

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7298187号
(P7298187)

(45)発行日 令和5年6月27日(2023.6.27)

(24)登録日 令和5年6月19日(2023.6.19)

(51)国際特許分類

C 0 7 F 15/00 (2006.01)
C 0 9 K 11/06 (2006.01)
H 1 0 K 50/10 (2023.01)

F I

C 0 7 F 15/00
C 0 9 K 11/06
C 0 9 K 11/06
H 0 5 B 33/14

E C S P
6 6 0
6 9 0
B

請求項の数 6 (全72頁)

(21)出願番号 特願2019-35794(P2019-35794)
(22)出願日 平成31年2月28日(2019.2.28)
(65)公開番号 特開2020-138934(P2020-138934
A)
(43)公開日 令和2年9月3日(2020.9.3)
審査請求日 令和3年12月20日(2021.12.20)

(73)特許権者 000002093
住友化学株式会社
東京都中央区日本橋二丁目7番1号
(74)代理人 100113000
弁理士 中山 亨
(74)代理人 100151909
弁理士 坂元 徹
(72)発明者 吉岡 菜由
茨城県つくば市北原6番 住友化学株式
会社内
(72)発明者 浅田 浩平
茨城県つくば市北原6番 住友化学株式
会社内
審査官 中村 政彦

最終頁に続く

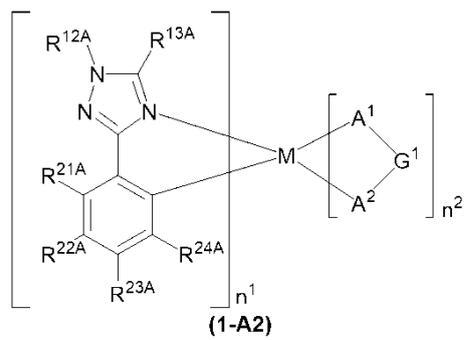
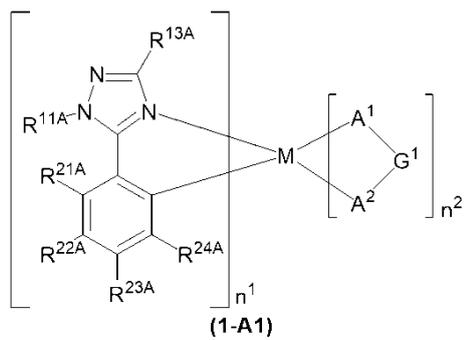
(54)【発明の名称】 金属錯体及び前記金属錯体を含む組成物

(57)【特許請求の範囲】

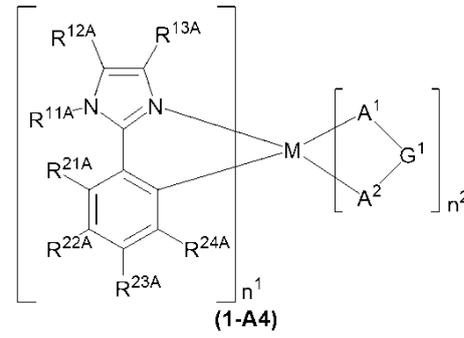
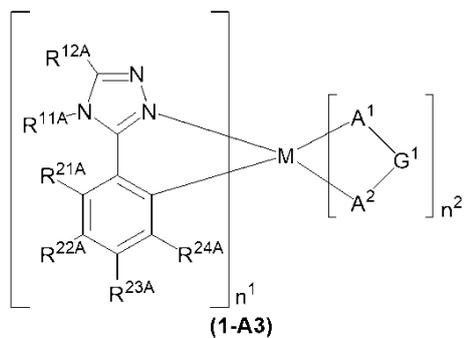
【請求項1】

式(1-A1)、式(1-A2)、式(1-A3)、式(1-A4)、式(1-A5)、
式(1-A6)、式(1-A7)、式(1-A8)、式(1-A9)、又は式(1-A
10)で表される金属錯体。

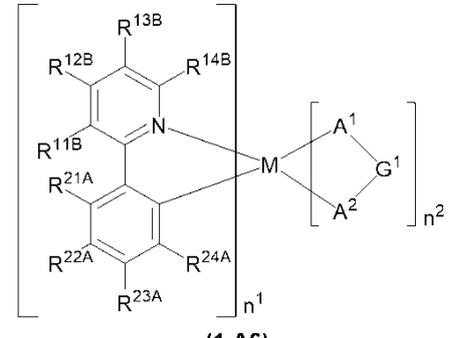
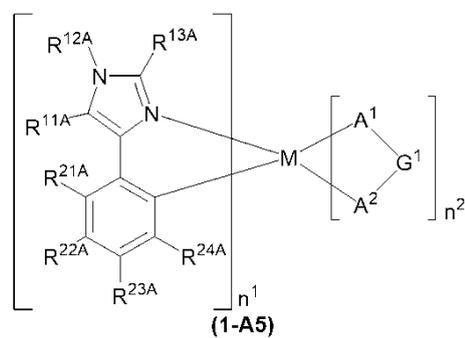
【化 1】



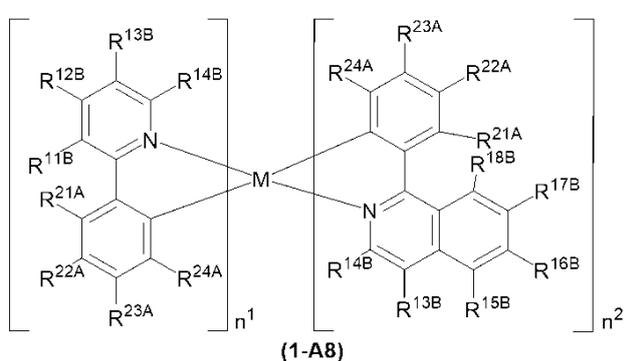
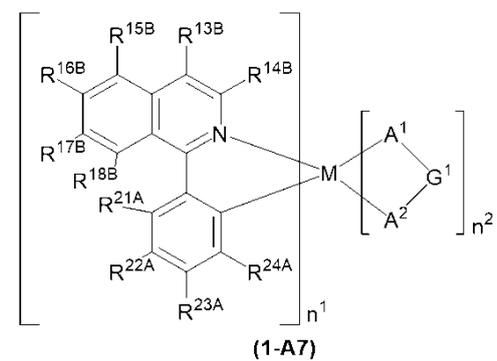
10



20

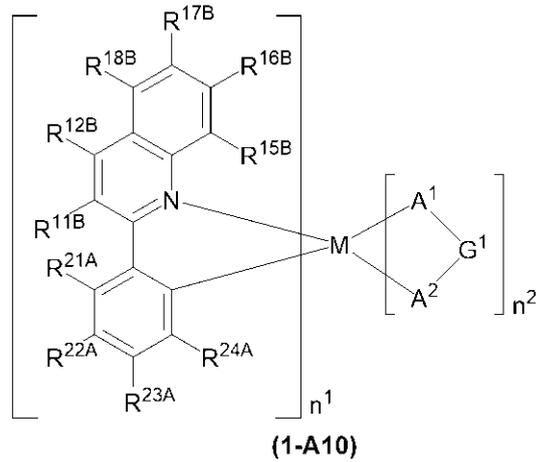
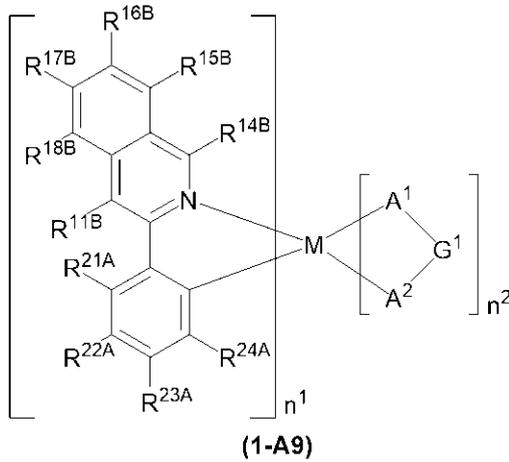


30



40

【化 2】



[式中、

Mは、ルテニウム原子、ロジウム原子、パラジウム原子、イリジウム原子又は白金原子を表す。

n^1 は1以上の整数を表し、 n^2 は0以上の整数を表す。但し、Mがルテニウム原子、ロジウム原子又はイリジウム原子の場合、 $n^1 + n^2$ は3であり、Mがパラジウム原子又は白金原子の場合、 $n^1 + n^2$ は2である。

$A^1 - G^1 - A^2$ は、アニオン性の2座配位子を表す。 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に、炭素原子、酸素原子又は窒素原子を表し、これらの原子は環を構成する原子であってもよい。 G^1 は、単結合、又は、 A^1 及び A^2 とともに2座配位子を構成する原子団を表す。 $A^1 - G^1 - A^2$ が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

R^{11A} 、 R^{12A} 、 R^{13A} 、 R^{11B} 、 R^{12B} 、 R^{13B} 、 R^{14B} 、 R^{15B} 、 R^{16B} 、 R^{17B} 及び R^{18B} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、1価の複素環基、置換アミノ基、ハロゲン原子又は式(2)で表される基を表し、これらの基は置換基としてアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又はアリーロキシ基を有していてもよい。 R^{11A} 、 R^{12A} 、 R^{13A} 、 R^{11B} 、 R^{12B} 、 R^{13B} 、 R^{14B} 、 R^{15B} 、 R^{16B} 、 R^{17B} 及び R^{18B} が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。 R^{11A} と R^{12A} 、 R^{12A} と R^{13A} 、 R^{11B} と R^{12B} 、 R^{12B} と R^{13B} 、 R^{13B} と R^{14B} 、 R^{13B} と R^{15B} 、 R^{15B} と R^{16B} 、 R^{16B} と R^{17B} 、 R^{17B} と R^{18B} 、 R^{11B} と R^{18B} 、 R^{14B} と R^{15B} 、及び、 R^{12B} と R^{18B} は、それぞれ結合して、それぞれが結合する原子とともに環を形成していてもよい。

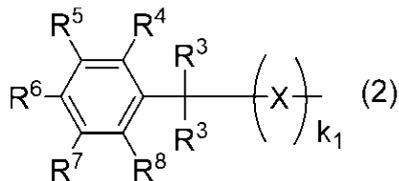
R^{21A} 、 R^{22A} 、 R^{23A} 及び R^{24A} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、1価の複素環基、置換アミノ基、ハロゲン原子又は式(2)で表される基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^{21A} 、 R^{22A} 、 R^{23A} 及び R^{24A} が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。 R^{21A} と R^{22A} 、 R^{22A} と R^{23A} 、及び、 R^{23A} と R^{24A} は、それぞれ結合して、それぞれが結合する原子とともに環を形成していてもよい。

添え字 n^1 でその数を規定されている配位子は、式(2)で表される基を有する。但し、式(1-A1)、式(1-A2)、式(1-A3)、式(1-A4)、式(1-A5)、式(1-A6)、式(1-A7)、式(1-A8)、式(1-A9)、又は式(1-A10)で表される金属錯体が式(2)で表される基を1種のみ有する場合、要件(iii)を満たす。

(iii) R^3 の1つが置換基としてアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又はアリーロキシ基を有していてもよいフェニル基であり、 R^4 が水素原子であり、該 R^3 と該 R^4 とが結合してフルオレン環を形成していることを

満たさないこと、及び、 R^3 の少なくとも1つが置換基としてアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又はアリーロキシ基を有しているもよいアルキル基であること。]

【化3】



10

[式中、

R^3 は、アルキル基又はアリール基を表し、これらの基は置換基としてアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又はアリーロキシ基を有しているもよい。複数存在する R^3 は同一であっても異なってもよい。

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、これらの基は置換基としてアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又はアリーロキシ基を有しているもよい。 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、及び、 R^7 と R^8 は、それぞれ結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成しているもよい。

20

Xは $-C(R^9)_2-$ 又はアリーレン基を表し、これらの基は置換基としてアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又はアリーロキシ基を有しているもよい。 R^9 は、アルキル基又はアリール基を表し、これらの基は置換基としてアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又はアリーロキシ基を有しているもよい。複数存在する R^9 は同一であっても異なってもよい。Xが複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

k_1 は、0～3の整数を表す。]

【請求項2】

前記式(2)中、Xが、置換基としてアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基若しくはアリーロキシ基を有しているもよいアリーレン基である、請求項1に記載の金属錯体。

30

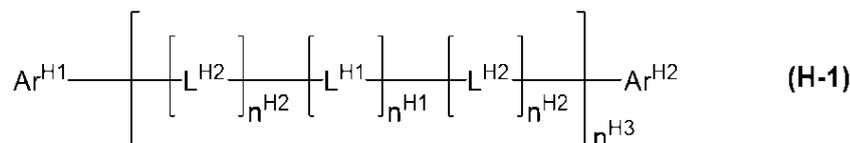
【請求項3】

前記式(2)中、2つの R^3 が置換基としてアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又はアリーロキシ基を有しているもよいアルキル基である、請求項1又は2に記載の金属錯体。

【請求項4】

式(H-1)で表される化合物及び式(Y)で表される構成単位を含む高分子化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種と、請求項1～3のいずれか一項に記載の金属錯体とを含有する組成物。

【化4】



40

[式中、

Ar^{H1} 及び Ar^{H2} は、それぞれ独立に、アリール基又は1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有しているもよい。

n^{H1} 及び n^{H2} は、それぞれ独立に、0又は1を表す。 n^{H1} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。複数存在する n^{H2} は、同一でも異なってもよい。

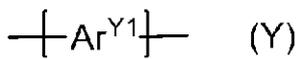
50

n^{H3} は、0以上の整数を表す。

L^{H1} は、アリーレン基、2価の複素環基、又は、 $- [C(R^{H11})_2]_{n^{H11}} -$ で表される基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 L^{H1} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。 n^{H11} は、1以上10以下の整数を表す。 R^{H11} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリアル基又は1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{H11} は、同一でも異なってもよく、互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。

L^{H2} は、 $- N(-L^{H21} - R^{H21}) -$ で表される基を表す。 L^{H2} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。 L^{H21} は、単結合、アリーレン基又は2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^{H21} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又は1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

【化5】



[式中、 Ar^{Y1} は、アリーレン基、2価の複素環基、又は、アリーレン基と2価の複素環基とが直接結合した2価の基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

【請求項5】

正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料、発光材料、酸化防止剤及び溶媒からなる群より選ばれる少なくとも1種の材料と、請求項1～3のいずれか一項に記載の金属錯体と、を含有する組成物。

【請求項6】

請求項1～3のいずれか一項に記載の金属錯体、又は、請求項4に記載の組成物を含有する発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属錯体、該金属錯体を含有する組成物等に関する。

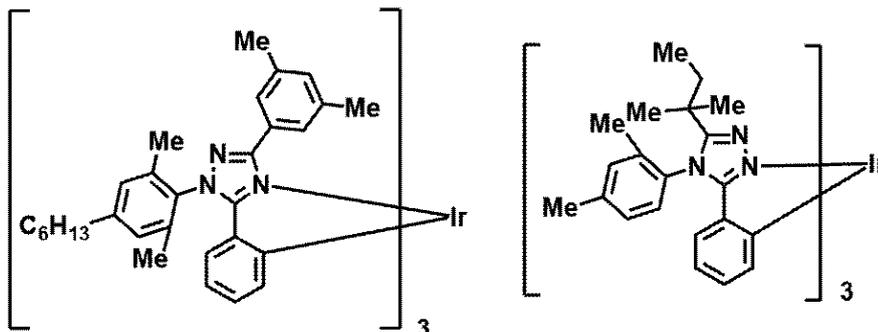
【背景技術】

【0002】

発光素子の発光層に用いる発光材料として、例えば、三重項励起状態からの発光を示す金属錯体が検討されている。金属錯体としては、例えば、下記式で表されるイリジウム錯体が知られている(特許文献1、2)。

【0003】

【化1】



【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開第2017/170916号

国際公開第2016/006523号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、上記金属錯体を用いて製造される発光素子は、その外部量子効率が必ずしも十分ではない。

【0006】

そこで、本発明は、外部量子効率に優れる発光素子の製造に有用な金属錯体を提供することを目的とする。本発明はまた、該金属錯体を含有する組成物と、該金属錯体又は該組成物を含有する発光素子とを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

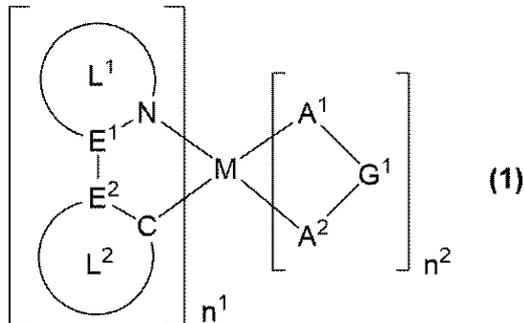
本発明は、以下の[1]～[9]を提供する。

[1]

式(1)で表される金属錯体。

【0008】

【化2】



20

[式中、

Mは、ルテニウム原子、ロジウム原子、パラジウム原子、イリジウム原子又は白金原子を表す。

30

n^1 は1以上の整数を表し、 n^2 は0以上の整数を表す。但し、Mがルテニウム原子、ロジウム原子又はイリジウム原子の場合、 $n^1 + n^2$ は3であり、Mがパラジウム原子又は白金原子の場合、 $n^1 + n^2$ は2である。

E^1 及び E^2 は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子を表す。 E^1 及び E^2 が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

環 L^1 は、芳香族複素環を表し、この環は置換基を有していてもよい。該置換基が複数存在する場合、互いに結合して、それぞれが結合する原子とともに環を形成していてもよい。環 L^1 が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

環 L^2 は、芳香族炭化水素環又は芳香族複素環を表し、これらの環は置換基を有していてもよい。該置換基が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよく、互いに結合して、それぞれが結合する原子とともに環を形成していてもよい。環 L^2 が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

40

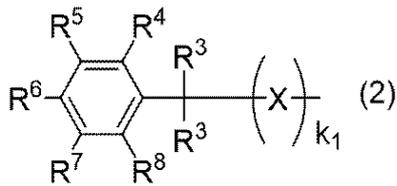
但し、環 L^1 及び環 L^2 のうちの少なくとも1つの環は、前記置換基として、式(2)で表される基を有する。前記式(2)で表される基が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

$A^1 - G^1 - A^2$ は、アニオン性の2座配位子を表す。 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に、炭素原子、酸素原子又は窒素原子を表し、これらの原子は環を構成する原子であってもよい。 G^1 は、単結合、又は、 A^1 及び A^2 とともに2座配位子を構成する原子団を表す。 $A^1 - G^1 - A^2$ が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]

50

【 0 0 0 9 】

【 化 3 】



[式中、

R^3 は、アルキル基又はアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^3 は同一であっても異なってもよい。 R^3 と R^4 、及び、 R^3 と R^8 は、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、1価の複素環基、置換アミノ基又はハロゲン原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、及び、 R^7 と R^8 は、それぞれ結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。

X は $-C(R^9)_2-$ 、アリーレン基又は2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^9 は、アルキル基又はアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^9 は同一であっても異なってもよい。 X が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

k_1 は、0 ~ 3の整数を表す。

但し、前記式(1)で表される金属錯体が前記式(2)で表される基を1種のみ有する場合、要件(i)又は要件(ii)を満たす。

(i) 前記環 L^1 が単環の5員の芳香族複素環であること、及び、 R^3 の1つが置換基を有していてもよいフェニル基であり、 R^4 が水素原子であり、該 R^3 と該 R^4 とが結合してフルオレン環を形成した前記式(2)で表される基を、前記環 L^2 のうちの少なくとも1つが有すること。

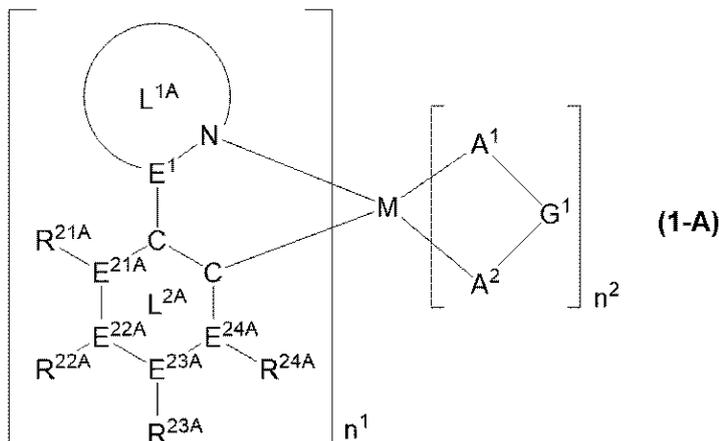
(ii) 前記環 L^1 が単環の5員の芳香族複素環であること、及び、 R^3 の1つが置換基を有していてもよいフェニル基であり、 R^4 が水素原子であり、該 R^3 と該 R^4 とが結合してフルオレン環を形成していることの少なくとも一方を満たさないこと、並びに、前記式(2)中の R^3 の少なくとも1つが置換基を有していてもよいアルキル基であること。]

[2]

前記式(1)で表される金属錯体が、式(1-A)で表される金属錯体である、[1]に記載の金属錯体。

【 0 0 1 0 】

【 化 4 】



[1]

10

20

30

40

50

[式中、

M、 n^1 、 n^2 、 E^1 及び $A^1 - G^1 - A^2$ は、前記と同じ意味を表す。

環 L^{1A} は、ピリジン環、ジアザベンゼン環、アザナフタレン環、ジアザナフタレン環、トリアゾール環又はジアゾール環を表し、これらの環は置換基を有していてもよい。該置換基が複数存在する場合、それらは互いに結合して、それぞれが結合する原子とともに環を形成していてもよい。環 L^{1A} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

E^{21A} 、 E^{22A} 、 E^{23A} 及び E^{24A} は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子を表す。但し、 E^{21A} 、 E^{22A} 、 E^{23A} 及び E^{24A} の少なくとも2つは、炭素原子である。 E^{21A} 、 E^{22A} 、 E^{23A} 及び E^{24A} が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。 E^{21A} が窒素原子の場合、 R^{21A} は存在しない。 E^{22A} が窒素原子の場合、 R^{22A} は存在しない。 E^{23A} が窒素原子の場合、 R^{23A} は存在しない。 E^{24A} が窒素原子の場合、 R^{24A} は存在しない。

10

R^{21A} 、 R^{22A} 、 R^{23A} 及び R^{24A} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、1価の複素環基、置換アミノ基、ハロゲン原子又は前記式(2)で表される基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^{21A} 、 R^{22A} 、 R^{23A} 及び R^{24A} が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。 R^{21A} と R^{22A} 、 R^{22A} と R^{23A} 、及び、 R^{23A} と R^{24A} は、それぞれ結合して、それぞれが結合する原子とともに環を形成していてもよい。

20

但し、環 L^{1A} が、前記置換基として、前記式(2)で表される基を有するか、或いは、 R^{21A} 、 R^{22A} 、 R^{23A} 及び R^{24A} の少なくとも1つが、前記式(2)で表される基である。

但し、前記式(1-A)で表される金属錯体が前記式(2)で表される基を1種のみ有する場合、要件(iii)を満たす。

(iii) R^3 の1つが置換基を有していてもよいフェニル基であり、 R^4 が水素原子であり、該 R^3 と該 R^4 とが結合してフルオレン環を形成していることを満たさないこと、及び、 R^3 の少なくとも1つが置換基を有していてもよいアルキル基であること。]

[3]

前記式(1-A)で表される金属錯体が、式(1-A1)、式(1-A2)、式(1-A3)、式(1-A4)、式(1-A5)、式(1-A6)、式(1-A7)、式(1-A8)、式(1-A9)、又は式(1-A10)で表される金属錯体である、[2]に記載の金属錯体。

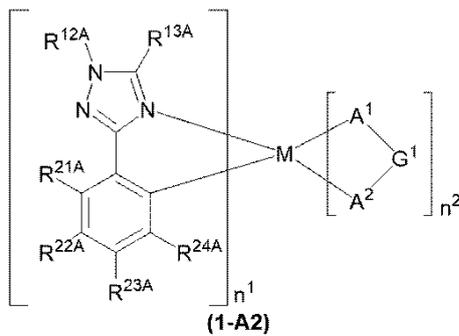
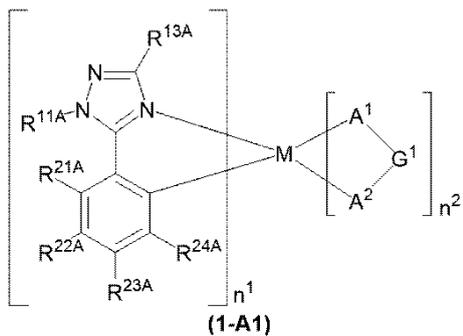
30

【0011】

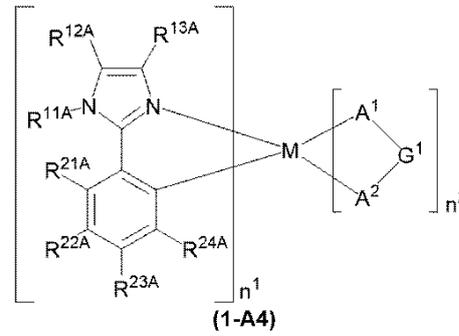
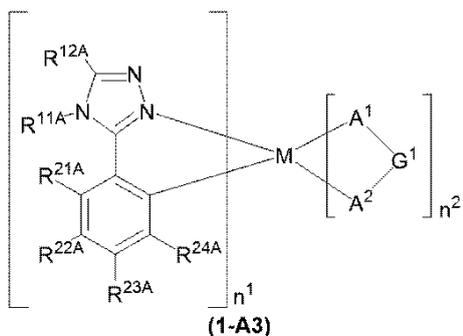
40

50

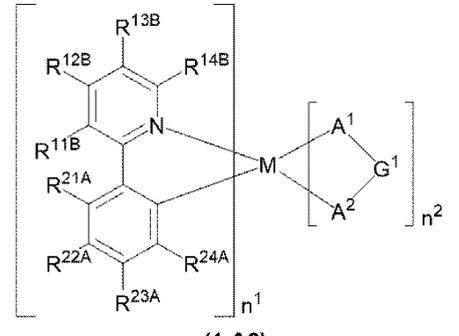
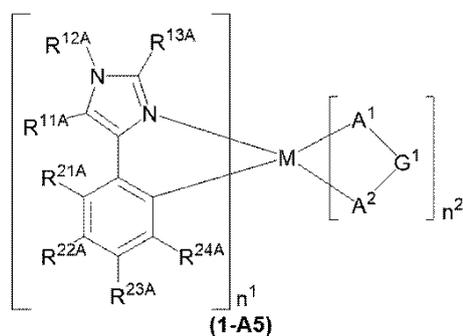
【化 5】



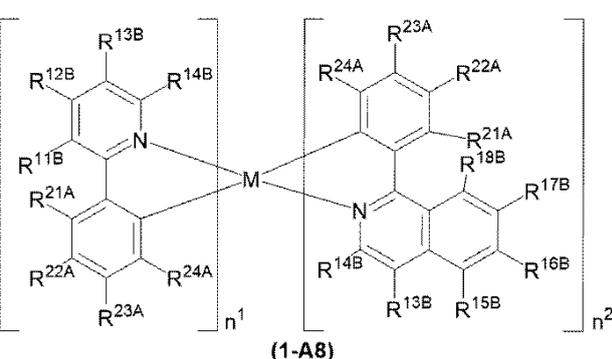
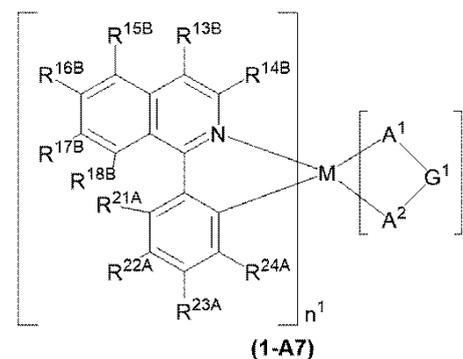
10



20



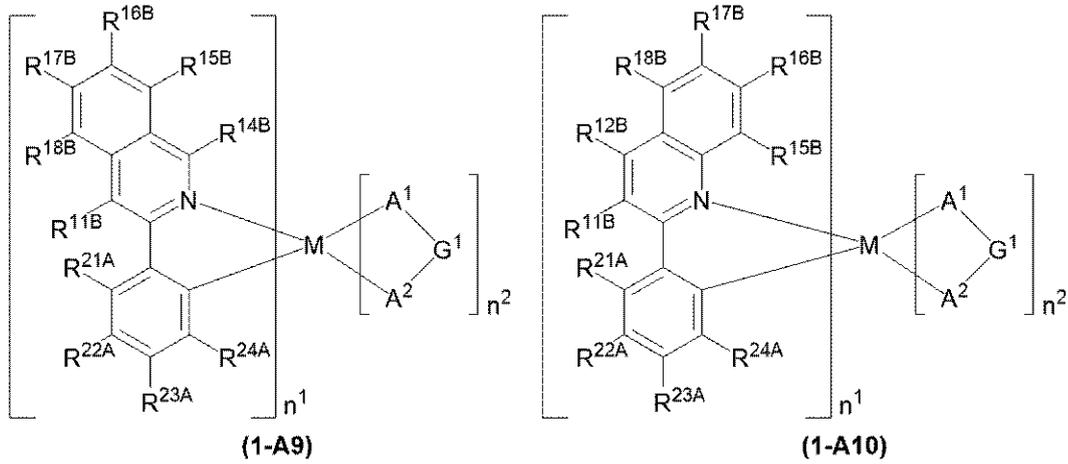
30



40

【 0 0 1 2 】

【化6】



10

[式中、M、n¹、n²、R^{21A}、R^{22A}、R^{23A}、R^{24A}及びA¹-G¹-A²は、前記と同じ意味を表す。

R^{11A}、R^{12A}、R^{13A}、R^{11B}、R^{12B}、R^{13B}、R^{14B}、R^{15B}、R^{16B}、R^{17B}及びR^{18B}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、1価の複素環基、置換アミノ基、ハロゲン原子又は前記式(2)で表される基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。R^{11A}、R^{12A}、R^{13A}、R^{11B}、R^{12B}、R^{13B}、R^{14B}、R^{15B}、R^{16B}、R^{17B}及びR^{18B}が複数存在する場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。R^{11A}とR^{12A}、R^{12A}とR^{13A}、R^{11B}とR^{12B}、R^{12B}とR^{13B}、R^{13B}とR^{14B}、R^{13B}とR^{15B}、R^{15B}とR^{16B}、R^{16B}とR^{17B}、R^{17B}とR^{18B}、R^{11B}とR^{18B}、R^{14B}とR^{15B}、及び、R^{12B}とR^{18B}は、それぞれ結合して、それぞれが結合する原子とともに環を形成していてもよい。

20

添え字n¹でその数を規定されている配位子は、前記式(2)で表される基を有する。但し、前記式(1-A)で表される金属錯体が前記式(2)で表される基を1種のみ有する場合、前記要件(iii)を満たす。]

[4]

前記式(2)中、Xが、置換基を有していてもよいアリーレン基、又は、置換基を有していてもよい2価の複素環基である、[1] ~ [3]のいずれかに記載の金属錯体。

30

[5]

前記式(2)中、2つのR³が置換基を有していてもよいアルキル基である、[1] ~ [4]のいずれかに記載の金属錯体。

[6]

前記式(2)中、R³とR⁴、及び、R³とR⁸が、いずれも、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成しない、[1] ~ [5]のいずれかに記載の金属錯体。

