(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 12 月 17 日(17.12.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/190464 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/JP2015/066570

(22) 国際出願日: 2015 年 6 月 9 日(09.06.2015)

(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 2014-121997 2014 年 6 月 13 日(13.06.2014) JP
特願 2015-045467 2015 年 3 月 9 日(09.03.2015) JP

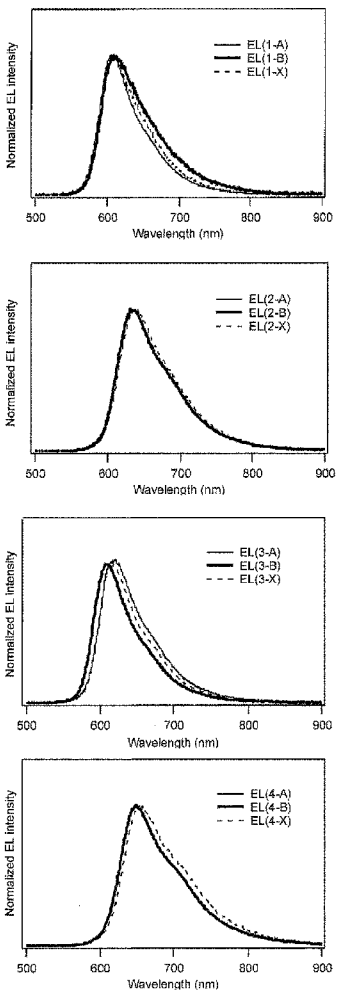
(71) 出願人: 田中貴金属工業株式会社(TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1006422 東京都千代田区丸の内２丁目７番３号 Tokyo (JP). 公立大学法人大阪府立大学(OSAKA PREFECTURE UNIVERSITY PUBLIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5998531 大阪府堺市中区学園町１番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 政広 泰(MASAHIRO, Yasushi); 〒1006422 東京都千代田区丸の内２丁目７番３号 ＴＡＮＡＫＡホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 八木 繁幸(YAGI, Shigeyuki); 〒5998531 大阪府堺市中区学園町１番１号 公立大学法人大阪府立大学内 Osaka (JP). 谷内 淳一(TANIUCHI, Junichi); 〒3004247 茨城県つくば市和台２２番地 田中貴金属工業株式会社 筑波テクニカルセンター内 Ibaraki (JP).

[続葉有]

(54) **Title**: ORGANIC IRIDIUM COMPLEX FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称 : 有機電界発光素子用の有機イリジウム錯体



(57) **Abstract**: Provided is an organic metal complex which enables electroluminescence at high quantum efficiency as a luminescent material for organic electroluminescent (EL) elements and shows high heat resistance. An organic iridium complex for organic EL elements in which a C-N ligand, said C-N ligand carrying a substituent that has a tricyclic structure consisting of a heterocyclic ring and two benzene rings condensed together, and a β-diketone ligand, said β-diketone ligand comprising propane-1,3-dione having two phenyl groups substituted with tert-butyl group, are coordinated to an iridium atom. This complex has high heat resistance and contributes to the elongation of the service life of organic EL elements.

(57) 要約: 本発明は、有機電界発光（ＥＬ）素子用の発光材料として、量子効率の高い電界発光を実現可能としつつ、耐熱性の高い有機金属錯体を提供する。 本発明は、複素環と２つのベンゼン環が縮環した三環系構造の置換基を含むＣ－Ｎ配位子と、ｔｅｒｔ－ブチル置換されたフェニル基を２つ有するプロパン－１，３－ジオンからなるβ-ジケトン配位子とが、イリジウム原子に配位してなる有機ＥＬ素子用の有機イリジウム錯体に関する。本発明の錯体は、耐熱性が高く、有機ＥＬ素子の長寿命化に寄与する。

WO 2015/190464 A1

(74) 代理人: 特許業務法人田中・岡崎アンドアソシエイツ(TANAKA AND OKAZAKI); 〒1130033 東京都文京区本郷３丁目３０番１０号　本郷Ｋ＆Ｋビル Tokyo (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, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 有機電界発光素子用の有機イリジウム錯体

技術分野

[0001] 本発明は、有機電界発光（エレクトロルミネッセンス、ＥＬ）素子用の発光材料として好適な有機イリジウム錯体を提供する技術に関し、特に赤色の発光材料として有用な有機イリジウム錯体に関する。

背景技術

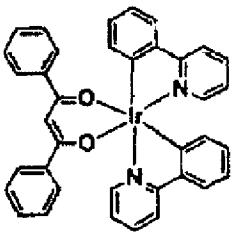
[0002] 有機ＥＬ素子は、次世代ディスプレイや照明としての技術開発が期待されている。特徴として、消費電力が少なく、薄型化が可能であり、応答速度に優れ、暗所・明所のいずれにおいても鮮明に画像表示できる等の利点を有している。

[0003] かかる有機ＥＬ素子の基本構造としては、一層又は多層の有機化合物を一対の電極で挟んだサンドイッチ状の構造が適用されている。具体的には、陰極／電子輸送層／発光層／正孔輸送層／陽極／ガラス基板、といったサンドイッチ構造を主要構成として、さらに特性を向上するために、正孔（電子）注入層、バッファ層、層間絶縁膜等を適宜追加した構造の素子が提案されている。サンドイッチ構造の中心である発光層には、各種の発光材料が用いられており、その特性として、陰極や陽極から輸送された電子や正孔が流れやすいこと、発光効率に優れること、耐久性を有すること等が求められている。

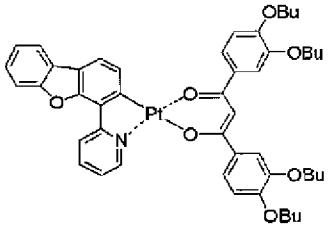
[0004] このような要求特性から、有機ＥＬ素子用の発光材料としては、従前より適用されている蛍光材料に対し、燐光材料の開発が求められている。有機ＥＬ素子では、励起分子の生成確率が、励起一重項と励起三重項とでは１：３であることから、励起一重項から基底状態への遷移により発光する蛍光材料に対し、励起三重項状態から基底状態への遷移により燐光を示す燐光材料が着目されている。かかる燐光材料として、各種の有機金属錯体が開発されており、例えば、下記式に示されるように、複素環を有しＣ－Ｎ構造を備える

配位子（Ｃ－Ｎ配位子）と、β－ジケトン等の配位子とが、白金やイリジウム等の金属原子に配位した有機金属錯体が提案されている。具体的には、特許文献１には、β－ジケトン配位子として２つのベンゼン環を備える配位子（ジベンゾイルメタン）を有する有機イリジウム錯体が開示されている(特許文献１のＳ０２等)。また、特許文献２には、β－ジケトン配位子として、ブトキシ置換されたベンゼン環を２つ有する配位子（テトラ－ブトキシジフェニルジケトン）を備えた有機白金錯体等が開示されている（特許文献２の式[１－１]）。以上の特許文献記載の有機金属錯体では、β－ジケトン配位子としてベンゼン環を有する配位子を適用することにより、発光効率の向上が図られている。

[化1]



特許文献１



特許文献２

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００５－３５９０２号公報

特許文献2：特開２００８－２２２６３５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、有機ＥＬ素子の発光効率の評価基準としては「電流効率（ｃｄ／Ａ）」と「量子効率（％）」が知られている。電流効率は単位電流量に対する輝度（あるいは視感度を考慮した光強度）を示すものであり、一方、量子効率は消費電力（注入されたキャリア数）に対し光エネルギーとして取り

出し可能な光子数の割合である。量子効率では、消費電力のうち光エネルギーとして放出できなかった分（例えば抵抗による損失分）を排除できる。このため、電流効率に比べ量子効率では、有機ＥＬ素子における実際の発光効率に近い評価が可能といえる。このような背景の下、特許文献１、２記載の有機金属錯体についてみると、発光効率として電流効率の高いものについて検討がなされているものの、量子効率については、必ずしも高いものではなかった。また、一般的に、特に赤色を呈する有機金属錯体では、青色や緑色等と比べ、特に量子効率の高いものとなりにくい。これは、エネルギーギャップ則という、分子光学上の本質的な特性による。電子遷移のエネルギーギャップが小さくなると、励起状態から基底状態に戻るときに光を放出しない無放射失活速度が指数関数的に大きくなるためである。また、赤色は、長波長側で発光させるために複雑なＣ－Ｎ配位子（π共役系の芳香族等）を導入するという構造化学的な要因も、量子効率が高くなりにくい理由として挙げられる。

[0007] 更に、従来の有機金属錯体では、有機ＥＬ素子への実装にあたり、長寿命化の要請に応えるべく熱安定性等の耐久性向上が求められている。この点、特許文献１、２は、上記した電流効率や、発光輝度の評価を行っているのみであり、熱安定性に関する具体的な検討はなされていない。

[0008] そこで本発明は、有機ＥＬ素子用の発光材料として、量子効率の高い電界発光を実現する有機金属錯体を提供することを目的とし、特に赤色電界発光について、量子効率の高いものを提供する。また、本発明は、従来の錯体に比べ、耐熱性の高い有機金属錯体を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決すべく本発明者等は、中心原子としてイリジウムを有する有機イリジウム錯体に着目することとした。有機金属錯体としては、特許文献２記載のように白金錯体も開発されているが、白金錯体は平面性が高く、中心元素である白金原子の配位子に空きがあるため、エネルギー損失を生じやすい。具体的には、会合・エキシマー形成等の分子間の相互作用（いわゆ

る自己集積）や、溶媒・マトリックス（母材）等の媒体との相互作用、更には、共存する他の分子との会合等の各種相互作用による影響を受ける。これに対し、有機イリジウム錯体は、３つの配位子が立体的配座をとり、上記白金錯体のような各種相互作用が発生せず、エネルギー損失を生じにくいため、量子効率の高い材料になりやすいと考えた。

[0010] 更に、量子効率に関しては、量子効率を決定する因子の一つである発光材料の「発光（ＰＬ）量子収率」に着目することとした。かかるＰＬ量子収率は、下記式に示されるように、量子効率を「外部量子効率」と「内部量子効率」とに大別した場合における、内部量子効率を決定する因子のうちの１つである。発光材料には、内部量子効率の高さが求められ、内部量子効率の決定因子としては特に、「励起子生成効率」及び「ＰＬ量子収率」による影響が大きい。このうち、「励起子生成効率」は、蛍光材料又はりん光材料の別により決定されることから、ＰＬ量子収率の高さが内部量子効率向上のために重要となるためである。尚、下記式中のキャリアバランスは、材料の組み合わせや膜厚制御等の素子構造により決定される因子である。

［量子効率］

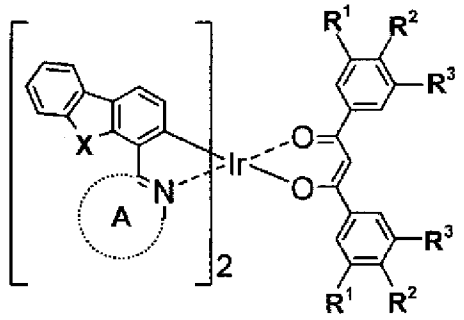
外部量子効率＝（光取出し効率）×内部量子効率

内部量子効率＝（励起子生成効率）×（ＰＬ量子収率）×（キャリアバランス）

[0011] 以上のことから、本発明者等は、ＰＬ量子収率の高い発光性有機イリジウム錯体について鋭意検討した。その結果、β－ジケトン配位子として、ｔｅｒｔ－ブチル置換されたフェニル基を備える有機イリジウム錯体を見出し、以下の本発明に想到した。

[0012] すなわち本発明は、下記式で示される、複素環と２つのベンゼン環が縮環した三環系構造の置換基を含むＣ－Ｎ配位子と、ｔｅｒｔ－ブチル置換されたフェニル基を２つ有するプロパン－１，３－ジオンからなるβ－ジケトン配位子とが、イリジウム原子に配位してなる有機電界発光（ＥＬ）素子用の有機イリジウム錯体に関する。

[化2]



（上記式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]は、ｔｅｒｔ－ブチル基又は水素原子であり、少なくとも１以上のｔｅｒｔ－ブチル基を有する。２つのｔｅｒｔ－ブチル基を有する場合、互いに結合し、飽和炭化水素環を形成してもよい。Ａは、窒素を含む複素環を有する置換基である。Ｘは、ヘテロ原子である。）

[0013] かかる本発明は、β－ジケトンとして、ｔｅｒｔ－ブチル置換されたフェニル基という、かさ高い置換基を採用する点に第一の特徴を有するものであるが、かかるβ－ジケトンを採用しつつ、Ｃ－Ｎ配位子についても特定構造を採用したものである。具体的には、Ｃ－Ｎ配位子として、複素環と２つのベンゼン環が縮環した三環系構造と、窒素を含む複素環と、を含む配位子を採用している。この点、従来技術においては、有機金属錯体の構造を設計するにあたり、Ｃ－Ｎ配位子については、主に波長シフトの面を考慮し、目的とする発光色（赤、青、緑、等）を発現可能な構造であれば、多数列挙された構造より任意に選択可能とされている。すなわち、従来は、β－ジケトンの構造を変化させることにより、発光効率の向上が図られていた。

[0014] これに対し本発明等者は、安定して量子効率の高い有機イリジウム錯体を得るには、βージケトン配位子を特定構造とするのみならず、β－ジケトン配位子との相性を考慮したＣ－Ｎ配位子の構造設計を要すると考えた。しかしながら、有機イリジウム錯体の分子設計にあたっては、Ｉｒに由来する複雑なスピンと軌道の相互作用により、機械計算等からＰＬ量子収率を数値として算出することは困難となっている。このため、具体的な分子構造を検討するにあたり、エネルギー準位を考慮して、各配位子の候補を検討できるも

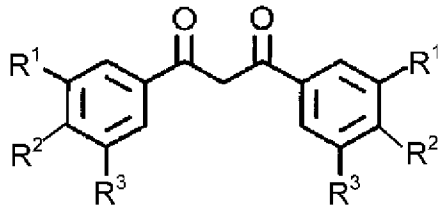
のの、実際にＰＬ量子収率の高い錯体となるか否かについては、錯体としての合成可能性を考慮して、実際に合成できた錯体による実験結果を確認する必要があった。そして、以上の結果、ｔｅｒｔ－ブチル置換されたフェニル基を２つ有するプロパン－１，３－ジオンをβ－ジケトン配位子とし、複素環と２つのベンゼン環が縮環した三環系構造と、窒素を含む複素環とを含む骨格をＣ－Ｎ配位子とした有機イリジウム錯体であれば、高い量子効率が実現可能になることを見出し、上記本発明に想到したものである。また、上記有機イリジウム錯体では、耐熱性も従来の錯体より高いものであった。

[0015] 以下、本発明の有機イリジウム錯体について、詳細に説明する。

[0016] 本発明の有機イリジウム錯体は、３価のイリジウム原子に、２つのＣ－Ｎ配位子と、β－ジケトンとが配位してなる。２つのＣ－Ｎ配位子は互いに同一の構造であり、β－ジケトン配位子は線対称の構造を有する。Ｃ－Ｎ配位子と、β－ジケトン配位子の具体的な構造につき、以下に説明する。

