

(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
2014年9月12日(12.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/136972 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 5/02 (2006.01) C07C 25/02 (2006.01)
C07C 15/02 (2006.01) C07C 25/13 (2006.01)
C07C 15/04 (2006.01) C07C 43/205 (2006.01)
C07C 15/06 (2006.01) C07D 471/06 (2006.01)
C07C 15/08 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056070
- (22) 国際出願日: 2014年3月7日(07.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-045908 2013年3月7日(07.03.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: 小野 利和(ONO Toshikazu); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大

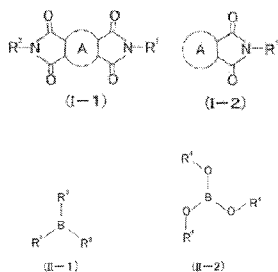
学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 久枝 良雄(HI-SAEDA Yoshio); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 畠中 創(HATANAKA So); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).

- (74) 代理人: 平井 安雄, 外(HIRAI Yasuo et al.); 〒8120011 福岡県福岡市博多区博多駅前2丁目20-1 大博多ビル9階 Fukuoka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

[続葉有]

(54) Title: SUPRAMOLECULAR COMPLEX, LIGHT-EMITTING BODY, AND SENSOR ELEMENT FOR DETECTING ORGANIC COMPOUND

(54) 発明の名称: 超分子複合体、発光体、および有機化合物検出用のセンサー素子



(57) Abstract: [Problem] To provide a supramolecular complex having excellent light-emitting properties and formed from a plurality of structural components without using a heavy metal and by means of a simple operation. [Solution] The supramolecular complex is constituted of a Lewis base comprising an aromatic diimide compound or an aromatic imide compound represented, respectively, by general formula (I-1) or (I-2); a Lewis acid comprising a tertiary boron compound represented by general formula (II-1) or (II-2); and a solvent molecule comprising optionally substituted benzene, naphthalene, anthracene, or pyrene. The supramolecular complex is configured with a coordinate bond between a nitrogen atom included in the Lewis base and a boron atom included in the Lewis acid. (In the general formulae, ring A represents an aromatic hydrocarbon ring; R¹ and R² each independently represent a pyridyl group or the like that can be connected by a C1-10 alkyl chain; R³ represents a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, a C3-10 alkyl group including an isopropyl group, or an aryl group including a phenyl group or a pentafluorophenyl group; and R⁴ represents an isopropyl group or an aryl group including a phenyl group or a pentafluorophenyl group.)

(57) 要約:

[続葉有]

AA Calcd for (C24H12N4O4) (C18BF15) (C8H10) : C=53.05, H=1.45, N=3.53 Found BB : C=54.13, H=1.49, N=3.80	AA Calcd for (C24H12N4O4) (C18BF16) (C7H9) : C=54.57, H=1.73, N=3.44 Found BB : C=54.70, H=1.72, N=3.68	AA Calcd for (C24H12N4O4) (C18BF16) (C8H10) : C=55.10, H=1.95, N=3.38 Found BB : C=55.29, H=1.91, N=3.41
AA Calcd for (C24H12N4O4) (C18BF16) (C8H10) : C=55.10, H=1.85, N=3.38 Found BB : C=55.48, H=2.01, N=3.53	AA Calcd for (C24H12N4O4) (C18BF16) (C8H10) : C=55.10, H=1.95, N=3.38 Found BB : C=55.12, H=1.89, N=3.52	AA Calcd for (C24H12N4O4) (C18BF16) (C8H10) : C=55.10, H=1.95, N=3.38 Found BB : C=56.00, H=2.27, N=3.28
AA Calcd for (C24H12N4O4) (C18BF16) (C7H9) : C=53.52, H=1.70, N=3.37 Found BB : C=53.35, H=1.64, N=3.39	AA Calcd for (C24H12N4O4) (C18BF16) (C8H10) : C=55.10, H=1.95, N=3.38 Found BB : C=48.69, H=1.20, N=3.02	CC 元素分析の結果 DD 1 : TPFB : Solv. EE = 1 : 2 : 2 FF を強く指示する。

AA Calculated for
 BB Found
 CC Results of elemental analysis
 DD TPFB
 EE Solvent
 FF Is strongly indicated

WO 2014/136972 A1



(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, 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))

重金属を用いることなく、さらには簡便な操作によって、複数の構成成分から形成される優れた発光特性を有する超分子複合体を提供する。【解決手段】超分子複合体は、下記の一般式 (I-1) または一般式 (I-2) で表される芳香族ジイミド化合物または芳香族イミド化合物からなるルイス塩基と、下記の一般式 (II-1) または一般式 (II-2) で表される 3 級ホウ素化合物からなるルイス酸と、置換されていてもよいベンゼン、ナフタレン、アントラセン、またはピレンからなる溶媒分子とから構成され、該ルイス塩基に含まれる窒素原子と該ルイス酸に含まれるホウ素原子とが配位結合して構成される。(式中、環 A は、芳香族炭化水素環を表し、R¹ および R² は、互いに独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル鎖で連結されていてもよい、ピリジル基等を表す。)(R³ は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、イソプロピル基を含む炭素数 3 ~ 10 からなるアルキル基またはフェニル基、ペンタフルオロフェニル基を含むアリール基を表し、R⁴ は、イソプロピル基または、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基を含むアリール基を表す。)

明 細 書

発明の名称：

超分子複合体、発光体、および有機化合物検出用のセンサー素子

技術分野

[0001] 本発明は、機能性材料の技術分野に属し、特に、複数の分子を複合して構成される超分子複合体（超分子化合物）に関する。

背景技術

[0002] 蛍光により発光性が得られる発光材料は、主に有機EL材料等の電子デバイス用部品として広く利用されている。例えば、発光性ビス（アジニル）メテンホウ素錯体化合物を含有する発光層を含むOLEDデバイス（特許文献1参照）、青色発光ルミネセンス化合物であるホウ素化合物（特許文献2参照）、ピレン化合物とビス（アジニル）アゼン骨格を有するホウ素錯体とを含有する発光素子（特許文献3参照）などがある。

[0003] 近年、このような従来の電子デバイス用の発光材料として、優れた光学特性および電気化学特性をもつ π 共役分子を利用できる発光材料の実現が期待されている。 π 共役分子は、分子内で π 電子が非局在化されることによって、高い吸光度、広い吸収領域、豊富な波長選択性という優れた特性を有する。この π 共役分子を利用する発光については、例えば、ナフタレンジイミドと芳香族分子（トルエンなど）が、溶媒中で相互作用し、励起錯体発光（エキサイプレックス）を観測することが示されている（非特許文献1）。しかし、この発光は固体中ではなく溶液中での発光であり、さらには絶対発光量子収率は1%以下という低いものである。

[0004] 上記の溶液中での発光とは異なり、 π 共役分子の特性を活かして、十分な発光強度を得るために、複数の分子から構成される固体の超分子複合体も開示されている。例えば、多孔性金属錯体を用いて、ナフタレンジイミドと芳香族分子（トルエン、ベンゼン、キシレンなど）を結晶中で相互作用させることで、励起錯体発光（エキサイプレックス）を示す固体発光材料がある（

非特許文献2～4)。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特表2007-524238号公報
特許文献2：特表2006-520772号公報
特許文献3：特開2009-10181号公報

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：T. C. Barros, S. Brochsztain, V. G. Toscano, P. B. Filho, M. J. Politi, J. Photochem. Photobio. A 111, 97, (1997).
非特許文献2：Y. Takashima, V. M. Martinez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, Nat. Commun., 2, 168, (2011)
非特許文献3：http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news_data/h/h1/news6/2010/110126_1.htm
非特許文献4：V. M. Martinez, S. Furukawa, Y. Takashima, I. L. Arbeloa, S. Kitagawa, J. Phys. Chem. C 116, 26084, (2013).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかし、該固体発光材料における絶対発光量子収率は、最大で22%という低い値にとどまっている。このように、 π 共役分子は、特に固体中ではその優れた特性を十分に発揮できないことが知られている。
- [0008] さらに、該固体発光材料では、次のような理由により、実用上、多くの問題がある。まず、重金属を用いることから、取り扱いが容易ではなく環境負荷も大きい。さらには、該固体発光材料を得る為に、硝酸亜鉛、テレフタル酸、ナフタレンジイミドをジメチルホルムアミドに溶解させ、95°C で3日間にわたって反応させることで結晶を取得すること、溶媒分子（ジメチルホルムアミド）を取り除くこと、および、ゲスト分子（トルエン、ベンゼン、キ

シレンなど)を取り込ませること、という煩雑な複数の工程を経る必要がある。

[0009] 本発明の目的は、上記課題を解決すべく、重金属を用いることなく、さらには簡便な操作によって、複数の構成成分から形成される優れた発光特性を有する超分子複合体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、窒素原子(N)間とホウ素原子(B)間に働く強い分子間相互作用による配位結合(窒素-ホウ素結合:N-B結合)に着目したところ、該分子間相互作用を活用することによって、固体状態で優れた発光特性を発揮する超分子複合体(包接結晶ともいう)を見出した。また、該超分子複合体は、従来のような重金属を必要としないことのみならず、上記の複数成分を、単に混合するのみという極めて簡便な手法で得られることも見出した。

[0011] かくして、本発明では、芳香族ジイミド化合物または芳香族イミド化合物からなるルイス塩基(ホスト分子;電子受容体)と、3級ホウ素化合物からなるルイス酸と、置換されていてもよいベンゼン、ナフタレン、アントラセン、またはピレンからなる溶媒分子(ゲスト分子;電子供与体)とから構成され、該ルイス塩基に含まれる窒素原子と該ルイス酸に含まれるホウ素原子とが配位結合して構成されていることを特徴とする超分子複合体が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明に係る超分子複合体(包接結晶)の写真と元素分析の結果を示す(分子構造は溶媒分子の種類を示す)。