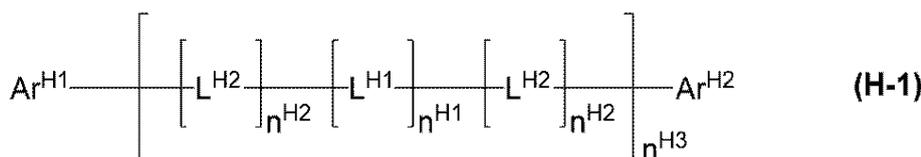
[7]

式(H-1)で表される化合物及び式(Y)で表される構成単位を含む高分子化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種と、[1] ~ [6]のいずれかに記載の金属錯体とを含有する組成物。

40

【0013】

【化7】



[式中、

50

Ar^{H1} 及び Ar^{H2} は、それぞれ独立に、アリーール基又は1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

n^{H1} 及び n^{H2} は、それぞれ独立に、0又は1を表す。 n^{H1} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。複数存在する n^{H2} は、同一でも異なってもよい。

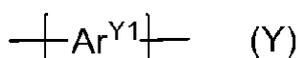
n^{H3} は、0以上の整数を表す。

L^{H1} は、アリーレン基、2価の複素環基、又は、 $-[C(R^{H11})_2]_{n^{H11}}$ で表される基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 L^{H1} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。 n^{H11} は、1以上10以下の整数を表す。 R^{H11} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリーール基又は1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{H11} は、同一でも異なってもよく、互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。

L^{H2} は、 $-N(-L^{H21}-R^{H21})-$ で表される基を表す。 L^{H2} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。 L^{H21} は、単結合、アリーレン基又は2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^{H21} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリーール基又は1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

【0014】

【化8】



[式中、 Ar^{Y1} は、アリーレン基、2価の複素環基、又は、アリーレン基と2価の複素環基とが直接結合した2価の基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

[8]

正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料、発光材料、酸化防止剤及び溶媒からなる群より選ばれる少なくとも1種の材料と、[1]~[6]のいずれかに記載の金属錯体と、を含有する組成物。

[9]

[1]~[6]のいずれかに記載の金属錯体、又は、[7]に記載の組成物を含有する発光素子。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、外部量子効率に優れる発光素子の製造に有用な金属錯体を提供することができる。また、本発明によれば、該金属錯体を含有する組成物と、該金属錯体又は該組成物を含有する発光素子とを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0017】

<共通する用語の説明>

本明細書で共通して用いられる用語は、特記しない限り、以下の意味である。

Meはメチル基、Etはエチル基、Buはブチル基、i-Prはイソプロピル基、t-Buはtert-ブチル基を表す。

水素原子は、重水素原子であっても、軽水素原子であってもよい。

金属錯体を表す式中、中心金属との結合を表す実線は、共有結合又は配位結合を意味する。

【0018】

「高分子化合物」とは、分子量分布を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ である重合体を意味する。

10

20

30

40

50

高分子化合物は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよいし、その他の態様であってもよい。

高分子化合物の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、高分子化合物を発光素子の作製に用いた場合に発光特性又は輝度寿命が低下する可能性があるため、好ましくは安定な基である。この末端基としては、好ましくは主鎖と共役結合している基であり、例えば、炭素-炭素結合を介してアリール基又は1価の複素環基と結合している基が挙げられる。

「構成単位」とは、高分子化合物中に1個以上存在する単位を意味する。

【0019】

「低分子化合物」とは、分子量分布を有さず、分子量が 1×10^4 以下の化合物を意味する。

10

【0020】

「アルキル基」は、直鎖及び分岐のいずれでもよい。直鎖のアルキル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めなくて、通常1~50であり、好ましくは3~30であり、より好ましくは4~20である。分岐のアルキル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めなくて、通常3~50であり、好ましくは3~30であり、より好ましくは4~20である。

アルキル基は、置換基を有していてもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、2-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、2-エチルブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-プロピルヘプチル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-エチルオクチル基、2-ヘキシルデシル基、ドデシル基、及び、これらの基における水素原子が、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、フッ素原子等で置換された基（例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、3-フェニルプロピル基、3-(4-メチルフェニル)プロピル基、3-(3,5-ジ-ヘキシルフェニル)プロピル基、6-エチルオキシヘキシル基）が挙げられる。

20

【0021】

「シクロアルキル基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めなくて、通常3~50であり、好ましくは3~30であり、より好ましくは4~20である。

30

シクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、例えば、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基が挙げられる。

【0022】

「アリール基」は、芳香族炭化水素から環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子1個を除いた残りの原子団を意味する。アリール基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めなくて、通常6~60であり、好ましくは6~20であり、より好ましくは6~10である。

アリール基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-フルオレニル基、3-フルオレニル基、4-フルオレニル基、2-フェニルフェニル基、3-フェニルフェニル基、4-フェニルフェニル基、及び、これらの基における水素原子が、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、フッ素原子等で置換された基が挙げられる。

40

【0023】

「アルコキシ基」は、直鎖及び分岐のいずれでもよい。直鎖のアルコキシ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めなくて、通常1~40であり、好ましくは4~10である。分岐のアルコキシ基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めなくて、通常3~40であり、好ましくは4~10である。

アルコキシ基は、置換基を有していてもよく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、tert-ブチ

50

ルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、及び、これらの基における水素原子が、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、フッ素原子等で置換された基が挙げられる。

【0024】

「シクロアルコキシ基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めなくて、通常3～40であり、好ましくは4～10である。

シクロアルコキシ基は、置換基を有していてもよく、例えば、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

【0025】

「アリールオキシ基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めなくて、通常6～60であり、好ましくは6～48である。

アリールオキシ基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、1-アントラセニルオキシ基、9-アントラセニルオキシ基、1-ピレニルオキシ基、及び、これらの基における水素原子が、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、フッ素原子等で置換された基が挙げられる。

【0026】

「p 価の複素環基」(p は、1 以上の整数を表す。)とは、複素環式化合物から、環を構成する炭素原子又はヘテロ原子に直接結合している水素原子のうち p 個の水素原子を除いた残りの原子団を意味する。p 価の複素環基の中でも、芳香族複素環式化合物から、環を構成する炭素原子又はヘテロ原子に直接結合している水素原子のうち p 個の水素原子を除いた残りの原子団である「p 価の芳香族複素環基」が好ましい。

「芳香族複素環式化合物」は、オキサジアゾール、チアジアゾール、チアゾール、オキサゾール、チオフェン、ピロール、ホスホール、フラン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、ジベンゾホスホール等の複素環自体が芳香族性を示す化合物、及び、フェノキサジン、フェノチアジン、ジベンゾポロール、ジベンゾシロール、ベンゾピラン等の複素環自体は芳香族性を示さなくとも、複素環に芳香環が縮環されている化合物を意味する。

1 価の複素環基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めなくて、通常2～60であり、好ましくは4～20である。

1 価の複素環基は、置換基を有していてもよく、例えば、チエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジニル基、ピペリジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、及び、これらの基における水素原子が、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基等で置換された基が挙げられる。

【0027】

「ハロゲン原子」とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。

【0028】

「アミノ基」は、置換基を有していてもよく、置換アミノ基が好ましい。アミノ基が有する置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は1 価の複素環基が好ましい。

置換アミノ基としては、例えば、ジアルキルアミノ基、ジシクロアルキルアミノ基及びジアリールアミノ基が挙げられる。

アミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビス(4-メチルフェニル)アミノ基、ビス(4-tert-ブチルフェニル)アミノ基、ビス(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)アミノ基が挙げられる。

【0029】

「アルケニル基」は、直鎖及び分岐のいずれでもよい。直鎖のアルケニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めなくて、通常2～30であり、好ましくは3～20である。分岐のアルケニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めなくて、通常3～30で

10

20

30

40

50

あり、好ましくは4～20である。

「シクロアルケニル基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常3～30であり、好ましくは4～20である。

アルケニル基及びシクロアルケニル基は、置換基を有していてもよく、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、7-オクテニル基、及び、これらの基が置換基を有する基が挙げられる。

【0030】

「アルキニル基」は、直鎖及び分岐のいずれでもよい。アルキニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常2～20であり、好ましくは3～20である。分岐のアルキニル基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常4～30であり、好ましくは4～20である。

10

「シクロアルキニル基」の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常4～30であり、好ましくは4～20である。

アルキニル基及びシクロアルキニル基は、置換基を有していてもよく、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、5-ヘキシニル基、及び、これらの基が置換基を有する基が挙げられる。

【0031】

「アリーレン基」は、芳香族炭化水素から環を構成する炭素原子に直接結合する水素原子2個を除いた残りの原子団を意味する。アリーレン基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常6～60であり、好ましくは6～30であり、より好ましくは6～18である。

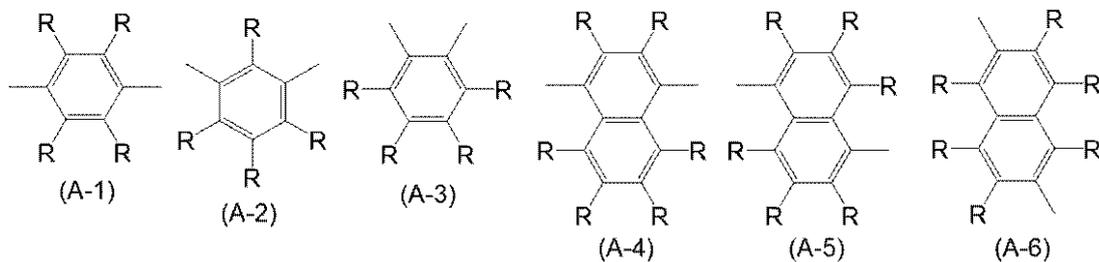
20

アリーレン基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニル基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、ジヒドロフェナントレンジイル基、ナフタセンジイル基、フルオレンジイル基、ピレンジイル基、ペリレンジイル基、クリセンジイル基、及び、これらの基が置換基を有する基が挙げられ、好ましくは、式(A-1)～式(A-20)で表される基である。アリーレン基は、これらの基が複数結合した基を含む。

【0032】

【化9】

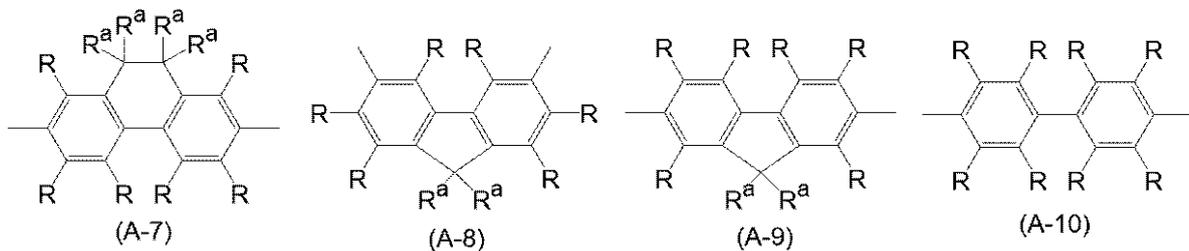
30



【0033】

【化10】

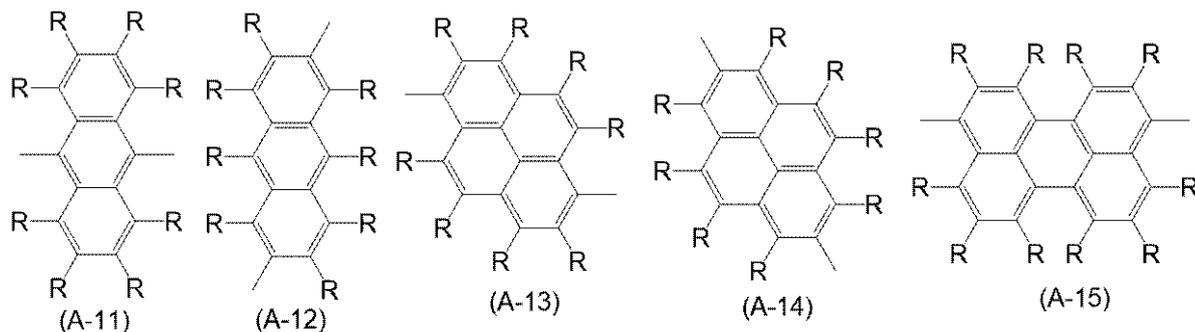
40



【0034】

50

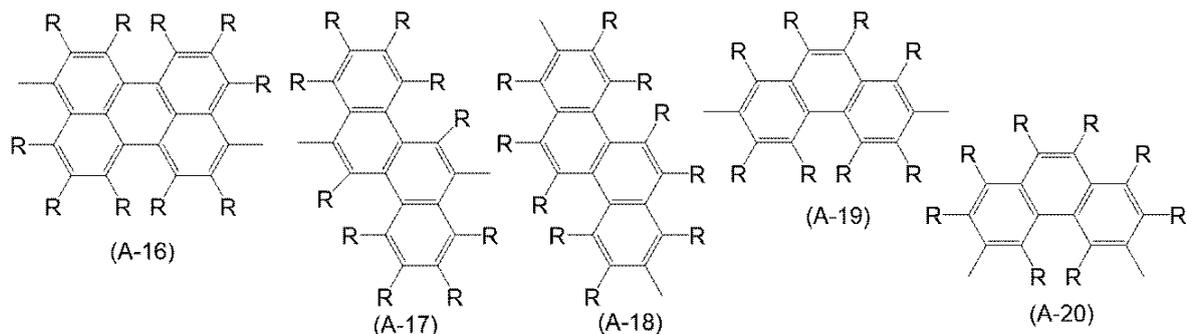
【化11】



10

【0035】

【化12】



20

[式中、R 及び R^a は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は 1 価の複素環基を表す。複数存在する R 及び R^a は、各々、同一でも異なってもよく、R^a 同士は互いに結合して、それぞれが結合する原子と共に環を形成していてもよい。]

【0036】

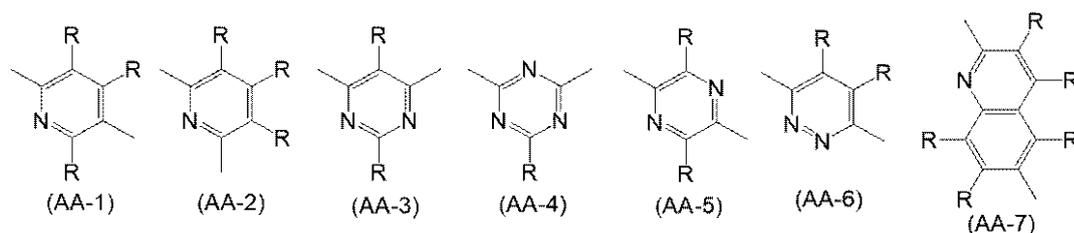
2 価の複素環基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常 2 ~ 60 であり、好ましくは、3 ~ 20 であり、より好ましくは、4 ~ 15 である。

30

2 価の複素環基は、置換基を有していてもよく、例えば、ピリジン、ジアザベンゼン、トリアジン、アザナフタレン、ジアザナフタレン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾシロール、フェノキサジン、フェノチアジン、アクリジン、ジヒドロアクリジン、フラン、チオフェン、アゾール、ジアゾール、トリアゾールから、環を構成する炭素原子又はヘテロ原子に直接結合している水素原子のうち 2 個の水素原子を除いた 2 価の基が挙げられ、好ましくは、式(AA-1) ~ 式(AA-34)で表される基である。2 価の複素環基は、これらの基が複数結合した基を含む。

【0037】

【化13】

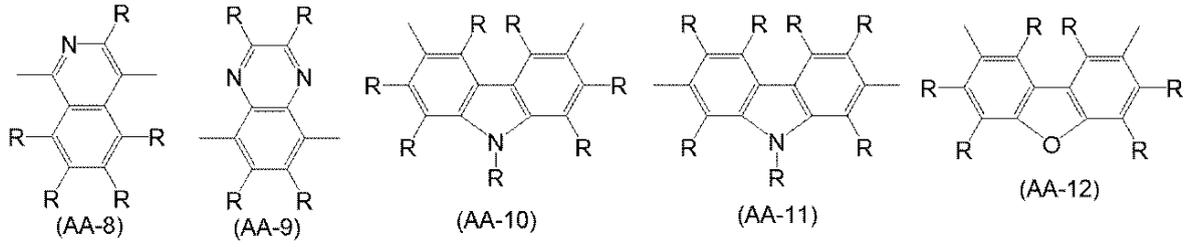


40

【0038】

50

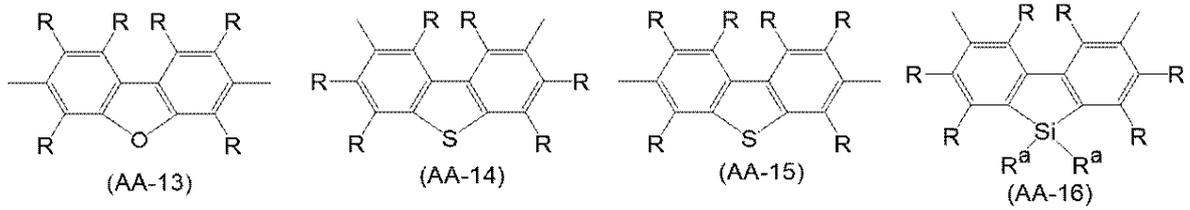
【化14】



【0039】

10

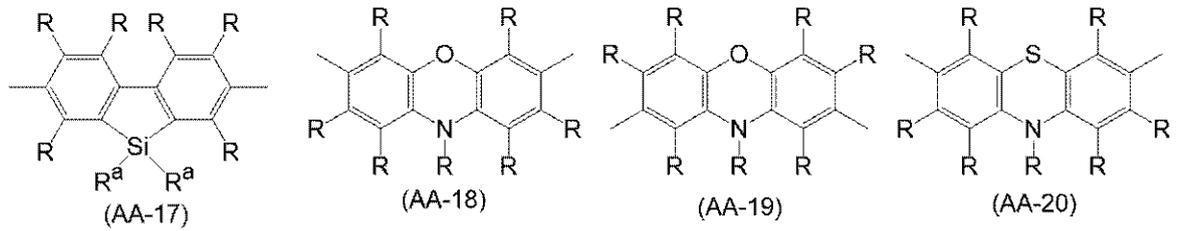
【化15】



【0040】

20

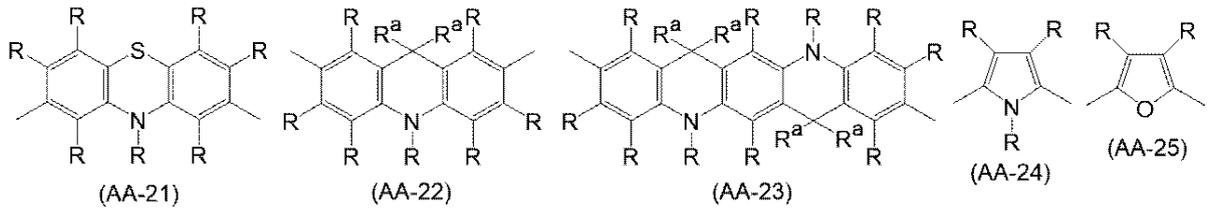
【化16】



【0041】

30

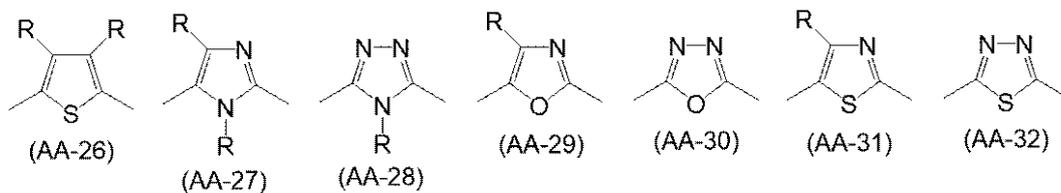
【化17】



【0042】

40

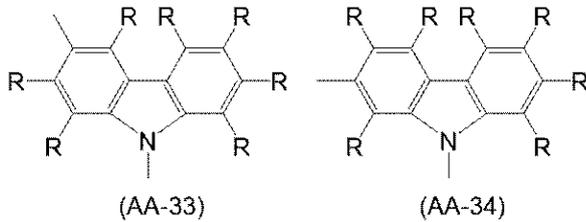
【化18】



【0043】

50

【化19】



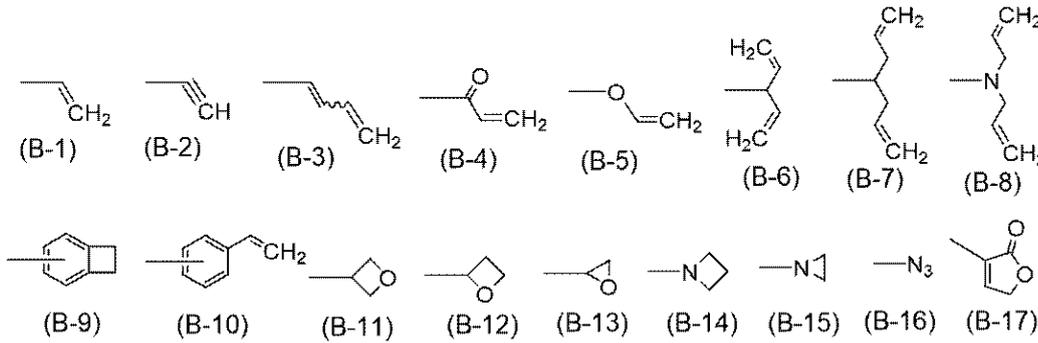
[式中、R 及び R^a は、前記と同じ意味を表す。]

【0044】

「架橋基」とは、加熱、紫外線照射、近紫外線照射、可視光照射、赤外線照射、ラジカル反応等に供することにより、新たな結合を生成することが可能な基であり、好ましくは、式(B-1)-式(B-17)のいずれかで表される基である。これらの基は、置換基を有していてもよい。

【0045】

【化20】



【0046】

「置換基」とは、例えば、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、1価の複素環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、置換アミノ基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、シクロアルキニル基又は前記式(2)で表される基を表す。置換基は架橋基であってもよい。

【0047】

< 金属錯体 >

本発明の金属錯体は、式(1)で表される。

式(1)中、Mは、イリジウム原子であることが好ましい。

式(1)中、n₁は、Mがロジウム原子又はイリジウム原子である場合、2又は3であることが好ましく、3であることがより好ましい。

式(1)中、n₁は、Mがパラジウム原子又は白金原子である場合、2であることが好ましい。

E¹及びE²は、炭素原子であることが好ましい。

【0048】

環L¹は、5員又は6員の芳香族複素環であることが好ましく、5員の芳香族複素環であることがより好ましく、これらの環は置換基を有していてもよい。

【0049】

環L²は、5員若しくは6員の芳香族炭化水素環、又は、5員若しくは6員の芳香族複素環であることが好ましく、6員の芳香族炭化水素環又は6員の芳香族複素環であることがより好ましく、6員の芳香族炭化水素環であることが更に好ましく、これらの環は置換基を有していてもよい。環L²が6員の芳香族複素環である場合、E²は炭素原子であることが好ましい。

【0050】

10

20

30

40

50

「環 L^1 及び環 L^2 のうちの少なくとも1つの環は、前記置換基として、式(2)で表される基を有する」とは、複数存在する環のうち、少なくとも1つの環を構成する炭素原子又は窒素原子に直接結合する水素原子の一部又は全部が、式(2)で表される基で置換されていることを意味する。式(1)で表される金属錯体において、環 L^1 及び環 L^2 が複数存在する場合(即ち、 n^1 が2又は3である場合)、複数存在する環 L^1 及び環 L^2 のうち、少なくとも1つの環が式(2)で表される基を有していればよいが、複数存在する環 L^1 の全て、複数存在する環 L^2 の全て、又は、複数存在する環 L^1 及び環 L^2 の全てが、式(2)で表される基を有することが好ましい。

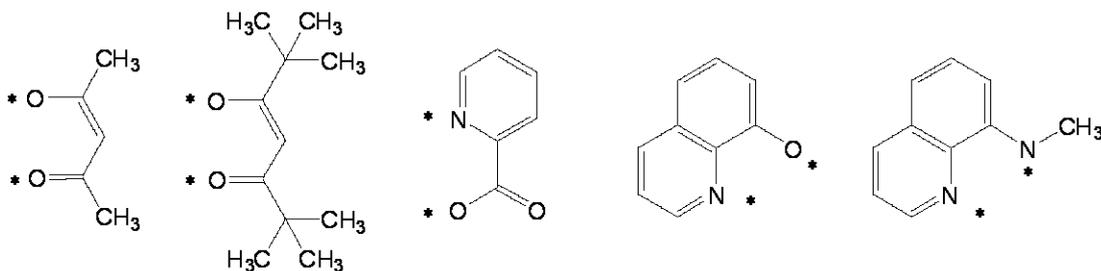
【0051】

式(1)中、 $A^1 - G^1 - A^2$ で表されるアニオン性の2座配位子としては、例えば、下記式で表される配位子が挙げられる。但し、 $A^1 - G^1 - A^2$ で表されるアニオン性の2座配位子は、添え字 n_1 でその数を定義されている配位子とは異なる。

10

【0052】

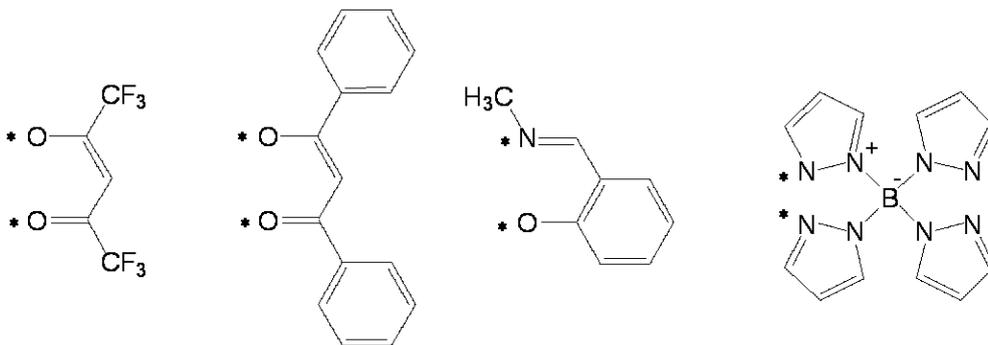
【化21】



20

【0053】

【化22】



30

【0054】

環 L^1 で表される芳香族複素環の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常2~60であり、好ましくは3~30であり、より好ましくは4~15である。

環 L^1 としては、例えば、ジアゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、ピリジン環、ジアザベンゼン環、トリアジン環、アザナフタレン環及びジアザナフタレン環が挙げられ、好ましくは、ピリジン環、ジアザベンゼン環、アザナフタレン環、ジアザナフタレン環、トリアゾール環又はジアゾール環であり、より好ましくは、トリアゾール環又はジアゾール環であり、これらの環は置換基を有していてもよい。

40

【0055】

環 L^2 で表される芳香族炭化水素環の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常6~60であり、好ましくは6~30であり、より好ましくは6~18である。環 L^2 で表される芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、インデン環、フルオレン環、フェナントレン環、ジヒドロフェナントレン環及びこれらの環が2個以上5個以下縮合した環が挙げられ、本発明の発光素子の外部量子効率により優れるので、好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環、フェナントレン環又はジヒドロフェナントレン環であり、より好ましくは、ベンゼン環、フルオレン環又はジヒドロフェ

50

ナントレン環であり、更に好ましくは、ベンゼン環であり、これらの環は置換基を有していてもよい。

環 L^2 で表される芳香族複素環の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含めないで、通常2～60であり、好ましくは3～30であり、より好ましくは4～15である。環 L^2 で表される芳香族複素環としては、例えば、ピロール環、ジアゾール環、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、ジアザベンゼン環及びこれらの環に芳香環が1個以上5個以下縮合した環が挙げられ、本発明の発光素子の外部量子効率がより優れるので、好ましくは、ピリジン環、ジアザベンゼン環、カルバゾール環、ジベンゾフラン環又はジベンゾチオフェン環であり、更に好ましくは、ピリジン環、ジベンゾフラン環又はジベンゾチオフェン環であり、これらの環は置換基を有していてもよい。

10

環 L^2 は、本発明の発光素子の外部量子効率が更に優れるので、好ましくは、ベンゼン環、フルオレン環、ジヒドロフェナントレン環、ピリジン環、ジアザベンゼン環、カルバゾール環、ジベンゾフラン環又はジベンゾチオフェン環であり、より好ましくは、ベンゼン環、ピリジン環、ジベンゾフラン環又はジベンゾチオフェン環であり、更に好ましくはベンゼン環であり、これらの環は置換基を有していてもよい。

【0056】

環 L^1 及び環 L^2 が有していてもよい置換基としては、式(2)で表される基以外には、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリーール基、アリーールオキシ基、1価の複素環基、置換アミノ基又はハロゲン原子であり、より好ましくは、アルキル基、アリーール基又は1価の複素環基であり、更に好ましくは、アリーール基又は1価の複素環基であり、これらの基は更に置換基を有していてもよい。

20

【0057】

環 L^1 及び環 L^2 が有していてもよい置換基におけるアリーール基としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントレニル基、ジヒドロフェントレニル基又はフルオレニル基が好ましく、フェニル基又はフルオレニル基がより好ましく、フェニル基が更に好ましく、これらの基は置換基を有していてもよい。

環 L^1 及び環 L^2 が有していてもよい置換基における1価の複素環基としては、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、カルバゾリル基、アザカルバゾリル基、ジアザカルバゾリル基、フェノキサジニル基又はフェノチアジニル基が好ましく、これらの基は置換基を有していてもよい。

30

環 L^1 及び環 L^2 が有していてもよい置換基における置換アミノ基において、アミノ基が有する置換基としては、アリーール基又は1価の複素環基が好ましく、これらの基は更に置換基を有していてもよい。アミノ基が有する置換基におけるアリーール基の例及び好ましい範囲は、環 L^1 及び環 L^2 が有していてもよい置換基におけるアリーール基の例及び好ましい範囲と同じである。アミノ基が有する置換基における1価の複素環基の例及び好ましい範囲は、環 L^1 及び環 L^2 が有していてもよい置換基における1価の複素環基の例及び好ましい範囲と同じである。

【0058】

環 L^1 及び環 L^2 が有していてもよい置換基が更に有していてもよい置換基としては、式(2)で表される基以外には、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アリーール基、1価の複素環基又は置換アミノ基であり、より好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基又はアリーール基であり、更に好ましくは、アルキル基であり、これらの基は更に置換基を有していてもよいが、置換基を更に有さないことが好ましい。

40

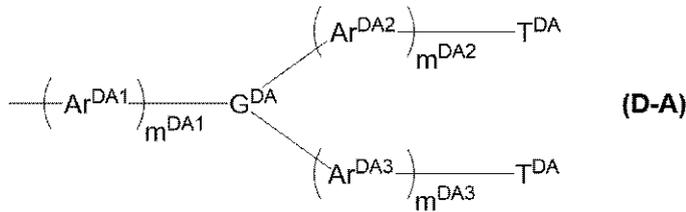
【0059】

環 L^1 及び環 L^2 が有していてもよい置換基におけるアリーール基、1価の複素環基又は置換アミノ基は、本発明の発光素子の外部量子効率がより優れるので、好ましくは式(D-A)～式(D-C)で表される基であり、より好ましくは式(D-A)又は式(D-B)で表される基である。

