

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 4 月 16 日(16.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/053292 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 15/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/076862
- (22) 国際出願日: 2014 年 10 月 7 日(07.10.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-213981 2013 年 10 月 11 日(11.10.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人大阪大学(OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 直田健(NAOTA Takeshi); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 小宮成義(KOMIYA Naruyoshi); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 川守田創一郎(KAWAMORITA Soichiro); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 今田泰嗣(IMADA Yasushi); 〒7708501 徳島県徳島市新蔵町 2 丁目 2 4 番地 徳島大学大

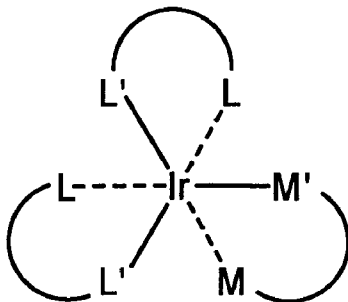
学院ソシオテクノサイエンス研究部内 Tokushima (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ(IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋 1 丁目 8 番 3 0 号 O A P タワー 2 6 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: IRIIDIUM COMPLEX

(54) 発明の名称: イリジウム錯体



(I)

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a luminescent material that has increased luminescence intensity in a gel state compared to a solution state. A gel-like luminescent material that is obtained from a luminescent material composition including: an iridium complex represented by formula (I); and a supramolecular gelator. In the formula, AA respectively indicates a group expressed by any one of formulas (1) to (10) and a group expressed by any one of formulas (11) to (74).

(57) 要約: 溶液状態よりもゲル状態において発光強度が向上した発光性材料を提供することを目的とすることを課題とする。式 (I) で表されるイリジウム錯体と超分子ゲル化剤とを含む発光性材料用組成物から得られたゲル状発光性材料。前記式中、AA は、式 (1) ~ (10) に示す基および式 (11) ~ (74) に示す基のそれぞれである。





MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：イリジウム錯体

技術分野

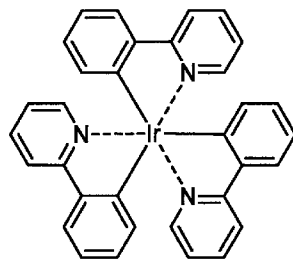
[0001] 本発明は、イリジウム錯体に関する。

背景技術

[0002] 有機金属錯体による磷光性の発光は、有機ＥＬ（エレクトロルミネッセンス）において蛍光性の発光よりも理論的に高い量子効率を達成することが可能である。このため、当該有機金属錯体は、例えば次世代技術である有機発光素子等の機能素子の材料、具体的には有機ＥＬディスプレイの材料等として期待されている。

[0003] 一般に磷光性の発光を生じる化合物は、高濃度溶液や固体の状態では容易に消光することが知られている。例えば、下記式（X）で示す化合物は、溶液の状態では強い磷光性の発光を生じる（量子収率９７％）が、アモルファス固体の状態では消光する（量子収率０．６％）ことが知られている（例えば、非特許文献１）。

[0004] [化1]



(X)

[0005] しかしながら、有機ＥＬ等の薄膜デバイスにおいて利用するためには、固体状態において効率のよい発光を生じる化合物が求められている。

[0006] 近年、ゲル化能を有する磷光発光性の金錯体（例えば、非特許文献２、３参照）および白金錯体（例えば、非特許文献４～７参照）が報告されている。

[0007] しかし、これらの金錯体および白金錯体は、錯体自体にゲル化能を有する構造を含有することにより、化合物全体として、ゲル化能を有する。

先行技術文献

非特許文献

[0008] 非特許文献1: Thompson, M.E. ら、Journal of American Chemical Society, 2003年、125巻、p.7377

非特許文献2: Kishimura, A. ら、Journal of American Chemical Society, 2005年、127巻、p.179-183

非特許文献3: Gavara, A. ら、Chem Communication, 2013年、49巻、p.72-74

非特許文献4: Shirakawa, M. ら、Chem Communication, 2005年、p.4149-4151

非特許文献5: Shirawaka, M. ら、Chem. Eur. J., 2007年、13巻、p.4155-4162

非特許文献6: Yiu-Yan, A. ら、Journal of American Chemical Society, 2009年、131巻、p.6253-6260

非特許文献7: Strassert, C.A. ら、Angew. Chem. Int. Ed., 2011年、50巻、p.946-950

発明の概要

発明が解決しようとする課題

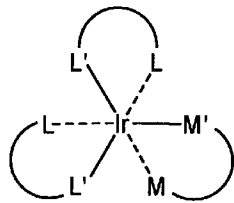
[0009] そこで、本発明は、溶液状態よりもゲル状態において発光強度が向上した発光性材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、式(1)で表されるイリジウム錯体である。

[0011]

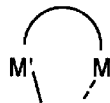
[化2]



(I)

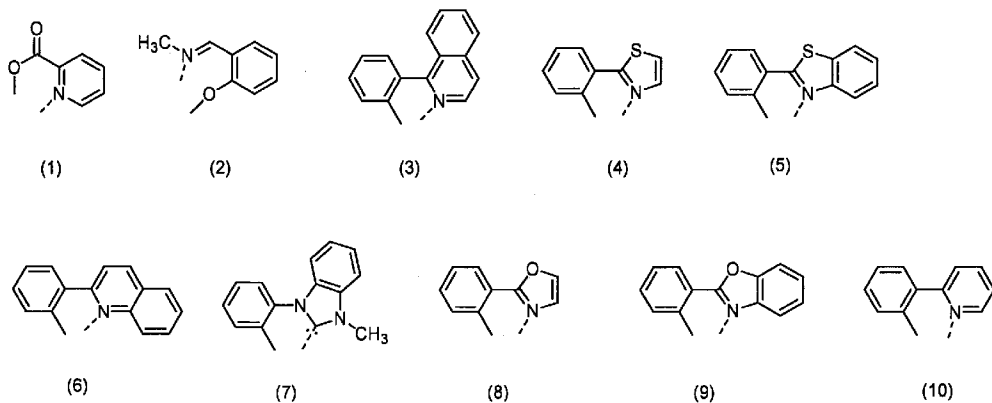
[0012] 前記式中、

[0013] [化3]



[0014] は、下記式 (1) ~ (10) のいずれかで表される基であり、

[0015] [化4]

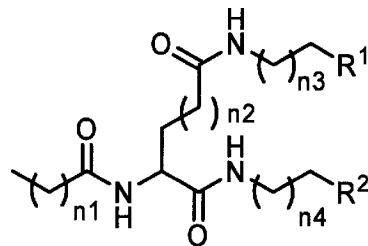


[0016] 前記式 (1) ~ (10) のいずれかで表される基における水素のいずれか 1 つは、式 $-OX$ で表される基で置換されており、かつ、

前記式 (1) ~ (10) のいずれかで表される基における残りの水素のいずれか 1 つ以上は、任意に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、 $-(OCH_2CH_2)_m-OR^{100}$ (R^{100} は、水素原子また

は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基であり、 m は 2 ～ 1, 000 である)、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{N}$ (炭素数 1 ～ 6 のアルキル基)₂、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ (炭素数 1 ～ 6 のアルキル基)、フェニル基、フェノキシ基、ニトリル基、ニトロ基、またはチオール基の置換基 R で置き換えられていてもよく、
前記 X は、式 (a) で表される基であり、

[0017] [化5]



(a)

[0018] 式 (a) において、 n_1 、 n_2 、 n_3 および n_4 はそれぞれ独立して、1 ～ 20 であり、

R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 12 のアルキニル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-\text{OR}^{100}$ (R^{100} は、水素原子または炭素数 1 ～ 12 のアルキル基であり、 m は 2 ～ 1, 000 である)、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{N}$ (炭素数 1 ～ 6 のアルキル基)₂、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ (炭素数 1 ～ 6 のアルキル基)、フェニル基、フェノキシ基、ニトリル基、ニトロ基、またはチオール基であり、

2つの

[0019] [化6]



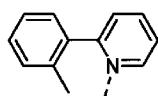
[0020] は、互いに同一であっても異なってもよく、下記式 (11) ～ (74

) のいずれかで表される基であり、かつ、

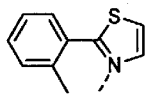
前記式 (11) ~ (74) のいずれかで表される基における水素のいずれか1つ以上は、任意に、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~12のアルケニル基、炭素数2~12のアルキニル基、炭素数1~12のアルコキシ基、 $-(OCH_2CH_2)_m-OR^{100}$ (R^{100} は、水素原子または炭素数1~12のアルキル基であり、 m は2~1, 000である)、 $-NH_2$ 、 $-N$ (炭素数1~6のアルキル基)₂、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-C(=O)O-$ (炭素数1~6のアルキル基)、フェニル基、フェノキシ基、ニトリル基、ニトロ基、またはチオール基の置換基 R' で置き換えられていてもよい。

[0021]

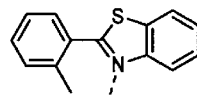
[化7]



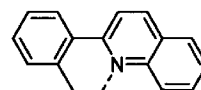
(11)



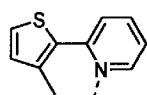
(12)



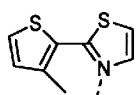
(13)



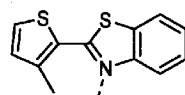
(14)



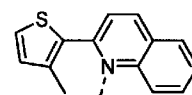
(15)



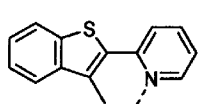
(16)



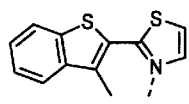
(17)



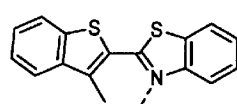
(18)



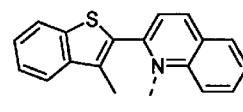
(19)



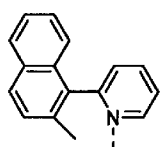
(20)



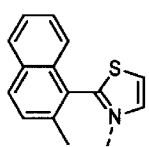
(21)



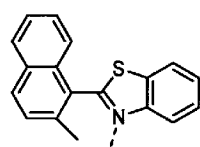
(22)



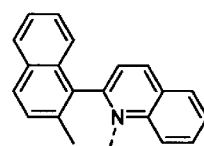
(23)



(24)



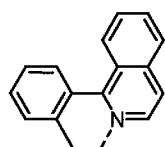
(25)



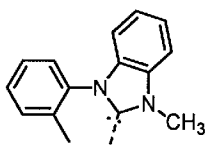
(26)

[0022]

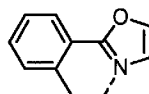
[化8]



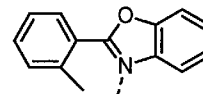
(27)



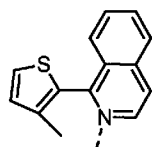
(28)



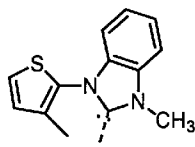
(29)



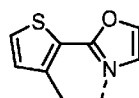
(30)



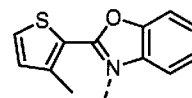
(31)



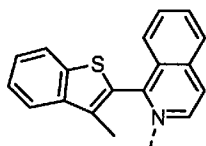
(32)



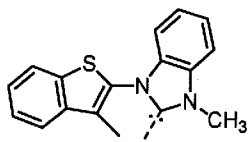
(33)



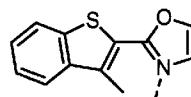
(34)



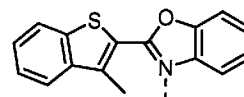
(35)



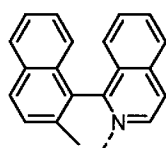
(36)



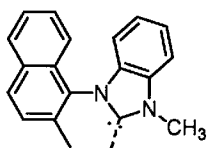
(37)



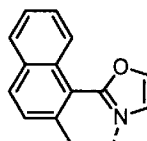
(38)



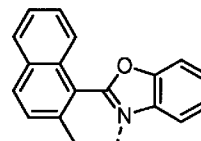
(39)



(40)



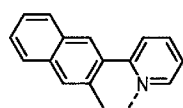
(41)



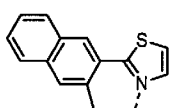
(42)

[0023]

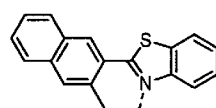
[化9]



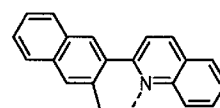
(43)



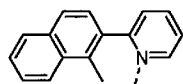
(44)



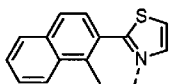
(45)



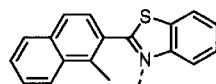
(46)



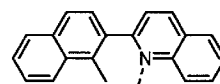
(47)



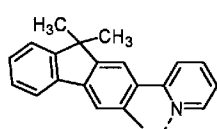
(48)



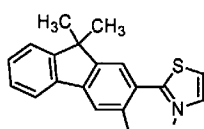
(49)



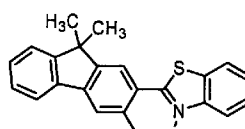
(50)



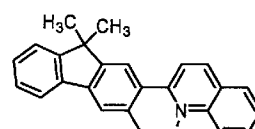
(51)



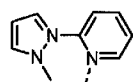
(52)



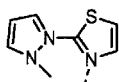
(53)



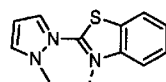
(54)



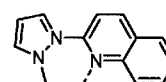
(55)



(56)



