

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-523868

(P2014-523868A)

(43) 公表日 平成26年9月18日 (2014.9.18)

(51) Int. Cl.		F 1		テーマコード (参考)
<b>CO7D 233/60</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7D 233/60	1 O 1	3 K 1 O 7
<b>HO1L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	HO5B 33/14	B	4 H O 5 O
<b>CO7F 15/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7F 15/00	F	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2014-513041 (P2014-513041)	(71) 出願人	511167870 バーシテック リミテッド 中華人民共和国 香港、100 サイバ ーポート ロード、サイバーポート 4 、ルーム 405エー
(86) (22) 出願日	平成24年5月30日 (2012.5.30)	(74) 代理人	110000383 特許業務法人 エビス国際特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成25年12月20日 (2013.12.20)	(72) 発明者	シェ チミン 中国、ホンコン、4 パーク ロード、ブ ロック A パークウェイ コート、5/ F、フラット 5
(86) 国際出願番号	PCT/CN2012/076252	(72) 発明者	リ カイ 中国、ホンコン、デ ヴォー ロード ウ エスト 351番、コン チャン タワー 、ブロック 1、10/F、フラット A 最終頁に続く
(87) 国際公開番号	W02012/163273		
(87) 国際公開日	平成24年12月6日 (2012.12.6)		
(31) 優先権主張番号	61/491, 711		
(32) 優先日	平成23年5月31日 (2011.5.31)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 四座配位子、四座配位子の前駆体、四座配位子を含む四座ビス (N-ヘテロ環状カルベン) アルキリデン基配位子白金 (II) 配位化合物、その調製方法、及びこれらの材料を使用した有機発

(57) 【要約】

【課題】

【解決手段】 本発明は四座ビス (N-ヘテロ環状カルベン) アルキリデン基配位子白金 (II) 配位化合物、四座ビス (N-ヘテロ環状カルベン) アルキリデン基配位子及び前記白金 (II) 配位化合物を調製するための配位子前駆体に関する。このような白金 (II) 配位化合物は量子効率が增强された濃い青色光発光を表し、同時に前記ビス (N-ヘテロ環状カルベン) アルキリデン基配位子白金 (II) 配位化合物を含む、エレクトロルミネセンス層を有する有機発光ダイオードの製作に用いられることができる。

【選択図】 図6

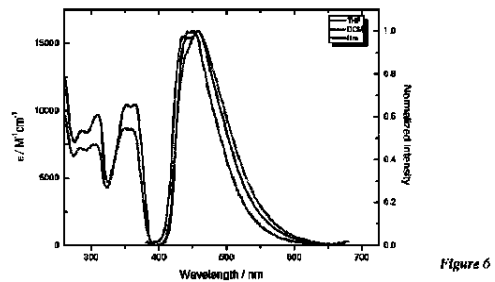


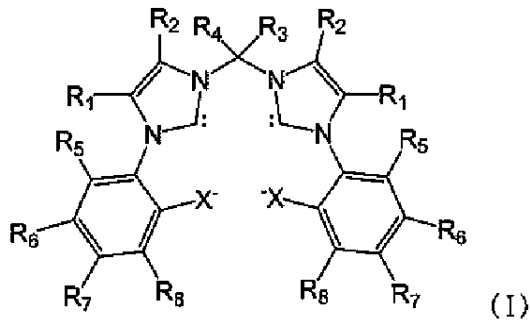
Figure 6

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ビス陰イオンビス(N-ヘテロ環状カルベン)アルキリデン基を含む四座配位子であって、以下の構造を含み、

## 【化 1】



10

$R_1 \sim R_8$  はそれぞれ水素、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード、ヒドロキシル基、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、アリール基、置換アリール基、アシル基、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノ基、ニトロ基、アシルアミノ基、アラルキル基、シアノ基、カルボキシル基、チオ基、スチリル基、アミノカルボニル基、カルバモイル基、アリーロキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基またはアルコキシカルボニル基であり、

20

$R_1 \sim R_8$  のうちの少なくとも1つは水素ではなく、

XはそれぞれO、NR<sub>9</sub>、S、PR<sub>9</sub>またはSeで、R<sub>9</sub>はHまたはアルキル基である、四座配位子。

## 【請求項 2】

R<sub>6</sub>またはR<sub>8</sub>は、電子求引性置換基によって置換される、請求項1に記載の四座配位子。

## 【請求項 3】

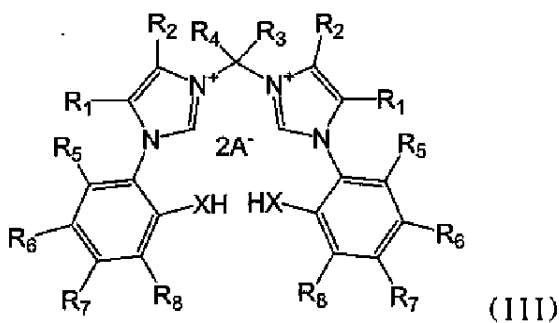
R<sub>6</sub>はフルオロである、請求項1に記載の四座配位子。

## 【請求項 4】

請求項1に記載の四座配位子の前駆体であって、以下の構造を含み、

30

## 【化 2】



40

$R_1 \sim R_8$  はそれぞれ水素、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード、ヒドロキシル基、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、アリール基、置換アリール基、アシル基、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノ基、ニトロ基、アシルアミノ基、アラルキル基、シアノ基、カルボキシル基、チオ基、スチリル基、アミノカルボニル基、カルバモイル基、アリーロキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基またはアルコキシカルボニル基であり、

$R_1 \sim R_8$  のうちの少なくとも1つは水素ではなく、

XはそれぞれO、NR<sub>9</sub>、S、PR<sub>9</sub>またはSeであり、R<sub>9</sub>は、Hまたはアルキル基であり、

A<sup>-</sup>は、塩化物、臭化物、ヨウ化物、トシラート、プロシラート、トリフラート、また

50

は他の低求核性陰イオンである、四座配位子の前駆体。

【請求項 5】

$R_6$  または  $R_8$  が電子求引性置換基によって置換される、請求項 4 に記載の四座配位子の前駆体。

【請求項 6】

$R_6$  がフルオロである、請求項 4 に記載の四座配位子の前駆体。

【請求項 7】

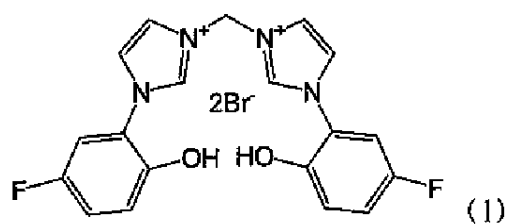
$A^-$  が臭化物である、請求項 4 に記載の四座配位子の前駆体。

【請求項 8】

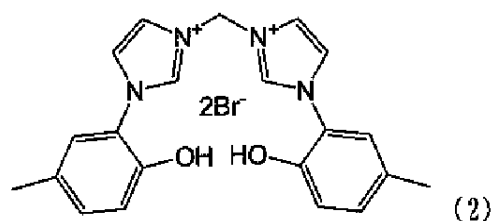
前記構造は以下の通りである、請求項 4 に記載の四座配位子の前駆体。

10

【化 3】



【化 4】

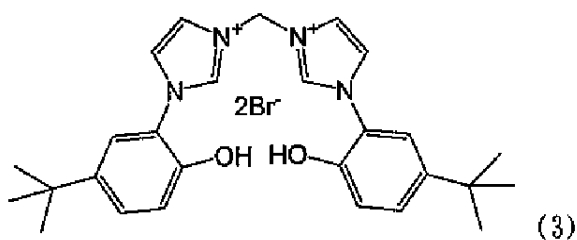


20

【請求項 9】

前記構造は以下の通りである、請求項 4 に記載の四座配位子の前駆体。

【化 5】



30

【請求項 10】

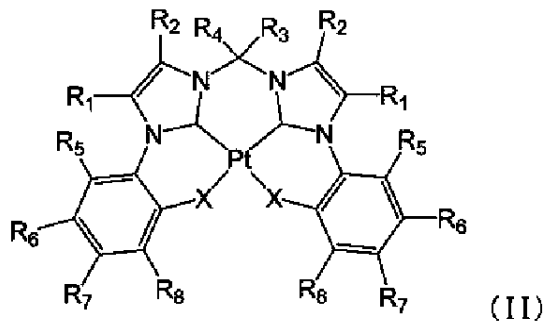
XHのHは、メチル基または他の保護基によって置換される、請求項 4 に記載の四座配位子の前駆体。

40

【請求項 11】

請求項 1 に記載の四座配位子を含む四座ビス (N-ヘテロ環状カルベン)アルキリデン基配位子白金(II)配位化合物であって、以下の構造を含み、

## 【化6】



10

$R_1 \sim R_8$  はそれぞれ水素、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード、ヒドロキシル基、アルキル基、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリール基、アシル基、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノ基、ニトロ基、アシルアミノ基、アラキル基、シアノ基、カルボキシル基、チオ基、スチリル基、アミノカルボニル基、カルバモイル基、アリーロキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基またはアルコキシカルボニル基であり、

$R_1 \sim R_8$  のうちの少なくとも1つは水素ではなく、

XはそれぞれO、 $NR_9$ 、S、 $PR_9$ またはSeであり、 $R_9$ はHまたはアルキル基である、四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)アルキリデン基配位子白金(II)配位化合物。

20

## 【請求項12】

$R_6$  または  $R_8$  は、電子求引性置換基によって置換される、請求項11に記載の四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)アルキリデン基配位子白金(II)配位化合物。

## 【請求項13】

$R_6$  はフルオロである、請求項11に記載の四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)アルキリデン基配位子白金(II)配位化合物。

## 【請求項14】

前記四座配位子白金(II)配位化合物は、最大値が470nmより小さい青色発光を有する、請求項11に記載の四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)アルキリデン基配位子白金(II)配位化合物。

30

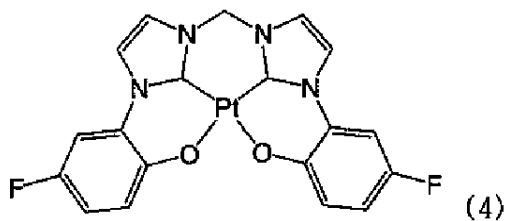
## 【請求項15】

前記四座配位子白金(II)配位化合物は、溶液における量子効率が少なくとも5%の青色発光を有する、請求項14に記載の四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)アルキリデン基配位子白金(II)配位化合物。

## 【請求項16】

以下の構造を含む、請求項11に記載の四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)アルキリデン基配位子白金(II)配位化合物。

