

(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
2009年9月11日(11.09.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/110199 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 9/53 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01) C07F 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/000866
- (22) 国際出願日: 2009年2月26日(26.02.2009)
- (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 2008-052779 2008年3月4日(04.03.2008) 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). 国立大学法人静岡大学(National University Corporation Shizuoka University) [JP/JP]; 〒4228529 静岡県静岡市駿河区大谷836 Shizuoka (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). 川井秀記(KAWAI, Hideki) [JP/JP]; 〒4328011 静岡県浜松市中区城北3丁目5-1 国立大学法人静岡大学電子工学研究所内 Shizuoka (JP). 河合壯(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).
- (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恵王子町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,

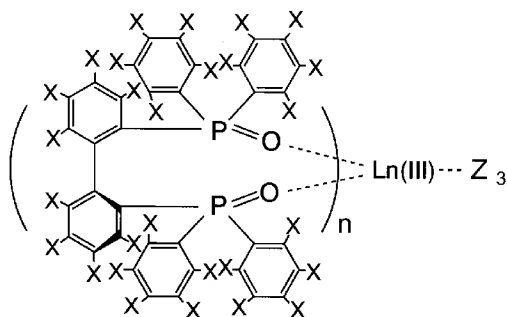
[続葉有]

(54) Title: NEAR INFRARED STRONGLY LUMINOUS RARE EARTH COMPLEX

(54) 発明の名称: 近赤外強発光性希土類錯体

[図3]

		EE	
		DD 希土類錯体	発光量子 収率(%)
AA	実施例 1	Yb(PMS) ₃ (BIPHEPO) ₃	53.0%
BB	比較例 1	Yb(CH ₃ COO) ₃	1.5%
CC	比較例 2	Yb(PMS) ₃ (H ₂ O) _n	5.3%



(57) Abstract: Disclosed is a near infrared strongly luminous rare earth complex that has excellent luminescence characteristics in a near infrared region. The near infrared strongly luminous rare earth complex is characterized in that the structure of the near infrared strongly luminous rare earth complex is represented by the following general formula (1) wherein Ln(III) represents a trivalent rare earth ion; n is an integer of 3 or more; Xs, which may be the same or different, represent a hydrogen atom, a deuterium atom, a halogen atom, a C₁-C₂₀ group, a hydroxyl group, a nitro group, an amino group, a sulfonyl group, a cyano group, asilyl group, a phosphonic acid group, a diazo group, or a mercapto group; and Z represents a bidentate ligand.

(57) 要約: 本発明は、近赤外領域に優れた発光特性を有する近赤外強発光性希土類錯体を提供するためになされた。本発明の近赤外強発光性希土類錯体は、その構造が以下の一般式(1) (式中、Ln(III)は3価の希土類イオンを示す。nは3以上の整数を示し、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示す。Zは二座の配位子を示す。) で表されることを特徴とする。

AA EXAMPLE 1
BB COMPARATIVE EXAMPLE 1
CC COMPARATIVE EXAMPLE 2
DD RARE EARTH COMPLEX
EE LUMINESCENT QUANTUM YIELD (%)

WO 2009/110199 A1



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, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

近赤外強発光性希土類錯体

技術分野

[0001] 本発明は、所定の励起光を照射することにより近赤外領域の光を発する近赤外強発光性希土類錯体に関する。

背景技術

[0002] 従来から、光機能材料や発光体材料として各種の希土類錯体が開発されている。このうち、特に近赤外領域で発光する希土類錯体は、その不可視性からセキュリティ関連分野での利用が期待され、生体高透過性からバイオ関連に用いるラベリング剤としての利用が期待されている。また、近赤外領域の光は光情報通信分野においても利用価値が高い。

[0003] 本発明者らは、+3価の希土類錯体を含有する組成物が優れた発光特性を有することを見出しており、特に、近赤外領域に優れた発光特性を示す発光体として強発光性ネオジウム錯体を開発した（非特許文献1）。このネオジウム錯体の近赤外領域における有機媒体中の発光量子収率は約3%である。

また、スイスのブンズリーらは近赤外領域の発光量子収率が2.1%のイッテルビウム錯体を発表した（非特許文献2）。さらに本発明者も、近年、近赤外領域における発光量子収率が約7.4%のイッテルビウム錯体を発表した（非特許文献3）。

非特許文献1：Y. Hasegawa et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 357 (2000)

非特許文献2：J. G. Bunzli et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 23, 4739 (2005).

非特許文献3：Y. Hasegawa et al., 日本化学会春季年会 (2007), *Jpn. J. Appl. Phys.* in press

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] このように、近赤外領域で発光する種々の希土類錯体の開発が進められているが、いずれも発光量子収率が低く、発光特性が満足できるレベルに達し