[0017] 本発明において適用するβ－ジケトン配位子は、下記式に示される、ｔｅｒｔ－ブチル置換されたフェニル基を２つ有するプロパン－１，３－ジオンからなるものである。

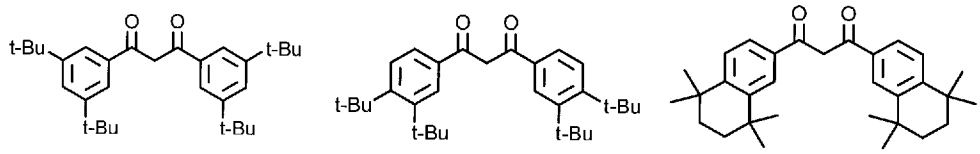
[化3]



上記式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]は、ｔｅｒｔ－ブチル基又は水素原子である。１つのフェニル基に対し、少なくとも１以上のｔｅｒｔ－ブチル基を有し、２以上のｔｅｒｔ－ブチル基を有することが好ましい。２つのｔｅｒｔ－ブチル基は、互いに結合し、飽和炭化水素環を形成してもよい。

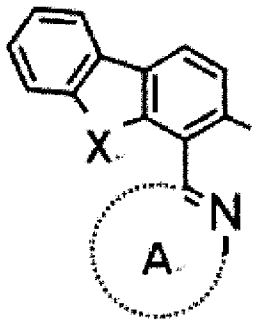
[0018] 特に好ましいβ－ジケトン配位子の構造を、以下に示す。下記式中、ｔ－Ｂｕは、ｔｅｒｔ－ブチル基を示す。

[化4]



[0019] 次に、Ｃ－Ｎ配位子について説明する。本発明に適用するＣ－Ｎ配位子の一般式は、下記式で示される。

[化5]



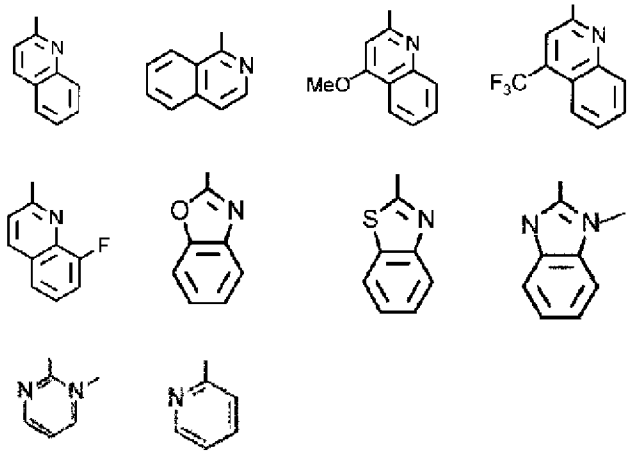
[0020] 上記Ｃ－Ｎ配位子において、上側の置換基は、複素環と２つのベンゼン環が縮環した三環系構造である。この三環系構造中のＸはヘテロ原子である。Ｘは、酸素原子（Ｏ）又は硫黄原子（Ｓ）が好ましい。この場合、三環系構造は、ジベンゾフラン（ジフェニレンオキシド）又はジベンゾチオフェン（ジフェニレンスルフィド）となる。

[0021] Ｃ－Ｎ配位子の下側に配置するＡは、窒素を含む複素環を有する置換基である。この複素環は、５員環又は６員環が好ましい。また、Ａは窒素を含む複素環とベンゼン環とが縮環した構造が好ましい。Ａの複素環又はベンゼン環は、側鎖に任意の置換基を有していても良く、その置換基は、電子供与基又は電子吸引基のいずれであっても良い。置換基の例としては、アルキル基（－Ｒ、炭素数１～５）、アルコキシ基（－ＯＲ、炭素数１～３）、ハロゲン原子（特にフッ素原子）、ハロゲン化アルキル基（炭素数１～５）等が挙げられる。Ａの複素環は、窒素（Ｎ）以外のヘテロ原子を更に有していても

良く、窒素以外の好ましいヘテロ原子は、硫黄原子（Ｓ）又は酸素原子（Ｏ）である。

[0022] 置換基Ａは、下記式に示す置換基のいずれかであることが、特に好ましい。

[化6]



[0023] 以上説明した本発明の有機イリジウム錯体は、発光効率の高いものとなり、高分子薄膜中に４ｗｔ％ドープしたときの、ＰＬ量子収率Φ_{PL}が高く（例えば、０．４以上に）なりやすい。また、本発明の有機イリジウム錯体は、分解温度も高く、熱安定性の良好なものである。以上より本発明の有機イリジウム錯体は、発光層として有機ＥＬ素子の実装に好適なものとなる。

[0024] 本発明の有機イリジウム錯体は、イリジウム塩とＣ－Ｎ配位子を構成する含窒素化合物とを加熱反応させて前駆体を得た後、この前駆体とβ－ジケトン化合物とを加熱反応させることで合成できる。この他、本発明の有機イリジウム錯体は、金属塩をβ－ジケトン化合物と反応させた後に、含窒素化合物を反応させることでも合成できる。前駆体を得るための加熱反応は、８０℃～１３０℃、１２～２４時間で行うことが好ましく、β－ジケトンとの加熱反応は、６０℃～１３０℃、０．５～１２時間で行うことが好ましい。反応は、溶媒存在下で行うことが好ましい。上記合成反応に用いるイリジウム塩は、塩化物（$IrCl_3$）が好ましい。また、使用の形態としては、塩化物の水和物を用いることができる。

[0025] 以上説明した有機イリジウム錯体は、有機ＥＬ素子に適用する場合、スピンコート法、真空蒸着法等の方法により発光層を形成することができる。スピンコート法では、簡便かつ安価な素子形成が可能となる。

発明の効果

[0026] 本発明の有機イリジウム錯体は、従来の錯体よりもＰＬ量子収率及び耐熱性が高く、有機ＥＬ素子の発光材料として好適である。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]実施形態における有機イリジウム錯体の熱分解特性結果。

[図2]実施形態において作製した有機ＥＬ素子の断面模式図。

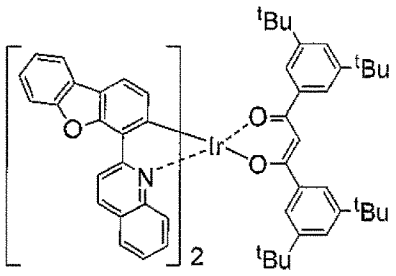
[図3]実施形態における有機イリジウム錯体を発光材料に用いた有機ＥＬ素子の電界発光特性評価結果。

発明を実施するための形態

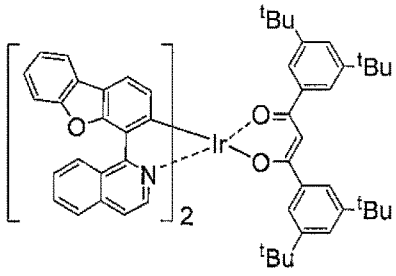
[0028] 以下、本発明における最良の実施形態について説明する。

[0029] 以下に示す有機イリジウム錯体を合成し、得られた錯体について量子効率及び熱分解特性の評価を行った。

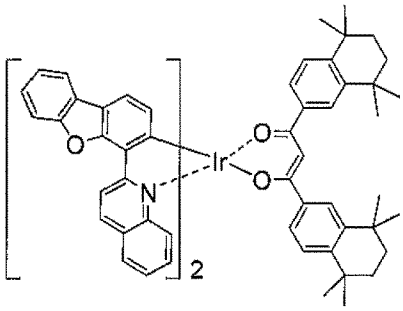
[化7]



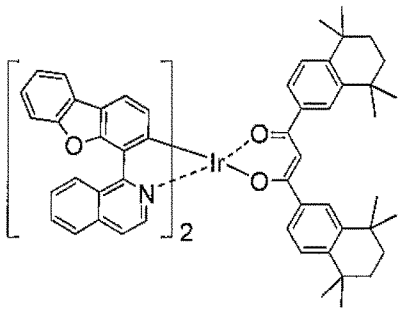
1-A



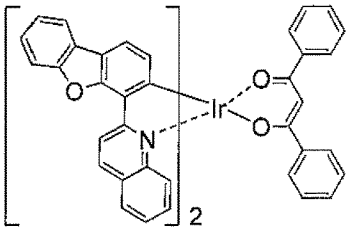
2-A



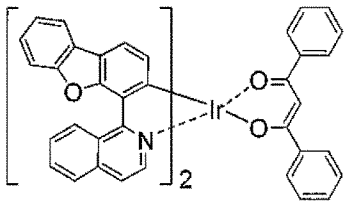
1-B



2-B

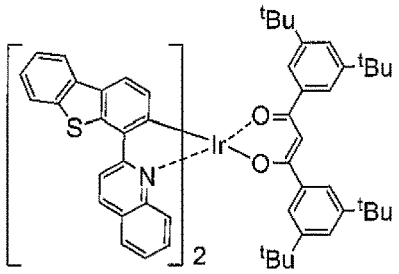


1-X

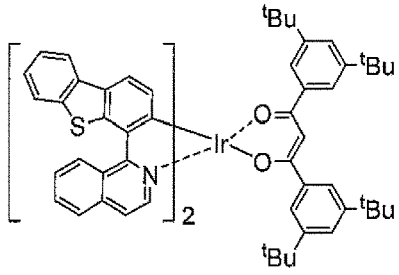


2-X

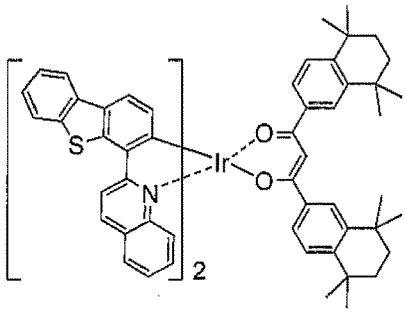
[化8]



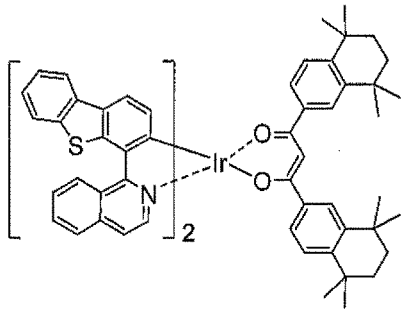
3-A



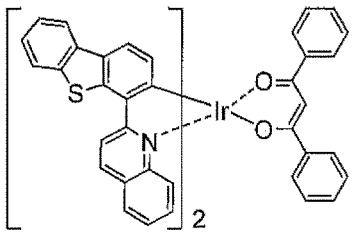
4-A



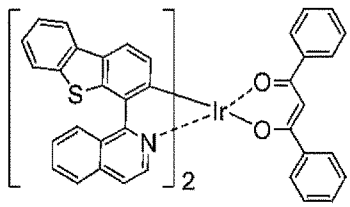
3-B



4-B



3-X



4-X

[0030] 各イリジウム錯体の合成手法について、錯体１－Ａの合成方法を例に、概略説明する。β－ジケトン化合物（Ａ）及びＣ－Ｎ配位子(１：２－（ジベンゾ［ｂ，ｄ］フラン－４－イル）キノリン)を合成し、配位子(１)を塩化イリジウムと反応させて前駆体(１)を合成した。そして、前駆体(１)とβ－ジケトン化合物とを反応させることにより、イリジウム錯体１－Ａを得た。その他の錯体については、同様に、β－ジケトン化合物（Ｂ）、配位子(２)～（４）、及び、前駆体(２)～（４）を合成し、各前駆体と各β－ジケトン化合物とを反応させることにより得た。

[0031] 出発原料及び合成に使用した試薬及び溶媒は、すべて市販の試薬グレードのものを精製することなく用いた。乾燥ＴＨＦは、市販の脱水ＴＨＦを購入し、そのまま用いた。また、カラムクロマトグラフィーに用いる充填剤として、関東化学社製球状シリカゲル（中性）を用いた。

[0032] 合成した化合物の同定には、プロトン核磁気共鳴（^{1}Ｈ　ＮＭＲ）スペクトル及び質量分析（マス（ＭＳ）スペクトル）を用いた。^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルの測定には、Ｊｅｏｌ　ＪＮＭ－ＥＣＸ４００分光光度計（４００ＭＨｚ）又はＪｅｏｌ　ＪＮＭ－ＥＣＳ４００分光光度計（４００ＭＨｚ）を用いた。ＭＳスペクトルは、α－シアノ－４－ヒドロキシけい皮酸（ＣＨＣＡ）をマトリックスとして、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法（ＭＡＬＤＩ法）によってイオン化した試料を飛行時間（ＴＯＦ）型質量分析によって測定した（ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ－ＭＳスペクトル）。測定にはＳｈｉｍａｄｚｕ－Ｋｒａｔｏｓ　ＡＸＩＭＡ－ＣＦＲ　ＰＬＵＳ　ＴＯＦ　Ｍａｓｓ質量分析装置を用いた。元素分析は、アセトアニリドを標準物質として、ジェイ・サイエンスラボ製ＪＭ－１０元素分析装置により測定した。

[0033] まず、β－ジケトン化合物（Ａ）及び（Ｂ）の合成方法について説明する。

[0034] <u>β－ジケトン化合物（Ａ）の合成</u>

ジブチル安息香酸メチルと、（ジブチル安息香酸メチル）エタン－１－オンとを合成した後、これら２つの化合物を用いた合成反応により、β－ジケトン化合物（Ａ）を得た。

[0035] ＜３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル安息香酸メチルの合成＞

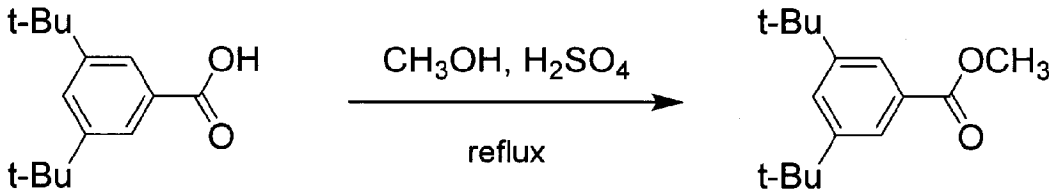
３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル安息香酸（３．００ｇ，１２．８ｍｍｏｌ）とメタノール（９ｍＬ）の混合物に濃硫酸（０．９ｍＬ）を窒素雰囲気下、０℃にて滴下し、その後、撹拌しながら１時間加熱還流させた。放冷後、クロロホルム（１００ｍＬ）を加え、さらに水（１００ｍＬ）を加えて分液漏斗内で振とうし、有機層を分離した。この操作をもう一度繰り返した後、分離した有機層を一つに合わせた。この有機層をさらに、飽和炭酸水素ナト