【0060】

50

【化 2 3】



[式中、

$m^{\text{DA}1} \sim m^{\text{DA}3}$ は、それぞれ独立に、0以上の整数を表す。

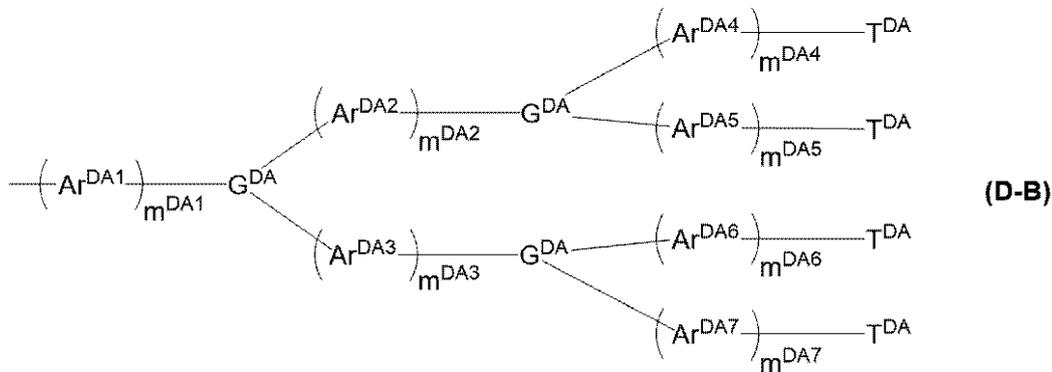
G^{DA} は、窒素原子、芳香族炭化水素基又は複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

$\text{Ar}^{\text{DA}1} \sim \text{Ar}^{\text{DA}3}$ は、それぞれ独立に、アリーレン基又は2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 $\text{Ar}^{\text{DA}1} \sim \text{Ar}^{\text{DA}3}$ が複数ある場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

T^{DA} は、アリール基又は1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数ある T^{DA} は、同一でも異なってもよい。]

【 0 0 6 1】

【化 2 4】



[式中、

$m^{\text{DA}1} \sim m^{\text{DA}7}$ は、それぞれ独立に、0以上の整数を表す。

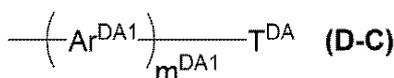
G^{DA} は、窒素原子、芳香族炭化水素基又は複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数ある G^{DA} は、同一でも異なってもよい。

$\text{Ar}^{\text{DA}1} \sim \text{Ar}^{\text{DA}7}$ は、それぞれ独立に、アリーレン基又は2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 $\text{Ar}^{\text{DA}1} \sim \text{Ar}^{\text{DA}7}$ が複数ある場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

T^{DA} は、アリール基又は1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数ある T^{DA} は、同一でも異なってもよい。]

【 0 0 6 2】

【化 2 5】



[式中、

$m^{\text{DA}1}$ は、0以上の整数を表す。

$\text{Ar}^{\text{DA}1}$ は、アリーレン基又は2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 $\text{Ar}^{\text{DA}1}$ が複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。

T^{DA} は、アリール基又は1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

【 0 0 6 3 】

$m^{DA1} \sim m^{DA7}$ は、通常10以下の整数であり、好ましくは2以下の整数であり、より好ましくは0又は1である。 $m^{DA2} \sim m^{DA7}$ は、同一の整数であることが好ましい。

【 0 0 6 4 】

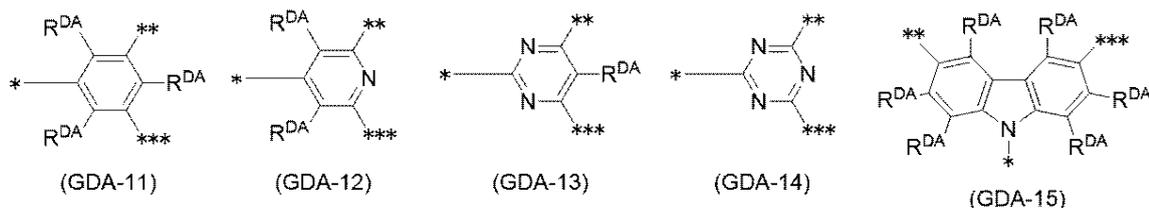
G^{DA} は、好ましくは芳香族炭化水素基又は複素環基であり、より好ましくはベンゼン環、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環又はカルバゾール環から環を構成する炭素原子又は窒素原子に直接結合する水素原子3個を除いてなる基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

G^{DA} が有していてもよい置換基としては、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又は1価の複素環基であり、より好ましくは、アルキル基又はシクロアルキル基であり、これらの基は置換基を有していてもよいが、置換基を更に有さないことが好ましい。

G^{DA} は、好ましくは式(GDA-11)～式(GDA-15)で表される基であり、より好ましくは式(GDA-11)～式(GDA-14)で表される基である。

【 0 0 6 5 】

【 化 2 6 】



[式中、

* は、式(D-A)における Ar^{DA1} 、又は、式(D-B)における Ar^{DA1} 、 Ar^{DA2} 、若しくは、 Ar^{DA3} との結合を表す。

** は、式(D-A)における Ar^{DA2} 、又は、式(D-B)における Ar^{DA2} 、 Ar^{DA4} 、若しくは、 Ar^{DA6} との結合を表す。

*** は、式(D-A)における Ar^{DA3} 、又は、式(D-B)における Ar^{DA3} 、 Ar^{DA5} 、若しくは、 Ar^{DA7} との結合を表す。

R^{DA} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又は1価の複素環基を表し、これらの基は更に置換基を有していてもよい。 R^{DA} が複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。]

【 0 0 6 6 】

R^{DA} は、好ましくは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はシクロアルコキシ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基であり、これらの基は置換基を有していてもよいが、置換基を更に有さないことが好ましい。

【 0 0 6 7 】

$Ar^{DA1} \sim Ar^{DA7}$ は、好ましくは、フェニレン基、フルオレンジル基又はカルバゾール基であり、より好ましくは式(ArDA-1)～式(ArDA-5)で表される基であり、更に好ましくは式(ArDA-1)～式(ArDA-3)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

【 0 0 6 8 】

10

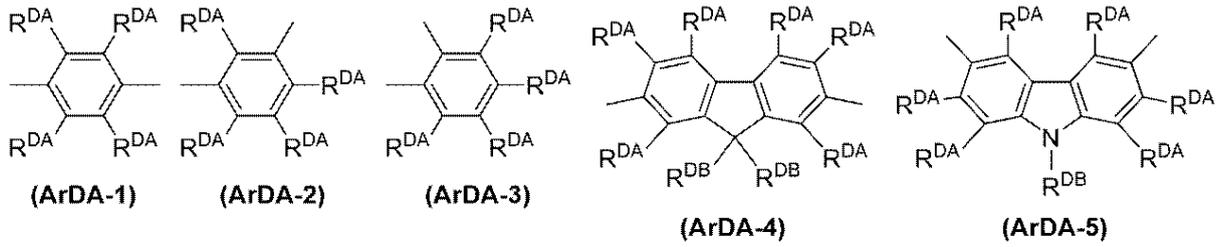
20

30

40

50

【化27】



[式中、

R^{DA} は、前記と同じ意味を表す。

R^{DB} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 R^{DB} が複数ある場合、それらは同一でも異なってもよい。]

【0069】

R^{DB} は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は1価の複素環基であり、より好ましくはアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

【0070】

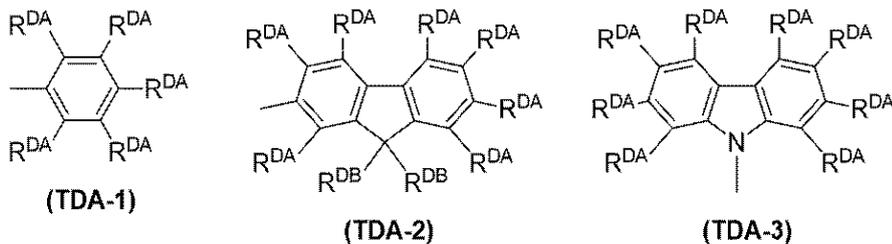
$Ar^{DA1} \sim Ar^{DA7}$ 及び R^{DB} が有していてもよい置換基の例及び好ましい範囲は、 G^{DA} が有していてもよい置換基の例及び好ましい範囲と同じである。

【0071】

T^{DA} は、好ましくは式(TDA-1)~式(TDA-3)で表される基であり、より好ましくは式(TDA-1)で表される基である。

【0072】

【化28】

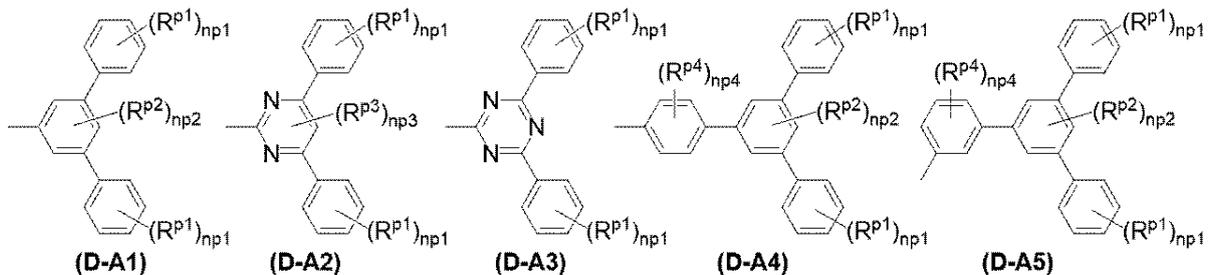
[式中、 R^{DA} 及び R^{DB} は、前記と同じ意味を表す。]

【0073】

式(D-A)で表される基は、好ましくは式(D-A1)~式(D-A5)で表される基である。

【0074】

【化29】



[式中、

$R^{P1} \sim R^{P4}$ は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基又はハロゲン原子を表す。 R^{P1} 、 R^{P2} 及び R^{P4} が複数ある場合、それらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。

10

20

30

40

50

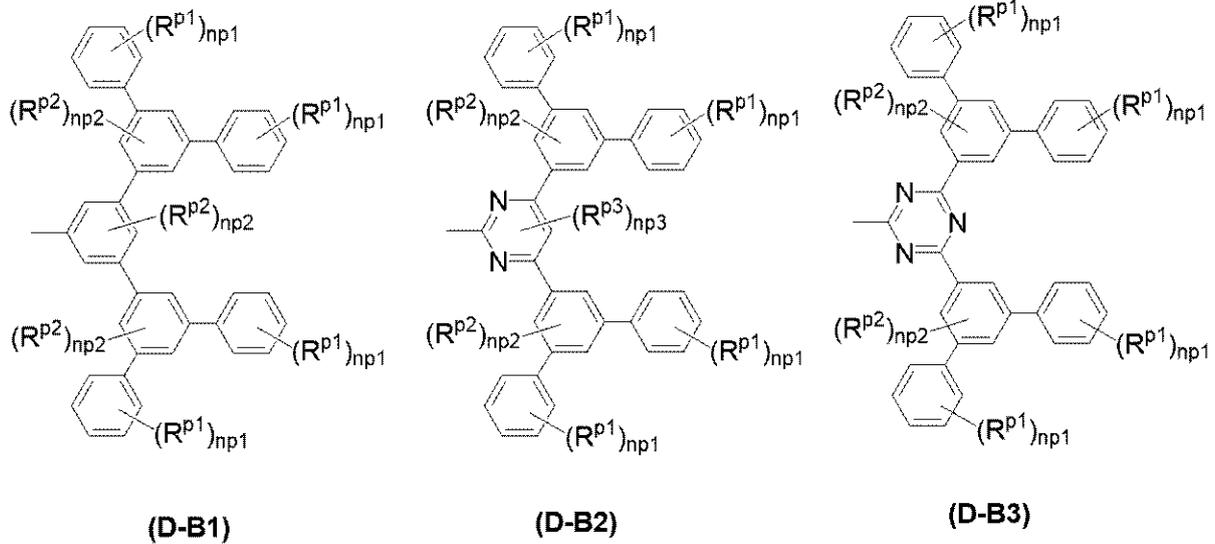
$n p 1$ は、0 ~ 5 の整数を表し、 $n p 2$ は 0 ~ 3 の整数を表し、 $n p 3$ は 0 又は 1 を表し、 $n p 4$ は 0 ~ 4 の整数を表す。複数ある $n p 1$ は、同一でも異なってもよい。]

【 0 0 7 5 】

式(D-B)で表される基は、好ましくは式(D-B1) ~ 式(D-B3)で表される基であり、より好ましくは式(D-B1)で表される基である。

【 0 0 7 6 】

【 化 3 0 】



10

20

[式中、

$R^{p1} \sim R^{p3}$ は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基又はハロゲン原子を表す。 R^{p1} 及び R^{p2} が複数ある場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

$n p 1$ は 0 ~ 5 の整数を表し、 $n p 2$ は 0 ~ 3 の整数を表し、 $n p 3$ は 0 又は 1 を表す。 $n p 1$ 及び $n p 2$ が複数ある場合、それらはそれぞれ同一でも異なってもよい。

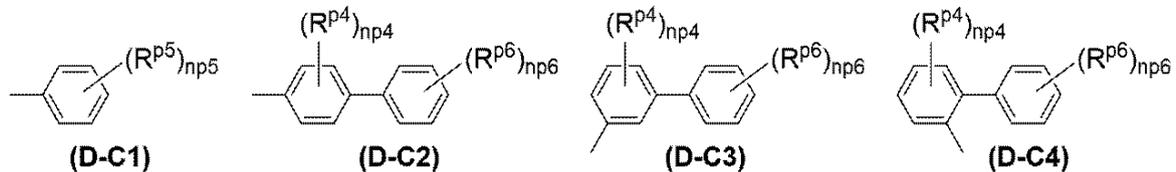
【 0 0 7 7 】

30

式(D-C)で表される基は、好ましくは式(D-C1) ~ 式(D-C4)で表される基であり、より好ましくは式(D-C1)で表される基である。

【 0 0 7 8 】

【 化 3 1 】



40

[式中、

$R^{p4} \sim R^{p6}$ は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基又はハロゲン原子を表す。 $R^{p4} \sim R^{p6}$ が複数ある場合、それらはそれぞれ同一であっても異なってもよい。

$n p 4$ は 0 ~ 4 の整数を表し、 $n p 5$ は 0 ~ 5 の整数を表し、 $n p 6$ は 0 ~ 5 の整数を表す。]

【 0 0 7 9 】

$n p 1$ は、好ましくは 0 ~ 2 の整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。 $n p 2$ は、好ましくは 0 又は 1 であり、より好ましくは 0 である。 $n p 3$ は好ましくは 0 である。 $n p 4$ は、好ましくは 0 ~ 2 の整数であり、より好ましくは 0 である。 $n p 5$ は、好まし

50

くは 0 ~ 3 の整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。n p 6 は、好ましくは 0 ~ 2 の整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。

【 0 0 8 0 】

R^{P1} ~ R^{P6}におけるアルキル基又はシクロアルキル基としては、好ましくは、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert - ブチル基、ヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、シクロヘキシル基又はtert - オクチル基である。

【 0 0 8 1 】

R^{P1} ~ R^{P6}におけるアルコキシ基又はシクロアルコキシ基としては、好ましくは、メトキシ基、2 - エチルヘキシルオキシ基又はシクロヘキシルオキシ基である。

【 0 0 8 2 】

R^{P1} ~ R^{P6}は、好ましくは、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいシクロアルキル基であり、より好ましくは、置換基を有していてもよいアルキル基であり、更に好ましくは、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert - ブチル基、ヘキシル基、2 - エチルヘキシル基又はtert - オクチル基である。

【 0 0 8 3 】

環L¹が有していてもよい置換基が複数存在する場合、それらは互いに結合して、それぞれが結合する原子とともに環を形成していないことが好ましい。環L²が有していてもよい置換基が複数存在する場合、それらは互いに結合して、それぞれが結合する原子とともに環を形成していないことが好ましい。

【 0 0 8 4 】

式(1)で表される金属錯体は、本発明の発光素子の外部量子効率がより優れるので、式(1 - A)で表される金属錯体であることが好ましい。

【 0 0 8 5 】

環L^{1A}は、本発明の発光素子の外部量子効率がより優れるので、好ましくは、ピリジン環、ジアザベンゼン環、アザナフタレン環、ジアザナフタレン環、トリアゾール環又はジアゾール環であり、より好ましくは、トリアゾール環又はジアゾール環であり、これらの環は置換基を有していてもよい。

環L^{1A}が有していてもよい置換基の例及び好ましい範囲は、環L¹及び環L²が有していてもよい置換基の例及び好ましい範囲と同じである。

環L^{1A}が有していてもよい置換基が複数存在する場合、それらは互いに結合して、それぞれが結合する原子とともに環を形成しないことが好ましい。

【 0 0 8 6 】

環L^{2A}は、ベンゼン環であること、即ち、E^{21A} ~ E^{24A}は、炭素原子であることが好ましい。

【 0 0 8 7 】

R^{21A} ~ R^{24A}は、本発明の発光素子の外部量子効率がより優れるので、好ましくは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、1価の複素環基、置換アミノ基又は式(2)で表される基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基又は式(2)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

R^{21A}及びR^{24A}は、更に好ましくは、水素原子である。R^{22A}は、更に好ましくは、水素原子、置換基を有していてもよいアリール基又は式(2)で表される基である。R^{23A}は、更に好ましくは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は式(2)で表される基である。

R^{21A} ~ R^{24A}におけるアリール基、1価の複素環基及び置換アミノ基の例及び好ましい範囲は、それぞれ、環L¹及び環L²が有していてもよい置換基におけるアリール基、1価の複素環基及び置換アミノ基の例及び好ましい範囲と同じである。

R^{21A} ~ R^{24A}が有していてもよい置換基の例及び好ましい範囲は、環L¹及び環L²が有していてもよい置換基が更に有していてもよい置換基の例及び好ましい範囲と同じである。

【 0 0 8 8 】

10

20

30

40

50

環 L^{2A} が式 (2) で表される基を有する場合、 R^{22A} 又は R^{23A} が式 (2) で表される基であることが好ましい。

【0089】

R^{21A} と R^{22A} 、 R^{22A} と R^{23A} 、及び、 R^{23A} と R^{24A} は、それぞれ結合して、それぞれが結合する原子とともに環を形成しないことが好ましい。

【0090】

式 (1-A) で表される金属錯体は、式 (1-A1) ~ 式 (1-A10) で表される金属錯体であることが好ましく、式 (1-A1) ~ 式 (1-A6) 又は式 (1-A8) で表される金属錯体であることがより好ましく、式 (1-A1) ~ 式 (1-A5) で表される金属錯体であることが更に好ましく、式 (1-A1)、式 (1-A3) 又は式 (1-A4) で表される金属錯体であることが特に好ましく、式 (1-A1) 又は式 (1-A3) で表される金属錯体であることがとりわけ好ましい。

10

【0091】

式 (1-A1)、式 (1-A3) 及び式 (1-A4) 中、 R^{11A} は、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、1 価の複素環基又は式 (2) で表される基であり、より好ましくは、アリール基又は 1 価の複素環基であり、更に好ましくは、アリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

式 (1-A3) 及び式 (1-A4) 中、 R^{12A} は、好ましくは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、1 価の複素環基、置換アミノ基又は式 (2) で表される基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基又は式 (2) で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。式 (1-A3) 中、 R^{12A} は、更に好ましくは、置換基を有していてもよいアルキル基又は式 (2) で表される基である。式 (1-A4) 中、 R^{12A} は、更に好ましくは、水素原子である。

20

【0092】

式 (1-A2) 及び式 (1-A5) 中、 R^{12A} は、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、1 価の複素環基又は式 (2) で表される基であり、より好ましくは、アリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

式 (1-A5) 中、 R^{11A} は、好ましくは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、1 価の複素環基、置換アミノ基又は式 (2) で表される基であり、より好ましくは、水素原子であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

30

【0093】

式 (1-A1)、式 (1-A2)、式 (1-A4) 及び式 (1-A5) 中、 R^{13A} は、好ましくは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、1 価の複素環基、置換アミノ基又は式 (2) で表される基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基又は式 (2) で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。式 (1-A1) 及び式 (1-A2) 中、 R^{13A} は、更に好ましくは、置換基を有していてもよいアリール基である。式 (1-A4) 及び式 (1-A5) 中、 R^{13A} は、更に好ましくは、水素原子である。

【0094】

R^{11A} ~ R^{13A} におけるアリール基、1 価の複素環基及び置換アミノ基の例及び好ましい範囲は、それぞれ、環 L^1 及び環 L^2 が有していてもよい置換基におけるアリール基、1 価の複素環基及び置換アミノ基の例及び好ましい範囲と同じである。

40

R^{11A} ~ R^{13A} が有していてもよい置換基の例及び好ましい範囲は、環 L^1 及び環 L^2 が有していてもよい置換基が更に有していてもよい置換基の例及び好ましい範囲と同じである。

【0095】

式 (1-A1) ~ 式 (1-A10) 中、 R^{21A} ~ R^{24A} の少なくとも 1 つが式 (2) で表される基である場合、 R^{22A} 又は R^{23A} が式 (2) で表される基であることがより好ましい。

【0096】

50

R^{11A}とR^{12A}、R^{12A}とR^{13A}、R^{11B}とR^{12B}、R^{12B}とR^{13B}、R^{13B}とR^{14B}、R^{13B}とR^{15B}、R^{15B}とR^{16B}、R^{16B}とR^{17B}、R^{17B}とR^{18B}、R^{11B}とR^{18B}、R^{14B}とR^{15B}、及び、R^{12B}とR^{18B}は、それぞれ結合して、それぞれが結合する原子とともに環を形成しないことが好ましい。

【0097】

R^{11B}～R^{18B}は、本発明の発光素子の外部量子効率がより優れるので、好ましくは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、1価の複素環基、置換アミノ基又は式(2)で表される基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基又は式(2)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

【0098】

R^{11B}～R^{18B}におけるアリール基、1価の複素環基及び置換アミノ基の例及び好ましい範囲は、それぞれ、環L¹及び環L²が有していてもよい置換基におけるアリール基、1価の複素環基及び置換アミノ基の例及び好ましい範囲と同じである。

R^{11B}～R^{18B}が有していてもよい置換基の例及び好ましい範囲は、環L¹及び環L²が有していてもよい置換基が更に有していてもよい置換基の例及び好ましい範囲と同じである。

【0099】

式(1)で表される金属錯体は、式(2)で表される基を有する。

R³及びR⁹におけるアリール基の例及び好ましい範囲は、環L¹及び環L²が有していてもよい置換基におけるアリール基の例及び好ましい範囲と同じである。

R⁴～R⁸は、好ましくは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、1価の複素環基又は置換アミノ基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり、更に好ましくは、水素原子であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

R⁴～R⁸におけるアリール基、1価の複素環基及び置換アミノ基の例及び好ましい範囲は、それぞれ、環L¹及び環L²が有していてもよい置換基におけるアリール基、1価の複素環基及び置換アミノ基の例及び好ましい範囲と同じである。

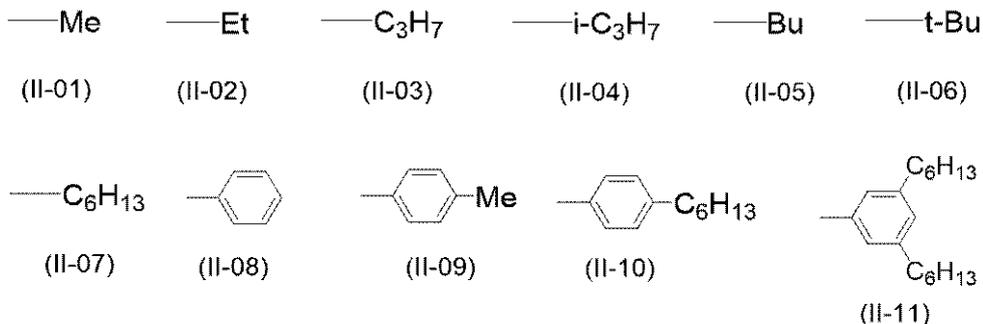
R³～R⁹が有していてもよい置換基の例及び好ましい範囲は、環L¹及び環L²が有していてもよい置換基が更に有していてもよい置換基の例及び好ましい範囲と同じである。

【0100】

式(2)中、R³で表されるアルキル基としては、式(II-01)～式(II-07)で表される基が好ましく、R³で表されるアリール基としては、式(II-08)～式(II-11)で表される基が好ましい。

【0101】

【化32】



【0102】

R³とR⁴、及び、R³とR⁸が、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成しない場合、R³は置換基を有していてもよいアルキル基であることが好ましく、置換基を有さないアルキル基であることがより好ましく、式(II-01)又は式(II-02)で表される基であることが更に好ましく、式(II-01)で表される基であることが特に好まし

10

20

30

40

50

い。

R^3 と R^4 が、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成している場合、 R^4 は水素原子であること、及び、複数存在する R^3 の内、環を形成している R^3 は置換基を有していてもよいアリール基であることが好ましく、式(II-08)で表される基であることがより好ましい。前記場合、環を形成していない R^3 は式(II-01)~式(II-011)で表される基であることが好ましく、式(II-01)~式(II-03)、式(II-05)又は式(II-07)~式(II-11)で表される基であることがより好ましい。

【0103】

本発明の発光素子の外部量子効率が優れるので、 X は置換基を有していてもよいアリーレン基、又は、置換基を有していてもよい2価の複素環基であることが好ましい。

10

X におけるアリーレン基及び2価の複素環基の例及び好ましい範囲は、それぞれ、後述の Ar^{Y1} で表されるアリーレン基及び2価の複素環基の例及び好ましい範囲と同じである。

X が有していてもよい置換基の例及び好ましい範囲は、環 L^1 及び環 L^2 が有していてもよい置換基が更に有していてもよい置換基の例及び好ましい範囲と同じである。

k_1 は、0~2であることが好ましく、0又は1であることがより好ましく、0であることが更に好ましい。

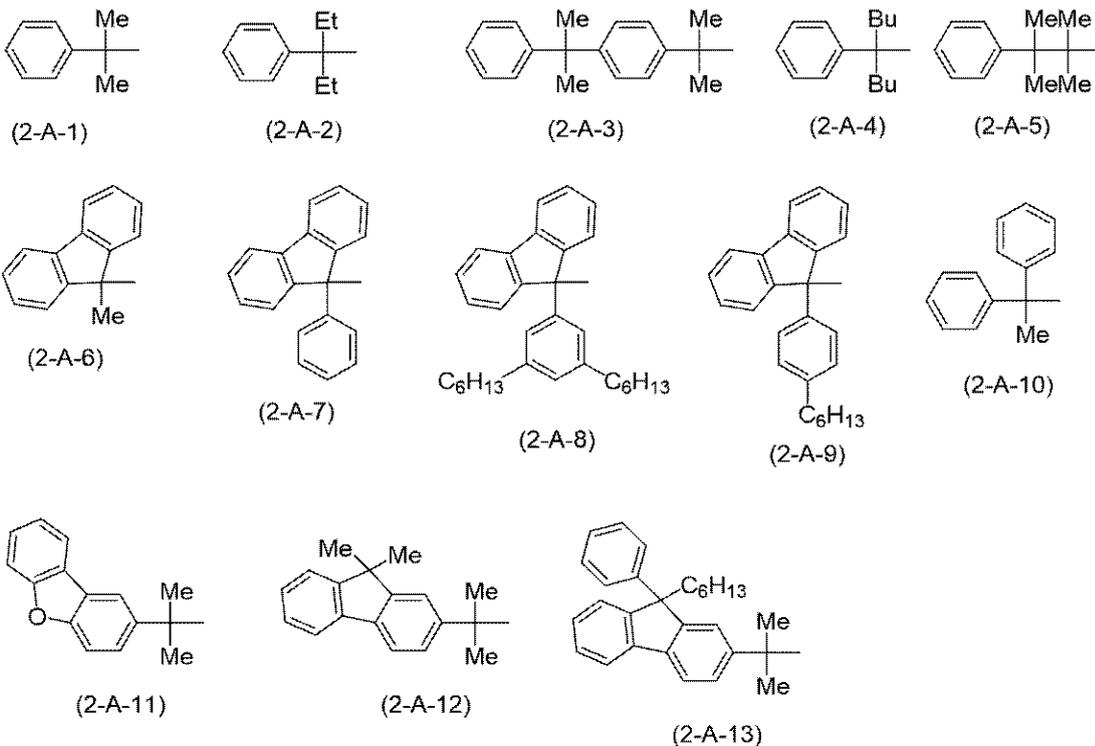
【0104】

式(2)で表される基としては、例えば、式(2-A-1)~式(2-A-13)で表される基が挙げられ、式(2-A-1)~式(2-A-4)又は式(2-A-6)~式(2-A-9)で表される基であることが好ましく、式(2-A-1)又は式(2-A-9)で表される基であることがより好ましい。

20

【0105】

【化33】



30

40

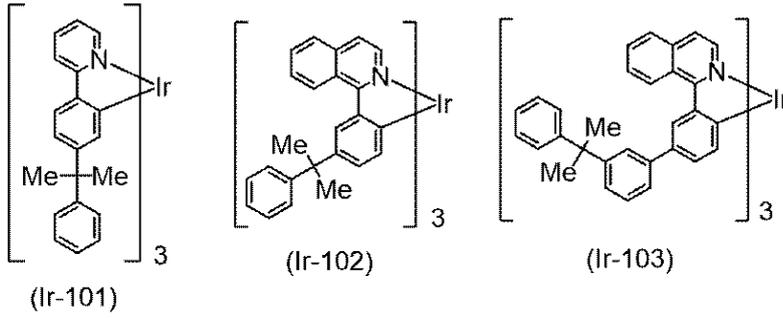
【0106】

式(1)で表される金属錯体としては、例えば、式(Ir-101)~式(Ir-140)、式(Pt-100)~式(Pt-103)、式(Pd-100)又は式(Rh-100)で表される金属錯体が挙げられる。

【0107】

50

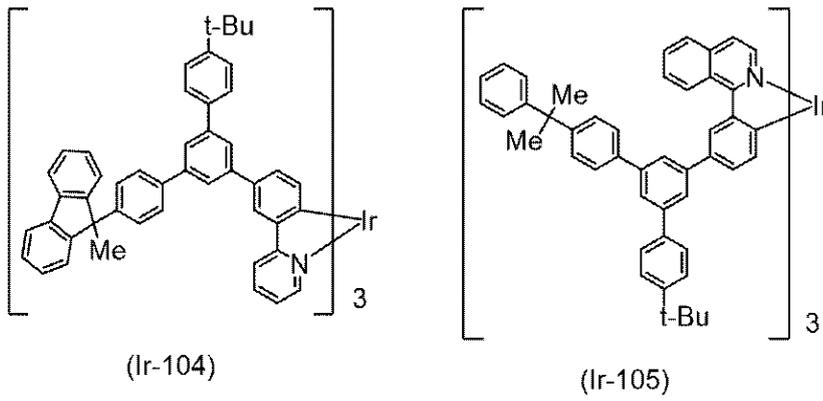
【化 3 4】



10

【 0 1 0 8】

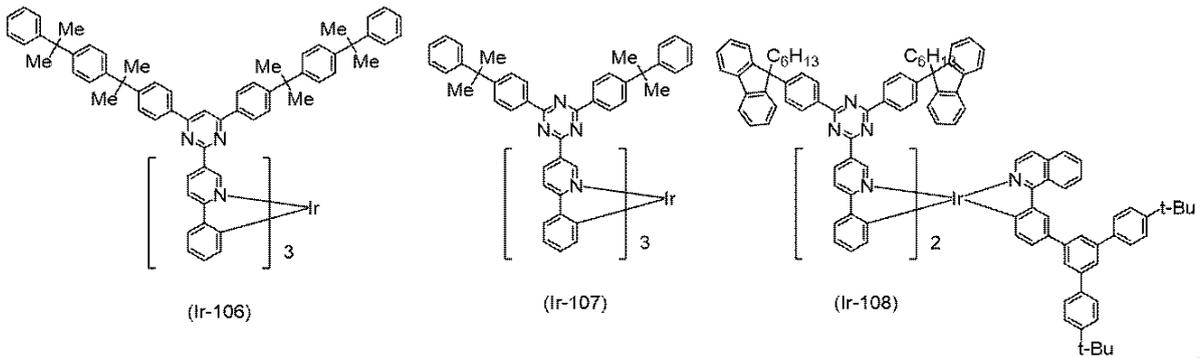
【化 3 5】



20

【 0 1 0 9】

【化 3 6】



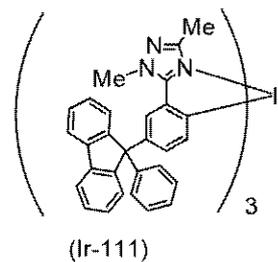
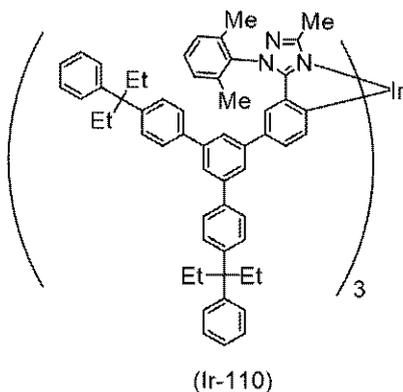
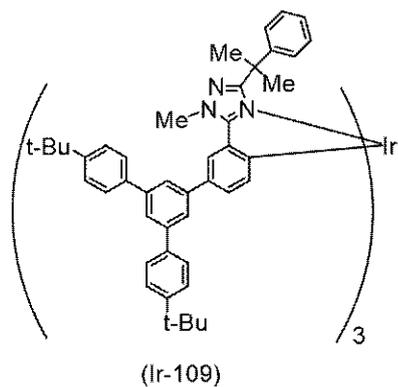
30