ていない。このため、光機能材料として十分な発光強度を得るためには多量の錯体が必要である。

[0005] 本発明が解決しようとする課題は、近赤外領域に優れた発光特性を有する近赤外強発光性希土類錯体を提供することである。

課題を解決するための手段

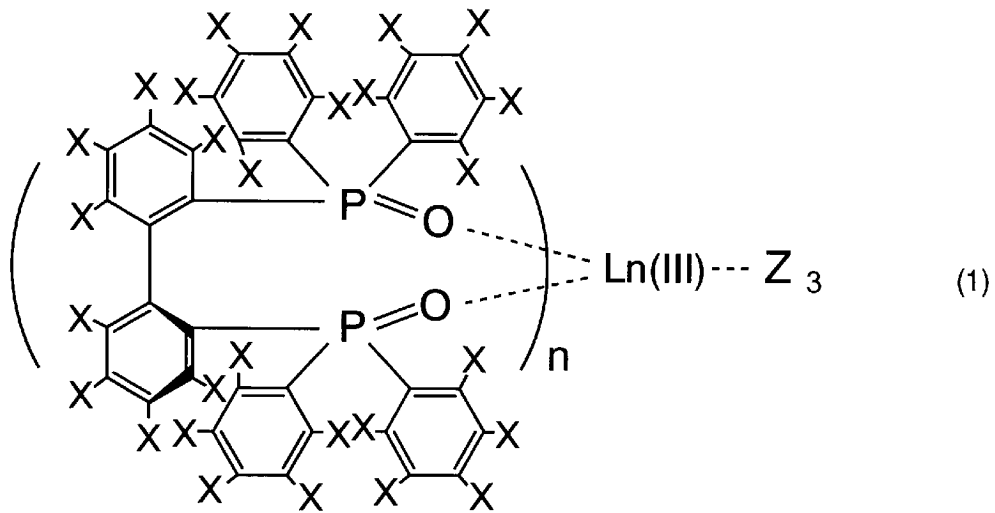
[0006] 低振動型構造として分子振動が小さくなるように錯体を分子設計すれば、分子振動により励起された電子が失活することを抑制して、発光量子収率を高めた構造とすることができる。この点を考慮して、近赤外領域で高い発光量子収率が得られる希土類錯体について発明者らは鋭意研究を重ねた。

[0007] その結果、ビフェニル基を有する二座のリン酸配位子を3個以上と、この配位子とは異なる二座の配位子を3個、配位させた希土類三元錯体の近赤外領域の発光量子収率が、公知の近赤外発光性希土類錯体に比して著しく大きくなることを見出し、本発明を完成するに至った。本明細書では、このような希土類錯体を近赤外強発光性希土類錯体と呼ぶ。

リン酸二重結合は低振動型構造として知られており、このような構造を有する配位子が配位することにより、本発明の希土類錯体では電子の失活が抑制されて、発光量子収率が向上したものと思われる。

[0008] 特に本発明は、以下の一般式(1)

[化1]

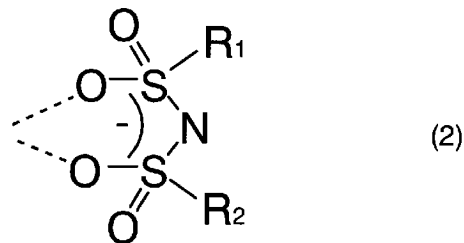


(式中、 $L_n(III)$ は3価の希土類イオンを示す。 n は3以上の整数を示し、 X は同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、 C_1 から C_{20} の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを示す。 Z は二座の配位子を示す。)

で表される近赤外強発光性希土類錯体に係る。

[0009] さらに、本発明は一般式(1)中、 Z で示される配位子が以下の一般式(2)

[化2]



(式中、 R_1 及び R_2 は同一又は異なって、水素原子を含まない C_1 から C_{22} の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まない芳香族ヘテロ環基を示す。)

で表される近赤外強発光性希土類錯体に係る。

[0010] Yb³⁺、Er³⁺、Nd³⁺は近赤外領域で優れた発光特性を示す。従って、本発明の近赤外強発光性希土類錯体の中心イオンとしてYb³⁺、Er³⁺、Nd³⁺を用いることができる。

発明の効果

[0011] 本発明に係る近赤外強発光性希土類錯体によれば、近赤外領域で高い発光量子収率を示すため、セキュリティ関連、バイオ・メディカル関連及び光情報通信関連の用途に有用であり、例えばセキュリティインクや、バイオラベリング剤、医療用レーザー、光ファイバーなどに使用できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の第1の実施例であるYb(PMS)₃(BIPHEPO)₃錯体の化学式を示す図。

[図2]Yb(PMS)₃(BIPHEPO)₃錯体と、比較例のYb錯体 (Yb(CH₃COO)₃、Yb(PMS)₃(H₂O)_n) の発光スペクトルを示す図。

[図3]Yb(PMS)₃(BIPHEPO)₃錯体と、比較例のYb錯体 (Yb(CH₃COO)₃、Yb(PMS)₃(H₂O)_n) の発光量子収率を示す表。

[図4]Yb(PMS)₃(BIPHEPO)₃錯体の吸収スペクトルを示す図。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 本発明を製造例、実施例に基づき詳細に説明する。

[製造例1]

Yb(PMS)₃(H₂O)₈錯体の合成

酸化イッテルビウム (Yb₂O₃: 7.0g, 17.8mmol) を水200mlに分散し、ビストリフルオロメタンスルホニルイミド (CF₃SO₂NH SO₂ CF₃(PMS): 10.0g, 35.6mmol) を加えて120時間室温で攪拌した。その後濾過をして未反応のYb₂O₃を取り除き、ろ液中の水を留去することで目的物である白色固体を得た。収量は10.9gであった。得られたYb(PMS)₃(H₂O)₈錯体の元素分析結果を以下に示す。

元素分析: C₆H₁₆F₁₈O₂₀S₆Yb

実測値: C, 6.06; H, 1.19; N, 3.63 %

計算値：C, 6.23; H, 1.39; N, 3.63 %

[0014] [製造例 2]

1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイルビスジフェニルホスフィンオキシドの合成
1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイルビスジフェニルホスフィン ((C₆H₅)₂P(C₆H₄)-(C₆H₄)P(C₆H₅)₂ (BIPHEP) 1.0g) をジクロロメタン60mlに溶解し、氷冷下30%過酸化水素水を5ml滴下して6時間攪拌した。得られた反応溶液を水で数回洗浄し、ジクロロメタン層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。その後、硫酸マグネシウムを濾過で取り除き、得られた溶液からジクロロメタンを留去することで白色固体を得た。得られた白色固体を水/エタノールで再結晶することにより目的化合物を得た。¹H-NMR(アセトン-d₆, 標準物質TMS; ppm)の測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(アセトン-d₆, 標準物質TMS; ppm): δ 7.7, 7.55, 7.4, 7.2, 6.9 (m, aromatic C-H)

