子の失活を減少させる。

30

【 0 0 6 5 】

カソード 1 5 0 は、電子または負電荷キャリアを注入するのに特に効率的である電極である。カソードは、アノードよりも低い仕事関数を有するいずれの金属または非金属であってもよい。カソード用の材料を 1 族のアルカリ金属(例えば、L i、C s)、2 族(アルカリ土類) 金属、希土類元素およびランタニドなどの 1 2 族金属、およびアクチニドから選択することができる。アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、サマリウムおよびマグネシウム、およびそれらの組合せなどの材料を使用することができる。L i 含有有機金属化合物もまた、運転電圧を低下させるために、有機層とカソード層との間に堆積することができる。

40

【 0 0 6 6 】

有機電子デバイス中に他の層を有することが周知である。例えば、層の正の電荷輸送及び / またはバンドギャップの整合を容易にするか、または保護層として機能するように、導電性ポリマー層 1 2 0 と活性層 1 3 0 との間に層があってもよい(図示しない)。同様に、層間の負の電荷輸送及び / またはバンドギャップの整合を容易にするか、または保護層として機能するように、活性層 1 3 0 とカソード層 1 5 0 との間に付加的な層があってもよい(図示しない)。本技術分野に周知である層を用いることができる。更に、上に記載された層のいずれも、2 つ以上の層から作製されてもよい。あるいは、無機アノード層 1 1 0、導電性ポリマー層 1 2 0、活性層 1 3 0、及びカソード層 1 5 0 のいくつかまた

50

はすべてを表面処理して、電荷キャリア輸送効率を増大させることができる。成分層のそれぞれの材料の選択は、高いデバイス効率を有するデバイスを提供する目標との兼ね合いを検討することによって決めるのが好ましい。

【0067】

各機能層は1つより多い層から構成されてもよいことが理解される。

【0068】

好適な基材上に個々の層を順次に蒸着することによってこのデバイスを作製することができる。ガラスおよびポリマーフィルムなどの基材を使用することができる。熱的蒸発、化学蒸着などの従来の蒸着技術を使用することができる。あるいは、有機層は、いずれかの従来コーティング技術を用いて、好適な溶剤中の溶液または分散液からコートすることができる。一般に、異なる層は、次の範囲の厚さを有する：アノード110、500～5000、好ましくは1000～2000；正孔輸送層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；カソード150、200～10000、好ましくは300～5000。デバイスにおける電子-正孔再結合ゾーンの位置、従ってデバイスの発光スペクトルは、各層の相対的厚さに影響されうる。従って、電子輸送層の厚さは、電子-正孔再結合ゾーンが発光層にあるように選択されるべきである。層厚さの望ましい比は、使用される材料の厳密な性質に依存する。

10

【0069】

本発明のイリジウム化合物を使って製造されたデバイスの効率は、デバイス中の他の層を最適化することによってさらに改善できることが理解される。例えば、Ca、Ba、またはLiFなどのより効率の良いカソードを使用することができる。運転電圧の低下をもたらす、または量子効率を増加させる造形基材および新規な正孔輸送材料もまた適用できる。様々な層のエネルギーレベルを合わせ、エレクトロルミネセンスを促進するために、追加の層を加えることもできる。

20

【0070】

本発明のイリジウム錯体はしばしば燐光性及び光ルミネセンスであり、OLED以外の他の適用に有用である場合がある。例えば、イリジウムの有機金属錯体が、酸素感受性指示薬、バイオアッセイ中の燐光指示薬、及び触媒として用いられている。ビス-シクロメタレート化錯体を用いて、トリス-シクロメタレート化錯体を合成することができ、ここで、第3の配位子が同一であるか、または異なっている。

