

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年9月18日 (18.09.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/111293 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 19/00 (2006.01) *G01N 21/21* (2006.01)
C07C 49/92 (2006.01) *G01N 21/78* (2006.01)
C07F 5/00 (2006.01) *G01N 33/535* (2006.01)
C07F 9/53 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/000464
- (22) 国際出願日: 2008年3月6日 (06.03.2008)
- (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2007-059484 2007年3月9日 (09.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NARA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒6300192 奈良県生駒市高山町8916-5 Nara (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川靖哉 (HASEGAWA, Yasuchika) [JP/JP]; 〒6300192 奈良県生駒市高山町8916-5 国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学内 Nara (JP). 河合壮 (KAWAI, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒6300192 奈良県生駒市高山町8916-5 国立大学法人奈良先端科学技術大学院
- 大学内 Nara (JP). 原田聖 (HARADA, Takashi) [JP/JP]; 〒6300192 奈良県生駒市高山町8916-5 国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学内 Nara (JP).
- (74) 代理人: 小林良平, 外(KOBAYASI, Ryohei et al.); 〒6008091 京都府京都市下京区東洞院通四条下ル元悪王子町37番地 豊元四条烏丸ビル7階 小林特許商標事務所 Kyoto (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書

(54) Title: RARE-EARTH COMPLEX AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 希土類錯体およびその利用

(57) Abstract: A rare-earth complex which has circularly light-polarizing properties and high luminescent properties. The rare-earth complex comprises: a central ion which is a rare-earth ion; and ligands coordinated to the rare-earth ion which are a binaphthyl-structure ligand as an optically active ligand and another optically active ligand which is not a binaphthyl-structure ligand.

(57) 要約: 本発明は、円偏光性および、高い発光特性を有する希土類錯体を提供するものである。希土類錯体において、中心イオンを希土類イオンとし、配位子を光学活性構造配位子であるビナフチル構造配位子および、ビナフチル構造配位子とは異なる光学活性構造配位子とし、それらを希土類イオンに配位した希土類錯体を作製する。

WO 2008/111293 A1

明 細 書

希土類錯体およびその利用

技術分野

[0001] 本発明は、円偏光発光を示す希土類錯体およびその利用に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、光通信技術、光記録をはじめとするIT技術、光を用いた材料の作製・計測・評価技術、光の医療への応用、更には光エネルギーの他のエネルギーへの変換など、光を利用した技術が重要になっている。そこで、光をより有効に活用するために、より高性能な光学機能材料の開発が求められている。このような光学機能材料の開発の一つに、希土類錯体の創成がある。希土類錯体は、非線形光学素子、光記録材料、発光材料、イムノアッセイなどの分析・測定用に用いられる標識剤（ラベリング剤）、センシング材料など種々の分野において、光機能材料として利用可能な化合物である。

[0003] 例えば、有機配位子を、BINAPOをはじめとするビナフチル構造配位子とする希土類錯体が、本願発明者らによって報告されている（特許文献1、特許文献2）。この希土類錯体は、ビナフチル構造配位子のジアステレオマー構造に由来する不斉配位子場により、右回りと左回りの円偏光を選択的に吸収できることが円偏光二色性スペクトル（CDスペクトル）から示されている。一方、不斉配位子場環境下における希土類錯体は円偏光発光（CPLスペクトル）を示すことが報告されている（非特許文献1）。

[0004] 分子の円偏光発光特性はg値（異方性因子）で示すことができる。g値は次のように定義される値である。

$$\text{CDスペクトルからの } g \text{ 値} = \Delta \epsilon / \epsilon = 2 (\epsilon_L - \epsilon_R) / (\epsilon_L + \epsilon_R)$$

（式中、 ϵ_L は左回りの円偏光における吸光係数、 ϵ_R は右回りの円偏光における吸光係数を表す。）

$$\text{CPLスペクトルからの } g \text{ 値} = \Delta I / I = 2 (I_L - I_R) / (I_L + I_R)$$

(式中、 I_L は左回りの円偏光発光強度、 I_R は右回りの円偏光発光強度を表す。)

[0005] 従来の有機化合物のCPLスペクトルにおける g 値は0.1%であってもよい値であるといえるものであった。本願発明者らが報告した特許文献1記載の希土類錯体は1%程度であり、特許文献2記載の希土類錯体は-0.04、-0.08(4%、8%)である。従って、これらの g 値は従来の有機化合物に比較すると格段に発光特性がよいといえることができる。さらに、現在報告されている g 値の最大値は27%である(非特許文献2)

[0006] 特許文献1: 特開2003-327590号公報

特許文献2: 特開2005-097240号公報

非特許文献1: J. Sokolnicki, J. Legendziewicz, J. P. Riehl, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 1508.

非特許文献2: D. Parker et al., Chem. Rev. 102(2002)1977.

発明の開示

発明が解決しようとする課題

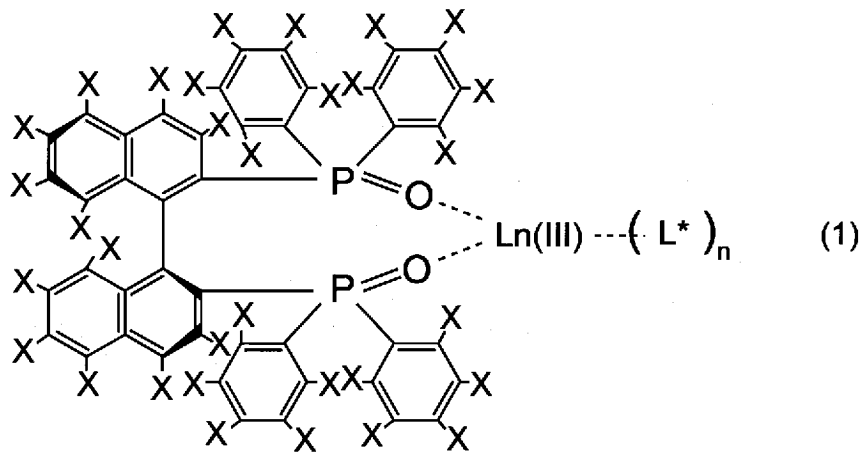
[0007] 円偏光発光を示す希土類錯体を光機能材料とするためには、より高い円偏光発光特性を有する希土類錯体の開発が求められている。大きな g 値を示す希土類錯体は、円偏光発光を利用したセキュリティセンサー、バイオ関連に用いるラベリング剤(イムノアッセイ)、円偏光光源など様々な応用への展開が期待される。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係る希土類錯体は、3価の希土類イオンを中心として2つ以上の光学活性(ジアステレオマー)構造配位子が配位していることを特徴とする。

本発明に係る希土類錯体の一つは、下記一般式(1)

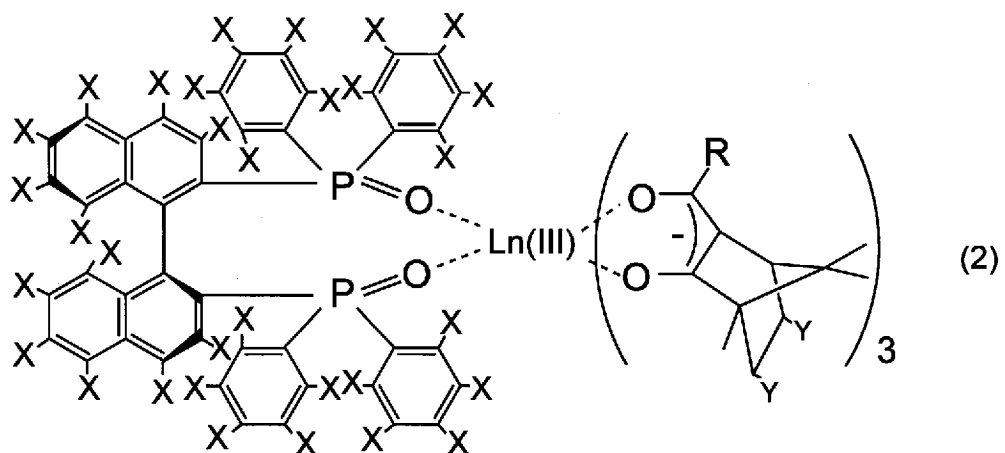
[化1]



(式中、 $L_n(III)$ は3価の希土類イオン、 X は同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、 C_1 から C_{20} の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、 L^* は他方に配位するビナフチル構造配位子とは異なる光学活性構造配位子、 n は1から4の整数を表す。)で示されるものであり、光学活性構造配位子の一方がビナフチル構造配位子、他方がビナフチル構造配位子とは異なる光学活性構造配位子である。

[0009] 特に好ましくは、本発明の希土類錯体は一般式(2)

[化2]



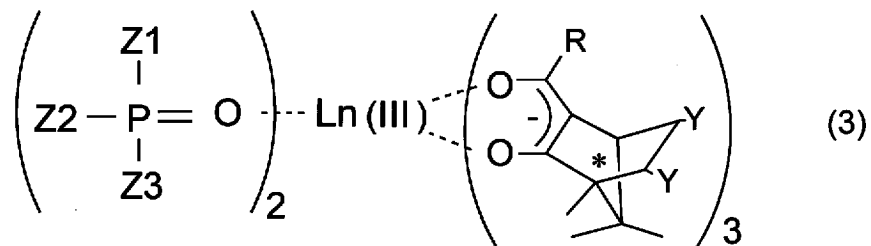
(式中、 $L_n(III)$ は3価の希土類イオン、 X および Y は同一または異なる水