リウム水溶液（５０ｍＬ）及び飽和食塩水（５０ｍＬ）で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸マグネシウムを除去した後、エバポレーターにて溶媒を留去し、残渣をデシケーター内で減圧下乾燥させることで３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル安息香酸メチルを得た。得られた化合物は白色固体であり、収率は９２％であった（２．９２ｇ，１１．８ｍｍｏｌ）。以上により合成した化合物の特性（^{1}Ｈ　ＮＭＲ、ＴＯＦ　ＭＳ）は、以下の通りであった。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：d1．３５（ｓ，１８Ｈ），３．９１（ｓ，３Ｈ），７．６２（ｔ，Ｊ＝２．０Ｈｚ，１Ｈ），７．８９（ｄ，Ｊ＝２．０Ｈｚ，２Ｈ）．

ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ　ＭＳ：ｍ／ｚ　２４９（［Ｍ＋Ｈ］$^+$）．

[化9]



[0036] ＜１－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル安息香酸メチル)エタン－１－オンの合成＞

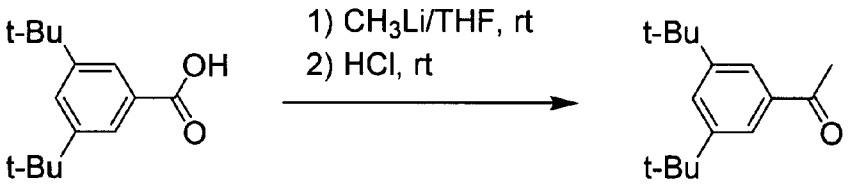
３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル安息香酸（３．００ｇ，１２．８ｍｍｏｌ）を乾燥テトラヒドロフラン（１２０ｍＬ）に加え、窒素雰囲気下、０℃以下になるまで撹拌しながら冷却した。この混合物にメチルリチウムの３．０Ｍジエトキシメタン溶液（１５ｍＬ）を滴下し、その後室温まで昇温して２時間撹拌した。この反応混合物に６Ｍ塩酸を加えて酸性にした後、クロロホルム（１００ｍＬ×２）で抽出した。得られた有機層を一つに合わせ、水（５０ｍＬ×２）、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液（５０ｍＬ）及び飽和食塩水（５０ｍＬ）で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸マグネシウムを除去した後、エバポレーターにて溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホ

ルム）で精製することで１－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）エタン－１－オンを得た。得られた化合物は、無色の液体であり、収率７５％であった（２．２３ｇ，９．６０ｍｍｏｌ）。以上により合成した化合物の特性は、以下の通りであった。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）ｄ１．３７（ｓ，１８Ｈ），２．６０（ｓ，３Ｈ），７．６４（ｔ，Ｊ＝１．６Ｈｚ，１Ｈ），７．８０（ｄ，Ｊ＝１．６Ｈｚ，２Ｈ）．

ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ　ＭＳ：ｍ／ｚ　２３２（M^+）．

[化10]



[0037] ＜β－ジケトン化合物（Ａ）の合成＞

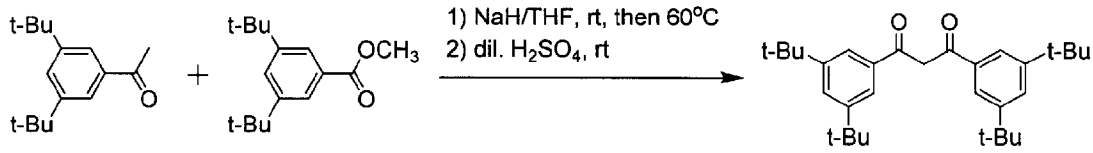
３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル安息香酸メチル（２．９２ｇ，１１．８ｍｍｏｌ）と水素化ナトリウム（６０％油分散；１．２７ｇ，３１．８ｍｍｏｌ）を乾燥ＴＨＦ（２３ｍＬ）に入れ、窒素雰囲気下、室温にて撹拌した。そこへ１－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）エタン－１－オン（２．２３ｇ，９．６０ｍｍｏｌ）を乾燥ＴＨＦ（２３ｍＬ）に溶かした溶液を３０分かけて滴下した。その後、得られた反応混合物を６０℃下、２４時間撹拌した。放冷後、１Ｍ塩酸を加えて酸性にした後、クロロホルム（１００ｍＬ×２）で抽出した。得られた有機層を一つに合わせ、水（５０ｍＬ×２）、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液（５０ｍＬ）及び飽和食塩水（５０ｍＬ）で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸マグネシウムを除去した後、エバポレーターにて溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム）で精製することで１，３－ビス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）プロ

パン－１，３－ジオン（β－ジケトンＡ）を得た。得られた化合物は、こはく色のシロップ状物質であり、収率４９％であった（２．１２ｇ，４．７３ｍｍｏｌ）。以上により合成した化合物の特性は、以下の通りであった。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）ｄ１．３８（ｓ，３６Ｈ），６．７８（ｓ，１Ｈ），７．６３（ｔ，Ｊ＝２．０Ｈｚ，２Ｈ），７．７８（ｄ，Ｊ＝２．０Ｈｚ，４Ｈ），１６．９（ｂｒｓ，１Ｈ）．

ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ　ＭＳ：ｍ／ｚ　４４９（［Ｍ＋Ｈ］$^+$）．

[化11]



[0038] β－ジケトン化合物（Ｂ）の合成

１，２，３，４－テトラヒドロ－１，１，４，４－テトラメチルナフタレンとマロニルクロリドを用いた合成反応により、β－ジケトン化合物（Ｂ）を得た。

[0039] ＜β－ジケトン化合物（Ｂ）の合成＞

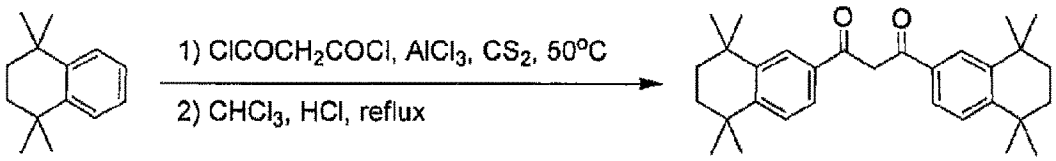
１，２，３，４－テトラヒドロ－１，１，４，４－テトラメチルナフタレン（５．００ｇ，２６．６ｍｍｏｌ）、マロニルクロリド（１．３５ｇ、９．５８ｍｍｏｌ）及び塩化アルミニウム（５．５１ｇ、４１．３ｍｍｏｌ）を二硫化炭素（２７ｍＬ）に入れ、５０℃にて３時間加熱撹拌した。次に、放冷後、冷やした２ｍｏｌ／Ｌの塩酸（２７ｍＬ）を加えて分液ロートに移し、クロロホルムで抽出した。有機層を更に水で洗浄し、エバポレーターで溶媒を留去した後、残渣に濃塩酸（３．５ｍＬ）とクロロホルム（３５ｍＬ）を加え、９時間加熱還流させた。放冷後、混合物を分液ロートに移し、水及び飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；酢酸エチル：ヘキサン＝１：２（ｖ／ｖ））

で精製することにより、β－ジケトン（Ｂ）を収率３９％で得た（１．６６ｇ，３．７４ｍｍｏｌ）。以上により合成した化合物の特性は、以下の通りであった。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ１．３０（ｓ，１２Ｈ），１．３４（ｓ，１２Ｈ），１．７１（ｍ，８Ｈ），６．７６（ｓ，１Ｈ），７．４０（ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ，２Ｈ），７．６８（ｄｄ，Ｊ＝８．０ ａｎｄ ２．０Ｈｚ，２Ｈ），７．９４（ｄ，Ｊ＝２．０Ｈｚ，２Ｈ），１６．９６（ｂｒｓ，１Ｈ）

ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ　ＭＳ：ｍ／ｚ　４４５（［Ｍ＋Ｈ］$^+$）．

[化12]



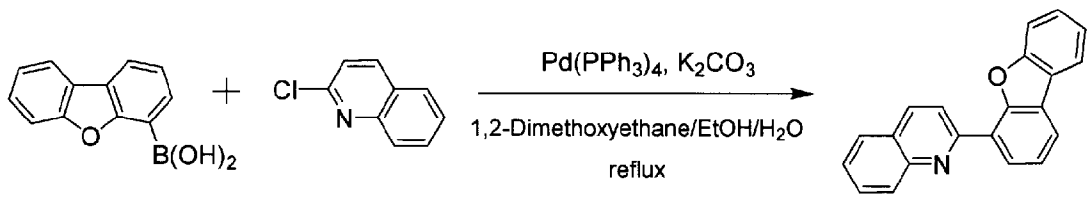
β－ジケトン（Ｂ）

[0040] 次に、Ｃ－Ｎ配位子(１)～(４)、及び、前駆体（１）～（４）の合成方法について説明する。

[0041] Ｃ－Ｎ配位子（１）の合成

下記式に従い、Ｃ－Ｎ配位子（１）として２－（ジベンゾ［ｂ，ｄ］フラン－４－イル）キノリンを合成した。

[化13]



[0042] ジベンゾ［ｂ，ｄ］フラン－４－イルほう酸（１．４４ｇ，６．７９ｍｍｏｌ）、２－クロロキノリン（１．２４ｇ，７．５８ｍｍｏｌ）、テトラキ

ス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０．６５８ｇ，０．５６９ｍｍｏｌ）、及び炭酸カリウム（１４．４ｇ，１０４ｍｍｏｌ）の混合物を、１，２－ジメトキシエタン（７５ｍＬ）、エタノール（７５ｍＬ）及び水（７５ｍＬ）の混合溶媒中に入れ、窒素雰囲気下、１００℃に設定した湯浴上で、１８時間加熱還流させた。これを放冷した後、有機溶媒をエバポレーターで留去し、クロロホルムを１００ｍＬ加えた。この混合物を、水（２×１００ｍＬ）及び飽和食塩水（１００ｍＬ）で洗浄し、硫酸マグネシウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸マグネシウムを除去した後、ろ液の溶媒をエバポレーターで留去した。得られた残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム）で精製し、２－（ジベンゾ［ｂ，ｄ］フラン－４－イル）キノリンを７９％の収率で得た（１．５９ｇ，５．３８ｍｍｏｌ）。以上により合成した化合物の特性は、以下の通りであった。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ７．３９（ｔ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，１Ｈ），７．４８－７．５３（ｍ，１Ｈ），７．５５－７．５９（ｍ，２Ｈ），７．６６（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，１Ｈ），７．７６（ｄｔ，Ｊ＝１．４ａｎｄ７．６Ｈｚ，１Ｈ），７．８９（ｄ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，１Ｈ），８．０２（ｄ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，１Ｈ），８．０６（ｄｄ，Ｊ＝１．４ａｎｄ７．６Ｈｚ，１Ｈ），８，２３（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，１Ｈ），８．３４（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，１Ｈ），８．４３（ｄｄ，Ｊ＝１．４ａｎｄ７．６Ｈｚ，１Ｈ），８．５２（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，１Ｈ）．

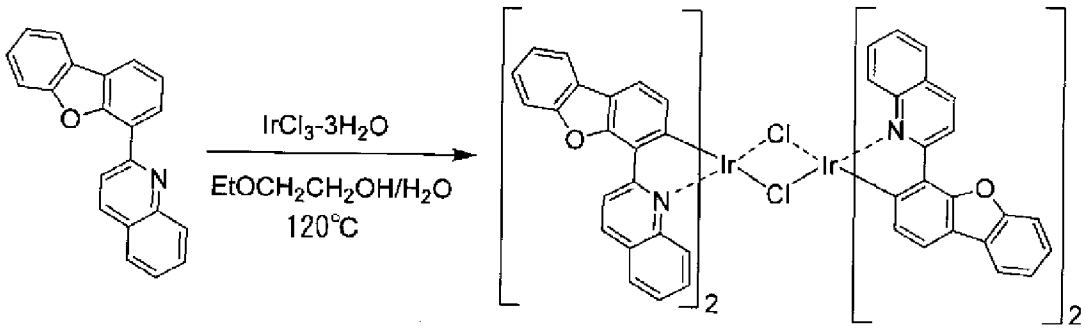
ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ　ＭＳ：ｍ／ｚ　２９６（［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$）．

[0043] 前駆体（１）の合成

下記式に従い、Ｃ－Ｎ配位子（１）と塩化イリジウムとを反応させて前駆体（１）を得た。２－（ジベンゾ［ｂ，ｄ］フラン－４－イル）キノリン（３．５０ｇ，１１．９ｍｍｏｌ）と２－エトキシエタノール（２１０ｍＬ）の混合物を窒素雰囲気下、油浴上で加熱した。溶液の温度が１００℃に達したら、塩化イリジウム・三水和物（１．６０ｇ，４．５４ｍｍｏｌ）と水（７０ｍＬ）の混合物を加え、得られた反応混合物を１２０℃で１０時間撹拌

した。放冷後、水（１７５ｍＬ）を反応混合物に加え、ろ過して沈殿を回収し、適量のメタノールで洗浄することによって、前駆体（１）を８３％の収率で得た（３．０８ｇ，１．８９ｍｍｏｌ）。得られた化合物は難溶性の固体であった。さらなる精製は行わずに、下記イリジウム錯体の合成に用いた。

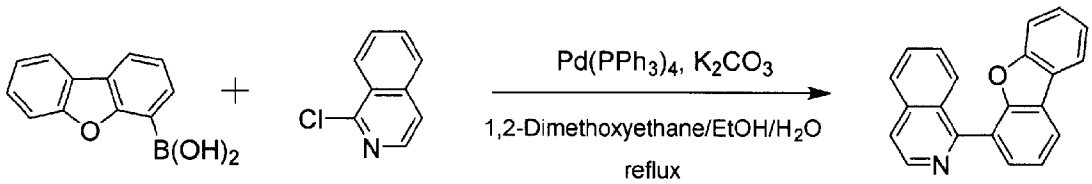
[化14]



[0044] Ｃ－Ｎ配位子（２）の合成

下記式に従い、Ｃ－Ｎ配位子（２）として１－（ジベンゾ［ｂ，ｄ］フラン－４－イル）イソキノリンを合成した。

[化15]



[0045] ジベンゾ［ｂ，ｄ］フラン－４－イルボロン酸（５．００ｇ，２３．６ｍｍｏｌ）、１－クロロイソキノリン（４．１９ｇ，２５．６ｍｍｏｌ）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）（２．２７ｇ，１．９６ｍｍｏｌ）、及び炭酸カリウム（４９．２ｇ，３５６ｍｍｏｌ）の混合物を１，２－ジメトキシエタン（１５０ｍｌ）、エタノール（１５０ｍｌ）、及び水（１５０ｍｌ）の混合溶媒中に入れ、窒素雰囲気下、１２時間加熱還流させた。放冷後、反応混合物に水と酢酸エチルを加えて分液漏斗内で振

とうし、有機層を分離した後、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸マグネシウムを除去した後、ろ液の溶媒をエバポレーターで留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム：ヘキサン＝１：３（ｖ／ｖ））で精製することによって１－（ジベンゾ［ｂ，ｄ］フラン－４－イル）イソキノリンを７４％の収率で得た（５．１８ｇ，１７．５ｍｍｏｌ）。以上により合成した化合物の特性は、以下の通りであった。

