(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5653352号
(P5653352)
(45)発行日　平成27年1月14日(2015.1.14)　(24)登録日　平成26年11月28日(2014.11.28)

(51)Int.Cl.		F I		
H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/14	B
H05B 33/10	(2006.01)	H05B	33/10	
H05B 33/28	(2006.01)	H05B	33/28	
C09K 11/06	(2006.01)	C09K	11/06	660
C07F 15/00	(2006.01)	C07F	15/00	E

請求項の数 13　(全 24 頁)

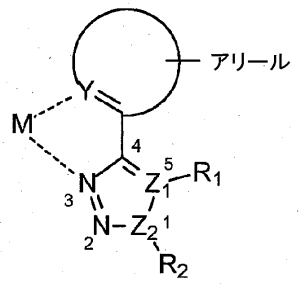
(21)出願番号　特願2011-517921 (P2011-517921)
(86)(22)出願日　平成21年7月15日 (2009.7.15)
(65)公表番号　特表2011-528328 (P2011-528328A)
(43)公表日　平成23年11月17日 (2011.11.17)
(86)国際出願番号　PCT/EP2009/059092
(87)国際公開番号　WO2010/007107
(87)国際公開日　平成22年1月21日 (2010.1.21)
審査請求日　平成23年3月18日 (2011.3.18)
(31)優先権主張番号　102008033929.6
(32)優先日　平成20年7月18日 (2008.7.18)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　390039413
シーメンス　アクチエンゲゼルシヤフト
Ｓｉｅｍｅｎｓ　Ａｋｔｉｅｎｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ
ドイツ連邦共和国　Ｄ－８０３３３　ミュンヘン　ヴィッテルスバッハープラッツ　２
Ｗｉｔｔｅｌｓｂａｃｈｅｒｐｌａｔｚ　２，　Ｄ－８０３３３　Ｍｕｅｎｃｈｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リン光性金属錯体化合物、その製造方法、並びに放射構成要素

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
基材、
基材上の第一電極層、
第一電極層上の少なくとも１つの有機放射層、及び
有機放射層上の第二電極層
を含む発光有機電気化学セル
であって、
前記有機放射層が次の構造式を有する荷電されたリン光性金属錯体化合物を含む、
【化１】



［式中、
Ｍ＝Ｉｒ又はＰｔであり；

Z_1＝C、Z_2＝Nであり；

アリール＝任意の、部分的に又は完全に置換された芳香族基又は複素環式芳香族基、これは縮合されていてもよく、さらなる化合物に対して架橋で連結することができ、かつ／又は縮合されて、又はさらなる芳香族化合物又は複素環式芳香族化合物と融合していてもよく、並びにさらなる環状化合物と結合されて存在していてよく、

ここでMにはさらに、２個の配位子Ｌが配位していてよく、当該配位子は相互に独立して選択され、同じであっても異なっていてもよく、かつ二座錯体化されており、

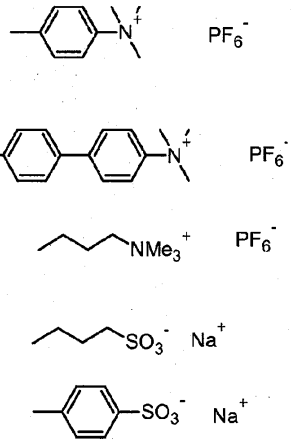
Y＝Nである場合、

R_1及びR_2＝相互に独立して、H、アルキル基、アルコキシ基、アミン、アミド、エステル、炭酸エステル、芳香族化合物、複素環式芳香族化合物、ハロゲン或いは擬ハロゲンであるか、又は

Y＝Cである場合、

R_1及びR_2＝相互に独立して、H、アルキル基、アルコキシ基、アミン、アミド、エステル、炭酸エステル、芳香族化合物、複素環式芳香族化合物、ハロゲン或いは擬ハロゲンであり、かつ少なくともR_1又はR_2は以下の式の荷電された基から選択される：

【化２】

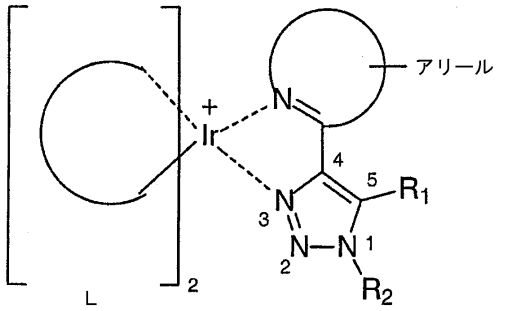


］、前記発光有機電気化学セル。

【請求項２】

請求項１記載の発光有機電気化学セルであって、前記荷電されたリン光性金属錯体化合物は次の構造式Ｉを有する化合物を含む

【化３】



Ｉ

［式中、

２つの配位子Ｌは相互に独立して選択することができ、同一であるか又は異なっていてよく、二座錯体化されていて；

R_1及びR_2＝相互に独立して、H、アルキル基、アルコキシ基、アミン、アミド、エステル、炭酸エステル、芳香族化合物、複素環式芳香族化合物、ハロゲン或いは擬ハロゲンであり；かつ

アリール＝任意の、部分的に又は完全に置換された芳香族基又は複素環式芳香族基、これは縮合されていてもよく、さらなる化合物に対して架橋で連結することができ、かつ／

又は縮合されて、又はさらなる芳香族化合物又は複素環式芳香族化合物と融合していてもよく、並びにさらなる環状化合物と結合されて存在していてよい］、前記発光有機電気化学セル。

【請求項３】

前記配位子Ｌは、置換されたフェニルピリジン、非置換のフェニルピリジン、置換された２－フェニル－イミダゾール及び非置換の２－フェニル－イミダゾールを有する群から選択されている、請求項２に記載の発光有機電気化学セル。

【請求項４】

前記配位子Ｌはフッ素置換されたフェニルピリジンである、請求項２に記載の発光有機電気化学セル。

【請求項５】

前記リン光性金属錯体化合物は架橋されている、請求項１又は２に記載の発光有機電気化学セル。

【請求項６】

前記リン光性金属錯体化合物において、トリアゾール単位は４位で置換されている、請求項１に記載の発光有機電気化学セル。

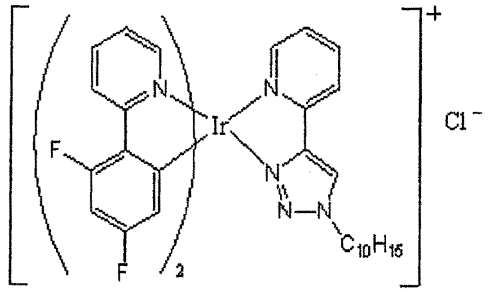
【請求項７】

前記リン光性金属錯体化合物において、トリアゾール単位は４位でアリール置換されている、請求項１に記載の発光有機電気化学セル。

【請求項８】

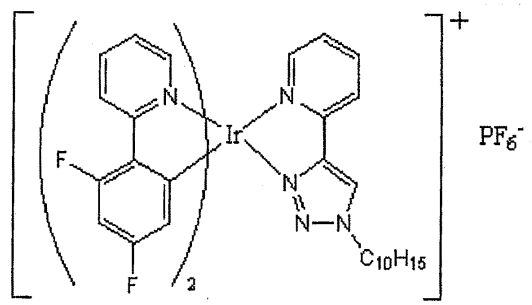
前記リン光性金属錯体化合物が次の構造式

【化４】



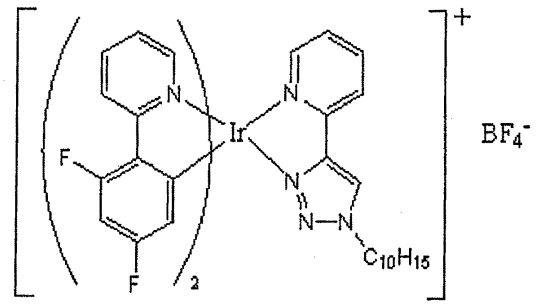
又は

【化５】



又は

【化６】



を有する、請求項１に記載の発光有機電気化学セル。

【請求項９】

リン光性金属化合物がマトリックス材料中に存在する、請求項１に記載の発光有機電気化学セル。

【請求項１０】

電圧印加時に、緑、青緑、薄い青、濃い青、青の色を含む群から選択される色の光が放射される、請求項１に記載の発光有機電気化学セル。

【請求項１１】

前記基材及び前記第一電極層が透明である請求項１に記載の発光有機電気化学セル。

【請求項１２】

請求項１から１１までのいずれか１項に記載の発光有機電気化学セル用のリン光性金属錯体化合物の製造方法であって、以下の方法工程

Ａ）中心原子に配位された交換配位子を有する、金属中心原子の中心原子化合物を製造する工程、

Ｂ）金属錯体化合物を形成するために、中心原子化合物と、第一の溶剤に溶解させた配位子とを混合し、この際、二座で中心原子に配位され、かつトリアゾール単位を含む配位子によって、前記交換配位子が置き換えられる工程

を含む、前記製造方法。

【請求項１３】

前記金属錯体化合物がカラムクロマトグラフィーで精製される、請求項１２に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、リン光性金属錯体化合物、その製造方法、及び光線放射構成要素、とりわけ、発光有機電気化学セル（organic light emitting electrochemical cell OLEEC）に関する。