素原子、重水素原子、ハロゲン原子、C₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、RはC₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを表す。)で示され、光学活性構造配位子の一方がピナフチル構造配位子、他方がfacam誘導体である。

[0010] 上述の一般式(1)或いは(2)で示される本発明の希土類錯体は、異なる二種類の不斉配位子(光学活性構造配位子)が一つの希土類イオンに同時に配位することにより、希土類イオンの周りに大きな不斉環境が構築され、大きな円偏光発光を示すと考えられる。

[0011] また、本発明のもう一つの希土類錯体は、一般式(3)

[化3]



(式中、Ln(III)は3価の希土類イオン、Z1~Z3およびYは同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、C₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、RはC₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを表す。)で示される。

この場合、Z1~Z3を表すC₁からC₂₀の基は、飽和もしくは不飽和の非環式であってもよく、飽和もしくは不飽和の環式であってもよい。C₁からC₂₀の基が非環式の場合は線状でもよく枝分かれしていてもよい。

[0012] 一般式(3)で示される本発明の希土類錯体は、3価の希土類イオンを中

心としてホスフィンオキシド誘導体と、ジアステレオマー構造を持つ配位子であるfacam誘導体が配位していることを特徴とする。異なった二種類の配位子が一つの希土類イオンに同時に配位し、且つ、ジアステレオマー構造（光学活性構造）配位子であるfacam誘導体が2個以上配位することにより、希土類イオン周りに大きな不斉環境が構築され、大きな円偏光発光を示すと考えられる。

[0013] 希土類錯体の中心イオンである希土類イオンは、Euのイオンを用いることが好ましい。Euイオンを用いることにより、より高い発光特性を得ることができる。

[0014] 本発明の希土類錯体は光学機能材料として、発光部材、発光光源、測定用標識剤など種々のものに応用することが可能である。

また、本発明の希土類錯体を含有する発光部材を用いてセキュリティシステムを構成することができる。前記セキュリティシステムは、少なくとも前記発光部材（検出対象）と、この発光部材に励起光を照射する光源と、前記発光部材から放射された光を受光し、検知する計測部とを備える。さらに、セキュリティシステムには、必要に応じて計測部により得られたデータを演算する演算部、偏光の種類などを識別する識別部等を設けることができる。

前記セキュリティシステムを構成する発光部材は、本発明の希土類錯体を含有するインクによる印刷物や、本発明の希土類錯体をプラスチックに混合した成型物などから構成することができる。前記光源は、紫外光から可視光までの波長の光を照射できるものであれば、どのようなものであっても良い。前記計測部は、光源による光照射によって本発明の希土類錯体が発する円偏光を検知するためのもので、偏光フィルターや $\lambda/4$ 板などを含む。円偏光の検知は、直接円偏光を検知する方法や、円偏光を直線偏光などに変換後、その直線偏光などを検知するものであっても良い。

発明の効果

[0015] 本発明に係る希土類錯体によれば、円偏光性であり、かつ高い発光特性を有する希土類錯体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の第1の実施例である[(R)-BINAP]Eu(D-facam)₃錯体の円偏光発光スペクトルおよびg値を示す図。

[図2] [(R)-BINAP]Eu(hfa-H)₃錯体の円偏光発光スペクトルおよびg値を示す図。

[図3]本発明の第2の実施例である[Eu(TPP0)₂(D-facam)₃]錯体の単結晶X線構造解析の結果を示す図。

[図4] [Eu(TPP0)₂(D-facam)₃]錯体の発光スペクトルおよび円偏光発光スペクトルを示す図。

[図5] [Eu(TPP0)₂(D-facam)₃]錯体の発光スペクトルおよびg値を示す図。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 希土類錯体とは、希土類元素の3価のイオンを中心イオンとして、複数の各種配位子が配位した有機錯体である。このような錯体としては、希土類イオンが他の化学種に取り囲まれてホスト-ゲスト構造をとった包接化合物や、単に中心の希土類イオンに配位子が配位したのみ（希土類イオンが他の化学種に包接されていない）のものがある。本発明においてはいずれのものも用いることができる。しかし、包接化合物構造の場合、一般的に不斉部位が希土類イオンから離れているため、希土類イオンへのキラリティーの影響は少ない。また、錯体がデルタ体およびラムダ体の光学異性体混合物になる可能性が高くキラリティーの低下が考えられる。これらのことから、本発明に係る希土類錯体は、他の化学種に包接されていない錯体構造とするのが好ましい。

[0018] 本発明に係る希土類錯体においては、上記配位子の少なくとも2つが光学活性（ジアステレオマーあるいはエナンチオマー）構造を持つ。ジアステレオマーとは、立体異性体のうち、鏡像異性体（エナンチオマー）を除く異性体である。ここで、本明細書において、光学活性構造配位子とは、複数の立体異性体が存在し得る構造を有する配位子を意味する。

[0019] 光学活性構造配位子が希土類錯体に組み込まれることによって、円偏光発

光が生じる。円偏光発光は、中心イオンである希土類イオンの4 f 軌道内での遷移により放射される円偏光成分を有する発光である。

[0020] 希土類イオンの4 f 軌道は7つある。1つの軌道に最大2個の電子が入るため、4 f 軌道全体で最大14個の電子が入る。入る電子の個数は希土類イオンの種類によって異なる。例えば、Eu³⁺イオンの場合、4 f 軌道全体で6個の電子が存在する。上記4 f 軌道の準位は、通常、結晶場の存在などにより縮退しない。その準位間のエネルギー差に対応した光を照射すれば、4 f 軌道の準位間における電子の遷移により発光が生じ、鋭な発光スペクトルが得られる。上記のような4 f 軌道の準位間における電子の遷移を、以後 f - f 遷移と呼ぶ。

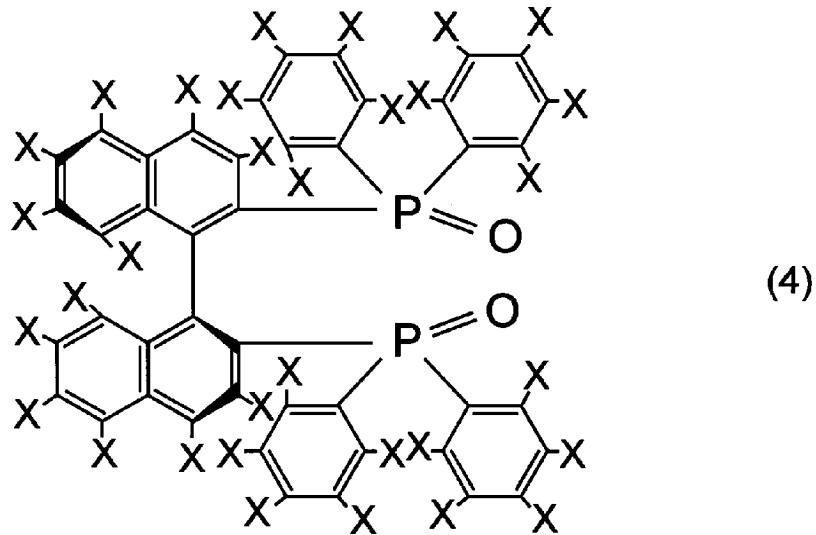
[0021] 不斉配位子を持たない希土類錯体においては、電子軌道の準位間の遷移によって放射される光は、これまで知られている範囲では円偏光性を持たない。一方、本発明に係る光学活性構造配位子を持つ希土類錯体は、電子軌道の準位間の遷移(f - f 遷移)によって一定の円偏光を放射する。

[0022] 円偏光発光を持つためには、具体的には、上記希土類イオンは、Ce (3価イオンのみ)、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb (3価イオンのみ)のいずれかのイオンであればよい。

[0023] 本発明に係る光学機能材料に使用し得る錯体には、種々のものが考えられる。前段落に記したように、中心となる希土類イオンだけでも十数種類存在し、それらと光学活性構造配位子との組み合わせは多数存在する。上記の希土類イオンにおける4 f 軌道の準位間のエネルギー差が周囲の配位子の種類にも依存するため、上記希土類イオンの変化のみならず、配位子の組み合わせを変化させることによっても、様々な波長域の円偏光発光を得ることができる。

[0024] 光学活性構造配位子には様々なものがあるが、本願では、一般式(4)

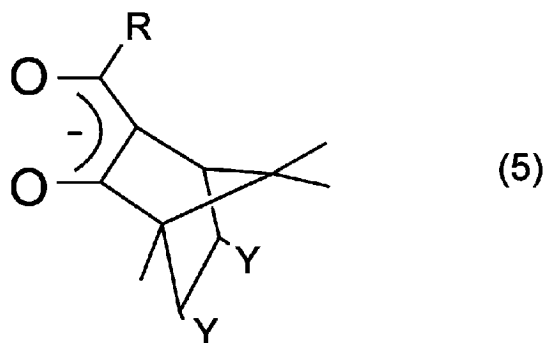
[化4]



(式中、Xは同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、C₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを表す。)で示されるビナフチル構造配位子や、

[0025] 一般式 (5)

[化5]



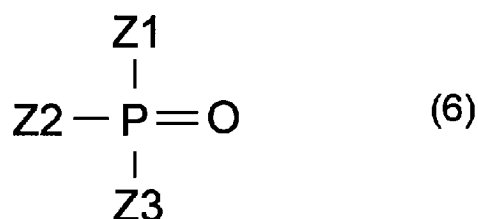
(式中、Yは同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、C₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、RはC₁からC₂₀