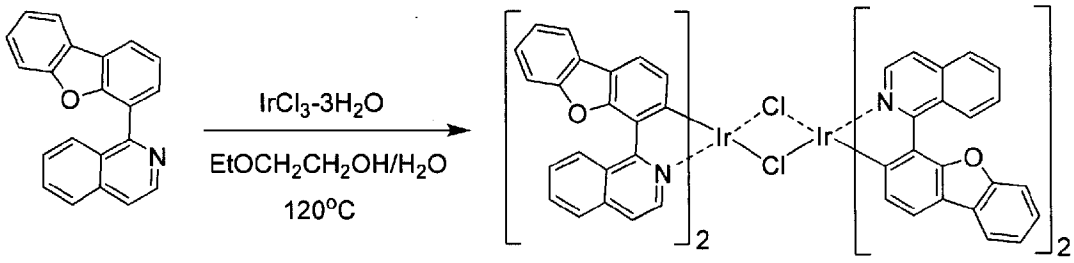
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：d7．３６－７．４０（ｍ，１Ｈ），７．４１－７．４２（ｍ，２Ｈ），７．４６－７．５５（ｍ，２Ｈ），７．６７－７．７４（ｍ，２Ｈ），７．７７（ｄ，Ｊ＝６．０Ｈｚ，１Ｈ），７．８３（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，１Ｈ），７．９４（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，１Ｈ），８．００－８．０４（ｍ，１Ｈ），８．１１（ｄｄ，Ｊ＝１．４Ｈｚ　ａｎｄ　５．６Ｈｚ，１Ｈ）８．７２（ｄ，Ｊ＝５．６Ｈｚ，１Ｈ）

ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ　ＭＳ：ｍ／ｚ　２９６（［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$）．

[0046] 前駆体（２）の合成

下記式に従い、Ｃ－Ｎ配位子（２）と塩化イリジウムとを反応させて前駆体（２）を得た。１－（ジベンゾ［ｂ，ｄ］フラン－４－イル）イソキノリン（３．０７ｇ，１０．４ｍｍｏｌ）と２－エトキシエタノール（１８０ｍＬ）の混合物を窒素雰囲気下、油浴上で加熱した。溶液の温度が１００℃に達したら、塩化イリジウム・三水和物（１．２１ｇ，４．０４ｍｍｏｌ）と水（６０ｍＬ）の混合物を加え、得られた反応混合物を１２０℃で１０時間撹拌した。放冷後、水（１５０ｍＬ）を反応混合物に加え、ろ過して沈殿を回収し、適量のメタノールで洗浄することによって、前駆体（２）を６９％の収率で得た（２．２８ｇ，１．４０ｍｍｏｌ）。前駆体（２）は難溶性の固体のため、さらなる精製は行わずに、下記イリジウム錯体の合成に用いた。

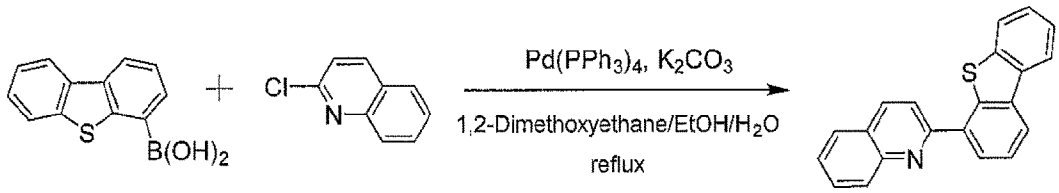
[化16]



[0047] C－N配位子（3）の合成

下記式に従い、C－N配位子（3）として2－（ジベンゾ［b，d］チオフェン－4－イル）キノリンを合成した。

[化17]



[0048] ジベンゾ［b，d］チオフェン－4－イルほう酸（1．60g，7．01mmol）、2－クロロキノリン（1．27g，7．76mmol）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0．665g，0．575mmol）、および炭酸カリウム（14．8g，107mmol）の混合物を1，2－ジメトキシエタン（75mL）、エタノール（75mL）、および水（75mL）の混合溶媒中に入れ、窒素雰囲気下、100℃に設定した油浴上で、18時間加熱還流させた。放冷後、有機溶媒をエバポレーターで留去し、クロロホルムを100mL加えた。この混合物を水及び飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸マグネシウムを除去した後、ろ液の溶媒をエバポレーターで留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム：ヘキサン＝2．5：1（v／v））で精製し、2－（ジベンゾ［b，d］チオフェン－4－イル）キノリンを89％の収率で得た（1．94g，6．23

ｍｍｏｌ）。以上により合成した化合物の特性は、以下の通りであった。

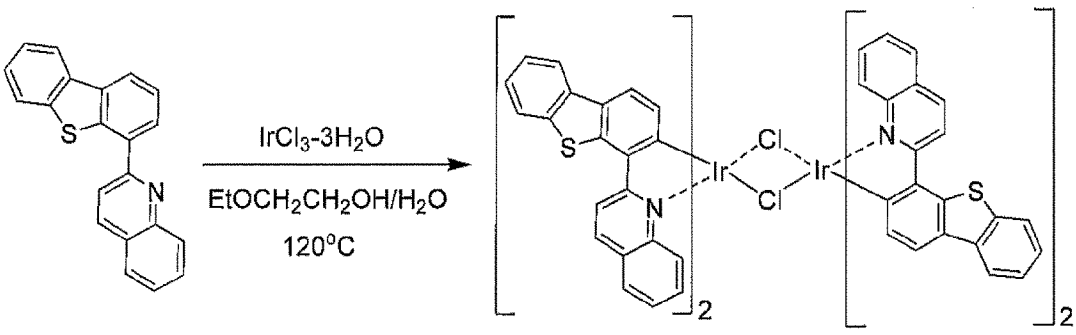
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ７．４６－７．５３（ｍ，２Ｈ），７．５８（ｄｔ，Ｊ＝１．４　ａｎｄ　７．６Ｈｚ，１Ｈ），７．６３（ｔ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，１Ｈ），７．８０（ｄｔ，Ｊ＝１．４　ａｎｄ　７．６Ｈｚ，１Ｈ），７．８６（ｄ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，１Ｈ），７．９９（ｍ，１Ｈ），８．１０（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，１Ｈ），８．１７（ｄｄ，Ｊ＝１．４　ａｎｄ　７．６Ｈｚ，１Ｈ），８．２１－８．２４（ｍ，１Ｈ），８．２６（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，１Ｈ），８．３０（ｄｄ，Ｊ＝０．９　ａｎｄ　７．８Ｈｚ，１Ｈ），８．４２（ｄ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，１Ｈ）．

ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ　ＭＳ：ｍ／ｚ　３１１（M^+）．

[0049] 前駆体（３）の合成

下記式に従い、Ｃ－Ｎ配位子（３）と塩化イリジウムとを反応させて前駆体（３）を合成した。

[化18]



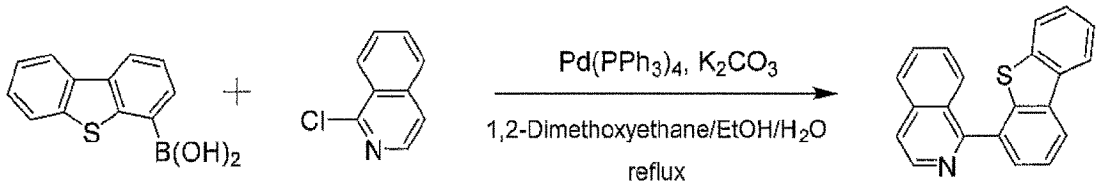
[0050] ２－（ジベンゾ［ｂ，ｄ］チオフェン－４－イル）キノリン（１．７４ｇ，５．５８ｍｍｏｌ）と２－エトキシエタノール（１００ｍＬ）の混合物を窒素雰囲気下、油浴上で加熱した。溶液の温度が１００℃に達したら、塩化イリジウム・三水和物（１．２４ｇ，３．５２ｍｍｏｌ）と水（３５ｍＬ）の混合物を加え、得られた反応混合物を１２０℃で１０時間撹拌した。放冷後、水（９０ｍＬ）を反応混合物に加え、ろ過して沈殿を回収し、適量のメタノール で洗浄することによって前駆体（３）を８９％の収率で得た（２．

１１ｇ，１．２４ｍｍｏｌ）。当該化合物は難溶性の固体であった。さらなる精製は行わずに、下記イリジウム錯体の合成に用いた。

[0051] Ｃ－Ｎ配位子（４）の合成

下記式に従い、Ｃ－Ｎ配位子（４）として１－（ジベンゾ［ｂ，ｄ］チオフェン－４－イル）イソキノリンを合成した。

[化19]



[0052] ジベンゾ［ｂ，ｄ］チオフェン－４－イルほう酸（１．５７ｇ，６．８８ｍｍｏｌ）、１－クロロイソキノリン（１．２４ｇ，７．５８ｍｍｏｌ）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０．６８８ｇ，０．５９５ｍｍｏｌ）、および炭酸カリウム（１４．７ｇ，１０６ｍｍｏｌ）の混合物を１，２－ジメトキシエタン（７５ｍＬ）、エタノール（７５ｍＬ）、および水（７５ｍＬ）の混合溶媒中に入れ、窒素雰囲気下、１００℃に設定した油浴上で、１８時間加熱還流させた。放冷後、有機溶媒をエバポレーターで留去し、クロロホルムを１００ｍＬ加えた。この混合物を水及び飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸マグネシウムを除去した後、ろ液の溶媒をエバポレーターで留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム：ヘキサン＝２：１（ｖ／ｖ））で精製し、１－（ジベンゾ［ｂ，ｄ］チオフェン－４－イル）イソキノリンを７７％の収率で得た（１．６５ｇ，５．３０ｍｍｏｌ）。以上により合成した化合物の特性は、以下の通りであった。

^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ７．４４－７．５３（ｍ，３Ｈ），７．６４（ｔ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，１Ｈ），７．６９－７．７２（ｍ，２Ｈ），７．７４－７．７９（ｍ，２Ｈ），７．９４（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，１Ｈ），７

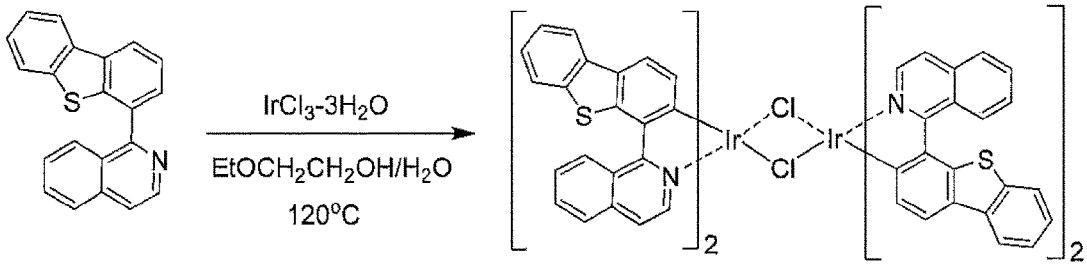
．９８（ｄ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，１Ｈ），８．２１－８．２４（ｍ，１Ｈ），８．２９（ｄｄ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，１Ｈ），８．７１（ｄ，Ｊ＝６．０Ｈｚ，１Ｈ）．

ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ　ＭＳ：ｍ／ｚ　３１１（M^+）．

[0053] 前駆体（４）の合成

下記式に従い、Ｃ－Ｎ配位子（４）と塩化イリジウムとを反応させて前駆体（４）を合成した。

[化20]



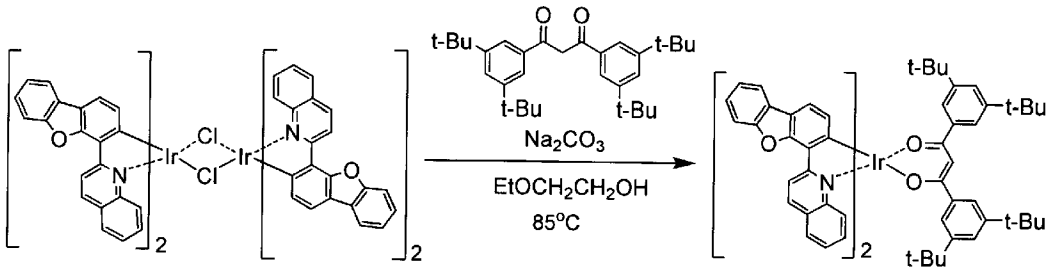
[0054] １－（ジベンゾ［ｂ，ｄ］チオフェン-4-イル）イソキノリン（１．６５ｇ，５．３０ｍｍｏｌ）と２－エトキシエタノール（１００ｍＬ）の混合物を窒素雰囲気下、油浴上で加熱した。溶液の温度が１００℃に達したら、塩化イリジウム・三水和物（１．０６ｇ，３．０１ｍｍｏｌ）と水（３５ｍＬ）の混合物を加え、得られた反応混合物を１２０℃で１０時間撹拌した。放冷後、水（９０ｍＬ）を反応混合物に加え、ろ過して沈殿を回収し、適量のメタノール で洗浄することによって前駆体（４）を７１％の収率で得た（１．６０ｇ，０．９４３ｍｍｏｌ）。当該化合物は難溶性の固体であった。さらなる精製は行わずに、下記イリジウム錯体の合成に用いた。

[0055] 以上合成した、前駆体(１)～（４）と、β－ジケトン化合物（Ａ）、（Ｂ）とを以下のように反応させて、各イリジウム錯体（１－Ａ、１－Ｂ、１－Ｘ、２－Ａ、２－Ｂ、２－Ｘ、３－Ａ、３－Ｂ、３－Ｘ、４－Ａ、４－Ｂ、４－Ｘ）を得た。

[0056] イリジウム錯体（１－Ａ）の合成

下記式に従い、前駆体（１）とβ－ジケトン（Ａ）を反応させてイリジウム錯体１－Ａを得た。

[化21]



[0057] 前駆体（１）（０．４８２ｇ，０．２９５ｍｍｏｌ）、１，３－ビス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）プロパン－１，３－ジオン（０．２２３ｇ，０．４９７ｍｍｏｌ）、及び炭酸ナトリウム（０．３８２ｇ，３．６０ｍｍｏｌ）を２－エトキシエタノール（１００ｍＬ）に入れ、この混合物を窒素雰囲気下、８５℃で２時間撹拌した。放冷後、減圧下にて溶媒を留去し、残渣にクロロホルムを加えた。得られた混合溶液を水及び飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸ナトリウムを除去した後、ろ液の溶媒をエバポレーターで留去した。得られた残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム：ヘキサン＝１：３（ｖ／ｖ））で精製し、さらにクロロホルム－メタノールで再結晶することによってイリジウム錯体１－Ａを１７％の収率で得た（１０６ｍｇ，０．０８６２ｍｍｏｌ）。以上により合成した化合物の特性は、以下の通りであった。

^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ１．１７（ｓ，３６Ｈ），５．７５（ｓ，１Ｈ），６．６７（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．０６（ｄ，Ｊ＝１．８Ｈｚ，４Ｈ），７．１９－７．２３（ｍ，４Ｈ），７．２８（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．３１（ｔ，Ｊ＝１．８Ｈｚ，２Ｈ），７．３７－７．４２（ｍ，４Ｈ），７．６９（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．７７－７．８１（ｍ，４Ｈ），８．３７（ｄ，Ｊ＝９．２Ｈｚ，２Ｈ），８．５２（ｄ，Ｊ＝９．２Ｈｚ，２Ｈ），９．３１（ｄ，Ｊ＝９．２Ｈｚ，２Ｈ）．