30

【0071】

本明細書中で用いられるとき、用語「化合物 (compound)」は、物理的な手段によって分離できない原子からなる分子で構成された電氣的に帯電していない物質を意味することを意図する。用語「配位子 (ligand)」は、金属イオンの配位圏に結合している分子、イオン、または原子を意味することを意図する。用語「錯体」は、名詞として使用される場合、少なくとも1つの金属イオンと少なくとも1つの配位子とを有する化合物を意味することを意図する。用語「基」は、有機化合物中の置換基または錯体中の配位子など、化合物の一部を意味することを意図する。用語「面型 (facial)」は、3個の「a」原子がすべて隣接している、すなわち、八面体の1つの面の角にある八面体の幾何学的形状を有する、錯体 Ma_3b_3 («a»および«b»は、異なった配位原子を表す)の1つの異性体を意味することを意図する。用語「メリジナル型 (meridional)」は、3個の「a」原子が、2個が互いにトランス位であるように3位置を占める八面体の幾何学的形状を有する、錯体 Ma_3b_3 の1つの異性体を意味することを意図する。用語「六座配位」は、6個の基または結合点が中心金属に配位していることを意味することを意図する。語句「に隣接する (adjacent to)」は、デバイス中の層を指すために用いるとき、1つの層が別の層のすぐ隣りにあることを必ずしも意味しない。他方、語句「隣接するR基 (adjacent R groups)」は、化学式中で隣り同士であるR基 (すなわち、結合によって連結した原子上にあるR基)を指すた

40

50

めに用いられる。用語「光活性 (p h o t o a c t i v e)」は、エレクトロルミネセンス及び/または感光性を示すいずれかの材料を指す。式および等式において、アルファベット L、R、Y、および Z は、そこで定義される原子または基を示すために用いられる。他のすべてのアルファベットは、通常原子記号を示すために用いられる。用語「(H + F)」は、完全水素化、部分フッ素化、または過フッ素化置換基を含めて、水素とフッ素のすべての組合せを意味することを意図する。

【 0 0 7 2 】

本明細書中で用いられるとき、用語「含む (c o m p r i s e s)」、「含む (c o m p r i s i n g)」、「含める (i n c l u d e s)」、「含める (i n c l u d i n g)」、「有する (h a s)」、「有する (h a v i n g)」またはそれらの他の何れかの変型は、非限定的な包含を扱うものとする。例えば、一連の要素を含む方法 (p r o c e s s 、 m e t h o d)、物品、または装置はそれらの要素だけに必ずしも制限されず、特に記載されていないかまたはかかる方法 (p r o c e s s 、 m e t h o d)、物品、または装置に固有の他の要素を含めてもよい。さらに、特に矛盾して記載しない限り、「または (o r)」は包括的な「または」を指し、限定的な「または」を指さない。例えば、条件 A または B は、以下の何れか 1 つによって満たされる。A が真であり (または存在する) かつ B が偽である (または存在しない)、A が偽であり (または存在しない) かつ B が真である (または存在する)、A および B の両方が真である (か、または存在する)。

10

【 0 0 7 3 】

また、単数形 (「 a 」または「 a n 」) の使用は、本発明の要素および成分を記載するために使用される。これは、単に便宜上のために、および本発明の一般的な意味を提供するために使用される。この説明は、1 つまたは少なくとも 1 つを含めるように読まれるべきであり、他の意味であることが明白でない限り、単数は複数を含める。

20

【 0 0 7 4 】

特に記載しない限り、本明細書中で用いられるすべての技術用語および科学用語は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般に理解されるものと同じ意味を有する。本明細書に記載された方法および材料と同様なまたは同等の方法および材料を本発明の実施または試験において用いることができるが、適した方法および材料は以下に記載される。本明細書に記載されたすべての出版物、特許出願、特許、および他の文献は、それらの全体において参照によって援用するものとする。抵触する場合、定義を含めて本明細書が統括する。さらに、材料、方法、および実施例は例示にすぎず、限定的であることを意図しない。

30

【 実施例 】

【 0 0 7 5 】

次の実施例は、本発明の特定の特徴と利点とを例示する。それらは、本発明を例示することを意図しているが、限定するものではない。全てのパーセンテージは、特に明記しない限り、重量による。

【 0 0 7 6 】

(実施例 1)

この実施例は、式 I I の配位子前駆体化合物の調製について説明し、ここで $R^2 = CF_3$ 、および $R^1 = R^3 = H$ である。

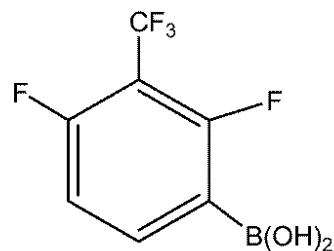
40

【 0 0 7 7 】

(2 , 4 - ジフルオロ - 3 - トリフルオロメチルベンゼンボロン酸の調製)