[0015] [実施例 1]

Yb(PMS)₃(BIPHEP)₃錯体の合成

上述した方法で得られたYb錯体 (Yb(PMS)₃(H₂O)₈: 0.13g, 0.12mmol) と1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジイルビスジフェニルホスフィンオキシド (BIPHEP: 0.2g, 0.36mmol) を100mlのメタノールに溶かし、12時間加熱還流を行った。12時間後、濾過によって不純物を取り除き、メタノールを減圧留去により白色生成物を得た。この粉体を水に分散して未反応のYb(PMS)₃(H₂O)₈錯体を除去した後、濾過を行い、真空乾燥することで白色の目的化合物を得た。収量は92mg、収率は28%であった。得られたYb(PMS)₃(BIPHEP)₃錯体のIR(cm⁻¹)、¹H-NMR(アセトン-d₆, 標準物質TMS; ppm)、及び元素分析の結果を以下に示す。また、Yb(PMS)₃(BIPHEP)₃錯体の化学式を図1に示す。

IR(cm⁻¹): 1645(C=C, st), 1439, 1352(S=O, st), 1190, 1134, 1055(P=O, C-F, C-N, st)

¹H-NMR(アセトン-d₆, 標準物質TMS; ppm): δ 7.5, 7.3 (m, aromatic C-H)

元素分析: C114H84F18N3018P6S6Yb

実測値：C, 50.98; H, 3.09; N, 1.59 %

計算値：C, 51.14; H, 3.16; N, 1.57 %

[0016] [発光量子収率及び発光スペクトル]

実施例 1 で得られた $\text{Yb}(\text{PMS})_3(\text{BIPHEPO})_3$ 錯体のジメチルスルホキシド- d_6 溶液 (Yb イオン濃度：10mM) の発光スペクトル及び発光量子収率を測定した (励起波長：940nm)。また、 $\text{Yb}(\text{PMS})_3(\text{BIPHEPO})_3$ 錯体と同様の条件で、比較例としての 2 つの Yb 錯体、 $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 及び $\text{Yb}(\text{PMS})_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1\sim 10$) の発光スペクトル及び発光量子収率を測定した。 $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ は標準錯体であり、市販品を用いた。発光量子収率は、 $\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ の発光量子収率を 1.5% としたときの相対% である。結果を図 2 及び図 3 に示す。

[0017] [吸収スペクトル]

実施例 1 の $\text{Yb}(\text{PMS})_3(\text{BIPHEPO})_3$ 錯体のジメチルスルホキシド- d_6 溶液 (Yb イオン濃度：10mM) を、紫外可視近赤外透過型分光光度計を用いて吸収スペクトルを測定した。その結果を図 4 に示す。

[0018] 図 2 及び図 3 から明らかなように、実施例 1 の $\text{Yb}(\text{PMS})_3(\text{BIPHEPO})_3$ 錯体は近赤外領域 (980nm 付近) に強発光を示し、その発光量子収率は比較例に比べて予想を超える大きな値を示した。また、「背景技術」の欄で示した非特許文献 1～3 に記載のイッテルビウム錯体、ネオジム錯体と比べても発光量子収率が飛躍的に向上していることが分かる。

従って、近赤外領域で優れた発光特性を示す実施例 1 の希土類錯体は、少量でも十分な発光強度を得ることができる。このため、セキュリティインク等のセキュリティ関連分野や生体標識等のバイオ関連分野において有用である。

[0019] また、図 4 に示す通り、 $\text{Yb}(\text{PMS})_3(\text{BIPHEPO})_3$ 錯体は 900nm～1050nm にその中心イオン Yb^{3+} の $f-f$ 遷移によるブロードな吸収ピークが生じている。このような吸収特性は、 $\text{Yb}(\text{PMS})_3(\text{BIPHEPO})_3$ 錯体と例えば EL 等の広域発光体との組み合わせに大きな効果をもたらすものと考えられる。

[0020] なお、イッテルビウム (Yb) の他、エルビウム (Er) 及びネオジム (

Nd) も近赤外領域に発光スペクトルを有する希土類元素として知られている。従って、本発明の近赤外強発光性希土類錯体の中心イオンとして、Yb³⁺の他、Er³⁺、Nd³⁺を用いた場合でも同様の効果が期待できる。以下に、これらEr³⁺、Nd³⁺を用いた本発明の希土類錯体の合成方法の例を示す。

[0021] [実施例 2]

Nd(PMS)₃(BIPHEPO)₃錯体の合成

上述したYb錯体と同様の合成方法によって得られたNd錯体 (Nd(PMS)₃(H₂O)₈: 0.31g, 0.3mmol) と1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイルビスジフェニルホスフィンオキシド(BIPHEPO: 0.5g, 0.9mmol)を100mlのメタノールに溶かし、12時間加熱還流を行った。12時間後、濾過によって不純物を取り除き、メタノールを減圧留去により薄紫色生成物を得た。

この粉体を水に分散して未反応のNd(PMS)₃(H₂O)₈錯体を除去した後、濾過を行い、真空乾燥することで薄紫色の目的化合物を得た。収量は230mg、収率は29%であった。得られたNd(PMS)₃(BIPHEPO)₃錯体のIR(cm⁻¹)、¹H-NMR(アセトン-d₆, 標準物質TMS; ppm)、及び元素分析の結果を以下に示す。

IR(cm⁻¹): 1635(C=C, st), 1352(S=O, st), 1192, 1142, 1053(P=O, C-F, C-N, st)

¹H-NMR(アセトン-d₆, 標準物質TMS; ppm): δ 7.5, 7.2 (m, aromatic C-H)

元素分析: C₁₁₄H₈₄F₁₈N₃Nd₀18P₆S₆

実測値: C, 51.69; H, 3.13; N, 1.48 %

計算値: C, 51.70; H, 3.20; N, 1.59 %

[0022] [実施例 3]