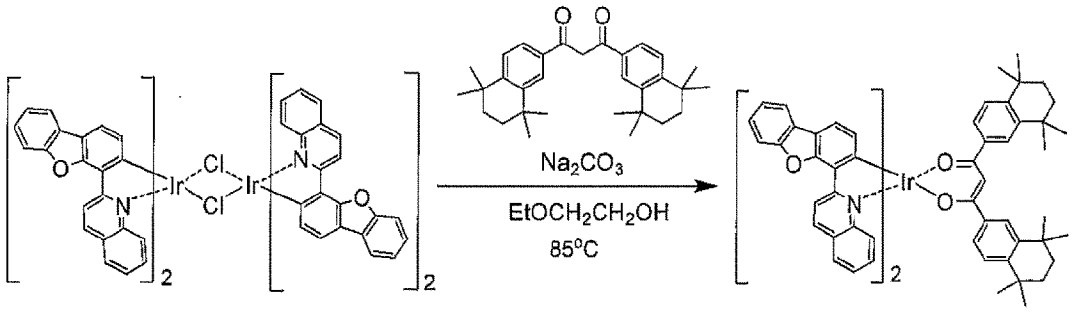
ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ　ＭＳ：ｍ／ｚ　１２２９（[Ｍ＋Ｈ]$^{+}$）．

Ａｎａｌ．　Ｃａｌｃｄ　ｆｏｒ　$C_{73}H_{67}IrN_2O_4$：　Ｃ，７１．３７；Ｈ，５．５０；Ｎ，２．２８．　Ｆｏｕｎｄ：Ｃ，７１．７４；Ｈ，５．８４；Ｎ，２．１３．

[0058] イリジウム錯体（１－Ｂ）の合成

下記式に従い、前駆体（１）とβ－ジケトン（Ｂ）を反応させてイリジウム錯体（１－Ｂ）を得た。

[化22]



[0059] 前駆体（１）（０．９８１ｇ，０．６０１ｍｍｏｌ）、１，３－ビス（５，５，８，８－テトラメチル－５，６，７，８－テトラヒドロナフタレン－２－イル）プロパン－１，３－ジオン（０．５３７ｇ，１．２１ｍｍｏｌ）、及び炭酸ナトリウム（０．７９６ｇ，７．５１ｍｍｏｌ）を２－エトキシエタノール（２００ｍＬ）に入れ、この混合物を窒素雰囲気下、８５℃で２時間撹拌した。放冷後、減圧下にて溶媒を留去し、残渣にクロロホルムを加えた。得られた混合溶液を水および飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸ナトリウムを除去した後、ろ液の溶媒をエバポレーターで留去した。得られた残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム：ヘキサン＝１：１．６（ｖ／ｖ））で精製し、さらにクロロホルム－メタノールで再結晶することによってイリジウム錯体１－Ｂを２９％の収率で得た（４２６ｍｇ，０．３４８ｍｍｏｌ）。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（$CDCl_3$）：δ１．０８（ｓ，６Ｈ），１．１０（ｓ，６

H），１．１６（ｓ，６Ｈ），１．１８（ｓ，６Ｈ），１．５７（ｍ，８Ｈ），５．７９（ｓ，１Ｈ），６．６５（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．０９（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．１３－７．１８（ｍ，４Ｈ），７．２１－７．２９（ｍ，６Ｈ），７．３４－７．４３（ｍ，４Ｈ），７．６９（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．７７－７．７９（ｍ，４Ｈ），８．３４（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，２Ｈ），８．５０（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，２Ｈ），９．２９（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ）．

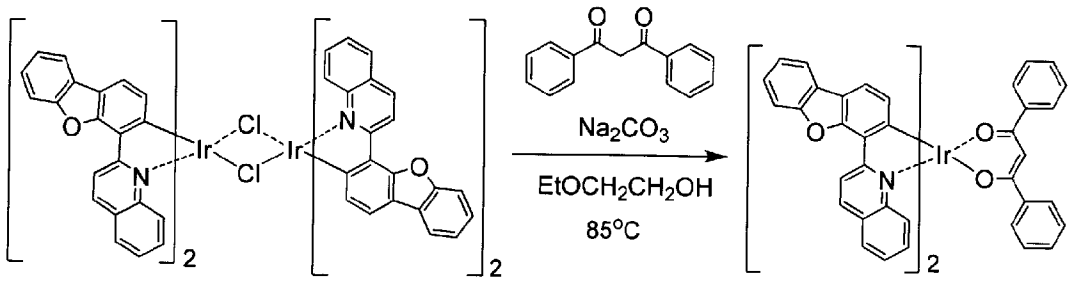
ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ　ＭＳ：ｍ／ｚ　１２２５（［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$）．

Ａｎａｌ．　Ｃａｌｃｄ　ｆｏｒ　$C_{73}H_{63}IrN_2O_4$：　Ｃ，７１．６０；Ｈ，５．１９；Ｎ，２．２９．　Ｆｏｕｎｄ：Ｃ，７１．７２；Ｈ，５．５２；Ｎ，２．１５．

[0060] イリジウム錯体（１－Ｘ）の合成

下記式に従い、前駆体（１）とβ－ジケトン（Ｘ）を反応させてイリジウム錯体１－Ｘを得た。

[化23]



[0061] 前駆体（１）（０．５３４ｇ，０．３２７ｍｍｏｌ）、１，３－ジフェニルプロパン－１，３－ジオン（０．１３８ｇ，０．６１５ｍｍｏｌ）、及び炭酸ナトリウム（０．３９４ｇ，３．７２ｍｍｏｌ）を、２－エトキシエタノール（１００ｍＬ）に入れ、この混合物を窒素雰囲気下、８５℃で２時間撹拌した。放冷後、減圧下にて溶媒を留去し、残渣にクロロホルムを加えた。得られた混合物を、水及び飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸ナトリウムを除去した後、ろ液の溶媒をエ

バポレーターで留去した。得られた残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム：ヘキサン＝１：３）で精製し、更にクロロホルム－メタノール中で再結晶させて、イリジウム錯体１－Ｘを１．６％の収率で得た（１０．０ｍｇ，０．００９９６ｍｍｏｌ）。以上により合成した化合物の特性は、以下の通りであった。

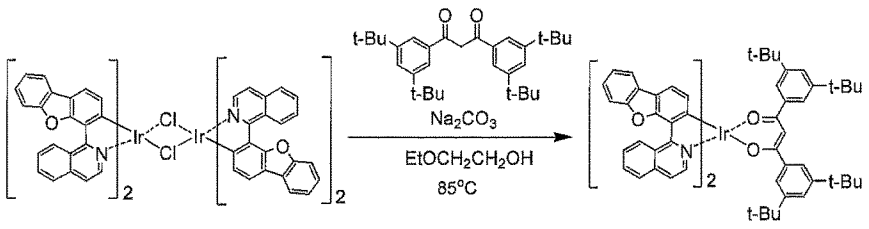
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ５．９４（ｓ，１Ｈ），６．６４（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．１２－７．２３（ｍ，８Ｈ），７．２８－７．３０（ｍ，４Ｈ），７．３５（ｔ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，２Ｈ），７．４１（ｔ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，２Ｈ），７．４８（ｄ，Ｊ＝７．３Ｈｚ，４Ｈ），７．７０（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．７７－７．８０（ｍ，４Ｈ），８．３２（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），８．５０（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，２Ｈ），９．２６（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，２Ｈ）．

ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ　ＭＳ：ｍ／ｚ　１００４（Ｍ$^+$）．

[0062] イリジウム錯体（２－Ａ）の合成

下記式に従い、前駆体（２）とβ－ジケトン（Ａ）を反応させてイリジウム錯体２－Ａを得た。

[化24]



[0063] 前駆体（２）（０．４８４ｇ，０．２９６ｍｍｏｌ）、１，３－ビス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）プロパン－１，３－ジオン（０．２４９ｇ，０．５５５ｍｍｏｌ）、及び炭酸ナトリウム（０．３９６ｇ，３．７４ｍｍｏｌ）を２－エトキシエタノール（１００ｍＬ）に入れ、この混合物を窒素雰囲気下、８５℃で２時間撹拌した。放冷後、減圧下にて溶媒を留去し、残渣にクロロホルムを加えた。得られた混合物を水及び飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸ナトリウ

ムを除去した後、ろ液の溶媒をエバポレーターで留去した。得られた残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム：ヘキサン＝１：２）で精製し、さらにクロロホルム－メタノールで再結晶することによってイリジウム錯体２－Ａを９．０％の収率で得た（６１．４ｍｇ，０．０５００ｍｍｏｌ）。以上により合成した化合物の特性は、以下の通りであった。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ１．０８（ｓ，３６Ｈ），６．４２（ｓ，１Ｈ），６．６０（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，２Ｈ），７．２２－７．２６（ｍ，２Ｈ），７．３０－７．３４（ｍ，１０Ｈ），７．３６（ｔ，Ｊ＝１．８Ｈｚ，２Ｈ），７．４９－７．５２（ｍ，２Ｈ），７．７１－７．７９（ｍ，６Ｈ），７．９０（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，２Ｈ），８．６１（ｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ，２Ｈ），９．１８（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，２Ｈ）．

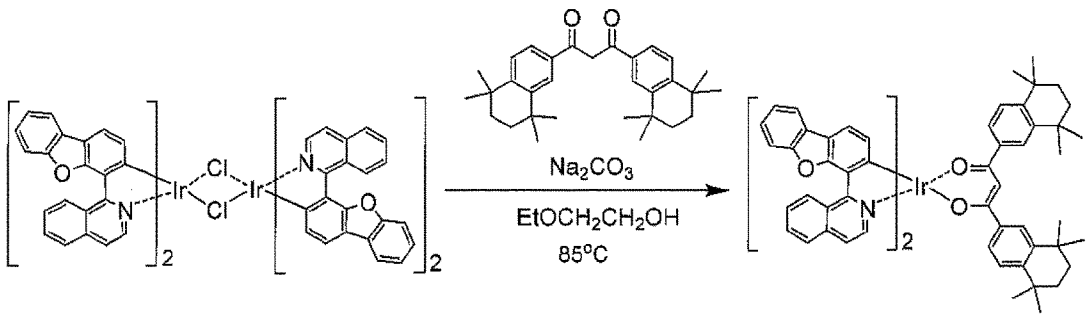
ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ　ＭＳ：１２２８（M^+）．

Ａｎａｌ．　Ｃａｌｃｄ　ｆｏｒ　$C_{73}H_{67}IrN_2O_4$：　Ｃ，７１．３７；Ｈ，５．５０；Ｎ，２．２８．　Ｆｏｕｎｄ：Ｃ，７１．２１；Ｈ，５．７２；Ｎ，２．０４．

[0064] <u>イリジウム錯体（２－Ｂ）の合成</u>

下記式に従い、前駆体（２）とβ－ジケトン（Ｂ）を反応させてイリジウム錯体（２－Ｂ）を得た。

[化25]



[0065] 前駆体（１）（０．９８５ｇ，０．６０３ｍｍｏｌ）、１，３－ビス（５，５，８，８－テトラメチル－５，６，７，８－テトラヒドロナフタレン－

２－イル）プロパン－１，３－ジオン（０．５３２ｇ，１．２０ｍｍｏｌ）、及び炭酸ナトリウム（０．７９１ｇ，７．４６ｍｍｏｌ）を２－エトキシエタノール（２００ｍＬ）に入れ、この混合物を窒素雰囲気下、８５℃で２時間撹拌した。放冷後、減圧下にて溶媒を留去し、残渣にクロロホルムを加えた。得られた混合溶液を水および飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸ナトリウムを除去した後、ろ液の溶媒をエバポレーターで留去した。得られた残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム：ヘキサン＝１：２（ｖ／ｖ））で精製し、さらにクロロホルム－メタノールで再結晶することによってイリジウム錯体２－Ｂを３９％の収率で得た（５７３ｍｇ，０．４６８ｍｍｏｌ）。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（$CDCl_3$）：δ１．０８（ｓ，６Ｈ），１．１５（ｓ，６Ｈ），１．１６（ｓ，６Ｈ），１．１８（ｓ，６Ｈ），１．５７（ｍ，８Ｈ），６．４７（ｓ，１Ｈ），６．４９（ｄ，Ｊ＝１．８Ｈｚ，２Ｈ），７．１３（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．３２－７．３６（ｍ，４Ｈ），７．４１（ｄｄ，Ｊ＝１．８　ａｎｄ　８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．４９－７．５４（ｍ，６Ｈ），７．７１－７．７９（ｍ，６Ｈ），７．９０－７．９３（ｍ，４Ｈ），８．５９（ｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ，２Ｈ），９．１５（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ）．

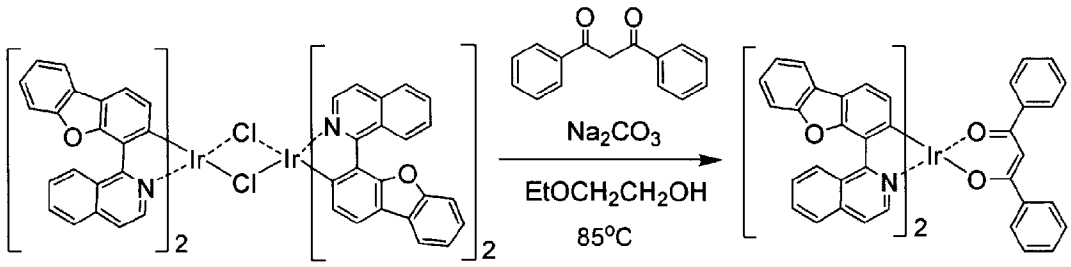
ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ　ＭＳ：ｍ／ｚ　１２２４（M^+）．

Ａｎａｌ．　Ｃａｌｃｄ　ｆｏｒ　$C_{73}H_{63}IrN_2O_4$：　Ｃ，７１．６０；Ｈ，５．１９；Ｎ，２．２９．　Ｆｏｕｎｄ：Ｃ，７１．７２；Ｈ，５．４５；Ｎ，２．１１．

[0066] <u>イリジウム錯体（２－Ｘ）の合成</u>

下記式に従い、前駆体（２）とβ－ジケトン（Ｘ）を反応させてイリジウム錯体２－Ｘを得た。

[化26]



