

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/136845

発行日 平成29年4月6日(2017.4.6)

(43) 国際公開日 平成27年9月17日(2015.9.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 15/00 (2006.01)	C07F 15/00	C S P E 3 K 1 0 7
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06	6 6 0 4 H O 5 0
H01L 51/50 (2006.01)	C09K 11/06	6 9 0
	H05B 33/14	B

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 45 頁)

出願番号 特願2016-507293 (P2016-507293)	(71) 出願人 505127721 公立大学法人大阪府立大学 大阪府堺市中央区学園町1番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2015/000760	(74) 代理人 100117972 弁理士 河崎 真一
(22) 国際出願日 平成27年2月18日(2015.2.18)	(74) 代理人 100190713 弁理士 津村 祐子
(31) 優先権主張番号 特願2014-47889 (P2014-47889)	(72) 発明者 八木 繁幸 大阪府堺市中央区学園町1番1号 公立大学 法人大阪府立大学内
(32) 優先日 平成26年3月11日(2014.3.11)	Fターム(参考) 3K107 AA01 CC02 CC04 CC45 DD53 DD59 DD64 DD67 DD70 GG06 4H050 AA01 AA03 AB92 WB11 WB14 WB21
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	最終頁に続く

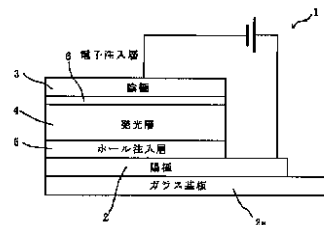
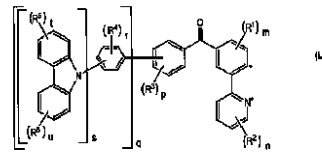
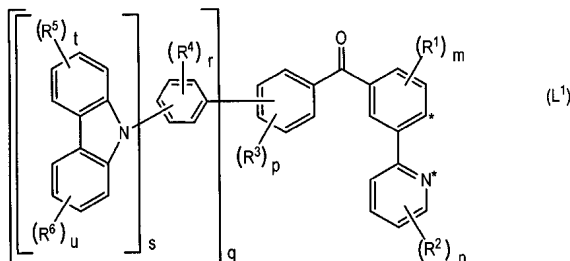
(54) 【発明の名称】 イリジウム錯体およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

新規なイリジウム錯体、およびそれを用いた有機EL素子を提供する。イリジウム錯体は、Ir原子と、これに配位する下記式(L¹)で表される第1配位子とを含む

(式中、*を付した原子は、Irに配位する配位原子、R¹は電子求引性の置換基、R²~R⁶のそれぞれは置換基であり、mは1~3、nは0~4、pは0~4、qは1~3、p+q=5、rは0~4、sは1~3、r+s=5であり、tおよびuのそれぞれは0~4である。)

【化1】



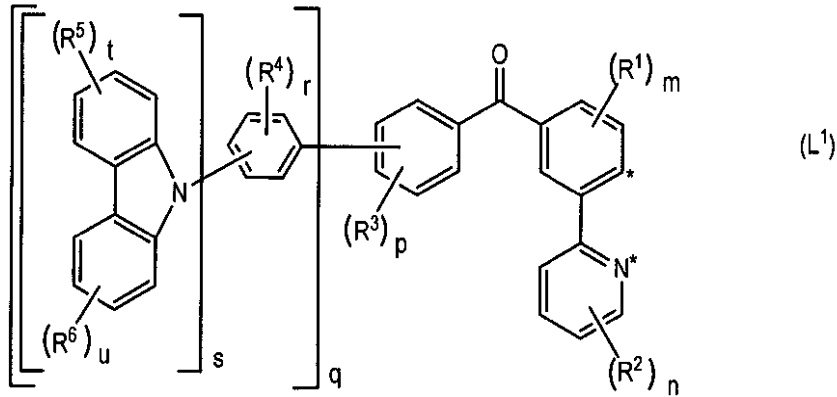
- 2a Glass substrate
- 2 Positive electrode
- 3 Negative electrode
- 4 Light emitting layer
- 5 Hole injection layer
- 6 Electron injection layer

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イリジウム原子と、前記イリジウム原子に配位する第 1 配位子とを含み、
前記第 1 配位子は、下記式 (L¹)

【化 1】



10

(式中、*を付した原子は、前記イリジウム原子に配位する配位原子であり、R¹は電子求引性の置換基であり、R²は電子求引性の置換基、アルキル基、アルコキシ基またはジアルキルアミノ基であり、R³およびR⁴のそれぞれは、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子または過ハロゲン化アルキルであり、R⁵およびR⁶のそれぞれは、アルキル基またはアルコキシ基であり、mは1~3の整数であり、nは0~4の整数であり、pは0~4の整数であり、qは1~3の整数であり、p+q=5であり、rは0~4の整数であり、sは1~3の整数であり、r+s=5であり、tおよびuのそれぞれは0~4の整数である。)

20

で表される、イリジウム錯体。

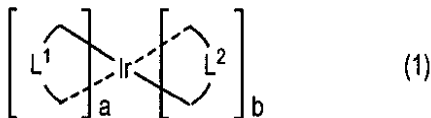
【請求項 2】

前記第 1 配位子を 2 個または 3 個含む、請求項 1 に記載のイリジウム錯体。

【請求項 3】

下記式 (1)

【化 2】



30

(式中、L¹は前記第 1 配位子であり、L²はアニオン性の二座配位子である第 2 配位子であり、aは2または3であり、a+b=3である。)

で表される、請求項 1 または 2 に記載のイリジウム錯体。

【請求項 4】

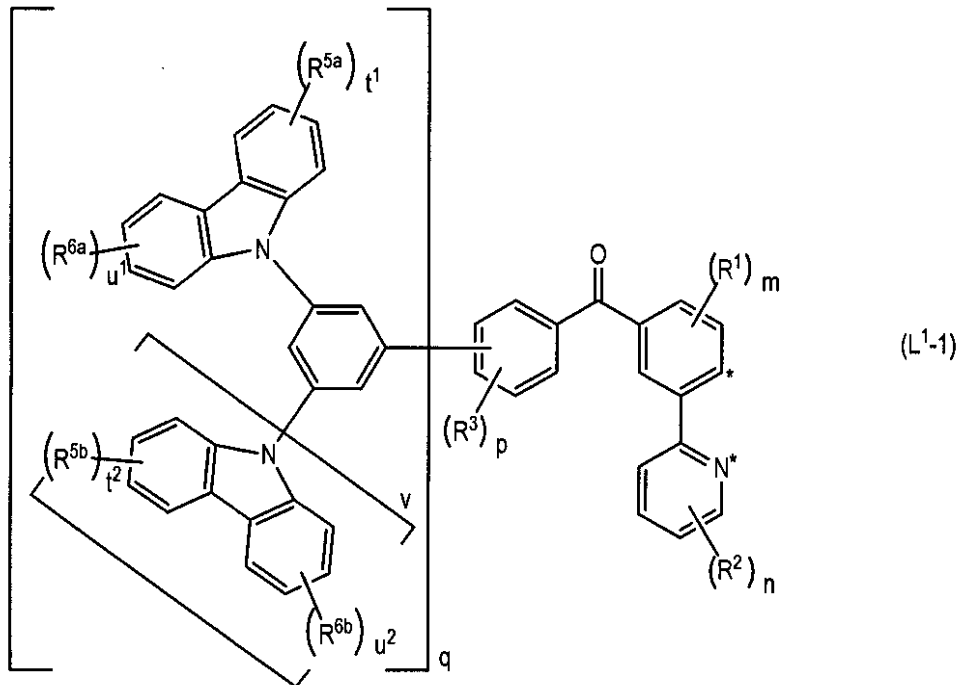
R¹はハロゲン原子または過ハロゲン化アルキル基であり、mは1または2であり、nは0~2の整数であり、pは0~2の整数であり、qは1または2であり、rは0~2の整数であり、sは1または2であり、tは1または2であり、uは1または2である、請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載のイリジウム錯体。

40

【請求項 5】

前記第 1 配位子は、下記式 (L¹⁻¹)

【化 3】



10

20

(式中、 R^{5a} および R^{5b} のそれぞれは前記 R^5 と同じであり、 R^{6a} および R^{6b} のそれぞれは前記 R^6 と同じであり、 t^1 および t^2 のそれぞれは前記 t と同じであり、 u^1 および u^2 のそれぞれは前記 u と同じであり、 v は0または1であり、*を付した原子、 $R^1 \sim R^3$ 、 m 、 n 、 p および q のそれぞれは前記と同じである。)

で表される、請求項1～4のいずれか1項に記載のイリジウム錯体。

【請求項6】

R^1 は、フッ素原子またはペルフルオロ C_{1-5} アルキル基であり、 n は0であり、 R^5 および R^6 のそれぞれは、 C_{1-8} アルキル基である、請求項1～5のいずれか1項に記載のイリジウム錯体。

【請求項7】

陽極、陰極、前記陽極と前記陰極との間に介在する発光層を含み、

前記発光層は、請求項1～6のいずれか1項に記載のイリジウム錯体を含む、有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【請求項8】

前記発光層は、さらに電子輸送材料を含む、請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子材料として利用可能なイリジウム錯体、およびそれを用いた有機EL素子に関する。

40

【背景技術】

【0002】

有機EL素子は、陽極と、陰極と、これらの間に介在する発光層とを含む。陽極と発光層との間にはホール注入層、および/またはホール輸送層などが形成され、陰極と発光層の間には、電子注入層、および/または電子輸送層などが形成される場合もある。発光層に含まれる発光材料としては、蛍光性の材料、および/またはりん光性の材料などが使用されており、高い量子効率を確保し易い観点から、りん光性の発光材料が注目されている。

【0003】

50

有機EL素子を形成する各層は、蒸着などにより形成することができるが、溶液塗布法（コーティング法）を利用することができれば、素子の作製を簡素化できるため、工業的に有利である。例えば、発光層を形成する発光材料としては、ホール輸送性および/または電子輸送性のホスト材料と発光色素とを含むドーブ型の発光材料、またはホール輸送ユニットおよび/または電子輸送ユニットと発光色素ユニットとが連結した非ドーブ型の発光材料などが挙げられる。

【0004】

特許文献1には、ホスト材料としてのカルバゾリルフェニルベンゼン誘導体と、りん光色素とを含むドーブ型の発光層が提案されている。

非特許文献1には、ピフェニル骨格またはジフェニルエチレン骨格などをりん光性の発光色素に導入した dendrimer が提案されている。このような dendrimer は、非ドーブ型の材料であり、ドーブ型の材料と比べて、溶液を調製し易く、均一な膜を形成し易いため、コーティング法の利用が期待される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2013-155153号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】J. AM. CHEM. SOC. 2009, 131, 16681-16688頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

有機EL材料が、発光色素などの比較的分子量の機能性化合物を含む場合（例えば、ドーブ型の発光材料などの場合）、機能性化合物は分子間相互作用を受け易い。そのため、機能性化合物の会合などにより、エネルギー、電子、および/またはホールなどが望まない反応に消費され、所望する機能が得られなくなる場合がある。例えば、ドーブ型の発光材料では、発光色素が分子間相互作用を受け易く、会合および/またはエキシマー形成などにより、安定な発光が得られ難い。

【0008】

非ドーブ型の材料では、例えば、ホール輸送性および/または電子輸送性の骨格と発光色素とを連結させるなど、機能性の骨格同士を連結するため、発光色素間の相互作用の影響を低減できる。しかし、分子内相互作用により、期待する機能が発現しない場合がある。例えば、非ドーブ型の発光材料では、発光色素ユニットに、ホール輸送ユニットおよび/または電子輸送ユニットを連結することで、期待する発光色が得られない場合がある。

【0009】

また、発光材料としては、光の三原色である赤色、緑色および青色のものが特に有用である。中でも、非ドーブ型で青色の発光材料は、報告例が少なく、さらなる開発が期待されている。

【0010】

本発明の目的は、有機EL材料としての利用が期待される新規なイリジウム錯体、およびそれを用いた有機EL素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の一局面は、イリジウム原子と、前記イリジウム原子に配位する第1配位子とを含み、前記第1配位子は、下記式(L¹)

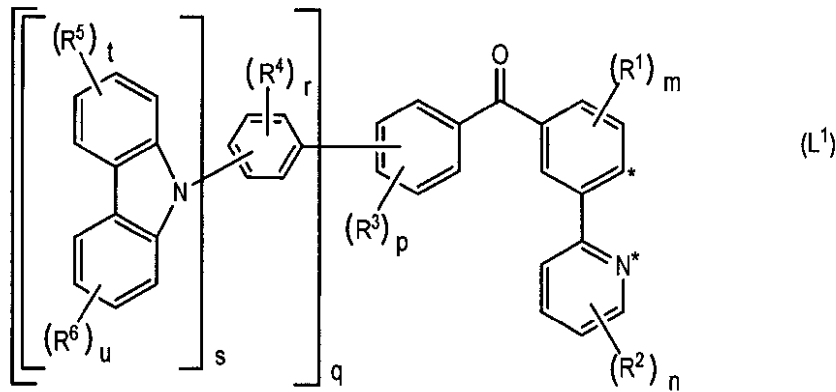
10

20

30

40

【化 1】



10

20

(式中、*を付した原子は、前記イリジウム原子に配位する配位原子であり、 R^1 は電子求引性の置換基であり、 R^2 は電子求引性の置換基、アルキル基、アルコキシ基またはジアルキルアミノ基であり、 R^3 および R^4 のそれぞれは、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子または過ハロゲン化アルキルであり、 R^5 および R^6 のそれぞれは、アルキル基またはアルコキシ基であり、 m は1～3の整数であり、 n は0～4の整数であり、 p は0～4の整数であり、 q は1～3の整数であり、 $p+q=5$ であり、 r は0～4の整数であり、 s は1～3の整数であり、 $r+s=5$ であり、 t および u のそれぞれは0～4の整数である。)

で表される、イリジウム錯体に関する。

【0012】

本発明の他の一局面は、陽極、陰極、前記陽極と前記陰極との間に介在する発光層を含み、前記発光層は、上記イリジウム錯体を含む、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の上記局面によれば、有機EL材料としての利用が期待される新規イリジウム錯体、およびそれを用いた有機EL素子を提供できる。

【0014】

本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の一実施形態に係る有機EL素子を概略的に示す模式図である。

【図2】実施例1で得られたイリジウム錯体Ir-1の溶液サンプルおよび薄膜サンプルを用いたフォトルミネッセンス(PL)スペクトルである。

【図3】実施例2Aで得られたイリジウム錯体Ir-2の溶液サンプルおよび薄膜サンプルを用いたPLスペクトルである。

【図4】実施例3Aで得られたイリジウム錯体Ir-3の溶液サンプルおよび薄膜サンプルを用いたPLスペクトルである。

【図5】実施例4～7で得られた有機EL素子(A1-1)～(A1-4)のELスペクトルである。

【図6】実施例8～11で得られた有機EL素子(A2-1)～(A2-4)のELスペクトルである。

【図7】実施例12～13で得られた有機EL素子(A3-1)～(A3-2)のELスペクトルである。

【図8】実施例2Bで得られたイリジウム錯体Ir-4の溶液サンプルおよび薄膜サンプルを用いたPLスペクトルである。

30

40

50

【図 9】実施例 3 B で得られたイリジウム錯体 I r - 5 の溶液サンプルおよび薄膜サンプルを用いた PL スペクトルである。

【図 10】実施例 8 および 16 で得られた有機 EL 素子 (A 2 - 1) および (A 2 - 7) の EL スペクトルである。

【図 11】実施例 12 および 19 で得られた有機 EL 素子 (A 3 - 1) および (A 3 - 7) の EL スペクトルである。

【図 12】実施例 20 および 23 で得られた有機 EL 素子 (A 4 - 1) および (A 4 - 4) の EL スペクトルである。

【図 13】実施例 24 および 27 で得られた有機 EL 素子 (A 5 - 1) および (A 5 - 4) の EL スペクトルである。

10

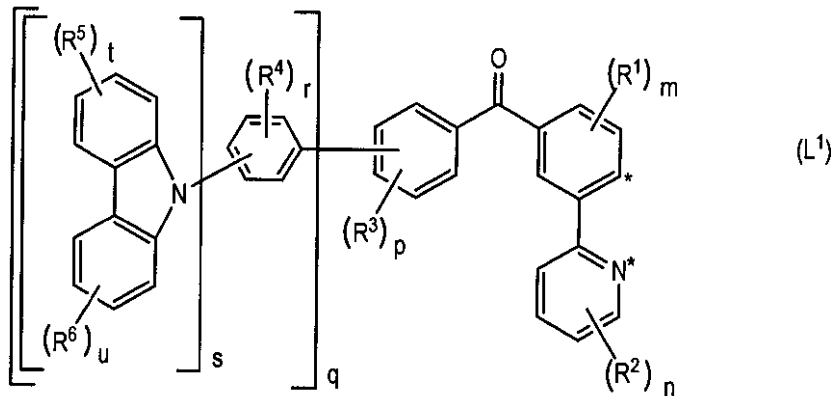
【発明を実施するための形態】

【0016】

(イリジウム錯体)

本発明の一実施形態に係るイリジウム錯体は、イリジウム原子と、このイリジウム原子に配位する第 1 配位子とを含む。第 1 配位子は、イリジウム原子に配位するフェニルピリジンユニット、およびカルバゾールユニットを含んでいる。このような第 1 配位子は、下記式 (L¹) で表わされる。

【化 2】



20

30

【0017】

式中、*を付した原子は、イリジウム原子に配位する配位原子であり、R¹は電子求引性の置換基であり、R²は電子求引性の置換基、アルキル基、アルコキシ基またはジアルキルアミノ基であり、R³およびR⁴のそれぞれは、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子または過ハロゲン化アルキル基であり、R⁵およびR⁶のそれぞれは、アルキル基またはアルコキシ基であり、mは1~3の整数であり、nは0~4の整数であり、pは0~4の整数であり、qは1~3の整数であり、p+q=5であり、rは0~4の整数であり、sは1~3の整数であり、r+s=5であり、tおよびuのそれぞれは0~4の整数である。