の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを表す。)で示されるfacam誘導体が好ましい。

特に、ビナフチル構造配位子およびfacam誘導体の両方が希土類イオンに配位した希土類錯体は優れた円偏光発光特性を示す。

[0026] また、一般式(6)

[化6]



(式中、Z1～Z3は同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、C₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを表す。)で示されるホスフィンオキシド誘導体と光学活性構造配位子である前述のfacam誘導体が希土類イオンに配位した希土類錯体も優れた円偏光発光特性を示す。

[0027] 本発明の希土類錯体を光学機能材料として用いる際は、その錯体の結晶を直接用いてもよいし、その錯体を透明ポリマーや透明ガラスなどの透明固体担体に含有させてもよい。また、その錯体を有機溶媒に溶解させて塗料とすることもできる。

実施例 1

[0028] 本発明の第1の実施例として、[(R)-BINAP]Eu(D-facam)₃錯体の合成方法を述べ、その性質について述べる。

[0029] BINAPは、以下のようにして合成した。(R)-BINAP(0.50 g, 0.80 mmol)をジクロロメタン(15 mL)に溶解させた。これを氷冷し、攪拌しながら過酸化水

素水 (35 %, 2.0 mL) を滴下し、8 時間攪拌を続けた。蒸留水を加えた後、ジクロロメタンで抽出を行なった (15 mL, 3回)。有機層をエバポレータにかけ溶媒を飛ばすと、白色の固体が得られた。この固体をエタノール/水の混合溶媒で再結晶操作を行ない、白色の針状結晶を得た。

・ 収率 99 %以上

・ $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : 6.8 (d, 4H), 7.2–7.3 (m, 8H), 7.3–7.5 (m, 12H), 7.6–7.7 (m, 4H), 7.8–7.9 (m, 4H)

・ ESI-MS (ESI+, m/z) : 655.19552 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)

[0030] $\text{Eu}(\text{D-facam})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ は、以下のようにして合成した。酢酸ユウロピウム・四水和物 (0.32 g, 0.80 mmol) の水溶液 (10 mL) を室温で1時間攪拌した。そこに D-facam (0.50 g, 2.0 mmol) のメタノール溶液 (20 mL) を加え、D-facam が完全に溶解するまでメタノールを加え、1時間攪拌した。28 %アンモニア水を少量滴下すると、黄白色の沈殿が直ちに生成した。3 時間攪拌を続け、沈殿を吸引ろ過して黄白色の固体を得た。この固体をメチルシクロヘキサンに溶解させ、還流条件下、1時間攪拌した後にろ過し、ろ液を静置させて黄色の針状結晶を得た。

・ 収率 49 %

・ ESI-MS (ESI+, m/z) : 1861.37 [$2\text{M}+\text{H}]^+$

[0031] $[(\text{R})\text{-BINAPO}]\text{Eu}(\text{D-facam})_3$ は、以下のようにして合成した。 $\text{Eu}(\text{D-facam})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (0.21 g, 0.23 mmol) と $(\text{R})\text{-BINAPO}$ (0.15 g, 0.23 mmol) をメタノール (30 mL) に溶解させ、還流条件下で8 時間攪拌した。その後、溶媒をエバポレータで除き、黄白色またはクリーム色の固体を得た。この固体をクロロホルム/ヘキサンの混合溶媒で再結晶させ、黄白色の針状結晶を得た。

・ 収率 56 %

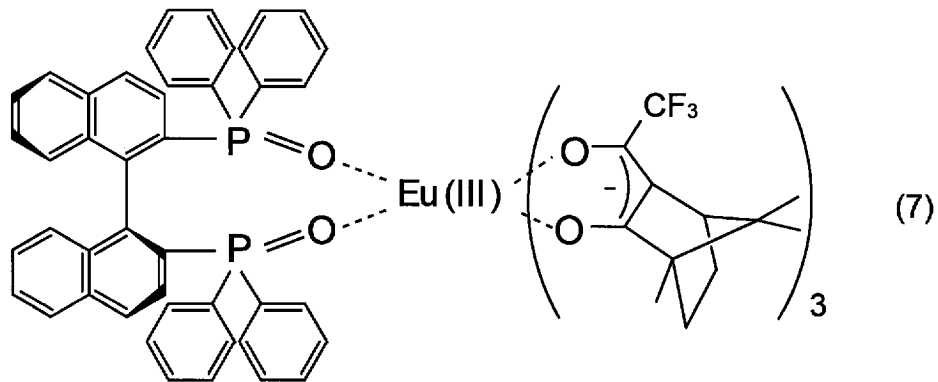
[0032] 得られた結晶を $^1\text{H-NMR}$ 、ESI-MS (エレクトロスプレー質量分析)、FT-IR (フーリエ変換赤外分光法) 及び元素分析で同定を行った。これらの結果を以下に示す。

・ ESI-MS (ESI+, m/z) : 1571.50555 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$)

- ・ $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz, 298 K), δ : 10.1–7.3, 7.2–6.2 (m, Aromatic), 2.4 (s), 2.0 (t), 1.0 (t), 0.3 (s), 0.2 (s), -0.2 (s), -0.7 (s) ppm.
- ・ IR (ATR) : 3800–3500 (w, O–H), 3050, 3000–2800 (w, C–H), 1655 (s, C=O), 1540 (s), 1440 (s), 1250–1050 (s, C–F), 1180 (s, P=O), 690 (s, Aromatic) cm^{-1} .

[0033] これらの結果から、得られた結晶は次の化学式 (7)

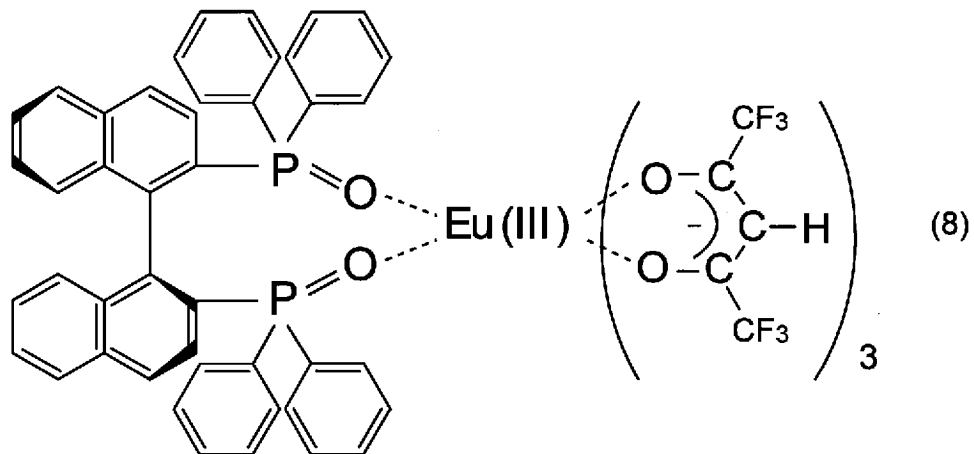
[化7]



で表される [(R)-BINAP]Eu(D-facam)₃ 錯体であるといえる。

[0034] 上記 [(R)-BINAP]Eu(D-facam)₃ 錯体の円偏光性を調べるために、円偏光発光スペクトルを測定した結果を図 1 に示す。図 2 には比較例として、次の化学式 (8)

[化8]



で示される [(R)-BINAP]Eu(hfa-H)₃錯体の円偏光発光スペクトルを示す。

[0035] また、図1および図2には、試料濃度が $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ のときの左回りの円偏光発光の強度と右回りの円偏光発光の強度から換算した異方性因子 g 値を示している。 g 値は円偏光発光の強度の差が無ければ0になり、左右どちらかの円偏光発光を多く吸収した場合は0からずれる。

[0036] 図1および図2から、本実施例である [(R)-BINAP]Eu(D-facam)₃錯体および比較例である [(R)-BINAP]Eu(hfa-H)₃錯体は円偏光発光を示すことが分かる。

比較例の希土類錯体では、波長域580nm~600nmにおいて、1%から2.5%程度の g 値を示した。

一方、本実施例の希土類錯体では、図1の矢印で示した部分において、40%もの明らかに高い g 値を示した。この点は注目すべきである。これは、 $f-f$ 遷移によって放射された光が高い円偏光性を持つことを意味している。

[0037] このように、本実施例では、2つ以上の異なる光学活性構造配位子が配位した希土類錯体において、円偏光性を持つ光の吸収機能が得られることが確認された。これは、電子軌道の準位間の遷移に起因すると考えられる。

実施例 2

[0038] 次に本発明の第2の実施例として、Eu(TPPO)₂(D-facam)₃錯体の合成方法を述べ、その性質について述べる。

TPPO (Triphenylphosphine oxide)は熱メタノール/水にて再結晶を行なったものを用いた。

Eu(TPPO)₂(D-facam)₃は、[Eu(D-facam)₃] (0.40 g, 0.44 mmol) およびTPPO (0.25 g, 0.88 mmol) をメタノール(60 mL)に溶解させ、還流条件下で8時間攪拌した。反応終了後、エバポレータで溶媒を除き、熱アセトニトリルにて再結晶操作を行ない、黄色の針状結晶を得た。

・収率56%

[0039] 得られた結晶をESI-MS (エレクトロスプレー質量分析)、¹H-NMR、FT-IR (フーリエ変換赤外分光法) 及び元素分析で同定を行った。これらの結果を以下