[図2]本発明に係る超分子複合体(包接結晶)の熱重量分析(TG)の結果(昇温10°C/min)を示す(分子構造は溶媒分子の種類を示している)。

[図3]本発明に係る超分子複合体(包接結晶)(溶媒分子トルエン)に関する単結晶X線構造解析の結果を示す。

[図4]本発明に係る超分子複合体(包接結晶)に対する粉末X線回折測定の結果を示す。

[図5] (a) 本発明に係る超分子複合体（包接結晶）の固体状態における発光スペクトル測定の結果を示す。(b) 本発明に係る超分子複合体（包接結晶）のセンサーとして得られた発光スペクトル測定の結果を示す。

[図6] p-NDIの¹H NMRスペクトル(溶媒CF₃COOD)の結果を示す。(上段：全体図、下段：拡大図)

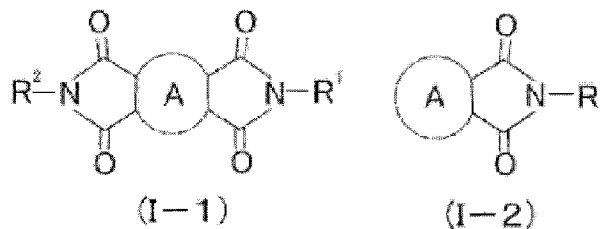
[図7] 本発明に係る超分子複合体（包接結晶）の固体状態における発光スペクトル測定の結果を示す。

発明を実施するための形態

[0013] (ルイス塩基)

本発明の超分子複合体を構成するルイス塩基を構成する芳香族ジイミド化合物または芳香族イミド化合物は、各々、下記の一般式(1-1)または一般式(1-2)で表すことができる。

[0014] [化1]

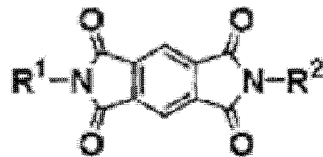


[0015] 上記式中、環Aは、置換基を有してもよい炭素数6～20の芳香族炭化水素環を表し、単環でも複環でもよく、R¹およびR²は、互いに独立して、炭素数1～10のアルキル鎖で連結されていてもよい、置換もしくは非置換の、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、ピリダジル基、トリアジル基、ピロール基、イミダゾール基、ピラゾール基、イソチアゾール基、イソキサゾール基、フラザン基、チアジアゾール基、トリアゾール基、テトラゾール基、インドール基、もしくはベンゾニトリル基；炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基もしくはフルオロ基で置換されていてもよい、アニリン基、もしくはアミノ基；ニトリル基を表す。

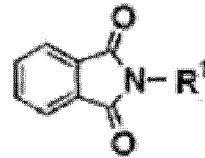
[0016] 環Aとしては、1～4員環の芳香族炭化水素環が好ましく、例えば、ベン

ゼン環、ナフタレン環、ペリレン環を用いることができる。すなわち、ルイス塩基の例としては、以下の式 (a-1) ~ (a-6) で表される化合物を挙げることができるが、溶媒分子を取込みやすい点から、式 (a-1) ~ (a-3) で表されるような、嵩高いジイミド化合物を用いることが、より好ましい。

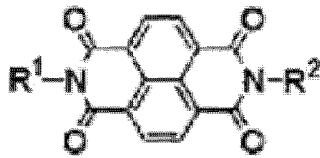
[0017] [化2]



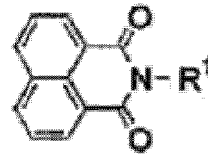
(a-1)



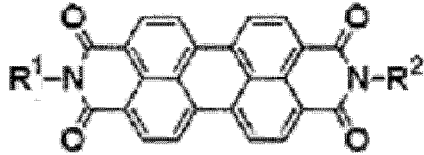
(a-4)



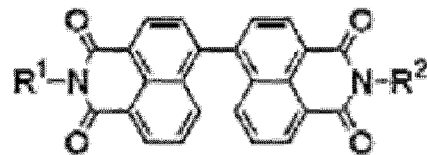
(a-2)



(a-5)



(a-3)

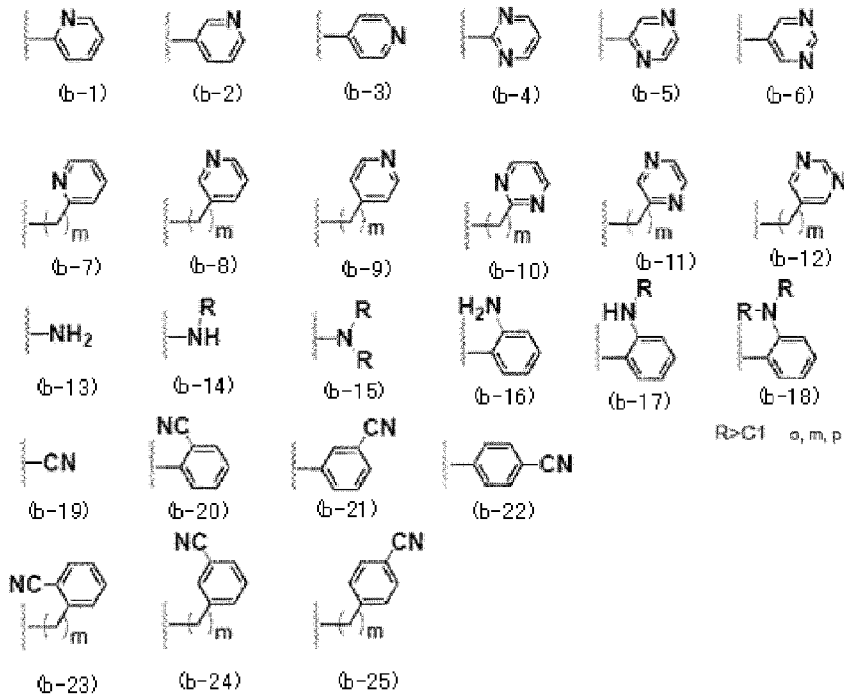


(a-6)

[0018] 上記化合物に含まれる R¹ および R² は、上記で既に記載したものと同一である。なお、この R¹ および R² の例としては、以下の式 (b-1) ~ (b-25) で表される置換基を挙げることができるが、取扱いの容易さから、以下の式 (b-1) ~ (b-6) で表される、ピリジル基またはピリミジル基であることが好ましい。より好ましくは、以下の式 (b-1) ~ (b-3) で表される、ピリジル基である。

[0019]

[化3]



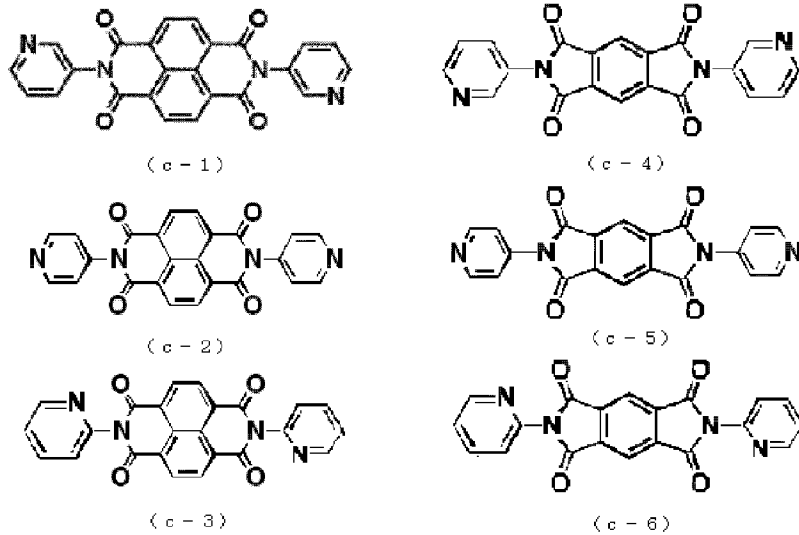
(上記式中、Rは炭素数1～10であり、mは炭素数1～10である)

[0020] 以上の点から、本願発明に用いられるルイス塩基としては、ピリジル基またはピリミジル基で置換された、ピロメリット酸ジイミド化合物、ナフタレンジイミド化合物、またはペリレンジイミド化合物（それぞれ、前記式(a-1)、(a-2)、または(a-3)で表される化合物であって、各式中のR¹およびR²の双方が、ピリジル基またはピリミジル基であるもの）であることが好ましい。

さらに、取扱いの容易さから、以下の式(c-1)～(c-3)で表されるような、ピリジル基で置換されたナフタレンジイミド化合物、または、以下の式(c-4)～(c-6)で表されるような、ピリジル基で置換されたピロメリット酸ジイミド化合物であることが、より好ましい。

[0021]

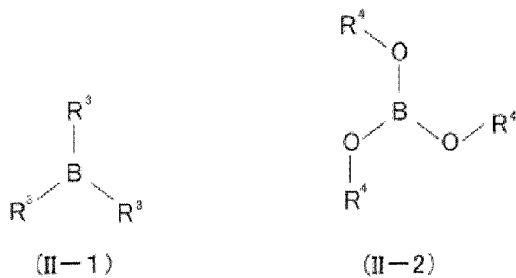
[化4]



[0022] (ルイス酸)

本発明の超分子複合体を構成するルイス酸を構成する3級ホウ素化合物は、下記的一般式(II-1)または一般式(II-2)で表すことができる。

[0023] [化5]

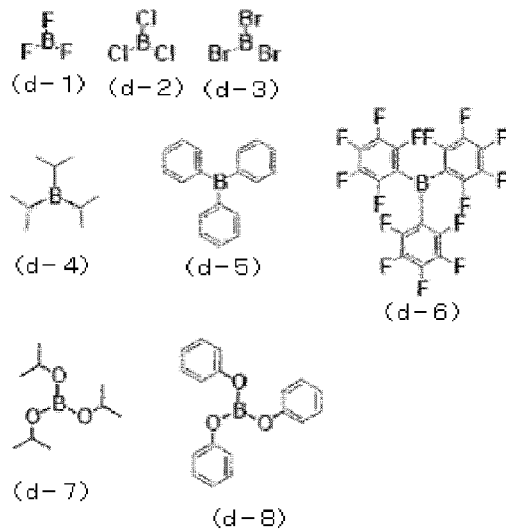


[0024] 上記式中、R³は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、イソプロピル基を含む炭素数3～10からなるアルキル基またはフェニル基、ペンタフルオロフェニル基を含むアリール基を表し、R⁴は、イソプロピル基または、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基を含むアリール基を表す。