【0018】

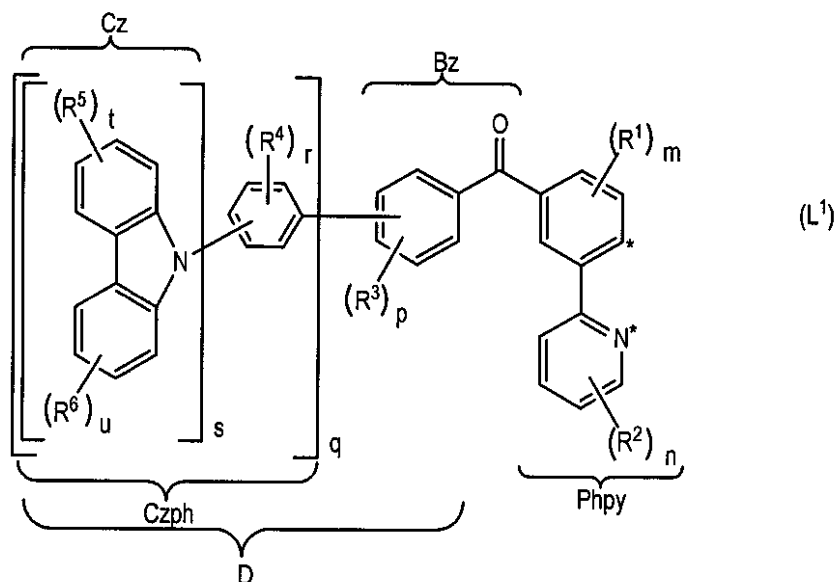
40

イリジウム錯体は、イリジウム原子およびイリジウム原子に配位するユニットなどを含むコア部分と、コア部分に導入された dendron とを含む dendrimer と考えることができる。第 1 配位子 (L¹) は、コア部分に含まれるフェニルピリジンユニット (Phpy) と、フェニルピリジンユニット Phpy に、ベンゾイルユニット (Bz) のカルボニル基を介して結合した dendron (D) とを含む。Dendron D は、ベンゾイルユニット Bz のベンゼン環と、このベンゼン環に結合したカルバゾリルフェニルユニット (Czph) とを含む。カルバゾリルフェニルユニット Czph は、ベンゾイルユニット Bz のベンゼン環に結合したフェニル基と、このフェニル基に結合したカルバゾールユニット (カルバゾリル基) (Cz) とを有する。

【0019】

50

【化 3】



10

【 0 0 2 0 】

デンドロンに含まれるカルバゾールユニットは、ホール輸送機能を有し、錯体のコア部分は、ホールおよび電子を受容する機能を有する。また、錯体にデンドロンを導入することにより、コア部分間の相互作用を抑制することができ、コア部分の会合を抑制することができる。そのため、コア部分の会合および/またはエキシマーの生成などに伴って、エネルギー、電子および/またはホールが望まない反応に消費されることを抑制することができる。よって、本発明の一実施形態に係るイリジウム錯体は、有機EL材料としての利用が期待される。

20

【 0 0 2 1 】

また、イリジウム錯体のコア部分は、りん光性の発光が得られ易い構造を有している。デンドロンの導入により、コア部分の共役系とデンドロンの共役系とがつながると、コア部分の発光が失われる傾向がある。しかし、本発明の一実施形態に係る錯体では、フェニルピリジンユニットのフェニル基において、イリジウム原子の配位原子のp-位に、カルボニル基を介して、デンドロンを導入している（つまり、ベンゾイル基を介して、カルバゾリルフェニルユニットを導入している）。このような構造のおかげで、コア部分とデンドロンとで共役系がつながり難くなる。そのため、デンドロンを導入しても、コア部分のりん光発光性が損なわれるのを抑制できる（つまり、コア部分のりん光発光性が保存される）。しかも、上記のように、デンドロンの導入により、発光性のコア部分間の相互作用が抑制され、コア部分の会合および/またはエキシマーの生成が抑制されるため、これらに由来する望まない発光（より長波長側の発光）も抑制できる。このように、イリジウム錯体は、りん光発光性が確保され易いため、このような観点からも、有機EL材料（中でも、発光材料）としての利用に適している。

30

【 0 0 2 2 】

イリジウム錯体では、上記のように、デンドロンを導入することで、ホール輸送機能が付与され、コア部分間の相互作用が抑制される。そのため、ホスト材料などのポリマー成分と組み合わせて使用する必要がなくなる。つまり、イリジウム錯体を用いると、溶液を調製し易く、均一な膜を形成し易いため、成膜にコーティング法が利用できる。よって、イリジウム錯体は、非ドーブ型の材料（発光材料など）として利用することができる。

40

【 0 0 2 3 】

（第1配位子）

第1配位子において、*を付した原子、すなわち、フェニルピリジンユニットにおけるピリジン環を構成するN原子、およびフェニル基の2位の炭素原子は、イリジウム原子に配位する配位原子である。

50

フェニルピリジンユニットにおけるフェニル基は、電子求引性の置換基 R^1 を有する。フェニル基が電子求引性の置換基を有することで、より短波長側の発光（例えば、青色の発光）が得られる。

【0024】

R^1 としては、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子など）、過ハロゲン化アルキル基、アシル基、およびシアノ基などが例示できる。アシル基としては、アセチル基などの脂肪族アシル基（ C_{2-6} 脂肪族アシル基など）、ベンゾイル基などの芳香族アシル基が例示できる。

【0025】

過ハロゲン化アルキル基を構成するハロゲン原子としては、上記のハロゲン原子が例示できる。過ハロゲン化アルキル基を構成するアルキル基としては、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル基などの直鎖状または分岐鎖状アルキル基（ C_{1-6} アルキル基など）が例示できる。過ハロゲン化アルキル基を構成するアルキル基としては、 C_{1-5} アルキル基または C_{1-4} アルキル基が好ましく、メチル基またはエチル基などの C_{1-3} アルキル基がさらに好ましい。より短波長側の発光が得られやすい点から、 R^1 としては、ハロゲン原子および過ハロゲン化アルキル基が好ましく、中でも、フッ素原子およびペルフルオロアルキル基（特に、ペルフルオロ C_{1-5} アルキル基など）が好ましい。

【0026】

フェニルピリジンユニットのフェニル基において、 R^1 の個数 m は、1～3の整数であり、好ましくは1または2である。 R^1 の位置は、フェニル基の3位、4位、および6位のいずれであってもよい。フェニル基が2つの R^1 を有する場合、 R^1 の位置は、3, 4位、3, 6位、または4, 6位であってもよい。発光波長をブルーシフトさせる観点からは、 R^1 としてのハロゲン原子の位置は、4位、および/または6位であることが好ましい。また、 R^1 としてのハロゲン原子以外の電子求引性の置換基の位置は、少なくとも3位であることが好ましい。なお、フェニル基が複数の R^1 を有する場合、 R^1 の種類は同じであってもよく、異なってもよい。

【0027】

フェニルピリジンユニットのピリジン環は、置換基 R^2 を必ずしも有する必要はないが、置換基 R^2 を有していてもよい。 R^2 としては、電子求引性の置換基、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基などが挙げられる。これらの置換基 R^2 を有する場合にも、置換基 R^2 を有さない場合と同様のまたは類似の効果を得ることができる。

【0028】

R^2 のうち、電子求引性の置換基としては、 R^1 について例示したハロゲン原子、 R^1 について例示した過ハロゲン化アルキル基を含むハロゲン化アルキル基（例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基など）、 R^1 について例示したアシル基およびシアノ基、ならびにニトロ基などが例示できる。ハロゲン化アルキル基を構成するハロゲン原子およびアルキル基のそれぞれとしては、 R^1 について例示したものから適宜選択できる。ハロゲン化アルキル基においてハロゲン原子の個数は特に制限されない。電子求引性の置換基は、ハロゲン原子、および/または過ハロゲン化アルキル基などであってもよい。このような電子求引性の置換基をピリジン環に有する場合にも、置換基を有さない場合と同様のまたは類似の効果を得られる。

【0029】

R^2 は、電子供与性の置換基であってもよい。電子供与性の置換基のうち、アルキル基としては、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基などの直鎖状または分岐鎖状アルキル基が例示できる。アルキル基は、 C_{1-4} アルキル基または C_{1-3} アルキル基であってもよい。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基などの C_{1-6} アルコキシ基（好ましくは C_{1-4} アルコキシ基）が挙げられる。ジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジ C_{1-6} アルキルアミノ基（好ましくはジ C_{1-4} アルキルアミノ基）などが例示できる。ピリジン環に電子供与性の置換基（アルコキシ基および/またはジアルキ

10

20

30

40

50

ルアミノ基など)を導入すると、LUMO(最低空軌道)が不安定になることによって励起状態が高エネルギー化し、発光波長をブルーシフトさせ易い。

【0030】

ピリジン環において、 R^2 の個数 n は、0 ~ 4 の整数であり、好ましくは0 ~ 2 の整数であり、さらに好ましくは0または1である。 R^2 の位置は、フェニルピリジンユニットのピリジン環において、3位、4位、5位および6位のいずれであってもよい。 R^2 (例えば、アルキル基、過ハロゲン化アルキル基など)が少なくとも3位に位置する場合、フェニルピリジンユニットにおいて、フェニル基とピリジン環とのねじれが大きくなり、LUMOが不安定する。よって、励起状態が高エネルギー化し、発光波長をブルーシフトさせ易くなる。

10

【0031】

ピリジン環が複数の R^2 を有する場合、 R^2 の位置は、例えば、3, 4位、3, 5位、3, 6位、4, 5位、4, 6位、5, 6位、3, 4, 5位、3, 4, 6位、3, 5, 6位、4, 5, 6位などであってもよい。ピリジン環が複数の R^2 を有する場合、複数の R^2 の種類は同じであってもよく、異なってもよい。

【0032】

フェニルピリジンユニットのフェニル基に結合したベンゾイルユニットは、置換基 R^3 を有していてもよい。 R^3 としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子および過ハロゲン化アルキル基が挙げられる。アルキル基およびアルコキシ基としては、それぞれ、 R^2 について記載したものが例示される。ハロゲン原子には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が含まれ、臭素原子および/またはヨウ素原子であってもよい。過ハロゲン化アルキル基としては、 R^1 について記載したものが例示できる。カルバゾリルフェニルユニットと、コア部分との共役系のつながりをより効果的に切断して、発光波長をブルーシフトし易い観点からは、 R^3 として、アルキル基および/またはアルコキシ基をベンゾイルユニットに導入することが好ましい。

20

【0033】

R^3 の個数 p は、0 ~ 4 の整数であり、好ましくは0 ~ 2 の整数、さらに好ましくは0または1である。 R^3 の位置は、ベンゾイルユニットのベンゼン環において、カルボニル基(-C(=O)-)の置換位置を1位とするとき、2位、3位、4位、5位および6位のいずれであってもよい。

30

【0034】

カルバゾリルフェニルユニットのフェニル基は、カルバゾリル基以外に置換基 R^4 を有してもよい。 R^4 としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子および/または過ハロゲン化アルキル基が挙げられる。これらの基のそれぞれとしては、 R^3 について例示したのから適宜選択できる。 R^4 の個数 r は、0 ~ 4 の整数であり、好ましくは0 ~ 2 の整数であり、さらに好ましくは0または1である。フェニル基における R^4 の位置は特に制限されない。フェニル基が複数の R^4 を有する場合、複数の R^4 の種類は同じであってもよく、異なってもよい。

【0035】

カルバゾールユニットが有する2つのベンゼン環は、それぞれ、置換基 R^5 および R^6 を有していてもよい。カルバゾリルフェニルユニットにおいて、1つのフェニル基が有するカルバゾールユニット(カルバゾリル基)の個数 s は、1 ~ 3 であり、好ましくは1または2である。カルバゾリルフェニルユニットにおいて、置換基 R^4 の個数 r と、カルバゾリル基の個数 s との合計： $r + s$ は、 $r + s \leq 5$ である。

40

【0036】

カルバゾリルフェニルユニットのフェニル基において、カルバゾールユニットの位置は、ベンゾイルユニットへのフェニル基の結合位置(1位)に対して、2位、4位および/または6位であってもよいが、3位および/または5位であることが好ましい。フェニル基の3位および/または5位に、カルバゾールユニットを有する場合、デンドロンと、コア部分とで、共役系がつながることをさらに抑制することができる。よって、錯体に、

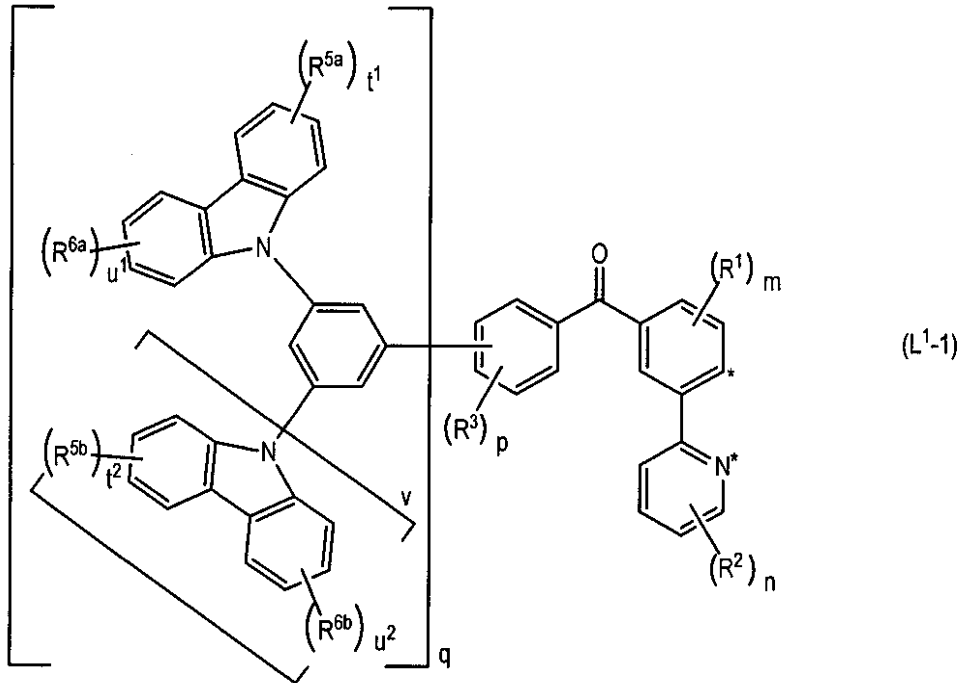
50

デンドロンによりホール輸送機能を付与しながらも、コア部分の発光をさらに効果的に保存することができる。また、デンドロンの三重項準位を高めることができるため、デンドロンからコア部分へのエネルギー移動を効率よく行うことができ、デンドロンに由来する望まない発光を抑制することができる。

【0037】

フェニル基の3位および/または5位にカルバゾールユニットを有するカルバゾリルフェニルユニットを含む第1配位子は、下記式(L¹-1)で表すことができる。

【化4】



10

20

30

40

式中、R^{5a}およびR^{5b}のそれぞれはR⁵と同じであり、R^{6a}およびR^{6b}のそれぞれはR⁶と同じであり、t¹およびt²のそれぞれはtと同じであり、u¹およびu²のそれぞれはuと同じであり、vは0または1であり、*を付した原子、R¹~R³、m、n、pおよびqのそれぞれは前記と同じである。

【0038】

R⁵、R^{5a}、R^{5b}、R⁶、R^{6a}、およびR^{6b}で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基など直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が例示できる。R⁵、R^{5a}、R^{5b}、R⁶、R^{6a}、およびR^{6b}で表されるアルコキシ基としては、アルキル部分が上記のアルキル基に対応するアルキル-オキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基など)が例示できる。アルキル基は、例えば、C₁₋₈アルキル基であり、C₁₋₆アルキル基またはC₁₋₄アルキル基であってもよい。アルコキシ基は、例えば、C₁₋₈アルコキシ基、C₁₋₆アルコキシ基またはC₁₋₄アルコキシ基であってもよい。

30

40

【0039】

カルバゾールユニットの各ベンゼン環における置換基R⁵およびR⁶の個数tおよびuは、それぞれ、0~4の整数であり、1~3の整数であってもよく、1または2(特に1)であってもよい。R^{5a}の個数t¹およびR^{5b}の個数t²のそれぞれは、tと同様の範囲から選択できる。t¹とt²とは同じであってもよく、異なってもよい。R^{6a}の個数u¹およびR^{6b}の個数u²のそれぞれは、uと同様の範囲から選択できる。u¹とu²とは同じであってもよく、異なってもよい。

【0040】

なお、式(L¹-1)において、R^{5a}およびR^{5b}のそれぞれは、式L¹では、R⁵に対応

50

する。R^{5a}とR^{5b}とは、同じであってもよく、異なってもよい。また、式L¹において、カルバゾールユニットが複数のR⁵を有する場合、R⁵の種類は同じであってもよく、異なってもよい。式(L¹ - 1)において、カルバゾールユニットが複数のR^{5a}を有する場合、R^{5a}の種類は同じであってもよく、異なってもよい。式(L¹ - 1)において、カルバゾールユニットが複数のR^{5b}を有する場合、R^{5b}の種類は同じであってもよく、異なってもよい。

【0041】

式(L¹ - 1)において、R^{6a}およびR^{6b}のそれぞれは、式L¹では、R⁶に対応する。R^{6a}とR^{6b}とは、同じであってもよく、異なってもよい。また、式L¹において、カルバゾールユニットが複数のR⁶を有する場合、R⁶の種類は同じであってもよく、異なってもよい。式(L¹ - 1)において、カルバゾールユニットが複数のR^{6a}を有する場合、R^{6a}の種類は同じであってもよく、異なってもよい。式(L¹ - 1)において、カルバゾールユニットが複数のR^{6b}を有する場合、R^{6b}の種類は同じであってもよく、異なってもよい。

10

【0042】

R⁵、R^{5a}およびR^{5b}のそれぞれの置換位置は、カルバゾリル基の1位、2位、3位および4位のいずれであってもよく、中でも、1, 3位または3位が好ましい。R⁶、R^{6a}およびR^{6b}のそれぞれの置換位置は、カルバゾリル基の5位、6位、7位および8位のいずれであってもよく、中でも、6, 8位または6位が好ましい。

20

【0043】

ベンゾイルユニットにおけるカルバゾリルフェニルユニットの置換位置は、ベンゾイルユニットのカルボニル基(1位)に対して、2位、3位、4位、5位および6位のいずれであってもよい。例えば、少なくとも3位および/または5位であってもよく、3, 4位または3, 4, 5位などであってもよい。ベンゾイルユニットの少なくとも3位および/または5位にカルバゾリルフェニルユニットを導入すると、デンドロンとコア部分とで、共役系がさらにつながり難くなるため、コア部分の発光が損なわれるのをさらに抑制できる。

【0044】

ベンゾイルユニットに導入されるカルバゾリルフェニルユニットの個数qは、1~3の整数であり、好ましくは1または2である。ただし、ベンゾイルユニットにおいて、置換基R³の個数pとカルバゾリルフェニルユニットの個数qとの合計：p + qは、p + q + 5である。

30

【0045】

イリジウム錯体において、イリジウム原子は、6配位であることが好ましい。第1配位子は、2座配位子であるため、イリジウム錯体は、1~3個の第1配位子を有することができる。イリジウム錯体が、1個または2個の第1配位子を含む場合、イリジウム原子には、第1配位子以外の補助配位子(第2配位子とも言う)を配位させることができる。

【0046】

(補助配位子(第2配位子))