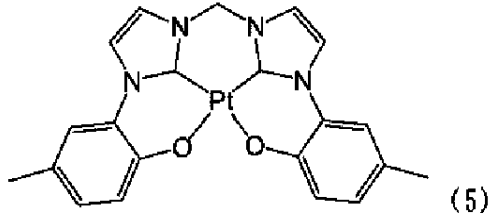
## 【化7】



40

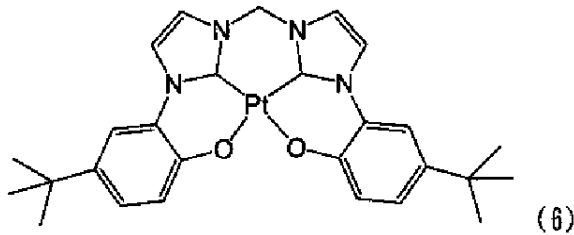
;

## 【化 8】



; または

## 【化 9】



10

## 【請求項 17】

請求項 11 に記載の四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)アルキリデン基配位子白金(II)配位化合物を調製する方法であって、溶液中、プロトン受容体の存在下で、請求項 4 に記載の前駆体を白金(II)塩と結合するステップを含む、方法。

## 【請求項 18】

前記プロトン受容体は第 3 級アミンである、請求項 17 に記載の方法。

## 【請求項 19】

前記白金(II)塩は白金(II)のハロゲン化合物である、請求項 17 に記載の方法。

## 【請求項 20】

前記白金(II)ハロゲン化合物は  $Pt(DMSO)_2Cl_2$  である、請求項 17 に記載の方法。

20

30

## 【請求項 21】

エレクトロルミネセンス層を含む有機発光ダイオード(OLED)であって、前記エレクトロルミネセンス層は、請求項 11 に記載の四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)アルキリデン基配位子白金(II)配位化合物を含む、有機発光ダイオード。

## 【請求項 22】

前記四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)アルキリデン基配位子白金(II)配位化合物は、希薄溶液において無構造の青色発光を有し、 $\lambda_{max}$  が 470 nm より低く、量子収量  $\phi$  が 5% より高い、請求項 21 に記載の有機発光ダイオード。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、四座配位子、四座配位子の前駆体、四座配位子を含む四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)アルキリデン基配位子白金(II)配位化合物、その調製方法、及びこれらの材料を使用した有機発光ダイオードに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

Tang 等(特許文献 1)及び Tang 等(非特許文献 1)によって第 1 有機発光ダイオード(OLED)が開示されている。その後、OLED用の素子構造及び発光材料に対

50

して十分な研究が行われた。O L E Dは、(1) 極薄、(2) 自己発光、(3) 低駆動電圧を高効率に使用し、(4) 高コントラスト及び解像度を示す素子を可能にした。

#### 【0003】

燐光材料は、発光材料を開発する上で主要な目標となっている。その理由は、このO L E D素子では、25%が一重項励起子、75%が三重項励起子として生じるからである。一般的に、燐光材料によって製造された素子の効率は、蛍光材料によって製造された素子より高い。白金配位化合物は、一種の発光材料であり、比較的高い発光量子効率及び良好な熱安定性を実現できる。白金(II)配位化合物を使用することにより高性能のO L E Dが製造されている(Y a n等, 非特許文献2及びC h e等, 非特許文献2及び非特許文献3)。

10

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0004】

【特許文献1】米国特許第4356429号明細書

【特許文献2】米国特許第7026480号明細書

【特許文献3】米国特許第6653654号明細書

【特許文献4】米国特許第7361415号明細書

【特許文献5】米国特許第7691495号明細書

【特許文献6】米国特許出願公開第2007/0103060号明細書

#### 【非特許文献】

20

#### 【0005】

【非特許文献1】応用物理速報. 1987, 51, 12, 913

【非特許文献2】応用物理速報. 2007, 91(6)063508

【非特許文献3】Chemistry—A European Journal. 2010, 16(1), 233

【非特許文献4】無機化学. 2002, 41, 3055

【非特許文献5】応用化学. 2010, 49, 10214

【非特許文献6】有機金属. 2011, 30(11), 2980

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

30

#### 【0006】

青色発光燐光材料の製造が困難であることは、すでに証明済みであるが、白金(II)配位化合物から高性能で寿命の長い青色発光O L E Dsはまだ製造されていない。白金(II)配位化合物の発光色を調整するには、配位子の共役長さが適切であることが重要なポイントである。2つの二座配位子を白金(II)中心に配位することによって、中性の青色発光白金(II)配位化合物を調製し、それによって、第1青色発光白金(II)配位化合物が得られた。

(B r o o k s等, 非特許文献4及びU n g e r等, 非特許文献5)。しかし、これらの配位化合物における二座配位子と白金(II)中心との間の結合力は、白金(II)に結合される1つの四座配位子を含む配位化合物の結合力より弱い。これらの二—二座配位子白金(II)配位化合物が形成された素子の寿命及び安定性は、四座白金(II)配位化合物の素子に劣る。2つ以上のアリール基を有しかつ非共役ユニットによりカップリングされた配位子体系では、極大発光波長を480nm未満にできない。(特許文献2及び特許文献3)。上記三座または四座配位子からは、青色発光材料はまだ製造されていない。共役基を配位子のアリール基に結合させた四座青色発光白金(II)材料でも、極大発光波長が480nm未満の配位化合物は得られなかった(特許文献4、特許文献5及び特許文献6)。

40

#### 【0007】

N—ヘテロ環状カルベン(N H C)は、強力な $\sigma$ -供与体であると同時に、弱い $\pi$ -受容体でもある。M e y e r等(非特許文献6)は、シクロメタル化白金(II)配位化合物を用いた短い配位子 $\pi$ 共役を有する白金(II)配位化合物を開示しているが、その発光スペクトルについては言及していない。

50

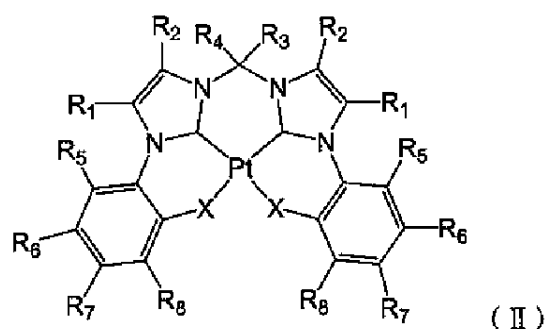
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の実施例は、以下の構造式 I I を有するビス陰イオン四座ビス(N-ヘテロ環状

【0009】

【化1】



10

【0010】

$R_1 \sim R_8$  は、それぞれ水素、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード、ヒドロキシル基、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、アリール基、置換アリール基、アシル基、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノ基、ニトロ基、アシルアミノ基、アラルキル基、シアノ基、カルボキシ基、チオ基、スチリル基、アミノカルボニル基、カルバモイル基、アリーロキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基またはアルコキシカルボニル基であり、X は、それぞれ酸素、窒素、硫黄、磷またはセレンである。本発明のその他の実施例は四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)配位子の調製に関し、そのうち、 $R_1 \sim R_8$  のうちの少なくとも1つは水素ではなく、且つ、O L E D が四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)配位子の白金(II)配位化合物を含む。

20

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の一実施例に基づく、四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)配位子前駆体を調製するための反応スキームを示す。

【図2】本発明の一実施例に基づく、3つの例示する四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)配位子前駆体1~3の構造を示す。

30

【図3】本発明の一実施例に基づく、四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)配位子前駆体を四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)配位子白金(II)配位化合物に変換するための反応スキームを示す。

【図4】本発明の一実施例に基づく、3つの典型的な四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)配位子白金(II)配位化合物4~6の構造を示す。

【図5】本発明の一実施例に基づく配位化合物5のX線結晶構造を示す。(a)は明確化のため、50%確率の熱振動楕円体及び水素原子と溶剤化分子を省略した斜視図である。(b)はc軸に沿った梱包図堆積図である。

【図6】本発明の一実施例に基づく、配位化合物4のジクロロメタン-ジメチルホルムアミド溶液(19:1, v/v)、テトラヒドロフラン-ジメチルホルムアミド溶液(19:1, v/v) (青方偏移発生)及び、4のポリメタクリル酸メチル(1wt%)における薄膜(発光のみ、さらに青方偏移発生)に対する、吸収スペクトル及び発光スペクトルを示し、吸収は382より低く、発光は382より高い。

40

【図7】本発明の一実施例に基づく、配位化合物5のジクロロメタン-ジメチルホルムアミド溶液(19:1, v/v)、テトラヒドロフラン-ジメチルホルムアミド溶液(19:1, v/v) (青方偏移発生)、及び、5のポリメタクリル酸メチル(1wt%)における薄膜(発光のみ、さらに青方偏移発生)に対する、吸収スペクトル及び発光スペクトルを示し、吸収は382より低く、発光は382より高い。

【図8】本発明の一実施例に基づく、配位化合物6のジクロロメタン-ジメチルホルムアミド溶液(19:1, v/v) (青方偏移発生)、及び、6のポリメタクリル酸メチル(

50

1 w t % ) における薄膜 (発光のみ、青方偏移発生) に対する、吸収スペクトル及び発光スペクトルを示し、吸収は 382 より低く、発射は 382 より高い。

【図 9】本発明の一実施例に基づく、配位化合物 4 ~ 7 の熱重量図を示す。

【図 10】本発明の一実施例に基づく、配位化合物 5 を含む、発光層を有する典型的な OLED の構築に用いられる NPB、2-TNATA 及び TPBi の化学構造を示す。

【図 11】本発明の一実施例に基づく、配位化合物 5 を含む、発光層を有する典型的な OLED のエレクトロルミネセンススペクトルを示す。

【図 12】本発明の一実施例に基づく、配位化合物 5 を含む、発光層を有する典型的な OLED の電流密度 / 電圧 / 明度 (JVB) 曲線を示す。

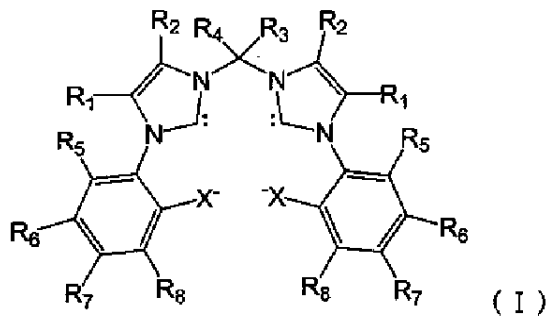
【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の実施例は、構造 I におけるビス陰イオンビスカルベンの形状に示すようなビス (N-ヘテロ環状カルベン) アルキリデン基を含む四座配位子に関する。

【0013】

【化 2】



【0014】

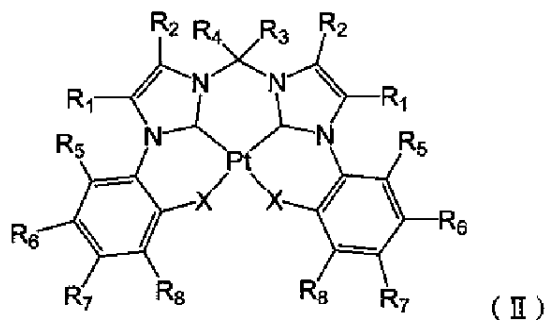
$R_1 \sim R_8$  は、それぞれ水素、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード、ヒドロキシル基、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、アリール基、置換アリール基、アシル基、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノ基、ニトロ基、アシルアミノ基、アラルキル基、シアノ基、カルボキシル基、チオ基、スチリル基、アミノカルボニル基、カルバモイル基、アリーロキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基またはアルコキシカルボニル基であり、る。 $R_1 \sim R_8$  のうちの少なくとも 1 つは水素ではなく、 $X$  は、それぞれ O、 $NR_9$ 、S、 $PR_9$  または Se であり、 $R_9$  は、H またはアルキル基である。