【０００２】

極めて一般的なことだが、有機エレクトロルミネセンス要素は、２つの電極間に存在する１つの有機層を有する。電極に電圧がかけられると直ちに、電子はカソードから有機発光層の最低非占有分子軌道に注入され、そしてアノードへと移動する。これに相応して、ホールはアノードから有機層の最高占有分子軌道に注入され、そして相応してカソードに移動する。移動するホールと移動する電子とが有機発光層内で発光性物質に出会うと、励起子が生じ、これは発光しながら崩壊する（zerfallen）。光がそもそもエレクトロルミネセンス要素から出て来られるように、少なくとも１つの電極は透明でなければならず、たいていの場合は１つの電極がインジウムースズ酸化物からできており、これがアノードとして使用される。ＩＴＯ層は通常、ガラス担体上に堆積される。

【０００３】

有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）では、とりわけいわゆる低分子で構成されたＯＬＥＤの場合には、いわゆる多層構造が実現される。と言うのも、付加的に発光層に対してさら

になお効率を高める層、例えばホール注入層及び／又は電子注入層が、より良好な電荷キャリア移行のために、電極間に配置されているからである。この際にしばしば高反応性材料が使用され、その結果、発光要素の寿命のためにはとりわけ、カプセル化が決定的な役割を果たす。と言うのも、カプセル化が補助層を分解から守るからである。

【０００４】

このためには代替的に、いわゆる有機発光電気化学セル（ＯＬＥＥＣ）があり、これはＯＬＥＤよりも単純に構成されており、たいていの場合は２つの電極間への有機層の容易な導入と、後続のカプセル化が実現されている。ＯＬＥＥＣの活性層は通常、イオン導体／電解質又は完全に不活性なマトリックス（絶縁体）と発光性化学種との混合物の材料からできている。このために適しているのは、イオン性遷移金属錯体（ionisized transistion metal complexes、略してiTMC）であり、例えばポリマーマトリックス中のルテニウムートリスービピリジンーヘキサフルオロホスフェートである。しかしながらなお、適切な材料について充分な選択枝は存在せず、とりわけ青色を出す材料が不足している。

【０００５】

従って本発明の課題は、ＯＬＥＥＣセルでの使用に適した材料クラスを創り出すこと、並びにその合成法を提供することであり、さらに本発明の課題は、前記材料クラスを用いて構成されているＯＬＥＥＣセルを提供すること、並びに前記材料クラスのＯＬＥＥＣセルでの使用である。

【０００６】

本発明の対象及び課題の解決は、請求項、明細書、及び図面によって開示されている。

【０００７】

これに相応して本発明の対象は、少なくとも１つの金属中心原子Ｍと、前記金属中心原子によって配位された少なくとも１つの配位子（トリアゾール単位を有する二座配位子を有するもの）とを有する、リン光性金属錯体化合物である。本発明の対象はさらに、基材、基材上の第一電極層、第一電極層上の有機発光層、及び有機発光層上の第二の電極層を有する光線放射構成要素であり、この際、前記有機発光層は、リン光性金属錯体化合物を含む。最後に本発明の対象は、リン光性金属錯体化合物の製造方法であり、以下の方法工程：

Ａ）中心原子に配位された交換配位子を有する、金属中心原子の中心原子化合物を製造する工程、

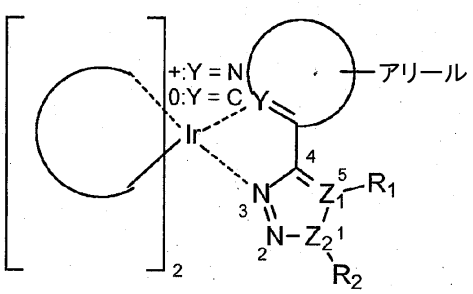
Ｂ）金属錯体化合物を形成するために、中心原子化合物と、第一の溶剤に溶解させた配位子とを混合し、この際、二座で中心原子に配位され、かつトリアゾール単位を含む配位子によって、前記交換配位子が置き換えられる工程

を含むものである。

【０００８】

これはとりわけ、以下の構造式Ｉ：

【化１】



L

I

の金属錯体の材料クラスである。

【０００９】

この際に錯体は、２つの公知の配位子Ｌ（式中、左に記載）を有し、これらは相互に独立して選択することができ、同一であるか又は異なっていてよく、そして好適には二座錯体化、とりわけ１つの炭素原子と１つの窒素原子によって二座錯体化することができ、この際、これらの公知の配位子Ｌは例えば、本発明の実施態様によれば、フェニルピリジン配位子を有する古典的な、また市販の発光体（青くするために例えばフッ素置換されているもの）である。中心原子としてイリジウムを有する公知の錯体は、２，４－ジフルオロフェニル－２－ピリジル－イリジウム（ＩＩＩ）－ピコリネート（ＦＩｒＰｉｃ）、又はFIr_6である。

【００１０】

材料クラスのさらなる実施態様によれば、金属原子の左側に示された文献から既に公知の２つの配位子Ｌは例えば、以下の文献：
WO 2005/097942 A1, WO 2006/013738 A1, WO 2006/098120A1, WO 2006/008976 A1, WO 2005/097943 A1, WO 2006/008976 A1（コニカミノルタ）、又はUS 6,902,830, US 7,001,536, US 6,830,828, WO 2007/095118 A2, US 2007 0 190 359 A1(UDC), EP 1 486 552 B1
から選択されており、ここで挙げられるのは例えば、２－フェニル－ピリジン、又は２－フェニル－イミダゾール、並びに類似構造体、例えばフェナントリジンである。

【００１１】

さらなる有利な実施態様によれば、２つの公知の配位子Ｌは例えば、濃い青を放射する供給源として役立つカルベン官能性を有している。この配位子Ｌの例は、公開公報WO 2005/19373、又はEP 1 692 244 B1に見られる。

【００１２】

あり得る配位子Ｌのさらなる例は、公開公報EP 1 904 508 A2、WO 2007/004113 A2、WO 2007/004113 R4A3から公知であり、この際に配位子Ｌはまた、相応する供与体基、例えばジメチルアミノを有する少なくとも１つのフェニルピリジン配位子を有する、荷電された金属錯体の範囲で示されている。これらの化合物は錯体のＬＵＭＯレベルが比較的高く、この際、受容体基、例えば２，４－ジフルオロがフェニル環に導入され、ホモ軌道のレベルを低下させる。配位子とその置換基の変化によって、完全な可視スペクトルによる放射色を完全に変えられることが判明している。

【００１３】

配位子Ｌに加えて付加的に、構造式Ｉに記載の金属錯体は少なくとも１つのトリアゾール配位子、つまり１，２，３－トリアゾール又は１，２，４－トリアゾールを有する。トリアゾール単位は、トリアゾール環の隣接する２つの窒素原子に対してオルト位に複素環式芳香族置換基、又は芳香族置換基を有する。こうして一般式Ｉの構造が生じる。

【００１４】

１，２，３－トリアゾール化合物は、Z_2＝Ｎ、かつZ_1＝Ｃによって、例えば図２ａに示されているように得られ、これに対して１，２，４－トリアゾール化合物は、Z_2＝Ｃ、かつZ_1＝Ｎの場合に生じる。環の番号付けシステムは、１，２，３－トリアゾールをもとに展開し、そして本明細書の意味合いにおいては、提示したように使用される。この際、明らかに１，２，４－トリアゾールは、１，２，３－トリアゾールから、置換基ＺについてＣ及びＮの交換によって得られる。両方の場合で、置換基（配位子全体の二座性をもたらし、かつ好ましくはアリール置換基であるもの）を構成する炭素原子は４番である。

【００１５】

好ましくは、Ｍ＝イリジウムである。しかしながらまた金属、例えばＲｅ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｏｓ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｈｇ及びＣｕも可能である。この場合、相応する錯体の化学量論は、その都度の中心原子の配位球によって変化するが、これはとりわけ、すべての金属がイリジウムのように八面体錯体を形成するわけではないからである。

【００１６】

Ｙは好ましくは、窒素である。これによってヘテロトリアゾール配位子は、内部配位球については中性である。電荷を安定化可能な、つまり「チャージできる」１つの又は複数

の荷電性置換基は、比較的外側の位置に配置することができる。複素環式芳香族環は、架橋炭素原子に対してオルト位に、トリアゾール単位中の窒素原子２の他に１つの窒素原子を有するが、これは配位子の第二のキレート形成原子である。Ｙ＝Ｃの場合、古典的なシクロメタル化された化合物が生じ、この際トリアゾール配位子は形式上、負に帯電している。

【００１７】

このためＭ＝Ｉｒの場合には、中性の化学種が得られる。選択的には、２つの芳香族単位はさらに、第二架橋によって結合されていてよい。

【００１８】

材料クラスの他の実施態様によれば、R_1及び／又はR_2がさらなる金属錯体の他の基R_1’及び／又はR_2’と結合されている。ここで結合性の基は、下記の例から読み取ることができる。より官能性が高い化合物類が選択される場合、より高度に架橋された錯体からポリマー錯体まで利用できる。別の面で架橋はまた、公知の配位子Ｌのうちの１つによって、配位子と中心原子を有する１つ又は複数のさらなる錯体を形成することができる。この面によっても、オリゴマー性及びポリマー性の化合物の到達が可能になる。

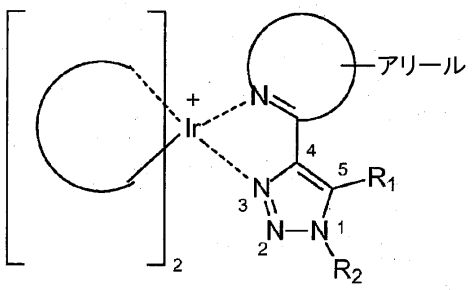
【００１９】

Ｍはまた、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｈｇ、並びにＲｕ、Ｒｈ、Ｐｄ及びＡｇ、Ｃｕであってよい。