イリジウム原子がカチオン性を示すため、補助配位子は、アニオン性の配位子である。補助配位子は、単座配位子であってもよいが、二座配位子であることが好ましい。イリジウム錯体は、1つの第1配位子と補助配位子としての2つの二座配位子とを含んでもよく、2つの第1配位子と補助配位子としての1つの二座配位子とを含んでもよい。

40

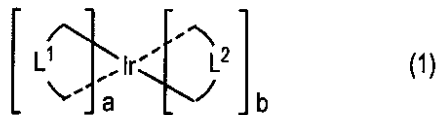
【0047】

デンドロン導入による効果を確保し易い観点からは、イリジウム錯体は、第1配位子を2個または3個含むことが好ましい。つまり、イリジウム錯体が補助配位子を含む場合には、2つの第1配位子と補助配位子としての1つの二座配位子とを含むイリジウム錯体が好ましい。好ましいイリジウム錯体としては、例えば、下記式(1)で表されるものが挙げられる。なお、式(1)では、極限状態におけるイリジウム原子と配位原子との結合のうち、配位結合を点線で示し、共有結合を実線で示す。

50

【 0 0 4 8 】

【 化 5 】



(式中、 L^1 は上記の第1配位子であり、 L^2 はアニオン性の二座配位子である補助配位子(第2配位子)であり、 a は2または3であり、 $a + b = 3$ である。)

【 0 0 4 9 】

補助配位子としては、イリジウムに配位し得る公知の配位子が挙げられる。青色の発光を確保し易い観点からは、発光波長がブルーシフトし易い配位子を補助配位子として用いることが好ましい。

10

【 0 0 5 0 】

補助配位子 L^2 としては、イリジウム原子に配位する配位原子として、 X^1 および X^2 を有し、 X^1 および X^2 のそれぞれが、炭素原子またはヘテロ原子であるものが例示できる。ヘテロ原子としては、酸素原子、イオウ原子および窒素原子などが例示され、酸素原子または窒素原子が好ましい。

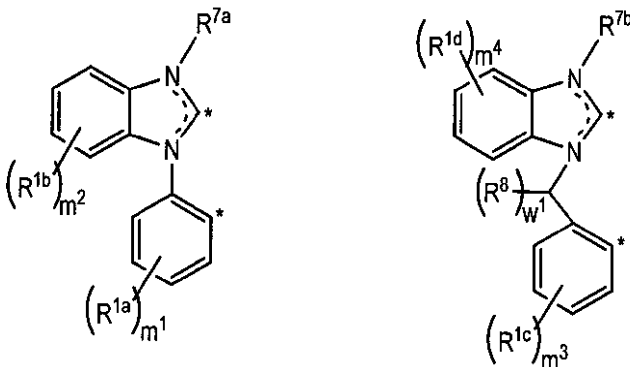
【 0 0 5 1 】

X^1 および X^2 のそれぞれが炭素原子である補助配位子としては、例えば、3位にアリール基(フェニル基など)またはアラルキル基(ベンジル基など)を有するベンゾイミダゾール骨格を有する配位子が挙げられる。アリール基またはアラルキル基に含まれるベンゼン環は、電子求引性の置換基を有することが好ましい。このような配位子としては、例えば、式(2-1)または式(2-2)で表される配位子が挙げられる。

20

【 0 0 5 2 】

【 化 6 】



(2-1)

(2-2)

30

(式中、*を付した原子は、イリジウム原子に配位する配位原子であり、 $R^{1a} \sim R^{1d}$ 、および R^8 のそれぞれは置換基であり、 R^{7a} および R^{7b} のそれぞれは置換基であり、 $m^1 \sim m^4$ のそれぞれは0~4の整数であり、 w^1 は0~2の整数である。)

40

【 0 0 5 3 】

$R^{1a} \sim R^{1d}$ で表される置換基としては、 R^1 について例示したものから適宜選択でき、シアノ基、ハロゲン原子(フッ素原子など)などであってもよい。 R^{7a} 、 R^{7b} 、および R^8 で表される各置換基としては、例えば、メチル基、エチル基などのアルキル基(C_{1-4} アルキル基など)、アリール基(フェニル基など)などが挙げられる。 w^1 は0または1であってもよい。

【 0 0 5 4 】

補助配位子において、 X^1 および X^2 の少なくともいずれか一方がヘテロ原子(特に、酸素原子および/または窒素原子)であってもよく、 X^1 および X^2 のいずれもヘテロ原子で

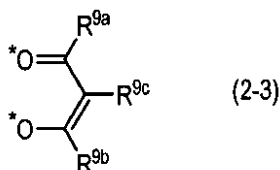
50

あってもよい。

【0055】

X^1 および X^2 がいずれも酸素原子である補助配位子としては、例えば、式(2-3)で表されるジケトン骨格を有する配位子などが挙げられる。

【化7】



10

(式中、*を付した原子は、イリジウム原子に配位する配位原子であり、 R^{9a} および R^{9b} のそれぞれは、アルキル基であり、 R^{9c} は水素原子またはアルキル基である。)

$R^{9a} \sim R^{9c}$ で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基などの C_{1-6} アルキル基、好ましくは C_{1-4} アルキル基が例示できる。

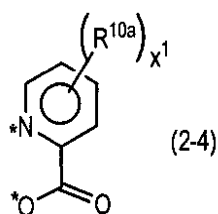
【0056】

X^1 が酸素原子であり、 X^2 が窒素原子である補助配位子としては、例えば、窒素含有環(5員環または6員環など)のカルボン酸骨格を有する配位子が挙げられる。このような骨格としては、ピラゾール-3-カルボン酸骨格またはピコリン酸骨格を有する配位子が挙げられる。このような配位子において、窒素含有環には、置換基を有してもよい。ピコリン酸骨格を有する配位子としては、式(2-4)で表すものなどが好ましい。

20

【0057】

【化8】



(式中、*を付した原子は、イリジウム原子に配位する配位原子であり、 R^{10a} は置換基であり、 x^1 は0~4の整数である。)

30

R^{10a} で表される置換基としては、アルキル基(メチル基、エチル基などの C_{1-4} アルキル基など)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基などの C_{1-4} アルコキシ基など)、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子など)、ハロゲン化アルキル基が例示できる。ハロゲン化アルキル基としては、 R^2 について記載したものから適宜選択できる。

x^1 は、0または1であってもよい。

【0058】

X^1 および X^2 がいずれも窒素原子である補助配位子としては、例えば、1-アミノカルボニルピラゾール骨格を有する配位子、複数の窒素含有環が連結した骨格を有する配位子が挙げられる。後者の配位子における窒素含有環の個数は、2~4個、または2~3個であってもよい。各窒素含有環が有する窒素原子の個数は、特に制限されず、例えば、1~4個、または1~3個であってもよい。複数の窒素含有環のそれぞれにおいて、窒素原子の個数は同じであってもよく、異なってもよい。各窒素含有環の員数は特に制限されず、5員または6員であってもよい。複数の窒素含有環のそれぞれの員数は、同じであってもよく、異なってもよい。また、窒素含有環にはベンゼン環などの炭化水素環(芳香環など)が縮合していてもよい。配位子において、複数の窒素含有環は、直接結合(単結合)で連結していてもよく、ホウ素原子などを介して連結していてもよい。

40

【0059】

各窒素含有環としては、例えば、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾールなどの5員環、ピリジン、ピラジン、トリアジンなどの6員環が挙げられる。窒素含

50

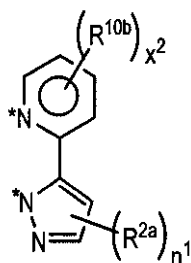
有環と炭化水素環との縮合環の具体例としては、インドール、イソインドール、ベンゾイミダゾールなどが挙げられる。

窒素含有環および/または縮合環における炭化水素環は、置換基を有してもよい。置換基としては、 R^1 または R^2 として例示したのから適宜選択できる。置換基の個数も特に制限されない。補助配位子が複数の置換基を有する場合、複数の置換基の種類は同じであってもよく、異なってもよい。

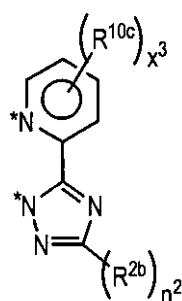
【0060】

X^1 および X^2 がいずれも窒素原子である補助配位子の具体例としては、式(2-5)~(2-7)で表される配位子が挙げられるが、これらに特に限定されない。

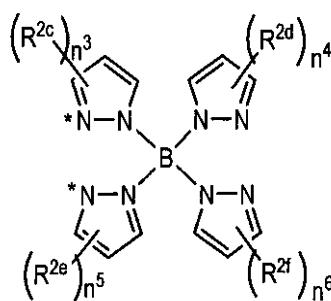
【化9】



(2-5)



(2-6)



(2-7)

(式中、*を付した原子は、イリジウム原子に配位する配位原子であり、 R^{10b} 、 R^{10c} 、 R^{2a} ~ R^{2f} のそれぞれは置換基であり、 x^2 および x^3 のそれぞれは0~4の整数であり、 n^1 は0~2の整数であり、 n^3 ~ n^6 のそれぞれは0~3の整数であり、 n^2 は0または1である。)

【0061】

R^{10b} 、 R^{10c} 、および R^{2a} ~ R^{2f} で表される各置換基は、上記の置換基である。 R^{10b} および R^{10c} で表される置換基としては、 R^1 または R^2 として例示したのから適宜選択できる。 R^{2a} ~ R^{2f} で表される置換基としては、 R^2 として例示したのから適宜選択できる。これらの置換基は、例えば、アルキル基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基などの C_{1-4} アルコキシ基など)、電子求引性の置換基(特に、ハロゲン原子、および過ハロゲン化アルキル基などのハロゲン化アルキル基)などであってもよい。 x^2 および x^3 のそれぞれは、0~2の整数であってもよく、0または1であってもよい。 n^1 は、0または1(特に、1)であってもよい。 n^3 ~ n^6 のそれぞれは、0~2の整数、もしくは0または1(特に、0)であってもよい。 n^2 は、例えば、1である。

【0062】

X^1 が窒素原子であり、 X^2 が炭素原子である補助配位子としては、窒素含有環と炭化水素環(特に、フェニル基などの芳香環)とが連結した骨格を有する配位子が例示できる。窒素含有環としては、上記で例示した窒素含有環(5員環または6員環など)から適宜選択できる。窒素含有環と炭化水素環とは直接結合(単結合)で連結していてもよい。また、窒素含有環と炭化水素環とがさらに架橋されていてもよい。窒素含有環および/または炭化水素環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、 R^1 または R^2 として例示したのから適宜選択できる。置換基の個数も特に制限されない。補助配位子が複数の置換基を有する場合、複数の置換基の種類は同じであってもよく、異なってもよい。

【0063】

X^1 が窒素原子であり、 X^2 が炭素原子である補助配位子の具体例としては、フェニルピリジン骨格、フェニルピラゾール骨格、フェニルイミダゾール骨格、またはフェニルトリアゾール骨格を有する配位子などが挙げられる。これらの配位子としては、例えば、式(2-8)~(2-14)で表されるものなどが挙げられるが、これらに特に限定されない。

。

10

20

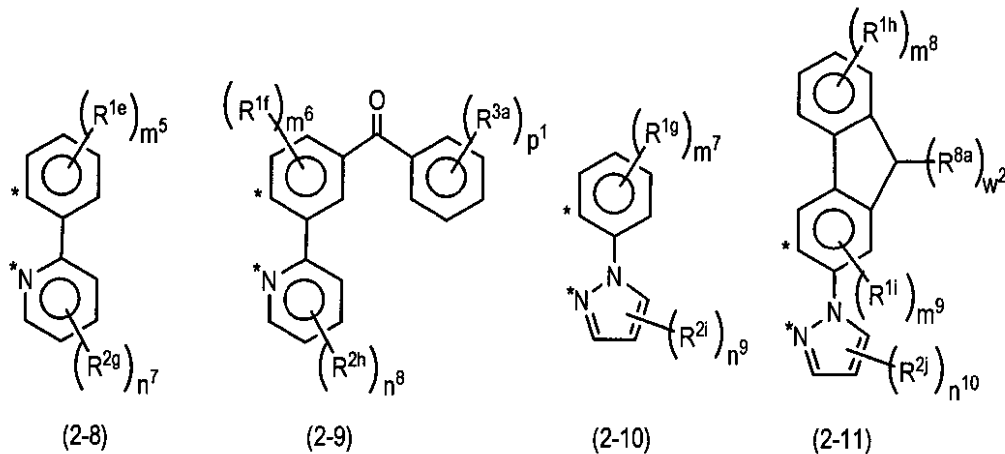
30

40

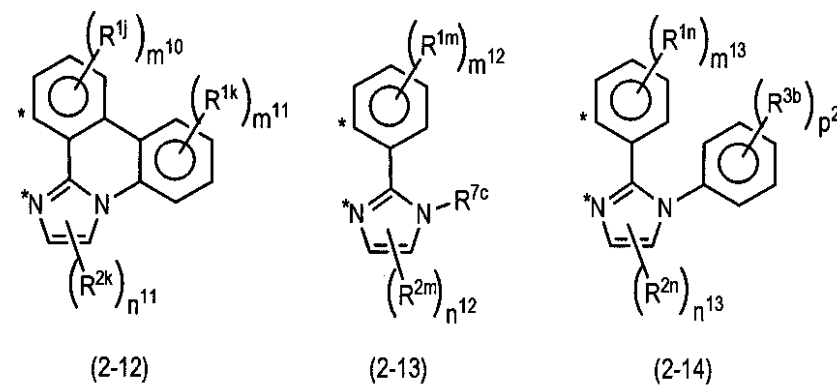
50

【 0 0 6 4 】

【 化 1 0 】



10



20

【 0 0 6 5 】

(式中、 $R^{1e} \sim R^{1k}$ 、 R^{1m} 、 R^{1n} 、 $R^{2g} \sim R^{2k}$ 、 R^{2m} 、 R^{2n} 、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{7c} 、および R^{8a} のそれぞれは置換基であり、 m^5 、 m^7 、 m^8 、 m^{11} 、 m^{12} 、 m^{13} 、 n^7 、および n^8 のそれぞれは、0 ~ 4 の整数であり、 m^6 、 m^{10} 、 n^9 、および n^{10} のそれぞれは、0 ~ 3 の整数であり、 m^9 、 n^{11} 、 n^{12} 、 n^{13} 、および w^2 のそれぞれは、0 ~ 2 の整数であり、 p^1 および p^2 のそれぞれは 0 ~ 5 の整数である。)

30

【 0 0 6 6 】

$R^{1e} \sim R^{1k}$ 、 R^{1m} 、および R^{1n} で表される各置換基としては、 R^1 について例示したもののから適宜選択でき、ハロゲン原子または過ハロゲン化アルキル基などであってもよい。 $R^{2g} \sim R^{2k}$ 、 R^{2m} 、および R^{2n} で表される各置換基としては、 R^2 について例示したもののから適宜選択でき、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子または過ハロゲン化アルキル基などであってもよい。 R^{3a} および R^{3b} で表される各置換基としては、 R^3 について例示したもののから適宜選択できる。 R^{7c} で表される置換基としては、 R^{7a} について例示したアルキル基が挙げられる。 R^{8a} で表される置換基としては、 R^8 について例示したもののから適宜選択できる。

40

【 0 0 6 7 】

m^5 、 m^7 、 m^8 、 $m^{11} \sim m^{13}$ 、 n^7 、および n^8 のそれぞれは、0 ~ 2 の整数であってもよい。 m^6 、 m^{10} 、 n^9 、 n^{10} 、および n^{12} のそれぞれは、0 ~ 2 の整数であってもよい。 m^9 、 n^{11} 、および n^{13} のそれぞれは、0、1 または 2 であってもよい。 w^2 は好ましくは 0 である。 p^1 および p^2 のそれぞれは、0 ~ 3 の整数、または 0 ~ 2 の整数であってもよい。

【 0 0 6 8 】

(イリジウム錯体の製造方法)

(スキーム I ~ III)

イリジウム錯体は、イリジウム(III)を含む溶液中で、イリジウム原子に、第 1 配位

50

子、および必要により補助配位子（第 2 配位子）を配位させることにより製造することができる。より詳しくは、塩化イリジウム（III）を含む溶液中で、2つの配位子が配位したイリジウムと、2つの配位子が配位したイリジウムとが、2つの塩素原子を介して架橋した、 μ -クロロ架橋イリジウム（III）ダイマーを生成させ、このダイマーに、第 1 配位子または第 2 配位子を作用させることにより、イリジウム錯体を得ることができる。

【0069】

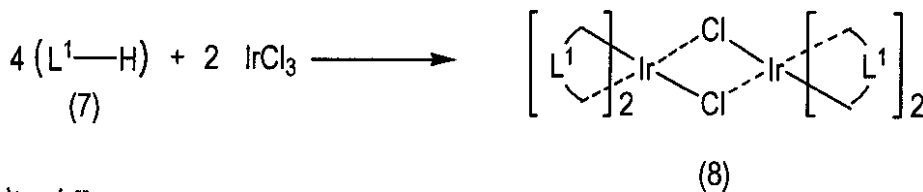
2つの配位子が配位したイリジウムにおいて、2つの配位子のうち、少なくとも1つ（好ましくは2つ）は第 1 配位子であることが好ましい。特に、2個または3個の第 1 配位子を含むイリジウム錯体を得るには、2つの第 1 配位子が配位したイリジウムと、2つの第 1 配位子が配位したイリジウムとが、2つの塩素原子を介して架橋したダイマーを経由することが好ましい。このような反応は、例えば、スキーム I ~ III で表すことができる。なお、下記式では、極限状態におけるイリジウム原子と配位原子との結合のうち、配位結合を点線で示し、共有結合を実線で示す。

10

【0070】

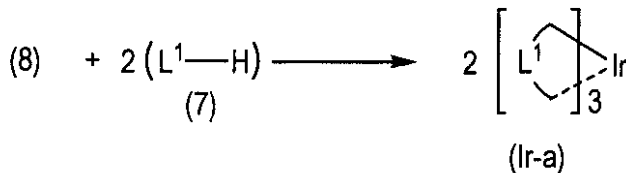
【化 1 1】

スキーム I

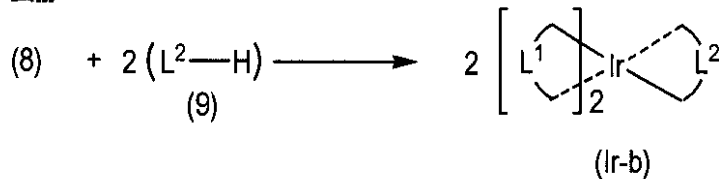


20

スキーム II



スキーム III



30

（式中、 L^1 は第 1 配位子であり、 $(L^1 - H)$ は、第 1 配位子の 2つの配位原子のうち一方に水素原子が結合した化合物（化合物 7）であり、 L^2 は第 2 配位子であり、 $(L^2 - H)$ は、第 2 配位子の 2つの配位原子のうち一方に水素原子が結合した化合物（化合物 9）である。）