【0015】

本発明の一実施例において、 $R_6$  は水素ではなく、また、本発明の一実施例において、 $R_8$  は水素ではない。実施例は、ビス (N-ヘテロ環状カルベン) の配位子により調製された安定青色発光白金 (II) 配位化合物に関し、四座配位子 I の電子供与体置換基  $X$  は、以下の構造 II を有する白金配位化合物の陰イオン内に位置する。

【0016】

【化 3】



【0017】

10

20

30

40

50



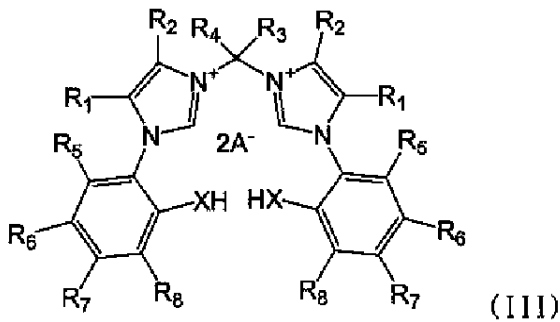
$R_1 \sim R_8$  はそれぞれ水素、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード、ヒドロキシル基、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、アリール基、置換アリール基、アシル基、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノ基、ニトロ基、アシルアミノ基、アラルキル基、シアノ基、カルボキシ基、チオ基、スチリル基、アミノカルボニル基、カルバモイル基、アリーロキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基またはアルコキシカルボニル基であり、 $R_1 \sim R_8$  のうちの少なくとも1つは水素ではなく、 $X$  はそれぞれ $O$ 、 $NR_9$ 、 $S$ 、 $PR_9$  または  $Se$  であり、 $R_9$  は、 $H$  またはアルキル基である。本発明の一実施例において、 $R_6$  は水素ではなく、また、本発明の一実施例において、 $R_8$  は水素ではない。

【0018】

本発明の一実施例において、四座配位子前駆体は、プロトン化の形式である。

【0019】

【化4】



【0020】

$R_1 \sim R_8$  はそれぞれ水素、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード、ヒドロキシル基、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、アリール基、置換アリール基、アシル基、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノ基、ニトロ基、アシルアミノ基、アラルキル基、シアノ基、カルボキシ基、チオ基、スチリル基、アミノカルボニル基、カルバモイル基、アリーロキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基またはアルコキシカルボニル基であり、 $R_1 \sim R_8$  のうちの少なくとも1つは水素ではなく、 $X$  はそれぞれ $O$ 、 $NR_9$ 、 $S$ 、 $PR_9$  または  $Se$  であり、 $R_9$  は、 $H$  またはアルキル基である。 $A^-$  は、塩化物、臭化物、ヨウ化物、トシラート、プロシラート、トリフラート、または他の低求核性陰イオンである。本発明の一実施例において、 $R_6$  は水素ではなく、また、本発明の一実施例において、 $R_8$  は水素ではない。

【0021】

四座配位子前駆体IIIは、図1に示される一連の反応によって調製されることができる。 $A^-$  は $Br^-$  であり、 $X$  保護オルト位ハロゲン置換フェニル、チオール、セレノール、アニリン、 $N$ -アルキルアニリン、フェニルホスフィンまたは $P$ -アルキルフェニルホスフィンと、置換されないか、4サイト置換されるか、または4、5両サイトに置換されたイミダゾールとを反応させることによって合成が実現する。当業者には理解できるように、このように生成された $N$ -アリール基置換のイミダゾールがジハロゲン化アルカンまたはその機能的同等物に対して二置換を行うことにより、求核置換が実現する。保護された前駆体において、 $XH$  の $H$  は、水素に置き換えることができる保護基（例えばメチル基）と置換される。この反応によって $X$  に保護されるビス（ $N$ -ヘテロ環状カルベン）アルキリデン基前駆体を得られ、保護をはずすことにより、ビス（ $N$ -ヘテロ環状カルベン）アルキリデン基配位子が四プロトン化形式の前駆体として得られる。図2は、本発明の一実施例に基づく、四プロトン化ビス（ $N$ -ヘテロ環状カルベン）アルキリデン基配位子前駆体を示す。

【0022】

図4は、本発明の一実施例に基づく、四座ビス（ $N$ -ヘテロ環状カルベン）配位子白金(II)配位化合物を示す。本発明の一実施例において、四座ビス（ $N$ -ヘテロ環状カルベン

10

20

30

40

50

）アルキリデン基配位子白金(II)配位化合物は電子振動構造の吸収バンドを示す。そのピーク最大値は約350nmであり、モル消衰係数は約 $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。溶液中で無構造発光を呈し、その $I_{\text{max}}$ は約460nmであり、量子収量 $f$ は5%を超え、寿命 $t$ は1.5msより長い。本発明の一実施例において、ビス(N-ヘテロ環状カルベン)配位子白金(II)配位化合物は、希薄溶液において青色発光を有し、その $I_{\text{max}}$ は470nmより低く、量子収量 $f$ は5%より高い。このビス(N-ヘテロ環状カルベン)配位子白金(II)配位化合物は、中性の平面正方形白金(II)配位化合物であり、剛性及び熱安定性を有し、280℃以上の温度で熱分解が発生する。

#### 【0023】

本発明の一実施例によれば、図3に示すように、四プロトン化ビス(N-ヘテロ環状カルベン)アルキリデン基配位子前駆体が1つの白金(II)塩と結合することにより、四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)アルキリデン基配位子白金(II)配位化合物が形成される。該白金(II)塩は、溶剤化されたまたは溶剤化されていない白金塩化物またはその同等物であってもよい。例えば、ジメチルスルホキシドによって溶剤化された $\text{PtCl}_2$ または $\text{Pt}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2$ を使用してもよい。プロトン受容体(例えばアミン)が存在する溶液中で錯化を行う。本発明の一実施例において、該プロトン受容体は第3級アミンであり、例えばトリメチルアミン、トリメチルアミン、ピリジン、N,N,N,N-テトラメチルエチレンジアミンまたは1,4-ジメチルピペラジンが例として挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0024】

本発明の一実施例によれば、四座ビス(N-ヘテロ環状カルベン)アルキリデン基配位子白金(II)配位化合物を不活性ポリマーマトリックス(例えば、ポリメタクリル酸メチル(PMMA))が例として挙げられるが、これに限定されない)中で分散させて固定し、それによって、青色スペクトル領域にポリマーに対する配位化合物の重量比を1%またはそれ以上とした発光効率の高い薄膜を形成する。室温下で積分球法によって測定を行った。これらの薄膜の絶対発光量子収量は、約30%であった。溶液中のビス(N-ヘテロ環状カルベン)アルキリデン基配位子白金(II)配位化合物に対して、薄膜の極大発光波長の青方偏移は10nmにまで達し、ポリマー分散液において固溶体状態であることを示した。国際照明委員会座標に示すように、薄膜の発光は、0.2より低い $\text{CIE}_{x,y}$ 及び0.3より低い $\text{CIE}_{x+y}$ のような色度を有する。例えば、図4に示すように、配位化合物4の $\text{CIE}_{x,y}$ は、(0.15, 0.10)であり、理想的な濃青色だと認められる $\text{CIE}_{x,y}$ (0.14, 0.10)に近い。

#### 【0025】

本願に係わるまたは引用するすべての特許及び開示内容は、それらが本明細書中で説明される開示内容と一致する程度まで、すべて図面及びリストを含むその内容すべてが参照として本明細書に組み込まれる。

#### 【0026】

以下は、本発明の実施例である。本発明がこれらの実施例に制限されると理解されるべきではない。特に説明しない限り、すべてのパーセンテージは重量によるものであり、すべての溶剤混合物の割合は、容量によるものである。

#### 【0027】

##### [材料及び方法]

使用されたすべての原材料は市販されているものである。光物理測定に用いられた溶剤は高速液体クロマトグラフィグレードの溶剤である。北京の中国科学院化学研究所にて元素分析を行った。Finnigan Mat 95質量分析スペクトル装置によって高速原子衝突(FAB)質量分析スペクトルを得、 $^1\text{H}$ (300MHzまたは400MHz)NMRスペクトルがBruker社のDPX300及びAdvance400 FT-NMRスペクトル装置によって記録され、UV-VisスペクトルがPerkin-Elmer社のLambda 19 UV/vis分光光度計によって記録され、Hamamatsu R928 PMT測定装置の有するSpex 1681 Fluorolog-2 F111

10

20

30

40

50

型の分光光度計によって298 Kの安定発光及びレーザスペクトル並びに石英基板における光ルミネセンスを得た。特に説明しない限り、光物理測定に用いられたすべての溶液は真空チューブにおいて少なくとも4回の冷凍-真空化-解凍循環によって脱泡された。Quantaray Q-switch DCR-3 Nd:YAGパルスレーザシステムによって発光寿命を測定した。発光量子収量は[Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>の脱泡アセトニトリル溶液(bpy = 2,2'-ジピリジル)を標準として( $\phi_r = 0.062$ )測定され、等式 $\phi_s = \phi_r (B_r / B_s)(n_s / n_r)^2 (D_s / D_r)$ によって計算された。下つきs及びrは、サンプル及び参照標準溶液をそれぞれ示し、nは溶剤の屈折率であり、Dは累積強度であり、 $\phi$ は発光量子収量である。数量Bは等式 $B = 1 - 10^{-A L}$ によって算出され、Aは励起波長処の吸光度であり、Lは光路長である。波長値(1 nm)及び $\phi$ (10%)には誤差を見込む。

10

## 【0028】

文献(Lygo, 《四面体通信》, 1999, 40, 1389)のステップにしたがい、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の存在下で、MeIとの反応によって、4-メチル-2-ブロモフェノール及び4-(ブチル)-2-ブロモフェノールから4-メチル-2-ブロモアニソール及び4-(ブチル)-2-ブロモアニソールを調製し得た。4-メチル-2-ブロモアニソール: 84% <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 7.36 (d, J=2.1 Hz, 1H), 7.05 (dd, J=8.3 Hz, 2.1 Hz, 1H), 6.79 (d, J=8.3 Hz, 1H), 3.86 (s, 3H), 2.28 (s, 3H) 4-(ブチル)-2-ブロモフェノール: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 7.54 (d, J=2.2 Hz, 1H), 7.27 (dd, J=8.6 Hz, 2.2 Hz, 1H), 6.83 (d, J=8.6 Hz, 1H), 3.87 (s, 3H), 1.28 (s, 9H)。