[0025] すなわち、このようなルイス酸の例としては、以下の式(d-1)～(d-8)で表される化合物を挙げることができるが、このうち、取扱いの容易

さから、以下の式 (d-1) ~ (d-6) で表されるような、上記一般式 (I-1) に該当する 3 級ホウ素化合物からなることが好ましい。このうち、嵩高い分子であることが好ましいことから、上記の R³ は、フッ素原子で置換されていてもよいフェニル基であることが好ましく、例えば、以下の式 (d-5) で表されるようなトリフェニルボラン、または以下の式 (d-6) で表されるようなトリス(ペンタフルオロフェニルボラン) (TPFB) が好ましく、特に好ましくは、より嵩高い分子であるトリス(ペンタフルオロフェニルボラン) (TPFB) である。

[0026] [化6]



[0027] (溶媒分子)

本発明の超分子複合体を構成する溶媒分子としては、置換されていてもよいベンゼン、ナフタレン、アントラセン、およびピレンが挙げられる。このうち、前記ルイス酸およびルイス塩基の間隙に入り込みやすく、超分子複合体を形成し易いという点から、単環のものが好ましく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、フルオロトルエン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、アニソール、メチルアニソール、ヨードベンゼン、フルオロベンゼン、およびジフルオロベンゼンを挙げるができる。

[0028] このように、本発明に係る超分子複合体は、上記のルイス塩基 (ホスト分

子)、ルイス酸、溶媒分子(ゲスト分子)の複数成分により構成されるものであり、従来とは異なり重金属を不要とするものである。さらにこれらの複数成分を単に混ぜるだけで調製することができるという優れた性質を有する。すなわち、本発明に係る超分子複合体は、溶媒分子(ゲスト分子)の種類を変えるだけで、各種の発光波長の異なる、収率および発光時間の優れたものも含む、各種の発光波長を有する、発光体として有用な化合物である超分子複合体である。

[0029] その調製例としては、構成成分であるルイス塩基(ホスト分子)、ルイス酸、および溶媒分子(ゲスト分子)を混合し、溶媒分子(ゲスト分子)が煮沸する、もしくは100℃まで加熱した後、室温で数分間静置することによって、本発明に係る超分子複合体を粉末状で得ることができる。

[0030] このようにして得られた本発明に係る超分子複合体(包接結晶)は、これら3つの構成成分、すなわち、ルイス塩基(ホスト分子)、ルイス酸、および溶媒分子(ゲスト分子)の組み合わせによって、様々な異なる発光特性を呈する(後述の実施例参照)。さらに、このような発光特性について、本発明に係る超分子複合体(包接結晶)の大部分は、従来よりも高い絶対発光量子収率を示した。特に、*m*-フルオロトルエンを溶媒分子(ゲスト分子)とした包接結晶では、40%という高値を示した。この数値は、上述した非特許文献2~4で示された従来の固体発光材料(最大22%)よりも約2倍の発光特性を示すものである。

[0031] また、ルイス塩基(ホスト分子)とルイス酸の種類を固定して、溶媒分子(ゲスト分子)の種類を様々に入れ替えることによって、各々、異なる発色を呈する超分子複合体(包接結晶)が得られる。例えば、ルイス塩基をピリジル基で置換されたナフタレンジイミド(NDI)とし、ルイス酸をトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(TPFB)とした場合に、芳香族分子を、ベンゼン、トルエン、キシレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、アニソール、ヨードベンゼン、およびフルオロベンゼンの各々に入れ替えた場合、得られた異なる超分子複合体(包接結晶)は、紫外光励起(励起波長330~38

0 nm) によって、各々、青色～赤色の波長領域に含まれる7色（紫、藍、青、緑、黄、橙、赤）の異なる発色を呈することが示されている（後述の実施例参照）。

[0032] このような優れた発光メカニズムは、未だ詳細には解明されていないが、この3つの構成成分の構造上の組み合わせ、すなわち、超分子複合体（包接結晶）内でルイス塩基（ホスト分子）とルイス酸との分子間に生じている隙間に溶媒分子（ゲスト分子）が密に取り込まれていることと、分子内の窒素およびホウ素の配位結合による強い分子間相互作用の共存によって、超分子複合体（包接結晶）内でルイス塩基（ホスト分子）と溶媒分子（ゲスト分子）による励起錯体発光(エキサイプレックス)が安定的かつ効率的に誘引されやすい状況を形成しているものと推察される。

[0033] 本発明に係る超分子複合体（包接結晶）は、このような優れた特性を活かして、紫外光照射により蛍光を発する照明材料や表示材料として利用することができる。

[0034] また、該超分子複合体は、上述した発光材料としての用途に限定されない。すなわち、該超分子複合体は、溶媒分子（ゲスト分子）を加熱または減圧（真空引き）することにより、容易に離脱できるという特異な性質も有している。この性質を用いて、該溶媒分子（ゲスト分子）が離脱して形成された超分子複合体を、各種有機化合物（特に、溶媒分子）の種類を検出するための、検出用センサー素子として利用することもできる。

[0035] この有機化合物検出用のセンサー素子の使用方法は、超分子複合体（包接材料）を調製する前記調製方法と同じく、被検対象の有機化合物を、該センサー素子に単に混ぜ合わせるのみで（その後、煮沸して室温まで冷却してもよい）、溶媒分子（ゲスト分子）の種類に応じた呈色が得られることから、視覚的に容易に該溶媒分子（ゲスト分子）を同定することができる。このように、単に混ぜ合わせるという簡素な操作のみによって、さらに呈色した色を観察するだけで、被検対象の有機化合物を同定できるという極めて簡便な有機化合物検出用のセンサー素子として利用することができる。

[0036] 以下に、本発明の特徴をさらに具体的に示すために実施例を記すが、本発明は以下の実施例によって制限されるものではない。

なお、以下の実施例では、次の機器・装置を使用した。

NMR：AVANCE 500 核磁気共鳴装置（（株）ブルカー製）

蛍光スペクトル：F7000形日立蛍光光度計（（株）日立ハイテク）

絶対発光量子収率測定装置：絶対PL量子収率測定装置（（株）浜松ホトニクス）

発光寿命測定：小型蛍光寿命測定装置Quantaaurus-Tau C11367-01（（株）浜松ホトニクス）

蛍光顕微鏡観察：Leica DM2500(ライカ)

単結晶X線構造解析：CCD単結晶自動X線構造回折装置((株)リガク)

熱重量分析(TG)：TG/DTA 7300 (SIIナノテクノロジー)

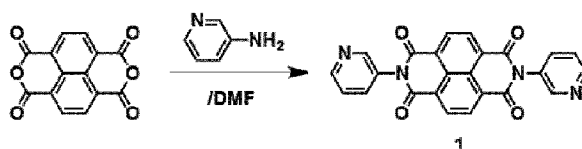
拡散反射電子スペクトル(UV-vis)：V670型紫外可視分光光度計（（株）日本分光製）

赤外吸収スペクトル(IR)：FT-IR 460plus分光光度計（（株）日本分光社製）

[0037]（実施例1）

原料となるルイス塩基の合成

[0038] [化7]

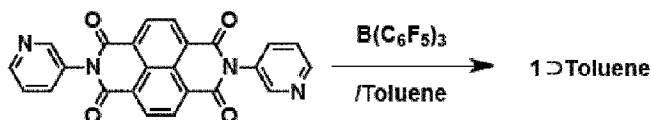


[0039] 還流管付き50 mL丸底フラスコに1,4,5,8 ナフタレンテトラカルボン酸二無水和物(2.50g, mmol, 9.32 mmol)、3-アミノピリジン(1.95g, 20.7 mmol)、ジメチルホルムアミド(DMF)(20mL)を加え、150℃で6時間加熱還流を行った。室温まで冷却後、生じた沈殿をろ別し、DMFにより再結晶することで黄土色の針状結晶を得た。バキュームオーブン(50℃)で真空下12時間乾燥させる事で、黄土色の粉末(ナフタレンジイミド：以下、化合物"1"という)を得た。(3.01g, 7.16mmol 収率：77%)。同定は元素分析により行った。Elemental A

analysis: Calcd, C=68.57, H=2.88, N=13.33; Found, C=68.16, H=2.88, N=13.30.