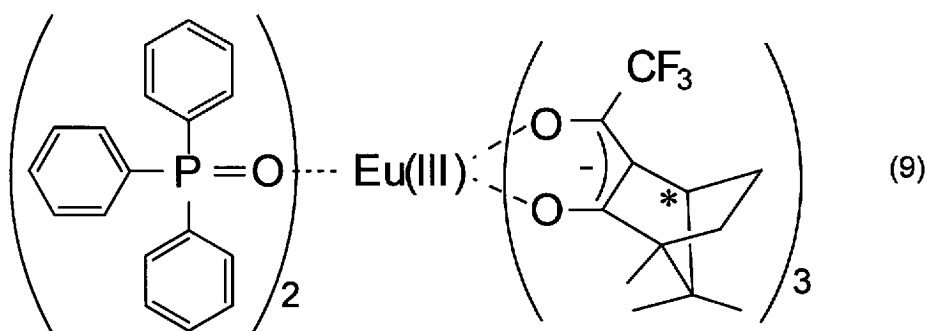
に示す。

- ・ ESI-MS (ESI+): 1203.218 ($[M-(D\text{-facam})]^+$) m/z
- ・ $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 300 MHz, 298K) δ : 11.99 (s), 7.78 (s), 3.39 (s), 2.52 (s), 1.42 (s), 0.85 (s), -0.08 (s), -0.83 (s), -1.47 (s) ppm.
- ・ FT-IR (KBr) : 3950-3550 (w, br, O-H), 3060 (s, C-H), 3025-2825 (s, C-H), 1965 (m), 1910 (m), 1825 (m), 1660 (s, C=O), 1540 (s), 1439 (s), 1200 (s, P=O) 1180-1050 (s, C-F), 725 (s, Aromatic), 695 (s, Aromatic) cm^{-1}
- ・ Anal. Found: C, 59.33 %; H, 4.70%. Calcd. for EuC₇₂H₇₂O₈F₉P₂: C, 59.63 %; H, 5.00%

また、得られた結晶の単結晶X線構造解析の結果を図3に示す。

[0040] これらの結果から、得られた結晶は次の化学式(9)

[化9]



で表される $[\text{Eu}(\text{TPPO})_2(\text{D-facam})_3]$ 錯体であるといえる。

[0041] 次に、上記 $[\text{Eu}(\text{TPPO})_2(\text{D-facam})_3]$ 錯体の円偏光性を調べるために、円偏光発光スペクトル(GPLスペクトル)を測定した。円偏光発光スペクトルは、 $[\text{Eu}(\text{TPPO})_2(\text{D-facam})_3]$ の Acetone- d_6 溶液 (1.0 mM) を調製し、30分間の N_2 バブリングを行なった後に以下の測定条件で測定を行なった。

<励起側> 励起波長350 nm、スリット幅3000 μm

<検出側> 感度Standard、走査速度10 nm/min、HT電圧780 V、レスポンス2.0 sec

測定波長630-575 nm、データ間隔0.1 nm、積算16回

[0042] CPLスペクトルの測定結果を発光スペクトル(Emission)と共に図4に示す。

図4に示す結果を基に、CPL異方性因子(Dissymmetry factor, g)を計算した。計算には以下の式を用いた。発光バンドの存在しない波長域での値は無視した。

$$g \text{ 値} = \Delta I / I = 2 (I_L - I_R) / (I_L + I_R)$$

[0043] g 値の計算結果を発光スペクトルと共に図5に示す。

図5から明らかなように、本実施例の $[\text{Eu}(\text{TPPO})_2(\text{D-facam})_3]$ 錯体は円偏光発光を示す。特に、矢印で示すように、発光波長が594nmにおける異方性因子は $g = -46.7 \times 10^{-2} (-46.7\%)$ となり、明らかに高い g 値を示している。なお、発光波長が610.5nmにおける異方性因子は $g = 3.29 \times 10^{-2} (3.29\%)$ であった。

[0044] 第1および第2の実施例から、配位子の少なくとも2つが光学活性構造を有する希土類錯体において、円偏光性を持つ光の吸収機能が得られることが確認された。

このように高い g 値を有する希土類錯体を用いて光学機能材料を製造すると、光学機能材料の素材化合物や希土類錯体を構成する化合物の純度に起因する検出誤差の影響を小さくすることができる。すなわち、化合物の純度に起因する検出誤差を0.1%とした場合、 g 値が40%の希土類錯体を用いた光学機能材料の検出結果は39.9~40.1%になる。これに対して、 g 値が1%の希土類錯体を用いた光学機能材料の検出結果は0.9~1.1%になる。つまり、 g 値が大きい希土類錯体を用いた光学機能材料ほど、誤差が相対的に小さくなり、検出結果のバラツキを小さくすることができる。また、希土類錯体の置換基の一部が変更された場合と製造誤差との判別が容易であるため、従来の希土類錯体を用いた光学機能材料に比べて、検出精度や識別精度が向上する。

[0045] 次に、本発明に係る(ジアステレオマー構造配位子が配位した)希土類錯体を用いた光学機能材料の具体例をいくつか述べる。

本発明に係る希土類錯体に紫外光から可視光を照射することにより、高い円偏光発光を得ることができる。この円偏光発光を識別できる検出器を設置

することによりセキュリティー関連分野や認証システムへ適用することが可能である。また、円偏光成分を放射できる特殊な光源など、広範な用途への適用が可能であると考えられる。

[0046] 本発明に係る希土類錯体を用いて、生体機能解明に向けた円偏光センサを作製することができる。例えば、タンパク質や生体試料等の不斉環境場に本発明に係る希土類錯体をラベリングし、光を照射することにより、不斉環境場に対応した円偏光発光を観察することが可能である。この強度の違いを検出することによって、当該物質どのような不斉環境場に置かれているかを識別することができる。上記円偏光発光センサの g 値が大きい波長領域を用いることにより、容易に識別が可能になる。

[0047] また、本発明に係る錯体を有機溶媒に溶解させて作製した塗料を対象物に塗布しておけば、上記円偏光センサで検知することによって上記対象物を抽出することができる。

[0048] 本発明に係る希土類錯体では、旋光性の違いのみを有する配位子をそれぞれ（別個に）使用した錯体を合成することにより、同じ組成であっても、左回りの円偏光発光を強く放射するものと右回りの円偏光発光を強く放射するものの両方が得られる。また、一の希土類錯体においても、波長に応じて左回りの円偏光を強く放射する場合と右回りの円偏光を強く放射する場合がある。そこで、一方の性質を示すものを 0、他方を 1 と定義すれば、この錯体あるいはこの錯体を含む光学機能材料を並べて、2 進数で表されたデータを記録することができる。そこへ光を当てることにより、データを読み出すことができる。

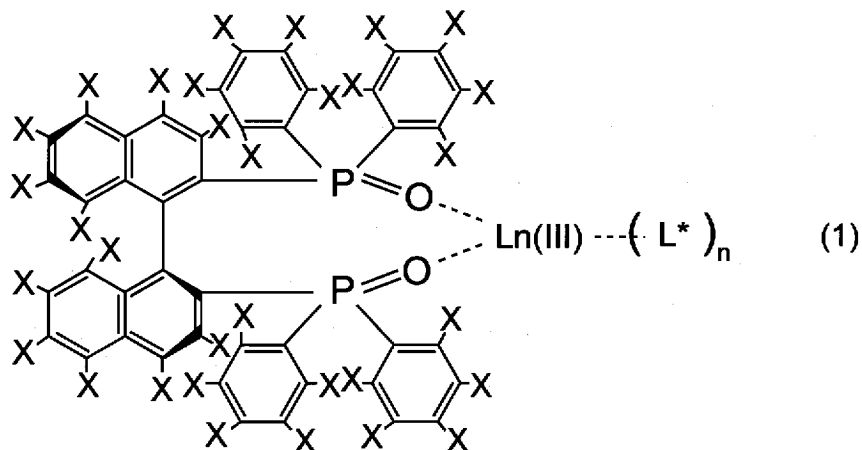
産業上の利用可能性

[0049] 本発明に係る希土類錯体は、円偏光フィルタやセキュリティーセンサー、バイオ関連に用いるラベリング剤（イムノアッセイ）、円偏光光源など様々な応用へと展開が期待される。本発明に係る希土類錯体を用いた場合、円偏光フィルタやその他の円偏光を用いる機器において、偏光板などを用いる必要が無くなるため、本発明は装置の小型化に寄与する。

請求の範囲

[1] 一般式 (1)

[化1]

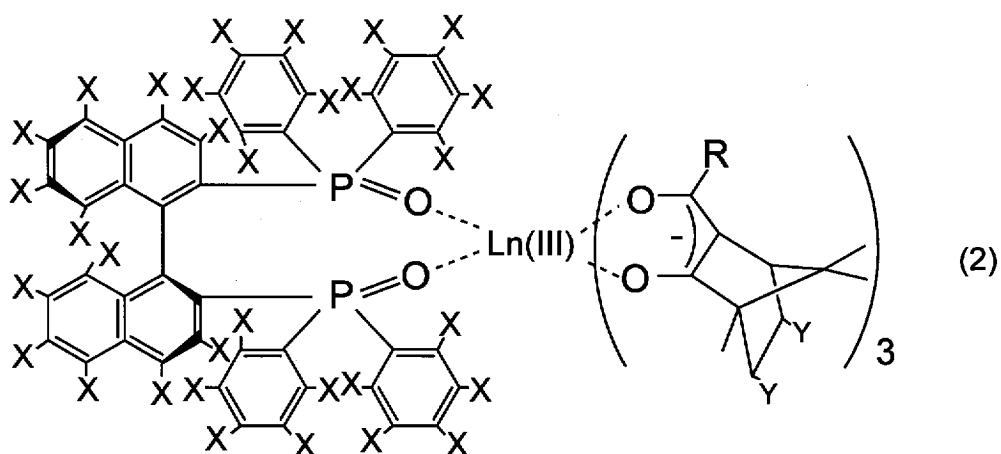


(式中、Ln(III)は3価の希土類イオン、Xは同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、C₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、L*はビナフチル構造配位子とは異なる光学活性構造配位子、nは1から4の整数を表す。)