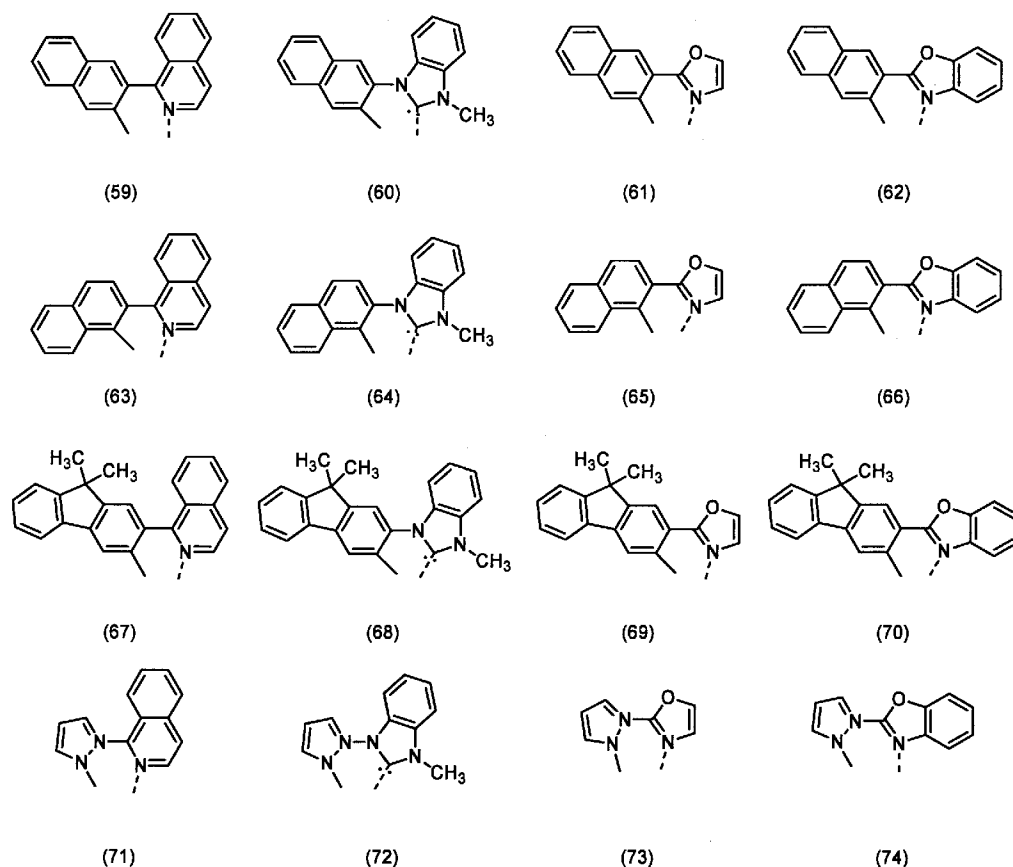
(57)



(58)

[0024]

[化10]



[0025] また、本発明は、前記イリジウム錯体と、
超分子ゲル化剤とを含む発光性材料用組成物である。

[0026] また、本発明は、前記発光性材料用組成物から得られたゲル状発光性材料である。また、本発明は、超分子ゲルと、前記超分子ゲルに共有結合した本発明のイリジウム錯体とを含む発光性材料である。

発明の効果

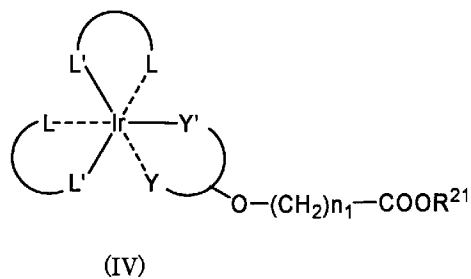
[0027] 本発明のイリジウム錯体と、超分子ゲル化剤とを含む発光性材料用組成物から得られるゲル状発光性材料は、溶液状態よりもゲル状態において発光強度が向上したという利点がある。

発明を実施するための形態

[0028] 本発明者らは、燐光発光性能を有することが知られているイリジウム化合物に、式（a）で表されるアミノ酸側鎖部分を結合させた新規イリジウム錯

体（Ⅰ）と、超分子ゲル化剤とから得られたゲル状材料が、新規イリジウム錯体（Ⅰ）単独の溶液状態よりも、より強い発光強度を示すことを予想外に見出した。一方、式（a）で表されるアミノ酸側鎖部分を有さない下記式（Ⅳ）で表されるイリジウム化合物は、単独の溶液状態であっても、超分子ゲル化剤とから得られたゲル状材料の状態であっても、発光強度にほとんど変化がないことも見出した。これらの知見に基づき、本発明者らは、本発明を完成した。

[0029] [化11]



[0030] 前記式（Ⅳ）中、

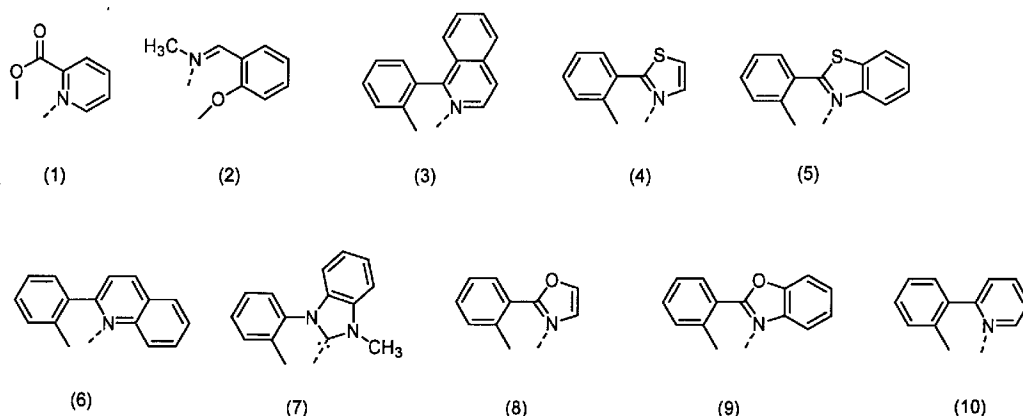
[0031] [化12]



は、式（1）～（10）のいずれかで表される基であり、

[0032]

[化13]



[0033] 前記式(1)～(10)のいずれかで表される基における水素のいずれか1つは、式 $\text{—O—(CH}_2\text{)}_{n1}\text{—COOR}^{21}$ で表される基で置換されており(R^{21} は、炭素数1～12のアルキル基である)、かつ、

前記式(1)～(10)のいずれかで表される基における残りの水素のいずれか1つ以上は、任意に、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12のアルキニル基、炭素数1～12のアルコキシ基、 $\text{—(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_m\text{—OR}^{100}$ (R^{100} は、水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、 m は2～1, 000である)、 —NH_2 、 —N (炭素数1～6のアルキル基) $_2$ 、 —OH 、 —COOH 、 —C(=O)O— (炭素数1～6のアルキル基)、フェニル基、フェノキシ基、ニトリル基、ニトロ基、またはチオール基で置き換えられていてもよい。

[0034] 前記式(IV)中、

[0035] [化14]

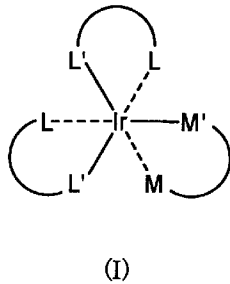


[0036] および $n1$ は、式(1)における定義と同様である。

[0037] 本発明のイリジウム白金錯体は、以下の式(1)で表される。

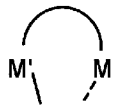
[0038]

[化15]



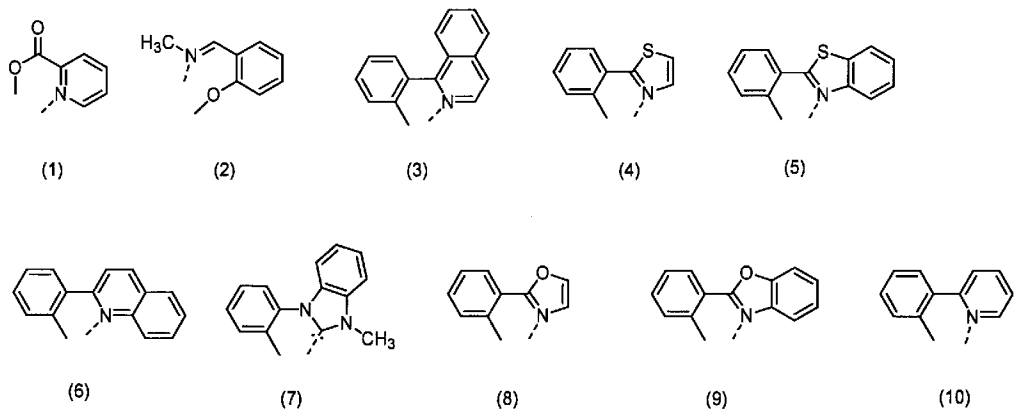
[0039] 前記式中、

[0040] [化16]



[0041] は、下記式 (1) ~ (10) のいずれかで表される基であり、

[0042] [化17]

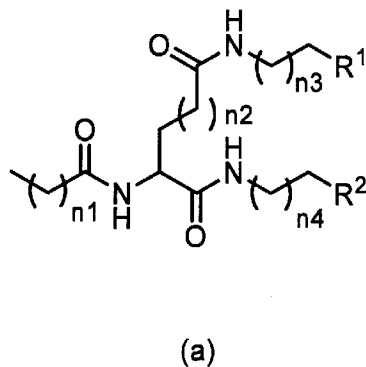


[0043] 前記式 (1) ~ (10) のいずれかで表される基における水素のいずれか 1 つは、式 $-OX$ で表される基で置換されており、かつ、

前記式 (1) ~ (10) のいずれかで表される基における残りの水素のいずれか 1 つ以上は、任意に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 1

～12のアルコキシ基、 $-(OCH_2CH_2)_m-OR^{100}$ (R^{100} は、水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、 m は2～1,000である)、 $-NH_2$ 、 $-N$ (炭素数1～6のアルキル基)₂、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-C(=O)O-$ (炭素数1～6のアルキル基)、フェニル基、フェノキシ基、ニトリル基、ニトロ基、またはチオール基の置換基 R で置き換えられていてもよく、
前記 X は、式(a)で表される基であり、

[0044] [化18]



[0045] 式(a)において、 n_1 、 n_2 、 n_3 および n_4 はそれぞれ独立して、1～20であり、

R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12のアルキニル基、炭素数1～12のアルコキシ基、 $-(OCH_2CH_2)_m-OR^{100}$ (R^{100} は、水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、 m は2～1,000である)、 $-NH_2$ 、 $-N$ (炭素数1～6のアルキル基)₂、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-C(=O)O-$ (炭素数1～6のアルキル基)、フェニル基、フェノキシ基、ニトリル基、ニトロ基、またはチオール基であり、

2つの

[0046] [化19]

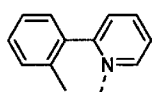


[0047] は、互いに同一であっても異なってもよく、下記式 (11) ~ (74) のいずれかで表される基であり、かつ、

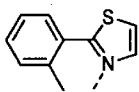
前記式 (11) ~ (74) のいずれかで表される基における水素のいずれか1つ以上は、任意に、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~12のアルケニル基、炭素数2~12のアルキニル基、炭素数1~12のアルコキシ基、 $-(OCH_2CH_2)_m-OR^{100}$ (R^{100} は、水素原子または炭素数1~12のアルキル基であり、 m は2~1, 000である)、 $-NH_2$ 、 $-N$ (炭素数1~6のアルキル基)₂、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-C(=O)O-$ (炭素数1~6のアルキル基)、フェニル基、フェノキシ基、ニトリル基、ニトロ基、またはチオール基の置換基 R' で置き換えられていてもよい。

[0048]

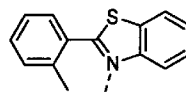
[化20]



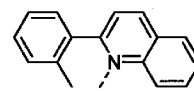
(11)



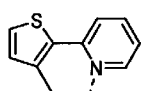
(12)



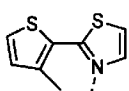
(13)



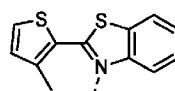
(14)



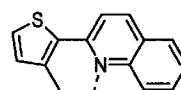
(15)



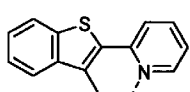
(16)



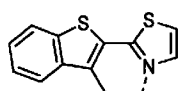
(17)



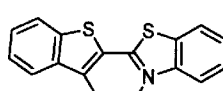
(18)



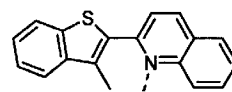
(19)



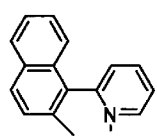
(20)



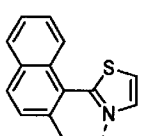
(21)



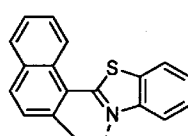
(22)



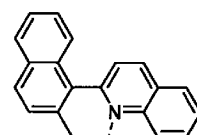
(23)



(24)



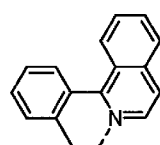
(25)



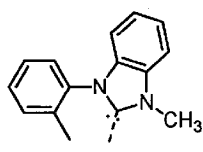
(26)

[0049]

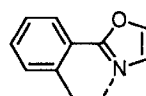
[化21]



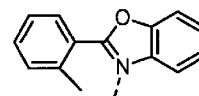
(27)



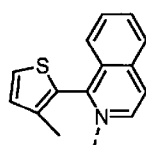
(28)



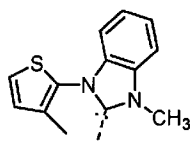
(29)



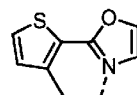
(30)



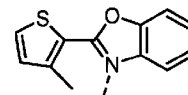
(31)



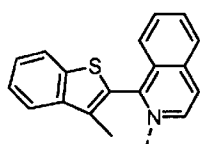
(32)



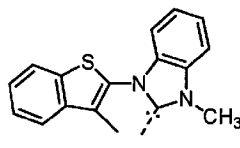
(33)



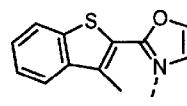
(34)



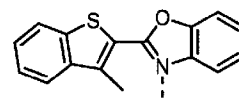
(35)



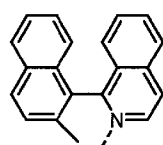
(36)



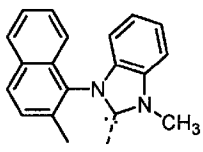
(37)



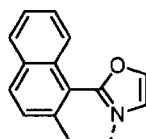
(38)



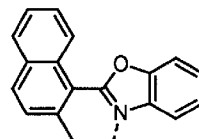
(39)



(40)



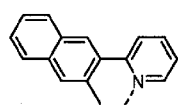
(41)



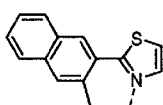
(42)

[0050]