【００２０】

ＹとＺが両方ともＮである場合には、下記構造式Ｉａ

【化２】



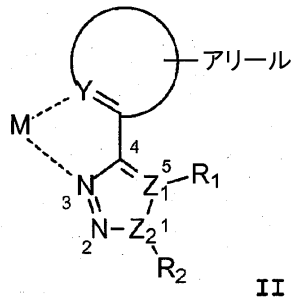
Ia

が生じる。

【００２１】

本発明による金属錯体化合物は好ましくは、構造式ＩＩ

【化３】



II

【００２２】

［式中、

Ｍ＝Ｉｒ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｈｇ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｃｕ

Ｙ、Ｚ＝Ｎ又はＣ

Ｒ＝相互に独立して、Ｈ、分枝状のアルキル基、非分枝状のアルキル基、縮合アルキル基、環状アルキル基、完全に又は部分的に置換された非分枝状アルキル基、完全に又は部

分的に置換された分枝状アルキル基、完全に又は部分的に置換された縮合アルキル基、完全に又は部分的に置換された環状アルキル基、アルコキシ基、アミン、アミド、エステル、炭酸エステル、芳香族化合物、完全に又は部分的に置換された芳香族化合物、複素環式芳香族化合物、縮合芳香族化合物、完全に又は部分的に置換された縮合芳香族化合物、複素環式化合物、完全に又は部分的に置換された複素環式化合物、縮合複素環式化合物、ハロゲン、擬ハロゲン、

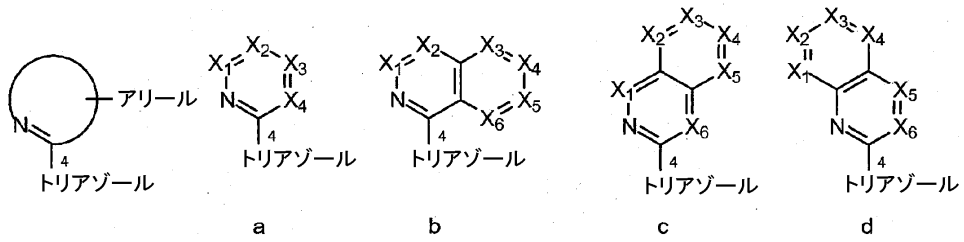
アリール＝任意の、部分的に又は完全に置換された芳香族基又は複素環式芳香族基、この基は縮合されていてもよく、さらなる化合物に対して架橋で連結することができ、かつ／又は縮合されて、又はさらなる芳香族化合物又は複素環式芳香族化合物と融合していてもよく、並びにさらなる環状化合物と結合されて存在していてよい］

の群を含む。

【００２３】

以下、トリアゾール環、例えば６員環の２つの隣接する窒素原子に対してオルト位にある複素環式芳香族化合物の環構造について幾つか例を挙げる。これは最も簡単な場合、ピリジン環であるか、又はその誘導体である：

【化４】



この式中、Ｘは基－Ｃ－Ｒである（ここでＲは下記置換基のうちの１つである）か、又は自由電子対を有する窒素原子である。

【００２４】

トリアゾールの置換基「ａ」の例は以下のものである：

ピリジン誘導体、ここでX_1、X_2、X_3、X_4は全体で基－Ｃ－Ｒであり、この際にすべてのＲは相互に独立しており、かつ下記置換基のうちの１つである。

ピリミジン誘導体、ここでX_2＝Ｎ、又はＸ＝N_4であり、その他すべての基は－Ｃ－Ｒである。

ピラジン誘導体、ここでX_3＝Ｎ、その他すべての基は－Ｃ－Ｒである。

ピリダジン誘導体、ここでX_1＝Ｎ、その他すべての基は－Ｃ－Ｒである。

１，３，５－トリアジン誘導体、ここでX_2＝Ｎ、X_4＝Ｎ、その他すべての基は－Ｃ－Ｒである。

【００２５】

トリアゾールの置換基「ｂ」の例は以下のものである：

イソキノリン誘導体、ここですべてのＸは、トリアゾール配位子に対して１位で結合を有する－Ｃ－Ｒ基である。

キナゾリン誘導体、ここでX_2＝Ｎ、その他すべての基は－Ｃ－Ｒ型である。

フタラジン誘導体、ここでX_1＝Ｎ、その他すべての基は－Ｃ－Ｒ型である。

【００２６】

トリアゾールの置換基「ｃ」の例は以下のものである：

イソキノリン誘導体、トリアゾールの置換基「ｂ」について挙げた誘導体のイソキノリン誘導体に対する構造異性体である。

【００２７】

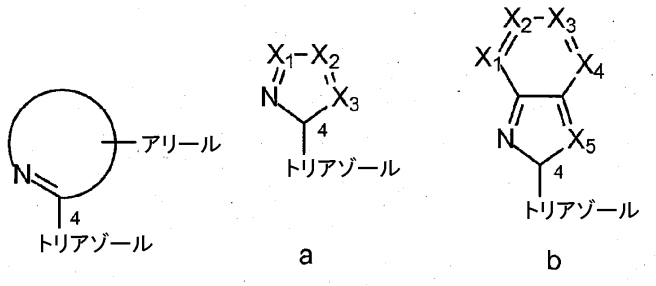
トリアゾールの置換基「ｄ」の例は以下のものである：

キノリン誘導体、ここですべてのＸは－Ｃ－Ｒ型である。

キノキサリン誘導体、ここでX_5＝Ｎであり、他のすべての基は－Ｃ－Ｒ型である。

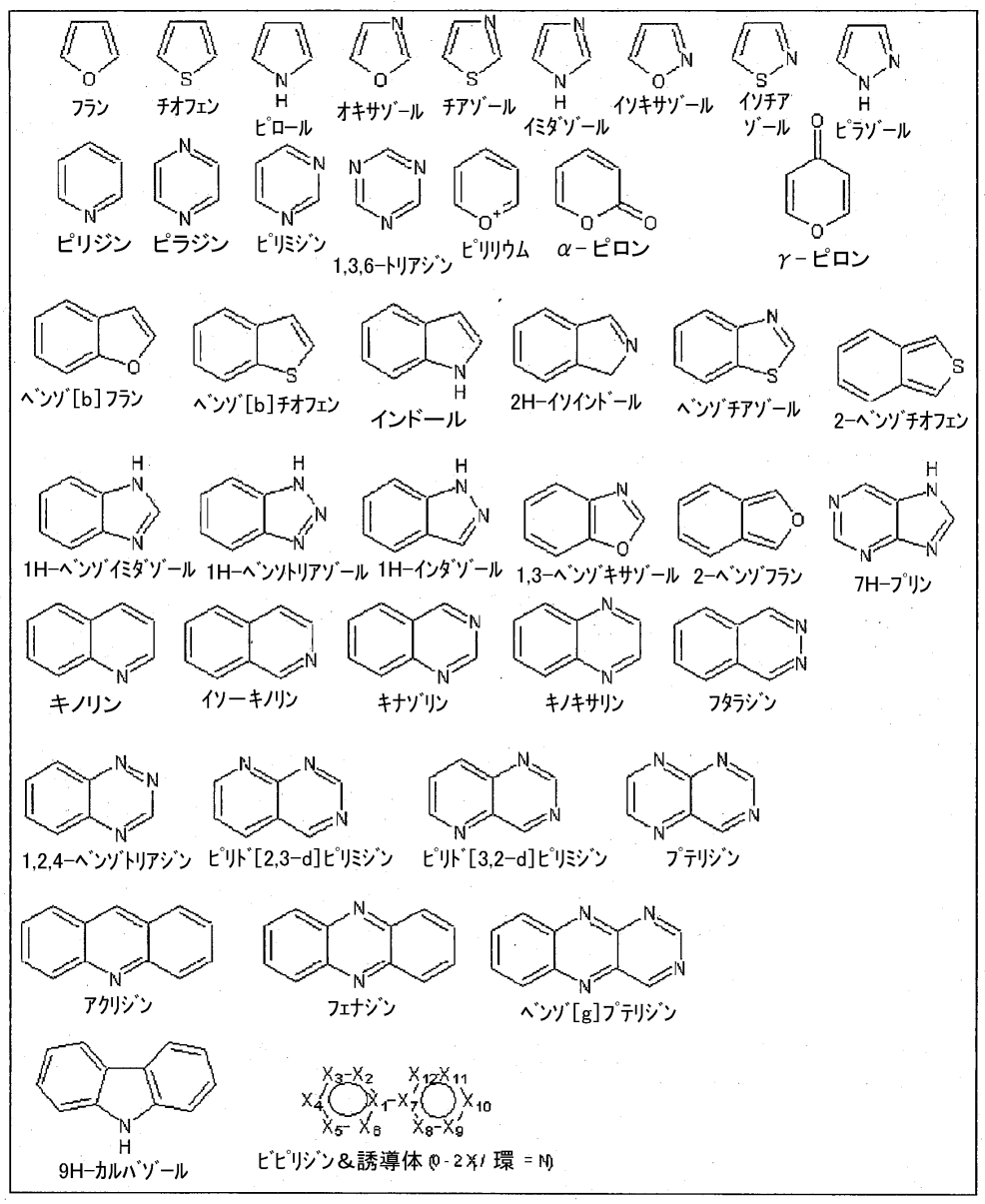
キナゾリン誘導体、ここでX_6＝Ｎであり、他のすべての基は－Ｃ－Ｒ型である。

【００２８】
より高度に縮合されたシステムを同様に製造することができ、その例は例えばプテリジン、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン、及び／又はプリン、及びこれらの誘導体、並びに配位窒素原子を有する縮合環中に付加的なヘテロ原子、例えば窒素又は硫黄を有する化合物である。
【００２９】
以下、トリアゾール環、例えば５員環の２つの隣接する窒素原子に対してオルト位にある複素環式芳香族化合物の環構造について、例を幾つか挙げる。
【００３０】
最も簡単な例では、ここでも６員環がピリジン環である。ここで、複素環式５員環置換されたトリアゾールの例を挙げる：
【化５】