【 0 1 1 0】

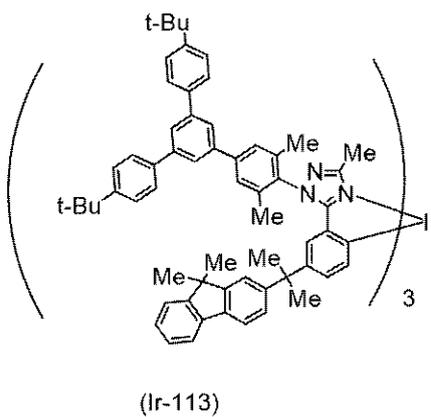
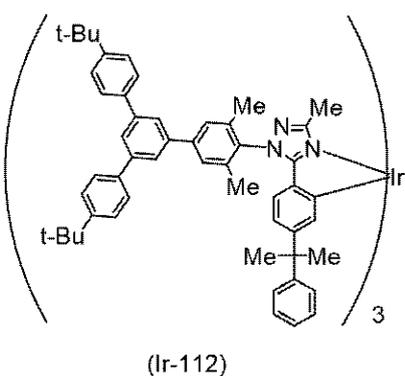
40

50

【化 3 7】



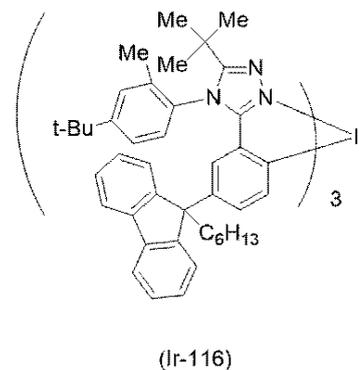
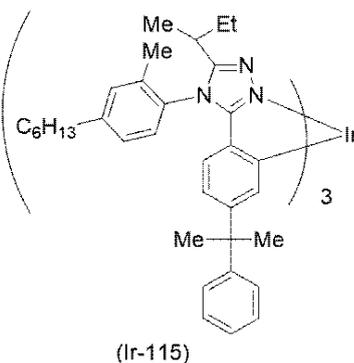
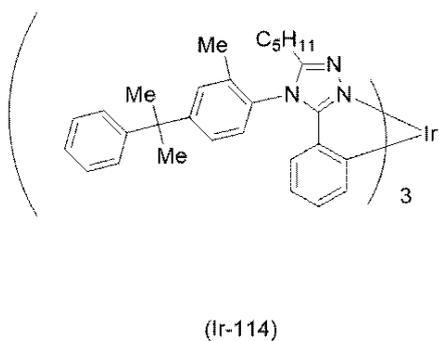
10



20

【 0 1 1 1】

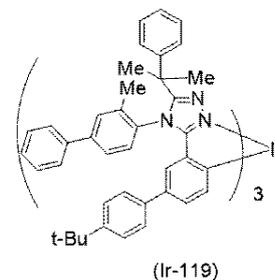
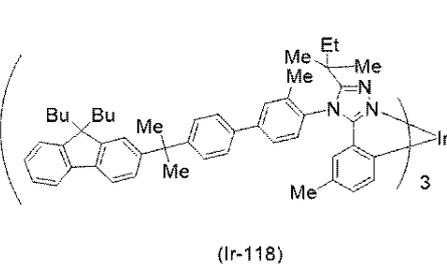
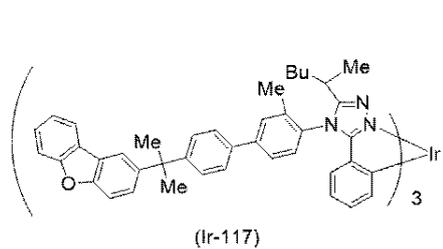
【化 3 8】



30

【 0 1 1 2】

【化 3 9】

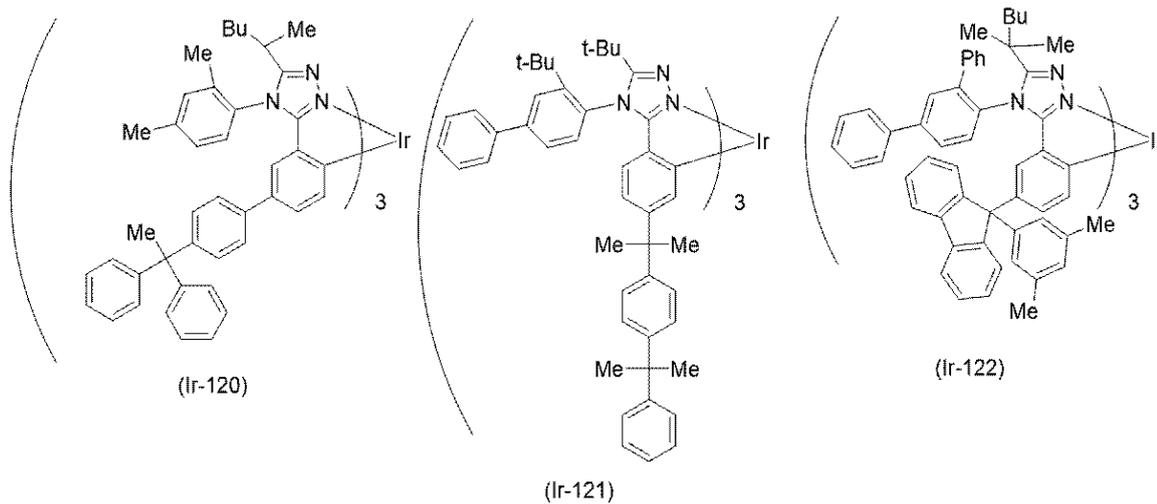


40

【 0 1 1 3】

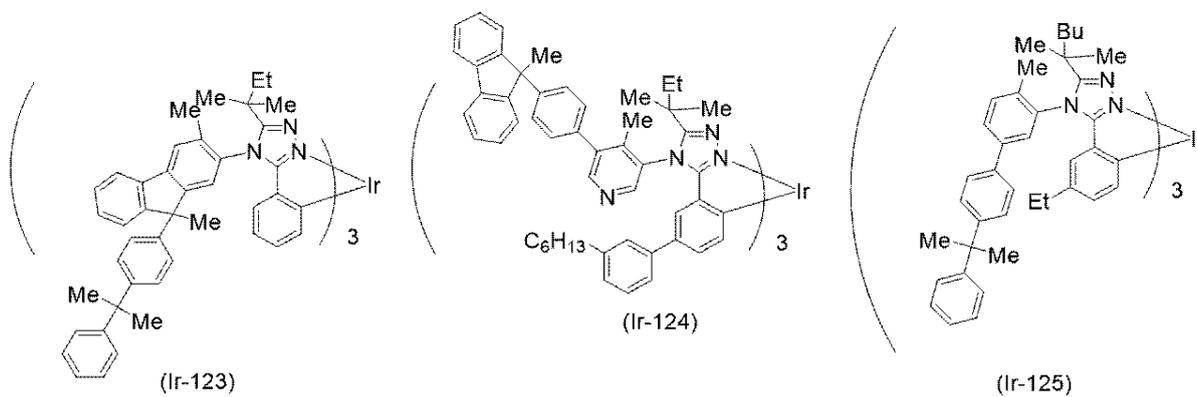
50

【化 4 0】



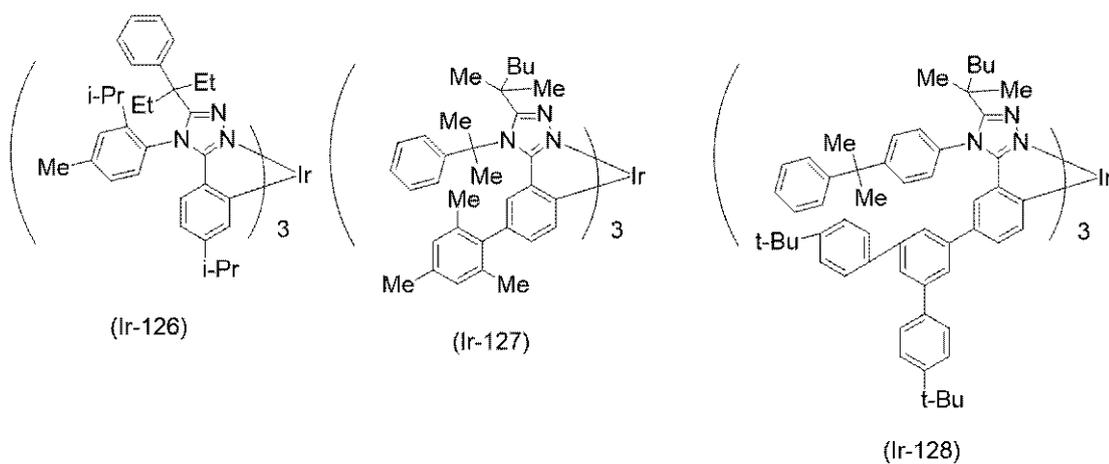
【 0 1 1 4】

【化 4 1】



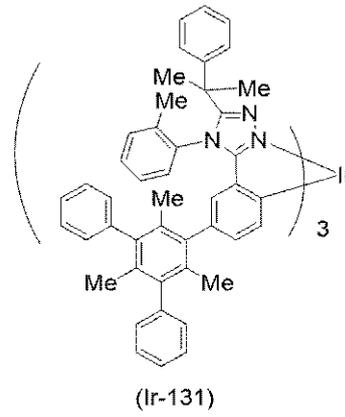
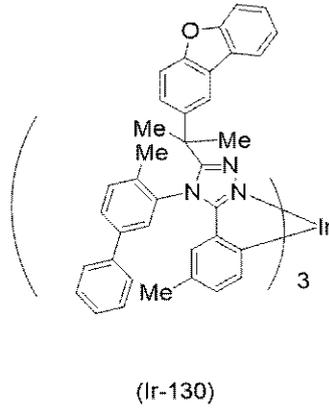
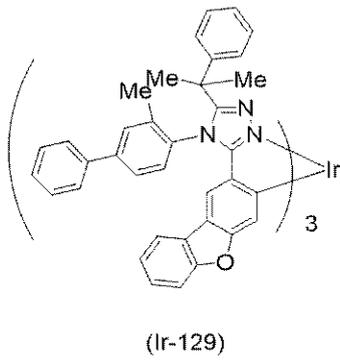
【 0 1 1 5】

【化 4 2】



【 0 1 1 6】

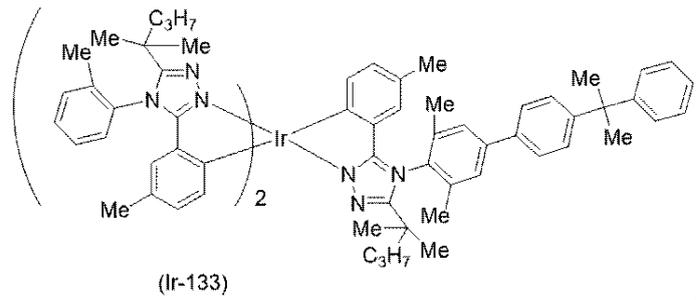
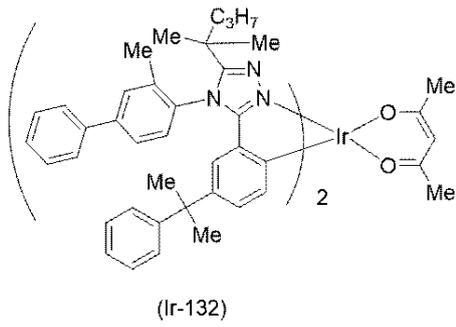
【化 4 3】



10

【 0 1 1 7】

【化 4 4】



20

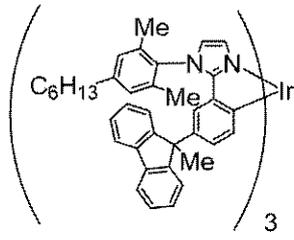
【 0 1 1 8】

30

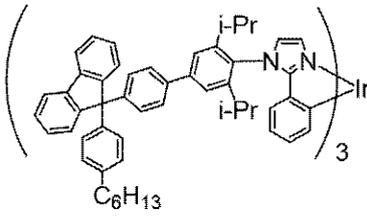
40

50

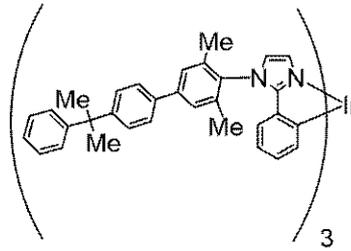
【化 4 5】



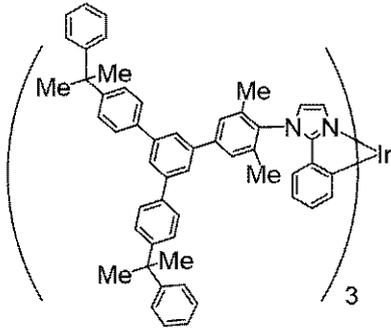
(Ir-134)



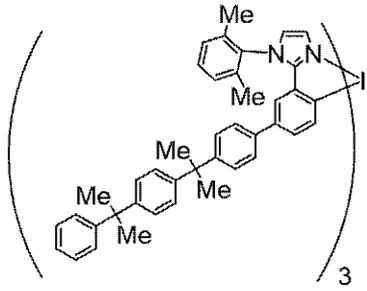
(Ir-135)



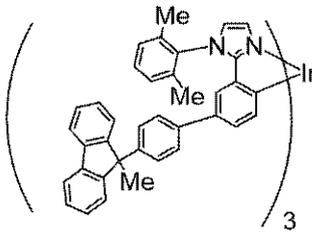
(Ir-136)



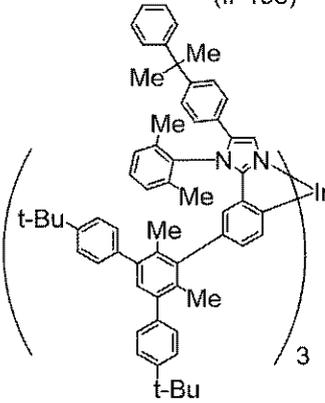
(Ir-137)



(Ir-138)



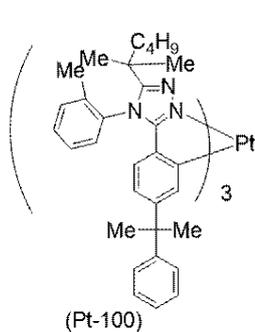
(Ir-139)



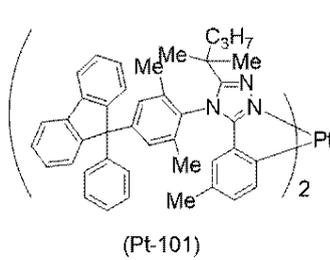
(Ir-140)

【 0 1 1 9】

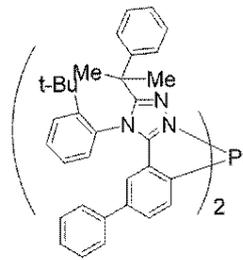
【化 4 6】



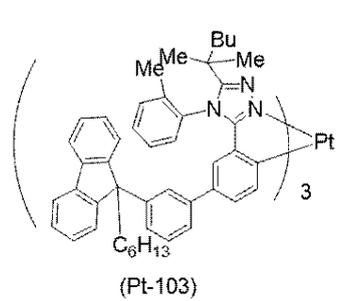
(Pt-100)



(Pt-101)



(Pt-102)



(Pt-103)

【 0 1 2 0】

10

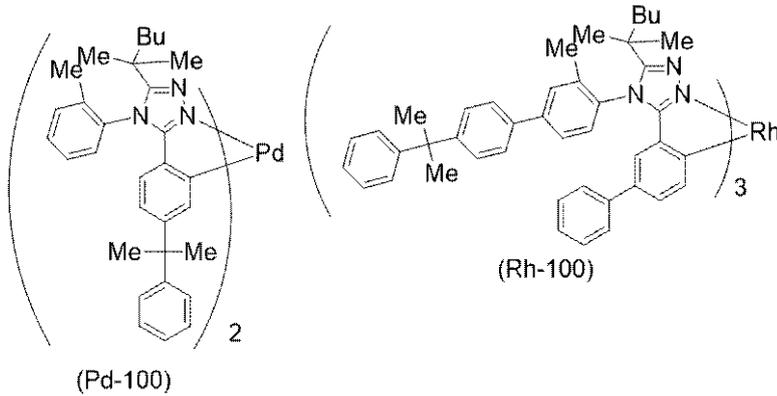
20

30

40

50

【化47】



10

【0121】

式(1)で表される金属錯体には、複数の幾何異性体が考えられ、いずれの幾何異性体であってもよいが、本発明の発光素子の外部量子効率が優れるので、facial体が本発明の金属錯体全体に対して、好ましくは80モル%以上であり、より好ましくは90モル%以上であり、更に好ましくは99モル%以上であり、特に好ましくは100モル%である。

【0122】

<金属錯体の製造方法>

・製造方法1

本発明の金属錯体は、例えば、配位子となる化合物と金属化合物とを反応させる方法により製造することができる。必要に応じて、金属錯体の配位子の官能基変換反応を行ってもよい。

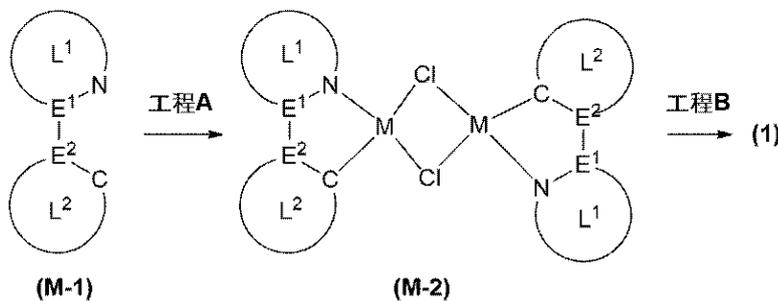
20

【0123】

式(1)で表される化合物は、例えば、式(M-1)で表される化合物と、イリジウム化合物又はその水和物とを反応させる工程A、及び、式(M-2)で表される金属錯体と、式(M-1)で表される化合物又はA¹-G¹-A²で表される配位子の前駆体とを反応させる工程B、を含む方法により製造することができる。

【0124】

【化48】



30

[式中、E¹、E²、環L¹、環L²及びMは、前記と同じ意味を表す。]

40

【0125】

工程Aにおいて、イリジウム化合物としては、例えば、塩化イリジウム、トリス(アセチルアセトナト)イリジウム(III)、クロロ(シクロオクタジエン)イリジウム(I)ダイマー、酢酸イリジウム(III)が挙げられる。イリジウム化合物の水和物としては、例えば、塩化イリジウム・三水和物が挙げられる。

【0126】

工程A及び工程Bは、通常、溶媒中で行う。溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等のアルコール系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、シクロペンチルメチルエーテル、ジグライム等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、

50

クロロホルム等のハロゲン系溶媒；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；ヘキサン、デカリン、トルエン、キシレン、メシチレン等の炭化水素系溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；アセトン、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。

【0127】

工程A及び工程Bにおいて、反応時間は、通常、30分～150時間であり、反応温度は、通常、反応系に存在する溶媒の融点から沸点の間である。

【0128】

工程Aにおいて、式(M-1)で表される化合物は、イリジウム化合物又はその水和物1モルに対して、通常、2～20モルである。

10

【0129】

工程Bにおいて、式(M-1)で表される化合物又はA¹-G¹-A²で表される配位子の前駆体の量は、式(M-2)で表される金属錯体1モルに対して、通常、1～100モルである。

【0130】

工程Bにおいて、反応は、トリフルオロメタンスルホン酸銀等の銀化合物の存在下で行うことが好ましい。銀化合物を用いる場合、その量は、式(M-2)で表される金属錯体1モルに対して、通常、2～20モルである。

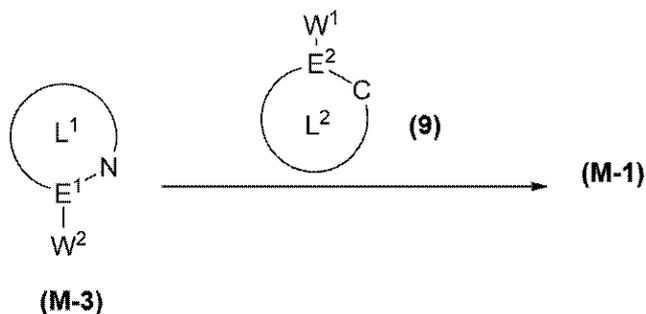
【0131】

式(M-1)で表される化合物は、例えば、式(M-3)で表される化合物と、式(9)で表される化合物とを、Suzuki反応、Kumada反応、Stille反応、Negishi反応等のカップリング反応させる工程により合成することができる。

20

【0132】

【化49】



30

[式中、

E¹、E²、環L¹及び環L²は、前記と同じ意味を表す。

W¹及びW²は、それぞれ独立に、-B(OR^{W1})₂で表される基、アルキルスルホニルオキシ基、シクロアルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。R^{W1}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアミノ基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在するR^{W1}は、同一でも異なっていてもよく、互いに結合して、それぞれが結合する酸素原子とともに環構造を形成していてもよい。]

40

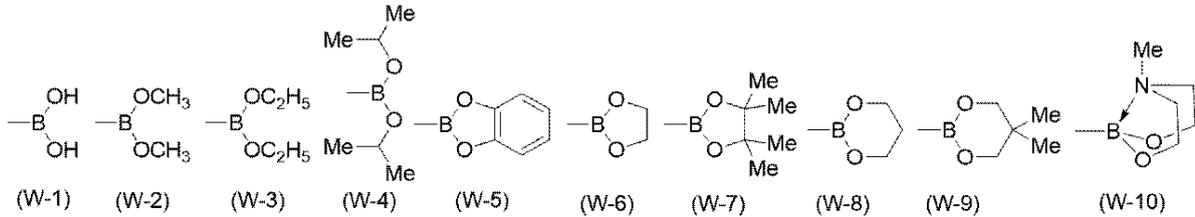
【0133】

-B(OR^{W1})₂で表される基としては、例えば、式(W-1)-式(W-10)で表される基が挙げられる。

【0134】

50

【化50】



【0135】

W^1 及び W^2 で表されるアルキルスルホニルオキシ基としては、メタンスルホニルオキシ基、エタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基等が挙げられる。 W^1 及び W^2 で表されるアリールスルホニルオキシ基としては、p-トルエンスルホニルオキシ基等が挙げられる。

10

【0136】

W^1 及び W^2 は、式(9)で表される化合物と式(M-3)で表される金属錯体とのカップリング反応が容易に進行するので、好ましくは、 $-B(OR^{W^1})_2$ で表される基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、臭素原子又はヨウ素原子であり、より好ましくは、式(W-7)で表される基である。

【0137】

$R^{16} \sim R^{18}$ で表されるアルキルスルホニルオキシ基、シクロアルキルスルホニルオキシ基及びアリールスルホニルオキシ基は、それぞれ、 W^1 及び W^2 で表されるアルキルスルホニルオキシ基、シクロアルキルスルホニルオキシ基及びアリールスルホニルオキシ基と同じ意味を表す。

20

【0138】

これらの反応は、通常、溶媒中で行う。溶媒、反応時間及び反応温度は、工程A及び工程Bについて説明したものと同一である。

これらの反応において、式(9)で表される化合物の量は、式(M-3)で表される化合物1モルに対して、通常、0.05~20モルである。

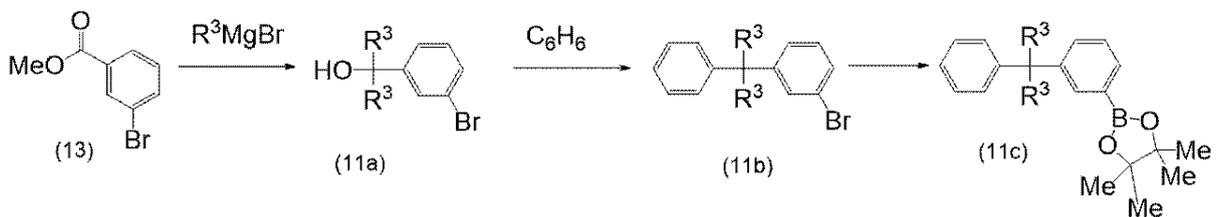
【0139】

式(9)で表される化合物の実施形態の1つである式(11b)又は式(11c)で表される化合物は、例えば、下記の方法で合成することができる。

30

【0140】

【化51】



40

[式中、 R^3 は、前記と同じ意味を表す。]

【0141】

式(11a)で表される化合物は、例えば、式(13)で表される化合物とグリニヤル試薬とを反応させることにより合成することができる。

式(11b)で表される化合物は、例えば、式(11a)で表される化合物とベンゼンとを反応させることにより合成することができる。

式(11c)で表される化合物は、例えば、式(11b)で表される化合物とビスピナコラートジボロンとを反応させることにより合成することができる。

【0142】

・製造方法2

50

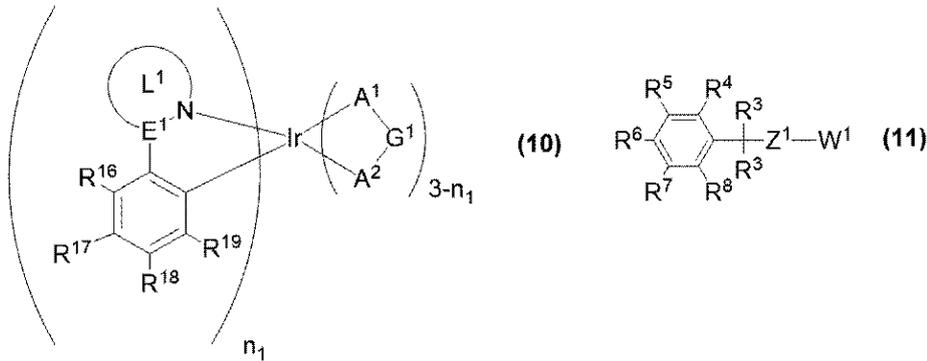
本発明の金属錯体は、例えば、金属錯体の前駆体と金属錯体の配位子の前駆体とを反応させる方法によっても製造することができる。

【0143】

式(1)で表される化合物は、例えば、式(10)で表される化合物と、式(11)で表される金属錯体とをカップリング反応させることにより製造することができる。このカップリング反応は、式(M-1)で表される化合物について説明したものと同一である。

【0144】

【化52】



10

[式中、

n_1 、 A^1 、 G^1 、 A^2 、 E^1 、環 L^1 、 $R^3 \sim R^8$ 及び W^1 は前記と同じ意味を表す。

$R^{16} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、1価の複素環基、ハロゲン原子、 $-B(OR^{W1})_2$ で表される基(R^{W1} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{W1} は、同一でも異なっていてもよく、互いに結合して、それぞれが結合する酸素原子とともに環構造を形成していてもよい。)、アルキルスルホニルオキシ基、シクロアルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。但し、 $R^{16} \sim R^{18}$ の少なくとも1つは、 $-B(OR^{W1})_2$ で表される基、アルキルスルホニルオキシ基、シクロアルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、

30

塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。
 R^{19} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基又は1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

E^2 に隣接する E^1 と結合する R^5 と、 R^{16} とが結合して、 R^5 が結合する E^1 及び R^{16} が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。 R^{16} と R^{17} とが結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^{17} と R^{18} とが結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよく、 R^{18} と R^{19} とが結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。

Z^1 は、アルキレン基、アリーレン基、2価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

40

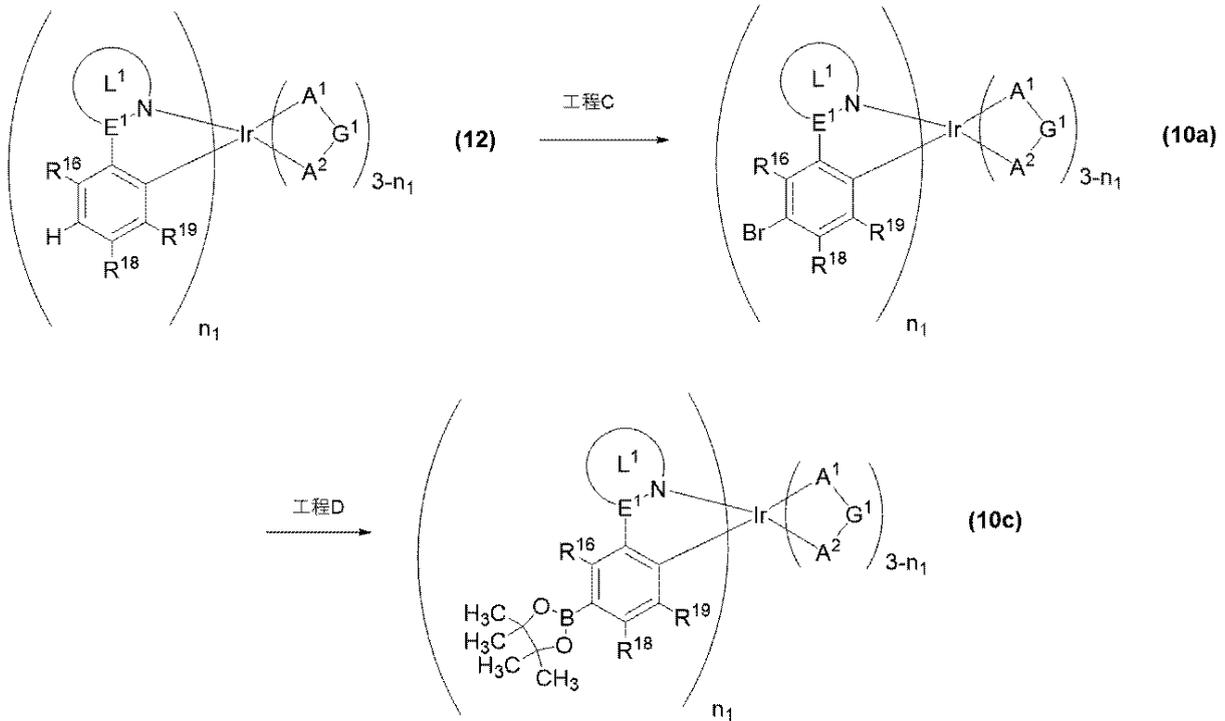
【0145】

式(10)で表される金属錯体の実施形態の1つである式(10a)又は式(10c)で表される金属錯体は、例えば、式(12)で表される金属錯体から合成することができる。