[0040] 超分子複合体(包接結晶)の調製

[0041] [化8]



[0042] 前記化合物1(50 mg, mmol, 1 eq.)、トリス(ペンタフルオロフェニルボラン) (TPFB) (125 mg, mmol, 2eq.)、トルエン10mL をサンプル管に加えた。ホットプレートにてトルエンが煮沸するまで加熱後、室温にて数分間静置した。生じた沈殿をろ別することで、粉末として超分子複合体(以下、前記化合物"1"とトルエン(溶媒)から得られた超分子複合体を"1 ⊃ Toluene"と表す)を得た(178 mg)。元素分析の結果、前記化合物"1" : TPFB : トルエン分子 = 1 : 2 : 2 の組成で構成される包接結晶である事が明らかとなった。その他の芳香族溶媒中(フルオロベンゼン、m-フルオロトルエン、ベンゼン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、アニソール、m-メチルアニソール、ヨードベンゼン)においても、前記化合物"1" : TPFB : 溶媒分子 = 1 : 2 : 2 の組成比である包接結晶(以下、前記化合物"1"と"溶媒(Solvent)"から得られた超分子複合体を"1 ⊃ Solvent"と表す)が得られた。

[0043] 図1では、本発明に係る包接結晶の写真と元素分析の結果を示す(分子構造は溶媒分子の種類を示す)。左上欄から右方向で進んで右下欄まで、ベンゼン(1 ⊃ Benzene)、トルエン(1 ⊃ Toluene)、o-キシレン(1 ⊃ o-Xylene)、m-キシレン(1 ⊃ m-Xylene)、p-キシレン(1 ⊃ p-Xylene)、1,3,5-トリメチルベンゼン(1 ⊃ 1,3,5-Trimethylbenzene)、アニソール(1 ⊃ Anisole)、ヨードベンゼン(1 ⊃ Iodobenzene)の結果を示している。

[0044] また、図2に、本発明に係る包接結晶(1 ⊃ Solvent)の熱重量分析(TG)の結果を示す。いずれの試料においても、溶媒分子(ゲスト分子)の放出による重

量変化が観測された。それぞれの溶媒の沸点より少し高い温度での溶媒放出挙動が観測されたことから、包接結晶中においてホスト分子と溶媒分子（ゲスト分子）との間で相互作用（電荷移動相互作用）が働いていることが考えられる。またいずれの試料においても300 度付近を越えると大きな重量の減少が観測されたが、これは骨格（ホスト分子）の分解挙動に由来するものと考えられる。

[0045] 単結晶X線構造解析

本発明に係る超分子複合体（包接結晶）（溶媒分子トルエン；1 \square To luene）に関する単結晶X線構造解析の結果を図3に示す。

結果として、化合物1のピリジル基とTPFBとが窒素-ホウ素結合(N-B結合)を介して超分子複合体を形成し、その間隙を埋めるかのように溶媒分子（トルエン分子）が取り込まれた包接結晶(1 \square To luene)であった。電子不足な π 共役分子(1)をアクセプター(A)、電子豊富な π 共役分子(トルエン)をドナー(D)とすると、D-A-D型の一次元カラムを形成していた。単結晶から推測される構成成分の組成比は、前記化合物”1”：TPFB：トルエン = 1：2：2であり、これは元素分析の結果と一致していた。

[0046] 本発明に係る各種の溶媒分子を用いた超分子複合体（包接結晶）に対する粉末X線回折測定の結果を図4に示す。図4では、上から1 \square m-Methylanisole、1 \square 135-Trimethylbenzene、1 \square m-Xylene、1 \square Benzene、1 \square To luene、1 \square To lueneの結晶構造から推測されるX線回折パターン、である。いずれの試料においても1 \square To lueneの結晶構造から推測されるX線回折パターンと類似していたことより、溶媒分子(ゲスト分子)の種類に関わらず、同様の結晶構造を有しているものと考えられる。これは超分子複合体（包接結晶）の元素分析が前記化合物”1”：TPFB：溶媒分子=1:2:2であることから強く示唆される。

[0047] 発光特性の評価

蛍光顕微鏡により評価された本発明に係る超分子複合体（包接結晶）の発光特性を、励起波長 = 330-380 nm 発光波長 > 420 nmで確認した。超分子複合体（包接結晶）としては、1 \square Benzene、1 \square Iodobenzene、1 \square Fluorobenzen

e, 1,3-Toluene, 1,3-m-Xylene, 1,3-p-Xylene, 1,3-135-Trimethylbenzene, 1,3-Anisole, 1,3-m-Methylanisole, 1,3-Iodobenzeneを対象とした。

[0048] いずれの試料においても、数 μ ~数十 μ メートルの結晶性固体であった。また紫外光照射下（励起波長=330-380nm）で結晶から発光する様子が観測された。その発光色は、ベンゼン(1,3-Benzene)で青色、メタキシレン(1,3-m-Xylene)で緑色、ヨードベンゼン(1,3-Iodobenzene)で赤色の発光が観測されるように、用いる溶媒分子(ゲスト分子)の種類の違いにより、異なる発光色を示した。

[0049] さらに、固体状態における発光スペクトル測定および発光寿命測定を行った。結果を図5（a）および以下の表1に示す。

[0050] [表1]

サンプル名	ゲスト分子 (溶媒)	最大発光波長	絶対発光量子 収率 (Φ)	平均発光寿命 (ns)
1,3- <i>o</i> -Difluorobenzene	<i>o</i> -Difluorobenzene	419 nm	4%	1.28
1,3- <i>m</i> -Difluorobenzene	<i>m</i> -Difluorobenzene	418 nm	5%	1.57
1,3- <i>p</i> -Difluorobenzene	<i>p</i> -Difluorobenzene	424 nm	9%	1.53
1,3-Fluorobenzene	Fluorobenzene	429 nm, 448 nm	11%	4.11
1,3-Benzene	Benzene	450 nm	18%	4.15
1,3- <i>o</i> -Fluorotoluene	<i>o</i> -Fluorotoluene	460 nm	30%	11.20
1,3- <i>m</i> -Fluorotoluene	<i>m</i> -Fluorotoluene	466 nm	40%	13.47
1,3-Toluene	Toluene	477 nm	30%	13.70
1,3- <i>o</i> -Xylene	<i>o</i> -Xylene	515 nm	15%	22.91
1,3- <i>m</i> -Xylene	<i>m</i> -Xylene	509 nm	33%	24.14
1,3- <i>p</i> -Xylene	<i>p</i> -Xylene	556 nm	9%	12.66
1,3-135-Trimethylbenzene	135-Trimethylbenzene	533 nm	14%	14.01
1,3-124-Trimethylbenzene	124-Trimethylbenzene	557 nm	8%	10.84
1,3-Anisole	Anisole	586 nm	1%	8.67
1,3- <i>m</i> -Methylanisole	<i>m</i> -Methylanisole	604 nm	1%	4.02
1,3-Iodobenzene	Iodobenzene	656, 689 nm	3%	88 microS
1,3- <i>o</i> -Iodotoluene	<i>o</i> -Iodotoluene	653 nm	1%	37 microS
1,3- <i>m</i> -Iodotoluene	<i>m</i> -Iodotoluene	652 nm	4%	228 microS

[0051] (発光スペクトル測定結果の考察)

このように、本発明に係る超分子複合体（包接結晶）は、紫外光励起(370nm)において、溶媒分子を変えることによって、7色発光（紫、藍、青、緑、黄

、橙、赤：紫外光励起(370nm)を示す固体発光体として機能することが明らかとなった。芳香環に対して電子求引基を持つ溶媒分子であれば紫・藍・青色発光を示し、電子供与基を持つ溶媒分子とすると緑・黄・橙色へとより長波長側へとシフトした。これらの挙動は、励起状態におけるホスト分子(前記化合物1)と溶媒分子(ゲスト分子)との電子のやりとりで生ずる励起錯体発光(エキサイプレックス)に由来するものと考えられる。中でもm-フルオロトルエン(1-*m*-Fluorotoluene)、トルエン(1-Toluene)、m-キシレン(1-*m*-Xylene)をゲストとした包接結晶では、30%を超える高い絶対発光量子収率を示した。化合物1とTPFBが形成する超分子複合体が形成する間隙にゲスト分子が密に取り込まれる事が、効率の良い励起錯体発光(エキサイプレックス)形成を誘起している事が考えられる。ヨードベンゼンに関しては、赤色発光を示したが、これは重原子効果に伴うリン光による発光によるものと考えられる。

[0052] (発光寿命測定結果の考察)

寿命の観測波長は、それぞれの最大発光波長で測定した(励起波長 365 nm、室温(25°C))。得られた発光寿命測定結果から、その多くは数ナノ秒から数十ナノ秒を示す発光寿命を示すものであり、ホスト分子(前記化合物1)とゲスト分子(溶媒分子)との相互作用で生じる電荷移動相互作用(チャージトランスファー相互作用、C-T相互作用)もしくは励起錯体発光(エキサイプレックス)による蛍光発光であることが考えられる。一方で、ヨードベンゼン、オルトヨードトルエン、メタヨードトルエンをゲスト分子(溶媒分子)として用いた場合は、数十マイクロ秒、数百マイクロ秒の長寿命の発光寿命が観測された。重原子(ヨウ素)を含むことから、包接結晶中における重原子効果によりスピン-軌道相互作用が大きくなり、励起三重項からの発光(リン光)が観測されたものである。結晶中で分子運動が制限されているため、室温でもリン光発光が観測されたものと考えられる。

[0053] 有機化合物検出用のセンサーとしての使用例

上記化合物1(50 mg, 0.12 mmol, 1eq.)、トリス(ペンタフルオロフェニル

) ボラン ($B(C_6F_5)_3$, TPFB, 125 mg, 0.24 mmol, 2 eq.)、トルエン(0.10 mL)をメノウ乳鉢に加え、機械的粉碎・混合を15分行ったところ、淡黄色の粉末が得られた。得られた粉末に、紫外光 (365 nm) 照射を行ったところ、水色発光が観測された。その他、芳香族分子溶媒として、ベンゼン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1-メチルナフタレンを用いたところ、図5 (b) に示すように淡黄色から橙色の粉末が得られた。また得られた粉末に、紫外光 (365 nm) 照射を行ったところ、芳香族分子溶媒の違いによって、水色、緑色、黄色、橙色発光を示す事が観測された。有機化合物の違いを発光色の違いとしてセンシングすることができた。

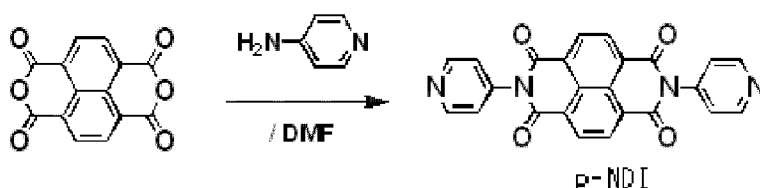
[0054] (実施例2)