【００３１】
トリアゾールの置換基「ａ」の例は以下のものである
：オキサゾール誘導体、ここでX_3＝Ｏ、又はX_2＝Ｏであり、その他すべての基は－Ｃ－Ｒ型である。
チアゾール誘導体、ここでX_3＝Ｓ、又はX_2＝Ｓであり、その他すべての基は－Ｃ－Ｒ型である。
イソキサゾール誘導体、ここでX_1＝Ｏ、その他すべての基は－Ｃ－Ｒ型である。
イソチアゾール誘導体、ここでX_1＝Ｓ、その他すべての基は－Ｃ－Ｒ型である。
イミダゾール誘導体、ここでX_1、X_2は－Ｃ－Ｒ型の基であり、X_3は－Ｎ－Ｒ型の基である。ピラゾール誘導体、ここでX_2、X_3は－Ｃ－Ｒ型の基であり、X_1は－Ｎ－Ｒ型の基である。テトラゾール誘導体、ここでX_1、X_2、X_3はすべてＮである。
【００３２】
トリアゾールの置換基「ｂ」の例は以下のものである：
ベンゾイミダゾール誘導体、ここでX_5はＮ－Ｒ型、基X_1、X_2、X_3、X_4はＣ－Ｒ型である。さらなる窒素原子は、併合されたベンゾール環に含まれていてよく、こうしてベンゾイミダゾール類似体のピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、又はピリダジン環が、窒素によるＣ－Ｒの置換によって生じる。例えばプリン誘導体：X_5はＮ－Ｒ型の基であり、X_1、X_3はＮ型、X_4は－Ｃ－Ｒ型である。
【００３３】
すべての置換基Ｒは、相互に独立してＨ、メチル基、エチル基、或いは一般的には線状若しくは分枝状の、縮合された（デカヒドロナフチル、アダマンチル）、環状の（シクロヘキシル）、又は完全に若しくは部分的に置換されたアルキル基（C_1～C_{20}）であってよい。アルキル基は官能基、例えばエーテル（エトキシ基、メトキシ基など）、エステル基、アミド基、炭酸エステルなど、又はハロゲン、好ましくはＦであってよい。Ｒはアルキル型の基に限られることはなく、Ｒは置換された、又は非置換の芳香族システム、例えばフェニル、ビフェニル、ナフチル、フェナントリルなど、及びベンジルなどを有することができる。
【００３４】
基本的な芳香族システムの構成は、以下の表に示されている。

【化６】



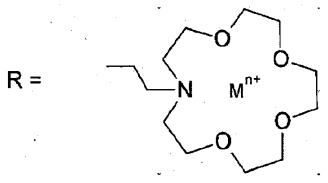
【００３５】

ここでは簡略化のため、基本的な構造のみを示した。ここで置換基は、潜在的な結合価を有するあらゆる位置に現れ得る。

【００３６】

また良好には、基Ｒは有機金属性、例えばフェロセニルカチオン、フタロシアニニルカチオン、又は金属カチオンであってよく、例えば官能化されたクラウンエーテル、例えば下記のものによって取り囲まれていてよい。

【化７】



【００３７】

最後に基Ｒはまた荷電されていてよく、これによって電荷が荷電されてない錯体にもたらされる（このことはＯＬＥＥＣ適用に有利である）か、又は荷電された錯体を中和する

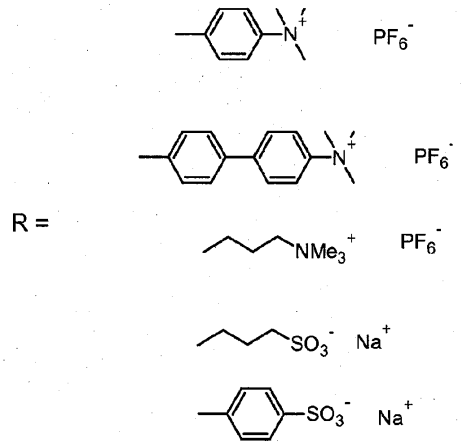
ことができ、これによって基ＲはＯＬＥＤ適用に利用可能になる。

【００３８】

荷電された基Ｒの例は以下のものである：

【化８】

R =



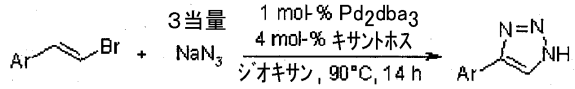
【００３９】

１，２，３－トリアゾールの合成のためには様々な出発物質があるが、ここで引用によってその幾つかを本願明細書の対象にする。

【００４０】

合成例１：

【化９】



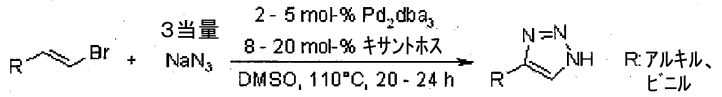
【００４１】

アルケニルハロゲンとアジ化ナトリウムからの、１Ｈトリアゾールのパラジウム触媒合成は、パラジウム化学との関連では完全に新しい反応である。これについては、J. Barluenga, C. Valdes, G. Beltran, M. Escribano, F. Aznar, Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 6893-6896を参照。

【００４２】

合成例２：

【化１０】



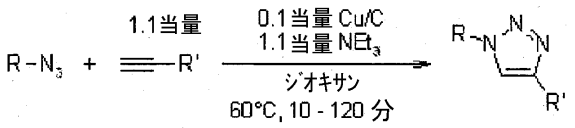
【００４３】

J. Barluenga, C. Valdes, G. Beltran, M. Escribano, F. Aznar, Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 6893-6896を参照。

【００４４】

合成例３：

【化１１】



【００４５】

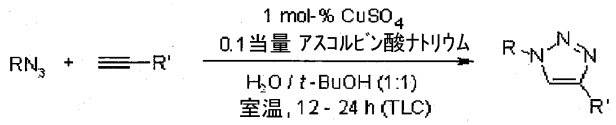
これは、銅ナノ粒子によって特別な炭上で不均一触媒可能な、アジ化物と末端位アルキンとの高効率化学である。この反応は、Et_3Nの化学量論的な添加により、温度上昇に

より、又はマイクロ波の使用により加速させることができる。B. H. Lipshutz, B. R. Taft, Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 8235-8238参照。

【００４６】

合成例４：

【化１２】



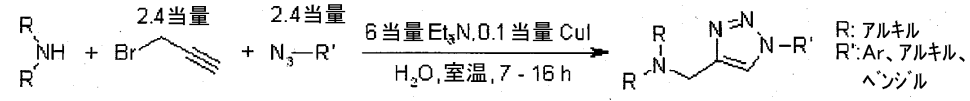
【００４７】

銅で触媒されたアジ化物の末端アルキンへの段階的なシクロ付加は、広い範囲（Spektrum）に開かれており、１，４－ジ置換１，２，３－トリアゾールの製造を、高収率かつ高レジオ選択性で可能にする。V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, Angew. Chem. , 2002, 114, 2708-2711参照。

【００４８】

合成例５：

【化１３】



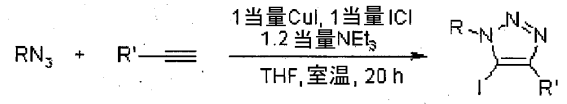
【００４９】

銅（Ｉ）で触媒された、アミン、ハロゲン化プロパルギル及びアジ化物の３成分反応は、水中で、１－置換－１Ｈ－１，２，３－トリアゾール－４－イルメチル）－ジアルキルアミンにつながる。合成的な利点は高選択性の他に、僅かな環境負荷、原料の分野（substrate scope）が幅広いこと、並びに穏やかな反応条件と良好な収率である。Z. -Y. Yan, Y. -B. Zhao, M. -J. Fan, W. -M. Liu, Y. -M. Liang, Tetrahedron, 2005, 61, 9331-9337を参照。

【００５０】

合成例６：

【化１４】



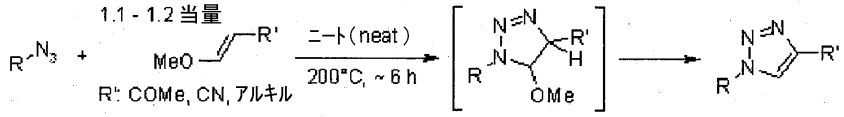
【００５１】

これは、ヨウ化銅（Ｉ）により触媒される、１，４，５－トリ置換１，２，３－トリアゾールのレジオ特定合成のための方法である。これは、５－ヨウ素－１，４－ジ置換１，２，３－トリアゾールのレジオ特定合成の初めての例であり、この合成はさらに発展させて、１，４，５－トリ置換１，２，３－トリアゾール誘導体を生成させることができる。Y. -M. Wu, J. Deng, Y. L. Li, Q. -Y. Chen, Synthesis, 2005,1314-1318参照。