20

## 【0029】

2-(1H-イミダゾール-1-イル)アニソール: 窒素ガスの雰囲気下で、イミダゾール(1.0 g, 15 mmol)の脱泡ジメチルスルホキシド(20 mL)溶液に2-ブロモアニソール(1.25 mL, 10 mmol)、KOH(1.12 g, 20 mmol)及びCu<sub>2</sub>O(280 mg, 2 mmol)を加えた。N<sub>2</sub>の雰囲気下で、得た混合物を140℃で24時間攪拌した。室温まで冷却した後、混合物を酢酸エステル(EA)(50 mL)に注入してろ過を行った。ろ液を水(50 mL×3)で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。回転蒸発した後、EA/MeOH(9/1, v/v)を溶出剤として、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって原油を精製し、薄黄色液体(50%)を得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 7.79 (s, 1H), 7.36 (t, J=7.8 Hz, 1H), 7.28 (d, J=7.8 Hz, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.17 (s, 1H), 7.05 (m, 2H), 3.85 (s, 3H)。

30

## 【0030】

4-フルオロ-2-(1H-イミダゾール-1-イル)アニソール: 窒素ガスの雰囲気下で、イミダゾール(1.0 g, 15 mmol)の脱泡ジメチルスルホキシド(20 mL)溶液に4-フルオロ-2-ブロモアニソール(1.25 mL, 10 mmol)、KOH(1.12 g, 20 mmol)及びCu<sub>2</sub>O(280 mg, 2 mmol)を加えた。N<sub>2</sub>の雰囲気下で、得た混合物を140℃で24時間攪拌した。室温まで冷却した後、混合物を酢酸エステル(EA)(50 mL)に注入してろ過を行った。ろ液を水(50 mL×3)で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。回転蒸発した後、EA/MeOH(9/1, v/v)を溶出剤として、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって原油を精製し、薄黄色液体(47%)を得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) 7.82 (s, 1H), 7.21 (m, 1H), 7.17 (m, 1H), 7.07 (m, 2H), 7.00 (m, 1H), 3.84 (s, 3H)。

40

## 【0031】

4-メチル-2-(1H-イミダゾール-1-イル)アニソール: 窒素ガスの雰囲気下で、イミダゾール(1.0 g, 15 mmol)の脱泡ジメチルスルホキシド(20 mL)溶液に4-メチル-2-ブロモアニソール(1.25 mL, 10 mmol)、KOH(1.12 g, 20 mmol)及びCu<sub>2</sub>O(280 mg, 2 mmol)を加えた。N<sub>2</sub>の雰囲気下で、得た混合物を140℃で24時間攪拌した。室温まで冷却した後、混合物を酢酸エステル(EA)(50 mL)に注入してろ過を行った。ろ液を水(50 mL×3)で

50

洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。回転蒸発した後、EA/MeOH (9/1, v/v) を溶出剤として、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって原油を精製し、薄黄色固体 (57%) を得た。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.78 (s, 1H), 7.16 (m, 3H), 7.09 (d, J=1.8 Hz, 1H), 6.94 (d, J=8.4 Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 2.33 (s, 3H)。

#### 【0032】

4-ブチル-2-(1H-イミダゾール-1-イル)アニソール：窒素ガスの雰囲気下で、イミダゾール (1.0 g, 15 mmol) の脱泡ジメチルスルホキシド (20 mL) 溶液に4-メチル-2-ブロモアニソール (1.25 mL, 10 mmol)、KOH (1.12 g, 20 mmol) 及びCu<sub>2</sub>O (280 mg, 2 mmol) を加えた。N<sub>2</sub> の雰囲気下で、得た混合物を140℃で24時間攪拌した。室温まで冷却した後、混合物を酢酸エステル (EA) (50 mL) に注入してろ過を行った。ろ液を水 (50 mL × 3) で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。回転蒸発した後、EA/MeOH (9/1, v/v) を溶出剤として、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって原油を精製し、薄黄色油体 (47%) を得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.77 (s, 1H), 7.37 (dd, J<sub>1</sub>=8.6 Hz, J<sub>2</sub>=2.4 Hz, 1H), 7.27 (d, J=2.4 Hz, 1H), 7.21 (1H), 7.17 (1H), 6.99 (d, J=8.6 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 1.32 (s, 9H)。

#### 【0033】

1,1'-ビス[(2-メトキシフェニル)-1H-イミダゾールオニウム]-3,3'-ジブロモメタンジイル：2-(1H-イミダゾール-1-イル)アニソール (0.82 g, 4.7 mmol) 及びジブロモメタン (1 mL, 14 mmol) のテトラヒドロフラン (5 mL) における溶液を110℃で48時間還流し、室温まで冷却した後、得た白色沈殿物を真空化ろ過によって収集し、テトラヒドロフランで洗浄して乾燥させた後、0.9 g の固体 (73%) を得た。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm) 10.01 (s, 2H), 8.30 (m, 2H), 8.22 (m, 2H), 7.64 (m, 4H), 7.41 (d, J=8.3 Hz, 2H), 7.22 (t, J=7.7 Hz, 2H), 6.90 (s, 2H), 3.90 (s, 6H)。

#### 【0034】

1,1'-ビス[(4-フルオロ-2-メトキシフェニル)-1H-イミダゾールオニウム]-3,3'-ジブロモメタンジイル：4-フルオロ-2-(1H-イミダゾール-1-イル)アニソール (0.90 g, 4.7 mmol) 及びジブロモメタン (1 mL, 14 mmol) のテトラヒドロフラン (5 mL) における溶液を110℃下で48h還流し、室温まで冷却した後、得た白色沈殿物を真空化ろ過によって収集し、テトラヒドロフランで洗浄して乾燥させた後、白色固体を得た。収率は70%であった。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, MeOD) δ (ppm) 8.33 (d, J=2.1 Hz, 2H), 8.11 (d, J=2.1 Hz, 2H), 7.66 (m, 2H), 7.40 (m, 4H), 7.11 (s, 2H), 3.98 (s, 6H)。MEOD溶液にはイミダゾールNCHN信号が認められなかった。

#### 【0035】

1,1'-ビス[(4-メチル-2-メトキシフェニル)-1H-イミダゾールオニウム]-3,3'-ジブロモメタンジイル：4-メチル-2-(1H-イミダゾール-1-イル)アニソール (0.88 g, 4.7 mmol) 及びジブロモメタン (1 mL, 14 mmol) のテトラヒドロフラン (5 mL) における溶液を110℃で48時間還流し、室温まで冷却した後、得た白色沈殿物を真空化ろ過によって収集し、テトラヒドロフランで洗浄して乾燥させた後、白色固体を得た。収率は70%であった。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm) 9.93 (s, 2H), 8.26 (m, 2H), 8.20 (m, 2H), 7.47 (d, J=1.6 Hz, 2H), 7.44 (dd, J<sub>1</sub>=8.6 Hz, J<sub>2</sub>=1.6 Hz, 2H), 7.31 (d, J=8.6 Hz, 2H), 6.86 (s, 2H), 3.88 (s, 3H), 2.33 (s, 3H)。

#### 【0036】

1,1'-ビス[(4-ブチル-2-メトキシフェニル)-1H-イミダゾールオニウム]-3,3'-ジブロモメタンジイル：4-ブチル-2-(1H-イミダゾール-1-イル)アニソール (1.08 g, 4.7 mmol) 及びジブロモメタン (1 mL, 14 mmol)

o 1) のテトラヒドロフラン (5 mL) における溶液を 110 °C で 48 時間還流し、室温まで冷却した後、得た白色沈殿物を真空化ろ過によって収集し、テトラヒドロフランで洗浄して乾燥させた後、白色固体を得た。収率は 74 % であった。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm) 10.00 (s, 2H), 8.31 (m, 2H), 8.24 (m, 2H), 7.64 (m, 4H), 7.33 (d, J=8.8 Hz, 2H), 6.89 (s, 2H), 3.89 (s, 3H), 1.28 (s, 18H)。

## 【0037】

1,1'-ビス [(2-ヒドロキシフェニル) - 1H-イミダゾールオニウム] - 3,3'-ジブプロモメタンジイル : 1,1'-ビス [(2-メトキシフェニル) - 1H-イミダゾールオニウム] - 3,3'-ジブプロモメタンジイル (0.81 g, 1.55 mmol) の HBr (48 wt.% 水溶液, 6.5 mL) / HOAc (6.5 mL) における溶液を 120 °C で 48 時間加熱還流し、反応後、混合物を回転蒸発させた。残留物にアセトンを加え、茶褐色固体沈殿を生成させ、沈殿物をろ過収集して酢酸エステルで洗浄した。ジメチルホルムアミド / 酢酸エステルで再び沈殿させた後、白色固体を得た (0.52 g, 68%)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm) 11.08 (br s, 2H), 9.99 (s, 2H), 8.29 (s, 2H), 8.22 (s, 2H), 7.57 (d, J=7.86 Hz, 2H), 7.44 (t, J=7.77 Hz, 2H), 7.19 (d, J=8.13 Hz, 2H), 7.06 (t, J=7.58 Hz, 2H), 6.90 (s, 2H)。

10

## 【0038】

1,1'-ビス [(4-フルオロ-2-ヒドロキシフェニル) - 1H-イミダゾールオニウム] - 3,3'-ジブプロモメタンジイル (1) : 1,1'-ビス [(4-フルオロ-2-メトキシフェニル) - 1H-イミダゾールオニウム] - 3,3'-ジブプロモメタンジイル (0.87 g, 1.55 mmol) の HBr (48 wt.% 水溶液, 6.5 mL) / HOAc (6.5 mL) における溶液を 120 °C で 48 時間加熱還流し、反応した後、混合物を回転蒸発させた。残留物にアセトンを加え、茶褐色固体沈殿を生成させ、沈殿物をろ過収集して酢酸エステルで洗浄した。ジメチルホルムアミド / 酢酸エステルで再び沈殿させた後、白色固体を得た。収率は 84 % であった。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, MeOD) δ (ppm) 9.97 (im NCHN, s, active), 8.23 (d, J=2.0 Hz, 2H), 8.13 (d, J=2.0 Hz, 2H), 7.52 (dd, J<sub>1</sub>=8.4 Hz, J<sub>2</sub>=3.0 Hz, 2H), 7.26 (td, J<sub>1</sub>=9.0 Hz, J<sub>2</sub>=3.0 Hz, 2H), 7.14 (dd, J<sub>1</sub>=9.0 Hz, J<sub>2</sub>=4.8 Hz, 2H), 7.00 (s, 2H)。