【0146】

50

【化53】



[式中、E¹、環L¹、A¹、A²、G¹、n₁、R¹⁶、R¹⁸及びR¹⁹は、前記と同じ意味を表す。]

【0147】

工程Cにおいて、式(10a)で表される金属錯体は、例えば、有機溶媒中で、式(12)で表される金属錯体と、N-ブロモスクシンイミドとを反応させることにより得られる。

工程Cにおいて、N-ブロモスクシンイミドの量は、式(12)で表される化合物1モルに対して、通常、1~50モルである。

【0148】

工程Dにおいて、式(10c)で表される金属錯体は、例えば、有機溶媒中で、式(10a)で表される化合物と、ビス(ピナコラート)ジボロンとを反応させることにより得られる。

工程Dにおいて、ビス(ピナコラート)ジボロンの量は、式(10a)で表される化合物1モルに対して、通常、1~50モルである。

【0149】

工程C及び工程Dは、通常、溶媒中で行う。溶媒、反応時間及び反応温度は、工程A及び工程Bについて説明したものと同一である。

【0150】

・製造方法1と製造方法2の共通説明

カップリング反応において、反応を促進するために、パラジウム触媒等の触媒を用いてもよい。パラジウム触媒としては、酢酸パラジウム、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム(II)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0)等が挙げられる。

パラジウム触媒は、トリフェニルホスフィン、トリ(o-トリル)ホスフィン、トリ(tert-ブチル)ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン等のリン化合物と併用してもよい。

【0151】

カップリング反応においてパラジウム触媒を用いる場合、その量は、例えば、式(M-3)、式(10)又は式(10a)で表される化合物1モルに対して、通常、有効量であり、好ま

10

20

30

40

50

しくは、パラジウム元素換算で0.00001~10モルである。

カップリング反応において、必要に応じて、塩基を併用する。

【0152】

<金属錯体の製造方法>で説明した各反応において用いられる化合物、触媒及び溶媒は、各々、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0153】

<組成物>

本発明の組成物は、正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料、発光材料（本発明の金属錯体とは異なる。）、酸化防止剤及び溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の材料と、本発明の金属錯体とを含有する。

10

【0154】

本発明の組成物において、本発明の金属錯体は、1種単独で含有されていても、2種以上含有されていてもよい。

【0155】

[ホスト材料]

本発明の金属錯体は、正孔注入性、正孔輸送性、電子注入性及び電子輸送性からなる群から選ばれる少なくとも1つの機能を有するホスト材料との組成物とすることにより、本発明の金属錯体を用いて得られる発光素子の外部量子効率が特に優れたものとなる。本発明の組成物において、ホスト材料は、1種単独で含有されていても、2種以上含有されていてもよい。

20

【0156】

本発明の金属錯体とホスト材料とを含有する組成物において、本発明の金属錯体の含有量は、本発明の金属錯体とホスト材料との合計を100重量部とした場合、通常、0.05~80重量部であり、好ましくは0.1~50重量部であり、より好ましくは0.5~40重量部である。

【0157】

ホスト材料の有する最低励起三重項状態(T_1)は、本発明の組成物を用いて得られる発光素子の外部量子効率が優れるので、本発明の金属錯体の有する T_1 と同等のエネルギー準位、又は、より高いエネルギー準位であることが好ましい。

【0158】

ホスト材料としては、本発明の組成物を用いて得られる発光素子を溶液塗布プロセスで作製できるので、本発明の金属錯体を溶解することが可能な溶媒に対して溶解性を示すものであることが好ましい。

30

ホスト材料は、低分子化合物と高分子化合物とに分類され、低分子化合物が好ましい。

【0159】

・低分子ホスト

ホスト材料として好ましい低分子化合物（以下、「低分子ホスト」と言う。）に関して説明する。

低分子ホストは、好ましくは、前記式（H-1）で表される化合物である。

【0160】

Ar^{H1} 及び Ar^{H2} は、フェニル基、フルオレニル基、スピロピフルオレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ピロリル基、インドリル基、アザインドリル基、カルバゾリル基、アザカルバゾリル基、ジアザカルバゾリル基、フェノキサジニル基又はフェノチアジニル基であることが好ましく、フェニル基、スピロピフルオレニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、ジベンゾチエニル基、ジベンゾフリル基、カルバゾリル基又はアザカルバゾリル基であることがより好ましく、フェニル基、ピリジル基、カルバゾリル基又はアザカルバゾリル基であることが更に好ましく、式（TDA-1）又は（TDA-3）で表される基であることが特に好ましく、式（TDA-3）で表される基であることがとりわけ好まし

40

50

く、これらの基は置換基を有していてもよい。

【0161】

Ar^{H1}及びAr^{H2}が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又は1価の複素環基が好ましく、これらの基は更に置換基を有していてもよい。

【0162】

n^{H1}は、好ましくは1である。n^{H2}は、好ましくは0である。

【0163】

n^{H3}は、通常、0以上10以下の整数であり、好ましくは1以上3以下の整数であり、より好ましくは1である。

【0164】

L^{H1}は、アリーレン基又は2価の複素環基であることが好ましく、式(A-1)~式(A-3)、式(A-8)~式(A-10)、式(AA-1)~式(AA-6)、式(AA-10)~式(AA-21)又は式(AA-24)~式(AA-34)で表される基であることがより好ましく、式(A-1)、式(A-2)、式(AA-2)、式(AA-4)、式(AA-14)又は式(AA-15)で表される基であることが更に好ましく、式(AA-14)又は式(AA-15)で表される基であることが特に好ましい。

【0165】

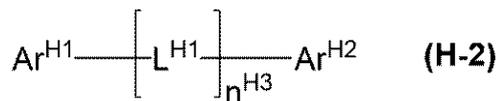
L^{H1}が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又は1価の複素環基が好ましく、これらの基は更に置換基を有していてもよい。

【0166】

式(H-1)で表される化合物は、式(H-2)で表される化合物であることが好ましい。

【0167】

【化54】



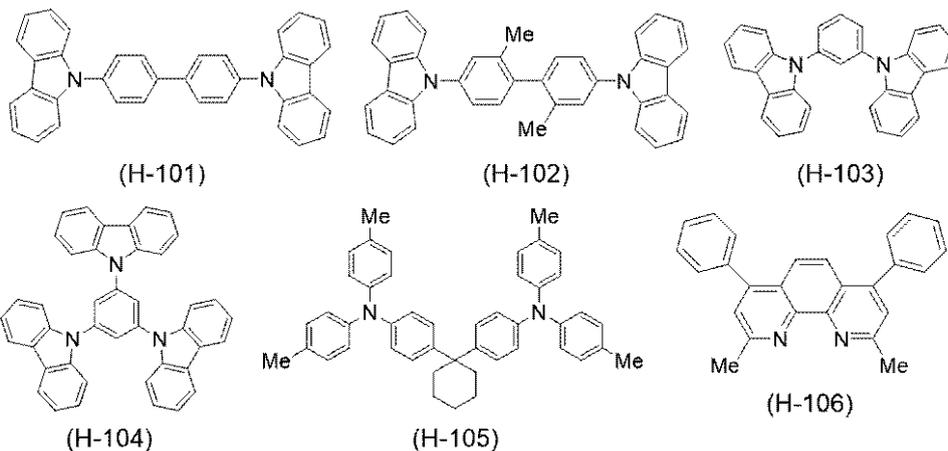
[式中、Ar^{H1}、Ar^{H2}、n^{H3}及びL^{H1}は、前記と同じ意味を表す。]

【0168】

式(H-1)で表される化合物としては、式(H-101)~式(H-118)で表される化合物が例示される。

【0169】

【化55】



【0170】

10

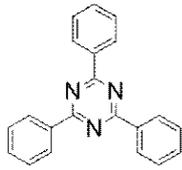
20

30

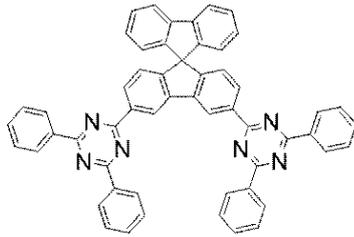
40

50

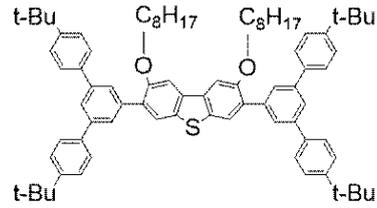
【化56】



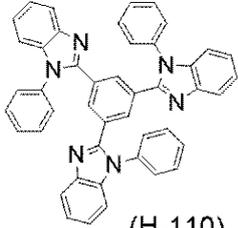
(H-107)



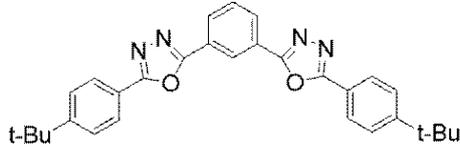
(H-108)



(H-109)



(H-110)

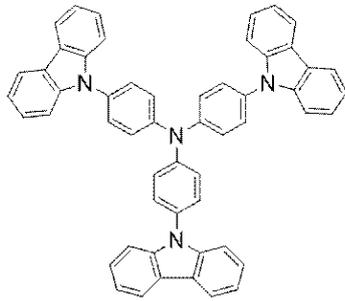


(H-111)

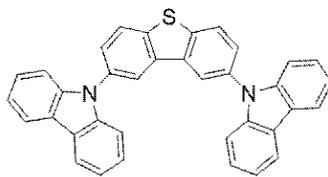
10

【0171】

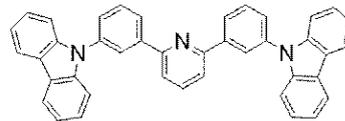
【化57】



(H-112)



(H-113)

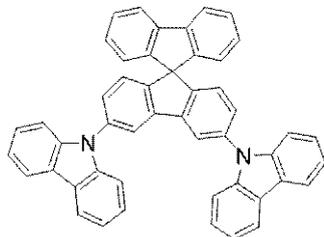


(H-114)

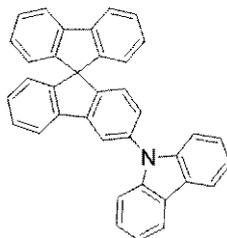
20

【0172】

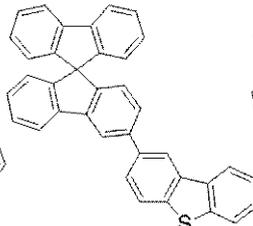
【化58】



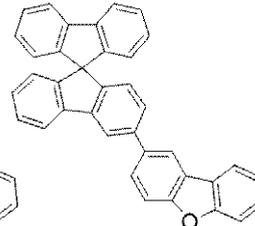
(H-115)



(H-116)



(H-117)



(H-118)

30

【0173】

・高分子ホスト

ホスト化合物として好ましい高分子化合物（以下、「高分子ホスト」と言う。）に関して説明する。

【0174】

高分子ホストは、例えば、後述の正孔輸送材料である高分子化合物、後述の電子輸送材料である高分子化合物であり、好ましくは、前記式(Y)で表される構成単位を含む高分子化合物である。

【0175】

Ar^{Y1}で表されるアリーレン基は、より好ましくは、式(A-1)、式(A-2)、式(A-6)-式(A-10)、式(A-19)又は式(A-20)で表される基であり、更に好ましくは、式(A-1)、式(A-2)

40

50

、式(A-7)、式(A-9)又は式(A-19)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

【0176】

Ar^{Y1}で表される2価の複素環基は、より好ましくは、式(AA-1)-式(AA-4)、式(AA-10)-式(AA-15)、式(AA-18)-式(AA-21)、式(AA-33)又は式(AA-34)で表される基であり、更に好ましくは、式(AA-4)、式(AA-10)、式(AA-12)、式(AA-14)又は式(AA-33)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

【0177】

Ar^{Y1}で表されるアリーレン基と2価の複素環基とが直接結合した2価の基における、アリーレン基及び2価の複素環基のより好ましい範囲、更に好ましい範囲は、それぞれ、前述のAr^{Y1}で表されるアリーレン基及び2価の複素環基のより好ましい範囲、更に好ましい範囲と同様である。

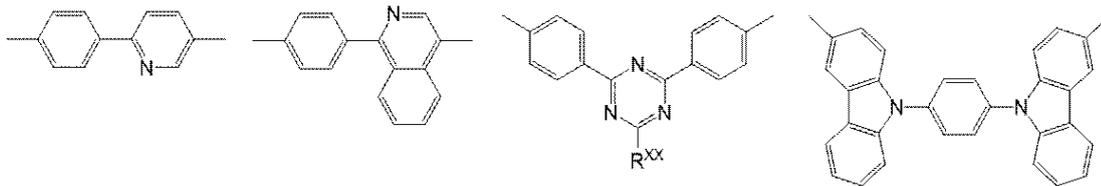
10

【0178】

「アリーレン基と2価の複素環基とが直接結合した2価の基」としては、例えば、下記式で表される基が挙げられ、これらは置換基を有していてもよい。

【0179】

【化59】



20

[式中、R^{XX}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

【0180】

R^{XX}は、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

【0181】

Ar^{Y1}で表される基が有してもよい置換基は、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり、これらの基は更に置換基を有していてもよい。

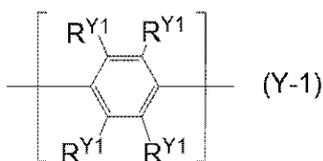
30

【0182】

式(Y)で表される構成単位としては、例えば、式(Y-1)-式(Y-10)で表される構成単位が挙げられる。

【0183】

【化60】



40

[式中、R^{Y1}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又は1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在するR^{Y1}は、同一でも異なっていてもよく、隣接するR^{Y1}同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

【0184】

R^{Y1}は、好ましくは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

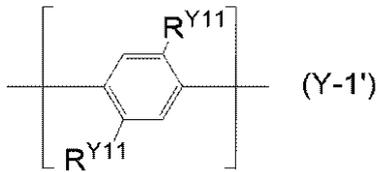
【0185】

式(Y-1)で表される構成単位は、好ましくは、式(Y-1')で表される構成単位である。

50

【 0 1 8 6 】

【 化 6 1 】



[式中、 R^{Y11} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又は1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{Y11} は、同一でも異なってもよい。]

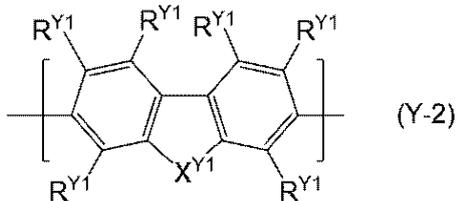
10

【 0 1 8 7 】

R^{Y11} は、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

【 0 1 8 8 】

【 化 6 2 】



20

[式中、

R^{Y1} は前記と同じ意味を表す。

X^{Y1} は、 $-C(R^{Y2})_2-$ 、 $-C(R^{Y2})=C(R^{Y2})-$ 又は $C(R^{Y2})_2-C(R^{Y2})_2-$ で表される基を表す。 R^{Y2} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又は1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。複数存在する R^{Y2} は、同一でも異なってもよく、 R^{Y2} 同士は互いに結合して、それぞれが結合する炭素原子と共に環を形成していてもよい。]

30

【 0 1 8 9 】

R^{Y2} は、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は1価の複素環基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

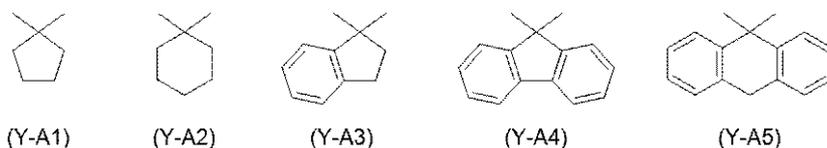
【 0 1 9 0 】

X^{Y1} において、 $-C(R^{Y2})_2-$ で表される基中の2個の R^{Y2} の組み合わせは、好ましくは両方がアルキル基若しくはシクロアルキル基、両方がアリール基、両方が1価の複素環基、又は、一方がアルキル基若しくはシクロアルキル基で他方がアリール基若しくは1価の複素環基であり、より好ましくは一方がアルキル基若しくはシクロアルキル基で他方がアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。2個存在する R^{Y2} は互いに結合して、それぞれが結合する原子と共に環を形成していてもよく、 R^{Y2} が環を形成する場合、 $-C(R^{Y2})_2-$ で表される基としては、好ましくは式(Y-A1)-式(Y-A5)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

40

【 0 1 9 1 】

【 化 6 3 】



【 0 1 9 2 】

50

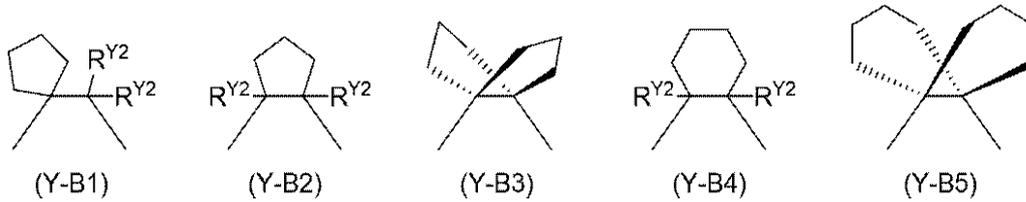
X^{Y1} において、 $-C(R^{Y2})=C(R^{Y2})-$ で表される基中の2個の R^{Y2} の組み合わせは、好ましくは両方がアルキル基若しくはシクロアルキル基、又は、一方がアルキル基若しくはシクロアルキル基で他方がアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

【0193】

X^{Y1} において、 $-C(R^{Y2})_2-C(R^{Y2})_2-$ で表される基中の4個の R^{Y2} は、好ましくは置換基を有していてもよいアルキル基又はシクロアルキル基である。複数ある R^{Y2} は互いに結合して、それぞれが結合する原子と共に環を形成していてもよく、 R^{Y2} が環を形成する場合、 $-C(R^{Y2})_2-C(R^{Y2})_2-$ で表される基は、好ましくは式(Y-B1)-式(Y-B5)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

【0194】

【化64】



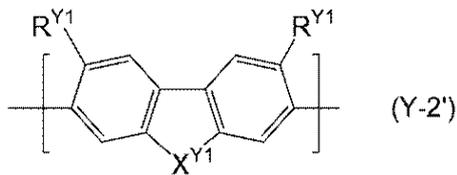
[式中、 R^{Y2} は前記と同じ意味を表す。]

【0195】

式(Y-2)で表される構成単位は、式(Y-2')で表される構成単位であることが好ましい。

【0196】

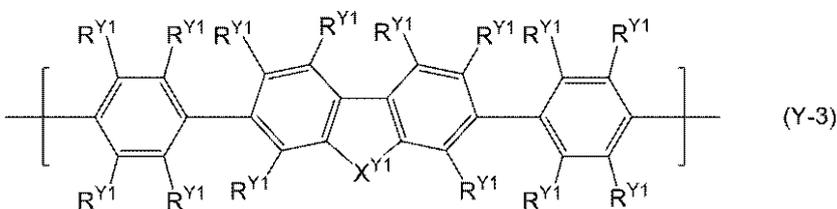
【化65】



[式中、 R^{Y1} 及び X^{Y1} は前記と同じ意味を表す。]

【0197】

【化66】



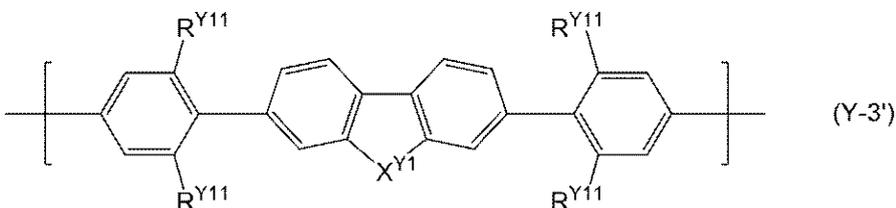
[式中、 R^{Y1} 及び X^{Y1} は前記と同じ意味を表す。]

【0198】

式(Y-3)で表される構成単位は、式(Y-3')で表される構成単位であることが好ましい。

【0199】

【化67】



[式中、 R^{Y11} 及び X^{Y1} は前記と同じ意味を表す。]

【0200】

10

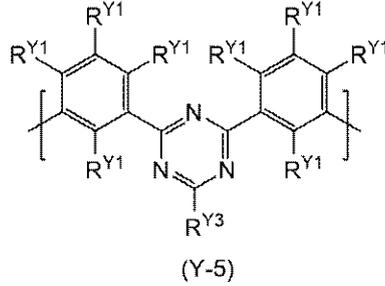
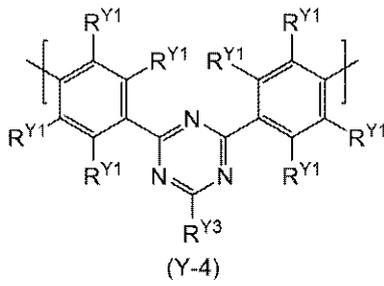
20

30

40

50

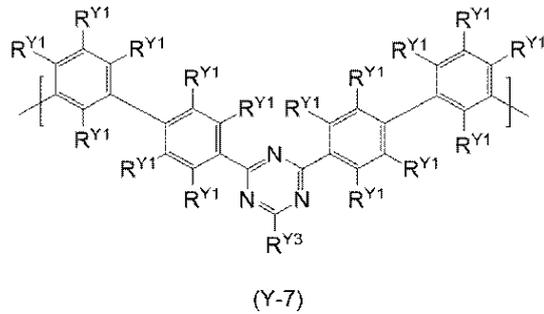
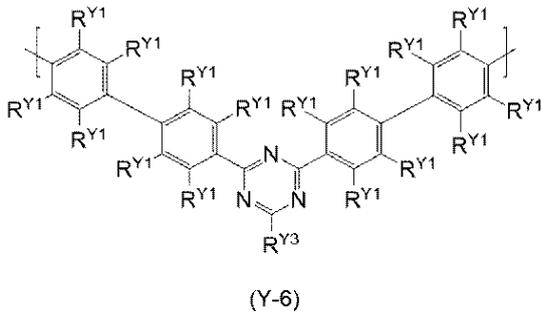
【化68】



10

【0201】

【化69】



20

[式中、

R^{Y1}は前記と同じ意味を表す。R^{Y3}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又は1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

【0202】

R^{Y3}は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又は1価の複素環基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

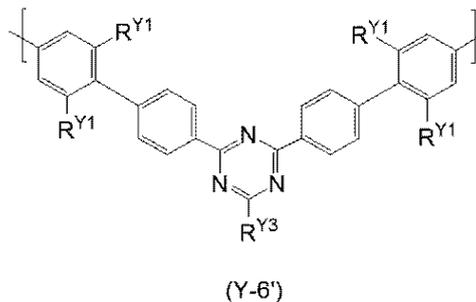
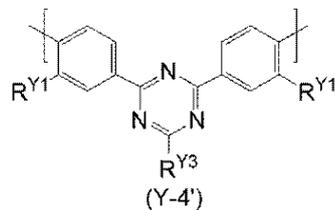
【0203】

式(Y-4)で表される構成単位は、式(Y-4')で表される構成単位であることが好ましく、式(Y-6)で表される構成単位は、式(Y-6')で表される構成単位であることが好ましい。

30

【0204】

【化70】



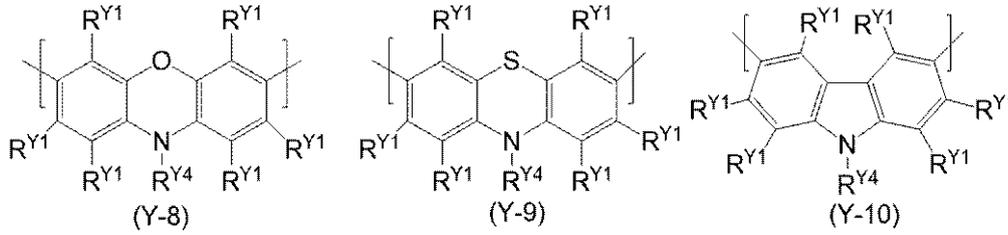
40

[式中、R^{Y1}及びR^{Y3}は前記と同じ意味を表す。]

【0205】

50

【化71】



[式中、

R^{Y1} は前記を同じ意味を表す。

R^{Y4} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又は1価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。]

【0206】

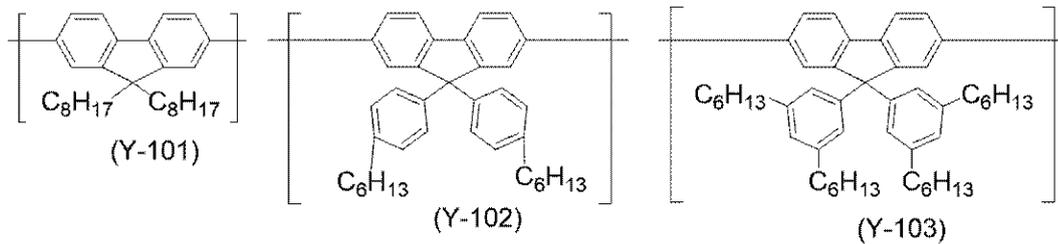
R^{Y4} は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリール基又は1価の複素環基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

【0207】

式(Y)で表される構成単位としては、例えば、式(Y-101)-式(Y-121)で表されるアリーレン基からなる構成単位、式(Y-201)-式(Y-206)で表される2価の複素環基からなる構成単位、式(Y-301)-式(Y-304)で表されるアリーレン基と2価の複素環基とが直接結合した2価の基からなる構成単位が挙げられる。

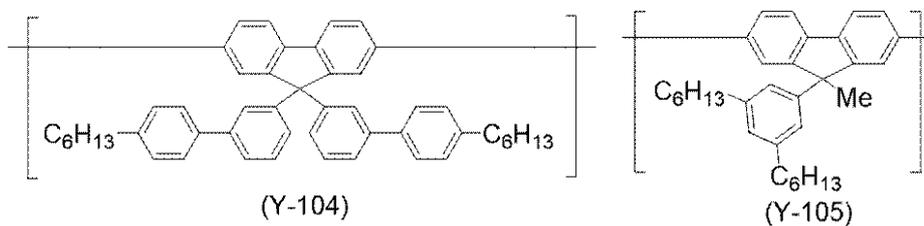
【0208】

【化72】



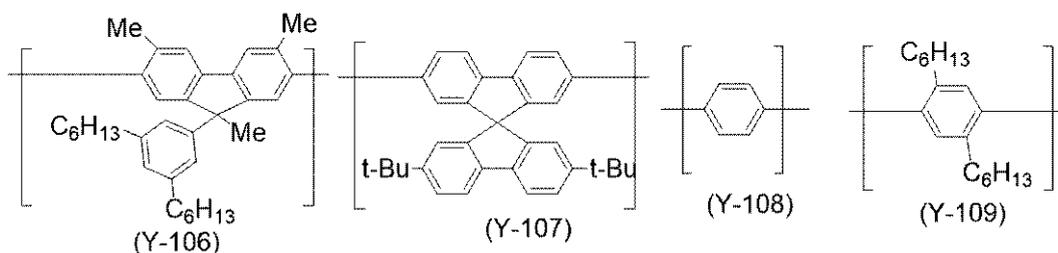
【0209】

【化73】



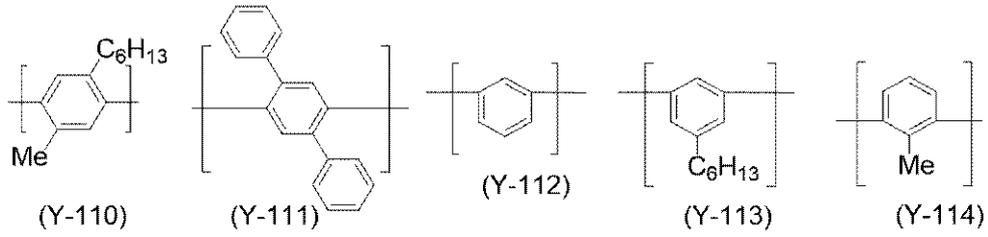
【0210】

【化74】



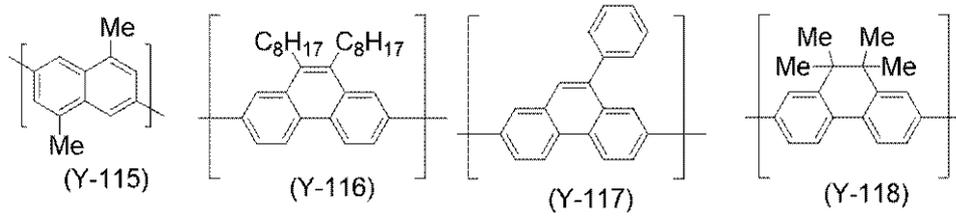
【0211】

【化75】



【0212】

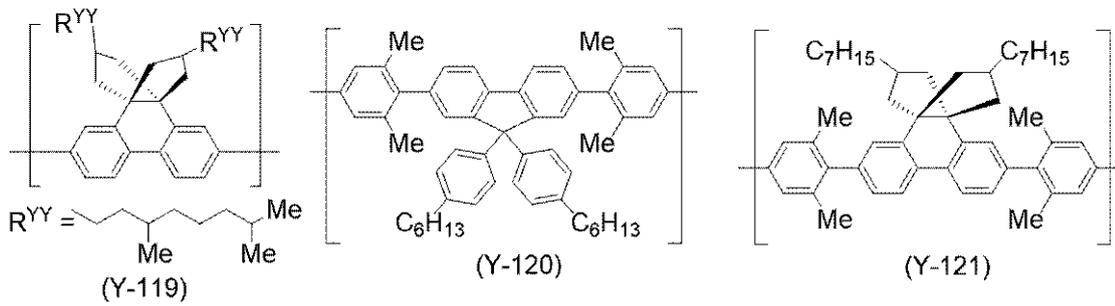
【化76】



10

【0213】

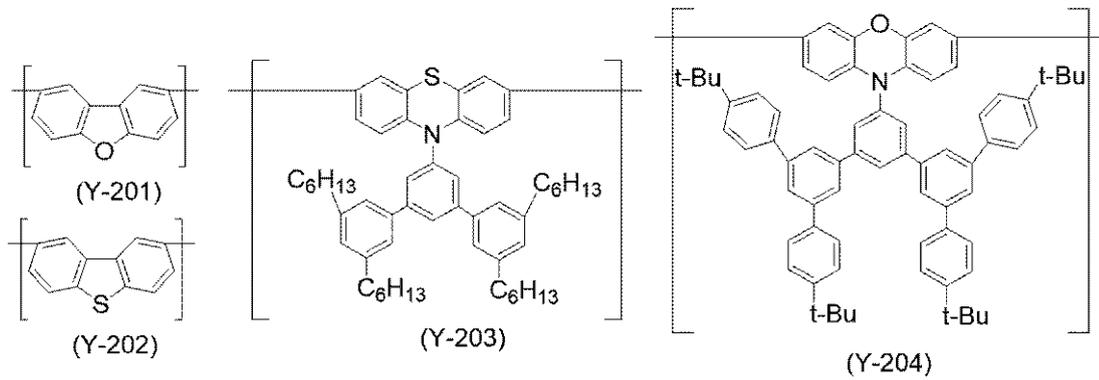
【化77】



20

【0214】

【化78】



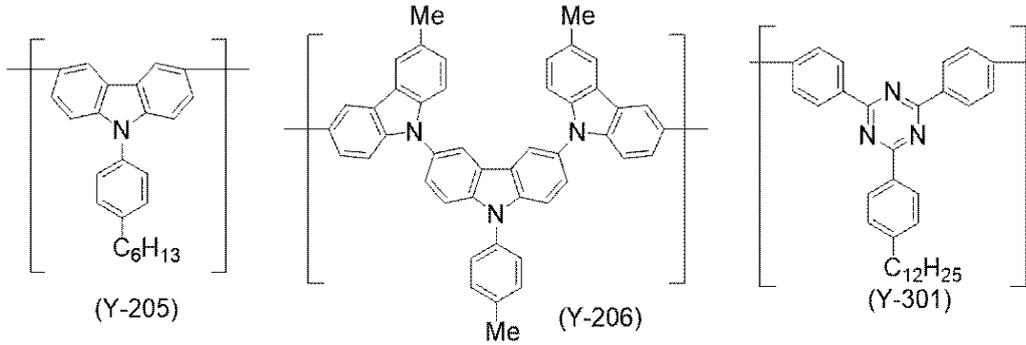
30

40

【0215】

50

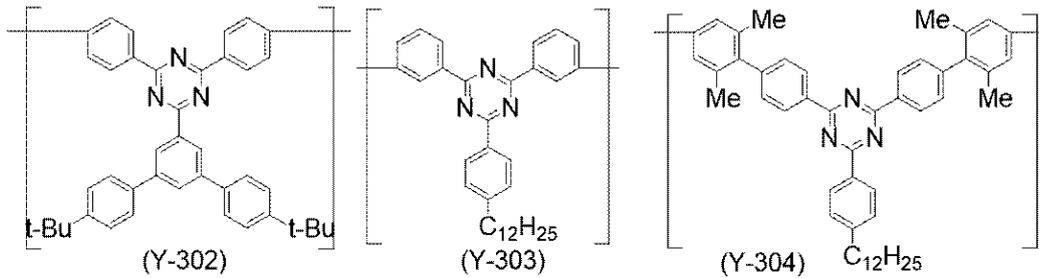
【化79】



10

【0216】

【化80】



20

【0217】

式(Y)で表される構成単位であって、Ar^{Y1}がアリーレン基である構成単位は、高分子ホストと本発明の金属錯体との組成物を用いた発光素子の外部量子効率が優れるので、高分子化合物に含まれる構成単位の合計量に対して、好ましくは0.5~80モル%であり、より好ましくは30~60モル%である。