【００５２】

合成例７：

【化１５】



【００５３】

平均～良好な収率でエノールエーテルにアルキルアジ化物をシクロ付加することによっ

て、溶剤不含条件で１，２，３－トリアゾールを製造した。この反応により、環融合されたトリアゾールの利用（これは、アルキン－アジ化物のシクロ付加によっては到達できない）が開かれる。その上この反応は、実験室規模から容易にスケールアップできる。こうして製造される１，２，３－トリアゾールは、容易に誘導化できる。

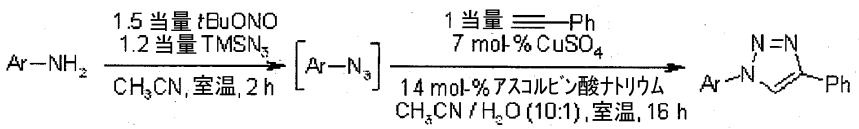
【００５４】

D. R. Rogue, J. L. Neill, J. W. Antoon, E. P. Stevens, Synthesis, 2005, 2497-2502.参照。

【００５５】

合成例８：

【化１６】



【００５６】

対応するアミンからの芳香族アジ化物の合成は、穏やかな条件下で、亜硝酸ｔｅｒｔ－ブチルとアジドトリメチルシランを用いて行う。様々な芳香族アミンの１，４－ジ置換１，２，３－トリアゾールは、アジ化物中間段階を単離する必要もなく、優れた収率で得ることができる。

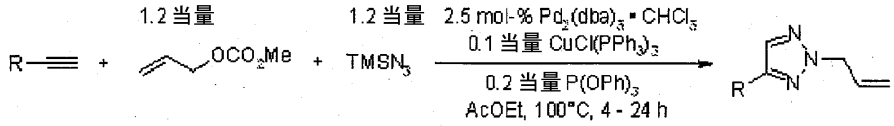
【００５７】

K. Barral, A. D. Moorhouse, J. E. Moses, Org. Lett . , 2007, 9, 1809-1811参照。

【００５８】

合成例９：

【化１７】



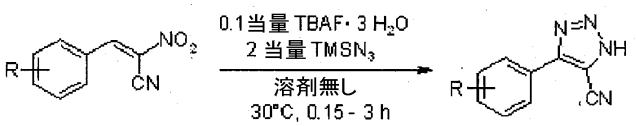
【００５９】

不活性末端アルキン、アリルカーボネート、及びアジ化トリメチルシリルを用いた三成分カップリング反応により、パラジウム（０）及び銅（Ｉ）のバイメタル触媒下、トリアゾールを製造した。得られるトリアゾールの脱アリル化も記載される。S. Kamijo, T. Jin, Z. Huo, Y. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc, 2003, 125, 7786-7787参照。

【００６０】

合成例１０：

【化１８】



【００６１】

これは、溶剤不含条件下、ＴＢＡＦで触媒された２－アリール－１－シアノ－又は２－アリール－１－カルボエトキシ－１－ニトロエテンの、$TMSN_3$による［３＋２］シクロ付加であり、これは４－アリール－５－シアノ－１Ｈ－１，２，３－トリアゾール、又は４－アリール－５－カルボエトキシ－１Ｈ－１，２，３－トリアゾールの製造を、穏やかな反応条件下で良好～秀逸な収率で可能にするものである。

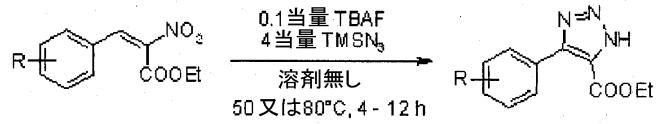
【００６２】

D. Amantini, F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, E. Zunino, L. Vaccaro, J. Org. Chem., 2005, 70, 6526-6529参照。

【００６３】

又は：

【化１９】



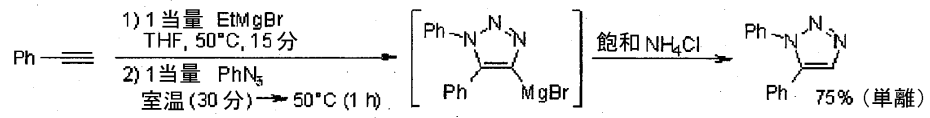
【００６４】

D. Amantini, F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, E. Zunino, L. Vaccaro, J. Org. Chem., 2005, 70, 6526-6529参照。

【００６５】

合成例１１：

【化２０】



【００６６】

非常に効率的なシクロ付加によって、トリアゾールベースのモノホスフィン配位子が製造された。

【００６７】

こうして得られるパラジウム錯体は、鈴木－宮浦カップリング反応にとって、また塩化アリールのアミン化反応にとって非常に効率的な触媒である。

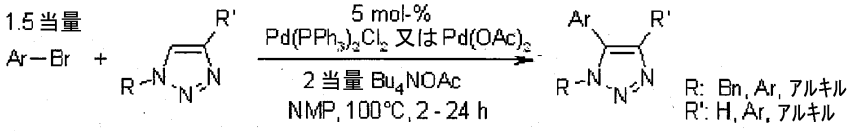
【００６８】

D. Liu, W. Gao, Q. Dai, X. Zhang, Org. Lett . , 2005, 7, 4907～4910参照。

【００６９】

合成例１２：

【化２１】



【００７０】

多置換１，２，３－トリアゾール合成のための高効率の手法が、パラジウムで触媒されたダイレクトなＣ－５アリール化反応によって提示される。

【００７１】

S. Chuprakov, N. Chernyak, A. S. Dudnik, V. Gevorgyan, Org. Lett., 2007, 9, 2333-2336参照。

【００７２】

さらになお例示的に、個々の合成例を詳細に記載する。

【図面の簡単な説明】

【００７３】

【図１】ａ）で得られる化合物の^{1}Ｈプロトンスペクトルを示す。

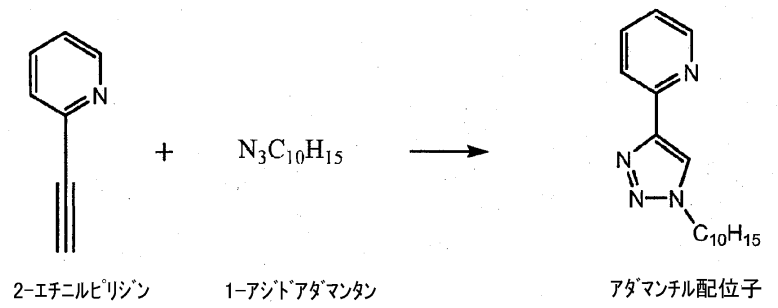
【図２】ｂ）で得られる化合物のＮＭＲスペクトルを示す。

【図３】ｂ）で得られる化合物のＮＭＲスペクトルを示す。

【図４】ｂ）で得られる化合物のＮＭＲスペクトルを示す。

【図５】ｂ）で得られる化合物のＮＭＲスペクトルを示す。

【図６】テトラフルオロボレートのＮＭＲスペクトルを示す。
【図７】テトラフルオロボレートのＮＭＲスペクトルを示す。
【図８】テトラフルオロボレートのＮＭＲスペクトルを示す。
【図９】［Ｆ２（ｐｐｙ）Ｉｒ（アダマンチルトリアゾリルピリジン）］ＰＦ６の光ルミネセンススペクトルを示す。
【図１０】［Ｆ２（ｐｐｙ）Ｉｒ（アダマンチルトリアゾリルピリジン）］ＰＦ６のエレクトロルミネセンススペクトルを示す。
【図１１】化合物［Ｆ２（ｐｐｙ）Ｉｒ（アダマンチルトリアゾリルピリジン）］ＰＦ６の光－電流－電圧－特性値を示す。
【図１２】テトラフルオロボレート化合物［Ｆ２（ｐｐｙ）Ｉｒ（アダマンチルトリアゾリルピリジン）］ＢＦ４エレクトロルミネセンスを示す。
【図１３】化合物［Ｆ２（ｐｐｙ）Ｉｒ（アダマンチルトリアゾリルピリジン）］ＢＦ４の光－電流－電圧－特性値を示す。
【図１４】化合物ビス－（２，４－ジフルオロフェニル－ピリジル）（４－ピリジル－１－フェニル－トリアゾール）イリジウム（ＩＩＩ）－テトラフルオロボレートの１－Ｈ－ＮＭＲを示す。
【図１５】架橋されたイリジウム（ＩＩＩ）－トリアゾール化合物の吸収スペクトルを示す。
【図１６】７７ケルビンの温度での上記の架橋されたイリジウム（ＩＩＩ）化合物の光ルミネセンススペクトルを示す。
【図１７】室温での、架橋されたイリジウム（ＩＩＩ）化合物のさらなる光ルミネセンススペクトルを示す。
【００７４】
実施例1：［Ｆ２（ｐｐｙ）Ｉｒ（アダマンチルトリアゾリルピリジン）］ＢＦ４の合成：ａ）配位子の製造：
【化２２】