20

## 【0039】

1,1'-ビス [(4-メチル-2-ヒドロキシフェニル) - 1H-イミダゾールオニウム] - 3,3'-ジブプロモメタンジイル (2) : 1,1'-ビス [(4-メチル-2-メトキシフェニル) - 1H-イミダゾールオニウム] - 3,3'-ジブプロモメタンジイル (0.85 g, 1.55 mmol) の HBr (48 wt.% 水溶液, 6.5 mL) / HOAc (6.5 mL) における溶液を 120 °C で 48 時間加熱還流し、反応後、混合物を回転蒸発させた。残留物にアセトンを加え、茶褐色固体沈殿を生成させ、沈殿物をろ過収集して酢酸エステルで洗浄した。ジメチルカルビノール / 酢酸エステルで再び沈殿させた後、白色固体を得た。収率は 65 % であった。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm) 10.82 (br s, 2H), 9.96 (s, 2H), 8.28 (m, 2H), 8.20 (m, 2H), 7.39 (d, J=1.6 Hz, 2H), 7.25 (dd, J<sub>1</sub>=8.4 Hz, J<sub>2</sub>=1.6 Hz, 2H), 7.08 (d, J=8.4 Hz, 2H), 6.88 (s, 2H), 2.28 (s, 6H). (300 MHz, MeOD) δ (ppm) 9.91 (im NCHN, s, 2H), 8.20 (m, 2H), 8.09 (m, 2H), 7.43 (d, J=1.6 Hz, 2H), 7.28 (dd, J<sub>1</sub>=8.4 Hz, J<sub>2</sub>=1.6 Hz, 2H), 7.03 (d, J=8.4 Hz, 2H), 6.98 (s, 2H), 2.35 (s, 6H)。

30

40

## 【0040】

1,1'-ビス [(4-ブチル-2-ヒドロキシフェニル) - 1H-イミダゾールオニウム] - 3,3'-ジブプロモメタンジイル (3) : 1,1'-ビス [(4-ブチル-2-メトキシフェニル) - 1H-イミダゾールオニウム] - 3,3'-ジブプロモメタンジイル (0.98 g, 1.55 mmol) の HBr (48 wt.% 水溶液, 6.5 mL) / HOAc (6.5 mL) における溶液を 120 °C で 48 時間加熱還流し、反応後、混合物を回転蒸発させた。残留物にアセトンを加え、茶褐色固体沈殿を生成させ、沈殿物をろ過収集して且つ酢酸エステルで洗浄した。ジメチルカルビノール / 酢酸エステルで再び沈殿させた後、

50

白色固体を得た。収率は62%であった。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$  (ppm) 10.85 (s, 2H), 9.91 (s, 2H), 8.24 (m, 4H), 7.48 (m, 4H), 7.11 (d, J=8.4 Hz), 6.84 (s, 2H), 1.29 (s, 18H)。

#### 【0041】

ビス[3,3'-(2-フェノール塩)-1H-イミダゾールオニウム-2,2'-ジイリデン]-メタン-1,1'-ジイル-白金(II) (7) : 1,1'-ビス[(2-ヒドロキシフェニル)-1H-イミダゾールオニウム]-3,3'-ジプロモメタンジイル (193 mg, 0.39 mmol)、Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (164 mg, 0.39 mmol) 及び Et<sub>3</sub>N (0.325 mL, 6当量) の EtOH (20 mL) において混合物を6時間加熱して80℃にし、反応終了後、混合物を室温まで冷却した後、遠心して収集し、エタノール、ジエチルエーテルで洗浄し、真空下で乾燥させ、薄黄色固体を得た(60%)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) 8.34 (d, J=2.3 Hz, 2H), 7.71 (d, J=2.3 Hz, 2H), 7.69 (d, J=8.35 Hz, 2H), 7.06 (t, J=7.65 Hz, 2H), 6.92 (d, J=8.27 Hz, 2H), 6.57 (t, J=7.57 Hz, 2H), 6.31 (s, 2H) FAB-MS: 526.0 [M+H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. For C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pt×H<sub>2</sub>O: C, 41.99; H, 2.97; N, 10.31. Found: C, 42.06; H, 2.88; N, 9.99。

10

#### 【0042】

ビス[3,3'-(4-フルオロ-2-フェノール塩)-1H-イミダゾールオニウム-2,2'-ジイリデン]-メタン-1,1'-ジイル-白金(II) (4) : 1 (207 mg, 0.39 mmol)、Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (164 mg, 0.39 mmol) 及び Et<sub>3</sub>N (0.325 mL, 6当量) の EtOH (20 mL) における混合物を6時間加熱して80℃にし、反応終了後、混合物を室温まで冷却した後、遠心して収集し、エタノール、ジエチルエーテルで洗浄し、真空下で乾燥を行って、白色固体を得た。収率は49%であった。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) 8.34 (d, J=1.8 Hz, 2H), 7.72 (d, J=1.8 Hz, 2H), 7.66 (d, J=10.5 Hz, 2H), 6.90 (m, 4H), 6.32 (s, 2H) FAB-MS: 561.0 [M+H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. For C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pt×H<sub>2</sub>O: C, 39.38; H, 2.44; N, 9.67. Found: C, 38.77; H, 2.40; N, 9.35。

20

#### 【0043】

ビス[3,3'-(4-メチル-2-フェノール塩)-1H-イミダゾールオニウム-2,2'-ジイリデン]-メタン-1,1'-ジイル-白金(II) (5) : 2 (204 mg, 0.39 mmol)、Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (164 mg, 0.39 mmol) 及び Et<sub>3</sub>N (0.325 mL, 6当量) の EtOH (20 mL) における混合物を6時間加熱して80℃にし、反応終了後、混合物を室温まで冷却した後、遠心して収集し、エタノール、ジエチルエーテルで洗浄し、真空下で乾燥させ、白色固体を得た。収率は56%であった。<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) 8.31 (d, J=2.1 Hz, 2H), 7.69 (d, J=2.1 Hz, 2H), 7.51 (s, 2H), 6.87 (d, J=8.2 Hz, 2H), 6.80 (d, J=8.2 Hz, 2H), 6.29 (s, 2H), 2.25 (s, 6H) FAB-MS: 553.0 [M+H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. For C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pt×CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C, 41.39; H, 3.16; N, 8.78. Found: C, 41.38; H, 3.22; N, 8.82。

30

#### 【0044】

空気の存在下で溶剤を徐々に蒸発させた後、ジクロロメタンの薄い溶液からX線回折分析に適する単結晶の配位化合物5を得た。該配位化合物は、以下の表1に示すように、斜方晶系の空間群に属する。図5aから分かるように、配位化合物5は、Pt1-C11軸に沿ってC<sub>2</sub>-対称性を有する。白金(II)の周囲の4つの結合角の範囲は90±2°である。これは平面正方形の配位形態であることを示し、白金(II)イオンを収容する四座配位子にわずかな歪がみられた。1.93 ÅのPt-C(N-ヘテロ環状カルベン)の距離は、四座(N-ヘテロ環状カルベン)-白金(II) (2.03 Å) 及びビス(N-ヘテロ環状カルベン)-白金(II)アセチリド (1.98 Å) 配位化合物において発見された距離より小さく、これは比較的強いPt-C(N-ヘテロ環状カルベン)結合相互作用を示している。2.05 ÅのPt-O(フェノール塩)の距離は、Salphen-Pt(II) (1.99 Å) 及び(N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)-Pt(II) (1.98 Å) 配位化合物において発

40

50

見された距離よりやや大きい。これはおそらく、N-ヘテロ環状カルベン部分の比較的強いトランス位置効果によりもたらされた弱いPt-O（フェノール塩）結合によるものだろう。2つのN-ヘテロ環状カルベン部分の間に非共役のC11メチレン連接基が存在するため、配位化合物5の分子に使用されるのは湾曲型のフレームである。図5bに示すように、これらの湾曲型分子は、頭尾共平面状に無限カラムに堆積されa軸に沿った分子間の $\pi-\pi$ 距離は、3.5 Åである。溶媒和水分子は、配位化合物分子の2つのフェノキシ原子に水素結合される。堆積した配位化合物5分子により形成されたカラム間のチャンネルには、無秩序に溶媒和しているジクロロメタン分子がみられた。

【0045】

【表1】

10

配位化合物3結晶データ

分子式	$C_{22}H_{22}Cl_2N_4O_3Pt$
Fw	656.43
色	無色
結晶サイズ	0.1×0.04×0.02
晶系	斜方晶系
空間群	<i>Pnma</i>
a, Å	6.7618 (2)
b, Å	24.1817 (7)
c, Å	13.4445 (4)
$\alpha$ , deg	90
$\beta$ , deg	90
$\gamma$ , deg	90
V, Å <sup>3</sup>	2198.33
Z	4
$D_c$ , g cm <sup>-3</sup>	1.983
$\mu$ , cm <sup>-1</sup>	14.461
F(000)	1272
$2\theta_{max}$ , 度	130.81
番号 固有データ	1872
番号 観測データ	
GOF	1.191
for $I > 2\sigma(I)$	
番号 変数	155
R <sup>a</sup>	0.0517
Rw <sup>b</sup>	0.0968
残留 $\rho$ , eÅ <sup>-3</sup>	1.364, -2.386

20

30

40

【0046】

ビス[3,3'-(4-ブチル-2-フェノール塩)-1H-イミダゾールオニウム-2,2'-ジイリデン]-メタン-1,1'-ジイル-白金(II)(6):3(237 mg, 0.39 mmol)、Pt(DMSO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(164 mg, 0.39 mmol)及びEt<sub>3</sub>N(0.325 mL, 6当量)のEtOH(20 mL)における混合物を6時間加熱

50

して80℃にし、反応終了後、混合物を室温まで冷却した後、遠心して収集し、エタノール、ジエチルエーテルで洗浄し、真空下で乾燥させて白色固体を得た。収率は58%であった。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm) 8.42 (d, 2.3 Hz, 2H), 7.71 (d, 2.3 Hz, 2H), 7.52 (d, J=2.3 Hz, 2H), 7.08 (dd, J<sub>1</sub>=8.6 Hz, J<sub>2</sub>=2.3 Hz, 2H), 6.83 (d, J=8.6 Hz, 2H), 6.30 (s, 2H), 1.29 (s, 18H) FAB-MS: 638.2 [M+H]<sup>+</sup>. Anal. Calcd. For C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pt×H<sub>2</sub>O: C, 49.46; H, 4.92; N, 8.55. Found: C, 49.36; H, 4.64; N, 8.46.