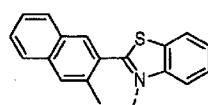
[化22]



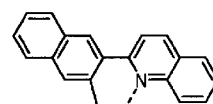
(43)



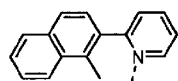
(44)



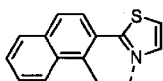
(45)



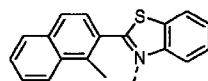
(46)



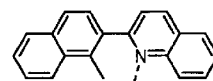
(47)



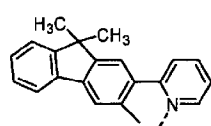
(48)



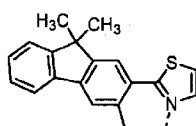
(49)



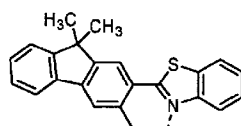
(50)



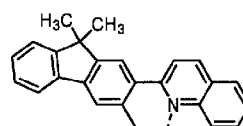
(51)



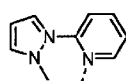
(52)



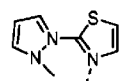
(53)



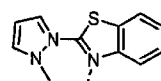
(54)



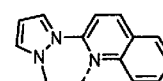
(55)



(56)



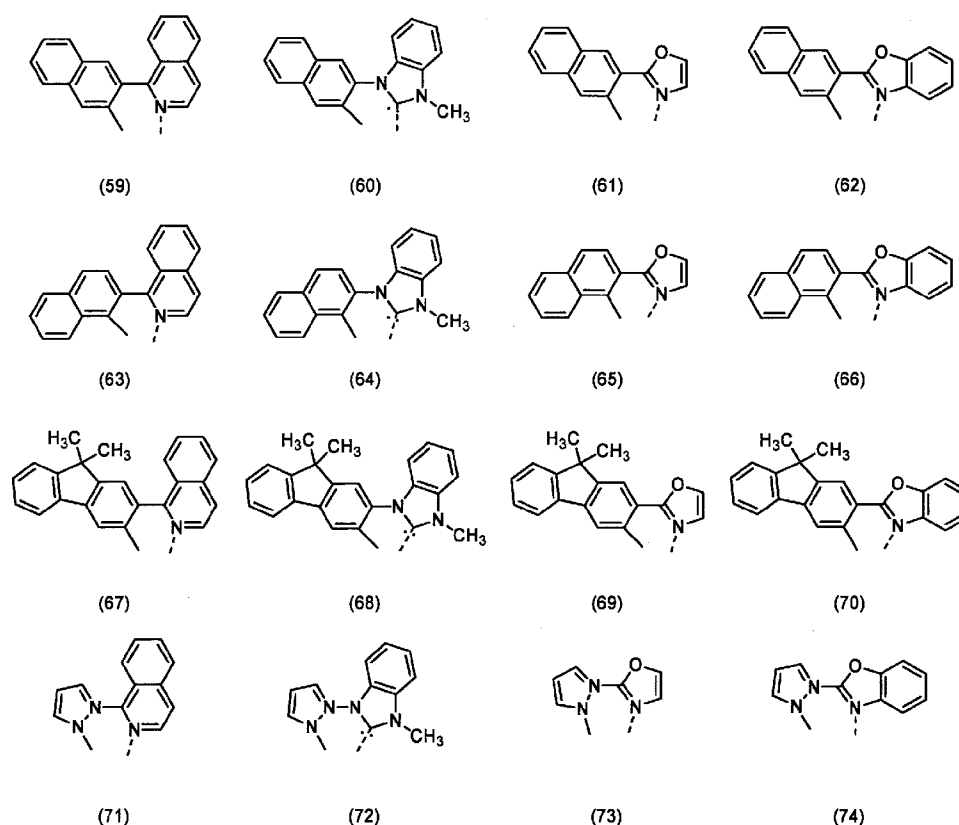
(57)



(58)

[0051]

[化23]



[0052] なお、前記式(1)～(10)のいずれかで表される基における残りの水素のいずれか1つ以上は、任意に、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12のアルキニル基、炭素数1～12のアルコキシ基、 $-(OCH_2CH_2)_m-OR^{100}$ (R^{100} は、水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、 m は2～1, 000である)、 $-NH_2$ 、 $-N$ (炭素数1～6のアルキル基)₂、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-C(=O)O-$ (炭素数1～6のアルキル基)、フェニル基、フェノキシ基、ニトリル基、ニトロ基、またはチオール基の置換基Rで置き換えられていてもよいが、前記式(1)～(10)のいずれかで表される基における残りの水素のいずれか2つ以上の水素原子が、前記置換基Rで置き換えられている場合、それぞれの置換基Rは異なっても、同一であってもよい。

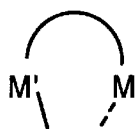
[0053] 同様に、前記式(11)～(74)のいずれかで表される基における水素のいずれか1つ以上は、任意に、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル

基、炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 12 のアルキニル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、 $-(OCH_2CH_2)_m-OR^{100}$ (R^{100} は、水素原子または炭素数 1 ～ 12 のアルキル基であり、 m は 2 ～ 1, 000 である)、 $-NH_2$ 、 $-N$ (炭素数 1 ～ 6 のアルキル基) $_2$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-C(=O)O-$ (炭素数 1 ～ 6 のアルキル基)、フェニル基、フェノキシ基、ニトリル基、ニトロ基、またはチオール基の置換基 R' で置き換えられていてもよいが、前記式 (11) ～ (74) のいずれかで表される基における水素のいずれか 2 つ以上が、前記置換基 R' で置き換えられている場合、それぞれの置換基 R' は異なっているとしても、同一であってもよい。

[0054] 前記 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ および $n4$ は、それぞれ独立して、1 ～ 20 である。前記 $n1$ は、1 ～ 10 が好ましく、3 ～ 8 がより好ましい。前記 $n2$ は、1 ～ 10 が好ましく、1 ～ 5 がより好ましい。前記 $n3$ は、5 ～ 20 が好ましく、5 ～ 10 がより好ましい。前記 $n4$ は、5 ～ 20 が好ましく、5 ～ 10 がより好ましい。

[0055] また、本発明のイリジウム錯体は、

[0056] [化24]



[0057] は、式 (10) で表される基であり、

式 (a) における $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ および $n4$ は、それぞれ独立して、1 ～ 6 であり、 R^1 および R^2 は、水素原子であり、
2 つの

[0058] [化25]

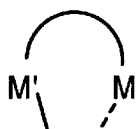


[0059] は、互いに独立して、式 (1 1)、(1 5) または (2 7) で表される基であるのが好ましい。

[0060] 前記式 (1 1)、(1 5) または (2 7) のいずれかで表される基における水素のいずれか 1 つ以上は、任意に、ハロゲン原子で置き換えられていてもよい。

[0061] また、本発明のイリジウム錯体は、

[0062] [化26]



[0063] は、式 (1 0) で表される基であり、

式 (a) における n_1 、 n_2 、 n_3 および n_4 は、それぞれ独立して、1 ~ 6 であり、 R^1 および R^2 は、水素原子であり、
2 つの

[0064] [化27]



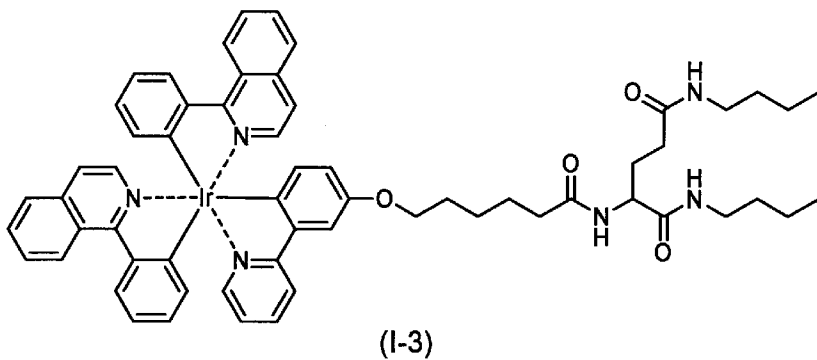
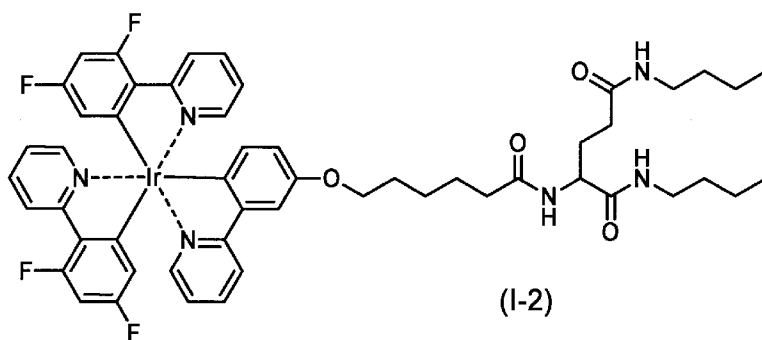
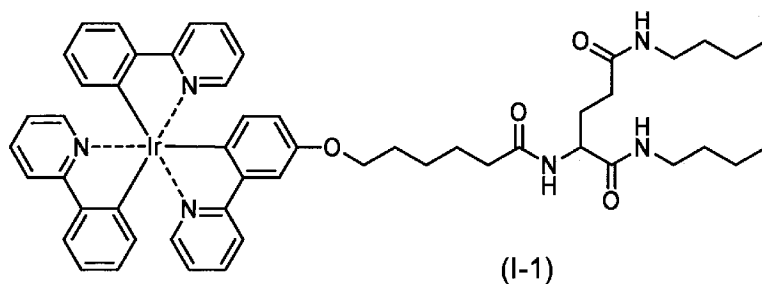
[0065] は、式 (1 1) または (2 7) で表される基であるのが、より好ましい。

[0066] 前記式 (1 1) または (2 7) のいずれかで表される基における水素のいずれか 1 つ以上は、任意に、ハロゲン原子で置き換えられていてもよい。

[0067] また、本発明のイリジウム錯体は、式 (1-1)、式 (1-2) および式 (1-3) で表される化合物がより好ましい。

[0068]

[化28]

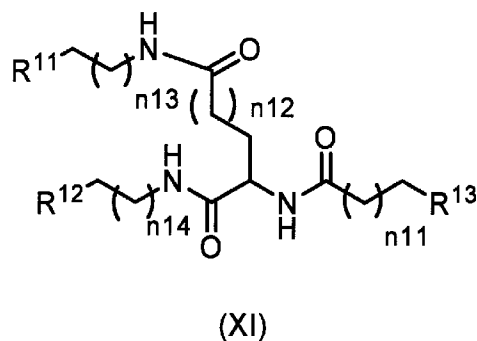


[0069] また、本発明は、本発明のイリジウム錯体と、超分子ゲル化剤とを含む発光性材料用組成物である。前記超分子ゲル化剤は、水素結合によりゲル化を生じるゲル化剤であるのが好ましく、有機溶媒に溶解性であるゲル化剤であるのがより好ましい。

[0070] 前記超分子ゲル化剤としては、例えば、以下の式（X 1）で表される化合物が挙げられる。

[0071]

[化29]



[0072] 式 (X I) 中、 n_{12} 、 n_{13} および n_{14} はそれぞれ独立して、0～20であり、

n_{11} は、6～20であり、

R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12のアルキニル基、炭素数1～12のアルコキシ基、 $-(OCH_2CH_2)_m-OR^{100}$ (R^{100} は、水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、 m は2～1, 000である)、 $-NH_2$ 、 $-N$ (炭素数1～6のアルキル基)₂、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-C(=O)O-$ (炭素数1～6のアルキル基)、フェニル基、フェノキシ基、ニトリル基、ニトロ基、またはチオール基である。

[0073] 前記式 (X I) 中、

n_{12} 、 n_{13} および n_{14} は、それぞれ独立して、1～6であり、

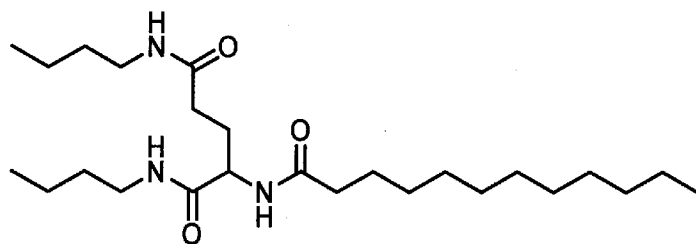
n_{11} は、6～15であり、

R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、水素原子であるのが好ましい。

[0074] 前記式 (X I) で表される化合物は、例えば、式 (X I-1) で表される化合物である。

[0075]

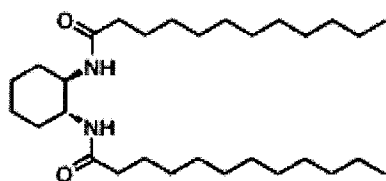
[化30]



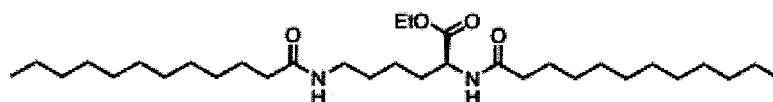
(XI-1)

[0076] また、前記超分子ゲル化剤としては、例えば、式 (X I I) で表される化合物および式 (X I I I) で表される化合物を用いることができる。式 (X I I) で表される化合物は、Hanabusaら、Angew.Chem.Int.Ed., 1996年、35巻、p.1949-1951参照。式 (X I I I) で表される化合物は、Suzukiら、Langumuir、2003年、19巻、p.8623-8624参照。

[0077] [化31]



(X I I)



(X I I I)