で表されることを特徴とする希土類錯体。

[2] 一般式 (2)

[化2]

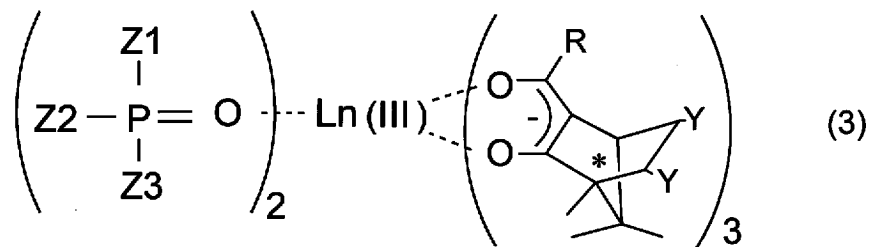


(式中、Ln(III)は3価の希土類イオン、XおよびYは同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、C₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、RはC₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを表す。)

で表されることを特徴とする希土類錯体。

[3] 一般式(3)

[化3]



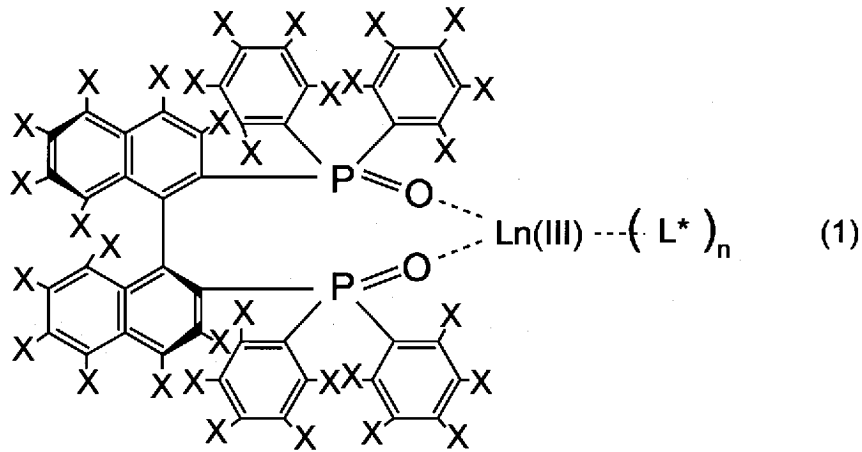
(式中、Ln(III)は3価の希土類イオン、Z₁~Z₃およびYは同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、C₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、RはC₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを表す。)

で表されることを特徴とする希土類錯体。

[4] 前記希土類イオンが、Euのイオンであることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の希土類錯体。

[5] 一般式(1)

[化1]

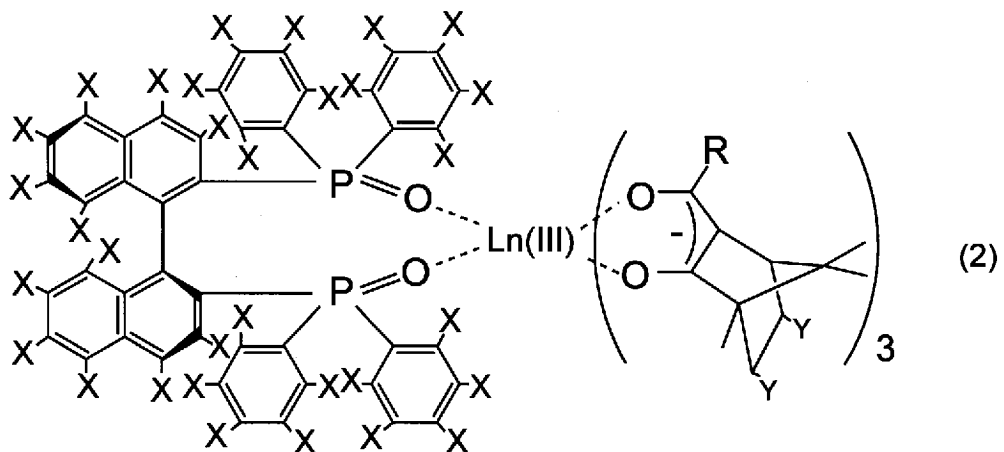


(式中、 $L_n(III)$ は3価の希土類イオン、 X は同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、 C_1 から C_{20} の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、 L^* はビナフチル構造配位子とは異なる光学活性構造配位子、 n は1から4の整数を表す。)

で表される希土類錯体を用いた発光部材を含むセキュリティシステム。

[6] 一般式(2)

[化2]



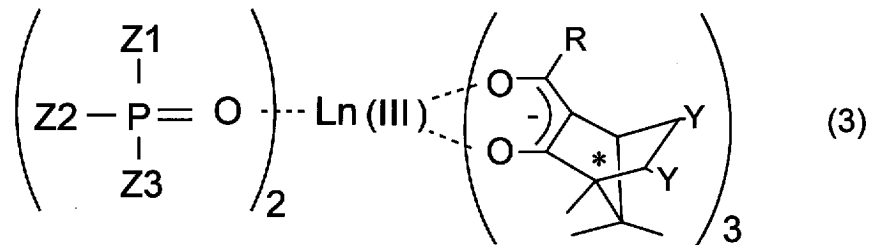
(式中、 $L_n(III)$ は3価の希土類イオン、 X および Y は同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、 C_1 から C_{20} の基、水酸基、ニトロ基、

アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、RはC₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを表す。)

で表される希土類錯体を用いた発光部材を含むセキュリティシステム。

[7] 一般式 (3)

[化3]



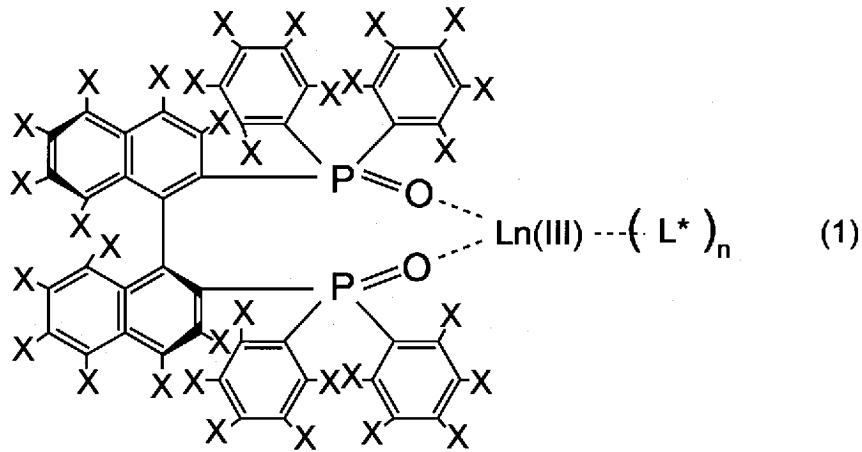
(式中、Ln(III)は3価の希土類イオン、Z1~Z3およびYは同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、C₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、RはC₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを表す。)

で表される希土類錯体を用いた発光部材を含むセキュリティシステム。

[8] 前記希土類イオンが、Euのイオンであることを特徴とする請求項5~7のいずれかに記載のセキュリティシステム。

[9] 一般式 (1)

[化1]

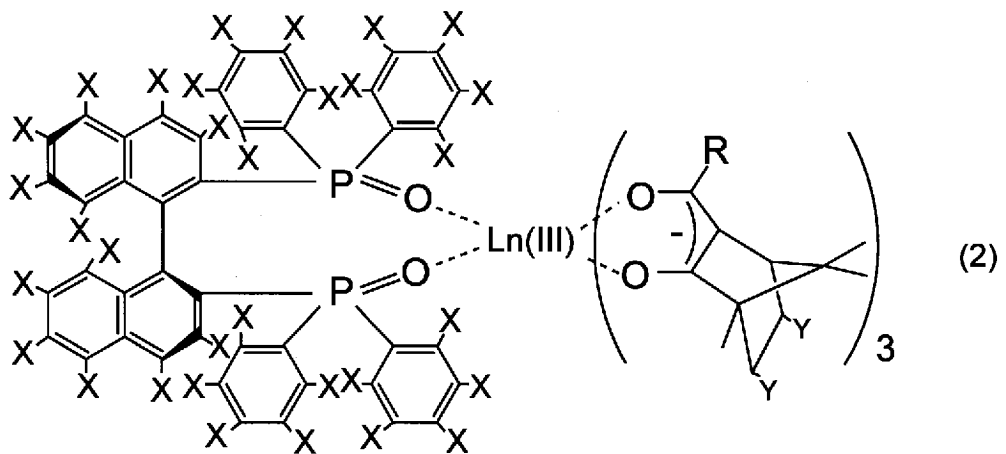


(式中、 $L_n(III)$ は3価の希土類イオン、 X は同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、 C_1 から C_{20} の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、 L^* はビナフチル構造配位子とは異なる光学活性構造配位子、 n は1から4の整数を表す。)