【0047】

配位化合物4-7の吸収及び発光スペクトルを取得した。下表2に示すように、テトラヒドロフラン-ジメチルホルムアミド(19:1, v/v)溶液を使用して溶液測定を行った。すべての配位化合物は1条の電子振動式構造の吸収バンドを示し、そのピーク値は約350nmであり、モル消衰係数は約1×10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>である。溶液において、配位化合物5及び6は中心が約460nmである無構造発光を表し、その量子収量は8%であり、寿命は1.8msである。これは配位化合物7(未置換配位子の配位化合物)より顕著に優れている。配位化合物4がフェノキシとパラ位である電子求引性フルオロ基を有し、該配位化合物の溶液において、443nm青方偏移極大発光波長が観察された。これは18%の高量子収量及び3.5msの長寿命を有する。溶剤をテトラヒドロフラン-ジメチルホルムアミドからジクロロメタン-ジメチルホルムアミド(19:1, v/v)に変更すると、配位化合物4-7の極大発光波長には、5nmの赤方偏移が観察された。図6~図8は、配位化合物4-6の典型的な吸収及び発光スペクトルをそれぞれ示す。

【0048】

不活性ポリマーマトリックス(実施例においてはポリメタクリル酸メチルである(PMA))において、ポリマーに対する配位化合物の重量比が1%と低い配位化合物に対して分散を行って調製された薄膜で測定される場合、配位化合物4-7は、青色スペクトル領域において高い発光性を呈する。積分球法によって測定を行い、これらの固体薄膜の絶対発光量子収量が室温下で約30%であることを観察した。これは実験誤差の範囲内であり、配位化合物4-7の極大発光波長がテトラヒドロフラン-ジメチルホルムアミド溶液における配位化合物の記録から10nm青方偏移したことが発見された。これは薄膜内において固溶体状態であることを示している。すべての薄膜は、0.2より小さいCIE<sub>x,y</sub>(CIE<sub>x,y</sub>=国際照明委員会座標)及び0.3より小さいCIE<sub>x,y</sub>、のような色度の発光を呈する。特に、配位化合物4の薄膜のCIE<sub>x,y</sub>は(0.15, 0.10)であり、理想的な濃青色とされるCIE<sub>x,y</sub>(0.14, 0.10)に近い。

【0049】

【表2】

配位化合物4-7の光物理データ

	吸収 <sup>[a]</sup>	発光 <sup>[a]</sup>	発光 <sup>[b]</sup>
	λ <sub>max</sub> in nm (ε in M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	λ <sub>max</sub> (nm); τ (μs); φ (%)	λ <sub>max</sub> /nm; φ
4	286 (8.5), 310 (9.7), 353 (10.4), 365 (10.5)	443, 459; 3.5; 18%	434, 451; 26%
5	284 (10.0), 308 (9.4), 351 (9.7), 362 (9.7)	460; 1.8; 7%	448; 24%
6	282 (11.5), 308 (10.5), 352 (12.3), 363 (12.7)	461; 1.8; 8%	449; 26%
7	277 (8.4), 302 (7.3), 342 (7.1), 353 (7.1)	457; 0.5; 3%	443; 29%

【0050】

[a] 濃度~2×10<sup>-5</sup> Mの脱泡テトラヒドロフラン-ジメチルホルムアミド(19:1, v/v)溶液において記録を行い、約305nmにおける吸収が吸収シールド

10

20

30

40

50



であり、発光の $l_{e,x}$ が350nmである。[b] 1%PMMA薄膜において記録を行う。発光の $l_{e,x}$ は350nmである。

【0051】

図9に示すように、熱重量分析によって配位化合物4-6窒素ガス雰囲気における熱分解温度は、それぞれ410℃、390℃及び400℃である。配位化合物4-6は、配位化合物のOLED製造における熱沈殿を行う前提条件を満たし、250℃から分解し始める未置換配位化合物7の温度を超えた。

【0052】

配位化合物6は、青色OLEDにおいて燐光ドーパントとして用いられる。該素子構造は、ITO/2-TNANA(40nm)/NPB(20nm)/DP4-Pt3%(30nm)/TPBi(40nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm)である。2-TNANA、NPB及びTPBiは、正孔注入層(HIL)、正孔輸送層(HTL)及び電子輸送層(ETL)としてそれぞれ用いられる。ホストDP4は、北京阿格蕾雅科技发展有限公司から入手した。特許面を考慮し、該本体の化学構造式は開示できない。すべての材料は、高真空条件下において、真空を破壊せずに連続して熱蒸着された。全体の蒸着過程を完了した後、素子は、ガラスキャップで封止され、環境条件下でテストされる。PR650スペクトロメータ及び電圧源としてのK2400によってエレクトロルミネセンスを記録した。

【0053】

OLEDの発光層に真空蒸着された配位化合物6をドーパントとして用いてOLEDを製造した。このOLEDの構成は、ITO/2-TNATA(40nm)/NPB(20nm)/DP4-配位化合物102(30nm)/TPBi(40nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm)である。2-TNATA、NPB及びTPBi(その構造式を図10に示す)は、それぞれ正孔注入層、正孔輸送層及び電子輸送層として用いられる。配位化合物6と、ワイドギャップホスト(DP4、北京阿格蕾雅科技发展有限公司により入手した)とは、3wt%のドーピングレベルで同時に蒸着された。図11及び図12は、素子のエレクトロルミネセンススペクトル及びJVB曲線をそれぞれ示す。15Vの駆動電圧において1200cd/m<sup>2</sup>の最大明度が記録された。11Vのときの素子の色度はCIE<sub>x,y</sub>(0.16, 0.16)であり、青色スペクトルエリア内になっている。11Vにおいて0.5cd/Aのピーク発光効果が記録された。

【0054】

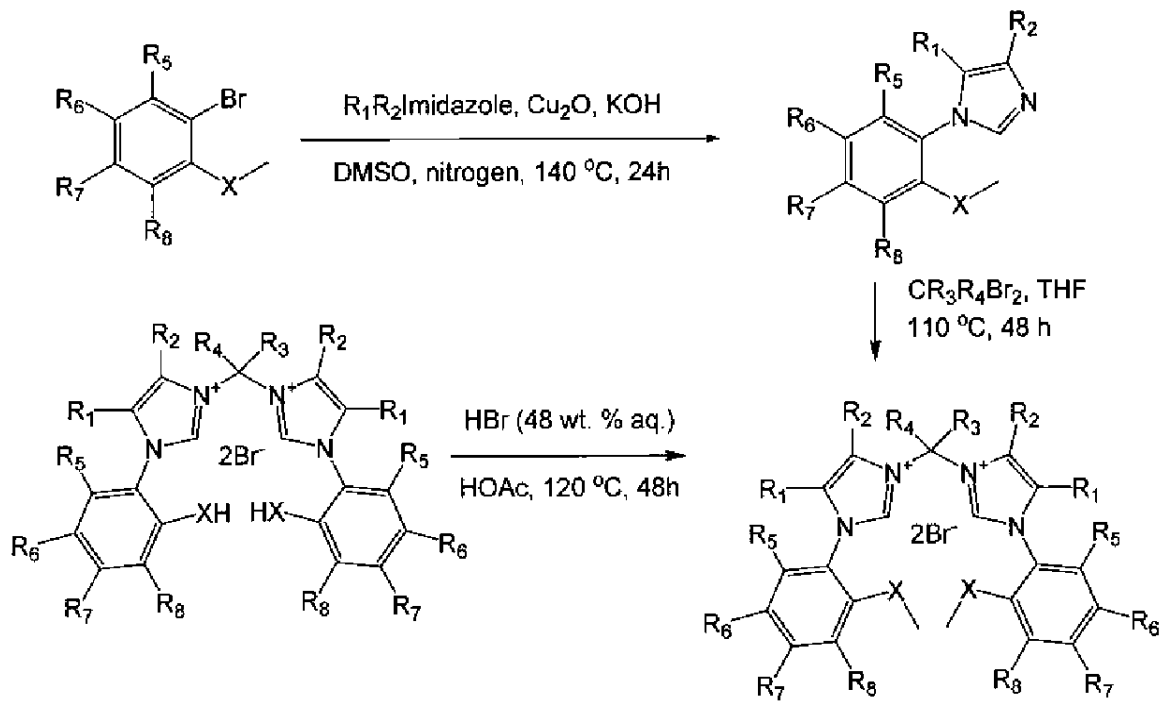
本明細書中に説明される実例及び実施例は、例示のために用いられるのみであり、当業者はこれらの実例及び実施例に基づいて様々な修正または変更を行うことができ、それらの修正または変更は本出願の主旨及び範囲ならびに添付の請求項の範囲内に含まれることを理解されたい。また、本明細書中に開示されたいずれの発明または実施例のいずれの要素または限定は、本文に開示されたいずれの発明または実施例のいずれ及び/またはすべての他の要素または限定(単独のまたは組合せ)と組み合わせることができ、これらすべての組み合わせは本発明を限定することなく保護範囲内に含まれる。