Er(PMS)₃(BIPHEPO)₃錯体の合成

上述したYb錯体と同様の合成方法によって得られたEr錯体 (Er(PMS)₃(H₂O)₈: 0.31g, 0.3mmol) と1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイルビスジフェニルホスフィンオキシド(BIPHEPO: 0.5g, 0.9mmol)を100mlのメタノールに溶かし、12時間加熱還流を行った。12時間後、濾過によって不純物を取り除き、メタノールを減圧留去し、さらにヘキサンを加えて共沸留去して、ピンク色生成物を得

た。

[0023] この粉体を水に分散して未反応の $\text{Er}(\text{PMS})_3(\text{H}_2\text{O})_8$ 錯体を除去した後、濾過を行い、真空乾燥することでピンク色の目的化合物を得た。収量は12mg、収率は1.5%であった。得られた $\text{Er}(\text{PMS})_3(\text{BIPHEPO})_3$ 錯体のIR(cm^{-1})、 $^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6 , 標準物質TMS; ppm)、及び元素分析の結果を以下に示す。

IR(cm^{-1}): 1628(C=C, st), 1350(S=O, st), 1182, 1136, 1053(P=O, C-F, C-N, st)

$^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6 , 標準物質TMS; ppm): δ 7.5, 7.4 (m, aromatic C-H)

元素分析: $\text{C}_{114}\text{ErH}_{84}\text{F}_{18}\text{N}_{30}\text{I}_{8}\text{P}_6\text{S}_6$

実測値: C, 50.89; H, 3.02; N, 1.42 %

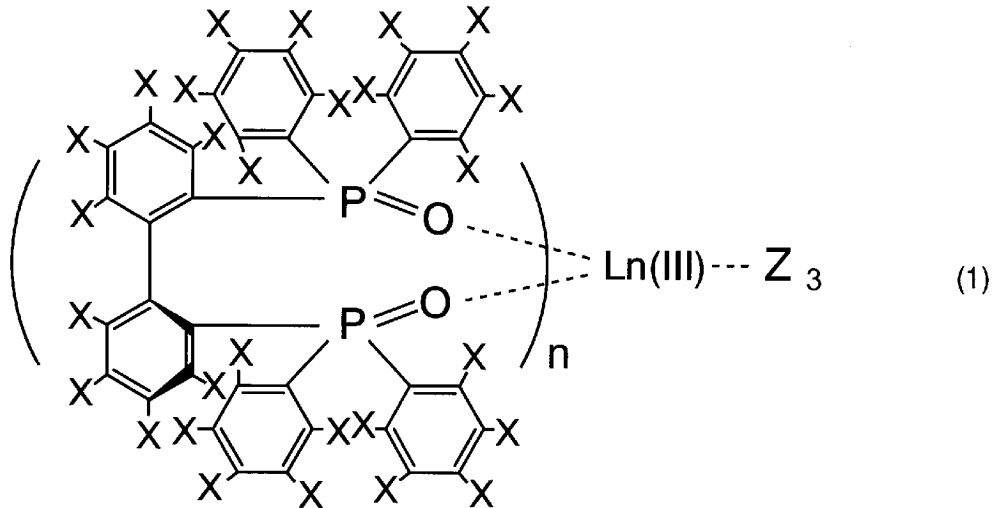
計算値: C, 51.26; H, 3.17; N, 1.57 %

請求の範囲

[1] ビフェニル基を有する二座のリン酸配位子を 3 個以上と、この配位子とは異なる二座の配位子を 3 個、配位させた近赤外強発光性希土類錯体。

[2] 錯体構造が以下の一般式 (1)

[化1]

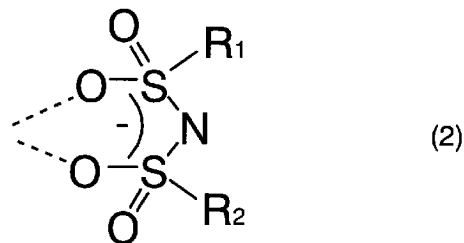


(式中、 $L_n(III)$ は3価の希土類イオンを示す。 n は3以上の整数を示し、 X は同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、 C_1 から C_{20} の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを示す。 Z は二座の配位子を示す。)

で表されることを特徴とする請求項1に記載の近赤外強発光性希土類錯体。

[3] Z が一般式 (2)

[化2]

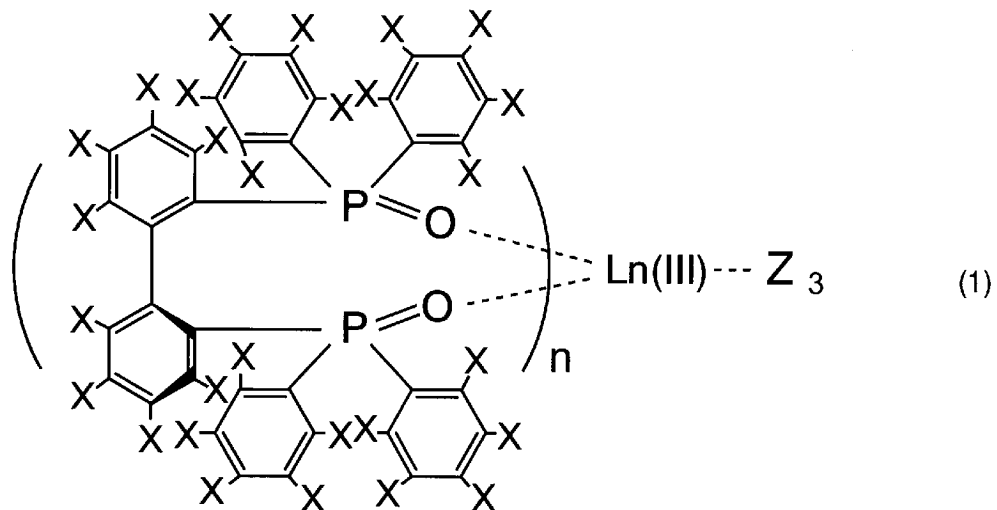


(式中、 R_1 及び R_2 は同一又は異なって、水素原子を含まない C_1 から C_{22} の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まない芳香族ヘテロ環基を示す。)