【0071】

スキーム I では、4分子の化合物 7 と、2分子の塩化イリジウム（III）との反応により、1分子の μ -クロロ架橋イリジウム（III）ダイマー（化合物 8）と、4分子の塩化水素とが生成する。

40

そして、1分子の化合物 8 と、2分子の化合物 7 とを反応させることにより、3個の第 1 配位子を含むイリジウム錯体（錯体 Ir-a）2分子を得ることができる（スキーム II）。また、1分子の化合物 8 と、2分子の化合物 9 とを反応させることにより、2個の第 1 配位子と 1個の補助配位子とを含むイリジウム錯体（錯体 Ir-b）2分子を得ることができる（III）。

【0072】

（スキーム I）

スキーム I の反応は、化合物 7 と塩化イリジウム（III）が溶解した溶液で行われる。溶液に使用される溶媒としては、化合物 7 および塩化イリジウム（III）（水和物など

50

)を溶解するものが使用できる。このような溶媒としては、有機溶媒、有機溶媒(水溶性の有機溶媒など)と水との混合物などを用いることが好ましい。有機溶媒としては、反応に不活性なものが使用でき、例えば、2-エトキシエタノールなどのアルコキシアアルコール(C_{1-2} アルコキシ C_{2-4} アルコールなど)、エーテル[例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)などのアルキレングリコールアルキルエーテル(エチレングリコールまたはポリエチレングリコール(ジまたはトリエチレングリコールなど)のモノまたはジ C_{1-4} アルキルエーテルなど);テトラヒドロフラン(THF)など]、ポリオール(エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどの脂肪族ポリオールなど)などの極性有機溶媒などが挙げられる。有機溶媒は一種を単独でまたは二種以上を組み合わせてもよい。溶媒全体に占める水の含有量は、例えば、0~30質量%の範囲で調節してもよい。

【0073】

反応温度は、溶媒の種類などに応じて、適宜選択でき、例えば、80~150、好ましくは80~140または80~120である。反応は、必要に応じて、還流下で行ってもよい。反応は、大気圧下で行ってもよく、必要に応じて、加圧下で行ってもよい。また、反応は、窒素、および/またはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

【0074】

スキームIで得られる化合物8は、反応混合物またはその濃縮物に、水、および/またはメタノールなどの C_{1-4} アルコールなどを添加することにより、析出させることができる。析出物を分離した後、必要に応じて精製処理をしてもよいが、特に精製処理を行うことなく、後続の反応(スキームIIまたはIII)に供してもよい。

【0075】

(スキームII)

スキームIIまたはIIIでは、化合物8と、化合物7または化合物9とを反応させる。

これらの反応は、溶媒中で行うことができる。溶媒としては、有機溶媒が使用できる。有機溶媒としては、極性有機溶媒が好ましく、中でも、2-エトキシエタノールなどのアルコキシアアルコール(C_{1-2} アルコキシ C_{2-4} アルコールなど);ポリオール(エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどの脂肪族ポリオールなど);ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのアルキレングリコールアルキルエーテル(エチレングリコールまたはポリエチレングリコール(ジまたはトリエチレングリコールなど)のモノまたはジ C_{1-4} アルキルエーテルなど)などが好ましい。溶媒は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0076】

スキームIIまたはIIIの反応では、化合物8に対して、過剰の化合物7または化合物9を用いることが好ましい。例えば、1モルの化合物8に対して、化合物7を、2~5モル用いることが好ましく、化合物9を、5~30モル用いることが好ましい。

【0077】

スキームIIの反応は、必要に応じて、反応促進剤の存在下で行ってもよい。反応促進剤としては、銀化合物、例えば、銀塩(トリフルオロメタンスルホン酸銀、硝酸銀など)、および/または酸化銀などが例示できる。反応促進剤は、1モルの化合物8に対して、2~5モルの割合で使用することが好ましい。

スキームIIの反応温度は、例えば、100~300、好ましくは130~200である。反応温度に応じて、溶媒を選択してもよい。

【0078】

スキームIIIの反応は、必要に応じて、塩基の存在下で行ってもよい。塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩を用いることができる。塩基は、化合物9と同程度のモル量、例えば、1モルの化合物9に対して、1~1.5モルの割合で用いることが好ましい。

【0079】

10

20

30

40

50

スキームIIIの反応温度は、化合物9の種類に応じて決定でき、例えば、40～150、好ましくは50～150、さらに好ましくは80～150または80～130である。反応温度に応じて、溶媒を選択してもよい。反応は、必要に応じて、還流下で行ってもよい。

スキームIIおよびIIIの反応はそれぞれ、大気圧下で行ってもよく、必要に応じて、加圧下で行ってもよい。また、反応は、窒素および/またはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

【0080】

イリジウム錯体は、スキームIIまたはIIIで得られる反応混合物を、必要に応じて、濃縮し、抽出、洗浄、クロマトグラフィー、および/または再結晶などの公知の分離または精製方法などを利用して、精製することにより得ることができる。

10

【0081】

スキームIIIに使用される化合物9としては、市販のものを用いてもよく、公知の方法により製造したものを用いてもよい。第2配位子部分が、式(2-9)で表される化合物は、後述のスキームVなどに従って、合成してもよい。

【0082】

(スキームIV)

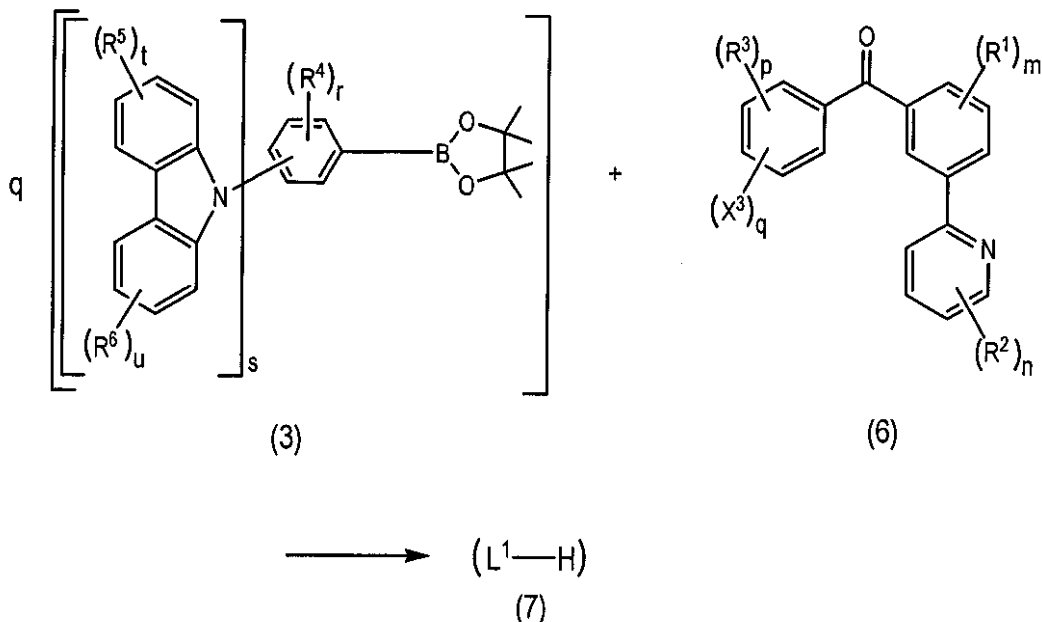
化合物7は、スキームIVに示されるように、式(3)で表される、カルバゾリルフェニルユニット(カルバゾリルフェニル基)を有するジオキサボロラン化合物(化合物3)と、式(6)で表されるベンゾイルフェニルピリジン化合物(化合物6)との反応により得ることができる。この反応により、カルバゾリルフェニルユニットは、化合物6のベンゾイルユニットに導入される。

20

【0083】

【化12】

スキームIV



30

40

(式中、X³はハロゲン原子である。R¹～R⁶、m、n、およびp～uは前記に同じ。)

【0084】

X³のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。これらのハロゲン原子のうち、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が好ましく、特に、臭素原子およびヨウ素原子が好ましい。X³の個数およびベンゾイルユニットにおける位置は、導入するカルバゾリルフェニルユニットの個数および位置に応じて決定できる。

50

【0085】

スキームIVの反応は、触媒の存在下で行うことができる。触媒としては、例えば、パラジウム錯体（トリフェニルホスフィン配位子を有するパラジウム(II)錯体またはパラジウム(0)錯体など）などが使用できる。触媒は、1モルの化合物6に対して、例えば、0.01～0.1モルの割合で使用してもよい。

【0086】

反応は、塩基の存在下で行われる。塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、および/またはアルカリ金属りん酸塩などが好ましい。塩基は、1モルの化合物6に対して、例えば、10～100モル、好ましくは20～50モルの割合で使用できる。

10

【0087】

スキームIVの反応は、溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、例えば、水、または水と水溶性の有機溶媒（極性有機溶媒など）を含む混合物などが使用できる。極性有機溶媒としては、スキームIについて例示したものから適宜選択でき、THFなどが好ましい。

【0088】

スキームIVの反応温度は、例えば、60～120℃、好ましくは80～100℃である。反応は、必要に応じて、還流下で行ってもよい。スキームIVの反応は、大気圧下で行うことができる。また、反応は、窒素および/またはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

20

【0089】

化合物7は、反応混合物を、必要に応じて、濃縮し、抽出、洗浄、クロマトグラフィー、および/または再結晶などの公知の分離または精製方法などを利用して、精製することにより得ることができる。

【0090】

原料となる化合物3は、公知の方法、例えば、特許文献1の合成例1～5に準じて合成することができる。また、特許文献1の合成例1～5を適宜変更してもよい。例えば、2つのカルバゾリルフェニル基を有するジオキサボロラン化合物は、特許文献1の合成例4または5の手順に従って、プロモ-ジカルバゾリルフェニル-ベンゼンの臭素原子を4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル基で置換することにより得ることができる。プロモ-ジカルバゾリルフェニル-ベンゼンは、例えば、カルバゾリルフェニル基に対応する9H-カルバゾールとプロモジフルオロベンゼンを、金属アルコキシドの存在下で反応させることにより得ることができる。

30

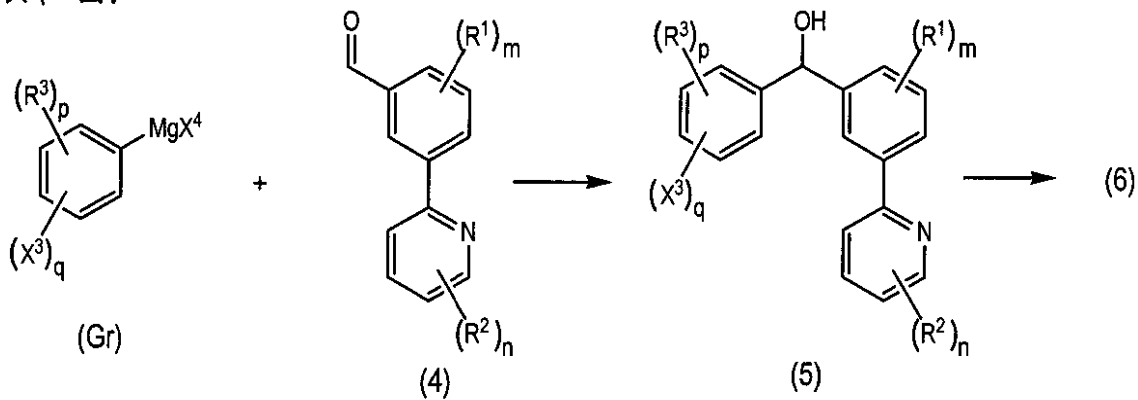
【0091】

(スキームV)

化合物6は、スキームVに従って、式(4)で表されるピリジルベンズアルデヒド化合物(化合物4)と、式(Gr)で表されるグリニャール試薬との反応により、式(5)で表されるアルコール体(化合物5)を生成させ、さらに、化合物5のヒドロキシメチレン基をカルボニル基に酸化することにより得ることができる。

【化 1 3】

スキームV



10

(式中、 X^4 は、ハロゲン原子であり、 X^3 、 $R^1 \sim R^3$ 、 m 、 n 、 p 、および q は前記に同じ。)

【0092】

グリニヤール試薬において、 X^4 で表されるハロゲン原子としては、 X^3 で例示したものにから適宜選択でき、中でも、臭素原子およびヨウ素原子（特にヨウ素原子）が好ましい。グリニヤール試薬は、公知の製法により合成することができる。例えば、ハロゲン原子 X^3 を $q + 1$ 個有するハロゲン化ベンゼンに、マグネシウムと、活性化剤（ヨウ素、1, 2-

20

【0093】

化合物 4 は、公知の方法を利用して得ることができる。例えば、右田・小杉スティルカップリング反応などで、化合物 4 にそれぞれ対応する、ピリジル基を有する有機スズ化合物と、ハロゲン化ベンズアルデヒド化合物とを反応させることにより合成できる。反応は、パラジウム触媒（テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウムなどのパラジウム錯体など）の存在下で行うことができる。

【0094】

グリニヤール試薬と化合物 4 との反応は、溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、エーテル類、例えば、ジエチルエーテルなどの鎖状エーテル、および / または THF などの環状エーテルが挙げられ、中でも、THF が好ましい。この反応は、脱水および脱酸素条件で行うことが好ましい。反応は、大気圧下、常温（例えば、 $15 \sim 30$ ）で行うことができる。グリニヤール試薬の添加は、必要に応じて、冷却下で行ってもよい。

30

【0095】

得られた反応混合物には、酸（硫酸などの無機酸など）を添加し、さらに塩基を添加して中和してもよい。化合物 5 は、中和処理された混合物を、必要に応じて、濃縮し、抽出、洗浄、クロマトグラフィー、および / または再結晶などの公知の分離または精製方法などを利用して、精製することにより得ることができる。

【0096】

化合物 5 から化合物 6 を生成する酸化反応には、酸化剤が使用される。酸化剤としては、アルコールをケトンに変換するのに使用される公知の酸化剤（例えば、二クロム酸ピリジニウムなど）を用いることが好ましい。酸化反応は、必要に応じて、吸着剤（例えば、モレキュラーシーブスなど）の存在下で行ってもよい。

40

【0097】

酸化反応は、溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、極性有機溶媒が使用でき、中でも、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素、アセトンなどのケトン、N, N-ジメチルホルムアミドなどのアミドが好ましい。酸化反応は、大気圧下、常温（例えば、 $15 \sim 30$ ）で行うことができる。

【0098】

50

化合物 6 は、反応混合物を、必要に応じて、濃縮し、抽出、洗浄、クロマトグラフィー、および/または再結晶などの公知の分離または精製方法などを利用して、精製することにより得ることができる。

【0099】

本発明の一実施形態に係るイリジウム錯体は、コア部分がホールおよび電子を受容する機能を有する上、ホール輸送機能が付与されている。そのため、イリジウム錯体は、有機 EL 素子の各層を形成する有機 EL 素子材料としての利用が期待される。特に、コア部分は、りん光発光性を確保し易いため、イリジウム錯体は、有機 EL 素子の発光材料としての利用に適している。本発明には、イリジウム錯体を含む発光層を有する有機 EL 素子も包含される。以下、有機 EL 素子について、より詳細に説明する。

10

【0100】

(有機 EL 素子)

有機 EL 素子は、陽極、陰極、陽極と陰極との間に介在する発光層を含む。発光層は、上記のイリジウム錯体を含む。

(陽極および陰極)

陽極および陰極としては、有機 EL 素子で使用される公知の陽極および陰極がそれぞれ使用できる。

【0101】

陽極および陰極としては、それぞれ、例えば、導電性材料の薄膜が使用される。導電性材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物などの金属化合物、および/または導電性ポリマーなどが挙げられる。陽極を構成する導電性材料としては、酸化インジウムスズ (ITO) などの導電性の金属化合物が好ましく使用される。陰極を構成する導電性材料としては、金属、合金、および/または金属化合物などが好ましく、中でも、銀、アルミニウムなどの金属、または合金 (リチウム - アルミニウム合金、マグネシウム - アルミニウム合金などのアルミニウム合金; 銀 - マグネシウム合金などの銀合金など) などが好ましく使用される。

20

【0102】

導電性材料の薄膜は、ガラス板またはポリマーシートなどの基板の上に形成してもよく、有機 EL 素子を構成する層の表面に形成してもよい。陽極および陰極の一方を基板の上に形成し、他方を、有機 EL 素子を構成する層の表面に形成してもよい。薄膜の形成方法は、導電性材料の種類などに応じて、適宜選択できる。金属、合金、金属化合物などでは、蒸着法 (真空蒸着など)、スパッタリング法、電子ビーム法などの気相法を利用して薄膜が形成される。導電性ポリマーでは、導電性ポリマーを含むコーティング液を基板上または有機 EL 素子を構成する層の表面に塗布することにより薄膜を形成してもよい。また、導電性ポリマーの原料 (モノマーなど) を含む溶液を用いて、基板上または層の表面に、電解重合などにより薄膜 (重合膜) を形成してもよい。なお、有機 EL 素子を構成する層としては、陽極では、発光層、ホール注入層またはホール輸送層などが挙げられ、陰極では、発光層、電子注入層または電子輸送層などが挙げられる。

30

【0103】

陽極 (導電性材料の薄膜) の厚みは、例えば、50 ~ 300 nm、好ましくは 100 ~ 200 nm である。

40

陰極の厚みは、例えば、100 ~ 350 nm、好ましくは 200 ~ 300 nm である。

【0104】

(発光層)

発光層は、イリジウム錯体を含む。イリジウム錯体は、 dendron を含むため、ホスト材料を特に用いることなく、発光層 (非ドープ型の発光層) を形成することができる。発光層において、イリジウム錯体は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0105】

発光層は、さらに電子輸送材料を含んでもよい。イリジウム錯体は、コア部分が電子を

50

受容することができるが、デンドロンによりホール輸送機能が付与されている。そのため、イリジウム錯体と電子輸送材料とを組み合わせることで、ホール輸送機能と電子輸送機能とのバランスを取り易くなる。

【0106】

電子輸送材料としては、電子輸送機能を有する公知の材料、例えば、オキサジアゾール化合物、トリアゾール化合物、ピリジン化合物、ピラジン化合物、トリアジン化合物、ベンズイミダゾール化合物、キノリン化合物、キノキサリン化合物などの窒素含有環を有する化合物；ペリレン化合物；ジフェニルキノン化合物、フルオレノン化合物（トリニトロフルオレノンなどのニトロ基を有するフルオレノン化合物など）；チオピランジオキシド化合物；有機ホスフィンオキシド化合物；金属錯体（トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq₃）など）などが挙げられる。これらの材料は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせてもよい。これらのうち、1,3-ビス（5-（4-（tert-ブチル）フェニル）-1,3,4-オキサジアゾール）-2-イル）ベンゼン（OXD-7）などのオキサジアゾール化合物；ビス（2-ジフェニルホスフィノ）フェニル）エーテルオキシド（DPEPO）などの有機ホスフィンオキシド化合物などが好ましい。