で表される希土類錯体を用いた発光光源。

[10] 一般式 (2)

[化2]



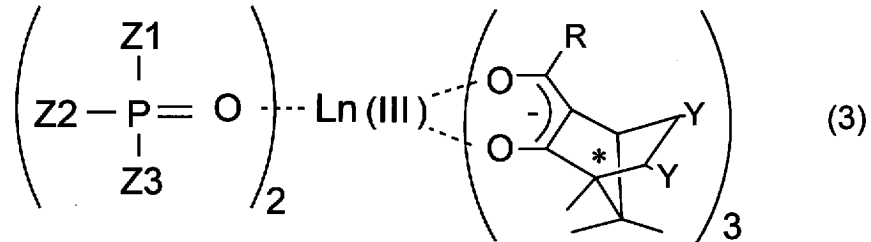
(式中、 $L_n(III)$ は3価の希土類イオン、 X および Y は同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、 C_1 から C_{20} の基、水酸基、ニトロ基、

アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、RはC₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを表す。)

で表される希土類錯体を用いた発光光源。

[11] 一般式 (3)

[化3]



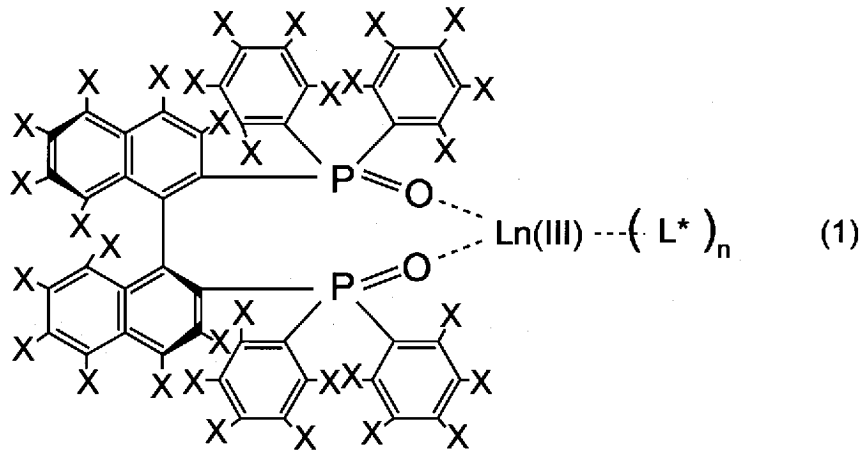
(式中、Ln(III)は3価の希土類イオン、Z1～Z3およびYは同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、C₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、RはC₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを表す。)

で表される希土類錯体を用いた発光光源。

[12] 前記希土類イオンが、Euのイオンであることを特徴とする請求項9～11に記載の発光光源。

[13] 一般式 (1)

[化1]

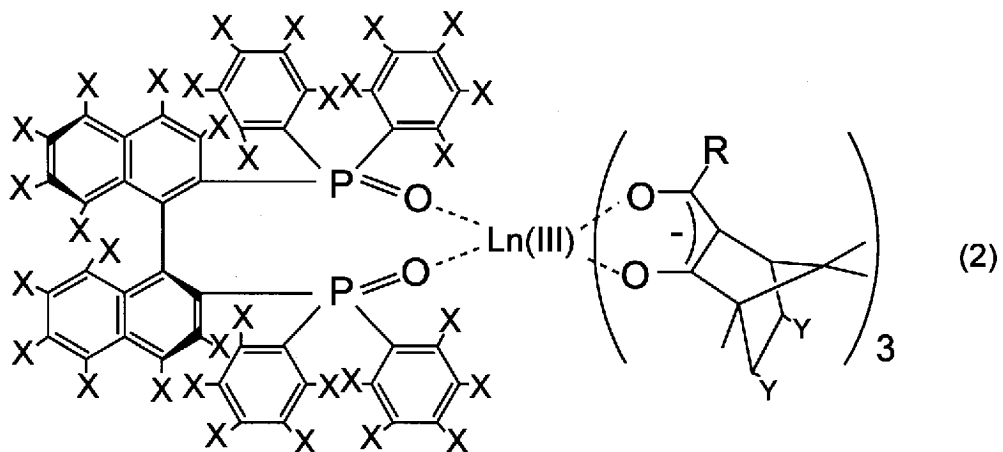


(式中、Ln(III)は3価の希土類イオン、Xは同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、C₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、L*はビナフチル構造配位子とは異なる光学活性構造配位子、nは1から4の整数を表す。)

で表される希土類錯体を用いた測定用標識剤。

[14] 一般式(2)

[化2]



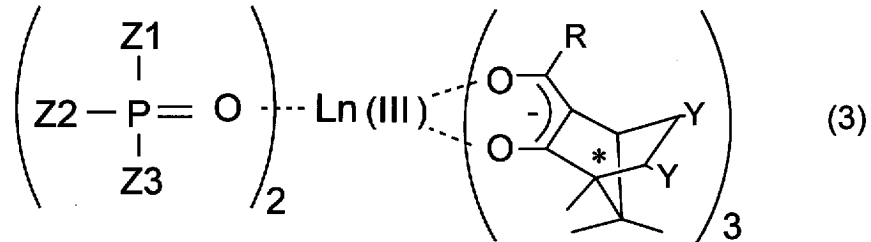
(式中、Ln(III)は3価の希土類イオン、XおよびYは同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、C₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、

アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、RはC₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを表す。)

で表される希土類錯体を用いた測定用標識剤。

[15] 一般式 (3)

[化3]



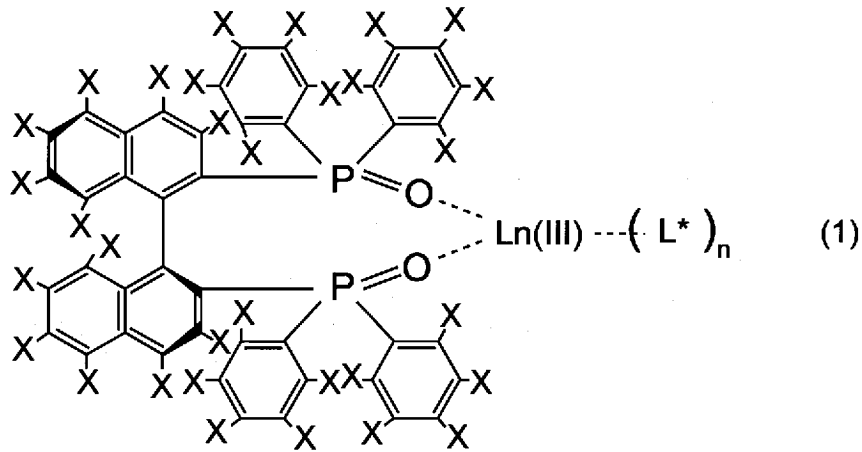
(式中、Ln(III)は3価の希土類イオン、Z1~Z3およびYは同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、C₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、RはC₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを表す。)

で表される希土類錯体を用いた測定用標識剤。

[16] 前記希土類イオンが、Euのイオンであることを特徴とする請求項13~15のいずれかに記載の測定用標識剤。

[17] 一般式 (1)

[化1]

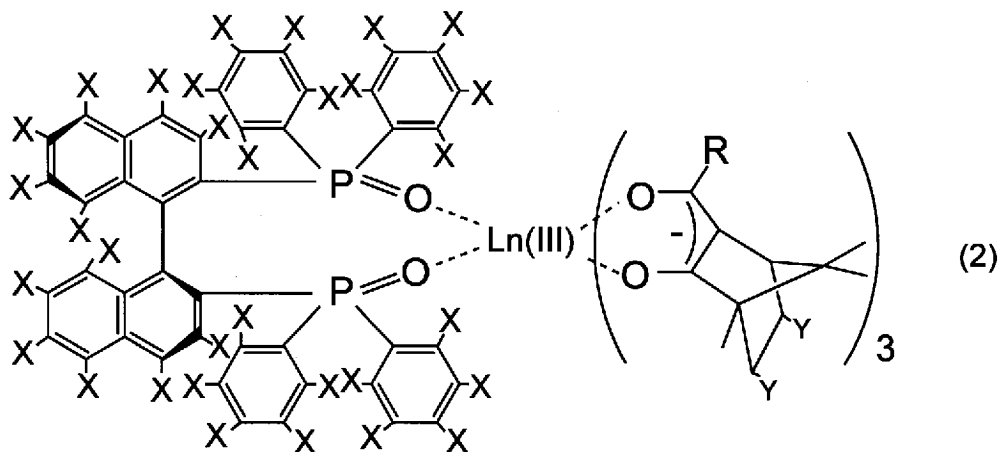


(式中、Ln(III)は3価の希土類イオン、Xは同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、C₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、L*はビナフチル構造配位子とは異なる光学活性構造配位子、nは1から4の整数を表す。)

で表される希土類錯体を用いた光学機能材料。

[18] 一般式(2)

[化2]