[0067] 前駆体（２）（０．９７９ｇ，０．６００ｍｍｏｌ）、１，３－ジフェニルプロパン－１，３－ジオン（０．２７０ｇ，１．２０ｍｍｏｌ）、及び炭酸ナトリウム（０．７８８ｇ，７．４３ｍｍｏｌ）を２－エトキシエタノール（２００ｍＬ）に入れ、この混合物を窒素雰囲気下、８５℃で２時間撹拌した。放冷後、減圧下にて溶媒を留去し、残渣にクロロホルムを加えた。得られた混合物を水及び飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸ナトリウムを除去した後、ろ液の溶媒をエバポレーターで留去した。得られた残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム）で精製し、更にクロロホルム－メタノールで再結晶させて、イリジウム錯体１－Ｘを５．７％の収率で得た（６８．７ｍｇ，０．０６８４ｍｍｏｌ）。以上により合成した化合物の特性は、以下の通りであった。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ６．４４（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），６．５７（ｓ，１Ｈ），７．１８－７．２４（ｍ，４Ｈ），７．３０－７．３８（ｍ，８Ｈ），７．５０（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．５３（ｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ，２Ｈ），７．６９（ｄｄ，Ｊ＝１．３ａｎｄ　８．２Ｈｚ，４Ｈ），７．７１－７．７９（ｍ，６Ｈ），７．９１（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），８．５８（ｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ，２Ｈ），９．１５（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ）．

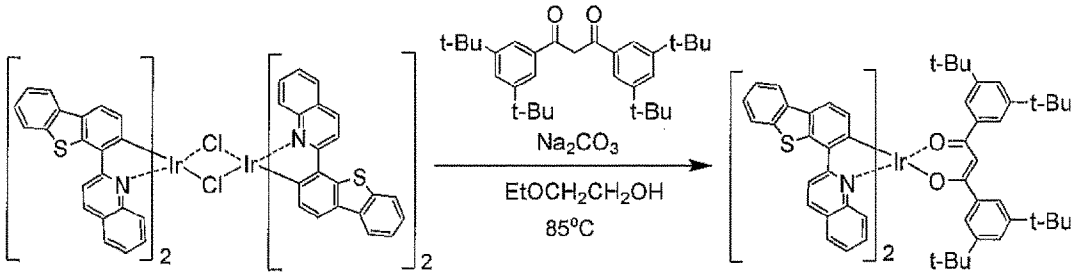
ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ　ＭＳ：１００４（Ｍ$^+$）．

[0068] <u>イリジウム錯体（３－Ａ）の合成</u>

下記式に従い、前駆体（３）とβ－ジケトン（Ａ）を反応させてイリジウ

ム錯体（３－Ａ）を得た。

[化27]



[0069] 前駆体（３）（１．０２ｇ，０．６０１ｍｍｏｌ）、１，３－ビス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）プロパン－１，３－ジオン（０．５３６ｇ，１．１９ｍｍｏｌ）、及び炭酸ナトリウム（０．７９０ｇ，７．４５ｍｍｏｌ）を２－エトキシエタノール（２００ｍＬ）に入れ、この混合物を窒素雰囲気下、８５℃で２時間撹拌した。放冷後、減圧下にて溶媒を留去し、残渣にクロロホルムを加えた。得られた混合溶液を水および飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸ナトリウムを除去した後、ろ液の溶媒をエバポレーターで留去した。得られた残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム：ヘキサン＝１．６：１（ｖ／ｖ））で精製し、さらにクロロホルム－メタノールで再結晶することによってイリジウム錯体３－Ａを３２％の収率で得た（４８８ｍｇ，０．３８７ｍｍｏｌ）。

^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ１．１８（ｓ，３６Ｈ），５．６８（ｓ，１Ｈ），６．８７（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．０１（ｄ，Ｊ＝１．８Ｈｚ，４Ｈ），７．１９（ｄｔ，Ｊ＝１．４ ａｎｄ ８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．３１（ｔ，Ｊ＝１．８Ｈｚ，２Ｈ），７．３５－７．４１（ｍ，６Ｈ），７．４６（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．８１（ｄ，Ｊ＝６．８Ｈｚ，２Ｈ），７．９２（ｄｄ，Ｊ＝１．４ ａｎｄ ８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．９７（ｄｄ，Ｊ＝１．４ ａｎｄ ６．９Ｈｚ，２Ｈ），８．４３（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，２Ｈ），８．４６（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，２Ｈ），８．８３（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，２Ｈ）．

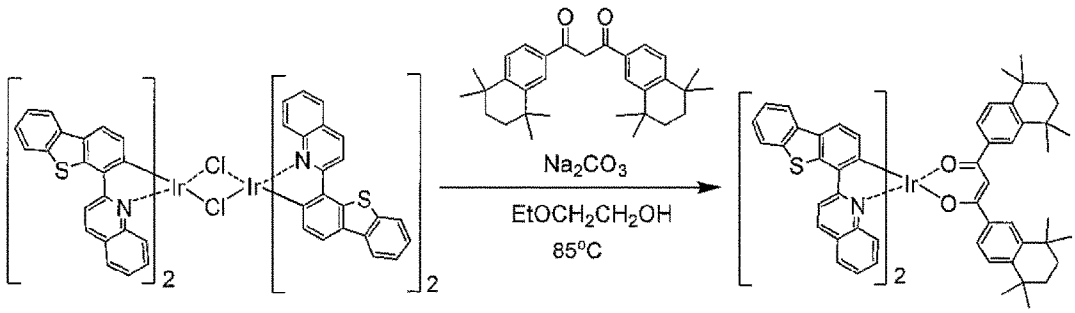
ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ　ＭＳ：ｍ／ｚ　１２６０（M^+）．

Ａｎａｌ．　Ｃａｌｃｄ　ｆｏｒ　$C_{73}H_{67}IrN_2O_2S_2$：　Ｃ，６９．５５；Ｈ，５．３６；Ｎ，２．２２．　Ｆｏｕｎｄ：Ｃ，６９．５５；Ｈ，５．３６；Ｎ，２．５４．

[0070] イリジウム錯体（３－Ｂ）の合成

下記式に従い、前駆体（３）とβ－ジケトン（Ｂ）を反応させてイリジウム錯体（３－Ｂ）を得た。

[化28]



[0071] 前駆体（３）（１．０２ｇ，０．６０１ｍｍｏｌ）、１，３－ビス（５，５，８，８－テトラメチル－５，６，７，８－テトラヒドロナフタレン－２－イル）プロパン－１，３－ジオン（０．５３２ｇ，１．２０ｍｍｏｌ）、及び炭酸ナトリウム（０．７８７ｇ，７．４３ｍｍｏｌ）を２－エトキシエタノール（２００ｍＬ）に入れ、この混合物を窒素雰囲気下、８５℃で２時間撹拌した。放冷後、減圧下にて溶媒を留去し、残渣にクロロホルムを加えた。得られた混合溶液を水および飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸ナトリウムを除去した後、ろ液の溶媒をエバポレーターで留去した。得られた残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム：ヘキサン＝１：１．６（ｖ／ｖ））で精製し、さらにクロロホルム－メタノールで再結晶することによってイリジウム錯体３－Ｂを３７％の収率で得た（５５８ｍｇ，０．４４４ｍｍｏｌ）。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（$CDCl_3$）：δ１．０８（ｓ，６Ｈ），１．１０（ｓ，６Ｈ），１．１６（ｓ，６Ｈ），１．１８（ｓ，６Ｈ），１．５７（ｍ，８Ｈ

），５．８０（ｓ，１Ｈ），６．６５（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．０９（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．１３－７．１６（ｍ，４Ｈ），７．１８－７．３０（ｍ，６Ｈ），７．３４－７．４２（ｍ，４Ｈ），７．６９（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．７７－７．９０（ｍ，４Ｈ），８．３４（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，２Ｈ），８．５０（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，２Ｈ），９．２９（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，２Ｈ）．

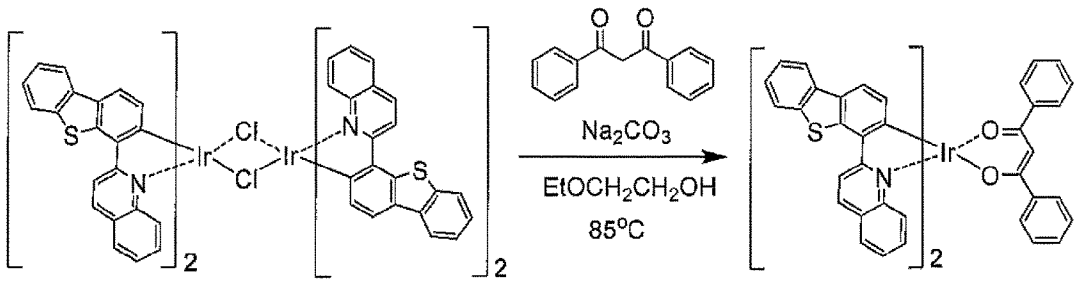
ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ　ＭＳ：ｍ／ｚ　１２５６（M^+）．

Ａｎａｌ．　Ｃａｌｃｄ　ｆｏｒ　$C_{73}H_{63}IrN_2O_2S_2$：　Ｃ，６９．７７；Ｈ，５．０５；Ｎ，２．２３．　Ｆｏｕｎｄ：Ｃ，６９．４９；Ｈ，５．２５；Ｎ，２．５４．

[0072] イリジウム錯体（３－Ｘ）の合成

下記式に従い、前駆体（３）とβ－ジケトン（Ｘ）を反応させてイリジウム錯体（３－Ｘ）を得た。

[化29]



[0073] 前駆体（３）（０．７６８ｇ，０．４５３ｍｍｏｌ）、１，３－ジフェニルプロパン－１，３－ジオン（０．２７１ｇ，１．２１ｍｍｏｌ）、及び炭酸ナトリウム（０．５９２ｇ，５．５９ｍｍｏｌ）を２－エトキシエタノール（１５０ｍＬ）に入れ、この混合物を窒素雰囲気下、８５℃で２時間撹拌した。放冷後、減圧下にて溶媒を留去し、残渣にクロロホルムを加えた。得られた混合溶液を水および飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸ナトリウムを除去した後、ろ液の溶媒をエバポレーターで留去した。得られた残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー

（展開溶媒；クロロホルム：ヘキサン＝２：１（ｖ／ｖ））で精製し、さらにクロロホルム－メタノールで再結晶することによってイリジウム錯体３－Ｘを５．７％の収率で得た（５３．８ｍｇ，０．０５１９ｍｍｏｌ）。

^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ５．８７（ｓ，１Ｈ），６．８５（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．１０－７．２０（ｍ，６Ｈ），７．３２－７．５１（ｍ，１４Ｈ），７．７８（ｄｄ，１．８ ａｎｄ ８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．９２（ｄｄ，Ｊ＝１．４ ａｎｄ ６．９Ｈｚ，２Ｈ），７．９９（ｄｄ，Ｊ＝１．４ ａｎｄ ６．９Ｈｚ，２Ｈ），８．３６（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，２Ｈ），８．４４（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，２Ｈ），８．７４（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，２Ｈ）．

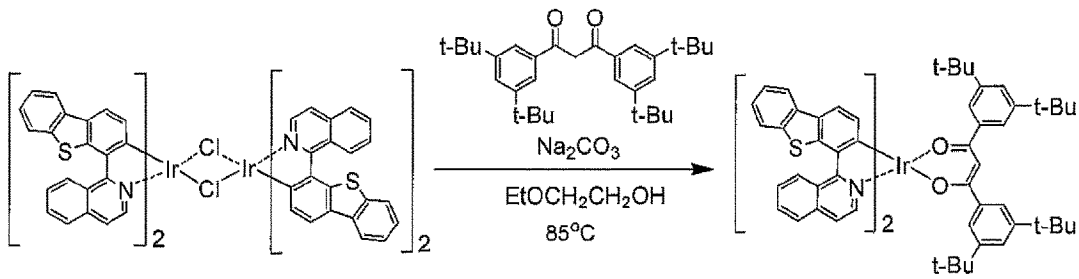
ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ ＭＳ：ｍ／ｚ １０３６（Ｍ$^+$）．

Ａｎａｌ． Ｃａｌｃｄ ｆｏｒ $C_{57}H_{35}IrN_2O_2S_2$： Ｃ，６６．０７；Ｈ，３．４０；Ｎ，２．７０． Ｆｏｕｎｄ：Ｃ，６６．２０；Ｈ，３．５１；Ｎ，２．６１．

[0074] イリジウム錯体（４－Ａ）の合成

下記式に従い、前駆体（４）とβ－ジケトン（Ａ）を反応させてイリジウム錯体（４－Ａ）を得た。

[化30]



[0075] 前駆体（４）（０．５４８ｇ，０．３２３ｍｍｏｌ）、１，３－ビス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）プロパン－１，３－ジオン（０．２９６ｇ，０．６６０ｍｍｏｌ）、及び炭酸ナトリウム（０．４５４ｇ，４．２８ｍｍｏｌ）を２－エトキシエタノール（１００ｍＬ）に入れ、この混合

物を窒素雰囲気下、８５℃で２時間撹拌した。放冷後、減圧下にて溶媒を留去し、残渣にクロロホルムを加えた。得られた混合溶液を水および飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸ナトリウムを除去した後、ろ液の溶媒をエバポレーターで留去した。得られた残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム：ヘキサン＝１：１（ｖ／ｖ））で精製し、さらにクロロホルム－メタノールで再結晶することによってイリジウム錯体４－Ａを２９％の収率で得た（２３４ｍｇ，０．１８６ｍｍｏｌ）。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ１．０７（ｓ，３６Ｈ），６．４１（ｓ，１Ｈ），６．５９（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．２２－７．２６（ｍ，２Ｈ），７．２９（ｄ，Ｊ＝１．８Ｈｚ，４Ｈ），７．３１－７．３５（ｍ，６Ｈ），７．４９－７．５２（ｍ，４Ｈ），７．７１－７．７７（ｍ，６Ｈ），７．９０（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），８．６１（ｄ，Ｊ＝５．９Ｈｚ，２Ｈ），９．１８（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ）．

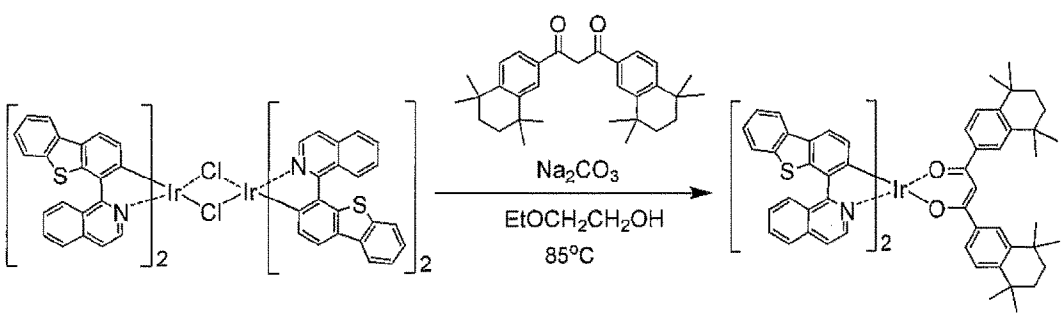
ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ　ＭＳ：ｍ／ｚ　１２６１（[Ｍ＋Ｈ]$^+$）．

Ａｎａｌ．　Ｃａｌｃｄ　ｆｏｒ　Ｃ$_{73}$Ｈ$_{67}$ＩｒＮ$_2$Ｏ$_2$Ｓ$_2$：　Ｃ，６９．５５；Ｈ，５．３６；Ｎ，２．２２．　Ｆｏｕｎｄ：Ｃ，６９．３８；Ｈ，５．３３；Ｎ，２．３７．