10

【0107】

発光層が電子輸送材料を含む場合、電子輸送材料の量は、イリジウム錯体1モルに対して、例えば、0.05～10モルであり、好ましくは0.1～7モル、さらに好ましくは0.5～5モルである。電子輸送材料の量がこのような範囲である場合、発光層における電子輸送機能と、ホール輸送機能とのバランスを、さらに取り易くなる。

20

【0108】

発光層は、イリジウム錯体を含むインク（溶液または分散液など）を陽極または陰極の表面、もしくは、陽極または陰極と発光層の間に他の層を含む場合には、この層の表面に、インクを塗布し、乾燥することにより形成できる。インクには、さらに電子輸送材料を添加してもよい。インクの塗布には、公知のコート法または印刷法、例えば、スピンコート、ディップコート、パーコート、ロールコート、キャスト、ラングミュア-プロジェット、および/またはインクジェットなどが特に制限なく利用できる。

【0109】

インクは、通常、溶媒を含む。溶媒としては、イリジウム錯体を溶解し得る有機溶媒が好ましく使用でき、例えば、トルエンなどの炭化水素（芳香族炭化水素など）、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、クロロホルムなど）などが挙げられる。溶媒は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせ使用できる。

30

【0110】

（ホール注入層および/またはホール輸送層）

陽極と発光層との間には、ホール注入層および/またはホール輸送層などの層を設けてもよい。

ホール注入層および/またはホール輸送層を設けることで、陽極から供給されるホールを、発光層に効率よく注入および/または輸送することができる。

ホール注入層およびホール輸送層は、それぞれ、ホール注入機能および/またはホール輸送機能を有する材料で形成できる。

40

【0111】

ホール注入機能および/またはホール輸送機能を有する材料としては、例えば、フタロシアニン化合物、トリアリールメタン化合物、トリアリールアミン化合物、オキサゾール化合物、ヒドラゾン化合物、スチルベン化合物、ピラゾリン化合物、ポリシラン化合物、ポリフェニレンビニレン化合物、ポリチオフエン化合物（ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフエン）（PEDOT）など）、ポリ-N-ビニルカルバゾール化合物などが挙げられる。これらの材料は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせ使用できる。

【0112】

ホール注入機能および/またはホール輸送機能を有する材料は、必要に応じて、ドーパントを含んでもよい。ドーパントとしては、例えば、ポリ（スチレン-4-スルホネート

50

) (P S S : poly(4-styrene sulfonate)) などのポリアニオンが挙げられ、低分子系ドーパントを用いてもよい。

【 0 1 1 3 】

ホール注入層およびホール輸送層は、それぞれ、上記の材料と、必要に応じてドーパントを含む溶液または分散液を、陽極または有機 E L 素子を構成する層 (発光層、ホール注入層など) の表面に塗布し、乾燥することにより形成できる。また、ホール注入層およびホール輸送層は、それぞれ、上記の材料 (またはその原料) 、および必要に応じて、ドーパントを用い、蒸着法 (真空蒸着など) などの気相法により形成してもよい。

ホール注入層およびホール輸送層の厚みは、例えば、5 ~ 1 5 0 n m 、好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 n m である。

【 0 1 1 4 】

(電子注入層および / または電子輸送層)

陰極と発光層との間には、電子注入層および / または電子輸送層などの層を設けてもよい。電子注入層および電子輸送層の双方を形成する場合、その順序は特に制限されず、陰極と接するように電子注入層を形成し、電子注入層と発光層との間に電子輸送層を形成してもよい。また、陰極と接するように電子輸送層を形成し、電子輸送層と発光層との間に電子注入層を形成してもよい。

【 0 1 1 5 】

電子注入層は、電子注入材料を含む。電子注入材料としては、公知の材料が使用でき、例えば、アルカリ金属化合物 (例えば、フッ化リチウム、フッ化セシウムなどのアルカリ金属フッ化物 ; 炭酸セシウムなどのアルカリ金属炭酸塩 ; 酸化リチウムなどのアルカリ金属酸化物など) 、アルカリ土類金属の単体 (例えば、カルシウム、バリウムなど) 、アルカリ土類金属化合物 (例えば、フッ化マグネシウム、フッ化バリウムなどのアルカリ土類金属フッ化物など) 、遷移金属化合物 (例えば、酸化モリブデン、酸化タングステンなどの遷移金属酸化物など) などが挙げられる。電子注入材料は一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて使用できる。

電子注入層は、蒸着 (真空蒸着など) 、スパッタリングなどの気相法により形成できる。

電子注入層の厚みは、例えば、0 . 3 ~ 1 0 n m 、好ましくは 0 . 5 ~ 5 n m である。

【 0 1 1 6 】

電子輸送層は、電子輸送材料を含む。電子輸送材料としては、発光層について例示した電子輸送材料から適宜選択できる。電子輸送層は、電子輸送材料を含む溶液または分散液を発光層、電子注入層または陰極の表面に塗布し、乾燥することにより形成できる。溶液または分散液の塗布には、発光層について記載したコーティング法または印刷法などが利用できる。溶液または分散液に含まれる溶媒としては、発光層のインクに含まれる溶媒として例示したものから適宜選択できる。電子輸送層は、電子輸送材料 (またはその原料) を用いて、蒸着 (真空蒸着など) などの気相法により形成してもよい。

電子輸送層の厚みは、例えば、5 ~ 1 0 0 n m 、好ましくは 1 0 ~ 7 0 n m である。

【 0 1 1 7 】

図 1 は、本発明の一実施形態に係る有機 E L 素子を概略的に示す模式図である。

有機 E L 素子 1 は、陽極 2 と、陰極 3 と、これらの間に発光層 4 とを含む。陽極 2 はガラス基板 2 a 上に形成されている。陽極 2 と発光層 4 との間には、ホール注入層 5 が形成されており、発光層 4 と陰極 3 との間には、電子注入層 6 が形成されている。発光層 4 は、上記のイリジウム錯体を含んでおり、必要に応じて、さらに電子輸送材料を含んでもよい。

【 実施例 】

【 0 1 1 8 】

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

なお、合成は、特に断りのない限り、窒素雰囲気下で行った。

10

20

30

40

50

生成物の同定には、核磁気共鳴 (NMR) スペクトル、マス (MS) スペクトル、および元素分析を利用した。NMR スペクトルの測定には、Jeol JNM-ECX400 (400 MHz) または Jeol JNM-ECS400 (400 MHz) を用いた。MS スペクトルは、 α -シアノ-4-ヒドロキシけい皮酸 (CHCA) をマトリックスとし、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析計 (MALDI-TOF-MS, Shimadzu-Kratos AXIMA-CFR PLUS TOF mass) を用いて測定した。元素分析には J-Science MICRO CORDER JM10 analyzer を用いた。

【0119】

実施例 1 (イリジウム錯体 Ir-1 の合成)

下記の手順で、ビス [2 - (5 - ((3, 3'' - ビス (3, 6 - ジ - tert - ブチル - 9H - カルバゾール - 9 - イル) - [1, 1' : 3', 1'' - ターフェニル]) - 5' - イル) カルボニル) - 4, 6 - ジフルオロフェニル) ピリジナト - N, C^{2'}] イリジウム (III) [ペンタン - 1, 3 - ジオナト - O, O] (イリジウム錯体 Ir-1) を合成した。

【0120】

(a) 2, 6 - ジフルオロ - 3 - (ピリジン - 2 - イル) ベンズアルデヒド (化合物 4 a) の合成

乾燥トルエン (150 mL) に、3 - ブロモ - 2, 6 - ジフルオロベンズアルデヒド (7.16 g, 32.4 mmol) およびテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (1.86 g, 1.61 mmol) をそれぞれ混合し、攪拌しながら 120 に昇温した。混合物に、2 - トリブチルスタニルピリジン (10 mL, 31.2 mmol) を加え、130 で 21 時間反応を行った。反応混合物を放冷し、2 回水洗し、次いで飽和 NaCl 水溶液で洗浄し、有機相を回収した。得られた有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 酢酸エチル: ヘキサン = 2 : 3 (体積比)) を用いて精製し、化合物 4 a を白色固体として得た (5.01 g, 22.9 mmol, 収率 73%)。

【0121】

(b) (3, 5 - ジブromoフェニル) (2, 6 - ジフルオロ - 3 - (ピリジン - 2 - イル) フェニル) メタノール (化合物 5 a) の合成

まず、次のようにしてグリニャール試薬を調製した。フラスコに、マグネシウム (0.261 g, 10.9 mmol)、ヨウ素 (5 mg, 0.02 mmol)、および乾燥テトラヒドロフラン (THF) (5 mL) を加えて混合した。混合物に、常温で、1, 3, 5 - トリブromoベンゼン (3.15 g, 10.0 mmol) および乾燥 THF (15 mL) を含む溶液を滴下し、2 時間攪拌して対応するグリニャール試薬を得た。

【0122】

別のフラスコに、(a) で得られた化合物 4 a (0.438 g, 2.00 mmol)、および乾燥 THF (4 mL) を加えて混合した。混合物に、氷冷下で、上記で得られたグリニャール試薬 (4.4 mL) を滴下し、次いで、常温で 4 時間攪拌させて反応を行った。反応混合物に、硫酸 (濃度 1 mol/L、5 mL) を加えて酸性にした後、飽和 Na₂CO₃ 水溶液を加えて中和した。得られた混合物の有機相を回収し、溶媒を留去した。残渣をクロロホルムに溶かし、2 回水洗した後、飽和 NaCl 水溶液で洗浄し、有機相を回収した。得られた有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 酢酸エチル: ヘキサン = 1 : 2 (体積比)) を用いて精製し、溶媒を留去することにより、化合物 5 a (白色固体, 0.509 g, 1.12 mmol, 収率 56%) を得た。

【0123】

化合物 5 a の分析結果は以下の通りである。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) 3.46(d, J=7.6Hz, 1H), 6.23(d, J=7.6Hz, 1H), 6.99-7.05(m, 1H), 7.25-7.30(m, 1H), 7.51(s, 2H), 7.55-7.58(m, 1H), 7.66-7.70(m, 1H), 7.72-7.78(m, 1H), 7

10

20

30

40

50

.88-7.96(m,1H), 8.70(d,J=5.2Hz,1H) ppm.

MALDI-TOF MS m/z 456 ([M+H]⁺).

元素分析：C₁₈H₁₁Br₂F₂NO理論値：C, 47.51; H, 2.44; N, 3.08. 実測値：C, 47.77; H, 2.67; N, 2.96.

【0124】

(c) (3,5-ジブロモフェニル)(2,6-ジフルオロ-3-(ピリジン-2-イル)フェニル)メタノン(化合物6a)の合成

フラスコに、(b)で得られた化合物5a(0.321g, 0.705mmol)、ニクロム酸ピリジニウム(0.465g, 2.16mmol)、モレキュラーシーブス(4A 1/16, 0.819g)、およびジクロロメタン(40mL)を加え、常温で、8時間攪拌して反応を行った。得られた混合物を濾過して濾液を回収した。得られた濾液を、2回水洗し、飽和NaCl水溶液で洗浄して、有機相を回収した。得られた有機相を、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒; クロロホルム)で精製し、溶媒を留去することにより、化合物6a(白色固体, 0.251g, 0.554mmol, 収率78%)を得た。

10

【0125】

化合物6aの分析結果は以下の通りである。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) 7.13-7.20(m,1H), 7.27-7.32(m,1H), 7.70-7.80(m,2H), 7.87-7.96(m,3H), 8.17-8.26(m,1H), 8.70-8.77(m,1H) ppm.

MALDI-TOF MS m/z 454 ([M+H]⁺).

元素分析：C₁₈H₉Br₂F₂NO理論値：C, 47.72; H, 2.00; N, 3.09. 実測値：C, 47.76; H, 2.08; N, 3.03.

20

【0126】

(d) (3,5-ビス(2-(3,6-ジtert-ブチル)カルバゾール-9-イル)フェニル)フェニル(2,6-ジフルオロ-3-(ピリジン-2-イル)フェニル)メタノン(化合物7a)の合成

まず、特許文献1の合成例1、2および4の手順に従って、3,6-ジtert-ブチル-9-(3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル)-9H-カルバゾール(化合物3a)を合成した。

【0127】

次いで、化合物3a(2.95g, 6.12mmol)、(c)で得られた化合物6a(1.26g, 2.78mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.226g)、炭酸カリウム(14.0g)、水(50mL)、およびTHF(50mL)をフラスコに入れ、100℃で、18時間還流させながら、反応を行った。二相に分離した反応混合物から有機相を回収し、溶媒を留去した。得られた残渣をクロロホルムに溶かし、2回水洗し、飽和NaCl水溶液で洗浄して、有機相を回収した。有機相を、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒; 酢酸エチル:ヘキサン=1:2(体積比))で精製し、溶媒を留去することにより、化合物7a(白色固体, 0.370g, 0.369mmol, 収率66%)を得た。

30

40

【0128】

化合物7aの分析結果は以下の通りである。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) 1.44(s,36H), 7.14(t,J=8.4Hz,1H), 7.21-7.26(m,1H), 7.36(d,J=8.8Hz,4H), 7.43(dd,J=8.4Hz および4.6Hz,4H), 7.54-7.62(m,2H), 7.62-7.75(m,6H), 7.82(s,2H), 8.08-8.24(m,8H), 8.69(d,J=4.4Hz,1H) ppm.

MALDI-TOF MS m/z1002 ([M]⁺), 1025 ([M+Na]⁺).

元素分析：C₇₀H₆₅F₂N₃O理論値：C, 83.88; H, 6.54; N, 4.19. 実測値：C, 84.12; H, 6.57; N, 3.87.

【0129】

(e) μ-クロロ架橋イリジウム(III)ダイマー(化合物8a)の合成

50

(d) で得られた化合物 7 a (0.201 g, 0.200 mmol)、塩化イリジウム(III)三水和物 (35 mg, 0.100 mmol)、2-エトキシエタノール (10 mL)、THF (5 mL)、および水 (1 mL) を、フラスコに入れ、135 で12時間攪拌することにより反応を行った。得られた反応混合物を濃縮し、メタノールを加えて、化合物 8 a を析出させて、回収した (化合物 8 a, 黄色粉末, 0.184 g, 0.0413 mmol, 収率 82%)。化合物 8 a は、さらなる精製を行うことなく、次の合成に供した。

【0130】

(f) イリジウム錯体 Ir-1 の合成

化合物 8 a (0.487 g, 0.109 mmol)、アセチルアセトン (0.30 mL, 2.94 mmol)、炭酸ナトリウム (0.309 g, 2.92 mmol)、および 2-エトキシエタノール (70 mL) をフラスコに入れ、80 で2時間攪拌することにより反応を行った。反応混合物を濃縮し、残渣をクロロホルムに溶解させた。得られた溶液を、2回水洗し、飽和 NaCl 水溶液で洗浄して、有機相を回収した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒; 酢酸エチル: ヘキサン = 1:3 (体積比)) で精製して、溶媒を留去した。残渣をジクロロメタン/メタノール二相系で再結晶することにより、イリジウム錯体 Ir-1 (黄色固体, 0.102 g, 0.0445 mmol, 収率 20%) を得た。

【0131】

錯体 Ir-1 の分析結果は以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) 1.42 (s, 72H), 1.67 (s, 6H), 5.20 (s, 1H), 5.81 (d, $J=9.2\text{Hz}$, 2H), 7.20 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 7.33 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 8H), 7.39 (dd, $J=8.8\text{Hz}$ および 2.0Hz , 8H), 7.49-7.56 (m, 4H), 7.56-7.64 (m, 8H), 7.57-7.64 (m, 6H), 7.98 (s, 2H), 8.07-8.13 (m, 12H), 8.25 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H), 8.41 (d, $J=4.4\text{Hz}$, 2H) ppm.

MALDI-TOF MS m/z 2195 ($[\text{M-acac}]^+$), 2294 ($[\text{M}]^+$), 2317 ($[\text{M+Na}]^+$).

元素分析 $\text{C}_{145}\text{H}_{135}\text{F}_4\text{IrN}_6\text{O}_4$ 理論値: C, 75.92; H, 5.93; N, 3.66. 実測値: C, 75.88; H, 6.23; N, 3.45.

【0132】

実施例 2 A (イリジウム錯体 Ir-2 の合成)

以下の手順で、ピス [2 - (5 - (3, 3' - ピス (3, 6 - ジ - tert - ブチル - 9 H - カルバゾール - 9 - イル) - [1, 1': 3', 1'' - ターフェニル]) - 5' - イル) カルボニル) - 4, 6 - ジフルオロフェニル) ピリジナト - N, $\text{C}^{2'}$] イリジウム(III) [ピリジン - 2 - カルボキシレート - N, O] (イリジウム錯体 Ir-2) を合成した。

【0133】

実施例 1 の (a) ~ (e) と同様にして合成した化合物 8 a (0.198 g, 0.0443 mmol)、ピコリン酸 (26 mg, 0.21 mmol)、炭酸ナトリウム (0.168 g)、および 2-エトキシエタノール (30 mL) をフラスコに入れ、80 で3時間攪拌することにより反応を行った。反応混合物を濃縮し、残渣をクロロホルムに溶解させた。得られた溶液を、2回水洗し、飽和 NaCl 水溶液で洗浄した後、有機相を回収した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた残渣を、アルミナカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ジクロロメタン) で精製し、溶媒を留去した。残渣をジクロロメタン/メタノール二相系で再結晶することにより、イリジウム錯体 Ir-2 (黄色固体, 63 mg, 0.027 mmol, 収率 31%) を得た。

【0134】

錯体 Ir-2 の分析結果は以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) 1.42 (s, 36H), 1.43 (s, 36H), 5.75 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 1H), 5.98 (d, $J=9.2\text{Hz}$, 1H), 6.95-7.02 (m, 2H), 7.15-7.20 (m, 1H), 7.30-7.45 (m, 17H), 7.50-7.70 (m, 14H), 7.71-7.84 (m, 6H), 7.99 (t, $J=1.2\text{Hz}$, 1H), 8.05 (t, $J=2.0\text{Hz}$, 1H), 8.07-8.17 (m, 12H), 8.20-8.26 (m, 2H), 8.30 (dd, $J=9.2$ および 1.4Hz , 1H), 8.75 (dd, $J=6.0$ および 0.9Hz , 1H) ppm.

MALDI-TOF MS m/z 2194 ($[M-pic]^+$), 2316 ($[M]^+$), 2339 ($[M+Na]^+$).

元素分析 $C_{146}H_{132}F_4IrN_7O_4 + 0.25CH_2Cl_2$ 理論値: C, 75.13; H, 5.71; N, 4.19. 実測値: C, 75.07; H, 5.32; N, 4.25.