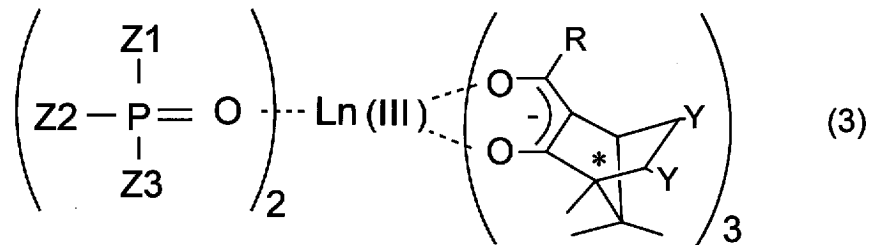
(式中、Ln(III)は3価の希土類イオン、XおよびYは同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、C₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、

アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、RはC₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを表す。)

で表される希土類錯体を用いた光学機能材料。

[19] 一般式 (3)

[化3]

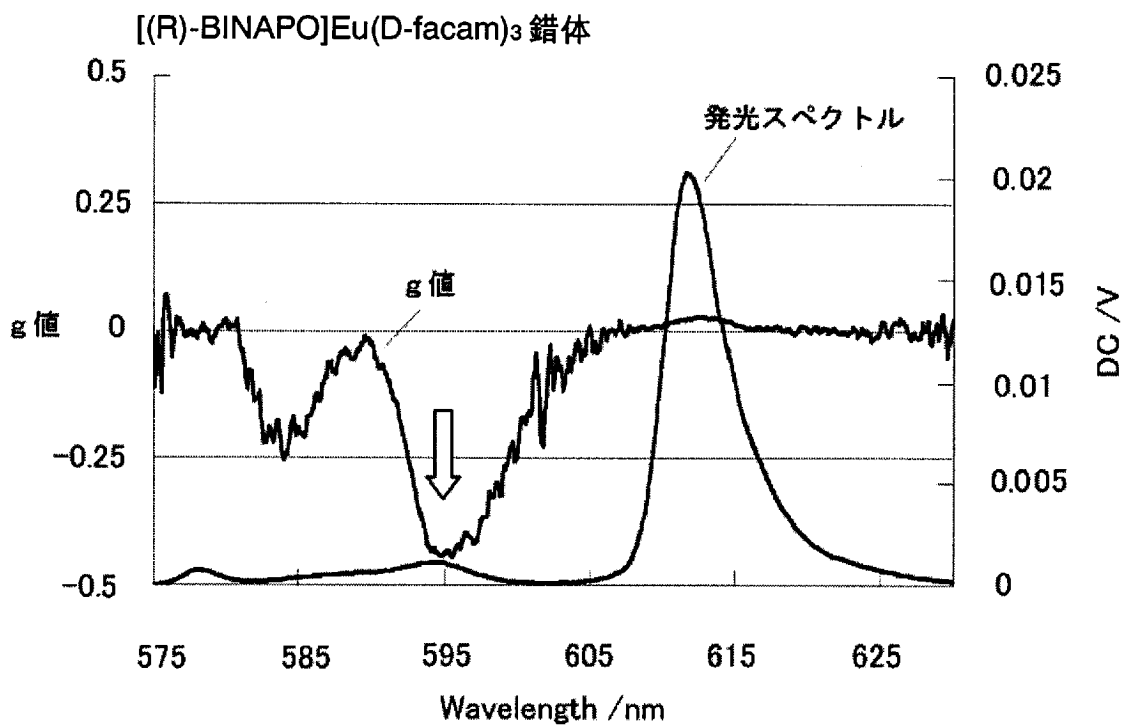


(式中、Ln(III)は3価の希土類イオン、Z1~Z3およびYは同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、C₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれか、RはC₁からC₂₀の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを表す。)

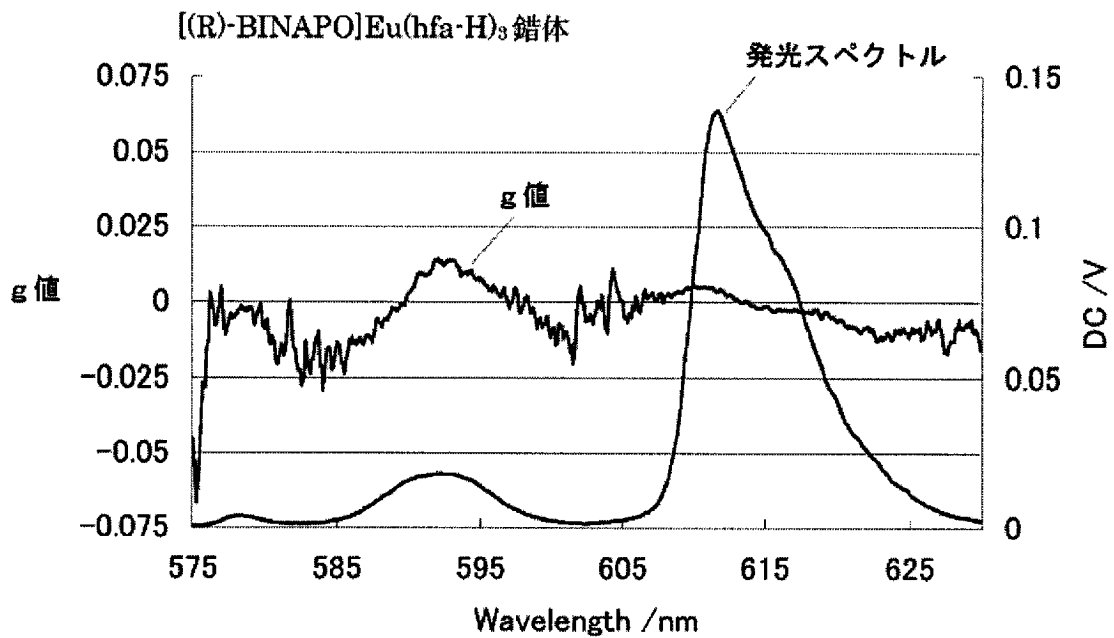
で表される希土類錯体を用いた光学機能材料。

[20] 前記希土類イオンが、Euのイオンであることを特徴とする請求項17~19のいずれかに記載の光学機能材料。

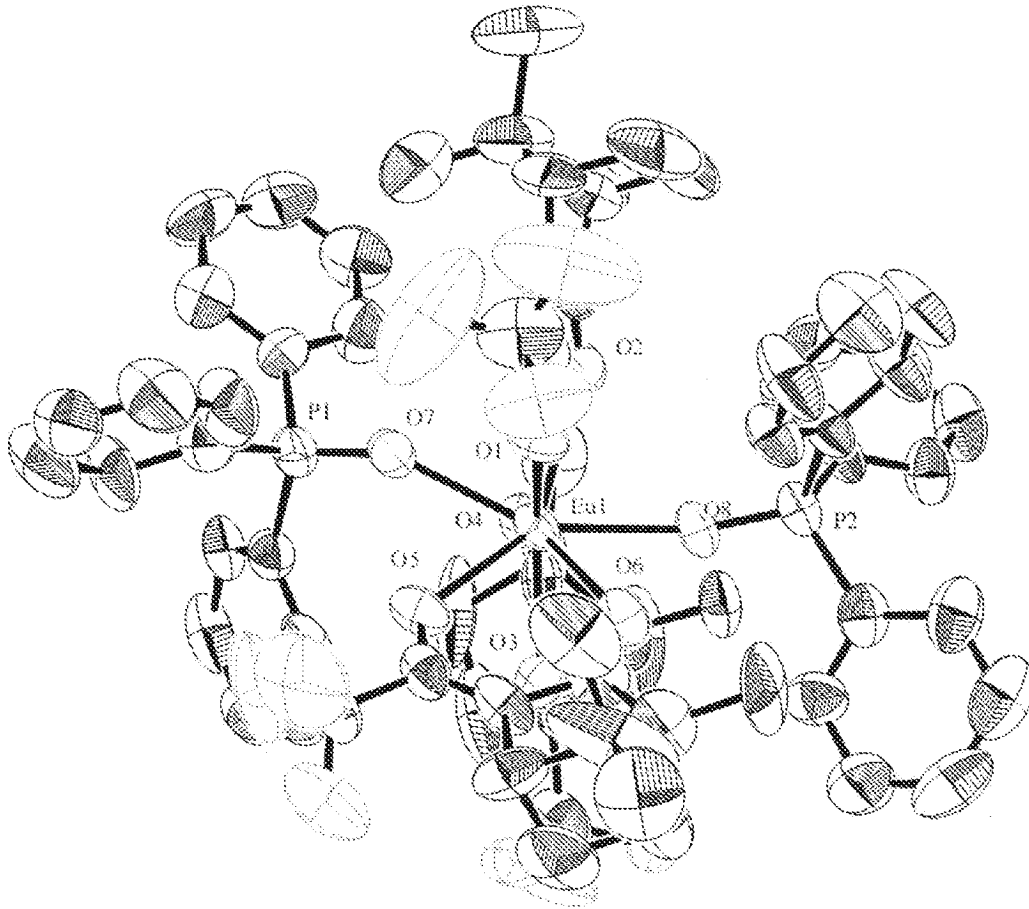
[図1]