【0218】

式(Y)で表される構成単位であって、Ar^{Y1}が2価の複素環基、又は、アリーレン基と2価の複素環基とが直接結合した2価の基である構成単位は、高分子ホストと本発明の金属錯体との組成物を用いた発光素子の電荷輸送性が優れるので、高分子化合物に含まれる構成単位の合計量に対して、好ましくは0.5~30モル%であり、より好ましくは3~20モル%である。

30

【0219】

式(Y)で表される構成単位は、高分子ホスト中に、1種のみ含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。

【0220】

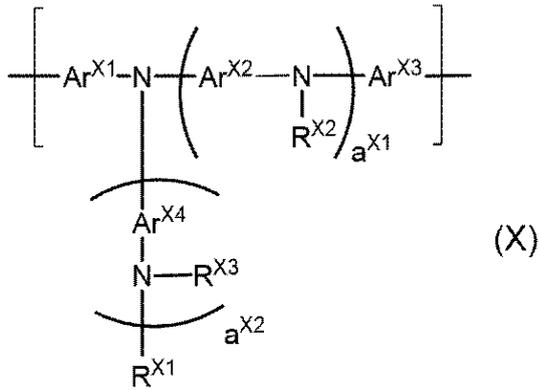
高分子ホストは、正孔輸送性が優れるので、更に、式(X)で表される構成単位を含むことが好ましい。

【0221】

40

50

【化 8 1】



10

[式中、

$a^{\text{X}1}$ 及び $a^{\text{X}2}$ は、それぞれ独立に、0 以上の整数を表す。

$\text{Ar}^{\text{X}1}$ 及び $\text{Ar}^{\text{X}3}$ は、それぞれ独立に、アリーレン基又は 2 価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

$\text{Ar}^{\text{X}2}$ 及び $\text{Ar}^{\text{X}4}$ は、それぞれ独立に、アリーレン基、2 価の複素環基、又は、1 種のアリーレン基と 2 価の複素環基とが直接結合した 2 価の基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 $\text{Ar}^{\text{X}2}$ 及び $\text{Ar}^{\text{X}4}$ が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

20

$\text{R}^{\text{X}1} \sim \text{R}^{\text{X}3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は 1 価の複素環基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。 $\text{R}^{\text{X}2}$ 及び $\text{R}^{\text{X}3}$ が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。]

【0 2 2 2】

$a^{\text{X}1}$ は、高分子ホストと本発明の金属錯体との組成物を用いた発光素子の外部量子効率が優れるので、好ましくは 2 以下であり、より好ましくは 1 である。

$a^{\text{X}2}$ は、高分子ホストと本発明の金属錯体との組成物を用いた発光素子の外部量子効率が優れるので、好ましくは 2 以下であり、より好ましくは 0 である。

【0 2 2 3】

$\text{R}^{\text{X}1} \sim \text{R}^{\text{X}3}$ は、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は 1 価の複素環基であり、より好ましくはアリール基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

30

【0 2 2 4】

$\text{Ar}^{\text{X}1}$ 及び $\text{Ar}^{\text{X}3}$ で表されるアリーレン基は、より好ましくは式(A-1)又は式(A-9)で表される基であり、更に好ましくは式(A-1)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

$\text{Ar}^{\text{X}1}$ 及び $\text{Ar}^{\text{X}3}$ で表される 2 価の複素環基は、より好ましくは式(AA-1)、式(AA-2)又は式(AA-7)-式(AA-26)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

$\text{Ar}^{\text{X}1}$ 及び $\text{Ar}^{\text{X}3}$ は、好ましくは置換基を有していてもよいアリーレン基である。

【0 2 2 5】

$\text{Ar}^{\text{X}2}$ 及び $\text{Ar}^{\text{X}4}$ で表されるアリーレン基としては、より好ましくは式(A-1)、式(A-6)、式(A-7)、式(A-9)-式(A-11)又は式(A-19)で表される基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。

40

$\text{Ar}^{\text{X}2}$ 及び $\text{Ar}^{\text{X}4}$ で表される 2 価の複素環基のより好ましい範囲は、 $\text{Ar}^{\text{X}1}$ 及び $\text{Ar}^{\text{X}3}$ で表される 2 価の複素環基のより好ましい範囲と同じである。

$\text{Ar}^{\text{X}2}$ 及び $\text{Ar}^{\text{X}4}$ で表されるアリーレン基と 2 価の複素環基とが直接結合した 2 価の基における、アリーレン基及び 2 価の複素環基のより好ましい範囲、更に好ましい範囲は、それぞれ、 $\text{Ar}^{\text{X}1}$ 及び $\text{Ar}^{\text{X}3}$ で表されるアリーレン基及び 2 価の複素環基のより好ましい範囲、更に好ましい範囲と同様である。

$\text{Ar}^{\text{X}2}$ 及び $\text{Ar}^{\text{X}4}$ で表されるアリーレン基と 2 価の複素環基とが直接結合した 2 価の基としては、式(Y)の $\text{Ar}^{\text{Y}1}$ で表されるアリーレン基と 2 価の複素環基とが直接結合した 2

50

価の基と同様のものが挙げられる。

Ar^{X2} 及び Ar^{X4} は、好ましくは置換基を有していてもよいアリーレン基である。

【0226】

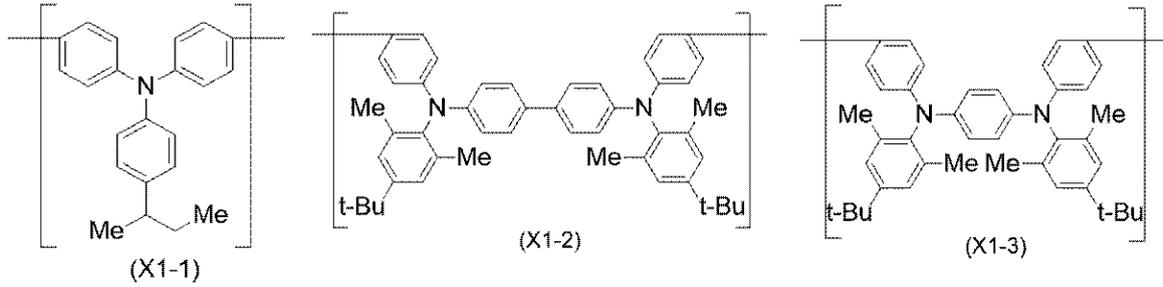
$Ar^{X1} \sim Ar^{X4}$ 及び $R^{X1} \sim R^{X3}$ で表される基が有していてもよい置換基としては、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり、これらの基は更に置換基を有していてもよい。

【0227】

式(X)で表される構成単位としては、例えば、式(X1-1)-(X1-11)で表される構成単位が挙げられる。

【0228】

【化82】

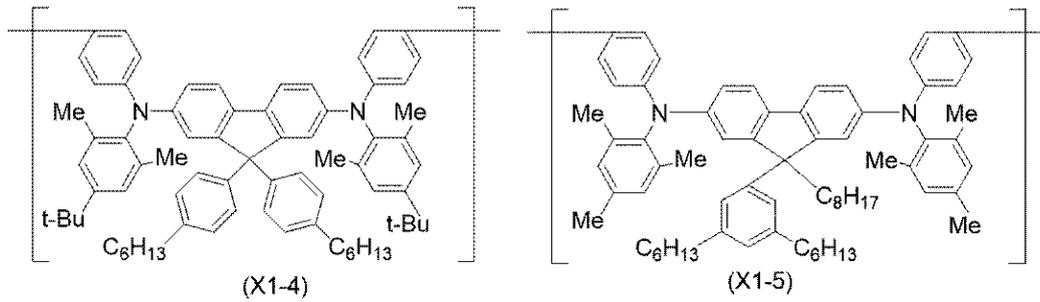


10

20

【0229】

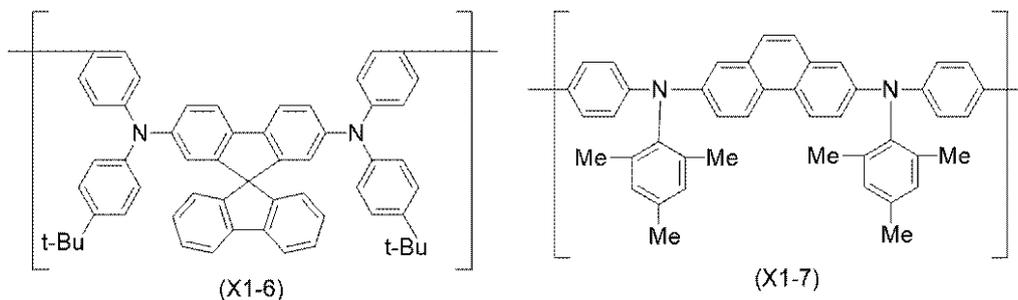
【化83】



30

【0230】

【化84】

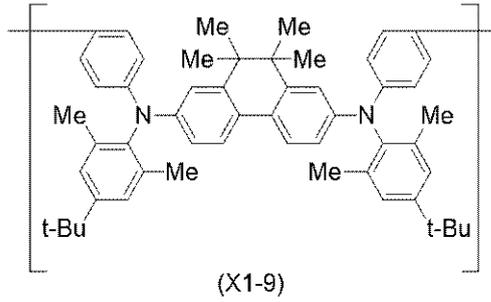
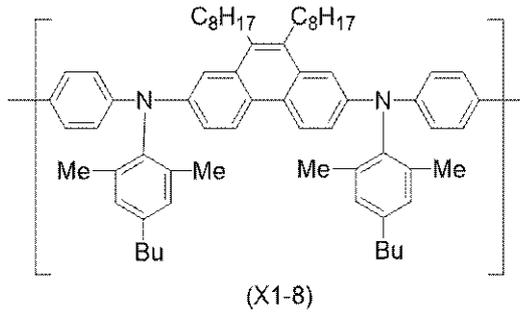


40

【0231】

50

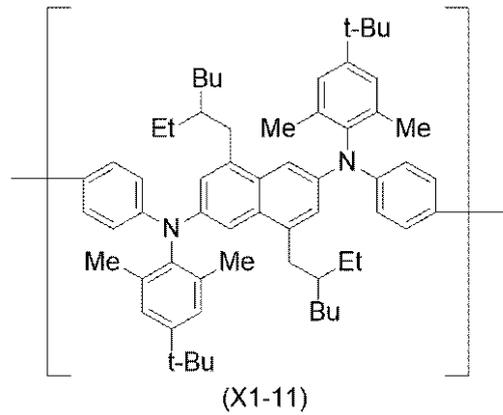
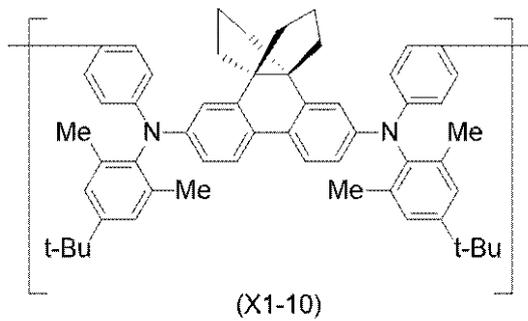
【化 8 5】



10

【 0 2 3 2】

【化 8 6】



20

【 0 2 3 3】

高分子ホストにおいて、式(X)で表される構成単位は、1種のみ含まれていても、2種以上含まれていてもよい。

【 0 2 3 4】

高分子ホストとしては、例えば、表1の高分子化合物(P-1)~(P-6)が挙げられる。ここで、「その他」の構成単位とは、式(Y)で表される構成単位、式(X)で表される構成単位以外の構成単位を意味する。

30

【 0 2 3 5】

【表 1】

高分子化合物	構成単位とそのモル比率				
	式(Y)			式(X)	その他
	(Y-1)-(Y-3)	(Y-4)-(Y-7)	(Y-8)-(Y-10)	(X-1)-(X-7)	
	p	q	r	s	t
(P-1)	0.1-99.9	0.1-99.9	0	0	0-30
(P-2)	0.1-99.9	0	0.1-99.9	0	0-30
(P-3)	0.1-99.8	0.1-99.8	0	0.1-99.8	0-30
(P-4)	0.1-99.8	0.1-99.8	0.1-99.8	0	0-30
(P-5)	0.1-99.8	0	0.1-99.8	0.1-99.8	0-30
(P-6)	0.1-99.7	0.1-99.7	0.1-99.7	0.1-99.7	0-30

40

[表中、p、q、r、s及びtは、各構成単位のモル比率を示す。p+q+r+s+t=100であり、かつ、100 p+q+r+s 70である。]

【 0 2 3 6】

高分子ホストは、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよいし、その他の態様であってもよいが、複数種の原料モノマー

50

を共重合してなる共重合体であることが好ましい。

【0237】

高分子ホストは、ケミカルレビュー(Chem. Rev.)、第109巻、897-1091頁(2009年)等に記載の公知の重合方法を用いて製造することができる。公知の重合方法としては、Suzuki反応、Yamamoto反応、Buchwald反応、Stille反応、Negishi反応及びKumada反応等の遷移金属触媒を用いるカップリング反応により重合させる方法が例示される。

【0238】

本発明の金属錯体及び溶媒を含有する組成物(以下、「インク」と言う。)は、インクジェットプリント法、ノズルプリント法等の印刷法を用いた発光素子の作製に好適である。

【0239】

インクの粘度は、印刷法の種類によって調整すればよいが、インクジェットプリント法等の溶液が吐出装置を経由する印刷法に適用する場合には、吐出時の目づまりと飛行曲がりが起こりづらいので、好ましくは25℃において1~20mPa・sである。

【0240】

インクに含まれる溶媒としては、例えば、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒；THF、ジオキサン、アニソール、4-メチルアニソール等のエーテル系溶媒；トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、*n*-ヘキシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン、*n*-ドデカン、ビスシクロヘキシル等の脂肪族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート、安息香酸メチル、酢酸フェニル等のエステル系溶媒；エチレングリコール、グリセリン、1,2-ヘキサジオール等の多価アルコール系溶媒；イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；*N*-メチル-2-ピロリドン、*N,N*-ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒が挙げられる。溶媒は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0241】

インクにおいて、溶媒の配合量は、本発明の金属錯体100重量部に対して、通常、1000~100000重量部であり、好ましくは2000~20000重量部である。

【0242】

[正孔輸送材料]

正孔輸送材料は、低分子化合物と高分子化合物とに分類され、好ましくは高分子化合物であり、より好ましくは架橋基を有する高分子化合物である。

高分子化合物としては、例えば、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体；側鎖又は主鎖に芳香族アミン構造を有するポリアリーレン及びその誘導体が挙げられる。高分子化合物は、電子受容性部位が結合された化合物でもよい。電子受容性部位としては、例えば、フラレン、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン、トリニトロフルオレノン等が挙げられ、好ましくはフラレンである。

本発明の組成物において、正孔輸送材料の配合量は、本発明の金属錯体100重量部に対して、通常、1~400重量部である。

正孔輸送材料は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0243】

[電子輸送材料]

電子輸送材料は、低分子化合物と高分子化合物とに分類される。電子輸送材料は、架橋基を有していてもよい。

低分子化合物としては、例えば、8-ヒドロキシキノリンを配位子とする金属錯体、オキサジアゾール、アントラキノジメタン、ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノン、テトラシアノアントラキノジメタン、フルオレノン、ジフェニルジシアノエチレン及びジフェノキノン、並びに、これらの誘導体が挙げられる。

10

20

30

40

50

高分子化合物としては、例えば、ポリフェニレン、ポリフルオレン、及び、これらの誘導体が挙げられる。高分子化合物は、金属でドーブされていてもよい。

本発明の組成物において、電子輸送材料の配合量は、本発明の金属錯体100重量部に対して、通常、1～400重量部である。

電子輸送材料は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0244】

[正孔注入材料及び電子注入材料]

正孔注入材料及び電子注入材料は、各々、低分子化合物と高分子化合物とに分類される。正孔注入材料及び電子注入材料は、架橋基を有していてもよい。

低分子化合物としては、例えば、銅フタロシアニン等の金属フタロシアニン；カーボン；モリブデン、タングステン等の金属酸化物；フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム、フッ化カリウム等の金属フッ化物が挙げられる。

高分子化合物としては、例えば、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリキノリン及びポリキノキサリン、並びに、これらの誘導体；芳香族アミン構造を主鎖又は側鎖に含む重合体等の導電性高分子が挙げられる。

本発明の組成物において、正孔注入材料及び電子注入材料の配合量は、各々、本発明の金属錯体100重量部に対して、通常、1～400重量部である。

正孔注入材料及び電子注入材料は、各々、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0245】

[イオンドープ]

正孔注入材料又は電子注入材料が導電性高分子を含む場合、導電性高分子の電気伝導度は、好ましくは、 $1 \times 10^{-5} \text{S/cm} \sim 1 \times 10^3 \text{S/cm}$ である。導電性高分子の電気伝導度をかかる範囲とするために、導電性高分子に適量のイオンをドーブすることができる。

ドーブするイオンの種類は、正孔注入材料であればアニオン、電子注入材料であればカチオンである。アニオンとしては、例えば、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンが挙げられる。カチオンとしては、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンが挙げられる。

ドーブするイオンは、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0246】

[発光材料]

発光材料（本発明の金属錯体とは異なる。）は、低分子化合物と高分子化合物とに分類される。発光材料は、架橋基を有していてもよい。

低分子化合物としては、例えば、ナフタレン及びその誘導体、アントラセン及びその誘導体、ペリレン及びその誘導体、並びに、イリジウム、白金又はユーロピウムを中心金属とする三重項発光錯体が挙げられる。

高分子化合物としては、例えば、フェニレン基、ナフタレンジイル基、フルオレンジイル基、フェナントレンジイル基、ジヒドロフェナントレンジイル基、式(X)で表される基、カルバゾールジイル基、フェノキサジンジイル基、フェノチアジンジイル基、アントラセンジイル基、ピレンジイル基等を含む高分子化合物が挙げられる。

【0247】

発光材料は、好ましくは、三重項発光錯体及び高分子化合物を含む。

三重項発光錯体としては、例えば、以下に示す金属錯体が挙げられる。

【0248】

10

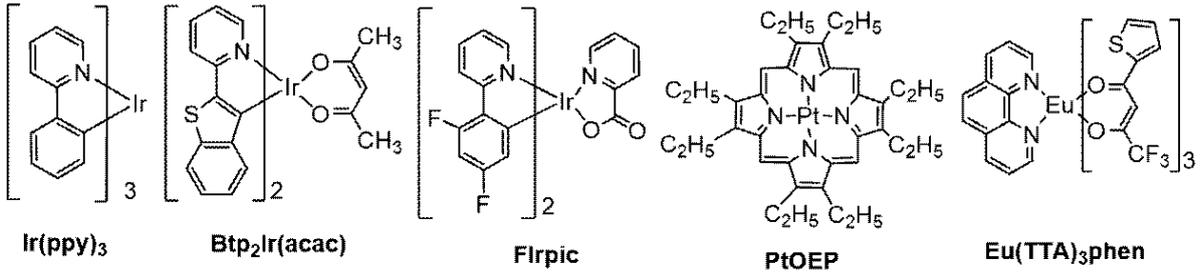
20

30

40

50

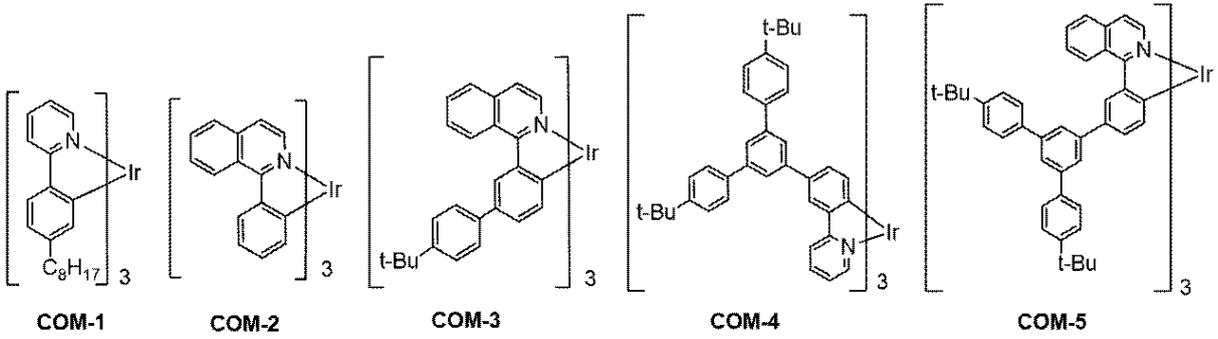
【化 8 7】



【 0 2 4 9 】

10

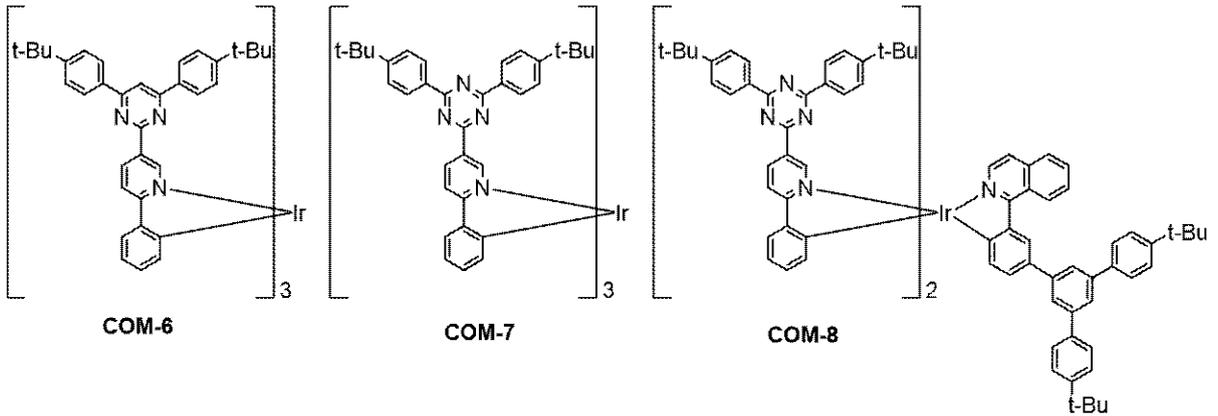
【化 8 8】



20

【 0 2 5 0 】

【化 8 9】



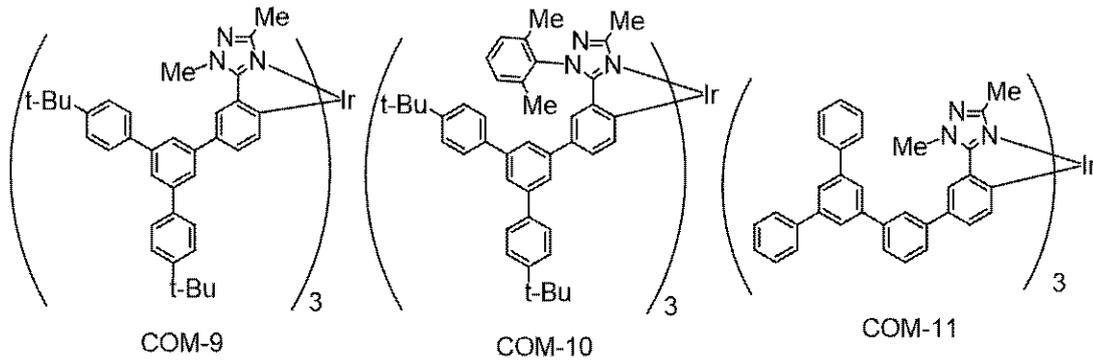
30

【 0 2 5 1 】

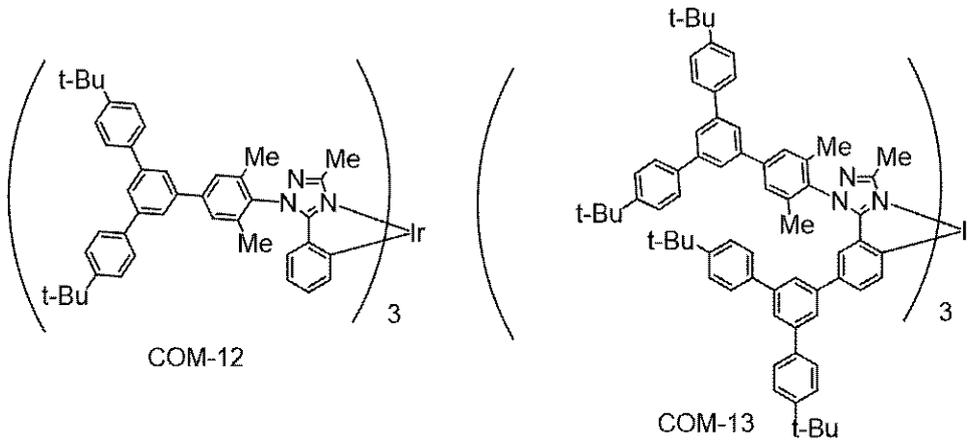
40

50

【化 9 0】



10



20

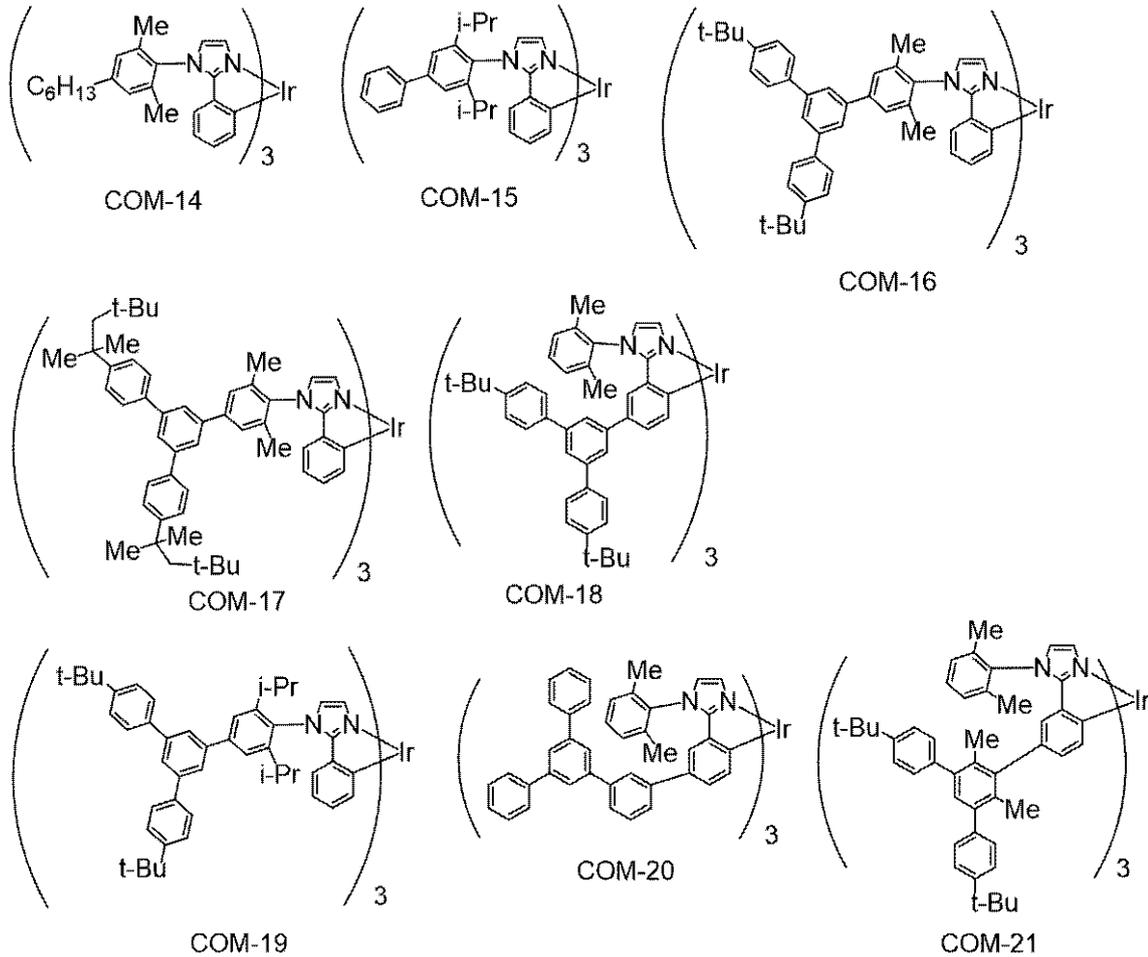
【 0 2 5 2】

30

40

50

【化 9 1】



10

20

【0253】

本発明の組成物において、発光材料の含有量は、本発明の金属錯体100重量部に対して、通常、0.1~400重量部である。

30

【0254】

〔酸化防止剤〕

酸化防止剤は、本発明の金属錯体と同じ溶媒に可溶であり、発光及び電荷輸送を阻害しない化合物であればよく、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤が挙げられる。

本発明の組成物において、酸化防止剤の配合量は、本発明の金属錯体100重量部に対して、通常、0.001~10重量部である。

酸化防止剤は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0255】

<膜>

膜は、本発明の金属錯体を含有し、発光素子における発光層として好適である。

膜は、インクを用いて、例えば、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、パーコート法、ロールコート法、ワイヤーパーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、キャピラリコート法、ノズルコート法により作製することができる。