【0135】

実施例 3 A (イリジウム錯体 Ir - 3 の合成)

以下の手順で、トリス [2 - (5 - ((3 , 3'' - ビス (3 , 6 - ジ - tert - ブチル - 9 H - カルバゾール - 9 - イル) - [1 , 1' : 3' , 1'' - ターフェニル] - 5' - イル) カルボニル) - 4 , 6 - ジフルオロフェニル) ピリジナト - N , C^{2'}] イリジウム (III) (イリジウム錯体 Ir - 3) を合成した。

【0136】

実施例 1 の (a) ~ (e) と同様にして合成した化合物 8 a (0 . 2 0 0 g , 0 . 0 4 4 9 mmol)、実施例 1 の (a) ~ (d) と同様にして合成した化合物 7 a (0 . 1 1 5 g , 0 . 1 1 4 mmol)、トリフルオロメタンスルホン酸銀 (I) (3 7 mg)、ジエチレングリコールジメチルエーテル (1 0 mL) をフラスコに入れ、遮光下、170 で 1 2 時間攪拌することにより、反応を行った。減圧下で、反応混合物から溶媒を留去し、残渣をクロロホルムに溶解させた。得られた溶液を、2 回水洗し、飽和 NaCl 水溶液で洗浄して、有機相を回収した。有機相を、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : クロロホルム : ヘキサン = 2 : 1 (体積比)) で精製して、溶媒を留去し、残渣をジクロロメタン / メタノール二相系で再結晶することにより、イリジウム錯体 Ir - 3 (黄色固体 , 3 2 mg , 0 . 0 1 0 mmol , 収率 2 3 %) を得た。

【0137】

錯体 Ir - 3 の分析結果は以下の通りである。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) 1.41 (s, 108H), 6.51 (d, J=9.2Hz, 3H), 6.67 (t, J=6.8Hz, 3H), 7.27-7.45 (m, 30H), 7.46-7.69 (m, 18H), 7.73-7.84 (m, 6H), 8.01 (s, 3H), 8.05-8.18 (m, 18H), 8.21 (d, J=10.4Hz, 3H) ppm.

MALDI-TOF MS m/z 3194 ($[M]^+$)

元素分析 $C_{210}H_{192}F_6IrN_9O_3$ 理論値: C, 78.92; H, 6.05; N, 3.94. 実測値: C, 78.74; H, 6.11; N, 3.85.

【0138】

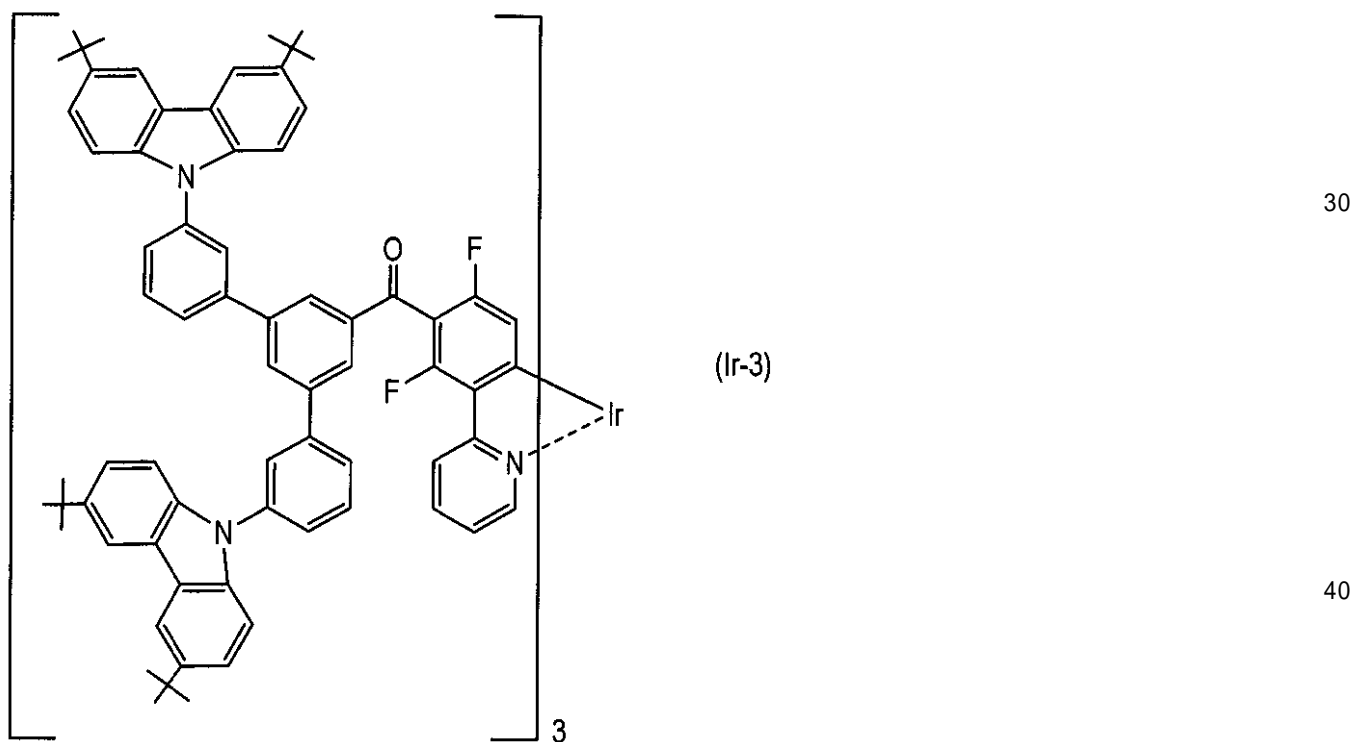
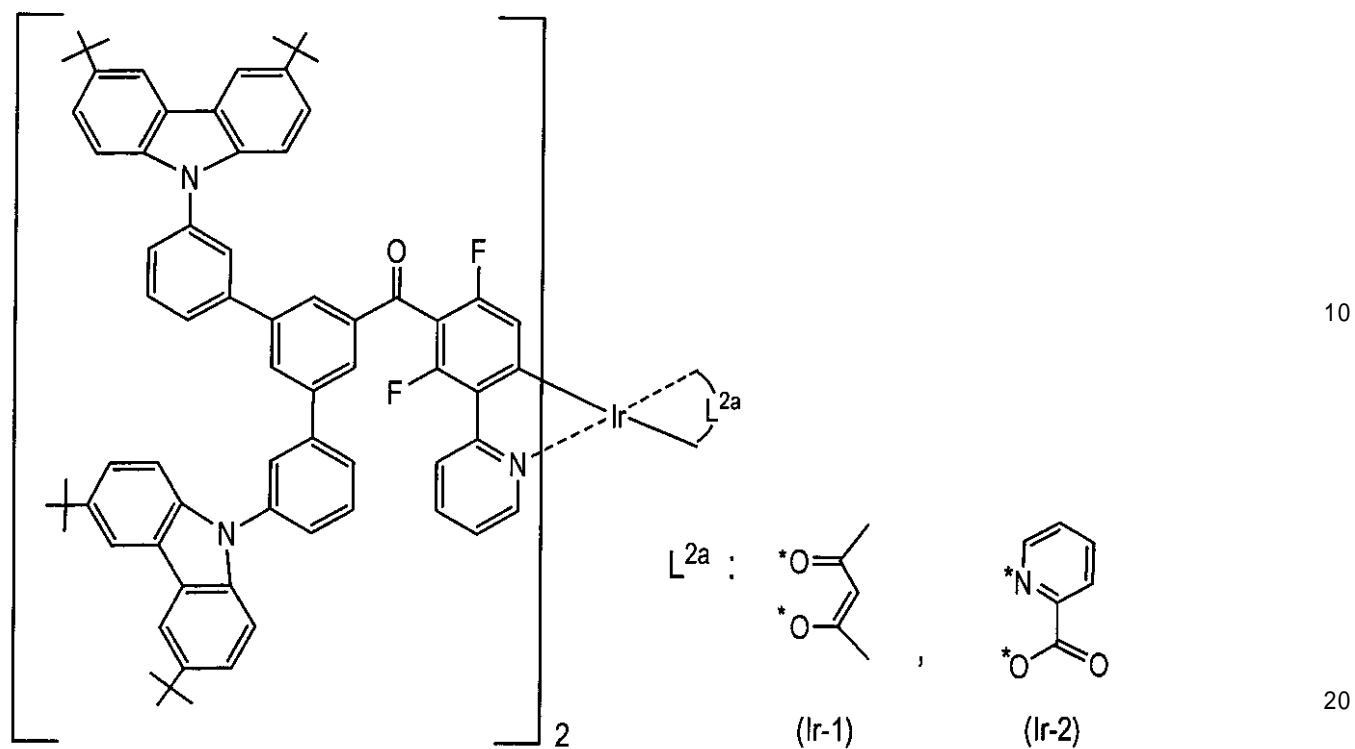
実施例 1、2 A および 3 A で合成したイリジウム錯体 Ir - 1 ~ Ir - 3 の構造を以下に示す。下記の構造式では、極限状態におけるイリジウム原子と配位原子との結合のうち、配位結合を点線で示し、共有結合を実線で示す。このような構造式で表されるイリジウム錯体も本発明に包含される。

10

20

30

【化 1 4】



【 0 1 3 9】

参考例 1

下記の手順で、ビス[2-(5-ベンゾイル-4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N, C^{2'})]イリジウム(III)[ペンタン-1,3-ジオナト-O,O](イリジウム錯体 r-Ir-1)を合成した。

まず、1,3,5-トリプロモベンゼンに代えて、1-プロモベンゼンを用いる以外は

、実施例 1 の (b) と同様にして、グリニヤール試薬を調製した。得られたグリニヤール試薬を用いる以外は、実施例 1 の (b) と同様にして、式 (5 b) で表される (2 , 6 - ジフルオロ - 3 - (ピリジン - 2 - イル) フェニル) メタノール (化合物 5 b) を合成した。

次いで、化合物 5 a に代えて、化合物 5 b を用いる以外は、実施例 1 の (c) と同様にして、式 (6 b) で表される (2 , 6 - ジフルオロ - 3 - (ピリジン - 2 - イル) フェニル) メタノン (化合物 6 b) を合成した。

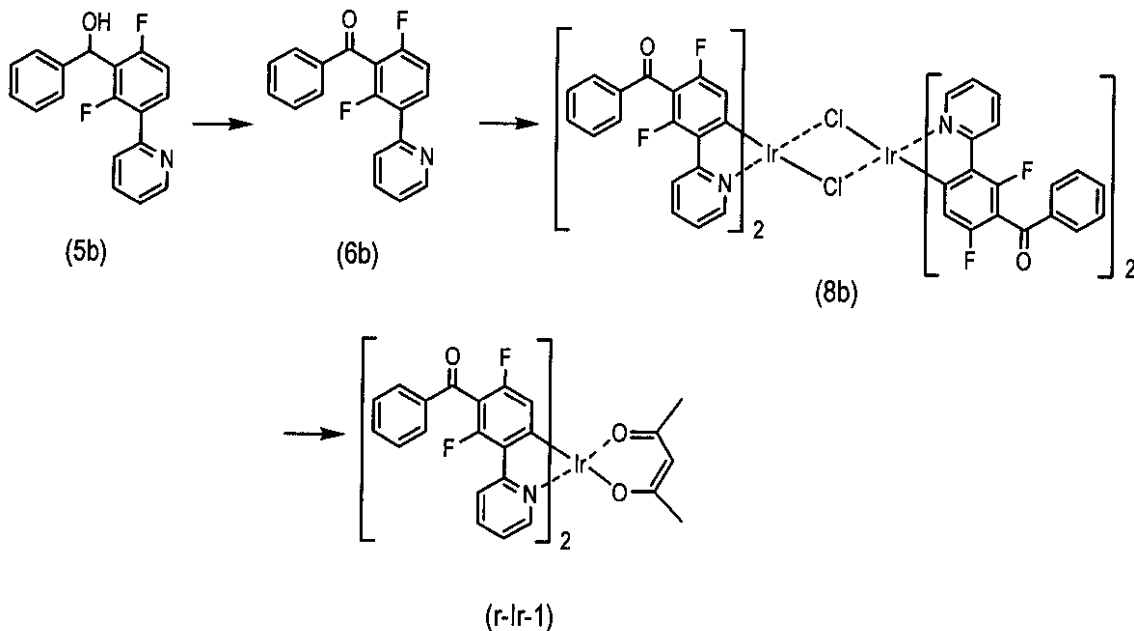
【 0 1 4 0 】

化合物 7 a に代えて、化合物 6 b を用いる以外は、実施例 1 の (e) と同様にして、式 8 b で表される化合物 8 b を合成した。そして、化合物 8 a に代えて、化合物 8 b を用いる以外は、実施例 1 の (f) と同様にして、式 (r - Ir - 1) で表されるイリジウム錯体 r - Ir - 1 を合成した。

なお、各化合物の精製および/または再結晶などの条件は、適宜変更した。各化合物の同定は、¹H - NMR、MS スペクトル、および元素分析により行った。下記式では、極限状態におけるイリジウム原子と配位原子との結合のうち、配位結合を点線で示し、共有結合を実線で示す。

【 0 1 4 1 】

【 化 1 5 】



【 0 1 4 2 】

参考例 2

参考例 1 と同様にして合成した化合物 8 b を、化合物 8 a に代えて用いる以外は、実施例 2 A と同様にして、式 (r - Ir - 2) で表されるビス [2 - (5 - ベンゾイル - 4 , 6 - ジフルオロフェニル) ピリジナト - N , C^{2'}] イリジウム (III) [ピリジン - 2 - カルボキシレート - N , O] (イリジウム錯体 r - Ir - 2) を合成した。

なお、化合物の精製および/または再結晶などの条件は、適宜変更した。化合物の同定は、¹H - NMR、MS スペクトル、および元素分析により行った。

【 0 1 4 3 】

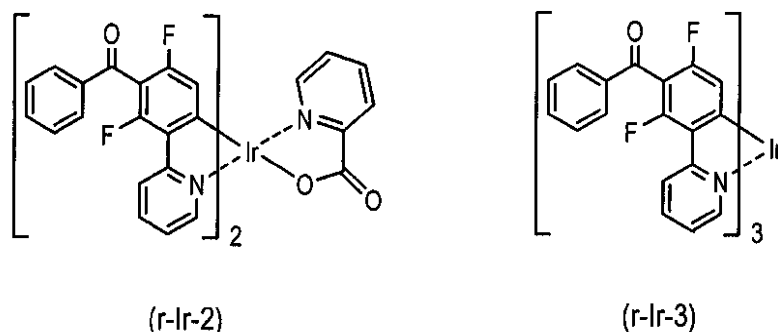
参考例 3

参考例 1 と同様にして合成した化合物 8 b を、化合物 8 a に代えて用い、参考例 1 と同様にして合成した化合物 6 b を、化合物 7 a に代えて用いる以外は、実施例 3 A と同様にして、式 (r - Ir - 3) で表されるトリス [2 - (5 - ベンゾイル - 4 , 6 - ジフルオロフェニル) ピリジナト - N , C^{2'}] イリジウム (III) (イリジウム錯体 r - Ir - 3) を合成した。

なお、化合物の精製および/または再結晶などの条件は、適宜変更した。化合物の同定は、 ^1H -NMR、MSスペクトル、および元素分析により行った。下記式では、極限状態におけるイリジウム原子と配位原子との結合のうち、配位結合を点線で示し、共有結合を実線で示す。

【0144】

【化16】



10

【0145】

実施例2B (イリジウム錯体Ir-4の合成)

下記の手順で、ビス[2-(4,6-ジフルオロ-5-(3,3',5,5'-テトラキス(3,6-ジtert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)(1,1',3',1''-ターフェニル)-5'-イル-カルボニル)フェニル)ピリジナト-N,C^{2'}]イリジウム(III)[ピコリネート-N,O](イリジウム錯体Ir-4)を合成した。

20

【0146】

(a) (2,6-ジフルオロ-3-(ピリジン-2-イル)フェニル)(3,3',5,5'-テトラキス(3,6-ジtert-ブチル-9H-カルバゾール-9-イル)-[1,1':3',1''-ターフェニル]-5'-イル)メタノン(化合物7c)の合成

9,9'-(5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-1,3-フェニレン)ビス(3,6-ジtert-ブチル-9H-カルバゾール)(化合物3c、1.84g、2.43mmol)、実施例1の(a)~(c)と同様にして得られた化合物6a(0.500g、1.10mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.884g、0.126mmol)、炭酸カリウム(4.99g、36mmol)、水(20mL)、およびTHF(20mL)をフラスコに入れ、100℃で、24時間還流させながら、反応を行った。二相に分離した反応混合物から有機相を回収し、水相を酢酸エチル(50mL)で抽出した。回収した有機相と抽出した酢酸エチル相とを混合し、硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;クロロホルム:ヘキサン=2:1(体積比))で精製し、溶媒を留去した。得られた残渣をクロロホルムで溶解し、メタノールを添加することにより析出した化合物7c(白色固体、1.18g、0.758mmol、収率69%)を得た。

30

40

【0147】

化合物7cの分析結果は以下の通りである。

^1H -NMR(400MHz,CDCl₃) 1.43(s,72H), 7.13(t,J=8.2Hz,1H), 7.21(ddd,J=8.1,4.9および1.2Hz,1H), 7.44(dd,J=8.7および1.8Hz,8H), 7.48(d,J=8.7Hz,8H), 7.58(td,J=7.8および1.8Hz,1H), 7.67(d,J=6.9Hz,1H), 7.82(t,J=1.8Hz,2H), 7.86-7.93(m,4H), 8.00-8.13(m,8H), 8.14-8.25(m,4H), 8.66(d,J=4.6Hz,1H) ppm.

MALDI-TOF MS m/z: C₁₁₀H₁₁₁F₂N₅O([M]⁺) 理論値1557, 実測値1557.

元素分析: C₁₁₀H₁₁₁F₂N₅O理論値: C, 84.85; H, 7.19; N, 4.50. 実測値: C, 84.94; H, 7.51; N, 4.30.

50

【 0 1 4 8 】

なお、化合物 3 c は以下の手順で合成した。

3, 6 - ジ tert - ブチル - 9 H - カルバゾール (1 5 . 8 g , 5 6 . 7 m m o l)、ジメチルイミダゾリジノン (4 0 m L)、およびカリウム tert - ブトキシド (6 . 7 1 g , 5 9 . 8 m m o l) をフラスコに入れ、1 2 0 に加熱した。さらに 1 - プロモ - 3 , 5 - ジフルオロベンゼン (5 . 4 7 g , 2 8 . 3 m m o l) を加え、攪拌下、1 4 0 まで加熱してこの温度で 1 時間反応させた。放冷後、得られた混合物に、酢酸エチル (3 0 0 m L) を加えて攪拌し、分離した有機相を回収した。有機相を水 (合計 2 0 0 m L) で 2 回洗浄した後、有機相を回収した。得られた有機相から減圧下で溶媒を留去した。残渣に適量のエタノールを加えて加熱下で攪拌しながら洗浄し、得られる混合物を吸引過することにより、9, 9' - (5 - プロモ - 1 , 3 - フェニレン) ビス (3 , 6 - ジ tert - ブチル - 9 H - カルバゾール) (化合物 2 c、白色固体、1 7 . 5 g、2 0 . 7 m m o l、収率 7 3 %) を得た。

10

【 0 1 4 9 】

化合物 2 c の分析結果は以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) 1.46(s, 36H), 7.44-7.52(m, 8H), 7.76(t, J=1.8Hz, 1H), 7.76(d, J=1.8Hz, 2H), 8.13(d, J=0.9Hz, 4H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101MHz, CDCl_3) 32.1, 34.9, 109.2, 116.5, 123.0, 123.9, 123.9, 124.0, 127.7, 138.7, 140.9, 143.8 ppm.