で表されることを特徴とする請求項1又は2に記載の近赤外強発光性希土類錯体。

- [4] L_n がYb、Er、Ndから成る群から選ばれる一種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近赤外強発光性希土類錯体。
- [5] ビフェニル基を有する二座のリン酸配位子を3個以上と、この配位子とは異なる二座の配位子を3個、配位させた近赤外強発光性希土類錯体を用いたセキュリティインク。
- [6] 錯体構造が以下の一般式(1)

[化1]

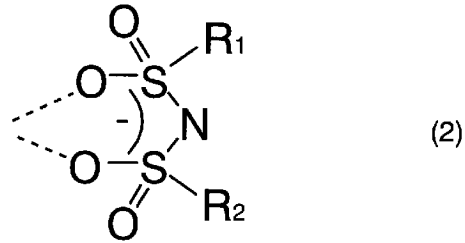


(式中、 $L_n(III)$ は3価の希土類イオンを示す。 n は3以上の整数を示し、 X は同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、 C_1 から C_{20} の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを示す。 Z は二座の配位子を示す。)

である請求項5に記載のセキュリティインク。

[7] Zが一般式(2)

[化2]



(式中、 R_1 及び R_2 は同一又は異なって、水素原子を含まない C_1 から C_{22} の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まない芳香族ヘテロ環基を示す。)

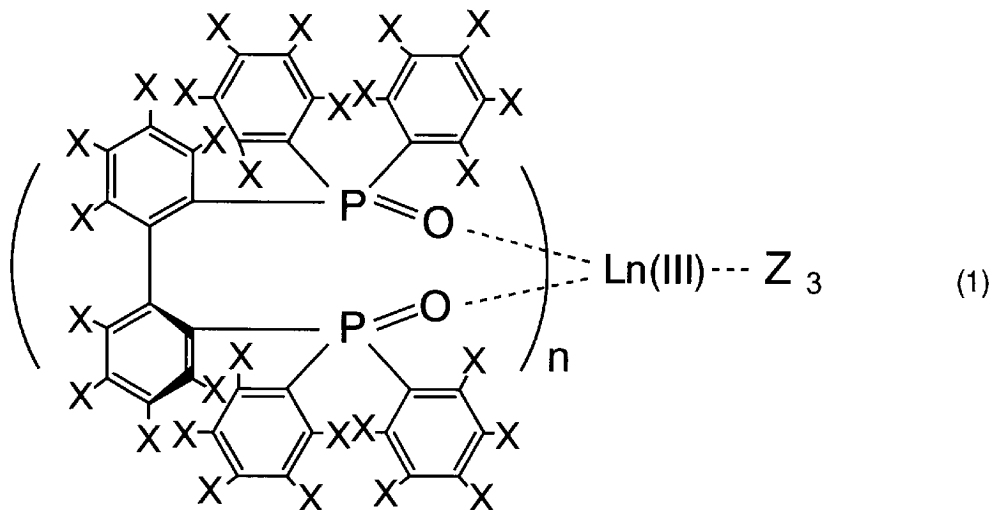
で表されることを特徴とする請求項5又は6に記載のセキュリティインク。

[8] Ln がYb、Er、Ndから成る群から選ばれる一種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インク。

[9] ビフェニル基を有する二座のリン酸配位子を3個以上と、この配位子とは異なる二座の配位子を3個、配位させた近赤外強発光性希土類錯体を用いた発光光源。

[10] 錯体構造が以下の一般式(1)

[化1]

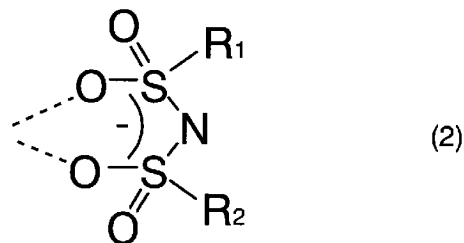


(式中、 $L_n(III)$ は3価の希土類イオンを示す。 n は3以上の整数を示し、 X は同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、 C_1 から C_{20} の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを示す。 Z は二座の配位子を示す。)

である請求項9に記載の発光光源。

[11] Z が一般式(2)

[化2]



(式中、 R_1 及び R_2 は同一又は異なって、水素原子を含まない C_1 から C_{22} の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まない芳香族ヘテロ環基を示す。)