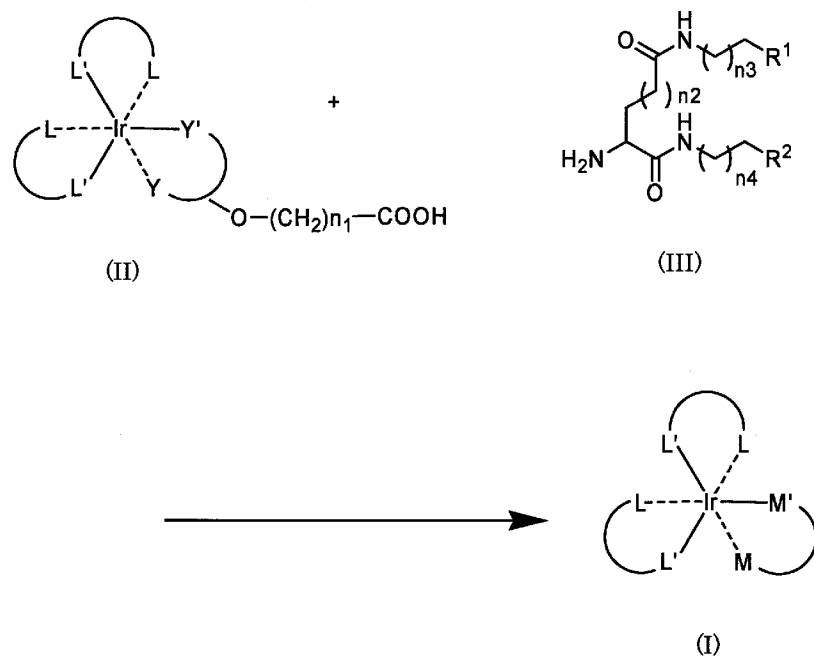
[0078] 本発明において、用語「炭素数1～12のアルキル基」とは、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル等が挙げられる。アルキル基としては、直鎖状または分岐状であってもよい。炭素数1～12のアルキル基としては、例えば、炭素数1～10、好ましくは炭素数5～10、より好ましくは炭素数5～8のアルキル基である。

- [0079] 本発明において、用語「炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基」とは、例えば、エチレニル、プロピレニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル等が挙げられる。アルケニル基としては、直鎖状または分岐状であってもよい。炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基としては、例えば、炭素数 2 ～ 10、好ましくは炭素数 5 ～ 10、より好ましくは炭素数 5 ～ 8 のアルケニル基である。
- [0080] 本発明において、用語「炭素数 2 ～ 12 のアルキニル基」とは、例えば、アセチレニル、プロペニル等が挙げられる。アルキニル基としては、直鎖状または分岐状であってもよい。炭素数 2 ～ 12 のアルキニル基としては、例えば、炭素数 2 ～ 10、好ましくは炭素数 5 ～ 10、より好ましくは炭素数 5 ～ 8 のアルキニル基である。
- [0081] 本発明において、用語「炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基」とは、アルキルオキシ基である。このアルキルオキシ基のアルキル部分は、前記炭素数 1 ～ 12 のアルキル基と同様である。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ等が挙げられる。炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基としては、例えば、炭素数 1 ～ 10、好ましくは炭素数 5 ～ 10、より好ましくは炭素数 5 ～ 8 のアルコキシ基である。
- [0082] 本発明において、用語「 $-N$ （炭素数 1 ～ 6 のアルキル基）₂」のアルキル基部分は、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル等である。また、このアルキル部分は、互いに同一であっても、異なってもよい。 $-N$ （炭素数 1 ～ 6 のアルキル基）₂としては、例えば、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジペンチルアミノ、ジヘキシルアミノ等が挙げられる。アルキル基部分としては、直鎖状または分岐状であってもよい。 $-N$ （炭素数 1 ～ 6 のアルキル基）₂としては、例えば、 $-N$ （炭素数 1 ～ 5 のアルキル基）₂、好ましくは $-N$ （炭素数 1 ～ 4 のアルキル基）₂、より好ましくは $-N$ （炭素数 1 ～ 3 のアルキル基）₂である。

[0083] 本発明において、用語「 $-C(=O)O-$ （炭素数1～6のアルキル基）」のアルキル基部分は、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル等である。 $-C(=O)O-$ （炭素数1～6のアルキル基）としては、例えば、 $-C(=O)O-$ メチル、 $-C(=O)O-$ エチル、 $-C(=O)O-$ プロピル、 $-C(=O)O-$ ブチル、 $-C(=O)O-$ ペンチル、 $-C(=O)O-$ ヘキシル等が挙げられる。 $-C(=O)O-$ （炭素数1～6のアルキル基）としては、例えば、 $-C(=O)O-$ （炭素数1～5のアルキル基）、好ましくは $-C(=O)O-$ （炭素数1～4のアルキル基）、より好ましくは $-C(=O)O-$ （炭素数1～3のアルキル基）である。

[0084] 本発明のイリジウム錯体は、例えば、以下のようにして製造することができる。

[0085] [化32]



[0086] 前記式 (I) 中、

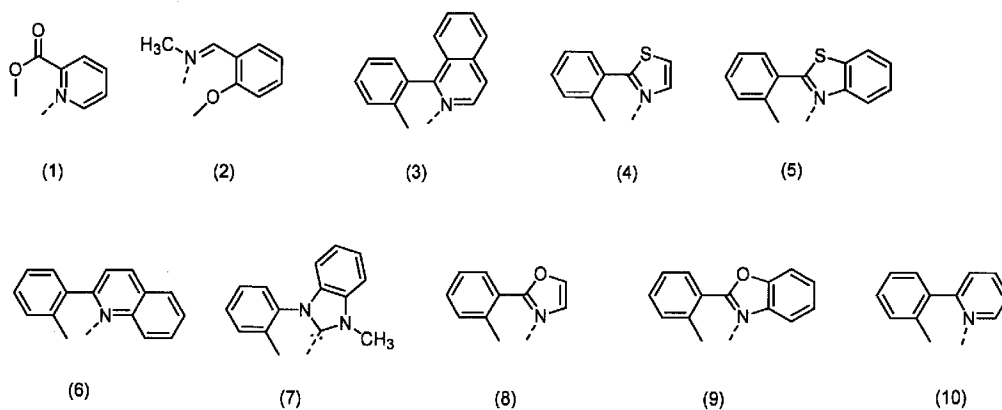
[0087]

[化33]



[0088] は、式 (1) ~ (10) のいずれかで表される基であり、

[0089] [化34]



[0090] 前記式 (1) ~ (10) のいずれかで表される基における水素のいずれか 1 つは、式 $-O-(CH_2)_{n1}-COOH$ で表される基で置換されており、かつ

前記式 (1) ~ (10) のいずれかで表される基における残りの水素のいずれか 1 つ以上は、任意に、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、 $-(OCH_2CH_2)_m-OR^{100}$ (R^{100} は、水素原子または炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、 m は 2 ~ 1, 000 である)、 $-NH_2$ 、 $-N$ (炭素数 1 ~ 6 のアルキル基)₂、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-C(=O)O-$ (炭素数 1 ~ 6 のアルキル基)、フェニル基、フェノキシ基、ニトリル基、ニトロ基、またはチオール基で置き換えられていてもよい。

[0091] 前記式 (11) 中、

[0092]

[化35]



[0093] n_1 は、式 (1) における定義と同様である。

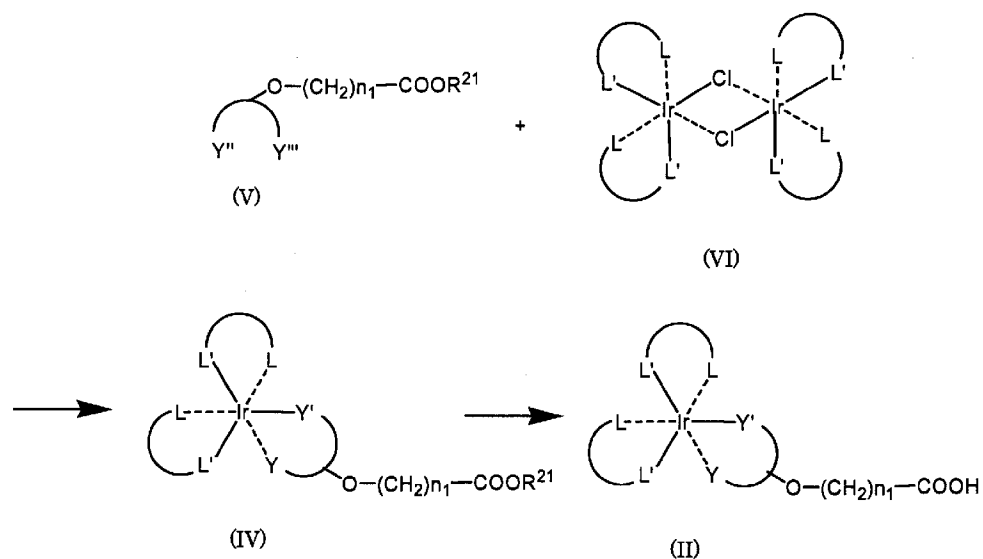
[0094] 前記式 (111) 中、 n_2 、 n_3 、 n_4 、 R^1 および R^2 は、式 (1) における定義と同様である。

[0095] 式 (11) の化合物と式 (111) の化合物とを縮合剤の存在下、反応させて式 (1) の化合物を得る。この縮合剤としては、例えば、EDCI (1-エチル-3-(3-ジメチルアミノイプロピル) カルボジイミド塩酸塩)、DCC (ジシクロヘキシルカルボジイミド) 等が挙げられる。また、縮合剤に加えて、触媒として、例えば、DMAP等を加えてもよい。この反応は、例えば室温～100℃で、3時間～24時間、行う。この反応の溶媒としては、限定されないが、例えば、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロメタン等が挙げられる。

[0096] 前記製造方法において、前記式 (11) で表される化合物および式 (111) で表される化合物は、市販で入手してもよいし、公知文献を参照して自家製造してもよい。式 (11) で表される化合物は、例えば、以下のようにして製造することができる。

[0097]

[化36]



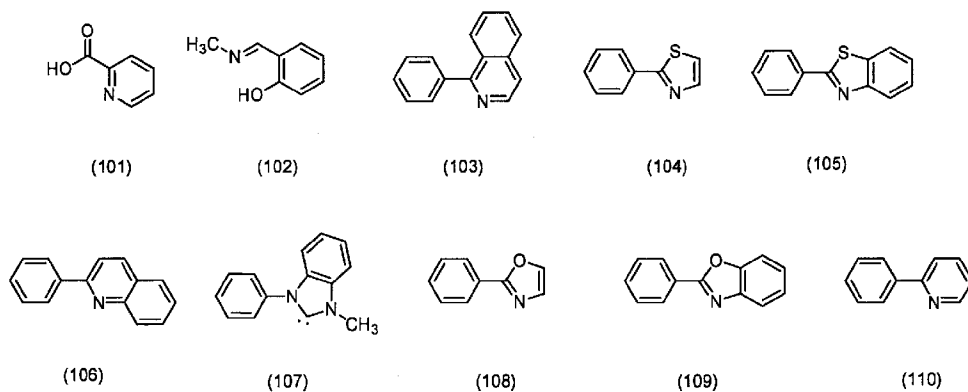
[0098] 前記式 (V) 中、

[0099] [化37]



[0100] は、式 (101) ~ (110) のいずれかで表される基であり、

[0101] [化38]



[0102] 前記式 (101) ~ (110) のいずれかで表される基における水素のいずれか1つは、式 $-O-(CH_2)_{n_1}-COOR^{21}$ で表される基で置換されてお

り (R^{21} は、炭素数1～12のアルキル基である)、かつ、

前記式(101)～(110)のいずれかで表される基における残りの水素のいずれか1つ以上は、任意に、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12のアルキニル基、炭素数1～12のアルコキシ基、 $-(OCH_2CH_2)_m-OR^{100}$ (R^{100} は、水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、 m は2～1, 000である)、 $-NH_2$ 、 $-N$ (炭素数1～6のアルキル基) $_2$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-C(=O)O-$ (炭素数1～6のアルキル基)、フェニル基、フェノキシ基、ニトリル基、ニトロ基、またはチオール基で置き換えられていてもよい。

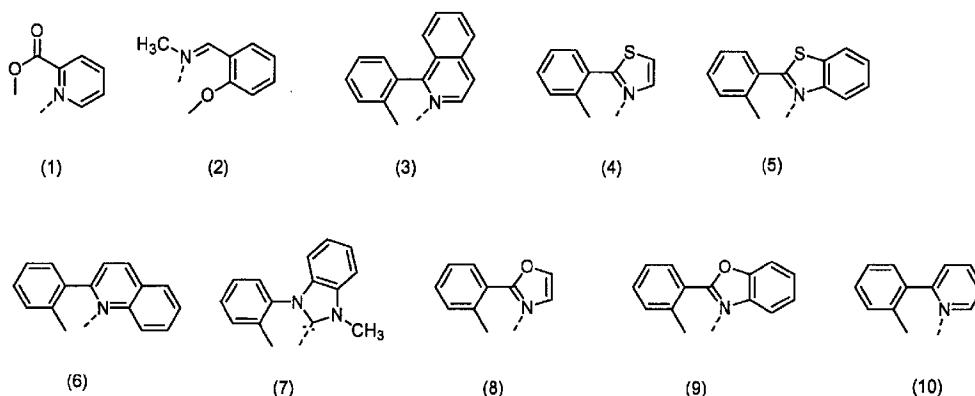
[0103] 前記式(IV)中、

[0104] [化39]



[0105] は、式(1)～(10)のいずれかで表される基であり、

[0106] [化40]



[0107] 前記式(1)～(10)のいずれかで表される基における水素のいずれか1つは、式 $-O-(CH_2)_{n1}-COOR^{21}$ で表される基で置換されており (R^{21} は、炭素数1～12のアルキル基である)、かつ、

前記式(1)～(10)のいずれかで表される基における残りの水素のい

いずれか1つ以上は、任意に、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12のアルキニル基、炭素数1～12のアルコキシ基、 $-(OCH_2CH_2)_m-OR^{100}$ (R^{100} は、水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、 m は2～1, 000である)、 $-NH_2$ 、 $-N$ (炭素数1～6のアルキル基) $_2$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-C(=O)O-$ (炭素数1～6のアルキル基)、フェニル基、フェノキシ基、ニトリル基、ニトロ基、またはチオール基で置き換えられていてもよい。

[0108] 前記式 (I V) および (V I) 中、

[0109] [化41]