【 0 0 7 8 】

【化 1 1】



10

【0079】

2.4 g の 2, 6 - ジフルオロ - トリフルオロメチルベンゼンを 25 ml の乾燥エーテルと 25 ml の乾燥 THF との混合物に溶かした溶液に、ペンタン中の 2 M ブチルリチウム溶液 7 ml を - 70 °C において滴下した。反応混合物を 15 分間 - 70 °C において攪拌し、2 g のホウ酸トリメチルを添加した。反応物を 25 °C まで昇温させ、200 ml の 10 % 塩酸で希釈し、エーテル (2 × 50 ml) で抽出した。混合有機層を水で洗浄し (2 × 100 ml)、MgSO₄ で乾燥させ、溶剤を 50 °C の真空下で除去して 3.4 g の未精製ボロン酸 (~ 50 % の THF を含有する) を生じ、これをさらに精製することなく次の反応のために用いた。¹H NMR (CDCl₃) : 6.9 (2H, t)、7.9 (1H, q)、5.3 (2H, brs) ; ¹⁹F NMR : -56.68 (3F, t)、-106.0 (1F, m)、-108.0 (1F, m)。

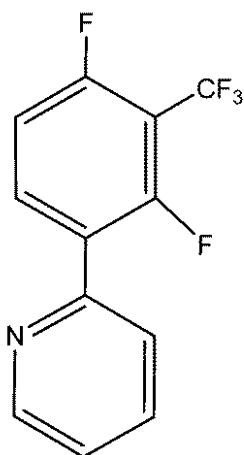
20

【0080】

(2 - (2, 4 - ジフルオロ - 3 - トリフルオロメチルフェニル) - ピリジン式 V I I の調製)

【0081】

【化 1 2】



(VIII)

30

40

【0082】

10 g の炭酸カリウムを 100 ml の脱気された水に溶かした溶液に、3.4 g の 2, 4 - ジフルオロ - 3 - トリフルオロメチルベンゼンボロン酸 (50 % の純度、残りは THF) を 50 ml のモノグライムに溶かした溶液を添加し、その後、3.5 g の 2 - プロモピリジン、0.1 g のジシクロヘキシル (ビフェニル) ホスフィン、0.05 g の酢酸パラジウムを添加した。反応混合物を 16 時間、還流した (90 ~ 95 °C)。反応混合物を 500 ml の水で希釈し、ジクロロメタン (3 × 50 ml) で抽出し、有機層を水で洗浄し (1 × 300 ml)、MgSO₄ で乾燥させ、溶剤を真空下で除去した。未精製生成物 (3.2 g) を 50 ml のヘキサンに溶解し、溶液をシリカゲル (シリカゲル 60、EM サイエンス (E M S c i e n c e)) のショートプラグに通過させた。カラムをさらに

50

新たに30mLのヘキサンで洗浄した。最終溶液からヘキサンを真空下で除去して1.6gのわずかに黄色の液体が得られたが、それはNMR分析に基づいて、2-ブロモピリジンを27%含有する2-(2,4-ジフルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル)-ピリジンであった。未精製材料をさらに精製することなく次の反応のために用いた。

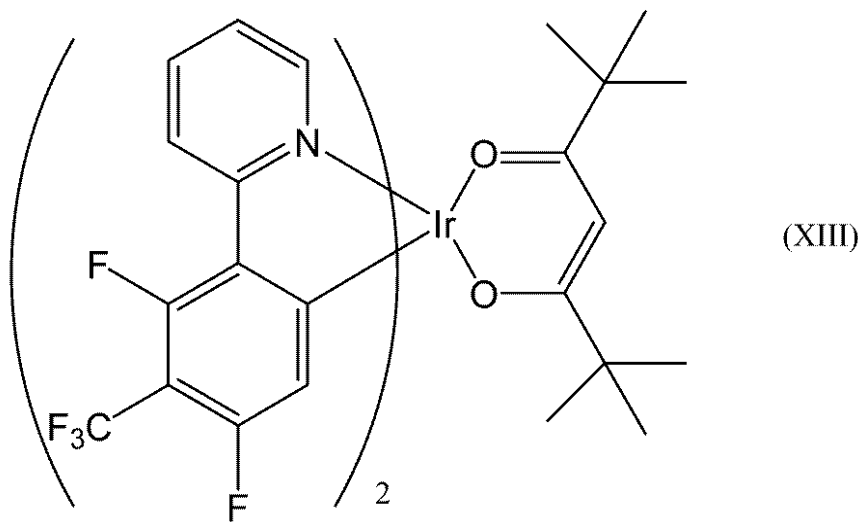
【0083】

(実施例2)