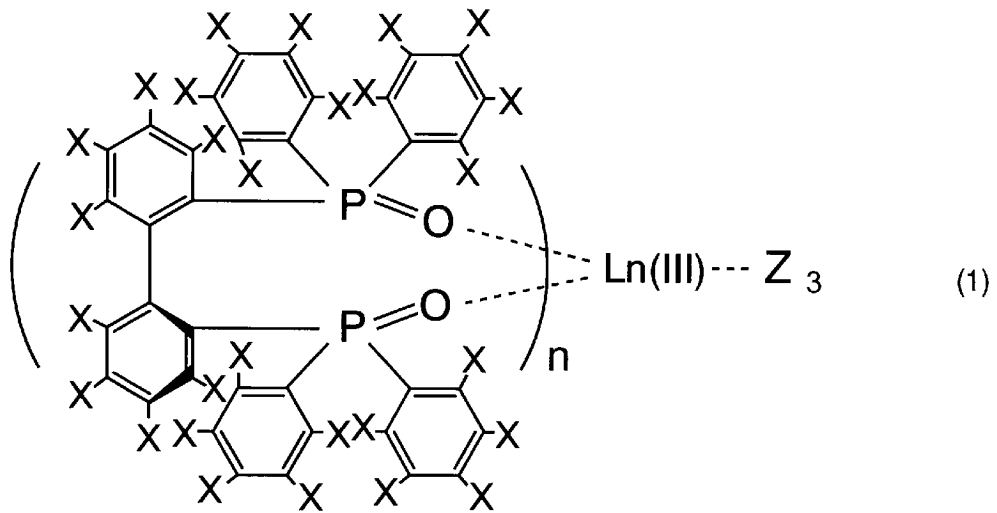
で表されることを特徴とする請求項9又は10に記載のセキュリティインク。

[12] L_n がYb、Er、Ndから成る群から選ばれる一種であることを特徴とする請求項9～11のいずれかに記載の発光光源。

[13] ビフェニル基を有する二座のリン酸配位子を3個以上と、この配位子とは異なる二座の配位子を3個、配位させた近赤外強発光性希土類錯体を用いた測定用標識剤。

[14] 錯体構造が以下の一般式(1)

[化1]

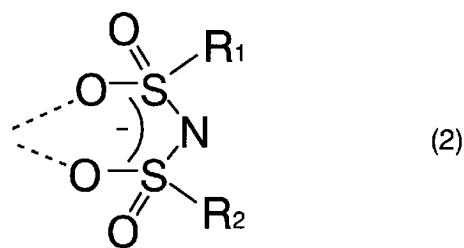


(式中、 $L_n(III)$ は3価の希土類イオンを示す。 n は3以上の整数を示し、 X は同一または異なる水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、 C_1 から C_{20} の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基のいずれかを示す。 Z は二座の配位子を示す。)

である請求項13に記載の測定用標識剤。

[15] Z が一般式(2)

[化2]



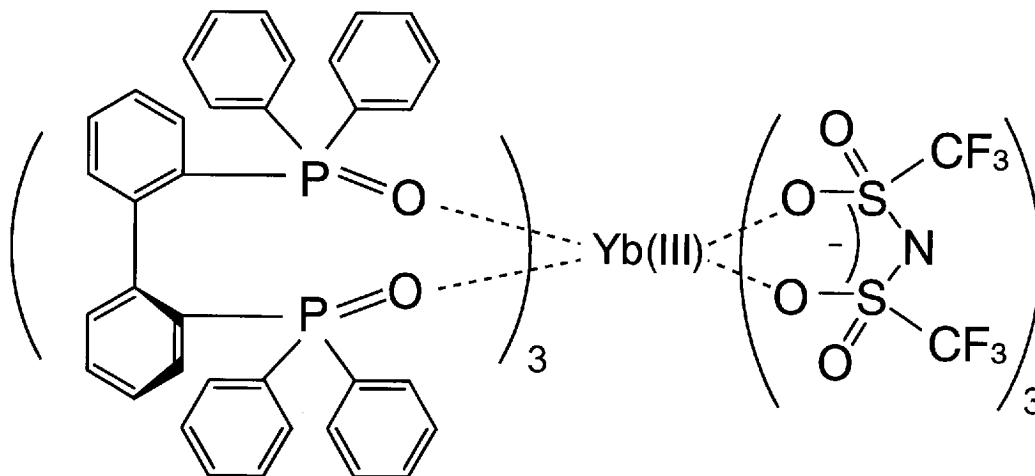
(式中、 R_1 及び R_2 は同一又は異なって、水素原子を含まない C_1 から C_{22} の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基又は水素原子を含まない芳香族ヘテロ環基を示す。)

で表されることを特徴とする請求項13又は14に記載のセキュリティイン

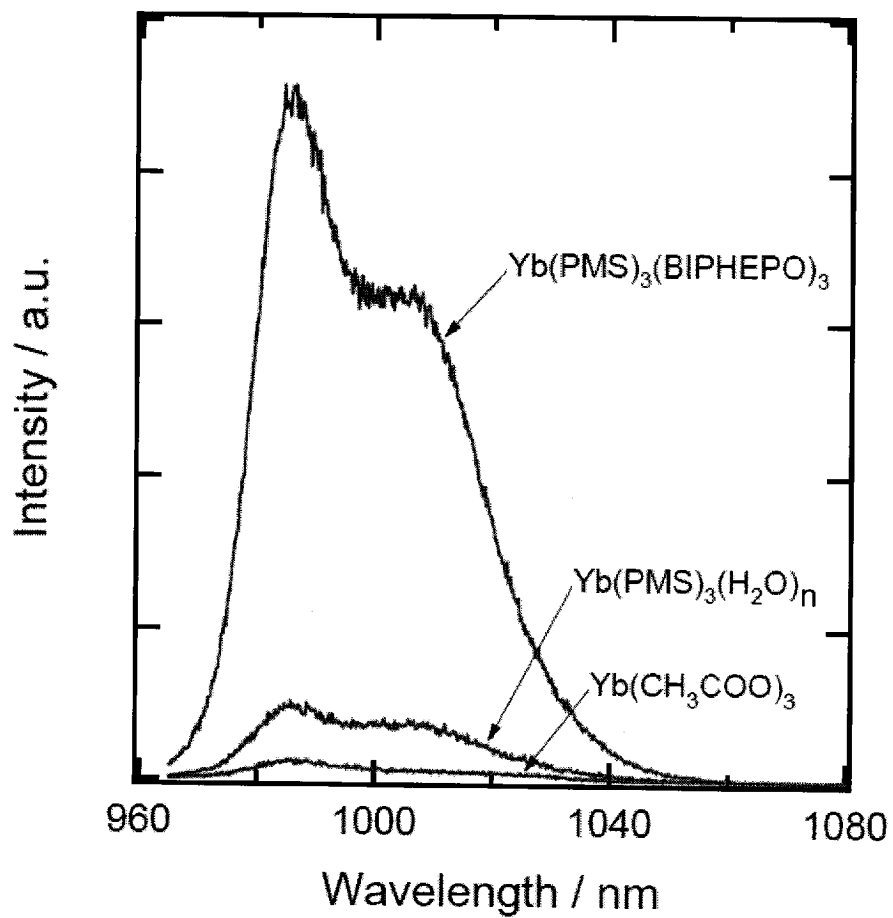
ク。

- [16] L_n がYb、Er、Ndから成る群から選ばれる一種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] 有機化合物と12座で配位結合したYb錯体を配合した物品の近赤外光を測定することにより、前記物品を識別する方法。