出発原料を、実施例1の化合物1に代替して、化合物p-NDIを用いて、製造した。

[0055] 原料となるルイス塩基の合成

(p-NDIの合成と同定)

[0056] [化9]



[0057] 還流管付き200 mLのナスフラスコに1,4,5,8ナフタレンテトラカルボン酸二無水物(NA)(2.5g, 9.3 mmol)と4-アミノピリジン(21 mmol, 2.0g)を20mLのN,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解させ、150℃で4時間還流を行った。室温まで冷却後、生じた沈殿を濾別し、赤褐色固体を得た。この固体を200mLのナスフラスコに加え40mLのDMFに溶解後再結晶させた。この再結晶操作を2回行い、薄橙色結晶を得た。結晶を真空下27時間130℃で加熱することで結晶中に残存するDMFを除去し、橙色結晶を得た。

p-NDIの同定は¹H NMR測定により行った。溶媒として重トリフルオロ酢酸CF₃COODを利用した。結果を図6および以下の表に示す。得られた結果から、収量3.2 g、収率83%であることが確認された。

[表2]

δ 値/ppm	帰属	分裂	積分値	理論比
8.37	b	d	4.14	4
9.04	a	s	4	4
9.13	c	d	4.13	4

[0058] 上記で得られた化合物p-NDI (50 mg, 0.12 mmol, 1eq.)、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン (B(C₆F₅)₃, TPFB, 125 mg, 0.24 mmol, 2 eq.)、トルエン(0.10 mL)をメノウ乳鉢に加え、機械的粉碎・混合を15分行ったところ、淡黄色の粉末が得られた。

[0059] 有機化合物検出用のセンサーとしての使用例

得られた粉末に、紫外光 (365 nm) 照射を行ったところ、水色発光が観測された。その他、芳香族分子溶媒として、ベンゼン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1-メチルナフタレンを用いたところ、淡黄色から橙色の粉末が得られた。また得られた粉末に、紫外光 (365 nm) 照射を行ったところ、芳香族分子溶媒の違いによって、水色、緑色、黄色、橙色発光を示す事が観測された。有機化合物の違いを発光色の違いとしてセンシングすることができた。

[0060] (実施例3)

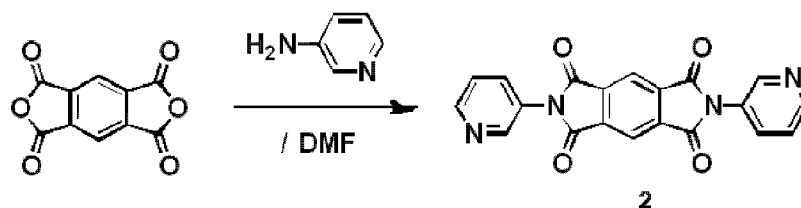
出発原料を、実施例1の化合物1に代替して、以下に述べる化合物2を用いて、製造した。

[0061] 原料となるルイス塩基の合成

(化合物2の合成と同定)

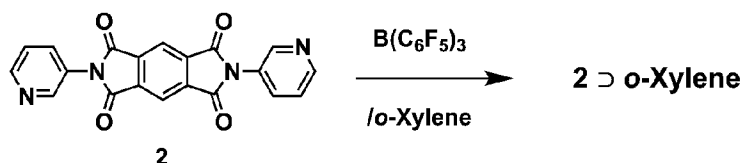
[0062]

[化10]



[0063] 還流管付き200 mLのナスフラスコにピロメリット酸二無水物 (3.47 g, 15.9 mmol)と3-アミノピリジン(3.0 g, 31.9 mmol)を20 mLのN,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解させ、150°Cで6時間還流を行った。室温まで冷却後、生じた沈殿を濾別し、黄色固体を得た。この固体を200 mLのナスフラスコに加え40 mLのDMFに溶解後再結晶させた。この再結晶操作を2回行い、黄色結晶を得た。バキュームオーブンで12時間150°Cで加熱することで結晶中に残存するDMFを除去し、黄色の粉末を得た。(4.44g, 12.0mmol収率: 75%)。同定は元素分析により行った。Elemental Analysis: Calcd, C=64.87, H=2.72, N=15.30; Found, C=64.61, H=2.70, N=15.05.

[0064] [化11]



[0065] 上記で得られた化合物 2 (50 mg, 0.135mmol, 1 eq.)、トリス(ペンタフルオロフェニルボラン) (TPFB) (140 mg, 2eq.)、オルトキシレン10mL をサンプル管に加えた。ホットプレートにてメタキシレンが煮沸するまで加熱後、室温にて3日間静置した。生じた沈殿をろ別することで、粉末として超分子複合体(以下、前記化合物"2"とオルトキシレン(溶媒)から得られた超分子複合体を"2o-Xylene"という)を得た(197 mg)。その他の芳香族溶媒中(m-キシレン、p-キシレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、アニソール、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン)においても、包接結晶(以下、前記化合物"2"と"溶媒"から得られたものを"2Solvent"という)が得ら

れた。

[0066] 以下の表および図7に、包接結晶(2 π Solvent)の発光特性を示した。励起波長は365 nm。ブロモベンゼン、ヨードベンゼンをゲストとした場合の励起波長は340nm、寿命の観測波長はそれぞれの最大発光波長で測定した。室温(25°C)。

[0067] [表3]

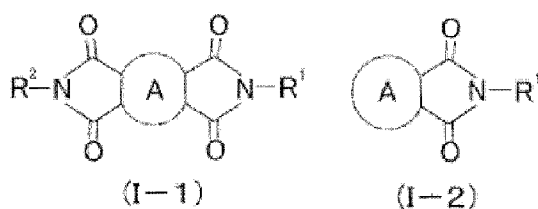
サンプル名	ゲスト分子(溶媒)	最大発光波長(nm)	平均発光寿命(ns)	絶対発光量子収率 Φ
2 π - <i>o</i> -Xylene	<i>o</i> -Xylene	499 nm	15.8	3.9 %
2 π - <i>m</i> -Xylene	<i>m</i> -Xylene	466 nm	9.5	10.2 %
2 π - <i>p</i> -Xylene	<i>p</i> -Xylene	481 nm	18.9	11.5 %
2 π -135-Trimethylbenzene	135-Trimethylbenzene	511 nm	25.2	11.9 %
2 π -124-Trimethylbenzene	124-Trimethylbenzene	524 nm	18.5	6.1 %
2 π -Anisole	Anisole	541 nm	20.1	6.5 %
2 π -Bromobenzene	Bromobenzene	499 nm	990 microS	17.8 %
2 π -Iodobenzene	Iodobenzene	500 nm	103 microS	19.5 %

[0068] 図7の結果から、ゲスト分子の違いにより、青色(466nm)から黄緑色(541nm)の発光を示し、絶対発光量子収率の多くは10%を超える高い値を示した。発光寿命に関しては、キシレン、トリメチルベンゼン、アニソールがゲスト分子の場合にはナノ秒オーダーであったことより、ホスト分子(前記化合物2)とゲスト分子(溶媒分子)との相互作用で生じるチャージトランスファー相互作用(C-T相互作用)もしくは励起錯体発光(エキサイプレックス)による蛍光発光であることが考えられる。一方で、ブロモベンゼン、ヨードベンゼンをゲスト分子(溶媒分子)として用いた場合は、990マイクロ秒、103マイクロ秒の長寿命の発光寿命が観測された。重原子(臭素、ヨウ素)を含むことから、包接結晶中における重原子効果によりスピン-軌道相互作用が大きくなり、励起三重項からの発光(リン光)が観測されたものである。結晶中で分子運動が強く制限されているため、室温でもリン光発光が観測されたものと考えられる。

請求の範囲

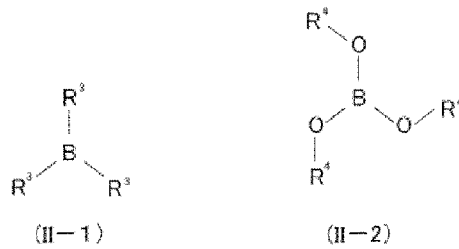
[請求項1] 下記的一般式 (I-1) または一般式 (I-2) で表される芳香族ジイミド化合物または芳香族イミド化合物からなるルイス塩基と、下記的一般式 (II-1) または一般式 (II-2) で表される3級ホウ素化合物からなるルイス酸と、置換されていてもよいベンゼン、ナフタレン、アントラセン、またはピレンからなる溶媒分子とから構成され、該ルイス塩基に含まれる窒素原子と該ルイス酸に含まれるホウ素原子とが配位結合して構成されていることを特徴とする超分子複合体。

[化1]



(式中、環Aは、置換基を有してもよい炭素数6～20の芳香族炭化水素環を表し、単環でも複環でもよく、R¹およびR²は、互いに独立して、炭素数1～10のアルキル鎖で連結されていてもよい、置換もしくは非置換の、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、ピリダジル基、トリアジル基、ピロール基、イミダゾール基、ピラゾール基、イソチアゾール基、イソオキサゾール基、フラザン基、チアジアゾール基、トリアゾール基、テトラゾール基、インドール基、もしくはベンゾニトリル基；炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基もしくはフルオロ基で置換されていてもよい、アニリン基、もしくはアミノ基；ニトリル基を表す。)

[化2]



(上記式中、 R^3 は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、イソプロピル基を含む炭素数3～10からなるアルキル基またはフェニル基、ペントフルオロフェニル基を含むアリール基を表し、 R^4 は、イソプロピル基または、フェニル基、ペントフルオロフェニル基を含むアリール基を表す。)

[請求項2] ルイス塩基が、前記一般式(Ⅰ-1)で表される芳香族ジイミド化合物であり、 R^1 および R^2 は、互いに独立して、ピリジル基またはピリミジル基であり、

ルイス酸が、前記一般式(Ⅰ-1)で表される3級ホウ素化合物からなり、 R^3 が、フッ素原子で置換されていてもよいフェニル基であることを特徴とする請求項1に記載の超分子複合体。