[0076] イリジウム錯体（４－Ｂ）の合成

下記式に従い、前駆体（４）とβ－ジケトン（Ｂ）を反応させてイリジウム錯体（４－Ｂ）を得た。

[化31]



[0077] 前駆体（４）（１．０２ｇ，０．６０１ｍｍｏｌ）、１，３－ビス（５，５，８，８－テトラメチル－５，６，７，８－テトラヒドロナフタレン－２－イル）プロパン－１，３－ジオン（０．５３２ｇ，１．２０ｍｍｏｌ）、及び炭酸ナトリウム（０．７８９ｇ，７．４４ｍｍｏｌ）を２－エトキシエタノール（２００ｍＬ）に入れ、この混合物を窒素雰囲気下、８５℃で２時間撹拌した。放冷後、減圧下にて溶媒を留去し、残渣にクロロホルムを加えた。得られた混合溶液を水および飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸ナトリウムを除去した後、ろ液の溶媒をエバポレーターで留去した。得られた残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム：ヘキサン＝１：２（ｖ／ｖ））で精製し、さらにクロロホルム－メタノールで再結晶することによってイリジウム錯体４－Ｂを２６％の収率で得た（３９２ｍｇ，０．３１１ｍｍｏｌ）。

^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ０．９６（ｓ，６Ｈ），１．０７（ｓ，６Ｈ），１．１４（ｓ，６Ｈ），１．１７（ｓ，６Ｈ），６．４７（ｄ，Ｊ＝７．７Ｈｚ，２Ｈ），６．４８（ｓ，１Ｈ），７．１３（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７，２２－７．２６（ｍ，２Ｈ），７．３１－７．３５（ｍ，４Ｈ），７．４０（ｄｄ，Ｊ＝１．８ ａｎｄ ８．７Ｈｚ，２Ｈ），７．４９（ｄ，Ｊ＝６．８Ｈｚ，４Ｈ），７．５３（ｄ，Ｊ＝１．８Ｈｚ，２Ｈ），７．７０－７．７８（ｍ，６Ｈ），７．９０（ｄ，Ｊ＝７．７Ｈｚ，２Ｈ），８．５９（ｄ，Ｊ＝６．８Ｈｚ，２Ｈ），９．１４（ｄ，Ｊ＝８．７Ｈｚ，２Ｈ）．

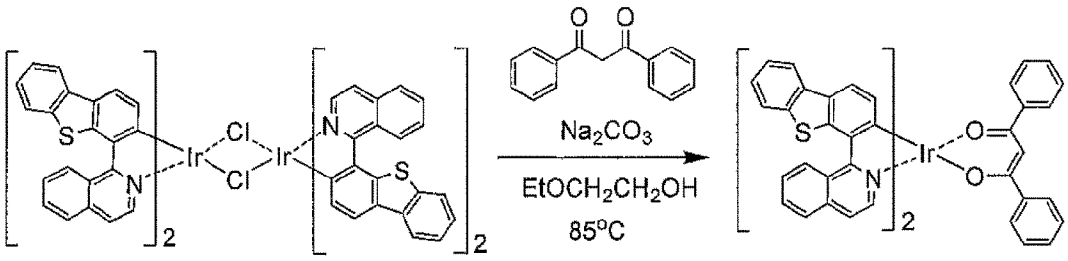
ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ ＭＳ：ｍ／ｚ １２５６（Ｍ$^{+}$）．

Ａｎａｌ． Ｃａｌｃｄ ｆｏｒ $C_{73}H_{63}IrN_{2}O_{2}S_{2}$： Ｃ，６９．７７；Ｈ，５．０５；Ｎ，２．２３． Ｆｏｕｎｄ：Ｃ，７０．１０；Ｈ，５．３１；Ｎ，２．５４．

[0078] イリジウム錯体（４－Ｘ）の合成

下記式に従い、前駆体（４）とβ－ジケトンを反応させてイリジウム錯体（４－Ｘ）を得た。

[化32]



[0079] 前駆体（４）（０．５１１ｇ，０．３０１ｍｍｏｌ）、１，３－ジフェニルプロパン－１，３－ジオン（０．１３９ｇ，０．６２０ｍｍｏｌ）、及び炭酸ナトリウム（０．４０５ｇ，３．８２ｍｍｏｌ）を２－エトキシエタノール（１００ｍＬ）に入れ、この混合物を窒素雰囲気下、８５℃で２時間撹拌した。放冷後、減圧下にて溶媒を留去し、残渣にクロロホルムを加えた。得られた混合溶液を水および飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムを適量加えて乾燥させた。ろ過により硫酸ナトリウムを除去した後、ろ液の溶媒をエバポレーターで留去した。得られた残渣をアルミナカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム：ヘキサン＝１：１（ｖ／ｖ））で精製し、さらにクロロホルム－メタノールで再結晶することによってイリジウム錯体４－Ｘを５．０％の収率で得た（３１．１ｍｇ，０．０３００ｍｍｏｌ）。

^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ６．４５（ｄ，Ｊ＝７．７Ｈｚ，２Ｈ），６．５８（ｓ，１Ｈ），７．２１（ｔ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，４Ｈ），７．２３－７．２７（ｍ，２Ｈ），７．３２-７．３７（ｍ，６Ｈ），７．５０（ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ，２Ｈ），７．５３（ｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ，２Ｈ），７．７０（ｄ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，４Ｈ），７．７２－７．８０（ｍ，６Ｈ），７．９２（ｄｄ，Ｊ＝１．３ ａｎｄ ８．２Ｈｚ，２Ｈ），８．５９（ｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ，２Ｈ），９．１６（ｄ，Ｊ＝７．７Ｈｚ，２Ｈ）．

ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ ＭＳ：ｍ／ｚ １０３６（Ｍ$^+$）．

Ａｎａｌ． Ｃａｌｃｄ ｆｏｒ Ｃ$_{57}$Ｈ$_{35}$ＩｒＮ$_2$Ｏ$_2$Ｓ$_2$： Ｃ，６６．０７；Ｈ，３．４０；Ｎ，２．７０． Ｆｏｕｎｄ：Ｃ，６６．０７；Ｈ

，３．６９；Ｎ，２．７０．

[0080] 以上で得られた各イリジウム錯体について、発光スペクトル、ＰＬ量子収率、及び熱分解特性の評価を行った。また、各イリジウム錯体を用いた有機ＥＬ素子を作製し、特性を評価した。

[0081] [発光（ＰＬ）スペクトル及びＰＬ量子収率の評価]

上記で得られた各イリジウム錯体について、発光（ＰＬ）スペクトル及びＰＬ量子収率Φ_{PL}を測定した。ＰＬスペクトルの測定では、堀場製作所社製Ｆｌｕｏｒｏｌｏｇ－３分光光度計を用いた。ＰＬ量子収率の測定では、浜松ホトニクス社製Ｃ９９２０－１２量子収率測定装置を用いた。これらＰＬスペクトル及びＰＬ量子収率の評価は、媒質として、有機溶媒（ジクロロメタン（CH_2Cl_2））中、及び、高分子薄膜（ポリメタクリル酸メチル、ＰＭＭＡ）中の両方について行った。尚、溶液試料は、アルゴンガスを封入して脱酸素溶液として測定し、高分子薄膜試料については窒素雰囲気下で測定を行った。高分子薄膜試料については、ＰＭＭＡ中に各イリジウム錯体を４重量％ドープして測定を行った。結果を下記表に示す。

[0082]

[表1]

	有機溶媒中		高分子薄膜中	
	λ_{PL} (nm)	Φ_{PL}	λ_{PL} (nm)	Φ_{PL}
1－A	610	0.42	603	0.47
1－B	611	0.49	605	0.23
1－X	609	0.17	603	0.34
2－A	637	0.46	627	0.49
2－B	642	0.32	637	0.27
2－X	642	0.31	633	0.37
3－A	618	0.66	612	0.61
3－B	611	0.42	605	0.46
3－X	615	0.39	612	0.43
4－A	659	0.23	650	0.44
4－B	659	0.22	651	0.25
4－X	662	0.18	652	0.21

[0083] 上記表１より、β－ジケトン（Ａ）又は（Ｂ）で置換されたフェニル基を有するイリジウム錯体は、従来例のβ－ジケトン（Ｘ）で置換されたイリジウム錯体錯体（１－Ｘ、２－Ｘ、３－Ｘ、４－Ｘ）と比較して、ＰＬ量子収率Φ_{PL}が高い傾向となった。

[0084] [熱重量分析（ＴＧ）]

イリジウム錯体熱分解特性は、熱重量分析（ＴＧ）により評価した。ＴＧ測定装置として、リガク社製ＴＧ８１２０熱重量分析装置を用いて、窒素気流下（２００ｍＬ／ｍｉｎ）、２ｍｇのイリジウム錯体を昇温速度１０℃／

ｍｉｎにて、約５０℃から約４５０℃まで加熱した際の試料の重量変化を観察した。測定結果を、図１及び表２に示す。表２における重量減少率は、初期重量に対する重量減少率とした。

[0085] [表2]

	各重量減少率に到達する温度（℃）				
	1%	2%	3%	4%	5%
１－Ａ	306	344	383	401	407
１－Ｂ	191	225	266	310	322
１－Ｘ	144	164	194	251	313
２－Ａ	333	349	360	368	372
２－Ｂ	261	269	278	284	289
２－Ｘ	329	344	350	353	355
３－Ａ	276	303	329	364	391
３－Ｂ	194	293	342	371	390
３－Ｘ	286	329	359	373	378
４－Ａ	198	219	231	239	246
４－Ｂ	323	334	340	347	352
４－Ｘ	282	307	315	321	326

[0086] 上記表及び図２の結果より、β－ジケトン（Ａ）又は（Ｂ）で置換されたフェニル基を有するイリジウム錯体は、従来例のβ－ジケトン（Ｘ）で置換されたイリジウム錯体錯体（１－Ｘ、２－Ｘ、３－Ｘ、４－Ｘ）に比べ、熱安定性が高い傾向となった。

[0087] [有機ＥＬ素子の作製と特性評価]

イリジウム錯体１－Ａ、２－Ａ、１－Ｘ、及び２－Ｘを用いて、下記の手順で、図２に示す有機ＥＬ素子（１）を作製し、特性評価を行った。

[0088] ＜有機ＥＬ素子の作製＞

（ａ）ホール注入層（５）の形成

ＩＴＯ－ガラス基板（三容真空工業製，ＩＴＯ、膜厚１５０ｎｍ）にパタ

ーニング処理を施し、洗浄することにより陽極（２）を準備した。次いで、ＩＴＯ薄膜を、オゾンにより表面処理した。表面処理後、速やかに、ホール注入材料をスピンコート法によりＩＴＯ膜上に成膜し、１２０℃にて１時間焼成することにより、厚み４０ｎｍのホール注入層（５）を形成した。ホール注入材料としては、ＰＥＤＯＴとＰＳＳとを含む導電性ポリマー（Ｈｅｒａｅｕｓ　Ｃｌｅｖｉｏｓ製、Ｐ　ＶＰ　ＣＨ８０００）を用いた。

[0089] （ｂ）発光層（４）の形成

脱水トルエンに、ポリ（９－ビニルカルバゾール）（ＰＶＣｚ、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ製、数平均分子量Ｍｎ，２５０００－５００００、ＴＨＦ－メタノールから再沈殿により精製）、２－（４－ビフェニリル）－５－（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－１，３，４－オキサジアゾール（ＰＢＤ）、及びイリジウム錯体１－Ａを溶解させ、メンブレンフィルター（メルクミリポア製、０．２μｍ　Ｍｉｌｌｅｘ－ＦＧ）でろ過することにより、発光層用インクＩｎｋ（１－Ａ）を調製した。ＰＶＣｚ、ＰＢＤ，及びイリジウム錯体の重量比を１０：３．０：１．０とし、ＰＶＣｚ１０ｍｇに対して０．７ｍｌのトルエンをインク溶媒として用いた。得られた発光層用インクＩｎｋ（１－Ａ）を用いて、ホール注入層（５）上に、スピンコート法により成膜し、１２０℃で一時間焼成することにより、厚み８０ｎｍの発光層４を形成した。

[0090] （ｃ）電子注入層（６）及び陰極（３）の形成

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

[0091] ＜各イリジウム錯体を発光材料に用いた有機ＥＬ素子の作製＞

イリジウム錯体１－Ａに代えて、各イリジウム錯体（１－Ｂ、１－Ｘ、２

－Ａ、２－Ｂ、２－Ｘ、３－Ａ、３－Ｂ、３－Ｘ、４－Ａ、４－Ｂ、４－Ｘ）を用いて、各発光層用インクＩｎｋを調製した。この発光層用インクＩｎｋを用いる以外は、上記の手順と同様にして、各有機ＥＬ素子ＥＬを得た。

[0092] ＜有機ＥＬ素子特性の評価＞

上記工程で得られた有機ＥＬ素子を、紫外線硬化樹脂を用いて、キャビティガラス中に封止し、有機ＥＬ特性評価用のサンプルを作製した。

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

[0093] 表３に、有機ＥＬ素子のＥＬスペクトルにおけるピーク波長λ_{EL}（ｎｍ）、最大輝度L_{max}（ｃｄ／ｍ^2）、最大外部量子効率$\eta_{ext,max}$（％）、最大電流効率$\eta_{j,max}$（ｃｄ／Ａ）、最大電力効率$\eta_{p,max}$（ｌｍ／Ｗ）及びＣＩＥ表色系（ｘ，ｙ）の結果を示す。L_{max}、及び$\eta_{ext,max}$については、（　）内に測定時の印加電圧（Ｖ）も合わせて示した。尚、発光開始電圧$V_{turn-on}$は輝度が１ｃｄ／ｍ^{2}に達した電圧を表す。

[0094] また、図３は、各有機ＥＬ素子の電界発光（ＥＬ）スペクトルである。ＥＬスペクトルは、最大輝度L_{max}において測定した。

[表3]

素子	発光開始電圧 $V_{turn-on}$ /V	最大輝度 L_{max} /cd m^{-2} (@V)	最大外部量子効率 $\eta_{ext.\ max}$ /% (@V)	最大電流効率 $\eta_{J.\ max}$ /cd A^{-1} (@V)	最大電力効率 $\eta_{P.\ max}$ /lm W^{-1} (@V)	λ_{EL} /nm	CIE (x, y)
EL (1－A)	5.5	3710 (18.0)	2.13 (10.0)	3.22 (10.0)	1.22 (7.0)	607	(0.64, 0.36)
EL (1－B)	8.5	670 (17.5)	0.79 (12.0)	0.98 (14)	0.25 (12.0)	609	(0.64, 0.35)
EL (1－X)	7	340 (18.0)	0.47 (11.5)	0.68 (10.5)	0.21 (10.0)	608	(0.63, 0.37)
EL (2－A)	7.5	2050 (20.5V)	2.18 (12.5)	1.4 (12.5)	0.36 (12.0)	638	(0.68, 0.32)
EL (2－B)	7	1610 (17.5)	2.3 (12.5)	1.49 (12.5)	0.42 (10.0)	638	(0.68, 0.31)
EL (2－X)	6	1250 (19.0)	1.66 (12.0)	0.89 (12.0)	0.25 (11.0)	639	(0.68, 0.32)
EL (3－A)	5	8950 (18.0)	4.2 (8.5)	5.39 (6.0)	2.82 (6.0)	616	(0.66, 0.34)
EL (3－B)	6.5	1900 (15.5)	2.66 (11.5)	3.87 (11.5)	1.14 (10.0)	607	(0.64, 0.36)
EL (3－X)	7	2630 (19.0)	1.26 (12.0)	1.36 (12.5)	0.41 (10.0)	620	(0.66, 0.34)
EL (4－A)	7	1390 (16.0)	2.71 (10.5)	1.00 (10.0)	0.32 (10.0)	648	(0.68, 0.30)
EL (4－B)	6	1050 (16.0)	1.75 (13.0)	0.68 (13.0)	0.19 (10.5)	649	(0.68, 0.30)
EL (4－X)	7	880 (17.0)	1.22 (13.5)	0.36 (13.5)	0.09 (11.0)	654	(0.70, 0.30)