膜の厚さは、通常、1nm~10μmである。

【0256】

<発光素子>

本発明の発光素子は、本発明の金属錯体又は本発明の組成物を含有する。

40

50

本発明の発光素子の構成としては、例えば、陽極及び陰極からなる電極と、該電極間に設けられた本発明の金属錯体又は本発明の組成物を含有する層とを有する。

また、発光素子は、陽極と陰極の間に発光層を有する。発光素子は、発光層以外の層（例えば、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層及び電子注入層が挙げられる。）を有していてもよい。

本発明の発光素子において、本発明の金属錯体又は本発明の組成物は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0257】

[層構成]

本発明の金属錯体又は本発明の組成物を含有する層は、通常、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層の1種以上の層であり、好ましくは、発光層である。これらの層は、各々、発光材料、正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料を含む。これらの層は、各々、発光材料、正孔輸送材料、正孔注入材料、電子輸送材料、電子注入材料を、上述した溶媒に溶解させ、インクを調製して用い、上述した膜の作製と同じ方法を用いて形成することができる。

10

【0258】

正孔輸送層、電子輸送層、発光層、正孔注入層及び電子注入層の材料としては、本発明の金属錯体の他、各々、上述した正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料、正孔注入材料及び電子注入材料等が挙げられる。

【0259】

正孔輸送層の材料、電子輸送層の材料及び発光層の材料は、発光素子の作製において、各々、正孔輸送層、電子輸送層及び発光層に隣接する層の形成時に使用される溶媒に溶解する場合、該溶媒に該材料が溶解することを回避するために、該材料が架橋基を有することが好ましい。架橋基を有する材料を用いて各層を形成した後、該架橋基を架橋させることにより、該層を不溶化させることができる。

20

【0260】

本発明の発光素子において、発光層、正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入層、電子注入層等の各層の形成方法としては、低分子化合物を用いる場合、例えば、粉末からの真空蒸着法、溶液又は熔融状態からの成膜による方法が挙げられ、高分子化合物を用いる場合、例えば、溶液又は熔融状態からの成膜による方法が挙げられる。

30

積層する層の順番、数及び厚さは、外部量子効率及び輝度寿命を勘案して調整する。

【0261】

[基板/電極]

発光素子における基板は、電極を形成することができ、かつ、有機相を形成する際に化学的に変化しない基板であればよく、例えば、ガラス、プラスチック、シリコン等の材料からなる基板である。不透明な基板の場合には、基板から最も遠くにある電極が透明又は半透明であることが好ましい。

陽極の材料としては、例えば、導電性の金属酸化物、半透明の金属が挙げられ、好ましくは、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ；インジウム・スズ・オキサイド(ITO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等の導電性化合物；銀とパラジウムと銅との複合体(APC)；NESA、金、白金、銀、銅である。

40

陰極の材料としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、亜鉛、インジウム等の金属；それらのうち2種以上の合金；それらのうち1種以上と、銀、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1種以上との合金；並びに、グラファイト及びグラファイト層間化合物が挙げられる。合金としては、例えば、マグネシウム - 銀合金、マグネシウム - インジウム合金、マグネシウム - アルミニウム合金、インジウム - 銀合金、リチウム - アルミニウム合金、リチウム - マグネシウム合金、リチウム - インジウム合金、カルシウム - アルミニウム合金が挙げられる。

陽極及び陰極は、各々、2層以上の積層構造としてもよい。

50

【0262】

[用途]

本発明の発光素子は、例えば、ディスプレイ、照明の用途に好適である。

【実施例】

【0263】

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0264】

実施例において、高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)及びポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、移動相にテトラヒドロフランを用い、サイズエクсклюージョンクロマトグラフィー(SEC)により求めた。なお、SECの測定条件は、次のとおりである。

10

【0265】

<測定条件1(化合物ETL-1の前駆体の測定)>

測定する高分子化合物を約0.05重量%の濃度でテトラヒドロフランに溶解させ、SECに10 μ L注入した。移動相は、1.0mL/分の流量で流した。カラムとして、PLgel MIXED-B(ポリマーラボラトリーズ製)を用いた。検出器にはUV-VIS検出器(東ソー製、商品名:UV-8320GPC)を用いた。

【0266】

<測定条件2(化合物HTL-1の測定)>

測定する高分子化合物を約0.05重量%の濃度でテトラヒドロフランに溶解させ、SECに10 μ L注入した。移動相は、0.6mL/分の流量で流した。カラムとして、TSKguardcolumn SuperAW-Hと、TSKgel SuperAWM-Hと、TSKgel SuperAW3000(いずれも東ソー製)の各1本を直列につないで用いた。検出器にはUV-VIS検出器(東ソー製、商品名:UV-8320GPC)を用いた。

20

【0267】

LC-MSは、下記の方法で測定した。

測定試料を約2mg/mLの濃度になるようにクロロホルム又はテトラヒドロフランに溶解させ、LC-MS(Agilent製、商品名:1290 Infinity LC及び6230 TOF LC/MS)に約1 μ L注入した。LC-MSの移動相には、アセトニトリル及びテトラヒドロフランの比率を変化させながら用い、1.0mL/分の流量で流した。カラムは、SUMIPAX ODS Z-CLUE(住化分析センター製、内径:4.6mm、長さ:250mm、粒径3 μ m)を用いた。

30

【0268】

TLC-MSは、下記の方法で測定した。

測定試料をトルエン、テトラヒドロフラン又はクロロホルムのいずれかの溶媒に任意の濃度で溶解させ、DART用TLCプレート(テクノアプリケーションズ社製、商品名:YSK5-100)上に塗布し、TLC-MS(日本電子製、商品名:JMS-T100TD(The AccuTOF TLC))を用いて測定した。測定時のヘリウムガス温度は、200~400の範囲で調節した。

40

【0269】

NMRは、下記の方法で測定した。

5~10mgの測定試料を約0.5mLの重クロロホルム(CDC1₃)、重テトラヒドロフラン、重ジメチルスルホキシド、重アセトン、重N,N-ジメチルホルムアミド、重トルエン、重メタノール、重エタノール、重2-プロパノール又は重塩化メチレンに溶解させ、NMR装置(Agilent製、商品名:INOVA300、又は、JEOL RESONANCE製、商品名:JNM-ECZ400S/L1)を用いて測定した。

【0270】

化合物の純度の指標として、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)面積百分率の値

50

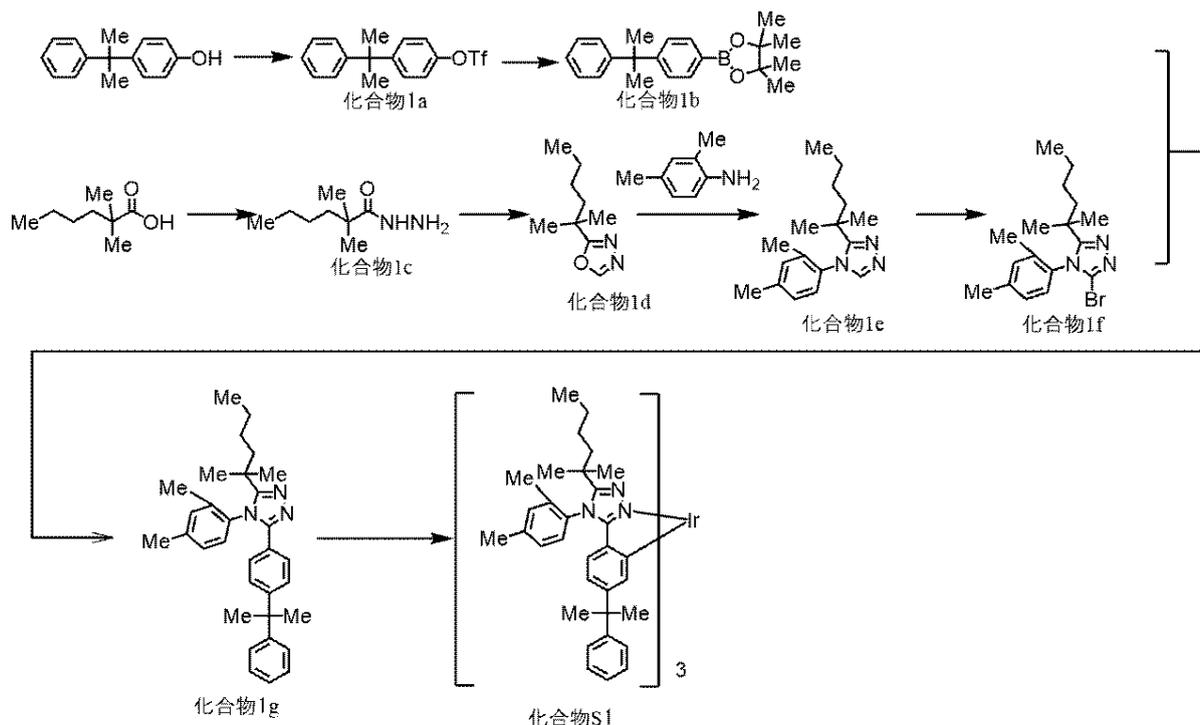
を用いた。この値は、特に記載がない限り、HPLC（島津製作所製、商品名：LC-20A）でのUV = 254 nmにおける値とする。この際、測定する化合物は、0.01 ~ 0.2重量%の濃度になるようにテトラヒドロフラン又はクロロホルムに溶解させ、濃度に応じてHPLCに1 ~ 10 μL注入した。HPLCの移動相には、アセトニトリル/テトラヒドロフランの比率を100/0 ~ 0/100（容積比）まで変化させながら用い、1.0 mL/分の流量で流した。カラムは、SUMIPAX ODS Z-CLUE（住化分析センター製、内径：4.6 mm、長さ：250 mm、粒径3 μm）又は同等の性能を有するODSカラムを用いた。検出器には、フォトダイオードアレイ検出器（島津製作所製、商品名：SPD-M20A）を用いた。

【0271】

<実施例1> 化合物S1の合成

【0272】

【化92】



【0273】

反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、クミルフェノール（50.0 g）、ピリジン（55.9 g）、ジクロロメタン（250 mL）、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン（6.3 g）を加え、攪拌した。その後、反応容器を氷浴を用いて冷却し、トリフルオロメタンスルホン酸無水物を1時間半かけてゆっくりと滴下した。滴下後、室温（25℃）で3時間攪拌した。その後、イオン交換水（200 mL）を加え室温で攪拌した。分液し、有機相をイオン交換水（200 mL）で洗浄し、洗浄後の有機相を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、濾過し、ろ液を減圧濃縮した。そこにトルエン（100 mL）を加え、シリカゲル30 gを敷いた濾過器で濾過し、濾上物をトルエン（300 mL）で洗浄した。濾液を減圧濃縮した。このシリカゲルによる濾過と濃縮の操作を2回繰り返す、濾液を50℃で減圧乾燥させることで化合物1a（82.0 g、白色固体）を得た。化合物1aのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

¹H-NMR（400 MHz、CDCl₃）（ppm）= 7.12-7.30（m, 9H）, 1.68（s, 6H）。

【0274】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物1a（80.0 g）、酢酸カリウム（45.6 g）、ビスピナコラートジボロン（70.8 g）、及び、ジメトキシエタン（

456 mL)を加え、攪拌した。その後、酢酸パラジウム(0.8 g)、及び、トリシクロヘキシルホスフィン(2.0 g)を加え、オイルバス85で4時間加熱攪拌した。その後、室温まで冷却し、セライトを敷いた濾過器で濾過し、濾上物をトルエン(1.5 L)で洗浄した。洗浄した濾液を1 L程度まで濃縮し、そこに活性炭(10 g)を加え攪拌した後、シリカゲル(25 g)とセライトを敷いた濾過器で濾過し、濾上物をトルエン(500 mL)で洗浄した。洗浄した濾液を濃縮し、得られた固体にヘキサン及びアセトンを加え、懸濁攪拌した後に濾過した。得られた固体をトルエン及びアセトニトリルの混合溶媒で再結晶した。さらに、得られた固体をトルエン(1 L)に溶解させ、活性炭(10 g)を加え攪拌した後、シリカゲル(25 g)とセライトを敷いた濾過器で濾過し、濾上物をトルエン(500 mL)で洗浄した。得られた固体をトルエン及びアセトニトリルの混合溶媒で再結晶し、50で減圧乾燥させることで化合物1b(46.0 g、白色固体)を得た。化合物1bのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

10

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) (ppm) = 7.71 (d, 2H), 7.13-7.26 (m, 7H), 1.67 (s, 6H), 1.32 (s, 12H).

【0275】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、2,2-ジメチルヘキサン酸(35.0 g)、及び、テトラヒドロフラン(525 mL)を加え、攪拌した。そこにカルボニルジイミダゾール(51.2 g)を加え、1時間攪拌した。その後、反応容器を、氷浴を用いて冷却し、ヒドラジーン水和物(36.5 g)を徐々に加え、3時間攪拌した。その後、イオン交換水(200 mL)、及び、トルエン(100 mL)を加え攪拌し、次いで、減圧濃縮によりテトラヒドロフラン(500 mL程度)を留去した。得られた溶液にジクロロメタン(300 mL)を加え、分液し、得られた有機相をイオン交換水(150 mL)で4回洗浄した。洗浄した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、濾過し、得られたろ液を減圧濃縮した。副原料のカルボニルジイミダゾールが残存していたため、追加で洗浄操作(得られた固体にジクロロメタン(100 mL)を加え、イオン交換水(100 mL)で5回洗浄)を実施し、得られた濾液を濃縮し、45で減圧乾燥させることで、化合物1c(30.0 g、白色固体)を得た。化合物1cのGC面積百分率値は94.4%であった。以上の操作を繰り返すことにより、必要量の化合物1cを確保した。

20

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): (ppm) = 6.99 (br, 1H), 3.88 (d, 2H), 1.52-1.48 (m, 2H), 1.33-1.13 (m, 10H), 0.88 (t, 3H).

30

TLC-MS (DART positive): $m/z = 159 [M+H]^+$

【0276】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物1c(32.6 g)、p-トルエンシルホン酸一水和物(1.0 g)、及び、オルトギ酸トリエチル(43.7 g)を加え、攪拌し、オイルバス75で2時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却後、イオン交換水(100 mL)、ジクロロメタン(100 mL)を加え攪拌した後、分液した。得られた有機相をイオン交換水(100 mL)で1回、炭酸ナトリウム水溶液(100 mL)で3回、イオン交換水(100 mL)で1回の順で洗浄し、得られた有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、濾過し、得られたろ液を減圧濃縮した。得られたオイル状化合物にヘキサン(150 mL)、及び、シリカゲル(50 g)を加え攪拌し、シリカゲル(50 g)を加えた濾過器で濾過し、ヘキサン及び酢酸エチルでシリカゲルを洗浄し、得られた溶液を減圧濃縮し、45で減圧乾燥させることで化合物1d(31.5 g、無色透明オイル)を得た。化合物1dのGC面積百分率値は96.1%であった。

40

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): (ppm) = 8.36 (s, 1H), 1.73-1.68 (m, 2H), 1.42 (s, 6H), 1.33-1.21 (m, 2H), 1.19-1.11 (m, 2H), 0.87 (t, 3H).

TLC-MS (DART positive): $m/z = 159 [M+H]^+$

【0277】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、2,4-ジメチルアニリン(14.5 g)

50

、及び、化合物 1 d (3 0 . 2 g) を加え攪拌し、そこに p-トルエンスルホン酸一水和物 (4 . 6 g) を加え、オイルバス 1 8 0 で 8 時間加熱攪拌した。室温まで冷却後、ジクロロメタン (4 0 0 m L)、及び、炭酸ナトリウム水溶液 (2 0 0 m L) を加え攪拌し、分液した。得られた有機相を炭酸ナトリウム水溶液 (1 0 0 m L) で 3 回、イオン交換水 (1 0 0 m L) で 2 回洗浄し、得られた有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、濾過し、得られたろ液を減圧濃縮した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン及び酢酸エチルの混合溶媒) で分取精製した。得られたオイル状化合物を減圧濃縮し、4 5 で減圧乾燥させることで化合物 1 e (8 . 6 g、無色透明オイル) を得た。化合物 1 e の G C 面積百分率値は 9 9 . 5 % 以上であった。

$^1\text{H-NMR}$ (4 0 0 M H z、C D C l₃) (p p m) = 7 . 9 2 (s , 1 H) , 7 . 1 3 (s , 1 H) , 7 . 0 8 (s , 2 H) , 2 . 3 9 (s , 3 H) 1 . 9 9 (s , 3 H) , 1 . 8 3 - 1 . 0 6 (m , 1 2 H) , 0 . 8 4 (t , 3 H) .

【 0 2 7 8 】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物 1 e (8 . 0 g)、テトラヒドロフラン (8 0 m L) を加え攪拌した。反応容器を、ドライアイスアセトンバスを用いて冷却し、n-ブチルリチウムヘキサン溶液 (1 . 5 5 M、2 9 . 8 m L) を滴下し 2 時間攪拌した。次いで、臭素 (2 . 4 g) をヘキサンに溶解させて滴下し 2 時間攪拌し、0 に昇温させた。そこに、亜硫酸ナトリウム水溶液 (2 0 0 m L) を加え、攪拌した後、クロロホルムを加え、攪拌した。反応液を分液し、有機相を亜硫酸ナトリウム水溶液及びイオン交換水で洗浄した。洗浄した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、濾過し、ろ液を減圧濃縮した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン及び酢酸エチルの混合溶媒) で分取精製した。得られたオイル状化合物を減圧濃縮し、4 5 で減圧乾燥させることで化合物 1 f (7 . 4 g、オイル状) を得た。化合物 1 f の G C 面積百分率値は 9 9 . 5 % であった。

$^1\text{H-NMR}$ (4 0 0 M H z、C D C l₃) (p p m) = 7 . 1 6 (s , 1 H) , 7 . 1 2 (d , 1 H) , 6 . 9 8 (d , 1 H) , 2 . 4 0 (s , 3 H) 1 . 9 7 (s , 3 H) , 1 . 7 5 - 1 . 0 8 (m , 1 2 H) , 0 . 8 4 (t , 3 H) .

【 0 2 7 9 】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物 1 f (5 . 1 g)、化合物 1 b (7 . 1 g)、及び、トルエン (8 5 m L) を加え攪拌した。そこに酢酸パラジウム (9 9 m g)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 6'-ジメトキシビフェニル (3 6 2 m g) を加え、オイルバス 7 0 で加熱した。そこに 2 0 重量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (4 3 m L) を加え、オイルバス 8 7 で加熱した。室温まで冷却した後、反応液を分液し、有機相をイオン交換水 (5 0 m L) で 3 回洗浄した。洗浄した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、活性炭 (1 g) を加え攪拌した後、セライトを敷いた濾過器で濾過し、ろ液を減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン及び酢酸エチルの混合溶媒) で分取精製した。

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、得られた固体 (7 . 4 g)、フェニルホウ酸 (0 . 2 g)、及び、トルエン (9 6 m L) を加え攪拌した。そこに、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 4', 6'-トリイソプロピル-1, 1'-ビフェニル [(2 - 2 ' 4 0 - アミノ - 1 , 1 ' - ビフェニル)] パラジウム (I I) メタンスルホネート (6 7 m g) を加え、オイルバス 7 0 で加熱した。そこに 2 0 重量%テトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (5 0 m L) を加え、オイルバス 9 0 で加熱した。室温まで冷却した後、分液し、得られた有機相をイオン交換水 (3 0 m L) で 3 回洗浄した。洗浄した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、活性炭 (2 g) を加え攪拌した後、セライトを敷いた濾過器で濾過し、得られたろ液を減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン及び酢酸エチルの混合溶媒) で分取精製した。得られた固体にヘキサンを加え懸濁攪拌した後、濾過し、得られた固体をヘプタンにより再結晶し、5 0 で減圧乾燥させることで化合物 1 g (5 . 9 g、白色固体) を得た。化合物 1 g の L C 面積百分率値は 9 9 . 5 % であった。

10

20

30

50

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) (ppm) = 7.28 - 7.04 (m, 12 H), 2.39 (s, 3 H), 1.93 - 1.09 (m, 21 H), 0.85 (t, 3 H).

【0280】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、トリスアセチルアセトナトイリジウム (1.5 g)、化合物 1 g (5.7 g) 及びペンタデカン (17 mL) を加え、加熱還流下で 63 時間攪拌した。その後、そこへ、トルエンを加え、シリカゲルを敷いたろ過器でろ過した後、トルエン及び酢酸エチルの混合溶媒を用いて化合物 S 1 を含む黄色溶液を抽出した。この黄色溶液を減圧濃縮することで固体を得た後、得られた固体をアセトニトリルとエタノールの混合溶媒で懸濁攪拌し、濾過した。得られた濾液をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (トルエン及び酢酸エチルの混合溶媒) で分取精製した。上記懸濁攪拌により得られた固体と分取精製により得られた固体とを混合し、アセトニトリルとエタノールの混合溶媒で懸濁攪拌し濾過した。得られた固体をトルエン及びエタノールの混合溶媒、トルエン及びアセトニトリルの混合溶媒により再結晶し、50 で減圧乾燥させることで化合物 S 1 (1.3 g、黄色固体) を得た。化合物 S 1 の LC 面積百分率値は 99.5% 以上であった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) (ppm) = 7.23 - 6.79 (m, 27 H), 6.02 - 5.68 (m, 6 H), 2.42 - 2.33 (m, 9 H), 2.14 - 1.84 (m, 9 H), 1.71 - 1.07 (m, 54 H), 0.89 - 0.65 (m, 9 H).

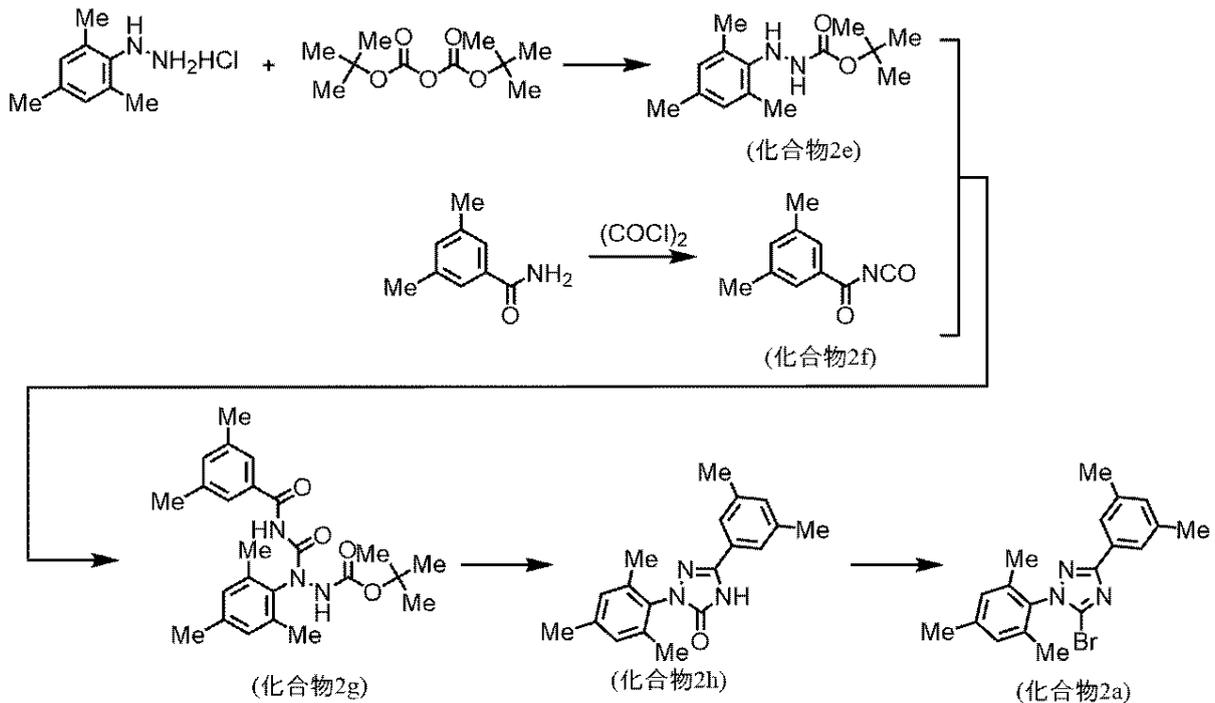
LC-MS (APCI positive) : $m/z = 1586 [M+H]^+$

【0281】

<実施例 2> 化合物 S 2 の合成

【0282】

【化 9 3】



【0283】

10

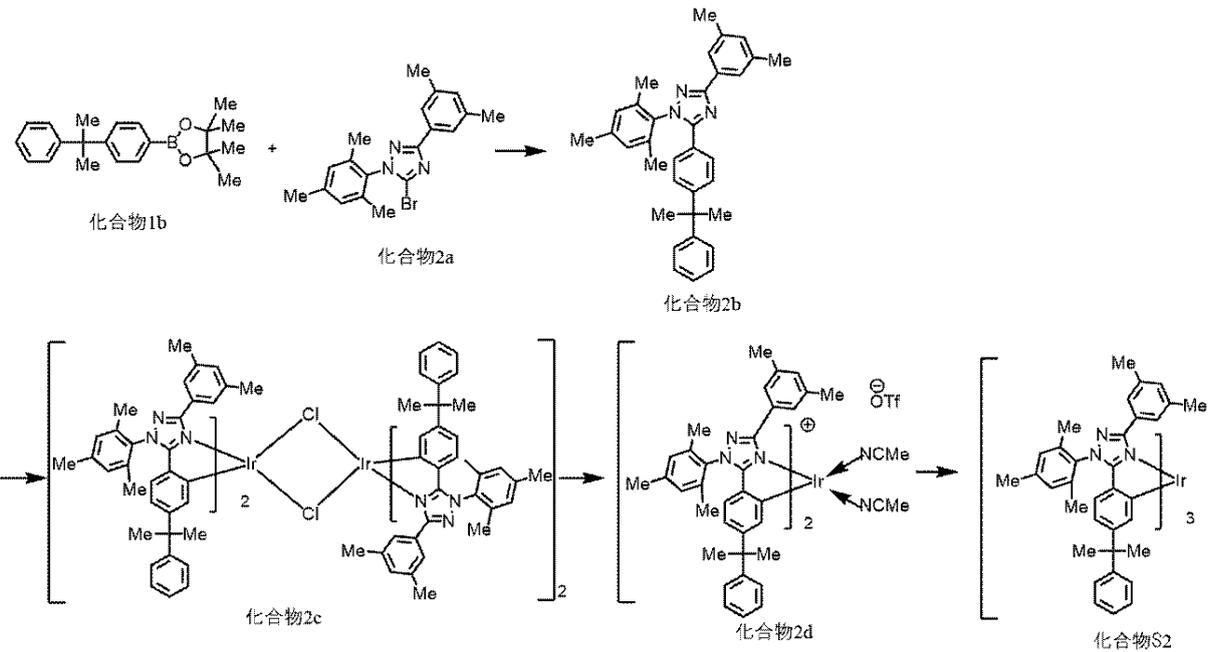
20

30

40

50

【化94】



10

【0284】

反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、2, 4, 6 - トリメチルフェニルヒドラジン (40.0 g)、及び、テトラヒドロフラン (450 mL) を加え、攪拌し、反応容器を氷浴で冷却した。そこに水酸化ナトリウム水溶液 (水酸化ナトリウム 36.0 g、イオン交換水 400 mL) を滴下した。次いで、二炭酸ジ-tert-ブチルのテトラヒドロフラン溶液 (二炭酸ジ-tert-ブチル 48.6 g、テトラヒドロフラン 99 mL) を30分かけて滴下した。得られた溶液を室温で1時間攪拌し、メチル-tert-ブチルエーテル (541 mL) を加え、30分攪拌した。反応液を分液し、有機相をイオン交換水 (400 mL) で2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過した。濾液を減圧濃縮し、45℃で減圧乾燥させることで化合物2e (53.4 g) を得た。化合物2eのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

30

TLC - MS (DART positive) : $m/z = 251 [M+H]^+$

【0285】

反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、3, 5 - ジメチルベンズアミド (15.5 g)、及び、1 - クロロブタン (225 mL) を加え、攪拌した。反応容器をオイルバス40℃で加熱し、そこに塩化オキサリル (13.2 g) を30分かけて滴下し、23時間攪拌した。反応液を80℃に加熱し、常圧で濃縮した。反応液を室温に冷却後、1 - クロロブタン (67 mL) を加え、攪拌し、そこに、1 - クロロブタン (45 mL) に溶解させた化合物2e (20.0 g) を1時間かけて滴下し、2時間攪拌した。次いで、そこに、エタノール (253 mL) を30分かけて滴下し、反応容器を氷浴で冷却して2時間攪拌し、濾過した。得られた固体をエタノールによる再結晶し、45℃で減圧乾燥させることで化合物2g (23.2 g) を得た。以上の操作を繰り返し、必要量の化合物2gを得た。化合物2gのHPLC面積百分率値は99.3%であった。

40

TLC - MS (DART positive) : $m/z = 426 [M+H]^+$

【0286】

反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、化合物2g (42.7 g)、及び、1 - クロロブタン (480 mL) を加え攪拌した。反応容器を氷浴で冷却し、そこにトリフルオロ酢酸 (57.2 g) を10分かけて滴下した。オイルバスが60℃となるまで段階的に昇温し、得られた溶液を7時間攪拌した。反応液を室温に冷却した後、イオン交換水 (480 mL) に、この反応液を20分かけて滴下した。そこにメチル-tert-ブチルエーテル (1730 mL) を加え、1時間攪拌した。反応液を分液し、有機相を炭酸ナトリウム水溶液

50

(炭酸ナトリウム 26.6 g、イオン交換水 427 mL) で洗浄し、洗浄した有機相をイオン交換水 (270 mL) で 2 回洗浄した。洗浄した有機相を減圧濃縮し、得られた固体を、エタノールを用いて再結晶し、50 で減圧乾燥させることにより化合物 2 h (23.9 g) を得た。化合物 2 h の HPLC 面積百分率値は 99.5% であった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、DMSO) (ppm) = 7.43 (s, 2H), 7.09 (s, 1H), 6.97 (s, 2H), 2.34 (s, 9H), 2.03 (s, 6H).

【0287】

反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、化合物 2 h (15.0 g)、及び、メシチレン (140 mL) を加え攪拌し、そこにメシチレン (35 mL) に溶解させたリン酸オキシプロミド (28.0 g) を滴下した。反応容器をオイルバス 150 で加熱し、得られた溶液を 5 時間加熱攪拌した。反応容器を水浴で冷却した後、反応液に炭酸カリウム水溶液 (炭酸カリウム 24 g、イオン交換水 150 mL) を 30 分かけて滴下し、次いで、トルエン (172 mL) を加え、攪拌した。反応液を分液し、有機相をイオン交換水 (150 mL) で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、シリカゲル (7.5 g) とセライトを敷いた濾過器でろ過した。濾液を減圧濃縮し、65 で減圧乾燥させた。得られた固体にメタノールを加え懸濁攪拌した後、濾過した。得られた固体をトルエンに溶解させ、活性炭 (1 g) を加えシリカゲルとセライトを敷いた濾過器で濾過した。濾液を減圧濃縮し、45 で減圧乾燥させた。次いで、トルエンとメタノールの混合溶媒により再結晶し、45 で減圧乾燥させることで化合物 2 a (6.9 g) を得た。以上の操作を繰り返し、必要量の化合物 2 a を得た。化合物 2 a の HPLC 面積百分率値は 99.5% 以上であった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、 CD_2Cl_2) (ppm) = 7.71 (s, 2H), 7.06 (s, 1H), 7.01 (s, 2H), 2.34 (s, 6H), 1.98 (s, 6H).