[請求項3] ルイス塩基が、ピリジル基またはピリミジル基で置換された、ピロメリット酸ジイミド化合物、ナフタレンジイミド化合物、およびペリレンジイミド化合物から構成される群から選択されることを特徴とする請求項2に記載の超分子複合体。

[請求項4] ルイス塩基が、ピリジル基で置換された、ピロメリット酸ジイミド化合物、またはナフタレンジイミド化合物であることを特徴とする請求項3に記載の超分子複合体。

[請求項5] ルイス酸が、トリス(ペントフルオロフェニル)ボランであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の超分子複合体。

















[請求項6] 溶媒分子が、ベンゼン、トルエン、キシレン、フルオロトルエン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン

、アニソール、メチルアニソール、ヨードベンゼン、フルオロベンゼン、およびジフルオロベンゼンからなる群から選択されることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の超分子複合体。

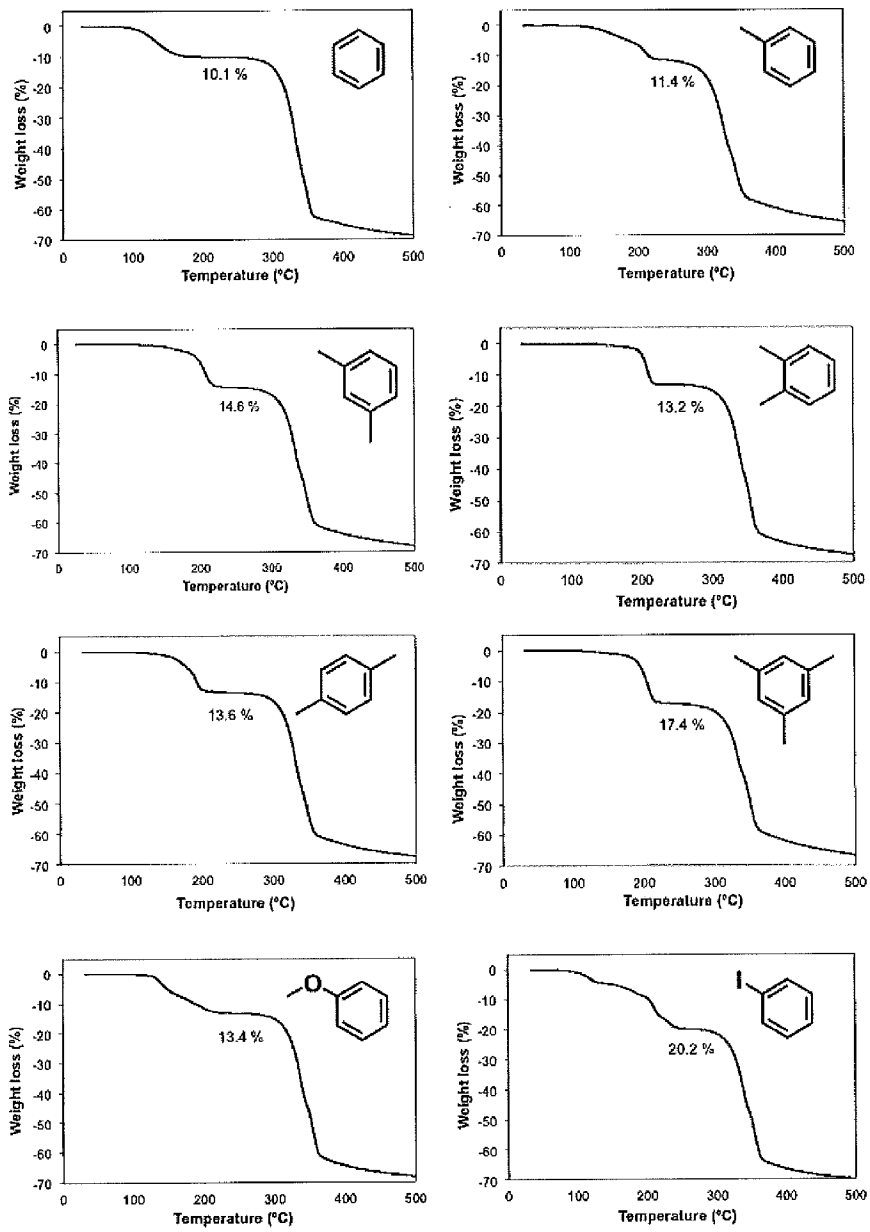
[請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の超分子複合体を含む発光体。

[請求項8] 請求項1～6のいずれかに記載の超分子複合体から、溶媒分子が除去されてなることを特徴とする、有機化合物からなる溶媒分子の種類を検出するためのセンサー素子。

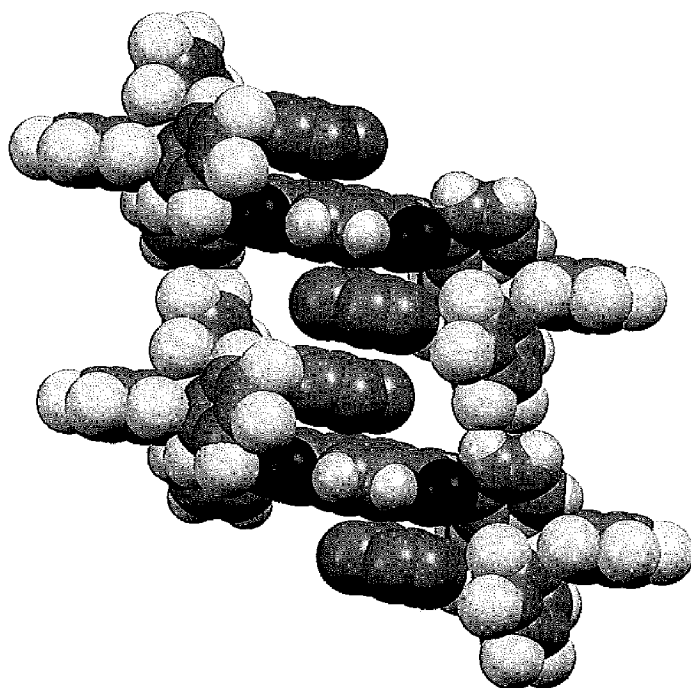
[図1]

<p>Calcd for (C₂₄H₁₂N₄O₄×1) (C₁₈BF₁₅×2) (C₆H₆×2) : C=53.65, H=1.45, N=3.53</p>   <p>Found : C=54.13, H=1.49, N=3.80</p>	<p>Calcd for (C₂₄H₁₂N₄O₄×1) (C₁₈BF₁₅×2) (C₇H₈×2) : C=54.57, H=1.73, N=3.44</p>   <p>Found : C=54.70, H=1.72, N=3.68</p>	<p>Calcd for (C₂₄H₁₂N₄O₄×1) (C₁₈BF₁₅×2) (C₈H₁₀×2) : C=55.10, H=1.95, N=3.38</p>   <p>Found : C=55.29, H=1.91, N=3.41</p>
<p>Calcd for (C₂₄H₁₂N₄O₄×1) (C₁₈BF₁₅×2) (C₈H₁₀×2.1) : C=55.10, H=1.95, N=3.38</p>   <p>Found : C=55.48, H=2.01, N=3.53</p>	<p>Calcd for (C₂₄H₁₂N₄O₄×1) (C₁₈BF₁₅×2) (C₈H₁₀×2) : C=55.10, H=1.95, N=3.38</p>   <p>Found : C=55.12, H=1.89, N=3.52</p>	<p>Calcd for (C₂₄H₁₂N₄O₄×1) (C₁₈BF₁₅×2) (C₉H₁₂×2.2) : C=56.09, H=2.27, N=3.28</p>   <p>Found : C=56.44, H=2.15, N=3.33</p>
<p>Calcd for (C₂₄H₁₂N₄O₄×1) (C₁₈BF₁₅×2) (C₇H₈O×2) : C=53.52, H=1.70, N=3.37</p>   <p>Found : C=53.35, H=1.64, N=3.39</p>	<p>Calcd for (C₂₄H₁₂N₄O₄×1) (C₁₈BF₁₅×2) (C₆H₅I×2) : C=46.71, H=1.21, N=3.08</p>   <p>Found : C=46.69, H=1.20, N=3.02</p>	<p>元素分析の結果</p> <p>1 : TPFB : Solv. = 1 : 2 : 2 を強く指示する。</p>

[圖2]