10

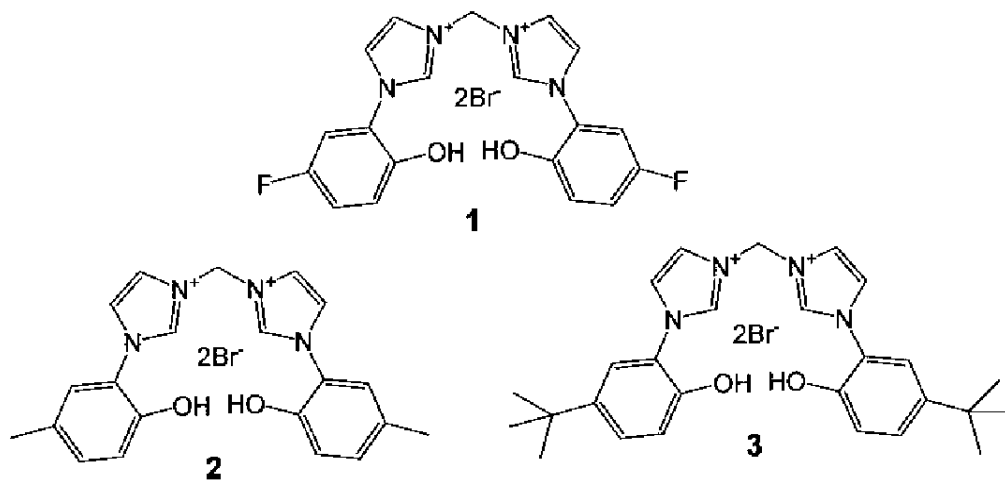
20

30

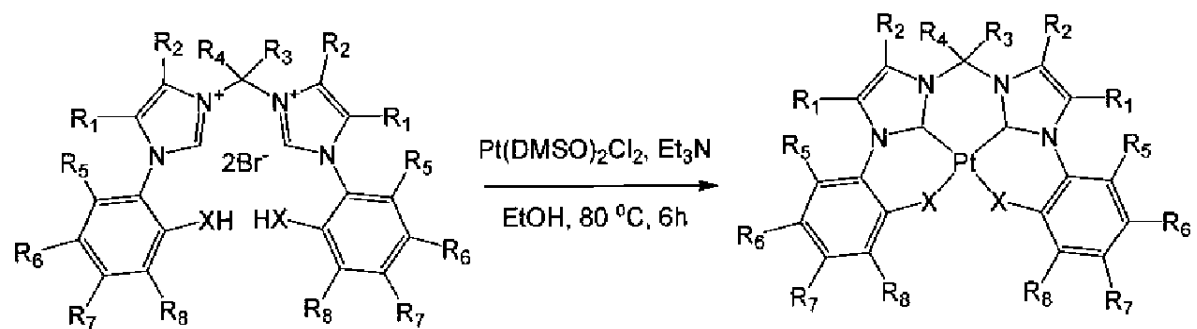
【 図 1 】



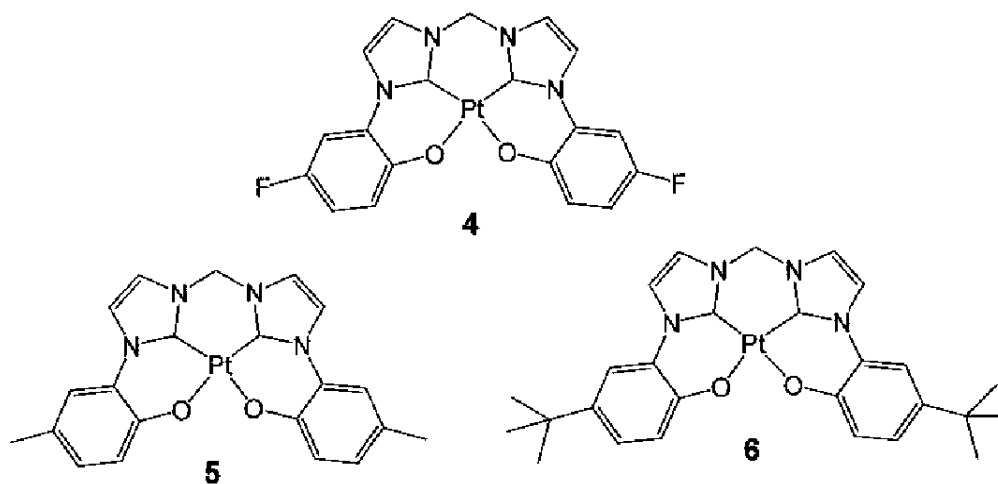
【 図 2 】



【 図 3 】

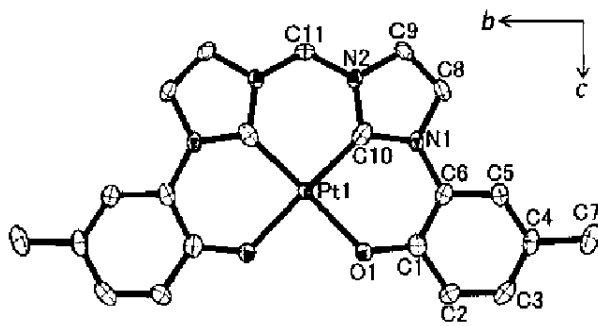


【 図 4 】

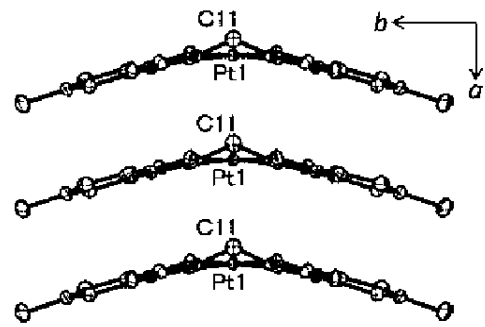


【図 5】

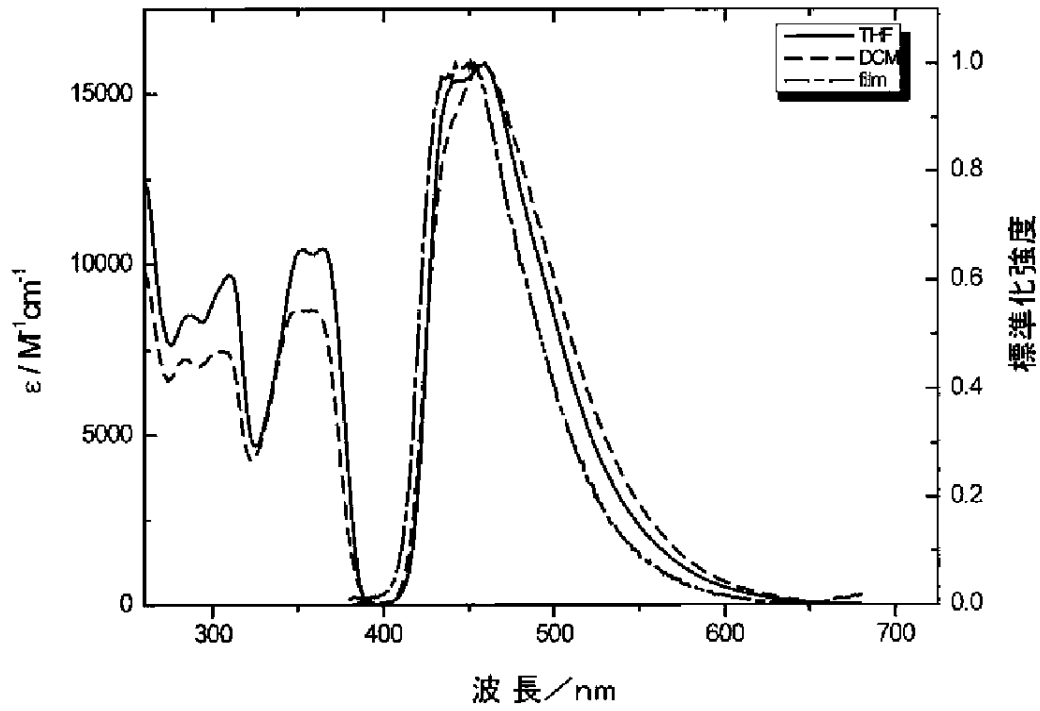
(a)



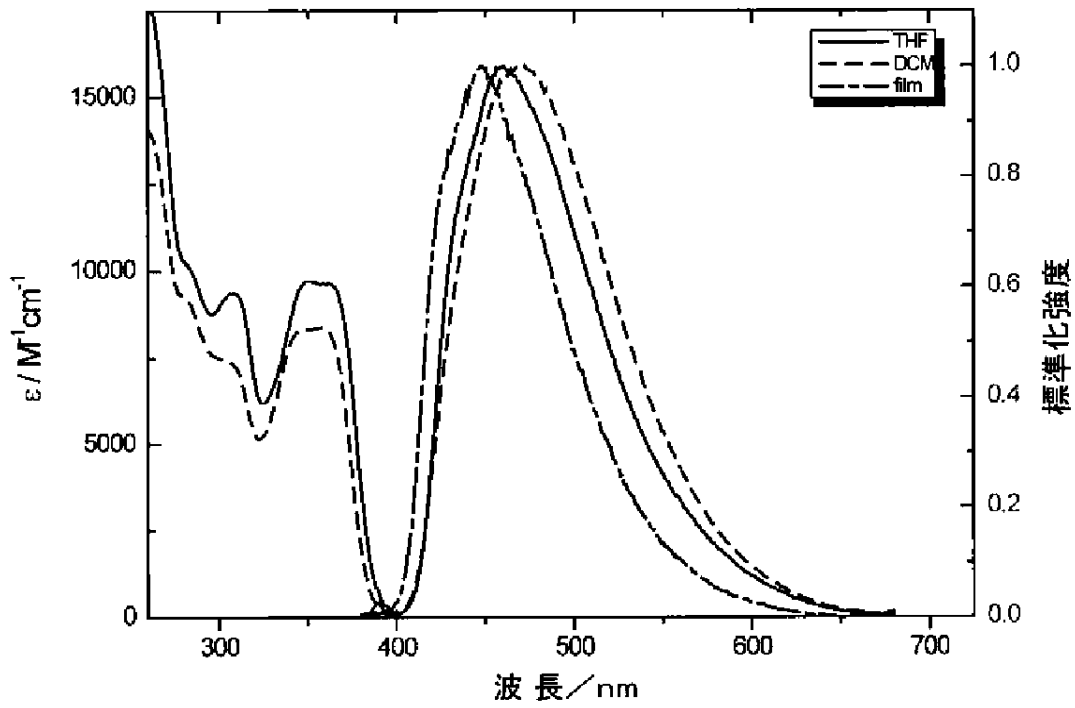
(b)