MALDI-TOF MS m/z : $\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{BrN}_2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 理論値 711, 実測値 711.

20

元素分析 : $\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{BrN}_2$ 理論値 : C, 77.62; H, 7.22; N, 3.94. 実測値 : C, 77.28; H, 7.21; N, 3.88.

【 0 1 5 0 】

得られた化合物 2 c (5 . 0 0 g , 7 . 0 3 m m o l)、ビス (ピナコラト) ジボロン (3 . 9 1 g , 1 5 . 4 m m o l)、酢酸カリウム (2 . 0 1 g , 2 0 . 5 m m o l)、1, 1' - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン - パラジウム (II) ジクロリドジクロロメタン錯体 (0 . 3 0 6 g , 0 . 3 7 5 m m o l)、および乾燥ジメチルスルホキシド (1 2 0 m L) をフラスコに入れ、減圧と窒素吹き込みのセットを 3 回繰り返し、フラスコ内の空気を窒素で置換した。フラスコ内の混合物を、窒素雰囲気下、1 0 0 で攪拌しながら 6 時間加熱した。得られた混合物に、水 2 0 0 m L を添加して白色固体を析出させ、吸引過により回収した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 ; クロロホルム : ヘキサン = 1 : 1 (体積比)) を用いて精製し、溶媒を留去することにより、化合物 3 c (白色固体、4 . 5 7 g、6 . 0 2 m m o l、収率 8 6 %) を得た。

30

【 0 1 5 1 】

化合物 3 c の分析結果は以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) 1.35(s, 12H), 1.46(s, 36H), 4.20(dd, J=8.7および1.8Hz, 4H), 7.43(d, J=8.7Hz, 4H), 7.83(t, J=2.3Hz, 1H), 8.05(d, J=2.3Hz, 2H), 8.13(d, J=1.8Hz, 4H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101MHz, CDCl_3) 25.0, 32.2, 34.9, 84.4, 109.3, 116.4, 123.6, 123.8, 127.5, 131.4, 132.9, 139.2, 139.3, 143.1 ppm.

40

MALDI-TOF MS m/z : $\text{C}_{52}\text{H}_{63}\text{BN}_2\text{O}_2$ ($[\text{M}]^+$) 理論値 759, 実測値 759.

元素分析 : $\text{C}_{52}\text{H}_{63}\text{BN}_2\text{O}_2$ 理論値 : C, 82.30; H, 8.37; N, 3.69. 実測値 : C, 82.34; H, 8.55; N, 3.56.

【 0 1 5 2 】

(b) μ - クロロ架橋イリジウム (III) ダイマー (化合物 8 c) の合成

(a) で得られた化合物 7 c (0 . 2 5 0 g , 0 . 1 6 0 m m o l)、塩化イリジウム (III) 三水和物 (2 8 . 0 m g , 0 . 0 7 9 4 m m o l)、2 - エトキシエタノール (8 m L)、THF (4 m L)、および水 (0 . 4 m L) をフラスコに入れ、1 0 0 で 1 2 時間攪拌することにより反応を行った。得られた反応混合物を濃縮し、メタノールを加

50

えて、化合物 8 b を析出させて、回収した（化合物 8 c , 黄色粉末 , 0 . 2 5 4 g , 0 . 0 3 8 0 m m o l , 収率 9 6 % ）。化合物 8 c は、さらなる精製を行うことなく、次の合成に供した。

【 0 1 5 3 】

(c) イリジウム錯体 I r - 4 の合成

化合物 8 c (0 . 2 5 4 g , 0 . 0 3 8 0 m m o l)、ピコリン酸 (1 0 . 6 m g , 0 . 0 8 6 1 m m o l)、炭酸ナトリウム (0 . 0 9 4 3 g、0 . 8 9 0 m m o l)、および 2 - エトキシエタノール (1 8 m L) をフラスコに入れ、5 0 で 1 時間攪拌することにより反応を行った。反応混合物を濃縮し、残渣をジクロロメタンに溶解させて濾過し、濾液から溶媒を留去した。得られた残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : ジクロロメタン) で精製し、溶媒を留去した。残渣をジクロロメタン / メタノール二相系で再結晶することにより、イリジウム錯体 I r - 4 (黄色固体 , 1 0 6 . 2 m g , 0 . 0 3 1 0 m m o l , 収率 4 1 %) を得た。

10

【 0 1 5 4 】

錯体 I r - 4 の分析結果は以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) 1.43(s, 108H), 6.51(d, J=9.5Hz, 3H), 6.66(t, J=6.8Hz, 3H), 7.27-7.45(m, 30H), 7.48(d, J=7.7Hz, 6H), 7.56(t, J=7.7Hz, 6H), 7.62(d, J=7.7Hz, 6H), 7.77(s, 6H), 8.01(s, 3H), 8.10(d, J=1.36Hz, 18H), 8.21(d, J=10.4Hz, 3H) ppm.

MALDI-TOF MS m/z ($[\text{M}]^+$) $\text{C}_{210}\text{H}_{192}\text{F}_6\text{IrN}_9\text{O}_3$ 理論値 3196, 実測値 3196.

元素分析 $\text{C}_{210}\text{H}_{192}\text{F}_6\text{IrN}_9\text{O}_3$ 理論値: C, 78.92; H, 6.06; N, 3.94. 実測値: C, 78.74; H, 6.11; N, 3.85.

20

【 0 1 5 5 】

実施例 3 B (イリジウム錯体 I r - 5 の合成)

以下の手順で、fac-トリス [2 - (4 , 6 - ジフルオロ - 5 - (3 , 3 ' ' , 5 , 5 ' ' - テトラキス (3 , 6 - ジ t e r t - ブチル - 9 H - カルバゾール - 9 - イル) - [1 , 1 ' : 3 ' , 1 ' ' - ターフェニル] - 5 ' - イル - カルボニル) フェニル) ピリジナト - N , C ^{2'}] イリジウム (III) (イリジウム錯体 I r - 5) を合成した。

【 0 1 5 6 】

実施例 2 B の (a) および (b) と同様にして合成した化合物 8 c (0 . 1 9 9 g , 0 . 0 2 9 8 m m o l)、実施例 2 B の (a) と同様にして合成した化合物 7 c (0 . 1 1 7 g , 0 . 0 7 4 5 m m o l)、トリフルオロメタンスルホン酸銀 (I) (3 1 . 5 m g、0 . 1 2 3 m m o l)、ジエチレングリコールジメチルエーテル (1 0 m L) をフラスコに入れ、遮光下、1 7 0 で 1 2 時間攪拌することにより、反応を行った。減圧下で、反応混合物から溶媒を留去し、残渣をジクロロメタンに溶解させて濾過し、濾液から溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲル薄層クロマトグラフィー (展開溶媒 ; 酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 4 (体積比)) で精製した後、さらにシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 : 酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 5 (体積比)) で精製した。次いで、溶媒を留去し、残渣をクロロホルム / メタノール二相系で再結晶することにより、イリジウム錯体 I r - 5 (黄色固体 , 1 4 m g , 0 . 0 0 2 9 m m o l , 収率 5 %) を得た。

30

【 0 1 5 7 】

錯体 I r - 5 の分析結果は以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) 1.41(s, 216H), 5.59(t, J=6.4Hz, 3H), 6.30(d, J=9.2Hz, 3H), 6.53(t, J=7.8Hz, 3H), 6.97(d, J=4.6Hz, 3H), 7.37-7.50(m, 48H), 7.75(s, 6H), 7.77-7.87(m, 15H), 8.04(d, J=10.1Hz, 9H), 8.10(s, 24H) ppm.

MALDI-TOF MS m/z ($[\text{M}]^+$) $\text{C}_{330}\text{H}_{330}\text{F}_6\text{IrN}_{15}\text{O}_3$ 理論値 4861, 実測値 4861.

元素分析 $\text{C}_{330}\text{H}_{330}\text{F}_6\text{IrN}_{15}\text{O}_3$ 理論値: C, 81.55; H, 6.84; N, 4.32. 実測値: C, 81.33; H, 7.03; N, 4.66.

40

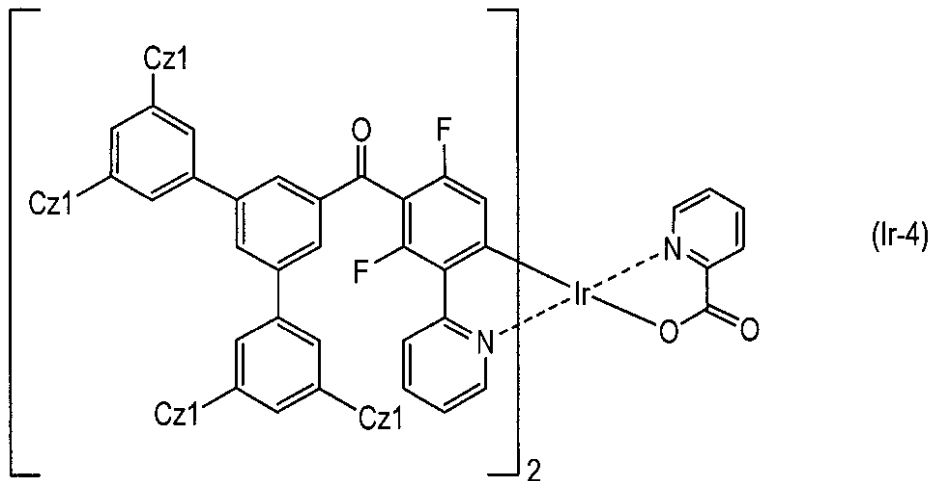
【 0 1 5 8 】

実施例 2 B および 3 B で合成したイリジウム錯体 I r - 4 および I r - 5 の構造を以下に示す。下記の構造式では、極限状態におけるイリジウム原子と配位原子との結合のうち

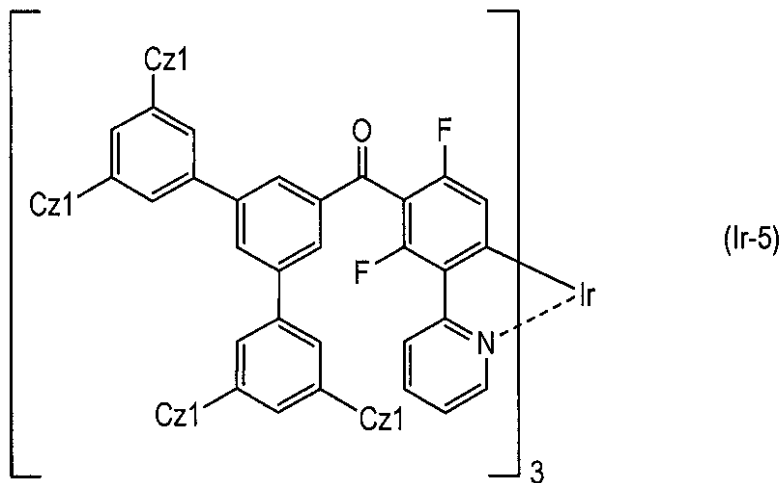
50

、配位結合を点線で示し、共有結合を実線で示す。このような構造式で表されるイリジウム錯体も本発明に包含される。

【化17】

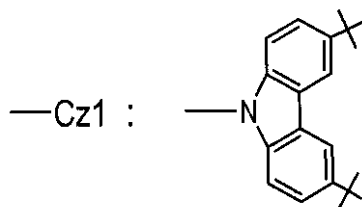


10



20

30



【0159】

試験例 1

40

実施例 1、2 A、3 A、2 B および 3 B で得られたイリジウム錯体を用いて、PL スペクトル、PL 発光寿命、および PL 量子収率を測定した。参考例 1 ~ 3 で得られたイリジウム錯体については、PL スペクトルを測定した。

【0160】

測定には、溶液サンプルおよび/または薄膜サンプル（ニート膜）を用いた。溶液サンプルとしては、 $10 \mu\text{mol/L}$ の濃度で錯体を含むジクロロメタン溶液を用い、測定に先立ってアルゴンパリングを行い、密閉した状態で測定を行った。薄膜サンプルは、錯体を所定濃度で含むクロロホルム溶液を、膜厚が 80 nm となるように、石英基板上にスピコートすることにより作製した。薄膜サンプルを用いた測定は、窒素フロー下で行った。

50

【0161】

PLスペクトルの測定には、分光蛍光光度計（日本分光（株）製、FP-6600）を用いた。

PL発光寿命は、励起光源としてnanoLED（励起波長：390nm）を用い、時間相関単一光子計数法蛍光寿命測定装置（Horiba JobinYvon社、FluoroCube）により測定した。

PL量子収率は、絶対量子収率測定装置（浜松ホトニクス社製、C9920-12）で測定した。

【0162】

錯体Ir-1～Ir-3のPLスペクトルを図2～図4に示し、錯体Ir-4およびIr-5のPLスペクトルを図8～図9に示す。これらの図に示されるように、錯体Ir-1～Ir-5はいずれも、450～500nm付近の波長域でりん光性の発光を示した。また、錯体Ir-1～Ir-5では、溶液サンプルと、薄膜サンプルとで、PLスペクトルの発光波形がそれほど変わらず、発光のピーク波長もほとんど同じであり、長波長側へのシフトも見られなかった。これらの結果から、実施例の錯体では、色素の会合およびこれによる発光などが抑制されていることが分かる。

10

【0163】

表1に、実施例の錯体のPLスペクトルにおける発光ピーク波長 λ_{PL} (nm)、溶液中のPL量子収率 Φ_{PL} 、および溶液中のPL発光寿命 τ_{PL} (μsec)を示す。表1には、溶液サンプルを用いて測定した、参考例の錯体の発光ピーク波長 λ_{PL} (nm)も合わせて示した。

20

【0164】

【表1】

錯体	λ_{PL} (nm)		Φ_{PL}	τ_{PL} (μsec)	錯体	λ_{PL} (nm)
	溶液	薄膜				溶液
Ir-1	479	479	0.54	0.54	r-Ir-1	479
Ir-2	464, 491	470, 493	0.49	1.0	r-Ir-2	464, 492
Ir-4	464, 491	469, 493	0.61	1.55		
Ir-3	460, 488	463, 488	0.69	0.63	r-Ir-3	464, 489
Ir-5	461, 487	464, 487	0.74	1.43		

30

【0165】

表1に示されるように、実施例の錯体Ir-1の発光のピーク波長は、参考例の錯体r-Ir-1と同じであった。また、実施例の錯体Ir-2およびIr-4の発光ピーク波長も、参考例の錯体r-Ir-2とほぼ同じであった。実施例の錯体Ir-3およびIr-5の発光ピーク波長も、参考例の錯体r-Ir-3とほぼ同じであった。実施例および参考例の錯体の発光ピーク波長460～491nmであり、いずれも、青色に特徴的な波長であった。これらの結果から、実施例の錯体では、色素ユニットへのデンドロンの結合によっても、色素本来（つまり、参考例の錯体）の青色のりん光発光が失われることなく、保存されていることが分かる。

40

また、実施例の錯体はいずれも、0.5近くか、または0.5を超える高いPL量子収率を有しており、PL発光寿命は0.5 μsec から1.6 μsec 程度と適切であった。

【0166】

実施例4（有機EL素子の作製）

イリジウム錯体Ir-1を用いて、下記の手順で、図1に示す有機EL素子1を作製し、評価を行った。

(a) ホール注入層5の形成

ITO-ガラス基板（三容真空工業製，ITO、膜厚150nm）にパターンニング処理

50

を施し、洗浄することにより陽極 2 を準備した。

【0167】

次いで、ITO 薄膜を、オゾンにより表面処理した。表面処理後、速やかに、ホール注入材料をスピンコート法により ITO 膜上に成膜し、110 にて 1 時間焼成することにより、厚み 40 nm のホール注入層 5 を形成した。ホール注入材料としては、PEDOT と PSS とを含む導電性ポリマー (Heraeus Clevious 製、PVP CH8000) を用いた。

【0168】

(b) 発光層 4 の形成

脱水クロロホルムに、イリジウム錯体 Ir - 1 を溶解させて発光層用インク a 1 - 1 を調製した。得られた発光層用インク a 1 - 1 を用いて、ホール注入層 5 上に、スピンコート法により成膜し、80 で一時間焼成することにより、厚み 80 nm の発光層 4 を形成した。

【0169】

(c) 電子注入層 6 および陰極 3 の形成

シャドウマスクを用いて、真空蒸着により、電子注入材料としてのフッ化セシウムの薄膜 (電子注入層 6、厚み 1 nm) を形成し、次いで、アルミニウムの薄膜 (陰極 3、厚み 250 nm) を作製した。このとき、発光部の面積が、10 mm² (2 mm × 5 mm) となるように、電子注入層 6 および陰極 3 を作製した。

このようにして、有機 EL 素子 A 1 - 1 を完成させた。

【0170】

実施例 5 ~ 7 (有機 EL 素子の作製)

脱水クロロホルムに、イリジウム錯体 Ir - 1 と、電子輸送材料としての OXD - 7 とを、1 : 0.50 のモル比で溶解させて発光層用インク a 1 - 2 を調製した。

また、Ir - 1 と、OXD - 7 とのモル比を、1 : 3.0 および 1 : 5.0 にそれぞれ変更した発光層用インク a 1 - 3 および a 1 - 4 を調製した。

発光層用インク a 1 - 1 に代えて、インク a 1 - 2 ~ a 1 - 4 をそれぞれ用いる以外は、実施例 4 の (b) と同様にして発光層 4 を形成した。

発光層 4 の形成以外は、実施例 4 と同様にして、有機 EL 素子 A 1 - 2 ~ A 1 - 4 を完成させた。

【0171】

実施例 8 ~ 11 (有機 EL 素子の作製)

発光層 4 の形成において、イリジウム錯体 Ir - 1 に代えて、イリジウム錯体 Ir - 2 を用いる以外は、実施例 4 ~ 7 と同様にして発光層 4 を形成した。

発光層 4 の形成以外は、実施例 4 と同様にして、有機 EL 素子 A 2 - 1 ~ A 2 - 4 を完成させた。

【0172】

実施例 12 および 13 (有機 EL 素子の作製)