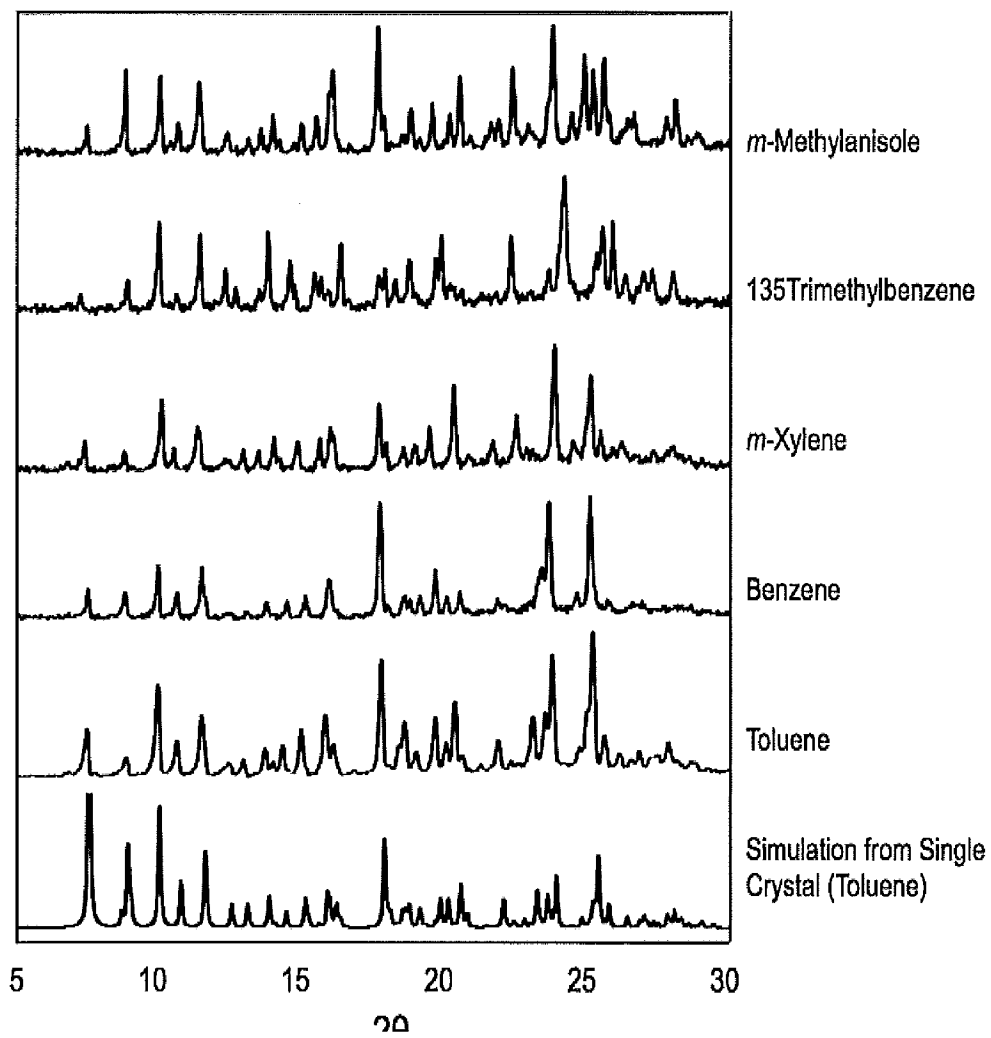


[図3]

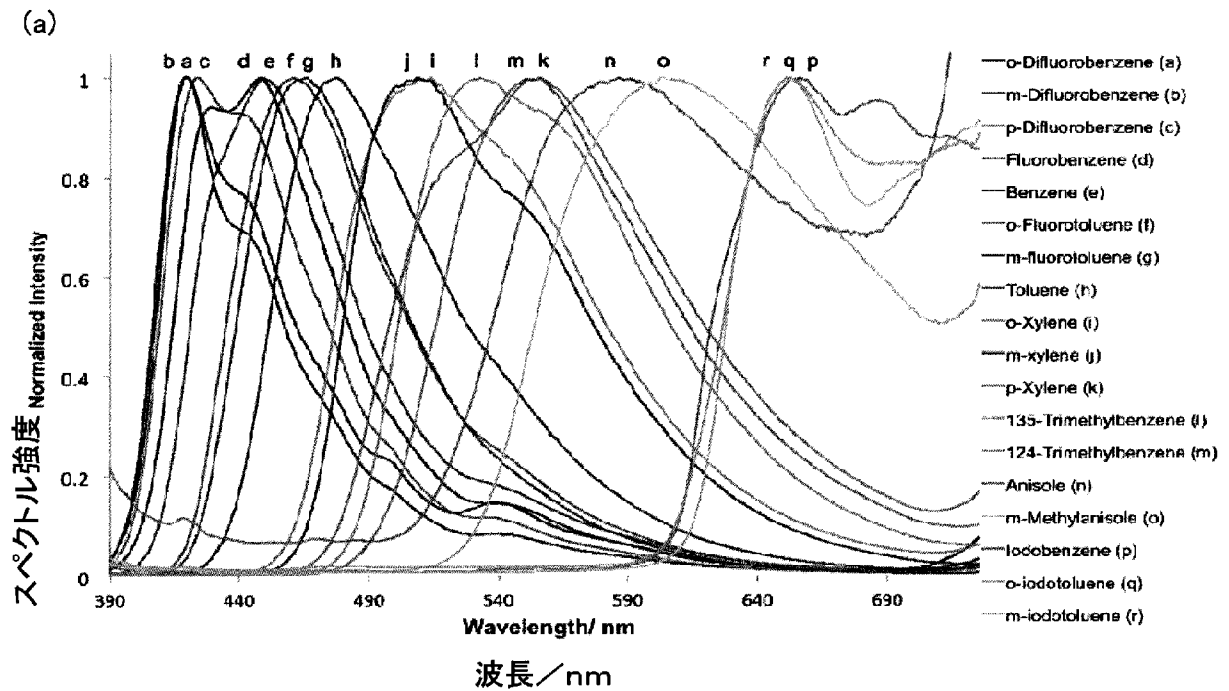


Crystal system	monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	$a = 11.530(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 20.288(7) \text{ \AA}$	$\beta = 100.344(7)^\circ$.
	$c = 14.529(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0862	
R indices (all data)	wR2 = 0.2835	

[図4]



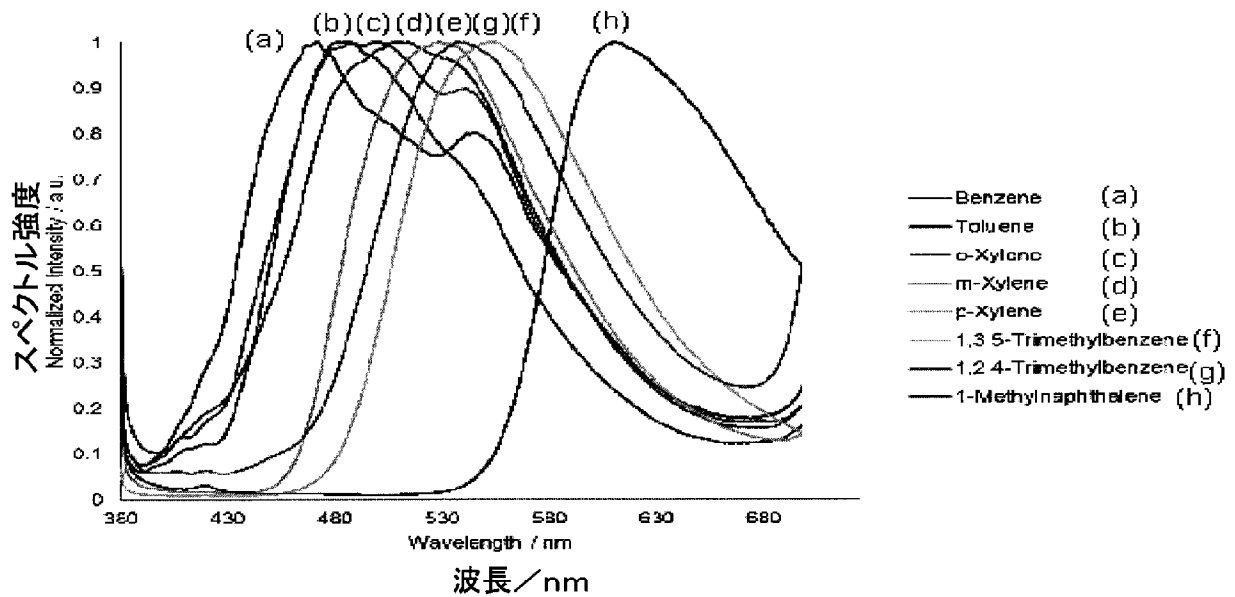
[図5]



包接結晶の発光スペクトル測定結果 (励起波長370nm)

(b)

固相合成で得た粉末の蛍光スペクトル (370 nm ex.)



[図6]