[圖1]



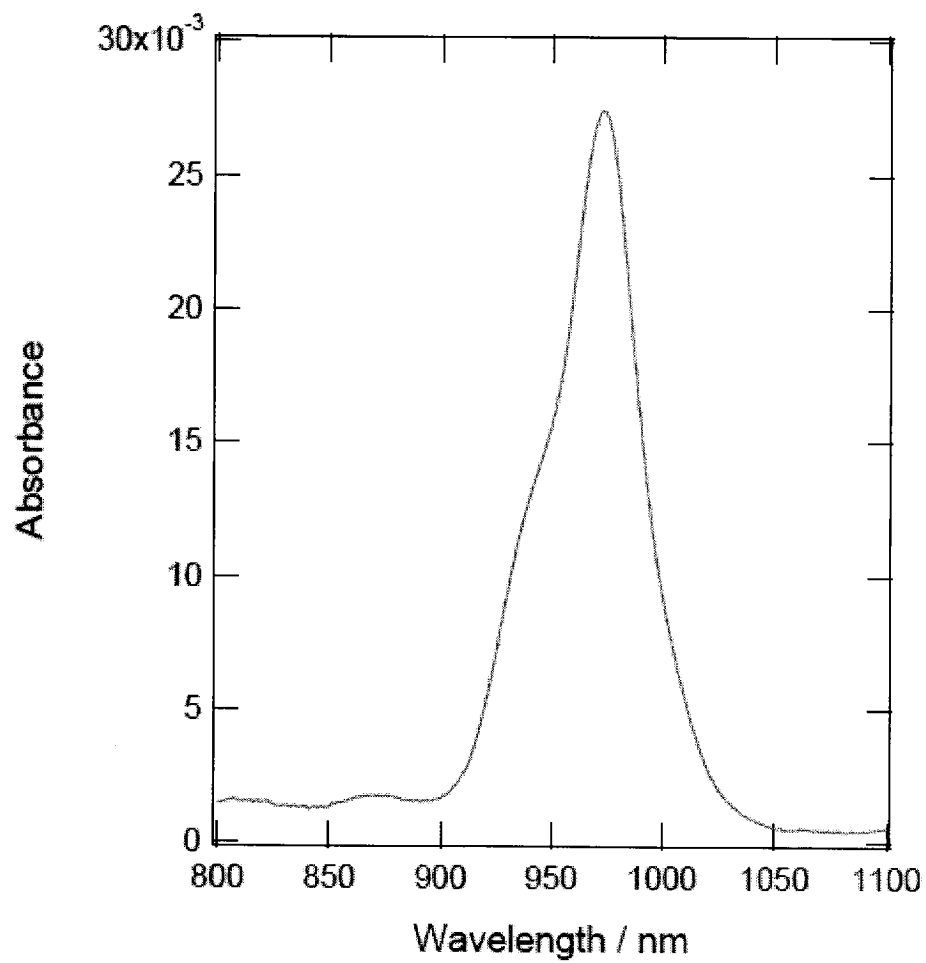
[圖2]



[図3]

	希土類錯体	発光量子収率 (%)
実施例 1	$\text{Yb}(\text{PMS})_3(\text{BIPHEPO})_3$	53.0%
比較例 1	$\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	1.5%
比較例 2	$\text{Yb}(\text{PMS})_3(\text{H}_2\text{O})_n$	5.3%

[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/000866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F9/53(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, C07F5/00(2006.01)n

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)

C07F1/00-5/06; C07F9/00-19/00

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Kazuki NAKAMURA, et al., Improvement of lasing properties of europium(III) complexes by increase of emission quantum yield, Thin Solid Films, 2008.03.03, Vol.516, No. 9, p.2376-2381	1-17
A	JP 2005-82529 A (Kansai Technology Licensing Organization Co., Ltd.), 31 March, 2005 (31.03.05), Claims; Par. Nos. [0035] to [0044] (Family: none)	1-17
A	JP 2005-114909 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 28 April, 2005 (28.04.05), Claims; Par. Nos. [0001] to [0014], [0017] to [0024], [0090] to [0098] (Family: none)	1-17

 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
17 March, 2009 (17.03.09)Date of mailing of the international search report
31 March, 2009 (31.03.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/000866

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 2000-86952 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 28 March, 2000 (28.03.00), Claims; Par. Nos. [0001] to [0004], [0073] to [0082], [0092] to [0093], [0098] to [0104], [0109] to [0112] (Family: none)	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/000866

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The "special technical feature" of the inventions described in claims 1 to 16 relates to a rare earth complex having three or more biphenyl group-containing phosphine oxide ligands.

On the other hand, the "special technical feature" of the invention described in claim 17 relates to a Yb complex that has been coordinately bonded by dodecadentate coordination to an organic compound.

There is no technical relationship among these inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features, and, thus, these inventions are not so linked as to form a single general inventive concept.

(continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- the The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

There is no description on specific structures of the complexes described in claims 1, 5, 9, and 13. Thus, the complexes described in claims 1, 5, 9, and 13 include complexes having a number of structures. What is disclosed within the meaning of PCT Article 5, however, is only a part of the claimed complexes. Therefore, claims 1, 5, 9, and 13 are inadequately supported within the meaning of PCT Article 6.