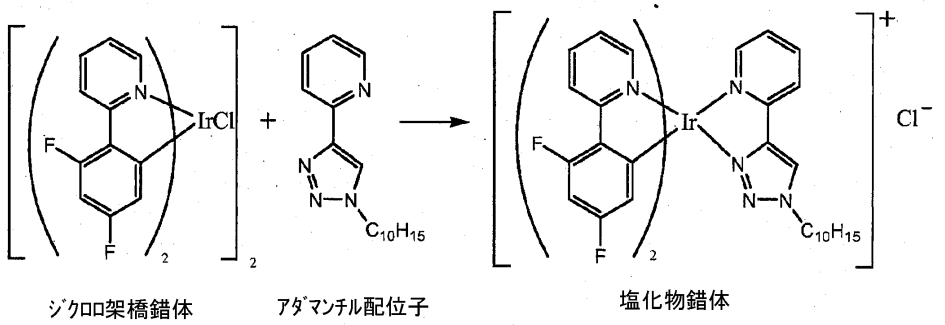
【００７５】
説明１：アジ化物成分１当量と２－エチルピリジン１当量を、臭化銅及びペンタメチルジエチレントリアミンの触媒量（ともに約０．０４当量で）とともに、新たに蒸留された酸素不含のテトラヒドロフラン（６ｍｌ）中で撹拌する。この混合物を１２時間室温で窒素雰囲気下、反応させる。溶剤の除去後に減圧下で、移動相としての２０／８０のヘキサン／エーテル中でカラムクロマトグラフィーによって固体を精製する。白色の結晶性化合物が得られる。
【００７６】
図１には、この化合物の^{1}Ｈプロトンスペクトルが示されている。

^{1}H NMR (300 MHz, CD2Cl2) δ 8.54 (d, *J* = 4.2, 1H), 8.23 (s, 1H), 8.13 (d, *J* = 8.0, 1H), 7.77 (t, *J* = 9.0, 1H), 7.24-7.18 (m, 1H), 2.29 (s, 9H), 1.82 (s, 6H).

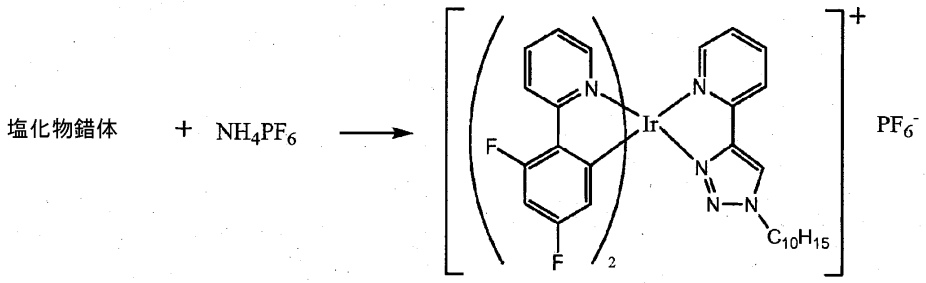
ＨＲＭＳは（$C_{17}H_{20}N_4$）Ｈ 281.1761［ＭＨ］について計算、281.1648で発見。
【００７７】

ｂ）配位子と、クロロ架橋されたイリジウム出発化合物との反応

【化２３】



ジクロロ架橋錯体　　アダマンチル配位子　　塩化物錯体



【００７８】

ジクロロ架橋されたイリジウム錯体１当量とアダマンチル配位子２．２当量を、ジクロロメタン３０ｍｌ及びメタノール１０ｍｌに溶解させる。それからこの混合物を２口の丸底フラスコに入れ、そしてここで４時間、４５℃で窒素雰囲気下、反応させる。混合物を室温に冷却後、溶剤を減圧下で留去し、そして残りの配位子を、ケイ酸塩粉末によるクロマトグラフィーで移動相として酢酸エチルとメタノールを用いて分離する。塩化物の形態で精製された生成物は、メタノール中に再度溶解させる。その後、NH_4PF_6の飽和溶液を、メタノール中に添加する。この混合物を数時間撹拌し、それから減圧下で濃縮して黄色い固体を沈殿させ、それからこの固体を水で３回（２０ｍｌ×３度）、そして常温のメタノールで２回（２０ｍｌ×２度）洗浄する。

【００７９】

図２～５はそれぞれ、この化合物のＮＭＲスペクトルを示す。

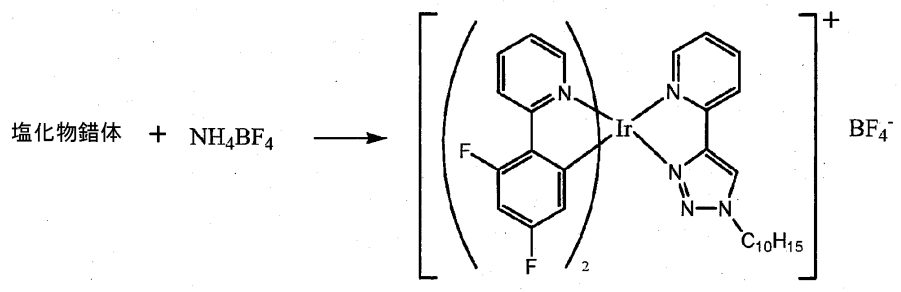
^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3) δ 10.69 (s, 1H), 10.27-10.16 (m, 3H), 10.00 (t, *J* = 6, 1H), 9.81-9.70 (m, 3H), 9.46 (d, *J* = 6, 1H), 9.41 (d, *J* = 6, 1H), 9.28 (t, *J* = 6, 1H), 9.01 (t, *J* = 9.0, 1H), 8.95 (t, *J* = 9.0, 1H), 8.58-8.40 (m, 2H), 7.66 (t, *J* = 9, 2H), 4.13 (s, 9H), 3.69 (s, 6H).

ＨＲＭＳは$C_{39}H_{32}F_4IrN_6$ 853.2254[M-PF_6]について計算、853.2171で発見。

【００８０】

ｃ）塩化物からテトラフルオロボレートへの反応：

【化２４】



【００８１】
テトラフルオロボレートを得るために、上記のように得られる塩化物錯体の当量をアセトンに溶解させる。この溶液に、水に最小限溶解して存在するアンモニウムテトラフルオロボレート３当量を添加する。この混合物を一晩撹拌し、それから白色の粉末（アンモニウムテトラフルオロボレートの過剰量と考えられる）を濾別し、そしてこの溶剤を減圧下で留去する。得られる固体は部分的に水に溶解させ、溶けなかった部分を濾過し、そして複数回水で洗浄する。最後に、ジクロロメタンに溶解させ、そして硫酸マグネシウムで乾燥させる。
【００８２】
図６～８は、このテトラフルオロボレートのＮＭＲスペクトルである。

^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3) δ 9.28 (s, 1H), 8.68 (d, *J* = 8.0, 1H), 8.28 (d, *J* = 8.0, 2H), 8.05 (t, *J* = 7.1, 1H), 7.80 (t, *J* = 9.0, 2H), 7.73 (d, *J* = 3.0, 1H), 7.50 (d, *J* = 6.0, 1H), 7.44 (d, *J* = 6.0, 1H), 7.29 (t, *J* = 6.0, 1H), 7.08 (t, *J* = 6.0, 1H), 7.01 (t, *J* = 6.0, 1H),6.59-6.44 (m, 2H), 5.72 - 5.60 (m, 2H), 2.19 (s, 9H), 1.72 (s, 6H).

ＨＲＭＳは$C_{39}H_{32}F_4IrN_6$ 853.2254[M-BF_4]について計算、853.2148で発見。
【００８３】
図９～１０は、［Ｆ２（ｐｐｙ）Ｉｒ（アダマンチルトリアゾリルピリジン）］ＰＦ６のスペクトルを示し、光ルミネセンススペクトル（図９）、及びエレクトロルミネセンススペクトル（図１０）である。
【００８４】
図１１は、化合物［Ｆ２（ｐｐｙ）Ｉｒ（アダマンチルトリアゾリルピリジン）］ＰＦ６の光－電流－電圧－特性値を示す。
【００８５】
図１２は、テトラフルオロボレート化合物［Ｆ２（ｐｐｙ）Ｉｒ（アダマンチルトリアゾリルピリジン）］ＢＦ４エレクトロルミネセンスを示す。
【００８６】
図１３も光－電流－電圧－特性値を示すものだが、ここでは化合物［Ｆ２（ｐｐｙ）Ｉｒ（アダマンチルトリアゾリルピリジン）］ＢＦ４のものである。
【００８７】
図１４は、化合物ビス－（２，４－ジフルオロフェニル－ピリジル）（４－ピリジル－１－フェニル－トリアゾール）イリジウム（ＩＩＩ）－テトラフルオロボレートの１－Ｈ－ＮＭＲを示す。
【００８８】
表１には、架橋されたイリジウム（ＩＩＩ）化合物のレドックスポテンシャルが示されている。