[0110] は、式 (I) における定義と同様である。

[0111] 式 (V) の化合物と式 (V I) の化合物とを、溶媒中で加熱して式 (I V) で表される化合物を得る。この反応は、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸銀、トリフルオロ酢酸銀等の存在下で行ってもよい。この反応は、例えば、溶媒の還流加熱温度で、必要な時間、行う。この反応の溶媒としては、限定されないが、例えば、トルエン、ベンゼン等が挙げられる。得られた式 (I V) の化合物をアルカリ存在下で加熱してエステル分解することにより、式 (I I) の化合物を得ることができる。このエステル分解におけるアルカリとしては、水酸化リチウム等が挙げられる。このエステル分解は、例えば、溶媒の還流加熱温度で、必要な時間、行う。このエステル分解の溶媒としては、限定されないが、例えば、THF、メタノール、水、これらの混合物等が挙げられる。

[0112] また、本発明の発光性材料は、本発明の発光性材料用組成物から得られたゲル状発光性材料である。具体的には、例えば、本発明の発光性材料用組成物に含まれるイリジウム錯体の溶液と、超分子ゲル化剤の溶液をそれぞれ調製し、両者を混合した後、加熱した後、室温に冷却することによりゲル状発

光性材料を得ることができる。前記加熱温度としては、例えば、 $40 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。また、前記イリジウム錯体の溶液の濃度としては、例えば、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 4.0 \times 10^{-4}$ モル/L、好ましくは $1.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-4}$ モル/Lである。また、前記超分子ゲル化剤の溶液の濃度としては、例えば、 $2.0 \times 10^{-2} \sim 2.0 \times 10^{-1}$ モル/L、好ましくは $2.0 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ モル/Lである。

[0113] また、本発明の発光性材料は、超分子ゲルと、前記超分子ゲルに共有結合した本発明のイリジウム錯体とを含む発光性材料である。前記超分子ゲルは、前記超分子ゲル化剤から製造される。

[0114] 本発明の発光性材料は、溶液状態よりもゲル状態において発光強度が向上したという効果を奏する。従って、本発明の発光性材料は、高輝度発光性材料、および有機EL素子の発光性材料、具体的には発光層の材料として用いることができる。そのような有機EL素子としては、例えば、基板、陽極、正孔輸送層、本発明の発光性材料を含む発光層、電子輸送層、および陰極をこの順に積層して構成される。前記基板、陽極、正孔輸送層、電子輸送層、および陰極については、従来公知の材料を用い、従来公知の製造方法により形成されていてもよい。

[0115] 前記発光層は、本発明の発光性材料のほかに、ホスト材料を含んでいてもよい。このホスト材料としては、例えば、ジアリールアミン骨格を有するもの、ピリジン骨格を有するもの、ピラジン骨格を有するもの、トリアジン骨格を有するもの、アリールシラン骨格を有するものが挙げられる。

[0116] 以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明の範囲は、以下の実施例により限定されない。

[0117] 種々のスペクトルは、以下の機器を用いて測定した。

核磁気共鳴（NMR）スペクトルはバリアン社製UNITY-INOVA核磁気共鳴装置（ 500MHz ）を用いて測定し、測定溶媒の残存シグナルを内部基準として使用した。

[0118] 質量分析は、日本電子株式会社製の質量分析装置（型番JMS-DX30

3 H F) を用いて測定した。

I R 分析は、日本分光株式会社製のフーリエ変換赤外分光光度計 (型番 F T I R - 4 1 0 0) を用いて測定した。

融点は、ヤマト科学株式会社製の融点測定器 (型式 M P - 2 1) を用いて測定した。

[0119] 量子収率は、蛍光光度計 F P - 6 5 0 0 N、燐光測定対応低温中積分球システム I N K - 5 3 3、および、液体試料用セル L P H - 1 2 0 (全て日本分光株式会社製) を用いて測定した。

[0120] 本明細書の記載において、以下の略語を使用する。

T H F : テトラヒドロフラン

2 - M e T H F : 2 - メチルテトラヒドロフラン

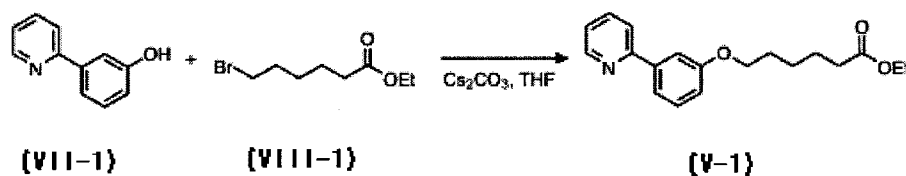
E D C I : 1 - エチル - 3 - (3 - ジメチルアミノイプロピル) カルボジイミド塩酸塩

D M A P : N , N - ジメチル - 4 - アミノピリジン

[0121] [実施例 1]

(1) エチル 6 - [3 - (ピリジン - 2 - イル) フェノキシ] ヘキサノエート (V - 1) の合成

[0122] [化42]



スキーム 1

[0123] 化合物 (V - 1) をスキーム 1 に従い、合成した。2 - (3 - ヒドロキシフェニル) ピリジン (V I I - 1) (1 . 8 g) 、 6 - ブロモヘキサノ酸エチル (V I I I - 1) (4 . 7 g) および炭酸セシウム (1 6 . 3 g) を T H F (3 0 m L) 中、2 6 時間加熱還流させた。得られた反応混合物へ水 3 0 m L を加え、E t O A c (2 0 m L x 3) で抽出した。有機層を M g S O ₄ で乾

燥させた後、濾過により $MgSO_4$ をろ別した。ろ液を濃縮後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液は、*n*-ヘキサン：*E*tOAc）にて精製することで、化合物（V-1）を得た（無色液体、2.7g、81%）。

[0124] 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 1.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.54 (tt, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 2H), 1.72 (tt, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 2H), 1.84 (tt, $J = 7.6, 6.5$ Hz, 2H), 2.34 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 4.13 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.96 (dd, $J = 8.1, 1.9$ Hz, 1H), 7.25 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 7.37 (dd, $J = 8.1, 8.1$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.58 (dd, $J = 1.9, 1.9$ Hz, 1H), 7.71-7.80 (m, 2H), 8.70 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 14.2, 24.7, 25.6, 29.0, 34.2, 60.2, 67.7, 112.6, 115.5, 119.1, 120.7, 122.2, 129.6, 136.8, 140.6, 149.4, 157.1, 159.5, 173.6.

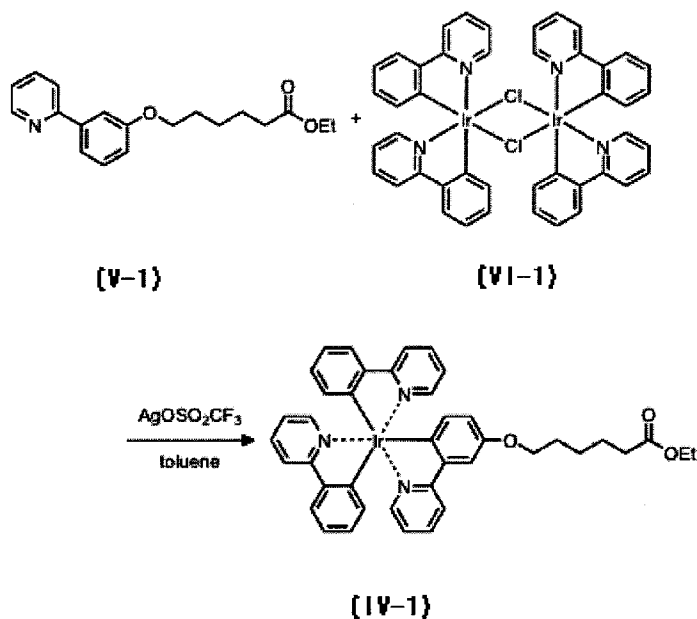
HRMS (EI^+): m/z $[M]^+$ $C_{19}H_{23}NO_3$ について計算値：313.1678, 測定値：313.1694

。

[0125] (2) ビス(2-フェニルピリジナト- C^2 , N) {5-[(6-エトキシ-6-オキシヘキシル) オキシ] フェニルピリジナト- C^2 , N} イリジウム (III) (IV-1) の合成

[0126]

[化43]



スキーム 2

[0127] 化合物 (I V-1) をスキーム 2 に従い、合成した。アルゴン雰囲気下、2. 1 g の化合物 (V-1) に対してトリフルオロメタンスルホン酸銀 (870 mg) とビス (μ -クロロ) テトラキス (2-フェニルピリジナト) ジイリジウム (III) (V I-1) (1. 8 g) をトルエン (10 mL) 中で 24 時間加熱還流させた。得られた反応混合物へ水 30 mL を加え、 CHCl_3 (20 mL $\times$ 3) で抽出した。有機層を MgSO_4 で乾燥させた後、濾過により MgSO_4 をろ別した。ろ液を濃縮後、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液は CHCl_3 : MeOH) にて精製することで、化合物 (I V-1) を得た (オレンジ色固体、1. 5 g、53%)。

[0128] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 1.24 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.49 (tt, J = 7.5, 7.1 Hz, 2H), 1.69 (tt, J = 7.5, 7.5 Hz, 2H), 1.76 (tt, J = 7.1, 6.4 Hz, 2H), 2.32 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 3.91 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 4.12 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 6.55 (dd, J = 8.2, 2.5 Hz, 1H), 6.68 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 6.81–6.92 (m, 9H), 7.23 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.50–7.54 (m, 3H), 7.54–7.59 (m, 3H), 7.64 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.81 (d, J = 8.0 Hz,

¹H), 7.855 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.861 (d, J = 8.0 Hz, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 14.3, 24.8, 25.8, 29.3, 34.3, 60.2, 67.6, 110.4, 117.4, 118.7, 118.9, 119.7, 121.9, 122.0, 123.8, 123.9, 129.8, 135.8, 135.9, 137.1, 137.2, 143.6, 143.7, 143.8, 147.0, 147.1, 150.4, 153.8, 161.3, 161.4, 166.6, 166.7, 166.9, 173.7.

HRMS (FAB+): m/z [M]⁺ C₄₁H₃₈IrN₃O₃について計算値: 813.2543, 測定値: 813.2545.

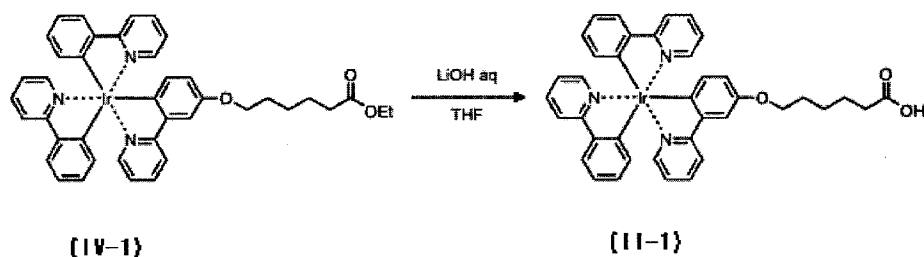
IR (KBr) 3037, 1731, 1599, 1773, 1262, 1032, 784 cm⁻¹.

M. p. >300 °C.

R_f = 0.74 (SiO₂, CHCl₃ : CH₃OH = 30:1)。

[0129] (3) ビス(2-フェニルピリジナト-C², N) {5-[(6-ヒドロキシ-6-オキシヘキシル)オキシ]フェニルピリジナト-C², N} イリジウム(III) (I-1) の合成

[0130] [化44]

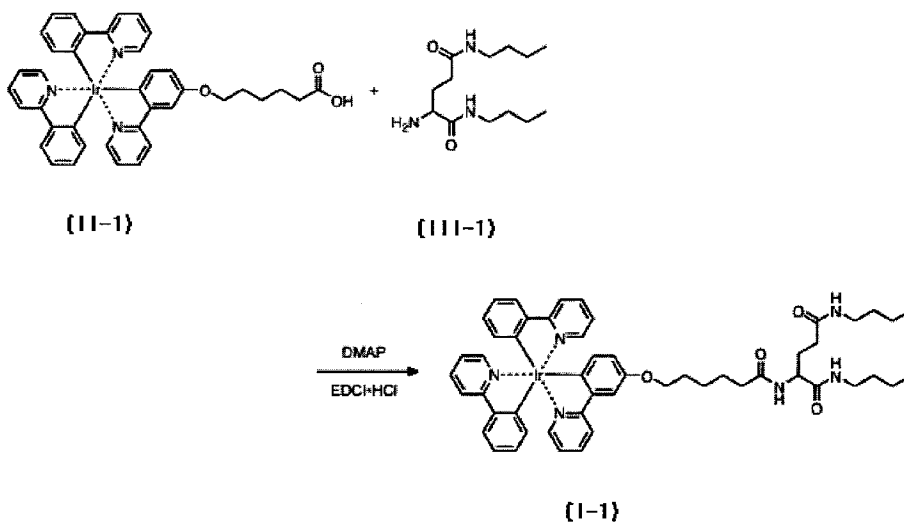


スキーム 3

[0131] 化合物 (I-1) をスキーム 3 に従い、合成した。620 mg の化合物 (IV-1) に対して水酸化リチウム (182 mg) を THF、メタノールおよび水 (各 50 mL) の混合物中で 3 時間加熱還流させた。得られた反応混合物を塩酸で中和し、次いで CHCl₃ (40 mL × 3) で抽出した。有機層を MgSO₄ で乾燥させた後、濾過により MgSO₄ をろ別した。ろ液を濃縮することで化合物 (I-1) を得た (黄色固体, 572 mg, 96%)。化合物 (I-1) はそれ以上の精製を行わず、次の反応に用いた。

[0132] (4) ビス(2-フェニルピリジナト-C², N) { [5- ({6- [1, 5-ビス(ブチルアミノ)-1, 5-ジオキソペンタン-2-イル] } アミノ-6-オキシヘキシル) オキシ] フェニルピリジナト-C², N} イリジウム(III) (1-1) の合成

[0133] [化45]



スキーム 4

[0134] 化合物(1-1)をスキーム4に従い、合成した。240mgの化合物(11-1)に対してグルタミン酸から誘導した化合物(111-1) (127mg)へ、縮合剤であるEDCI (85mg) およびDMAP (53mg) を加えて、1, 2-ジクロロエタン(100mL)中で90℃で加熱した。15時間後、反応混合物へ水(100mL)を加えCHCl₃ (100mL × 3) で抽出した。有機層をMgSO₄で乾燥させた後、濾過によりMgSO₄をろ別した。ろ液を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液はクロロホルム:メタノール=9:1)にて精製することで、化合物(1-1)を得た(黄色固体、182mg、58%)。

[0135] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 0.91 (t, J = 7.3 Hz, 6H), 1.23-1.39 (m, 4H) 1.41-1.56 (m, 6H), 1.67-1.82 (m, 4H), 1.88-1.99 (m, 1H), 2.04 (ddd, J = 13.9, 9.2, 4.6 Hz, 1H), 2.16-2.29 (m, 3H), 2.31-2.41 (m, 1H), 3

.16-3.32 (m, 4H), 3.92 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 4.29-4.36 (m, 1H), 5.97 (t, J = 5.0 Hz, 1H), 6.55 (dt, J = 8.0, 2.0 Hz, 1H), 6.68 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 6.74-6.94 (m, 10H), 7.05 (dd, J = 18.0, 7.0 Hz, 1H), 7.24 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.53 (t, J = 5.5 Hz, 1H), 7.54 (t, J = 5.5 Hz, 1H), 7.53 (t, J = 5.5 Hz, 1H), 7.58 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.58 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.58 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.83 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.87 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.87 (d, J = 8.2 Hz, 1H).