LC-MS (APCI, positive): $m/z = 370 [M+H]^+$

【0288】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物 1 b (23.9 g)、化合物 2 a (25.0 g)、及び、トルエン (392 mL) を加え、攪拌した。そこにジクロロビス(トリス(o-メトキシフェニル)ホスフィン)パラジウム (1.8 g) を加え、オイルバス 90 で加熱した。そこに 20 重量% テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (99 mL) を加え、4 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、分液し、有機相をイオン交換水で洗浄し、洗浄した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、活性炭 (5 g) を加え、攪拌した後、シリカゲル (30 g)、及び、セライトを敷いた濾過器で濾過し、濾上物をトルエン (300 mL) で洗浄し、得られたろ液を減圧濃縮した。得られた固体を酢酸エチル及びトルエンの混合溶媒で熱時濾過し、得られた固体を酢酸エチル及びアセトニトリルの混合溶媒で再結晶した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン及びヘキサンの混合溶媒) で分取精製した。得られた固体を、50 で減圧乾燥させることで化合物 2 b (17.7 g、白色固体) を得た。化合物 2 b の LC 面積百分率値は 99.5% 以上であった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3) (ppm) = 7.88 (s, 6H), 7.49 (d, 2H), 7.25 (t, 2H), 7.15-7.18 (m, 5H), 7.05 (s, 1H), 6.97 (s, 2H), 2.38 (s, 6H), 2.35 (s, 3H), 1.97 (s, 6H), 1.64 (s, 6H).

LC-MS (APCI positive): $m/z = 485 [M+H]^+$

【0289】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物 2 b (10.8 g)、塩化イリジウム (2.7 g)、イオン交換水 (22 mL)、及び、ジエチレングリコールジメチルエーテル (68 mL) を加えオイルバス 140 で 32 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、トルエン及びイオン交換水を加え、攪拌し、分液した。得られた有機相をイオン交換水 (100 mL) で 5 回洗浄し、洗浄した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾

過、減圧濃縮した。得られた固体にトルエン(160 mL)を加え、懸濁攪拌し、濾過した。濾液を濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン及びエタノールの混合溶媒)で分取精製した。懸濁攪拌で得られた固体と分取精製で得られた固体とをまとめ、50 で減圧乾燥させることで化合物2c(8.0 g、オレンジ色固体)を得た。

【0290】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物2c(6.3 g)、及び、アセトニトリル(158 mL)を加え、攪拌し、トリフルオロメタンスルホン酸銀(2.0 g)を加え、オイルバス85 で8時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、セライトを敷いた濾過器で濾過しアセトニトリル(250 mL)で濾過し、濾液を減圧濃縮した。得られた粗生成物をアルミナゲルカラムクロマトグラフィー(アセトニトリル)で分取精製した。得られた固体を、50 で減圧乾燥させることで化合物2d(5.9 g、茶色固体)を得た。化合物2dのLC面積百分率値は89.9%であった。

10

【0291】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物2d(2.5 g)、化合物2c(6.1 g)、2,6-ルチジン(1.0 g)、及び、ジエチレングリコールジメチルエーテル(5.0 g)を加え、オイルバス175 で96時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、トルエン及びイオン交換水を加え攪拌し、分液した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、活性炭(1 g)を加え、攪拌した後、シリカゲル(5 g)、及び、セライトを敷いた濾過器で濾過し、ろ液を減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン)で分取精製した。次いで、リサイクルGPCにより精製した。得られた固体をトルエンとヘキサンの混合溶媒により再結晶し、その後、トルエンとアセトニトリルの混合溶媒により再結晶し、得られた固体を50 で減圧乾燥させることで化合物S2(490 mg、黄色固体)を得た。化合物S2のLC面積百分率値は99.5%以上であった。

20

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) (ppm) = 7.95 (6H, s), 7.09 - 7.23 (3H, m), 6.95 - 7.01 (12H, m), 6.93 (3H, s), 6.88 (3H, s), 6.84 (3H, s), 6.65 (3H, s), 6.09 (3H, d), 5.94 (3H, d), 2.32 (2H, s), 2.28 (7H, s), 2.00 (18H, s), 1.82 (9H, s), 1.34 (9H, s), 1.26 (9H, s), 1.14 (9H, s).

30

LC-MS (APCI positive): $m/z = 1646 [M+H]^+$

【0292】

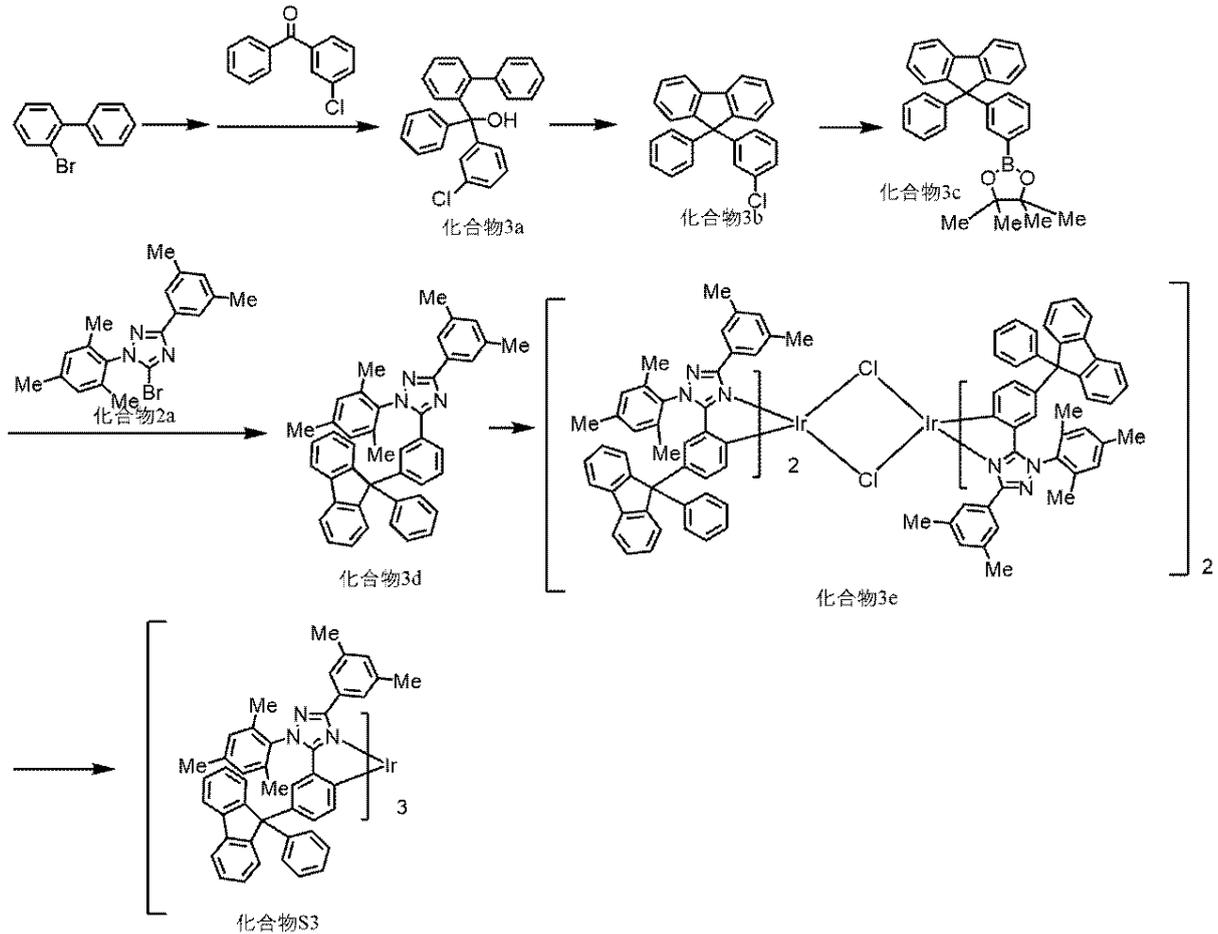
<実施例3> 化合物S3の合成

【0293】

40

50

【化 9 5】



10

20

【0 2 9 4】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、2 - ブロモビフェニル (46.0 g)、テトラヒドロフラン (588 mL) を加え、攪拌し、反応容器をドライアイスアセトンバスで冷却した。そこに n - ブチルリチウムヘキサン溶液 (1.55 M) (118 mL) を滴下し、4 時間攪拌後、テトラヒドロフラン (118 mL) に溶解させた 3 - クロロベンゾフェノン (39.2 g) を滴下し、2 時間攪拌した。次いで、反応液に、メタノール (157 mL) を加え、攪拌した後、室温まで昇温させた。そこに、飽和食塩水 (196 mL) とトルエン (196 mL) を加え、分液した。有機相を飽和食塩水 (392 mL) で洗浄し、洗浄した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、濾液を減圧濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒) で分取精製した。以上の操作を繰り返し、45 で減圧乾燥させることで化合物 3 a (105 g) を得た。化合物 3 a の LC 面積百分率値は 98.0% 以上であった。

30

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) (ppm) = 7.33 - 7.13 (14 H, m), 7.02 (1 H, d), 6.82 (2 H, d), 6.74 (1 H, d), 3.00 (1 H, s).

40

【0 2 9 5】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物 3 a (103.0 g)、及び、トルエン (1.5 L) を加え、攪拌し、反応容器を氷浴で冷却し、そこに硫酸 (57 mL) を 1 時間かけて滴下し、2 時間攪拌した。次いで、イオン交換水 (515 mL) を加え、攪拌し、セライトを敷いた濾過器で濾過し、濾上物をトルエン (103 mL) で洗浄した。濾液を分液し、有機相を 5 重量% 炭酸水素ナトリウム水溶液で 3 回、イオン交換水で 2 回洗浄した。洗浄した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、濾液を減圧濃縮した。得られた固体をトルエンとアセトニトリルの混合溶媒により再結晶し、50 で減圧乾燥させることで化合物 3 b (68.6 g) を得た。化合物 3 b の LC 面積百分率値は 99

50

. 5 % 以上であった。

TLC-MS (DART positive) : $m/z = 353 [M+H]^+$

【0296】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物 3 b (66.6 g)、酢酸カリウム (37.0 g)、ビスピナコラートジボロン (57.5 g)、及び、ジメトキシエタン (445 mL) を加え、攪拌した。そこに、酢酸パラジウム (636 mg)、及び、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルピフェニル (2.7 g) を加え、オイルバス 85 で6時間加熱した。反応液を室温に冷却した後、トルエン (1 L) を加え、セライトを敷いた濾過器で濾過し、濾上物をトルエン (500 mL) で洗浄した。濾液を減圧濃縮し、得られた固体にトルエン (900 mL) と活性炭 (8.5 g) を加え、攪拌した後、シリカゲル (20 g) とセライトを敷いた濾過器で濾過した。濾液をトルエン 100 mL 程度まで濃縮し、濾過した。得られた固体をトルエン及びアセトニトリル又はヘプタン及びトルエンにより複数回再結晶した。得られた固体を 50 で減圧乾燥させることで化合物 3 c (45.0 g) を得た。化合物 3 c の LC 面積百分率値は 99.5 % 以上であった。

10

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) (ppm) = 7.76 - 7.73 (3 H, m), 7.66 (1 H, d), 7.42 - 7.14 (13 H, m), 1.28 (12 H, s) .

【0297】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物 3 c (27.6 g)、化合物 2 a (20.0 g)、及び、トルエン (313 mL) を加え、攪拌した。そこにジクロロビス(トリソ(オ-メトキシフェニル)ホスフィン)パラジウム (1.4 g) を加え、オイルバス 90 で加熱した。そこに 20 重量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (159 mL) を加え、12時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、トルエン及びイオン交換水を加え、分液し、有機相をイオン交換水で洗浄し、洗浄した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、活性炭 (5 g) を加え、攪拌した。得られた溶液を、シリカゲル (30 g)、及び、セライトを敷いた濾過器で濾過し、濾上物をトルエン (300 mL) で洗浄した。得られたる液を減圧濃縮し、得られた固体にトルエン (1 L) を加え、加熱し、熱時濾過した。濾液を減圧濃縮し、得られた固体をトルエンとヘプタンの混合溶媒により再結晶した。得られた固体を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン) で分取精製し、得られた固体をトルエンとヘプタンの混合溶媒により再結晶した。得られた固体を 50 で減圧乾燥させることで化合物 3 d (19.1 g) を得た。化合物 3 d の LC 面積百分率値は 99.5 % 以上であった。

20

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) (ppm) = 7.96 (1 H, d), 7.84 (1 H, s), 7.70 (2 H, d), 6.33 (2 H, t), 7.22 - 7.16 (8 H, s), 7.22 - 7.16 (7 H, s), 6.78 (1 H, s), 2.37 (6 H, s), 2.33 (3 H, s), 1.74 (6 H, s) .

30

【0298】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物 3 d (4.8 g)、塩化イリジウム (1.3 g)、イオン交換水 (11 mL)、及び、ジエチレングリコールジメチルエーテル (43 mL) を加え、オイルバス 140 で41時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、析出している固体を濾過した。得られた固体をイオン交換水とヘキサンの洗浄した。洗浄した固体にジクロロメタン (20 mL) とヘプタン (80 mL) を加え、懸濁攪拌し、濾過した。得られた固体を 50 で減圧乾燥させることで化合物 3 e (4.6 g、オレンジ色固体) を得た。

40

【0299】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物 3 e (4.0 g)、化合物 3 d (2.1 g)、トリフルオロメタンスルホン酸銀 (1.1 g)、2,6-ルチジン (1.6 mL)、及び、ジフェニルエーテル (12 mL) を加え、オイルバス 165 で26時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却し、トルエン (400 mL) を加え、濾過し、濾上物をト

50

ルエン (1 0 0 m L) で洗浄した。得られた濾液を、シリカゲル (4 8 g) を敷いた濾過器で濾過し、濾上物をトルエン (6 0 0 m L) で洗浄した。得られた濾液を減圧濃縮し、得られた固体にヘキサン (4 0 m L) を加え、懸濁攪拌した後、濾過した。得られた固体をトルエン及びヘプタンの混合溶媒で再結晶し、次いで、トルエン及びアセトニトリルの混合溶媒で再結晶し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (トルエン及び酢酸エチルの混合溶媒) で分取精製した。得られた固体をトルエン及びヘプタンの混合溶媒で再結晶し、次いで、トルエン及びアセトニトリルの混合溶媒で再結晶した。得られた固体を 5 0 で減圧乾燥させることで化合物 S 3 (1 . 3 g 、黄色固体) を得た。化合物 S 3 の LC 面積百分率値は 9 9 . 5 % 以上であった。

$^1\text{H-NMR}$ (4 0 0 \text{MHz}、\text{CD}_2\text{Cl}_2) (ppm) = 7 . 8 2 (6 \text{H}、s)、7 . 5 9 (6 \text{H}、dd)、7 . 2 3 (6 \text{H}、t)、7 . 1 2 - 6 . 9 8 (1 8 \text{H}、m)、6 . 8 4 (6 \text{H}、d)、6 . 7 4 (6 \text{H}、d)、6 . 5 5 (3 \text{H}、d)、6 . 4 2 (3 \text{H}、s)、6 . 1 7 (3 \text{H}、d)、6 . 1 8 - 6 . 0 4 (6 \text{H}、m)、2 . 2 4 (9 \text{H}、s)、2 . 0 8 (1 8 \text{H}、s)、1 . 5 9 (9 \text{H}、s)、1 . 2 3 (9 \text{H}、s)。

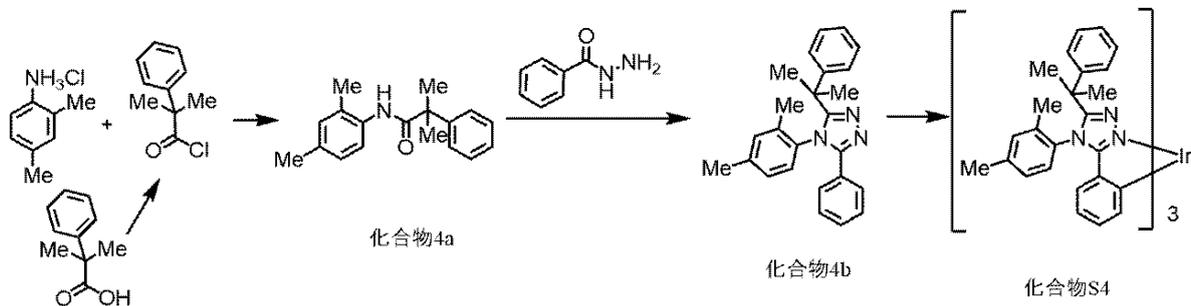
LC - MS (APC I positive) : m / z = 2 0 1 2 [M + H]⁺

【 0 3 0 0 】

< 実施例 4 > 化合物 S 4 の合成

【 0 3 0 1 】

【 化 9 6 】



【 0 3 0 2 】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、2-メチル-2-フェニルプロピオン酸 (2 2 . 5 g)、クロロホルム (1 1 2 m L)、及び、ジメチルホルムアミド (0 . 1 m L) を加え、攪拌し、そこに塩化チオニル (1 1 m L) を滴下した。滴下終了後、反応容器をオイルバス 4 5 で 3 時間加熱攪拌し、酸クロライドを調製した。

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、2, 4 - ジメチルアニリン塩酸塩 (1 9 . 6 g)、クロロホルム (3 3 3 m L) を加え、攪拌し、反応容器を水浴で冷却した。そこにトリエチルアミン (3 5 m L) を滴下した。その後、先に調製した酸クロライドを滴下した。その後、そこに飽和炭酸ナトリウム水溶液 (2 7 4 m L) を加え、室温で攪拌した。反応液を分液し、有機相を飽和炭酸ナトリウム水溶液、イオン交換水、1 mol/L の塩酸水で順番に洗浄した。得られた有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、そこに活性炭 (3 . 9 g) を加え攪拌し、セライトを敷いた濾過器で濾過した。得られたろ液を濃縮した後、ヘプタンを加え 1 時間攪拌し、得られた固体を濾過し、5 0 で減圧乾燥させることで化合物 4 a (2 8 . 4 g、白色固体) を得た。化合物 4 a の GC 面積百分率値は 9 9 . 5 % 以上であった。

TLC - MS (DART positive) : m / z = 2 6 8 [M + H]⁺

【 0 3 0 3 】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、化合物 4 a (2 0 . 0 g)、モノクロロベンゼン (2 0 0 m L)、及び、2 - フルオロピリジン (7 m L) を加え攪拌し、反応容器を水浴で冷却した。そこにトリフルオロメタンスルホン酸無水物 (1 2 m L) を加え、室温下で 1 時間攪拌した。そこへ、ベンズヒドラジド (1 1 . 2 g) を加え、オイルバス 8 5 で 3 時間加熱攪拌した。反応液を室温に冷却した後、そこへ炭酸水素ナトリウム水溶液

10

20

30

40

50

(300 mL)を加え、有機相を抽出し、有機相をイオン交換水で洗浄した。洗浄した有機相を減圧濃縮することで固体を得た。この固体にヘキサン(30 mL)を加え、懸濁攪拌した後、濾過した。得られた固体をヘプタン及び2-プロパノールの混合溶媒、又は、ヘプタン及び酢酸エチルの混合溶媒を用いた再結晶を複数回行い、50 で減圧乾燥させることにより、化合物4b(16.2 g)を白色固体として得た。化合物4bのHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) (ppm) = 7.31 - 7.28 (2H, m), 7.24 - 7.16 (m, 6H), 7.08 - 7.03 (m, 2H), 6.80 (s, 1H), 6.64 (d, 1H), 6.00 (d, 1H), 2.26 (s, 3H), 1.85 (s, 3H), 1.49 (s, 3H), 1.45 (s, 3H).

【0304】

反応容器内をアルゴンガス雰囲気とした後、トリスアセチルアセトナトイリジウム(2.7 g)、化合物4b(8.0 g)及びペンタデカン(19 mL)を加え、加熱還流下で55時間攪拌した。室温まで冷却後、そこへ、トルエンを加え、シリカゲルを敷いたろ過器でろ過した後、トルエン及び酢酸エチルの混合溶媒を用いて化合物S4を含む黄色溶液を抽出した。得られた溶液を減圧濃縮することで固体を得た後、この固体をトルエンに溶解させ、活性炭(1 g)を加え、攪拌した後、セライトを敷いた濾過器で濾過し、濾上物をトルエン(150 mL)で洗浄した。得られた濾液を濃縮し、そこに2-プロパノールを加え懸濁攪拌し、濾過した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン及び酢酸エチルの混合溶媒)で分取精製した。得られた固体を、トルエン、エタノール及びメタノールの混合溶媒を用いて再結晶し、50 で減圧乾燥させることにより化合物S4(1.2 g)を得た。化合物S4のHPLC面積百分率値は99.5%以上であった。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) (ppm) = 7.13 - 6.22 (32H, m), 6.06 - 5.94 (m, 4H), 2.33 (s, 9H), 1.88 - 1.47 (m, 27H).

LC-MS (APCI positive): $m/z = 1292 [M+H]^+$

【0305】

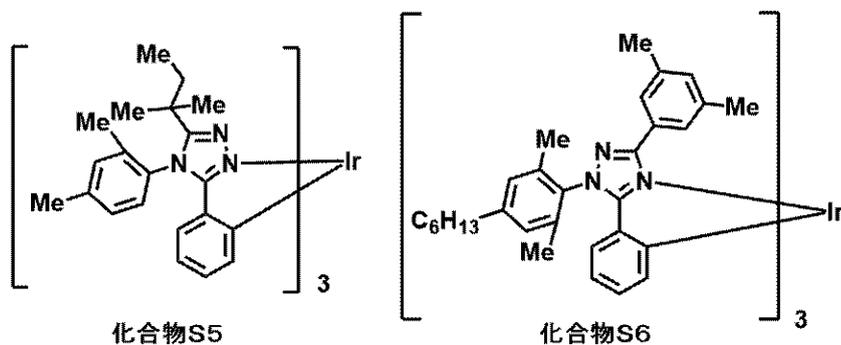
<比較例1> 化合物S5及びS6の合成

化合物S5は、国際公開第2017/170916号に記載の方法に従って合成した。

化合物S6は、国際公開第2016/006523号に記載の方法に従って合成した。

【0306】

【化97】



【0307】

<化合物HM-1>

化合物HM-1はLuminescence Technology社より購入した。

【0308】

10

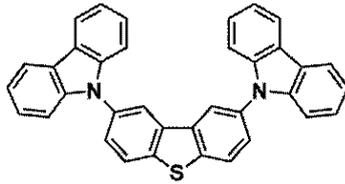
20

30

40

50

【化98】



化合物HM-1

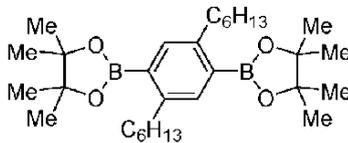
【0309】

<合成例HTL-1> 化合物HTL-1の合成

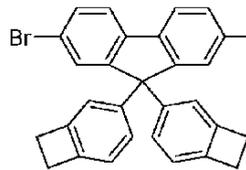
化合物HTL-1は特開2017-108134号公報に記載の方法で合成した。化合物HTL-1は、仕込み原料の量から求めた理論値では、化合物CM1から誘導される構成単位と、化合物CM2から誘導される構成単位と、化合物CM3から誘導される構成単位と、化合物CM4から誘導される構成単位とが、50:5:5:40のモル比で構成されてなる共重合体である。化合物HTL-1のMnは 5.7×10^4 であり、Mwは 1.9×10^5 であった。

【0310】

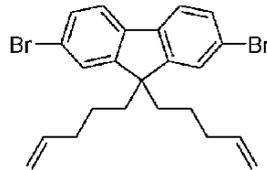
【化99】



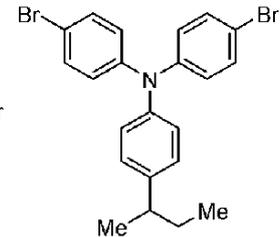
化合物CM1



化合物CM2



化合物CM3



化合物CM4

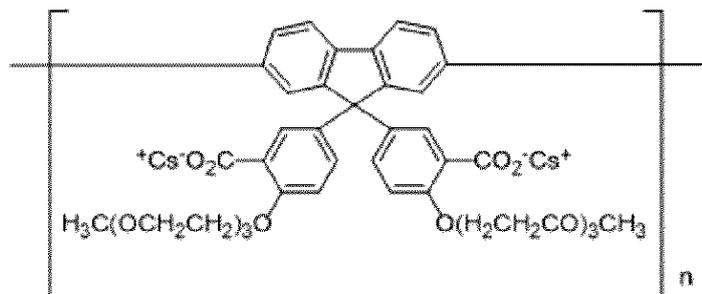
【0311】

<合成例ETL-1> 化合物ETL-1の合成

化合物ETL-1は、国際公開第2015/159932号に記載の方法で、前駆体(エステル体)を合成し、この前駆体と水酸化セシウム-水和物を反応させることにより合成した。前記前駆体の高分子化合物のMnは 5.8×10^4 であり、Mwは 1.2×10^5 であった。化合物ETL-1は、下記式で表される重合体である。化合物ETL-1の元素分析値は、C, 47.8重量%; H, 5.2重量%; Cs, 24.4重量%(理論値: C, 49.6重量%; H, 4.3重量%; Cs, 26.8重量%; O, 19.3重量%)であった。

【0312】

【化100】



(式中、nは、繰り返し単位数を表す。)

【0313】

<比較例CD1> 発光素子CD1の作製と評価

(陽極及び正孔注入層の形成)

ガラス基板にスパッタ法により45 nmの厚みでITO膜を付けることにより陽極を形成した。該陽極上に、正孔注入材料であるND-3202（日産化学工業製）をスピコート法により35 nmの厚さで成膜した。大気雰囲気下において、ホットプレート上で50、3分間加熱し、更に230、15分間加熱することにより正孔注入層を形成した。

【0314】

（正孔輸送層の形成）

キシレンに化合物HTL-1を0.7重量%の濃度で溶解させた。得られたキシレン溶液を用いて、正孔注入層の上にスピコート法により20 nmの厚さで成膜し、窒素ガス雰囲気下において、ホットプレート上で230、60分間加熱させることにより、正孔輸送層を形成した。この加熱により、化合物HTL-1は、架橋体となった。

10

【0315】

（発光層の形成）

トルエンに、化合物HM-1及び化合物S5（化合物HM-1/化合物S5=75重量%/25重量%）を2重量%の濃度で溶解させた。得られたトルエン溶液を用いて、正孔輸送層の上にスピコート法により75 nmの厚さで成膜し、窒素ガス雰囲気下において、130、10分間加熱させることにより、発光層を形成した。

【0316】

（電子輸送層の形成）

2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノールに、化合物ETL-1を0.25重量%の濃度で溶解させた。得られた2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール溶液を用いて、発光層の上にスピコート法により10 nmの厚さで成膜し、窒素ガス雰囲気下において、130、10分間加熱させることにより、電子輸送層を形成した。

20

【0317】

（陰極の形成）

電子輸送層を形成した基板を蒸着機内において、 1.0×10^{-4} Pa以下にまで減圧した後、陰極として、電子輸送層の上にフッ化ナトリウムを約4 nm、次いで、フッ化ナトリウム層の上にアルミニウムを約80 nm蒸着した。蒸着後、ガラス基板を用いて封止することにより、発光素子CD1を作製した。

【0318】

（発光素子の評価）

発光素子CD1に電圧を印加することによりEL発光が観測された。3000 cd/m²における外部量子効率[%]を測定した。また、3000 cd/m²における駆動電圧は10.8 [V]、CIE色度座標(x, y)は(0.20, 0.41)であった。

30

【0319】

<比較例CD2> 発光素子CD2の作製と評価

比較例CD1における、化合物S5に代えて、化合物S6を用いた以外は、比較例CD1と同様にして、発光素子CD2を作製した。

発光素子CD2に電圧を印加することによりEL発光が観測された。3000 cd/m²における外部量子効率[%]を測定した。また、3000 cd/m²における駆動電圧は11.8 [V]、CIE色度座標(x, y)は(0.19, 0.32)であった。

40

【0320】

<実施例D1> 発光素子D1の作製と評価

比較例CD1における、化合物S5に代えて、化合物S2を用いた以外は、比較例CD1と同様にして、発光素子D1を作製した。

発光素子D1に電圧を印加することによりEL発光が観測された。3000 cd/m²における外部量子効率[%]を測定した。また、3000 cd/m²における駆動電圧は9.6 [V]、CIE色度座標(x, y)は(0.17, 0.32)であった。

【0321】

<実施例D2> 発光素子D2の作製と評価

50

比較例CD1における、化合物S5に代えて、化合物S3を用いた以外は、比較例CD1と同様にして、発光素子D2を作製した。

発光素子D2に電圧を印加することによりEL発光が観測された。3000 cd/m²における外部量子効率 [%] を測定した。また、3000 cd/m²における駆動電圧は9.3 [V]、CIE色度座標 (x , y) は (0.17 , 0.35) であった。

【0322】

<実施例D3> 発光素子D3の作製と評価

比較例CD1における、化合物S5に代えて、化合物S1を用いた以外は、比較例CD1と同様にして、発光素子D3を作製した。

発光素子D3に電圧を印加することによりEL発光が観測された。3000 cd/m²における外部量子効率 [%] を測定した。また、3000 cd/m²における駆動電圧は9.1 [V]、CIE色度座標 (x , y) は (0.19 , 0.38) であった。

【0323】

<実施例D4> 発光素子D4の作製と評価

比較例CD1における、化合物S5に代えて、化合物S4を用いた以外は、比較例CD1と同様にして、発光素子D4を作製した。

発光素子D4に電圧を印加することによりEL発光が観測された。3000 cd/m²における外部量子効率 [%] を測定した。また、3000 cd/m²における駆動電圧は9.4 [V]、CIE色度座標 (x , y) は (0.19 , 0.38) であった。

【0324】

実施例D1～D4及び比較例CD1～CD2の結果を表2に示す。発光素子CD1の外部量子効率を1.0としたときの発光素子D1～D4及びCD2の外部量子効率の相対値を示す。

【0325】

【表2】

	正孔輸送層	発光層		外部量子効率 (相対値)
	構成材料	構成材料	組成比 (重量%)	
比較例CD1	化合物HTL-1	化合物HM-1/化合物S5	75/25	1.0
比較例CD2	化合物HTL-1	化合物HM-1/化合物S6	75/25	1.0
実施例D1	化合物HTL-1	化合物HM-1/化合物S2	75/25	1.5
実施例D2	化合物HTL-1	化合物HM-1/化合物S3	75/25	1.8
実施例D3	化合物HTL-1	化合物HM-1/化合物S1	75/25	1.8
実施例D4	化合物HTL-1	化合物HM-1/化合物S4	75/25	1.6

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2010-074011(JP,A)
国際公開第2013/045402(WO,A1)
国際公開第2010/061989(WO,A1)
特開2004-355898(JP,A)
国際公開第2016/006523(WO,A1)
特開2012-222268(JP,A)
特表2013-531652(JP,A)
WANG, P. et al. , Design and synthesis of conjugated polymers containing Pt(II) complexes in the side-chain and their application in polymer memory devices , Journal of Materials Chemistry , Vol.22, No.19 , 2012年 , pp.9576-9583
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , DB名)
C07F 15/00
C09K 11/00
H10K 50/00
CAplus/REGISTRY(STN)