この実施例は、式XIIIの本発明の錯体の調製について説明する：

【0084】

【化13】



10

20

【0085】

実施例1の配位子前駆体0.52gを10mLの2-エトキシエタノールに溶かした0.38gの塩化イリジウムおよび1mL水と混合した。この混合物を30分間、窒素下で還流した。混合物を冷却し、冷却された混合物に0.2gのジ-t-ブチルアセチルアセトン(テトラメチルヘプタンジオン)および300mgの炭酸ナトリウムを添加した。還流を少なくとも30分間、続けた。次にこれを冷却し、窒素ストリーム中で乾燥状態まで蒸発させ、塩化メチレンに抽出し、濾過した。塩化メチレン抽出物は暗橙色であり、青緑のルミネセンスであった。次に塩化メチレン溶液を乾燥状態まで蒸発させ、シリカにてクロマトグラフにかけて青色ルミネセンス分画を単離した。次にこの分画を塩化メチレン/メタノールから再結晶化した。

30

【0086】

nmrによる分析は、材料が式XIIIの錯体であることを示した。

【0087】

(実施例3)

この実施例は、式VIIの配位子のための前駆体ホスフィノ-アルコール化合物1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2-ビス(トリフェニルホスフィノ)-エタノール(「PO-1H」)の調製について説明する。化合物を2つの異なった方法によって製造した。

40

【0088】

(方法a)

ホスフィノアルコールを(非特許文献9)の手順によって製造した。窒素下、1,1-ビス(トリフルオロメチル)エチレンオキシド(12g、0.066mol)を、ジフェニルホスフィン(10g、0.053mol)を乾燥THF(50mL)に溶かした予備冷却(10~15℃)溶液に滴下した。反応混合物を2日間25℃において攪拌し、その後

50

、NMR分析は>90%の変換を示した。溶剤を真空下で除去し、残留した粘性油を真空下で蒸留して、放置時に結晶化する8gの分画(0.05mmHgにおいてb.p.110~114)を生じた。この材料(>95%の純度)のNMRデータおよびm.p.(59~62)の両方が、(非特許文献4)に記載されたものと一致していた。¹H NMR(CDCl₃、20)、:7.3~7.8(m, 10H, arom. H); 2.8(b r . s . ; 1H, OH); 2.2(s, 2H, CH₂)。 ¹⁹F NMR(CDCl₃、20)、: -77.3(d, J_{F-P} = 15.5 Hz)。 ³¹P NMR(CDCl₃、20)、: -24.4(septet, J_{P-F} = 15.5 Hz)。

【0089】

(方法b)

(i) 1, 1 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - ブロモエタノール、BrCH₂C(CF₃)₂OHの調製。1, 1 - ビス(トリフルオロメチル)オキシラン(100g; 0.55mol; 本願特許出願人に対する2000年、(特許文献6)に記載されているように調製された)を、30~40において、ドライアイス冷却器、温度計、および磁気攪拌棒を備えた丸底ガラスフラスコ内に入れた100mlの47% HBr水溶液にゆっくりと添加した。反応混合物を還流しながら3時間、攪拌した。その時点で温度を90まで上昇させた。室温に冷却した後、下層を分離し、MgSO₄で乾燥させ、蒸留して104g(72%)のBrCH₂C(CF₃)₂OH、b.p.101-103を生じた。¹H NMR(CDCl₃): 3.50(b r s , 1H, -OH)、3.70(s, 2H, CH₂)。 ¹⁹F NMR(CDCl₃): -75.9(s)。この材料を、次の工程の前にか焼したばかりの分子ふるい(4)で乾燥させた。