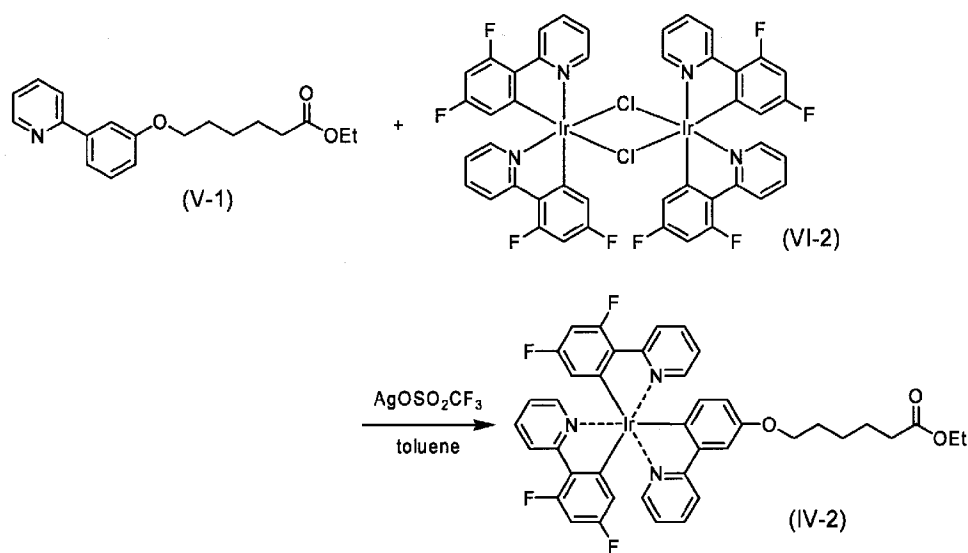
^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 13.7, 20.03, 20.07, 25.4, 25.9, 29.3, 31.5, 32.9, 36.6, 39.3, 39.5, 52.5, 67.7, 70.0, 110.40, 110.45, 117.35, 117.44, 118.7, 118.9, 119.7, 121.9, 122.0, 123.9, 129.79, 129.83, 135.8, 135.9, 137.1, 137.2, 143.62, 143.72, 143.9, 147.0, 147.1, 150.47, 150.51, 153.8, 161.27, 161.31, 166.5, 166.7, 166.9, 171.2, 173.0, 173.55, 173.60.

[0136] [実施例 2]

(1) ビス [2 - (4, 6 - ジフルオロフェニル) ピリジナト - C^2 , N] {5 - [(6 - エトキシ - 6 - オキシヘキシル) オキシ] フェニルピリジナト - C^2 , N} イリジウム (III) (IV - 2) の合成

[0137]

[化46]



スキーム 5

[0138] 化合物 (IV-2) をスキーム 5 に従い、合成した。980 mg の化合物 (V-1) に対してトリフルオロメタンスルホン酸銀 (410 mg) とビス (μ -クロロ) テトラキス [2- (2, 4-ジフルオロフェニル) ピリジナト] ジイリジウム (III) (VI-2) (970 mg) をトルエン (10 mL) 中で 18 時間加熱還流させた。得られた反応混合物をろ過により沈殿を濾別した後、ろ液を濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液は $\text{CHCl}_3 : \text{MeOH}$) にて精製することで、化合物 (IV-2) を得た (黄色固体、1.1 g、79%)。

[0139] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 1.24 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H), 1.50 (tt, $J = 7.8, 7.5$ Hz, 2 H), 1.70 (tt, $J = 7.8, 7.5$ Hz, 2 H), 1.78 (tt, $J = 7.5, 6.4$ Hz, 2 H), 2.32 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 3.92 (t, $J = 6.4$ Hz, 2 H), 4.12 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H), 6.28 (dd, $J = 9.0, 2.5$ Hz, 1 H), 6.30 (dd, $J = 9.0, 2.5$ Hz, 1 H), 6.35 (ddd, $J = 9.5, 7.5, 2.5$ Hz, 1 H), 6.38 (ddd, $J = 9.5, 7.5, 2.5$ Hz, 1 H), 6.58 (dd, $J = 8.3, 2.3$ Hz, 1 H), 6.62 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H), 6.86–6.92 (m, 3 H), 7.23 (d, $J = 2.3$ Hz, 1 H), 7.43 (d, $J = 4.8$ Hz, 1 H), 7.50 (d, $J = 5.0$ Hz, 2 H), 7.60–7.67 (m,

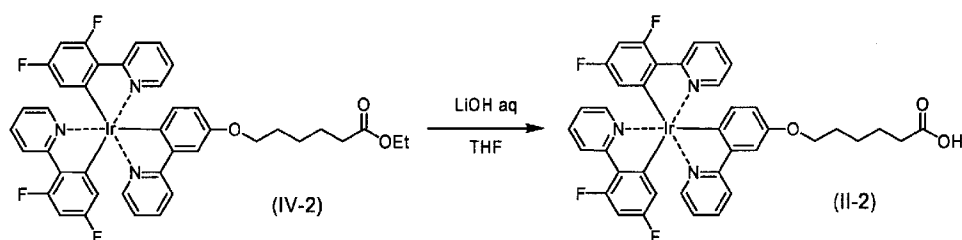
3 H), 7.85 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 8.26 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 8.28 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H).

HRMS (FAB+): m/z [M]⁺ $C_{41}H_{34}IrF_4N_3O_3$ について計算値: 885.2166, 測定値: 865.2166.

M. p. 214°C (decomp)

[0140] (2) ビス [2- (4, 6-ジフルオロフェニル) ピリジナト-C², N] {5- [(6-ヒドロキシ-6-オキシヘキシル) オキシ] フェニルピリジナト-C², N} イリジウム (I I I) (I I-2) の合成

[0141] [化47]



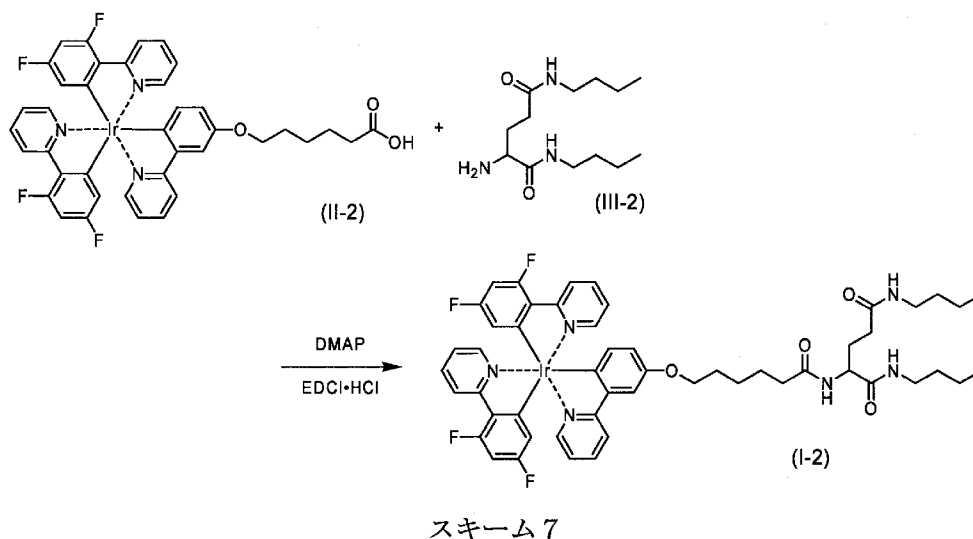
スキーム 6

[0142] 化合物 (I I-2) をスキーム 6 に従い、合成した。408 mg の化合物 (I V-2) に対して水酸化リチウム (242 mg) を THF、メタノール (各 20 mL) および水 (30 mL) の混合物中で 16 時間加熱還流させた。得られた反応混合物を塩酸で中和し、得た固体を濾別することで化合物 (I I-2) を得た (黄色固体, 244 mg, 62%)。化合物 (I I-2) はそれ以上の精製を行わず、次の反応に用いた。

[0143] (3) ビス [2- (4, 6-ジフルオロフェニル) ピリジナト-C², N] { [5- ({6- [1, 5-ビス (ブチルアミノ) -1, 5-ジオキソペンタン-2-イル] } アミノ-6-オキシヘキシル) オキシ] フェニルピリジナト-C², N} イリジウム (I I I) (I-2) の合成

[0144]

[化48]



[0145] 化合物 (I-2) をスキーム 7 に従い、合成した。103 mg の化合物 (II-2) に対してグルタミン酸から誘導した化合物 (III-1) (53 mg) へ、縮合剤である EDCI (50 mg) および DMAP (27 mg) を加えて、ジクロロメタン (100 mL) 中で室温で攪拌した。26 時間後、反応混合物へ塩化アンモニウム水溶液を加えて抽出した。有機層を MgSO_4 で乾燥させた後、濾過により MgSO_4 をろ別した。ろ液を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液はクロロホルム：メタノール = 100 : 1) にて精製することで、化合物 (I-2) を得た (黄色固体、23 mg、18%)。

[0146] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.91 (t, $J = 7.3$ Hz, 6 H), 1.33 (qt, $J = 7.3$ Hz, 4 H), 1.43–1.55 (m, 6 H), 1.72 (tt, $J = 7.3, 7.0$ Hz, 2 H), 1.79 (tt, $J = 7.0, 6.3$ Hz, 2 H), 1.90–2.00 (m, 1 H), 2.01–2.10 (m, 1 H), 2.21–2.30 (m, 1 H) 2.27 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 2.34–2.45 (m, 1 H), 3.23 (td, $J = 7.2, 5.5$ Hz, 2 H), 3.25 (td, $J = 7.2, 5.5$ Hz, 2 H), 3.93 (t, $J = 6.3$ Hz, 2 H), 4.33 (dt, $J = 8.4, 5.5$ Hz, 1 H), 5.93 (dt, $J = 7.0, 4.1$ Hz, 1 H), 6.28 (dd, $J = 9.0, 2.5$ Hz, 1 H), 6.31 (dd, $J = 9.0, 2.5$ Hz, 1 H), 6.36 (ddd, $J = 9.5, 7.5, 2.5$ Hz, 1 H), 6.39 (ddd, J

= 9.5, 7.5, 2.5 Hz, 1 H), 6.58 (dd, $J = 8.2, 2.3$ Hz, 1 H), 6.63 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 6.76 (t, $J = 5.5$ Hz, 1 H), 6.86–6.96 (m, 3 H), 7.06 (t, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.24 (d, $J = 2.3$ Hz, 1 H), 7.44 (d, $J = 5.0$ Hz, 1 H), 7.51 (d, $J = 5.0$ Hz, 2 H), 7.60–7.70 (m, 3 H), 7.88 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 8.28 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 8.30 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H)

IR (KBr) 3300, 3067, 2934, 1647, 1599, 1066 cm^{-1}

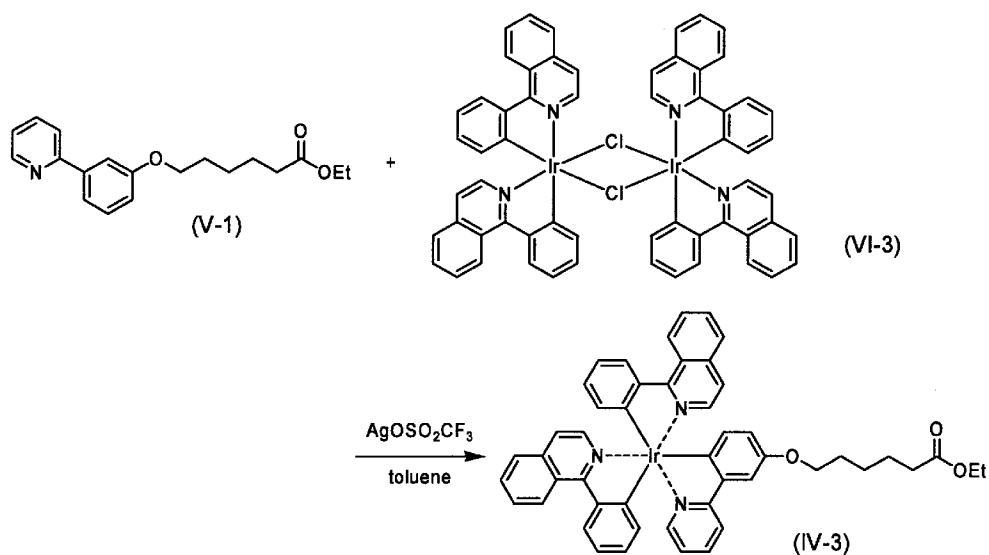
M. p. 219 °C (decomp)

HRMS (FAB+): m/z [M]⁺ $\text{C}_{52}\text{H}_{55}\text{IrF}_4\text{N}_6\text{O}_4$ について計算値:1096.3850, 測定値: 1096.3854.