[0095] 上記結果より、錯体１－Ａ、１－Ｂ、２－Ａ、２－Ｂ、３－Ａ、３－Ｂ、４－Ａ、４－Ｂを用いて作製した有機ＥＬ素子は、錯体１－Ｘ、２－Ｘ、３－Ｘ、４－Ｘを用いて作製したＥＬと同等以上の有機ＥＬ特性を示すものとなった。

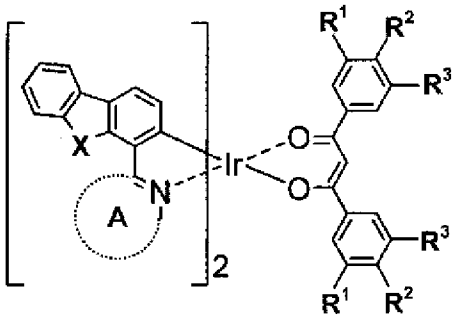
産業上の利用可能性

[0096] 本発明の有機イリジウム錯体は、量子効率が高く、有機ＥＬ素子の発光材料として好適である。また、この錯体は、耐熱性が高く、有機ＥＬ素子の長寿命化に寄与する。

請求の範囲

[請求項1] 下記式で示される、複素環と２つのベンゼン環が縮環した三環系構造の置換基を含むＣ－Ｎ配位子と、ｔｅｒｔ－ブチル置換されたフェニル基を２つ有するプロパン－１，３－ジオンからなるβ－ジケトン配位子とが、イリジウム原子に配位してなる有機電界発光素子用の有機イリジウム錯体。

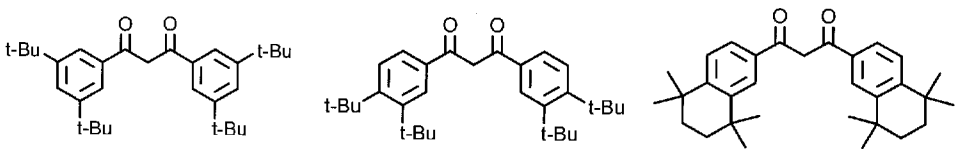
[化1]



（上記式中、Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]は、ｔｅｒｔ－ブチル基又は水素原子であり、少なくとも１以上のｔｅｒｔ－ブチル基を有する。２つのｔｅｒｔ－ブチル基を有する場合、互いに結合し、飽和炭化水素環を形成してもよい。Ａは、窒素を含む複素環を有する置換基である。Ｘは、ヘテロ原子である。）

[請求項2] β－ジケトン配位子は、下記式に示す置換基のいずれかである請求項１に記載の有機イリジウム錯体。

[化2]



[請求項3] Ａは、窒素を含む複素環とベンゼン環が縮環した構造からなる置換基である請求項１又は請求項２に記載の有機イリジウム錯体。

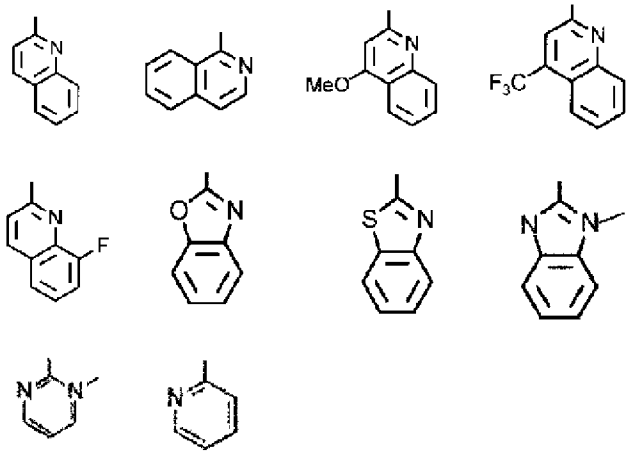
[請求項4] Ａの複素環又はベンゼン環は、フッ素又は酸素を含む置換基を有す

る請求項３に記載の有機イリジウム錯体。

[請求項5] Ａの複素環は、ヘテロ原子として、さらに硫黄原子（Ｓ）又は酸素原子（Ｏ）を含む請求項１～４のいずれかに記載の有機イリジウム錯体。

[請求項6] Ａは、下記式に示す置換基のいずれかである請求項１～請求項５のいずれかに記載の有機イリジウム錯体。

[化3]

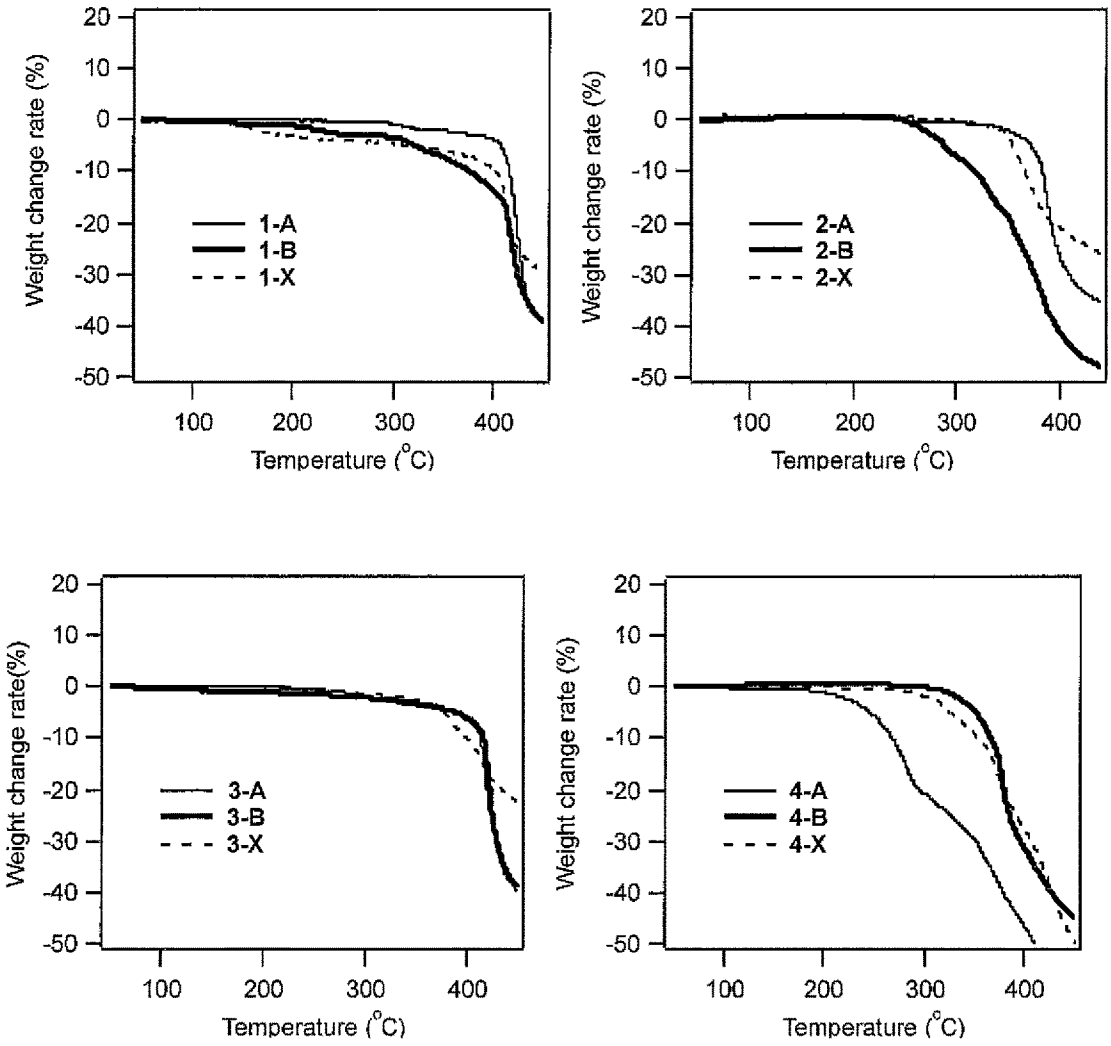


[請求項7] Ｃ－Ｎ配位子のヘテロ原子Ｘは、酸素原子（Ｏ）又は硫黄原子（Ｓ）である請求項１～６のいずれかに記載の有機イリジウム錯体。

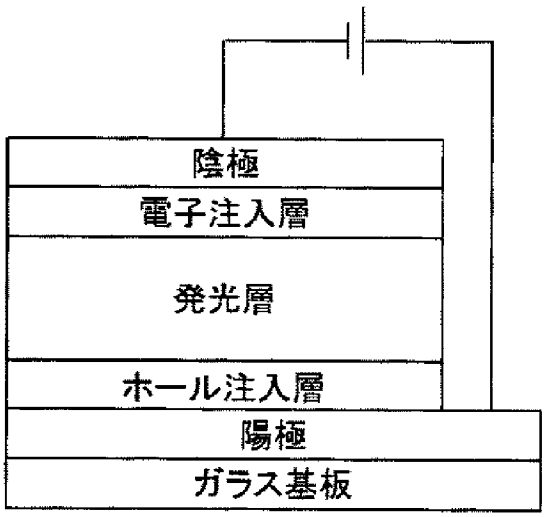
[請求項8] 高分子薄膜中に４ｗｔ％ドープしたときのＰＬ量子収率Φ_{PL}が０．４以上である請求項１～７のいずれかに記載の有機イリジウム錯体。

[請求項9] 請求項１～８のいずれかに記載された有機イリジウム錯体を含む発光層を備える有機電界発光素子。

[図1]

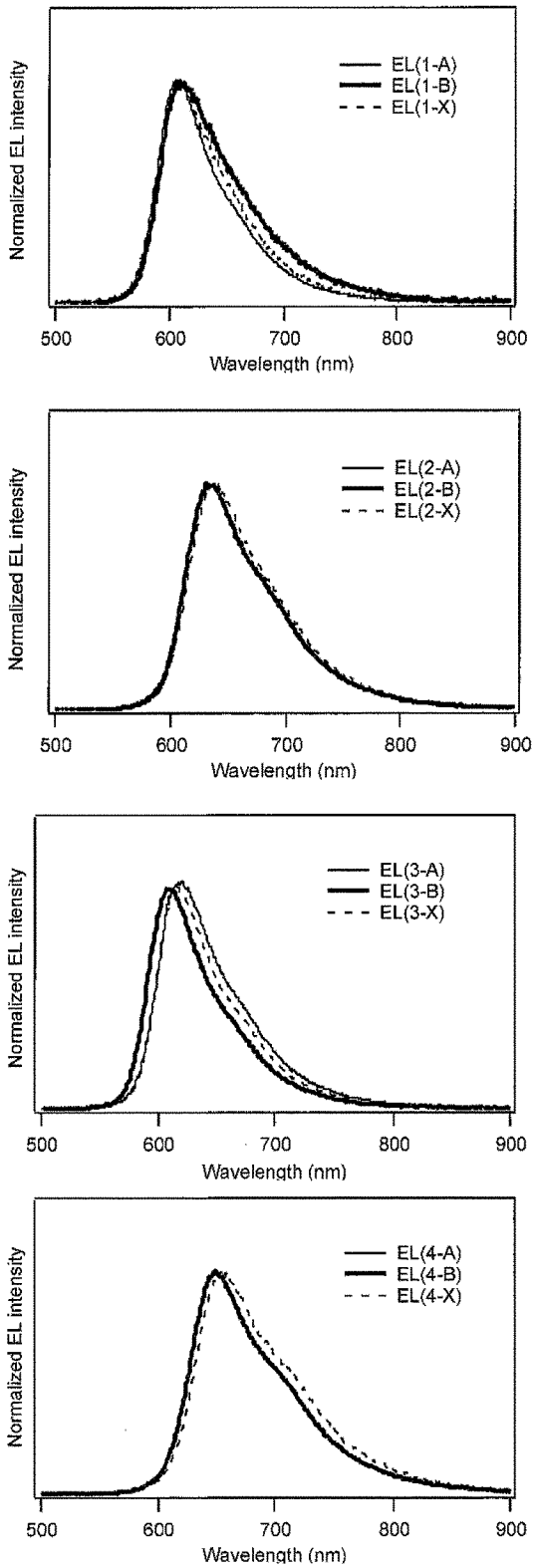


[図2]



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

[図3]


EL(1-A)
EL(1-B)
EL(1-X)
Normalized EL intensity
500
600
700
800
900
Wavelength (nm)
EL(2-A)
EL(2-B)
EL(2-X)
Normalized EL intensity
500
600
700
800
900
Wavelength (nm)
EL(3-A)
EL(3-B)
EL(3-X)
Normalized EL intensity
500
600
700
800
900
Wavelength (nm)
EL(4-A)
EL(4-B)
EL(4-X)
Normalized EL intensity
500
600
700
800
900
Wavelength (nm)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/066570

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	NOINE, K. et al, "Red Phosphorescent Iridium Complexes having a Bulky Ancillary Ligand for Solution-processed Organic Light Emitting Diodes", Journal of Photopolymer Science and Technology, 2008, Vol.21, No.2, p.323-325, particularly, abstract	1-3,6-9
Y A	JP 2012-77069 A (Osaka Prefecture University), 19 April 2012 (19.04.2012), claims 24, 25 (Family: none)	1-3,6-9 4,5
P,A	WO 2015/056993 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.), 23 April 2015 (23.04.2015), claims (Family: none)	1-9

☐ 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	Date of mailing of the international search report
06 July 2015 (06.07.15)	14 July 2015 (14.07.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６６５７０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

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
Y	NOINE, K. et al, "Red Phosphorescent Iridium Complexes having a Bulky Ancillary Ligand for Solution-processed Organic Light Emitting Diodes", Journal of Photopolymer Science and Technology, 2008, Vol.21, No.2, p.323-325, 特に要約	1-3,6-9
Y	JP 2012-77069 A (公立大学法人大阪府立大学) 2012.04.19	1-3,6-9
A	請求項24,25（ファミリーなし）	4,5

☑　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	国際調査報告の発送日
０６．０７．２０１５	１４．０７．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　９５４７
爾見　武志
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

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
P,A	WO 2015/056993 A1 (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 2015.04.23 請求の範囲　(ファミリーなし)	1-9