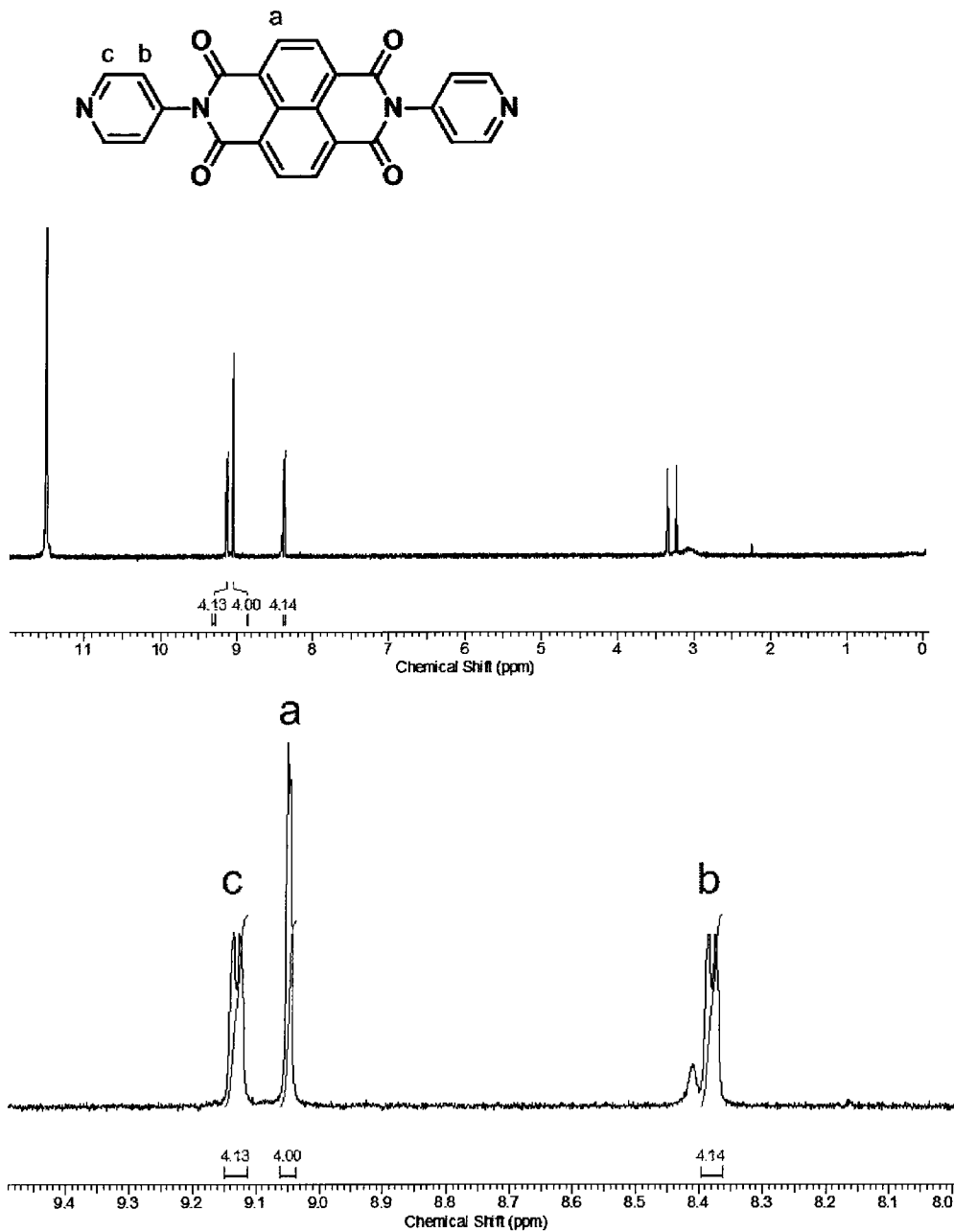
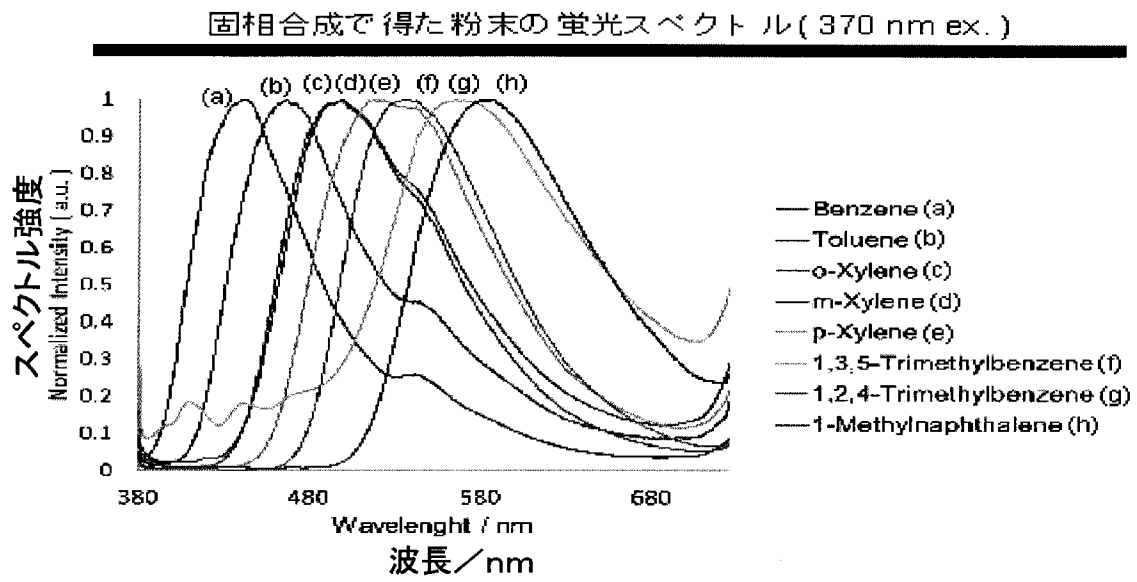


図 *p*-NDI の ¹H NMR スペクトル(溶媒 CF₃COOD)(上段)全体図(下段)拡大図

[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07F5/02(2006.01)i, C07C15/02(2006.01)i, C07C15/04(2006.01)i, C07C15/06(2006.01)i, C07C15/08(2006.01)i, C07C25/02(2006.01)i, C07C25/13(2006.01)i, C07C43/205(2006.01)i, C07D471/06(2006.01)i, C09K11/06(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) C07F5/02, C07C15/02, C07C15/04, C07C15/06, C07C15/08, C07C25/02, C07C25/13, C07C43/205, C07D471/06, C09K11/06 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), JSTPLUS (JDreamIII), JMEDPLUS (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-256122 A (Japan Science and Technology Agency), 22 December 2011 (22.12.2011), entire text (Family: none)	1-8
A	Teresa C. BARROS et al., Photophysical characterization of a 1,4,5,8-naphthalenediimide derivative, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, Vol. 111, 97-104	1-8
<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 21 April, 2014 (21.04.14)		Date of mailing of the international search report 28 April, 2014 (28.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056070

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Susumu KITAGAWA et al., Charge Transfer and Exciplex Emissions from a Naphthalenediimide Entangled Coordination Framework Accommodating Various Aromatic Guests, The Journal of Physical Chemistry C, 2012.11.20, Vol. 116, 26084-26090	1-8
A	Martin P. DEBRECZENY et al., A molecular probe of the electric field produced by a photogenerated ion pair, New Journal of Chemistry, 1996, Vol. 20, 815-828	1-8
P,X	Toshikazu ONO, Atsushi IKEGAMI, Yoshio HISAEDA, "Kasadakai Lewis San-Enki Keisei o Katsuyo shita Naphthalenediimide Yudotai no Kaigo Seigyo to Chobunshi Fukugo Zairyo no Kaihatsu", CSJ: The Chemical Society of Japan Dai 93 Shunki Nenkai (2013) Koen Yokoshu III, 08 March 2013 (08.03.2013), page 727, 2 A7-06	1-8
P,X	Hajime HATANAKA, Toshikazu ONO, Hisashi SHIMAKOSHI, Masaaki ABE, Yoshio HISAEDA, "Hoso-Chisso Saku Keisei o Riyo shita Chobunshi Fukugotai no Koso Goseiho no Kochiku to Kotai Hakko Tokusei no Hyoka", Japan Society of Coordination Chemistry Dai 63 Kai Toronkai Yoshishu, 15 October 2013 (15.10.2013), page 349, 2PA-069	1-8
P,X	Toshikazu ONO, Yoshio HISAEDA, "Kasadakai Lewis Pair o Riyo shita Naphthalenediimide Yudotai no Kaigo Seigyo to Kotai Hakko Zairyo eno Oyo", 2013 Nen Symposium on Photochemistry, 07 September 2013 (07.09.2013), page 147, 2C03	1-8
P,X	Toshikazu ONO, Yoshio HISAEDA, "Kasadakai Lewis San-Enki Keisei o Katsuyo shita Naphthalenediimide Yudotai no Hosetsu Kessho no Sosei to Guest Bunshi ni Izon shita Kotai Hakko Tokusei no Hyoka, Polymer Preprints, Japan, 14 May 2013 (14.05.2013), vol.62, no.1, page 1321, 2L07	1-8

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C07F5/02(2006.01)i, C07C15/02(2006.01)i, C07C15/04(2006.01)i, C07C15/06(2006.01)i, C07C15/08(2006.01)i, C07C25/02(2006.01)i, C07C25/13(2006.01)i, C07C43/205(2006.01)i, C07D471/06(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C07F5/02, C07C15/02, C07C15/04, C07C15/06, C07C15/08, C07C25/02, C07C25/13, C07C43/205, C07D471/06, C09K11/06</p>											
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年	
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2014年										
日本国実用新案登録公報	1996-2014年										
日本国登録実用新案公報	1994-2014年										
<p>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）</p> <p>CAplus(STN), REGISTRY(STN), JSTPlus(JDreamIII), JMEDPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-256122 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2011.12.22, 全文 (ファミリーなし)</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>Teresa C. BARROS et al., Photophysical characterization of a 1,4,5,8-naphthalenediimide derivative, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, Vol. 111, 97-104</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2011-256122 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2011.12.22, 全文 (ファミリーなし)	1-8	A	Teresa C. BARROS et al., Photophysical characterization of a 1,4,5,8-naphthalenediimide derivative, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, Vol. 111, 97-104	1-8
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	JP 2011-256122 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2011.12.22, 全文 (ファミリーなし)	1-8									
A	Teresa C. BARROS et al., Photophysical characterization of a 1,4,5,8-naphthalenediimide derivative, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, Vol. 111, 97-104	1-8									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>21.04.2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>28.04.2014</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>水島 英一郎</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>	<p>4H 3968</p>									

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Susumu KITAGAWA et al., Charge Transfer and Exciplex Emissions from a Naphthalenediimide Entangled Coordination Framework Accommodating Various Aromatic Guests, The Journal of Physical Chemistry C, 2012.11.20, Vol. 116, 26084-26090	1-8
A	Martin P. DEBRECZENY et al., A molecular probe of the electric field produced by a photogenerated ion pair, New Journal of Chemistry, 1996, Vol. 20, 815-828	1-8
P, X	小野利和、池上篤志、久枝良雄, 嵩高いルイス酸-塩基形成を活用したナフタレンジイミド誘導体の会合制御と超分子複合材料の開発, 日本化学会第93春季年会(2013)講演予稿集 III, 2013.03.08, 727頁, 2A7-06	1-8
P, X	畠中創、小野利和、寫越恒、阿部正明、久枝良雄, ホウ素-窒素錯形成を利用した超分子複合体の固相合成法の構築と固体発光特性の評価, 錯体化学会第63回討論会 要旨集, 2013.10.15, 349頁, 2PA-069	1-8
P, X	小野利和、久枝良雄, 嵩高いルイスペアを利用したナフタレンジイミド誘導体の会合制御と固体発光材料への応用, 2013年光化学討論会要旨集, 2013.09.07, 147頁, 2C03	1-8
P, X	小野利和、久枝良雄, 嵩高いルイス酸-塩基形成を活用したナフタレンジイミド誘導体の包接結晶の創製とゲスト分子に依存した固体発光特性の評価, 高分子学会予稿集, 2013.05.14, 62巻1号, 1321頁, 2L07	1-8