発光層 4 の形成において、イリジウム錯体 Ir - 1 に代えて、イリジウム錯体 Ir - 3 を用いる以外は、実施例 4 および 7 と同様にして発光層 4 を形成した。

発光層 4 の形成以外は、実施例 4 と同様にして、有機 EL 素子 A 3 - 1 および A 3 - 2 を完成させた。

【0173】

実施例 14 ~ 16 (有機 EL 素子の作製)

イリジウム錯体 Ir - 1 に代えてイリジウム錯体 Ir - 2 と、OXD - 7 に代えて電子輸送材料としての DPEPO とを、表 3 に示すモル比で用いるように変更した以外は、実施例 5 ~ 7 と同様にして発光層 4 を形成した。

発光層 4 の形成以外は、実施例 4 と同様にして、有機 EL 素子 A 2 - 5 ~ A 2 - 7 を完成させた。

【0174】

10

20

30

40

50

実施例 17 ~ 19 (有機 EL 素子の作製)

イリジウム錯体 Ir - 2 に代えてイリジウム錯体 Ir - 3 を用いた以外は、実施例 14 ~ 16 と同様にして、発光層 4 を形成し、有機 EL 素子 A 3 - 5 ~ A 3 - 7 を完成させた。

【 0 1 7 5 】

実施例 20 ~ 23

イリジウム錯体 Ir - 1 に代えて、イリジウム錯体 Ir - 4 を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、発光層 4 を形成し、有機 EL 素子 A 4 - 1 を完成させた。

イリジウム錯体 Ir - 2 に代えてイリジウム錯体 Ir - 4 を用いた以外は、実施例 14 ~ 16 と同様にして、発光層 4 を形成し、有機 EL 素子 A 4 - 2 ~ A 4 - 4 を完成させた。

10

【 0 1 7 6 】

実施例 24 ~ 27 (有機 EL 素子の作製)

イリジウム錯体 Ir - 1 に代えて、イリジウム錯体 Ir - 5 を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、発光層 4 を形成し、有機 EL 素子 A 5 - 1 を完成させた。

イリジウム錯体 Ir - 2 に代えてイリジウム錯体 Ir - 5 を用いた以外は、実施例 14 ~ 16 と同様にして、発光層 4 を形成し、有機 EL 素子 A 5 - 2 ~ A 5 - 4 を完成させた。

【 0 1 7 7 】

試験例 2 (有機 EL 素子特性の評価)

実施例 4 ~ 27 で得られた有機 EL 素子を、紫外線硬化樹脂を用いて、キャピティガラス中に封止し、有機 EL 特性評価用のサンプルを作製した。

EL スペクトル、最大輝度 L_{max} (cd/m^2)、最大外部量子効率 $\eta_{ext,max}$ (%) および CIE 表色系 (x, y) などの有機 EL 素子特性は、輝度配光特性測定装置 (浜松ホトニクス社製、C - 9920 - 11) を用いて測定した。

20

【 0 1 7 8 】

EL スペクトルは、最大輝度 L_{max} において測定した。図 5 は、実施例 4 ~ 7 で得られた有機 EL 素子 (A 1 - 1) ~ (A 1 - 4) の EL スペクトルである。図 6 は、実施例 8 ~ 11 で得られた有機 EL 素子 (A 2 - 1) ~ (A 2 - 4) の EL スペクトルである。図 7 は、実施例 12 ~ 13 で得られた有機 EL 素子 (A 3 - 1) ~ (A 3 - 2) の EL スペクトルである。図 10 は、実施例 8 および 16 で得られた有機 EL 素子 (A 2 - 1) および (A 2 - 7) の EL スペクトルである。図 11 は、実施例 12 および 19 で得られた有機 EL 素子 (A 3 - 1) および (A 3 - 7) の EL スペクトルである。図 12 は、実施例 20 および 23 で得られた有機 EL 素子 (A 4 - 1) および (A 4 - 4) の EL スペクトルである。図 13 は、実施例 24 および 27 で得られた有機 EL 素子 (A 5 - 1) および (A 5 - 4) の EL スペクトルである。

30

【 0 1 7 9 】

有機 EL 素子の EL スペクトルにおけるピーク波長 λ_{EL} (nm)、最大輝度 L_{max} (cd/m^2)、最大外部量子効率 $\eta_{ext,max}$ (%) および CIE 表色系 (x, y) の結果を、表 2 および表 3 に示す。 L_{max} 、および $\eta_{ext,max}$ については、[] 内に測定時の印加電圧 (V) も合わせて示した。表 2 は、電子輸送材料として OXD - 7 を用いた場合のデータであり、表 3 は、DPEPO を用いた場合のデータである。表 3 には、実施例 8 の有機 EL 素子 A 2 - 1 および実施例 12 の有機 EL 素子 A 3 - 1 の結果も合わせて示した。

40

【 0 1 8 0 】

【表 2】

素子	OXD-7/錯体 モル比	λ_{EL} (nm)	L_{max} (cd/m ²) [印加電圧 (V)]	$\eta_{ext,max}$ (%) [印加電圧 (V)]	CIE (x, y)
A1-1	0	481	680 [13.0]	0.19 [10.5]	(0.26, 0.45)
A1-2	0.50	482	1400 [13.0]	0.41 [10.0]	(0.24, 0.45)
A1-3	3.0	481	4500 [14.0]	2.1 [10.5]	(0.20, 0.43)
A1-4	5.0	480	3400 [17.0]	2.7 [12.5]	(0.20, 0.42)
A2-1	0	475	1700 [17.0]	0.95 [12.0]	(0.21, 0.36)
A2-2	0.50	472	2900 [15.0]	1.4 [11.0]	(0.22, 0.37)
A2-3	3.0	471	4100 [16.5]	3.4 [10.5]	(0.19, 0.34)
A2-4	5.0	472	5200 [16.0]	3.3 [11.0]	(0.20, 0.35)
A3-1	0	466	1600 [17.0]	0.50 [13.5]	(0.17, 0.27)
A3-2	5.0	464	3000 [13.0]	1.61 [10.0]	(0.20, 0.32)

10

20

【 0 1 8 1 】

【表 3】

素子	DPEPO/錯体 モル比	λ_{EL} (nm)	L_{max} (cd/m ²) [印加電圧 (V)]	$\eta_{ext,max}$ (%) [印加電圧 (V)]	CIE (x, y)
A2-1	0	475	1700 [17.0]	0.95 [12.0]	(0.21, 0.36)
A2-5	1.0	470	5500 [16.5]	2.1 [11.5]	(0.17, 0.34)
A2-6	2.0	468	5900 [16.5]	4.1 [11.5]	(0.17, 0.32)
A2-7	5.0	467	3000 [21.0]	4.6 [16.0]	(0.16, 0.29)
A3-1	0	466	1600 [17.0]	0.50 [13.5]	(0.17, 0.27)
A3-5	1.0	464	3200 [16.0]	2.4 [12.5]	(0.17, 0.30)
A3-6	2.0	463	3300 [16.5]	2.7 [11.5]	(0.17, 0.29)
A3-7	5.0	462	4300 [18.5]	3.5 [12.5]	(0.16, 0.27)
A4-1	0	470	1100 [16.5]	0.43 [13.5]	(0.16, 0.31)
A4-2	1.0	470	1200 [19.5]	2.3 [14.5]	(0.17, 0.31)
A4-3	2.0	469	1300 [20.5]	2.7 [14.0]	(0.17, 0.31)
A4-4	5.0	466	1400 [20.0]	3.6 [15.0]	(0.16, 0.29)
A5-1	0	464	1500 [19.5]	0.32 [12.5]	(0.18, 0.31)
A5-2	1.0	464	2500 [17.5]	1.7 [14.0]	(0.18, 0.31)
A5-3	2.0	466	1600 [22.0]	2.8 [14.0]	(0.19, 0.32)
A5-4	5.0	464	2900 [22.0]	3.4 [16.5]	(0.17, 0.29)

10

20

30

40

【0182】

いずれの有機EL素子でも、高い発光強度で青色の発光が確認された。このことから、実施例のイリジウム錯体は、いずれも、非ドーブ型の発光材料として有用であることが分かる。電子輸送材料であるOXD-7またはDPEPOを用いない場合にも、十分な発光が確認されたが、電子輸送材料を用いることにより、輝度がさらに高くなり、外部量子効率も向上した。これは、電子輸送材料の添加により、ホールおよび電子のキャリアバランスが向上したためと考えられる。

【0183】

ELスペクトルからは、カルバゾールに由来する発光は見られない。このことから、デンドロンが高い三重項準位を有し、デンドロンから色素ユニットへのエネルギー移動が効率よく起こっていることが示唆される。

50

【 0 1 8 4 】

本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 8 5 】

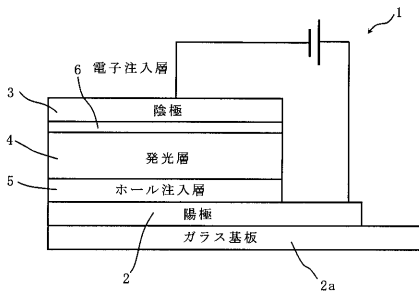
本発明の一実施形態に係るイリジウム錯体は、有機EL素子材料、特に発光材料（非ドープ型の発光材料など）としての利用が期待される。

【 符号の説明 】

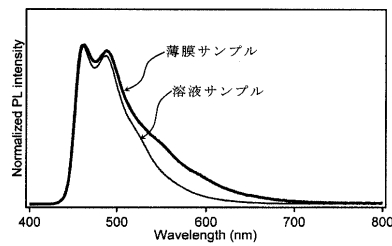
【 0 1 8 6 】

1 有機EL素子、2 陽極、2a ガラス基板、3 陰極、4 発光層、5 ホール注入層、6 電子注入層

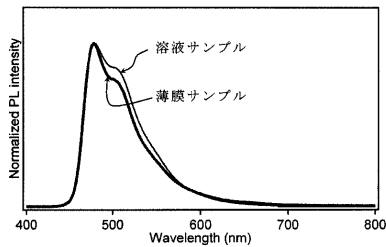
【 図 1 】



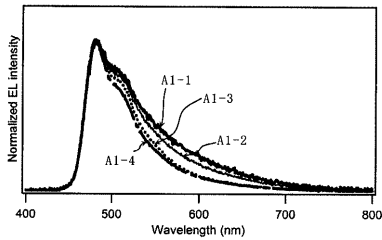
【 図 4 】



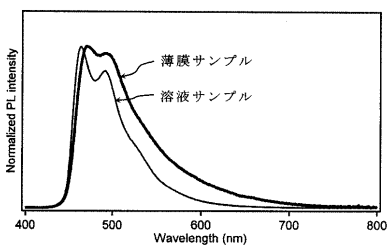
【 図 2 】



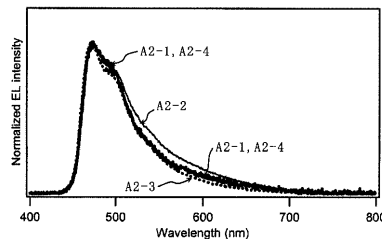
【 図 5 】



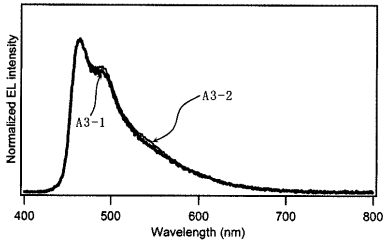
【 図 3 】



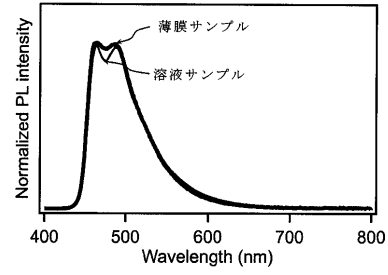
【 図 6 】



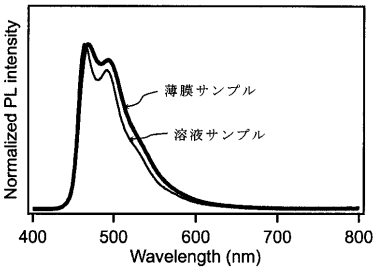
【 図 7 】



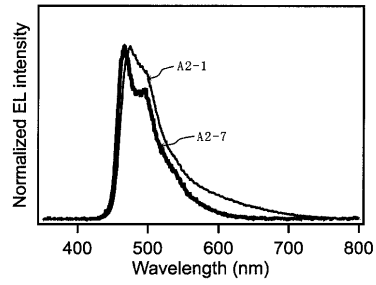
【 図 9 】



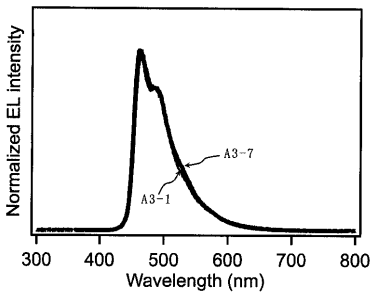
【 図 8 】



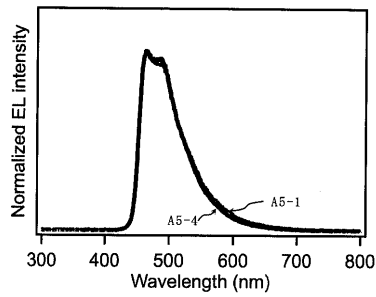
【 図 10 】



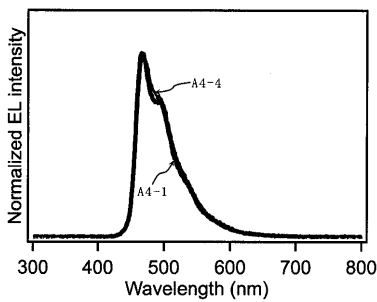
【 図 11 】



【 図 13 】



【 図 12 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/000760
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07F15/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)n 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) C07F15/00, C09K11/06, H01L51/50, C07D401/14 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus (STN), REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Miho MIYAZAKI, Shigeyuki YAGI, Takeshi MAEDA, Hiroyuki NAKAZUMI, "Carbazole Gan'yu Dendron o Yusuru Shinki Cyclometalated Iridium(III) Sakutai no Gosei to Hakko Tokusei", 93rd Annual Meeting of the Chemical Society of Japan in Spring (2013) Koen Yokoshu III, 08 March 2013 (08.03.2013), page 810, 2 C3-33	1-8
A	Shigeyuki YAGI, Miho MIYAZAKI, Takeshi MAEDA, Hiroyuki NAKAZUMI, "Carbazole-kei Hole Yuso Bui o Yusuru Shinki Cyclometalated Iridium(III) Sakutai no Gosei to Denkai Hakko Kyodo", Dai 24 Kai Symposium on Physical Organic Chemistry (Dai 43 Kai Kozo Yuki Kagaku Toronkai, Dai 63 Kai Yuki Hanno Kagaku Toronkai) Yoshishu, 22 August 2013 (22.08.2013), page 422, 2P033	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent 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 06 April 2015 (06.04.15)		Date of mailing of the international search report 14 April 2015 (14.04.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/000760

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Taiyo NAKAMURA, Shigeyuki YAGI, Takeshi MAEDA, Hiroyuki NAKAZUMI, "Phenylpyridine Haiishi Jo ni Denshi Kyuinki o Yusuru Tris-Cyclometalated Iridium(III) Sakutai no Gosei to Hakko Tokusei", 93rd Annual Meeting of the Chemical Society of Japan in Spring (2013) Koen Yokoshu III, 08 March 2013 (08.03.2013), page 809, 2 C3-32	1-8
A	Taiyo NAKAMURA, Shigeyuki YAGI, Takeshi MAEDA, Hiroyuki NAKAZUMI, "Rinkosei Yuki Iridium Sakutai no Hakko ni Oyobosu Cyclometalated Haiishi Jo no Chikanki Koka", 2012 Nendo Japan Society of Colour Material Conference Koen Yoshishu, 10 September 2012 (10.09.2012), pages 114 to 115, 21 B 09	1-8
A	Kum Hee Lee et al., Synthesis of Ir(III) Complexes Containing Meta-Carbonylated Phenylpyridine Ligand for Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2012, 563(1), 185-194	1-8
A	WO 2014/035210 A2 (Samsung Display Co., Ltd.), 06 March 2014 (06.03.2014), entire text & JP 2014-49649 A	1-8
P,X	Naoki OKAMURA, Shigeyuki YAGI, Takeshi MAEDA, Hiroyuki NAKAZUMI, "Hole Yusosei Dendron o Yusuru Shinki Aoiro Rinkosei Iridium(III) Sakutai no Gosei to Hakko Tokusei", 94th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan in Spring (2014) Koen Yokoshu III, 12 March 2014 (12.03.2014), page 831, 2 E6-28	1-8

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 0 0 7 6 0	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07F15/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)n			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07F15/00, C09K11/06, H01L51/50, C07D401/14			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus (STN), REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	宮崎美保・八木繁幸・前田壮志・中澄博行, カルバゾール含有ゼン ドロンを有する新規シクロメタル化イリジウム (III) 錯体の合 成と発光特性, 日本化学会第93春季年会 (2013) 講演予稿 集 III, 2013.03.08, 810頁, 2 C3-33	1-8	
C欄の続きにも文献が列挙されている。		パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 06.04.2015		国際調査報告の発送日 14.04.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 水島 英一郎	4H 3968
		電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2015/000760
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	八木繁幸・宮崎美保・前田壮志・中澄博行, カルバゾール系ホール 輸送部位を有する新規シクロメタル化イリジウム (I I I) 錯体の 合成と電界発光挙動, 第24回基礎有機化学討論会 (第43回構造 有機化学討論会・第63回有機反応化学討論会)要旨集, 2013.08.22, 422頁, 2P033	1-8
A	中村太陽・八木繁幸・前田壮志・中澄博行, フェニルピリジン配位 子上に電子求引基を有するトリスシクロメタル化イリジウム (I I I) 錯体の合成と発光特性, 日本化学会第93春季年会 (2013) 講演予稿集 I I I, 2013.03.08, 809頁, 2 C3-32	1-8
A	中村太陽・八木繁幸・前田壮志・中澄博行, りん光性有機イリジウ ム錯体の発光に及ぼすシクロメタル化配位子上の置換基効果, 20 12年度 色材研究発表会 講演要旨集, 2012.09.10, 114-1 15頁, 21 B 09	1-8
A	Kum Hee Lee et al., Synthesis of Ir(III) Complexes Containing Meta-Carbonylated Phenylpyridine Ligand for Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2012, 563(1), 185-194	1-8
A	WO 2014/035210 A2 (Samsung Display Co., Ltd.) 2014.03.06, 全 文 & JP 2014-49649 A	1-8
P, X	岡村奈生己・八木繁幸・前田壮志・中澄博行, ホール輸送性デンド ロンを有する新規青色りん光性イリジウム (I I I) 錯体の合成と 発光特性, 日本化学会第94春季年会 (2014) 講演予稿集 I I I, 2014.03.12, 831頁, 2 E6-28	1-8

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。