【0090】

(ii) 窒素下、-78に冷却された乾燥エーテル(110mL)に溶かした1, 1 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - ブロモエタノールの攪拌溶液(5.64g; 上述のように調製した)に、ヘキサンに溶かした1.6M n-BuLi(アルドリッチ(Aldrich); 27mL)を滴下した。-78において1時間後、クロロジフェニルホスフィン(ストレム(Strem); 4.53g)をジリチウム化(dilithiated)誘導体の得られた溶液に、激しく攪拌しながら、滴下した。混合物を3時間20分間-78で攪拌した後、室温にゆっくり温めさせ、次に、室温で一晩攪拌した。溶媒を真空中で除去した。ジクロロメタン(10mL)およびトリフルオロ酢酸(1.66mL)を残留物に加え、混合物を、ジクロロメタンを使用してシリカゲルカラム(5×25cm)でクロマトグラフィを行った。生成物を油として単離し、これは、真空中で乾燥させると結晶化した。白色結晶固体としての生成物の収率は、5.3g(71%)であった。この化合物は、方法aに従って合成された材料と同一であることがわかった。

【0091】

(実施例4)

この実施例は、式XIVの本発明の錯体の調製について説明する：

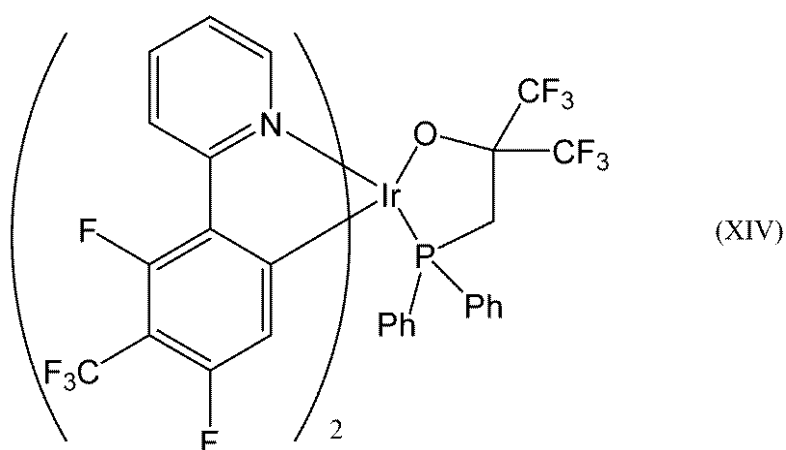
【0092】

10

20

30

【化 1 4】



10

【0093】

実施例 1 の配位子前駆体 0.26 g を、10 mL の 2 - エトキシエタノールに溶かした 0.19 g の塩化イリジウムおよび 1 mL 水と混合した。この混合物を 30 分間、窒素下で還流した。混合物を冷却し、冷却された混合物に実施例 3 のホスフィノアルコール 0.37 g (2 当量) および 300 mg の炭酸ナトリウムを添加した。還流を少なくとも 30 分間、続けた。次にこれを冷却し、窒素ストリーム中で乾燥状態まで蒸発させ、塩化メチレンに抽出し、濾過した。塩化メチレン抽出物はうすい黄色であり、青緑のルミネセンスであった。この溶液を乾燥状態まで蒸発させ、クロマトグラフにかけて青色ルミネセンス分画を単離した。

20

【0094】

TLC による分析は、溶剤前部に流れる非常に濃い青色の燐光スポットと、主分画として後ろに流れるターコイズ色の燐光スポットとを示した。塩化メチレン溶離剤を有するシリカカラムを用いて 2 つの材料を分離した。2 つの分画、すなわち、(i) 少量の速く流れる青くなった材料および (ii) ターコイズ色のルミネセンスである多量の淡黄色のガラス状材料を集めた。これらの材料の両方を酢酸エチル / ヘキサンから再結晶させて淡い結晶を生じた - 第 1 の材料 (i) については塊、および第 2 の材料 (ii) については針状物。主材料は約 250 mg の綿毛状の淡黄色の針状物であった。この材料の溶液はスカイブルーの光ルミネセンスであった。固体はターコイズ色の光ルミネセンスであった。nmr による分析は、この材料が式 XIV を有することを示した。