What is described on the structure of the complexes is only that "three or more biphenyl group-containing bidentate phosphoric acid ligands and three bidentate ligands different from these ligands were coordinated". Accordingly, the structure of the bidentate phosphorus ligands, i.e., the site of the biphenyl group to which the phosphorus atom is attached, and the number of phosphorus atoms attached to the site of the bidentate ligands are unknown. Further, the structure of the bidentate ligands is unknown.

The complexes described in claims 1, 5, 9 and 13 are complexes having a "phosphoric acid ligand" and are understood as complexes having a "phosphine oxide ligand" in view of the complexes described in claims 2 to 4, 6 to 8, 10 to 12, and 14 to 16 referring to claims 1, 5, 9, or 13 and the matters stated in the description. However, the "phosphoric acid ligand" usually means "P(=O)O₃". Accordingly, the complexes described in claims 1, 5, 9, and 13 are unclear.

Thus, claims 1, 5, 9, and 13 do not satisfy the requirement of clearness as provided for in PCT Article 6.

However, in view of the matters stated in the description, whether or not the inventions of claims 1, 5, 9, and 13 are novel and involve an inventive step was determined based on the recognition that the "phosphoric acid ligand" described in claims 1, 5, 9, and 13 is "phosphine oxide ligand".

There is no description on specific structures of the complexes described in claim 17. Thus, the complexes described in claim 17 include Yb complexes having a number of structures. What is disclosed within the meaning of PCT Article 5, however, is only a part of the claimed complexes. Therefore, claim 17 is inadequately supported within the meaning of PCT Article 6.

Further, only a description reading: "Yb complex that has been coordinately bonded by dodecadentate coordination to an organic compound" is found. Accordingly, details of and type as a dentate ligand of the organic compound are unclear. Therefore, claim 17 does not satisfy the requirement of clearness as provided for in PCT Article 6.

For the reason set out above, regarding claims 1, 5, 9, 13, and 17, a search was made only for complexes disclosed in and supported by the description, that is, complexes described in claims 2 to 4, 6 to 8, 10 to 12, or 14 to 16.

Regarding claims 2 to 4, 6 to 8, 10 to 12, and 14 to 16, a full search was made.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07F9/53(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, C07F5/00(2006.01)n

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. C07F1/00-5/06; C07F9/00-19/00

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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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(STN), REGISTRY(STN), JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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	Kazuki NAKAMURA, et al., Improvement of lasing properties of europium(III) complexes by increase of emission quantum yield, Thin Solid Films, 2008.03.03, Vol.516, No. 9, p.2376-2381	1-17
A	JP 2005-82529 A (関西ティール・エル・オー株式会社) 2005.03.31, 【特許請求の範囲】 , 【0035】 ~ 【0044】 (ファミリーなし)	1-17

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 17.03.2009	国際調査報告の発送日 31.03.2009
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) 関 美祝 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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 2005-114909 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2005. 04. 28, 【特許請求の範囲】 , 【0001】 ~ 【0014】 , 【0017】 ~ 【0024】 , 【0090】 ~ 【0098】 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2000-86952 A (新日本理化株式会社) 2000. 03. 28, 【特許請求の範囲】 , 【0001】 ~ 【0004】 , 【0073】 ~ 【0082】 , 【0092】 ~ 【0093】 , 【0098】 ~ 【0104】 , 【0109】 ~ 【0112】 (ファミリーなし)	1-17

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-16に係る発明の「特別な技術的特徴」は、ビフェニル基含有ホスフィンオキシド配位子を3つ以上有する希土類錯体に関するものである。

一方、請求の範囲17に係る発明の「特別な技術的特徴」は、有機化合物と12座で配位結合したYb錯体に関するものである。

これらの発明は一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係がないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

<調査の対象について>

請求の範囲 1、5、9、13 に記載された錯体は、具体的な構造が記載されていないため、多数の構造を有する錯体を包含している。しかしながら、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、クレームされた錯体の一部分にすぎず、PCT 第 6 条の意味で十分に裏付けられていない。

また、錯体の構造について、「ビフェニル基を有する二座のリン酸配位子を 3 個以上と、この配位子とは異なる二座の配位子を 3 個、配位させた」としか記載されていないため、ビフェニル基のどこにリン原子がいくつ結合した構造の配位子なのか、また、二座の配位子がどのような構造であるのかも不明である。

そして、請求の範囲 1、5、9、13 に記載された錯体は、「リン酸配位子」を有する錯体であるが、請求の範囲 1、5、9、または 13 を引用する請求の範囲 2-4、6-8、10-12、14-16 に記載された錯体や、明細書の記載事項から、「ホスフィンオキシド配位子」を有する錯体と解される。しかしながら、「リン酸配位子」は通常「 $P(=O)O_3$ 」を意味するから、請求の範囲 1、5、9、13 に記載された錯体をどのように解すべきか不明である。

よって、PCT 第 6 条における明確性の要件を欠いている。

ただし、明細書の記載事項から、請求の範囲 1、5、9、13 に記載された「リン酸配位子」を「ホスフィンオキシド配位子」として、新規性、進歩性の判断を行った。

請求の範囲 17 に記載された錯体は、具体的な構造が記載されていないため、多数の構造を有する Yb 錯体を包含している。しかしながら、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、クレームされた錯体の一部分にすぎず、PCT 第 6 条の意味で十分に裏付けられていない。

また、「有機化合物と 12 座で配位結合した Yb 錯体」としか記載されていないため、有機化合物がどのようなものであり、何座の配位子であるのかも不明であるため、PCT 第 6 条における明確性の要件も欠いている。

以上のことより、請求の範囲 1、5、9、13、17 についての調査は、明細書に開示され、裏付けられている部分、すなわち、請求の範囲 2-4、6-8、10-12、または 14-16 に記載された錯体に限定して行った。

また、請求の範囲 2-4、6-8、10-12、14-16 については、完全な調査を行った。