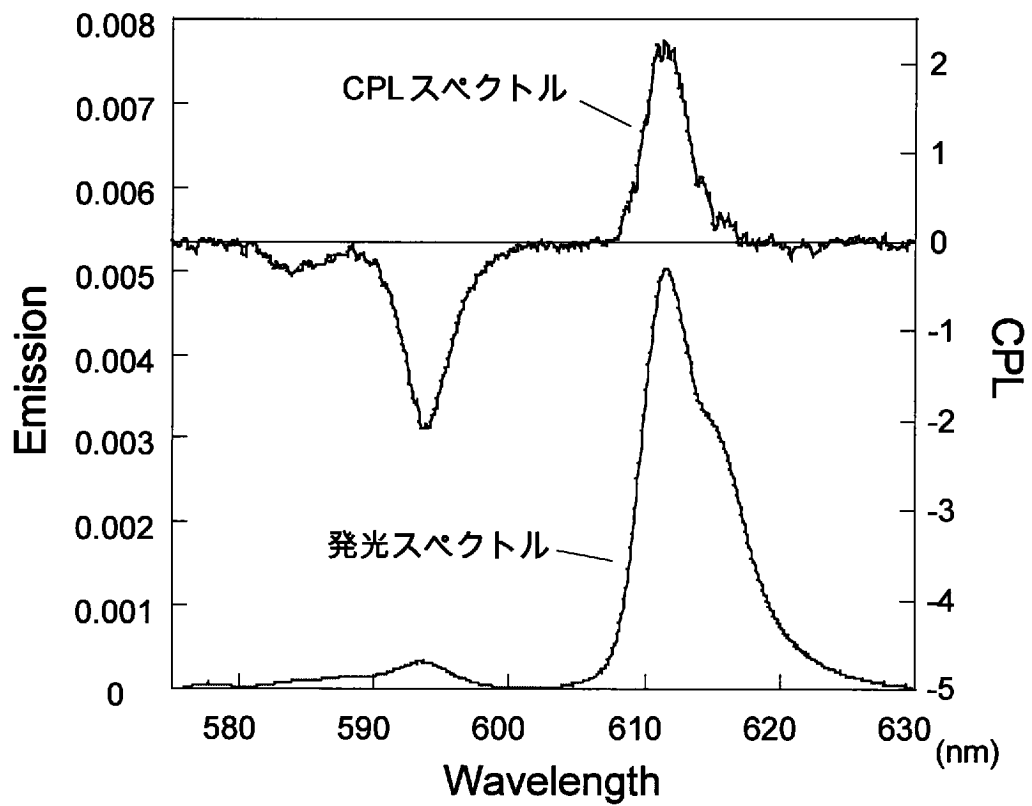
[図2]



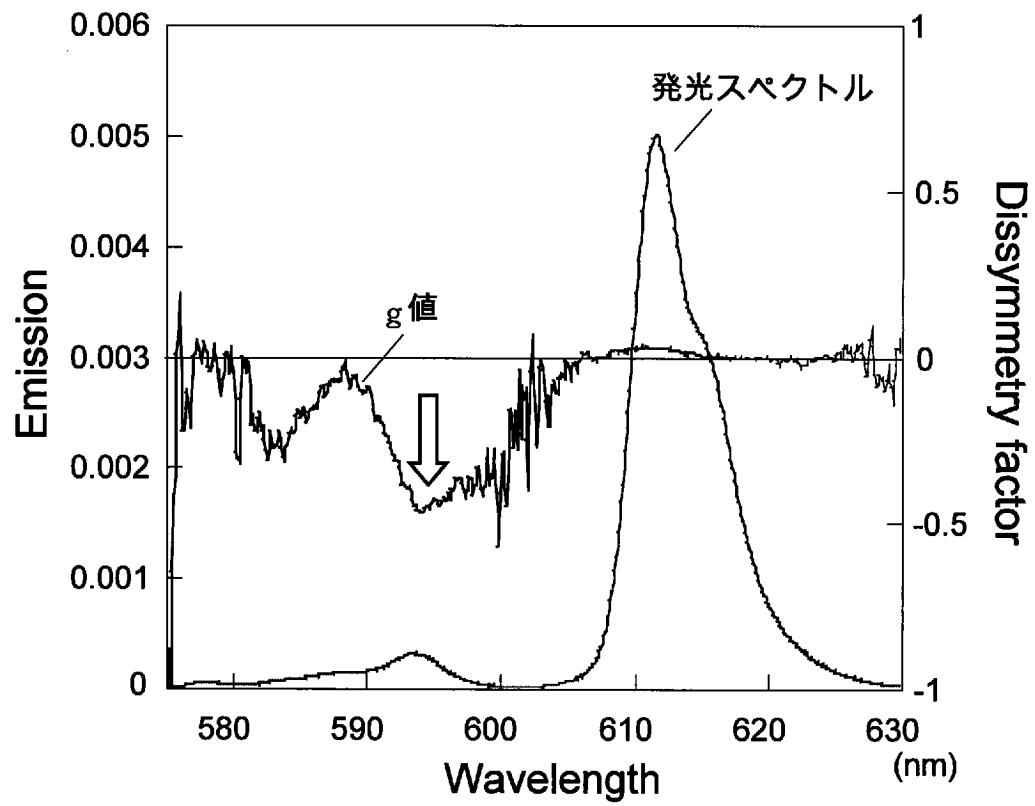
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/000464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07F19/00</i> (2006.01) i, <i>C07C49/92</i> (2006.01) i, <i>C07F5/00</i> (2006.01) i, <i>C07F9/53</i> (2006.01) i, <i>C09K11/06</i> (2006.01) i, <i>G01N21/21</i> (2006.01) i, <i>G01N21/78</i> (2006.01) i, <i>G01N33/535</i> (2006.01) i, <i>H01L51/50</i> (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) <i>C07F19/00</i> , <i>C07C49/92</i> , <i>C07F5/00</i> , <i>C07F9/53</i> , <i>C09K11/06</i> , <i>G01N21/21</i> , <i>G01N21/78</i> , <i>G01N33/535</i> , <i>H01L51/50</i> 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 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN) , REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-97240 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 14 April, 2005 (14.04.05), & JP 3687791 B2	1-20
A	JP 2005-114909 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 28 April, 2005 (28.04.05), (Family: none)	1-20
A	JP 2003-327590 A (Kansai Technology Licensing Organization Co., Ltd.), 19 November, 2003 (19.11.03), & JP 3579744 B2	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 April, 2008 (11.04.08)		Date of mailing of the international search report 22 April, 2008 (22.04.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/000464

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-81986 A (Kansai Technology Licensing Organization Co., Ltd.), 19 March, 2003 (19.03.03), & WO 2003/22857 A1	1-20

Claims 1, 5, 9, 13, and 17 relate to a complex compound represented by the general formula (1). In this compound, ligand L* as a component of the compound can be any of extremely various structures having an optically active structure. However, the compound which has proved to have high circularly light-polarizing properties is limited to one having 3-trifluoroacetyl-camphorato as ligand L*.

That properties of a complex compound including circularly light-polarizing properties not only depend on whether a ligand thereof merely has an optically active structure part but also are influenced by the functional group contained in the ligand and by the chemical structure of the whole ligand is a known technical matter. Consequently, it cannot be considered that complex compounds other than that having as a ligand a facam derivative having an asymmetric carbon atom have high circularly light-polarizing properties.

From the above, it is considered that the complex compounds of claims 1, 5, 9, 13, and 17 are not sufficiently supported by the description, except the complex compound specifically disclosed which has a facam derivative as a ligand.

Therefore, an international search report was made on the complex compound disclosed in and supported by the description, i.e., the complex compound represented by the general formula (1) which includes a facam derivative as a ligand, and on the complex compounds represented by the general formulae (2) and (3).

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07F19/00(2006.01)i, C07C49/92(2006.01)i, C07F5/00(2006.01)i, C07F9/53(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, G01N21/21(2006.01)i, G01N21/78(2006.01)i, G01N33/535(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. C07F19/00, C07C49/92, C07F5/00, C07F9/53, C09K11/06, G01N21/21, G01N21/78, G01N33/535, 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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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)

CA(STN), 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 請求の範囲の番号
A	JP 2005-97240 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2005.04.14, & JP 3687791 B2	1-20
A	JP 2005-114909 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2005.04.28, (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2003-327590 A (関西ティール・エル・オー株式会社) 2003.11.19, & JP 3579744 B2	1-20

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 11.04.2008	国際調査報告の発送日 22.04.2008
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉良 優子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

3036

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 請求の範囲の番号
A	JP 2003-81986 A (関西ティール・エル・オー株式会社) 2003. 03. 19, & WO 2003/22857 A1	1-20

請求の範囲1、5、9、13、17は、一般式(1)で表される錯体化合物に関する発明であり、当該化合物を構成する配位子L*として、光学活性構造を有する非常に多岐にわたる構造のものを含むものであるにも関わらず、高い円偏光発光を持つことが実現されているのは、**3-trifluoroacetyl-camphorato**を配位子L*として採用したもののみである。

そして、錯体化合物における円偏光発光等の特性は、単に配位子が光学活性構造部分を持つかどうかだけでなく、配位子を構成する官能基や配位子全体の化学構造に影響されることは周知の技術的事項であるから、不斉炭素を有する **facam** 誘導体の配位子を採用した錯体化合物以外のものまで、高い円偏光発光を示すとはいえない。

このため、請求の範囲1、5、9、13、17は、具体的に開示された **facam** 誘導体の配位子を採用する錯体化合物以外は、明細書に十分な裏付けがなされていない。

よって、国際調査報告は、明細書に開示され、裏付けられている、一般式(1)において **facam** 誘導体の配位子を採用した錯体化合物、及び、一般式(2)、(3)に含まれる錯体化合物について作成した。