30

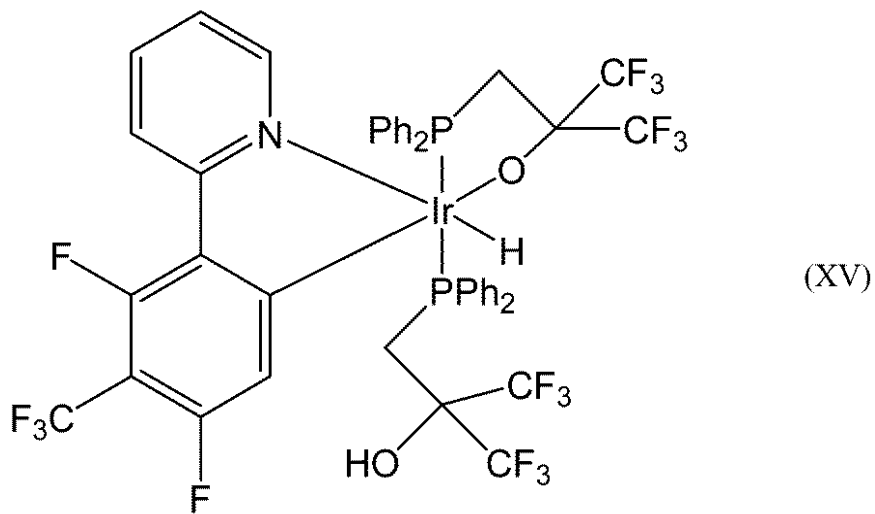
【0095】

第 2 の材料を、50 : 50 ヘキサン : 塩化メチレンを用いてさらにクロマトグラフにかけて精製した。明るい青色光ルミネセンスバンドの前の非ルミネセンス黄色バンドを洗い流した。青色光ルミネセンスバンド材料を白色固体 (~ 25 mg) として集めた。nmr による分析は、この材料が式 XV のモノ - シクロメタレート化ヒドリド材料であることを示した：

40

【0096】

【化 1 5】



10

【 0 0 9 7 】

この錯体には2つのホスフィノアルコール配位子、二座である配位子と一座である配位子がある。

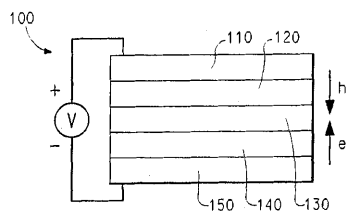
20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 8 】

【図 1】発光デバイス (LED) の1つの具体的な実施例の概略図である。

【図 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
PCT/US2005/003338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 C09K11/06 C07F15/00 H01L51/30 C07D213/68		
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 C09K C07F H01L 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	US 2005/037233 A1 (DOBBS KERWIN D ET AL) 17 February 2005 (2005-02-17) cited in the application the whole document	1-19
X	EP 1 175 128 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD) 23 January 2002 (2002-01-23)	1-16
A	page 82 - page 84	17-19
X	WO 02/02714 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; PETROV, VIACHESLAV, A; WANG, YING) 10 January 2002 (2002-01-10)	1-16
A	claims 1-22; table 1	17-19
X	US 2002/182441 A1 (LAMANSKY SERGEY ET AL) 5 December 2002 (2002-12-05)	1-16
A	claims 3,5,29	17-19
----- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "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 principle 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. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
29 September 2005		13.10.2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lehnert, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2005/003338

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/124381 A1 (THOMPSON MARK E ET AL) 3 July 2003 (2003-07-03)	1-16
A	figure 18	17-19
X	WO 03/084972 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH; STOESEL, PHILIPP; BACH, INGRID; S) 16 October 2003 (2003-10-16)	1-16
A	example 3	17-19
A	US 2003/197183 A1 (GRUSHIN VLADIMIR ET AL) 23 October 2003 (2003-10-23) cited in the application the whole document	1-19
A	WO 03/069961 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 21 August 2003 (2003-08-21) claims	8,10,11
P,X	US 2004/197602 A1 (DOBBS KERWIN D ET AL) 7 October 2004 (2004-10-07) paragraph '0012!; claims 1-3,6	17,19
X	WO 03/063555 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; PETROV, VIACHESLAV, A; WANG, YIN) 31 July 2003 (2003-07-31)	19
A	compound 12-f; compound 12-g; claim 8; example 12	1-18
A	WO 02/15645 A (THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY; THE UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIF) 21 February 2002 (2002-02-21) claim 29	1-19
A	WO 03/040257 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; LECLOUX, DANIEL, DAVID; PETROV,) 15 May 2003 (2003-05-15) the whole document	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2005/003338**Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 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 III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 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/US2005 /003338

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

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

1. claims: 1-16, 18

A compound according to formula (I), claims 1 and 15 and an organic electronic device comprising this compound.