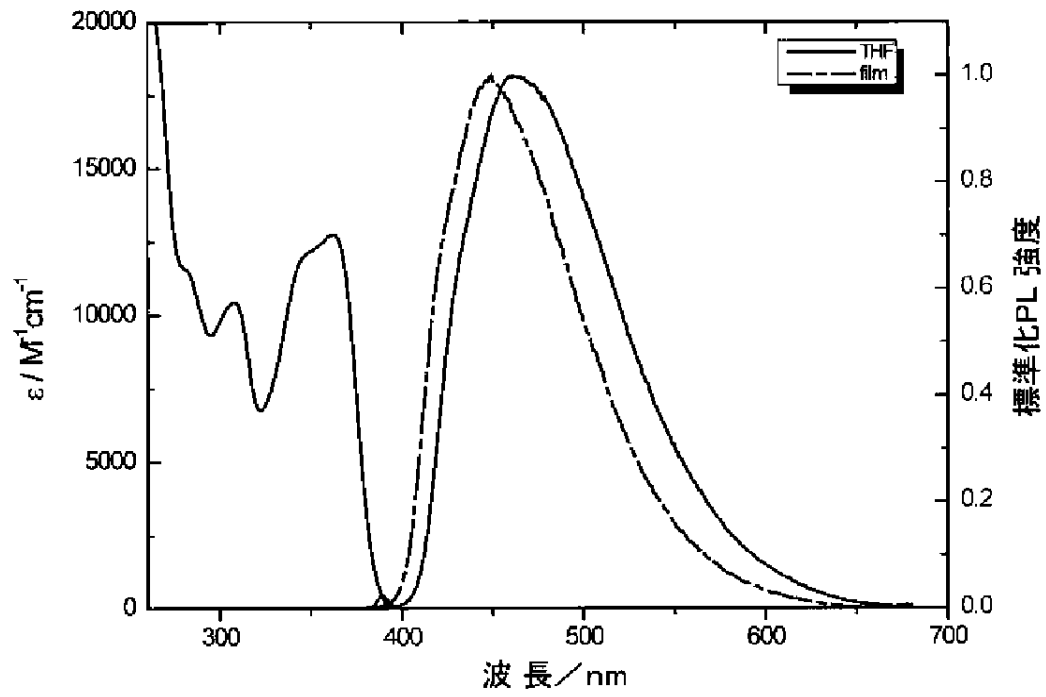
【図 6】



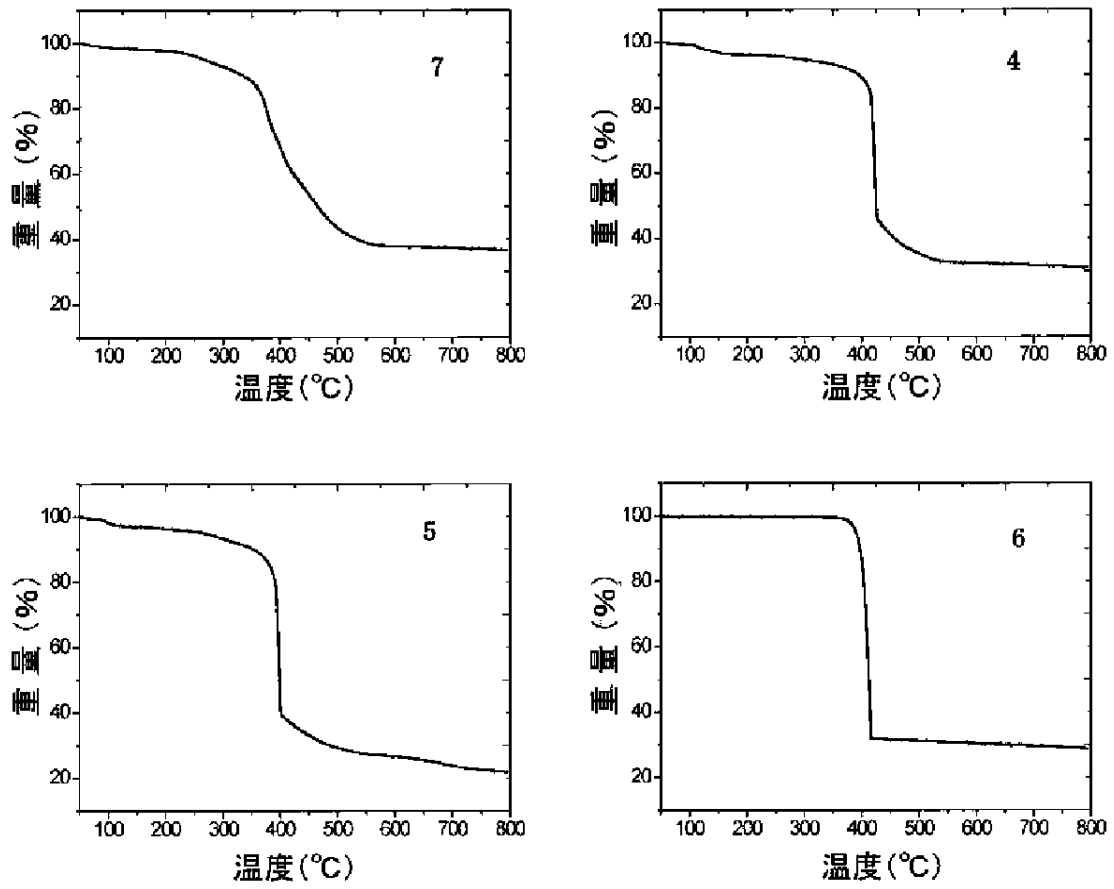
【図 7】



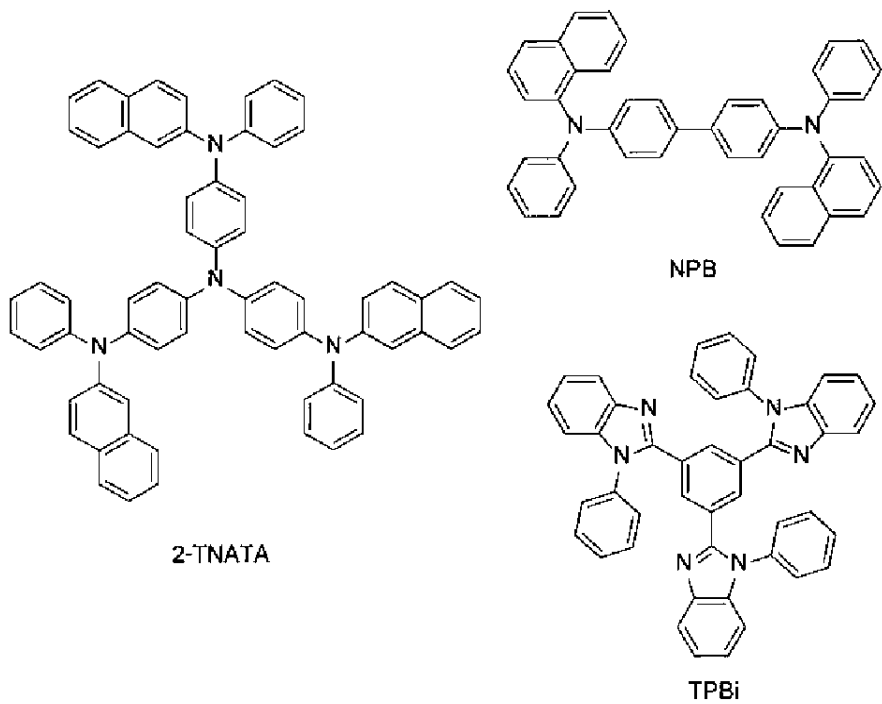
【図8】



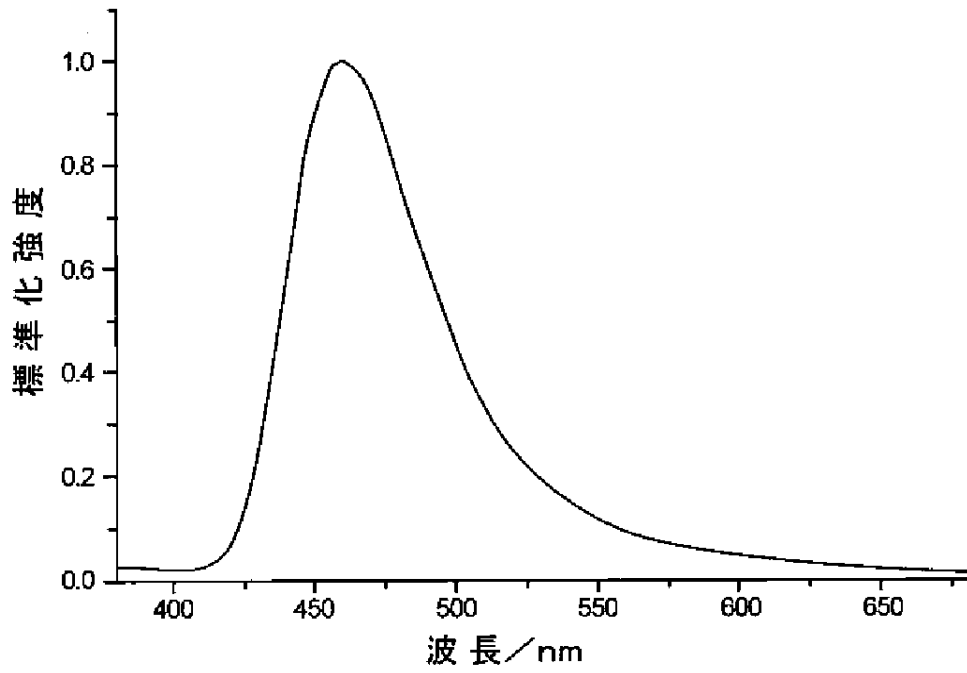
【図9】



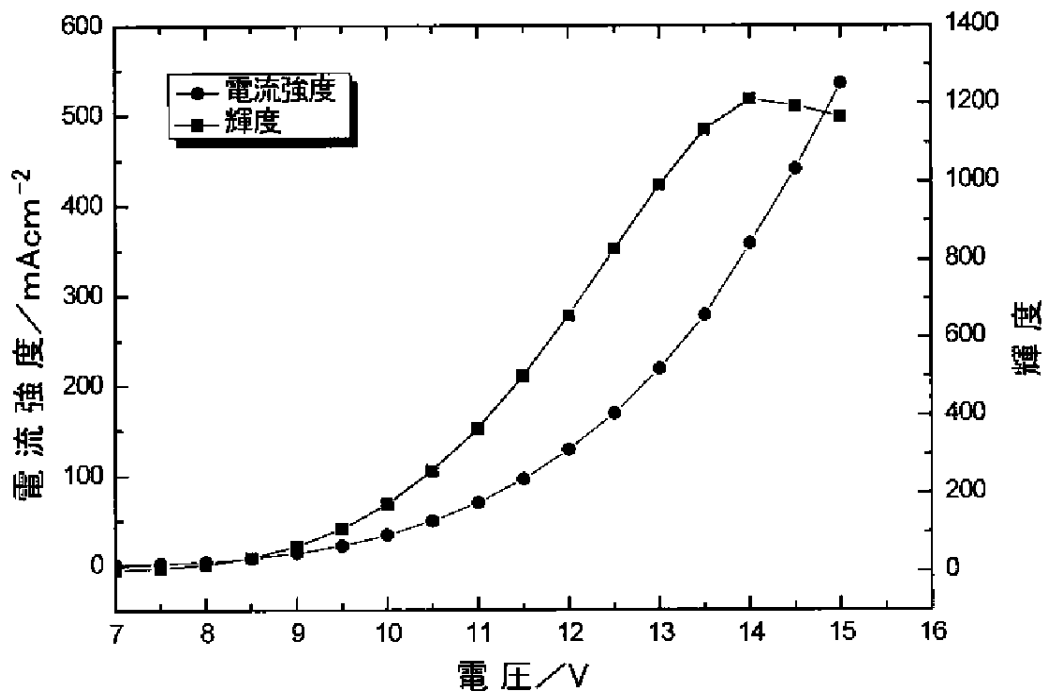
【図10】



【図 1 1】



【図 1 2】





## 【國際調查報告】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/CN2012/076252
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
See extra sheet		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC: C07F, C09K, H05B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
WPI, EPODOC, CNKI, CPRS, STN: phosphor, complex, tetradentate		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TAKEYOSHI Yagyu <i>et al.</i> , Synthesis and Characterization of a Manganese(III) Complex with a Tetradentate N-Heterocyclic Carbene Ligand, <i>Organometallics</i> , 05 March 2009, Vol. 28, No. 7, pages 2342-2344, especially page 2343, CODEN: ORGND7; ISSN: 0276-7333	1, 4, 7-8, 10
A		2-3, 5-6, 11-22
A	ANKE Meyer <i>et al.</i> , Platinum(II) Complexes with Tetradentate Dianionic(O <sup>-</sup> C <sup>-</sup> C <sup>-</sup> O <sup>-</sup> )-Ligands, <i>Organometallics</i> , 09 May 2011, Vol.30, No. 11, pages 2980-2985, especially results and discussion, CODEN: ORGND7; ISSN: 0276-7333	1-8, 10-22
P, X	LI, Kai <i>et al.</i> , Blue Electrophosphorescent Organoplatinum(II) Complexes with Dianionic Tetradentate Bis(carbene) Ligands, 15 July 2011, Vol.47, No. 32, pages 9075-9077, especially column 1-2, CODEN: CHCOFS; ISSN: 1359-7345	1-8, 10-22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>	
Date of the actual completion of the international search 21 June 2012 (21.06.2012)		Date of mailing of the international search report <b>02 Aug. 2012 (02.08.2012)</b>
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer <b>DI, Yanxin</b> Telephone No. (86-10)62086319

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/CN2012/076252

**CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C07F 15/00 (2006.01) i  
C09K 11/06 (2006.01) i  
H05B 33/14 (2006.01) i

## フロントページの続き

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

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC06 CC21 DD59 DD64 DD67 DD69 FF12 FF13  
4H050 AA01 AA02 AA03 AB92 BA92

(54)【発明の名称】四座配位子、四座配位子の前駆体、四座配位子を含む四座ビス（N-ヘテロ環状カルベン）アルキリデン基配位子白金（I I）配位化合物、その調製方法、及びこれらの材料を使用した有機発光ダイオード