[0147] [実施例3]

(1) ビス(2-フェニルイソキノラト- C^2, N) {5-[(6-エトキシ-6-オキシヘキシル)オキシ]フェニルピリジナト- C^2, N } イリジウム(III) (IV-3) の合成

[0148] [化49]



[0149] 化合物 (IV-3) をスキーム 8 に従い、合成した。1.0 g の化合物 (V-1) に対してトリフルオロメタンスルホン酸銀 (417 mg) とビス(μ -クロロ)テトラキス(2-フェニルイソキノラト)ジイリジウム(III)

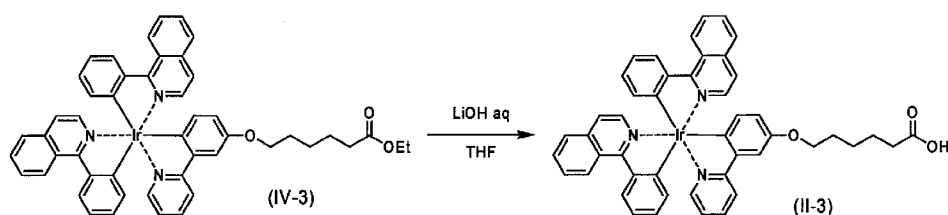
1) (V1-3) (1.0 g) をトルエン (10 mL) 中で16時間加熱還流させた。得られた反応混合物をろ過により沈殿を濾別した後、ろ液を濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液はCHCl₃:MeOH) にて精製することで、化合物 (IV-3) を得た (赤色固体、103 mg、7%)。

[0150] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 1.23 (t, J = 7.1 Hz, 3 H), 1.47 (q, J = 7.7 Hz, 2 H), 1.67 (tt, J = 7.7, 7.7 Hz, 2 H), 1.75 (tt, J = 7.7, 6.4 Hz, 2 H), 2.30 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 3.90 (t, J = 6.4 Hz, 2 H), 4.11 (q, J = 7.1 Hz, 2 H), 6.54 (dd, J = 8.0, 2.5 Hz, 1 H), 6.59 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 6.76 (dd, J = 6.2, 6.2 Hz, 1 H), 6.85 (d, J = 7.0 Hz, 1 H), 6.91 (dd, J = 7.0, 7.0 Hz, 1 H), 6.95 (d, J = 7.3 Hz, 2 H), 6.98 (dd, J = 4.9, 1.3 Hz, 1 H), 7.00 (ddd, J = 7.0, 7.0, 1.5 Hz, 1 H), 7.08 (dd, J = 6.6 Hz, 2 H), 7.19 (d, J = 6.2 Hz, 1 H), 7.24 (d, J = 2.5 Hz, 1 H), 7.30 (d, J = 6.2 Hz, 1 H), 7.35 (d, J = 5.0 Hz, 1 H), 7.43 (d, J = 6.2 Hz, 1 H), 7.56 (t, J = 7.5 Hz, 1 H), 7.60–7.66 (m, 4 H), 7.68–7.73 (m, 1 H), 7.75 (m, 1 H), 7.83 (d, J = 8.2 Hz, 1 H), 8.18 (d, J = 5.7, 1 H), 8.19 (d, J = 5.7, 1 H), 8.95 (d, J = 7.0 Hz, 1 H), 8.96 (d, J = 7.0 Hz, 1 H).

M. p. >300 °C.

[0151] (2) ビス (2-フェニルイソキノラト-C², N) {5-[(6-ヒドロキシー-6-オキシヘキシル) オキシ] フェニルピリジナト-C², N} イリジウム (III) (II-3) の合成

[0152] [化50]

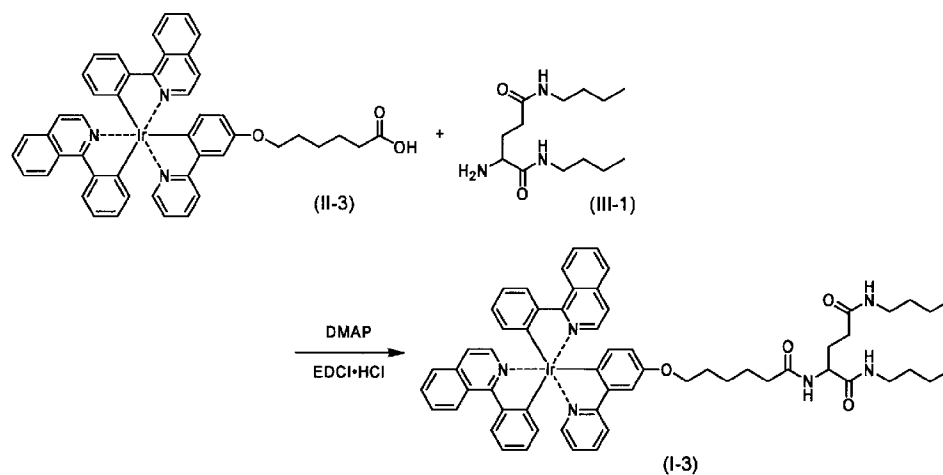


スキーム 9

[0153] 化合物 (I-3) をスキーム 9 に従い、合成した。133 mg の化合物 (IV-3) に対して水酸化リチウム (100 mg) を THF、メタノールおよび水 (各 50 mL) の混合物中で 3 時間加熱還流させた。得られた反応混合物を塩酸で中和し、得た固体を濾別することで化合物 (I-3) を得た (赤色固体, 71 mg, 55%)。化合物 (I-3) はそれ以上の精製を行わず、次の反応に用いた。

[0154] (3) ビス (2-フェニルイソキノラト-C², N) { [5- ({6- [1, 5-ビス (ブチルアミノ) -1, 5-ジオキソペンタン-2-イル] } アミノ-6-オキシヘキシル) オキシ] フェニルピリジナト-C², N} イリジウム (III) (I-3) の合成

[0155] [化51]



[0156] 化合物 (I-3) をスキーム 10 に従い、合成した。49 mg の化合物 (II-3) に対してグルタミン酸から誘導した化合物 (III-1) (45 mg) へ、縮合剤である EDCI (21 mg) および DMAP (14 mg) を加えて、ジクロロメタン (20 mL) 中で室温で攪拌した。13 時間後、反応混合物を炭酸水素ナトリウム水溶液、および塩化アンモニウム水溶液で抽出した。有機層を MgSO₄ で乾燥させた後、濾過により MgSO₄ をろ別した。ろ液を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液はクロロホルム: メタノール = 99:1) にて精製することで、化

物 (I-3) を得た (赤色固体、19 mg、31%)。

[0157] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 0.83–1.00 (m, 6 H), 1.24–1.40 (m, 4 H), 1.41–1.54 (m, 6 H), 1.69 (tt, $J = 7.5, 7.5$ Hz, 2 H), 1.76 (tt, $J = 7.0, 6.2$ Hz, 2 H), 1.87–2.12 (m, 2 H), 2.16–2.29 (m, 3 H), 2.32–2.43 (m, 1 H), 3.16–3.33 (m, 4 H), 3.91 (t, $J = 6.2$ Hz, 2 H), 4.31 (ddd, $J = 7.8, 7.2, 6.0$ Hz, 1 H), 5.87 (br. s., 1 H), 6.54 (dd, $J = 8.0, 2.3$ Hz, 1 H), 6.60 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 6.73 (br. s., 1 H), 6.79 (dd, $J = 6.2, 6.2$ Hz, 1 H), 6.89 (dd, $J = 6.2, 6.2$, 1 H), 6.91 (dd, $J = 7.0, 7.0$ Hz, 1 H), 6.96 (d, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 6.98–7.07 (m, 2 H), 7.10 (d, $J = 6.6$ Hz, 2 H), 7.21 (d, $J = 6.2$ Hz, 1 H), 7.25 (d, $J = 2.3$ Hz, 1 H), 7.31 (d, $J = 6.2$ Hz, 1 H), 7.36 (d, $J = 5.3$ Hz, 1 H), 7.44 (d, $J = 6.2$ Hz, 1 H), 7.59 (dd, $J = 7.5, 7.5$ Hz, 1 H), 7.62–7.68 (m, 4 H), 7.73 (dd, $J = 7.5, 2.7$ Hz, 1 H), 7.78 (dd, $J = 7.5, 2.7$ Hz, 1 H), 7.86 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 8.20 (dd, $J = 6.8, 6.8$ Hz, 2 H), 8.97 (d, $J = 7.0$ Hz, 1 H), 8.97 (d, $J = 7.0$ Hz, 1 H).
HRMS (FAB+): m/z [M] $^+$ $\text{C}_{60}\text{H}_{63}\text{IrN}_6\text{O}_4$ について計算値: 1124.4540, 測定値: 1124.4534。

[0158] [溶液状態の発光量子収率の測定]

化合物 (I-1) および化合物 (IV-1) の溶液状態 (296 K) での発光量子収率 Φ (%) を測定した。具体的には、それぞれの化合物の 2-MeTHF 溶液 ($2.0 \times 10^{-4}\text{M}$) を絶対法によって求めた。測定法は以下の通りである。

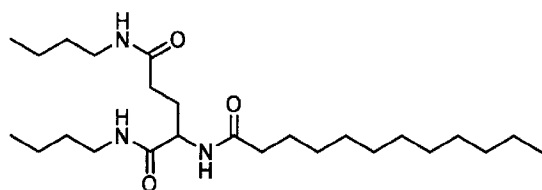
[0159] 測定の際、酸素の影響を除くため、各サンプルはアルゴン気流を 1 分間溶液中に通気することで酸素を除き、そのままアルゴン雰囲気下で測定した。すべての発光スペクトルは、標準光源を利用することにより補正を行った。測定結果を表 1 に示す。

[0160] [ゲル状態の発光量子収率の測定]

化合物 (I-1) および比較例として化合物 (IV-1) にゲル化剤であ

る化合物（X I - 1）をそれぞれ添加し、ゲル状態の光量子収率 Φ （％）を測定した。具体的には、それぞれの化合物の 2-MeTHF 溶液（ 2.0×10^{-4} モル／L）を調製し、ゲル化剤である化合物（X I - 1）を 0.022モル／L の濃度になる様に加えた後、酸素の影響を除くため、アルゴン気流を 1 分間通気した。その後、ゲル化剤を 100℃で加熱することで完全に溶解させた後、室温で静置することによって透明ゲルを形成させた。その後、絶対法によって発光量子収率を求めた。すべての発光スペクトルは、標準光源を利用することにより補正を行った。測定結果を表 1 に示す。

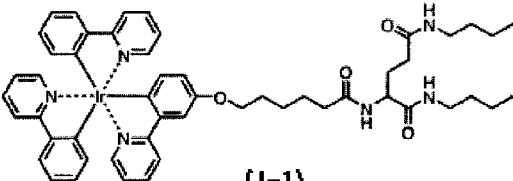
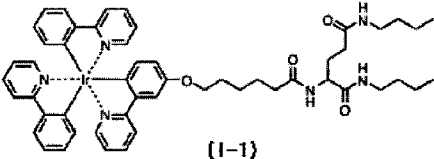
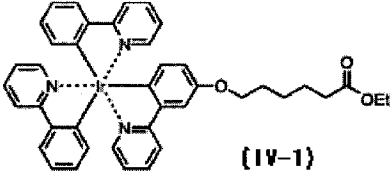
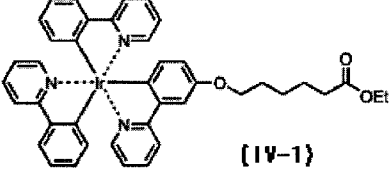
[0161] [化52]



(XI-1)

[0162]

[表1]

エントリー	構造式	量子収率 ϕ (%)	励起光 (nm)	発光極大 (nm)
1	 (I-1)	59	551	390
2	 (I-1) + 化合物 (X I-1)	69	551	390
3	 (IV-1)	62	551	390
4	 (IV-1) + 化合物 (X I-1)	66	551	390

[0163] 前記表1に示すように、実施例1の化合物(I-1)は、溶液状態(エントリー1)における発光性より、ゲル状態(エントリー2)における発光性が向上することが確認できた。一方、化合物(IV)は、溶液状態(エントリー3)およびゲル状態(エントリー4)における発光性に相違がほとんどなかった。従って、アミノ酸側鎖部分を有する本発明の化合物(I)は、アミノ酸側鎖部分を有さない化合物(IV)とは異なり、ゲル化により発光性の向上が確認できた。

[0164] 本発明の新規イリジウム錯体(I)が、前記のような効果を奏するメカニ

ズムについては不明であるが、本発明者らは、以下のようなメカニズムを推察している。本発明の新規イリジウム錯体（Ⅰ）は、超分子ゲル化剤が形成するゲル繊維中に組み込まれ、固定化されると考えられる。その場合、イリジウム同士が相互作用を起こす可能性が低くなり、消光が抑制される。従って、本発明の新規イリジウム錯体（Ⅰ）は、単独の溶液状態よりも、超分子ゲル化剤とから得られたゲル状材料において、より強い発光強度を示すことが考えられる。一方、式（ⅠⅤ）のイリジウム化合物は、超分子ゲル化剤とからゲル状材料において、ゲル繊維中には組み込まれず、ゲル繊維間に閉じ込められるのみであると考えられる。その場合、イリジウム同士が相互作用を起こす可能性は溶液状態と同等であり、従って、発光強度に大きな変化はないと考えられる。

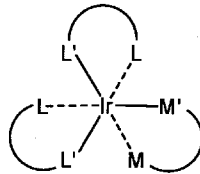
産業上の利用可能性

[0165] 本発明の発光性材料は、溶液状態よりもゲル状態において発光強度が向上するため、実用に足る発光強度を得ることができる。従って、本発明の発光性材料は、次世代技術である有機発光素子等の材料として有用である。また、本発明の発光性材料は、塗布性に優れ、UV光のもと発光し得る。従って、本発明の発光性材料は、UV光に感受性の発光性塗料の材料として有用である。

請求の範囲

[請求項1] 式(1)で表されるイリジウム錯体。

[化53]



(I)