2. claim: 17 (part)

A compound of formula IX, claim 17.

3. claim: 17 (part)

A compound of formula X, claim 17.

4. claim: 17 (part)

A compound of formula XI, claim 17.

5. claim: 17 (part)

A compound of formula XII, claim 17.

6. claim: 19

A compound of formula VIII, claim 19.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/US2005/003338

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005037233 A1	17-02-2005	NONE	
EP 1175128 A	23-01-2002	US 2002028329 A1	07-03-2002
WO 0202714 A	10-01-2002	AU 7155001 A	14-01-2002
		CA 2411624 A1	10-01-2002
		CN 1449640 A	15-10-2003
		EP 1295514 A2	26-03-2003
		JP 2004503059 T	29-01-2004
		TW 593623 B	21-06-2004
US 2002182441 A1	05-12-2002	AU 8327401 A	25-02-2002
		CN 1454448 A	05-11-2003
		EP 1325671 A1	09-07-2003
		JP 2004506305 T	26-02-2004
		TW 593625 B	21-06-2004
		WO 0215645 A1	21-02-2002
US 2003124381 A1	03-07-2003	NONE	
WO 03084972 A	16-10-2003	CN 1646548 A	27-07-2005
		DE 10215010 A1	23-10-2003
		EP 1504015 A1	09-02-2005
US 2003197183 A1	23-10-2003	US 2002190250 A1	19-12-2002
		US 2002121638 A1	05-09-2002
WO 03069961 A	21-08-2003	AU 2003213015 A1	04-09-2003
		CA 2476193 A1	21-08-2003
		CN 1656854 A	17-08-2005
		EP 1472909 A1	03-11-2004
		JP 2005518081 T	16-06-2005
US 2004197602 A1	07-10-2004	NONE	
WO 03063555 A	31-07-2003	NONE	
WO 0215645 A	21-02-2002	AU 8327401 A	25-02-2002
		CN 1454448 A	05-11-2003
		EP 1325671 A1	09-07-2003
		JP 2004506305 T	26-02-2004
		TW 593625 B	21-06-2004
		US 2002182441 A1	05-12-2002
WO 03040257 A	15-05-2003	CA 2466119 A1	15-05-2003
		CN 1602344 A	30-03-2005
		EP 1442095 A1	04-08-2004
		JP 2005508438 T	31-03-2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 カーウィン ディー・ダブス

アメリカ合衆国 1 9 8 0 3 デラウェア州 ウィルミントン オーバーリン ロード 1 3 0 6

(72)発明者 ノーマン ヘロン

アメリカ合衆国 1 9 7 1 1 デラウェア州 ニューアーク アップル ロード 4 0 8

(72)発明者 ビアチェラフ アレクサンドロビッチ ペトロフ

アメリカ合衆国 1 9 7 0 7 デラウェア州 ホッケシン カッパ コート 2

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 DD53 DD64 DD66 DD67 DD74 DD78

4H050 AA01 WB11 WB13 WB14 WB16 WB21

专利名称(译)	<无法获取翻译>		
公开(公告)号	JP2007524239A5	公开(公告)日	2008-03-13
申请号	JP2006551605	申请日	2005-01-28
[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	カーウィンディーダブス ノーマンヘロン ビアチェラフアレクサンドロビッチペトロフ		
发明人	カーウィン ディー.ダブス ノーマン ヘロン ビアチェラフ アレクサンドロビッチ ペトロフ		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07F15/00 C07F19/00		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/0085 H01L51/5016 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.660 C07F15/00.E C07F19/00 H05B33/22.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/DD53 3K107/DD64 3K107/DD66 3K107/DD67 3K107/DD74 3K107/DD78 4H050/AA01 4H050/WB11 4H050/WB13 4H050/WB14 4H050/WB16 4H050/WB21		
代理人(译)	谷义 安倍晋三和夫		
优先权	10/768298 2004-01-30 US 10/774286 2004-02-06 US		
其他公开文献	JP4918365B2 JP2007524239A		

摘要(译)

本发明一般涉及电致发光Ir (III) 化合物，用于制备Ir (III) 化合物的取代的2-苯基吡啶，和用Ir (III) 化合物制备的器件。