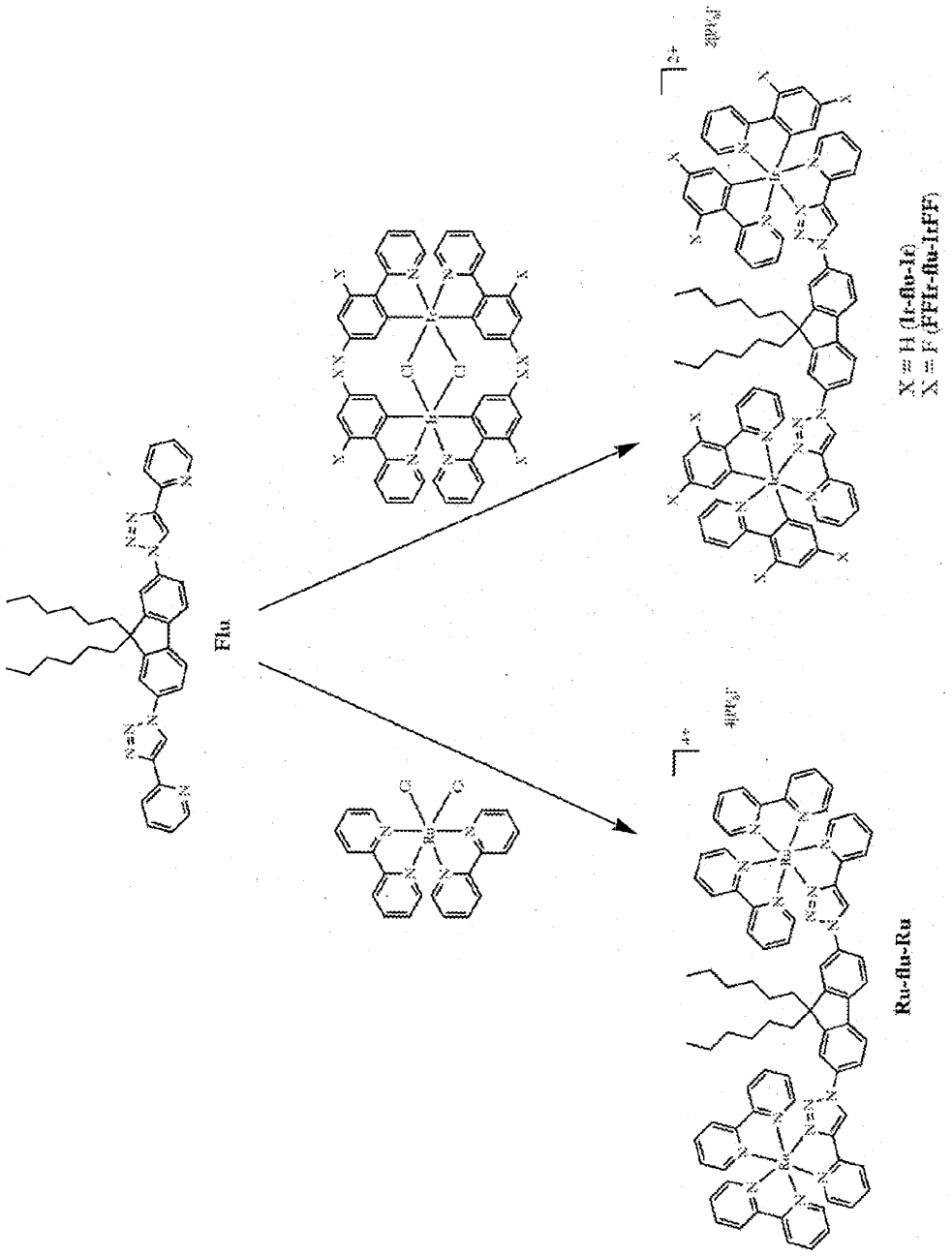
【表１】

化合物	$E_{1/2}^{赤(Red)}$(V)	$E_{1/2}^{Cx}$ (V)
Flu	-1.72; -2.06	-
Ir-flu-Ir	-2.05[b]	0.88
FFIr-flu-IrFF	-1.96[b]	1.21
Ru-flu-Ru	-1.76; -1.94[c]	0.93

[a] スキャン速度 100mV/s
[b] 不可逆 [c] 電極での吸着

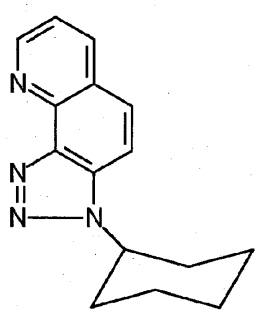
【００８９】
測定は、（錯体については）水不含のアセトニトリル中で、配位子（Ｆｌｕ）についてはＴＨＦ中で行った。これらの値は、フェロセン／フェロセニウムを不活性標準として測定した。

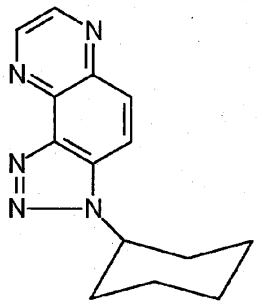
【化２５】



【００９０】
図１５は、架橋されたイリジウム（ＩＩＩ）－トリアゾール化合物の吸収スペクトルを示す。
【００９１】
図１６は、７７ケルビンの温度での上記の架橋されたイリジウム（ＩＩＩ）化合物の光ルミネセンススペクトルを示す。
【００９２】
図１７は、室温での、架橋されたイリジウム（ＩＩＩ）化合物のさらなる光ルミネセンススペクトルを示す。
【００９３】
以下に示すのは、本発明による２つのトリアゾール配位子の構造であり、これらは例えば本発明に従って使用可能である。これによって、強力な青色発光体が製造される。

【化２６】





【００９４】

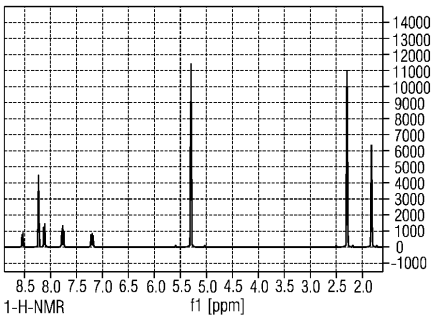
本発明は、有機発光電気化学セル（ＯＬＥＥＣ）で使用できる青及び緑の放出体の製造に使用可能なトリアゾール配位子システムを記載する。ここで初めて示される青色発光体のうち幾つか、とりわけここで提示したイリジウム錯体化合物のクラスは、現在そもそも存在する中で最も青い放出体である。

【００９５】

本発明は、リン光性金属錯体化合物、その製造方法、及び光線放射構成要素、とりわけ、発光有機電気化学セル（organic light emitting electrochemical cell OLEEC）に関する。