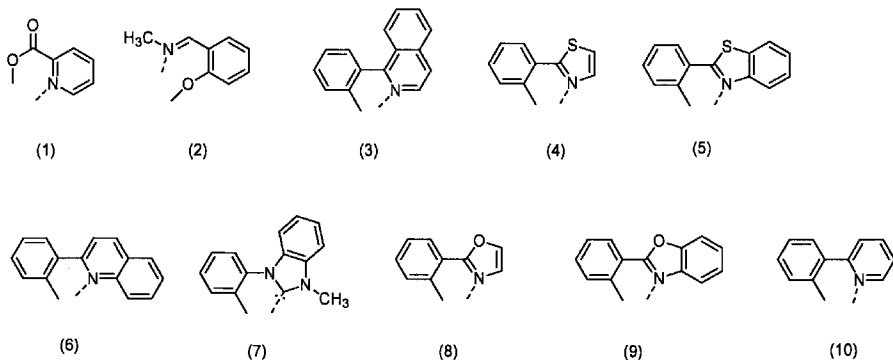
前記式中、

[化54]



は、下記式(1)～(10)のいずれかで表される基であり、

[化55]



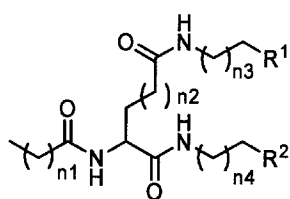
前記式(1)～(10)のいずれかで表される基における水素のいずれか1つは、式-OXで表される基で置換されており、かつ、

前記式(1)～(10)のいずれかで表される基における残りの水素のいずれか1つ以上は、任意に、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12のアルキニル基、炭素数1～12のアルコキシ基、 $-(OCH_2CH_2)_m-O$

R^{100} (R^{100} は、水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、 m は2～1,000である)、 $-NH_2$ 、 $-N$ (炭素数1～6のアルキル基)₂、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-C(=O)O-$ (炭素数1～6のアルキル基)、フェニル基、フェノキシ基、ニトリル基、ニトロ基、またはチオール基の置換基 R で置き換えられていてもよく、

前記 X は、式(a)で表される基であり、

[化56]



(a)

式(a)において、 n_1 、 n_2 、 n_3 および n_4 はそれぞれ独立して、1～20であり、

R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12のアルキニル基、炭素数1～12のアルコキシ基、 $-(OCH_2CH_2)_m-OR^{100}$ (R^{100} は、水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、 m は2～1,000である)、 $-NH_2$ 、 $-N$ (炭素数1～6のアルキル基)₂、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-C(=O)O-$ (炭素数1～6のアルキル基)、フェニル基、フェノキシ基、ニトリル基、ニトロ基、またはチオール基であり、

2つの

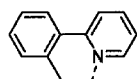
[化57]



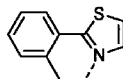
は、互いに同一であっても異なってもよく、下記式(11)～(74)のいずれかで表される基であり、かつ、

前記式(11)～(74)のいずれかで表される基における水素のいずれか1つ以上は、任意に、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12のアルキニル基、炭素数1～12のアルコキシ基、 $-(OCH_2CH_2)_m-OR^{100}$ (R^{100} は、水素原子または炭素数1～12のアルキル基であり、 m は2～1, 000である)、 $-NH_2$ 、 $-N$ (炭素数1～6のアルキル基) $_2$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-C(=O)O-$ (炭素数1～6のアルキル基)、フェニル基、フェノキシ基、ニトリル基、ニトロ基、またはチオール基の置換基 R' で置き換えられていてもよい。

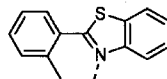
[化58]



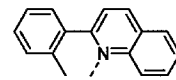
(11)



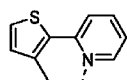
(12)



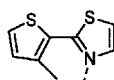
(13)



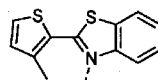
(14)



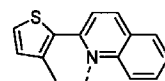
(15)



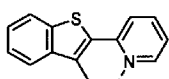
(16)



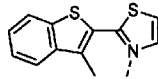
(17)



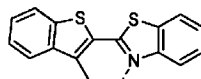
(18)



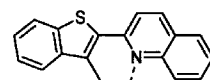
(19)



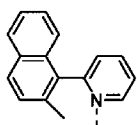
(20)



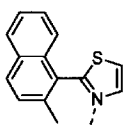
(21)



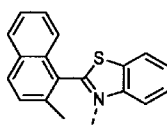
(22)



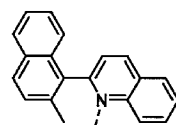
(23)



(24)

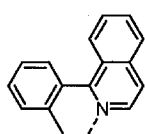


(25)

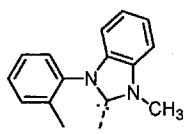


(26)

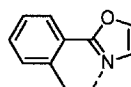
[化59]



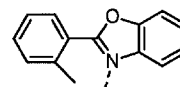
(27)



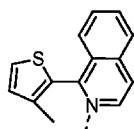
(28)



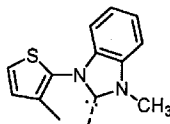
(29)



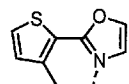
(30)



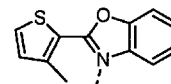
(31)



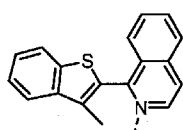
(32)



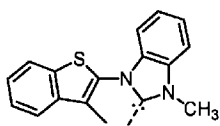
(33)



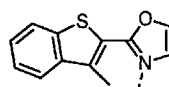
(34)



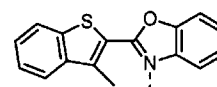
(35)



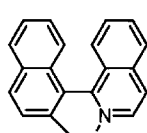
(36)



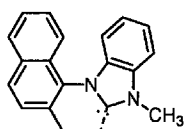
(37)



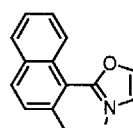
(38)



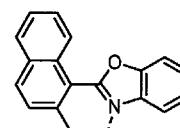
(39)



(40)

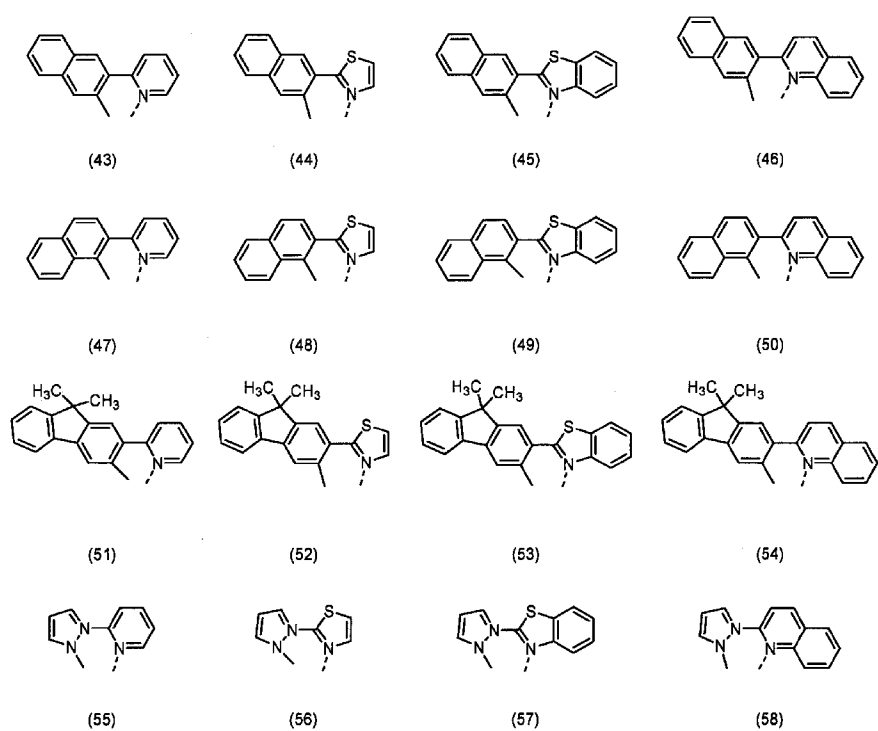


(41)

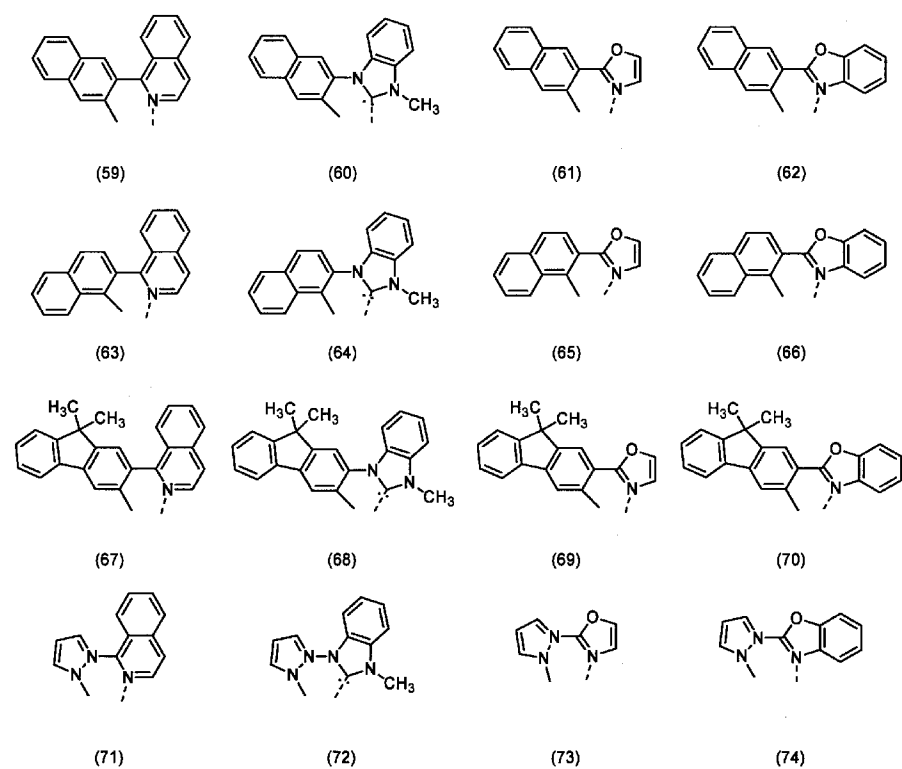


(42)

[化60]



[化61]



[請求項2]

[化62]



は、式（10）で表される基であり、

式（a）における n_1 、 n_2 、 n_3 および n_4 は、それぞれ独立して、1～6であり、 R_1 および R_2 は、水素原子であり、
2つの

[化63]



は、式（11）または（27）で表される基である請求項1に記載のイリジウム錯体。

[請求項3]

請求項1または2に記載のイリジウム錯体と、
超分子ゲル化剤とを含む発光性材料用組成物。

[請求項4]

前記超分子ゲル化剤が、水素結合によりゲル化を生じるゲル化剤である請求項3に記載の発光性材料用組成物。

[請求項5]

前記超分子ゲル化剤が、有機溶媒に溶解性である請求項3または4に記載の発光性材料用組成物。

[請求項6]

請求項3～5のいずれか一項に記載の発光性材料用組成物から得られたゲル状発光性材料。

[請求項7]

超分子ゲルと、前記超分子ゲルに共有結合した請求項1または2に記載のイリジウム錯体とを含む発光性材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F15/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F15/00, C09K11/06, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	X.CAO, et al., Iridium complex triggered white-light-emitting gel and its response to cysteine, Journal of Material Chemistry, Vol.22, No.6, p.2650-2657 (2012).	1-7
A	Z.LI, et al., Novel Phosphorescent Hydrogels Based on an Ir ^{III} Metal Complex, Macromolecular Rapid Communications, Vol.33, No.14, p.1191-1196 (2012).	1-7
A	CN 102336995 A (XI AN JIAOTONG UNIVERSITY), 01 February 2012 (01.02.2012), pages 1 to 2; paragraphs [0010] to [0028] (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 December 2014 (25.12.14)

Date of mailing of the international search report
13 January 2015 (13.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076862

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/078000 A2 (DUBLIN CITY UNIVERSITY), 25 June 2009 (25.06.2009), claims; page 8 & EP 2231198 A2 & US 2011/0033883 A1	1-7
A	CN 101750486 A (SUZHOU NAKAI TECHNOLOGY CO., LTD.), 23 June 2010 (23.06.2010), pages 1 to 2; paragraphs [0030] to [0037] (Family: none)	1-7
P,X	Kyohei OTSUKI et al., "Glutamide Bui o Yusuru Iridium Sakutai no Gel-chu deno Hakko Tokusei", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, 12 March 2014 (12.03.2014), vol.94, no.2, page 461	1-7
P,X	Kyohei OTSUKI et al., "Glutamide Bui o Yusuru Cyclometalated Iridium Sakutai no Gosei to Hakko Tokusei", Japan Society of Coordination Chemistry Toronkai Koen Yoshishu, 15 October 2013 (15.10.2013), vol.63, page 428	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07F15/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07F15/00, C09K11/06, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	X.CAO, et al., Iridium complex triggered white-light-emitting gel and its response to cysteine, Journal of Material Chemistry, Vol. 22, No. 6, p. 2650-2657 (2012).	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小久保 敦規

4 H

4 5 1 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Z. LI, et al., Novel Phosphorescent Hydrogels Based on an Ir ^{III} Metal Complex, Macromolecular Rapid Communications, Vol.33, No.14, p.1191-1196 (2012).	1-7
A	CN 102336995 A (XI AN JIAOTONG UNIVERSITY) 2012.02.01, 第1～2頁, [0010]～[0028] (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2009/078000 A2 (DUBLIN CITY UNIVERSITY) 2009.06.25, Claims, 第8頁 & EP 2231198 A2 & US 2011/0033883 A1	1-7
A	CN 101750486 A (SUZHOU NAKAI TECHNOLOGY CO.LTD.) 2010.06.23, 第1～2頁, [0030]～[0037] (ファミリーなし)	1-7
P, X	大槻恭平ほか, グルタミド部位を有するイリジウム錯体のゲル中での発光特性, 日本化学会講演予稿集, 2014.03.12, Vol.94, No.2, p.461	1-7
P, X	大槻恭平ほか, グルタミド部位を有するシクロメタル化イリジウム錯体の合成と発 光特性, 錯体化学会討論会講演要旨集, 2013.10.15, Vol.63, p.428	1-7