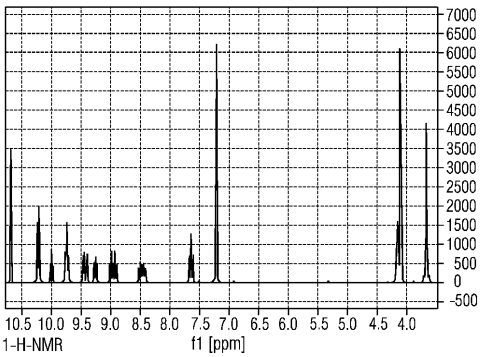
【図１】

FIG 1



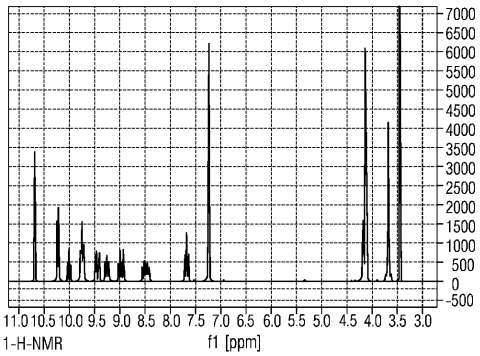
【図２】

FIG 2



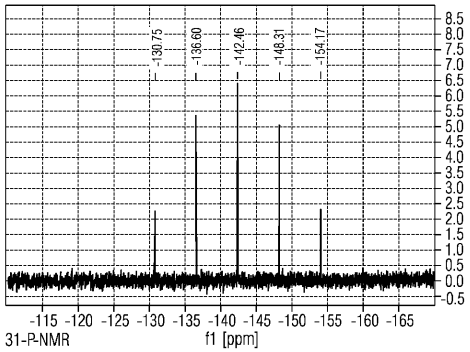
【図３】

FIG 3



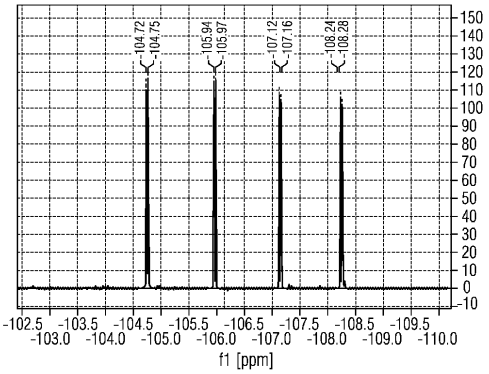
【図４】

FIG 4



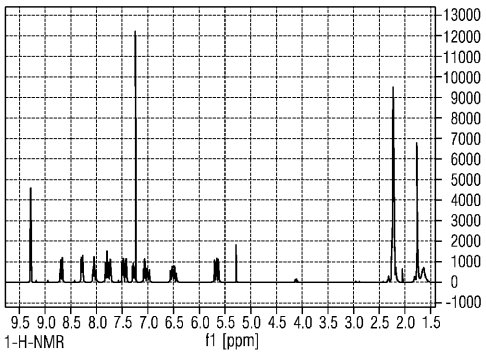
【図５】

FIG 5



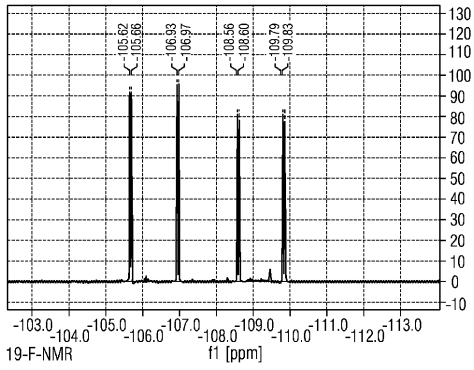
【図６】

FIG 6



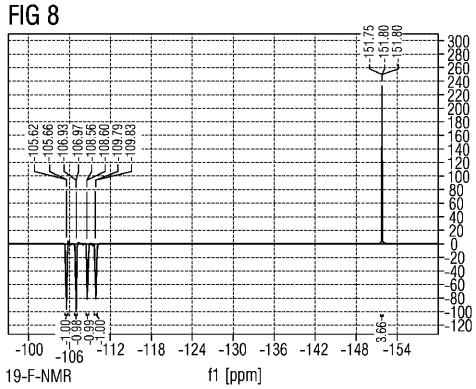
【図７】

FIG 7



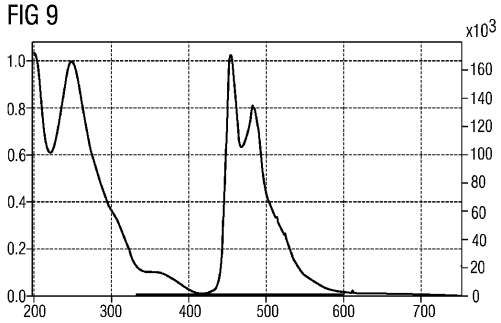
【図８】

FIG 8

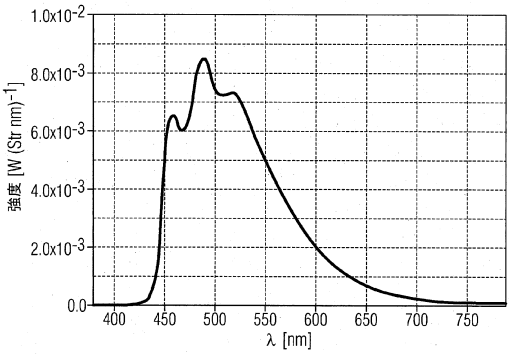


【図９】

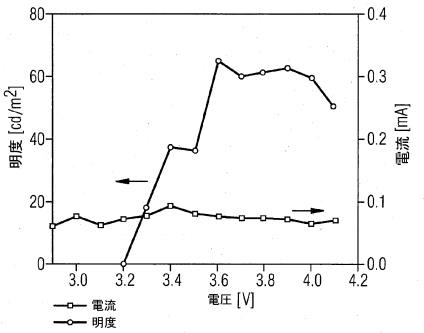
FIG 9



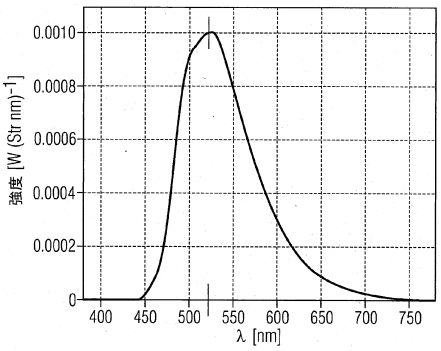
【図１０】



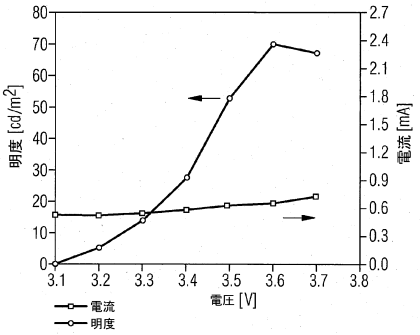
【図１１】



【図１２】

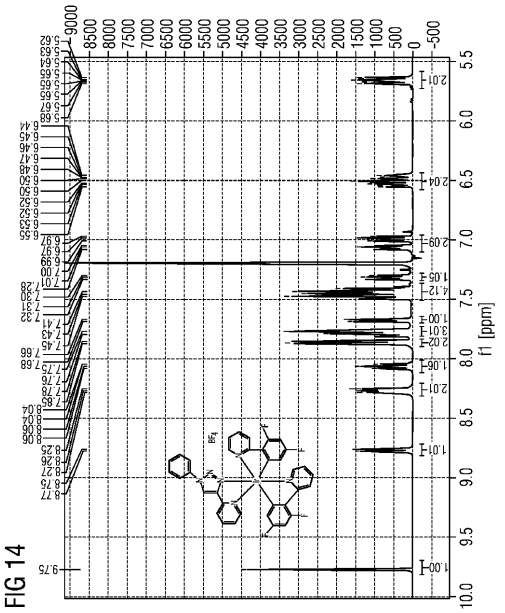


【図１３】

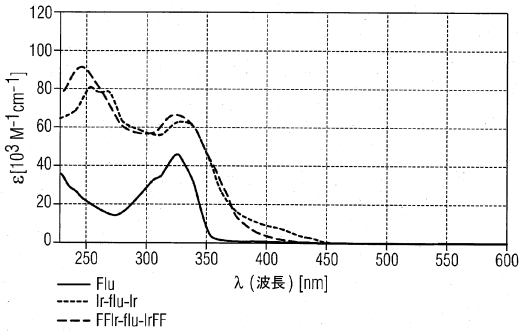


【図１４】

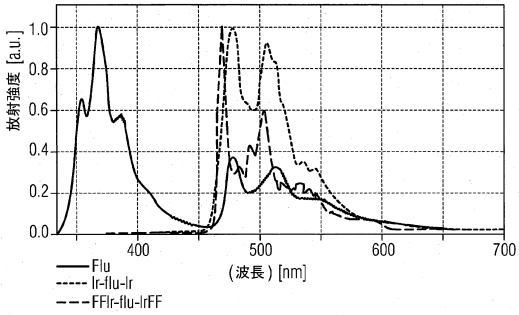
FIG 14



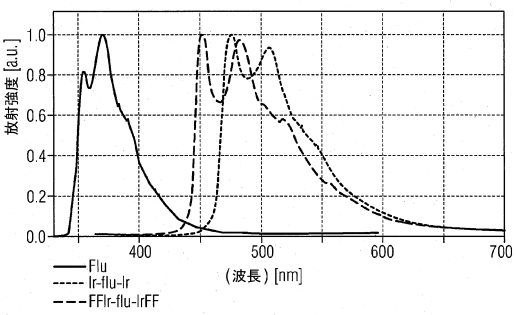
【図１５】


ε[10³ M⁻¹cm⁻¹]
λ（波長）[nm]
Flu
Ir-flu-Ir
FFIr-flu-IrFF

【図１６】


放射強度 [a.u.]
（波長）[nm]
Flu
Ir-flu-Ir
FFIr-flu-IrFF

【図１７】


放射強度 [a.u.]
（波長）[nm]
Flu
Ir-flu-Ir
FFIr-flu-IrFF

フロントページの続き

(74)代理人 100112793
弁理士 高橋 佳大
(74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
(74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(72)発明者 ルイーザ デ コーラ
ドイツ連邦共和国 ミュンスター ゴルトシュトラーセ １４
(72)発明者 ダーフィト ハートマン
ドイツ連邦共和国 エアランゲン ヘーアフレッケンシュトラーセ ４０
(72)発明者 ヴィープケ ザーファート
ドイツ連邦共和国 ヘアツォーゲンアウラッハ ベアクシュトラーセ ３８ アー
(72)発明者 ギュンター シュミート
ドイツ連邦共和国 ヘムホーフェン ランゲ シュトラーセ １３

審査官 上村 直子

(56)参考文献 米国特許出願公開第２００７／０１４１３９４（ＵＳ，Ａ１）
国際公開第２００７／０５２４３１（WO，Ａ１）
特開２００７－１６９５４１（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２０８９８２（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００７／０００１１６６（ＵＳ，Ａ１）
特表２００７－５０４２７２（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－１３７８７２（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００６／０２８６４０４（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２００８／０１６１５６８（ＵＳ，Ａ１）
特表２００８－５０４３４２（ＪＰ，Ａ）
CHEN, BLUE PHOSPHORESCENT HETEROLEPTIC TRISCYCLOMETALATED IR(III) ORGANOMETALLIC COMPLEXES, 22TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ２００６年 ７月２３日, V2
RICHARDSON,C. et al., 4,5-Di(2-pyridyl)-1,2,3-triazolate: the elusive member of a family of bridging ligands that facilitate strong metal-metal interactions, Dalton Transactions, ２００８年, (19),, 2534-2537

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ ５１／５０
ＣＡｐｌｕｓ（ＳＴＮ）
ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）

专利名称(译)	磷光金属配位化合物，其制备方法和辐射组分		
公开(公告)号	JP5653352B2	公开(公告)日	2015-01-14
申请号	JP2011517921	申请日	2009-07-15
[标]申请(专利权)人(译)	西门子公司		
申请(专利权)人(译)	西门子激活日元Gezerushiyafuto		
当前申请(专利权)人(译)	西门子激活日元Gezerushiyafuto		
[标]发明人	ルイーザデコーラ ダーフィトハートマン ヴィープケザーファート ギュンターシュミート		
发明人	ルイーザ デ コーラ ダーフィト ハートマン ヴィープケ ザーファート ギュンター シュミート		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/10 H05B33/28 C09K11/06 C07F15/00		
CPC分类号	H01L51/009 C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1059 C09K2211/185 H01L51/0085 H01L51/0086 H01L51/5032 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/10 H05B33/28 C09K11/06.660 C07F15/00.E		
代理人(译)	矢野俊夫 星 公弘 二宮和也HiroshiYasushi 四野良一		
审查员(译)	植村直子		
优先权	102008033929 2008-07-18 DE		
其他公开文献	JP2011528328A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及磷光金属配位化合物，其制备方法和发光组分，特别是发光有机电化学电池OLEEC。这里首次提出的一些蓝色发光元件，特别是这里介绍的铱络合物类，是目前存在的最蓝色发光元件之一。