

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-516040
(P2014-516040A)

(43) 公表日 平成26年7月7日(2014.7.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO7D 471/04 (2006.01)	CO7D 471/04 113	3K107
HO1L 51/50 (2006.01)	CO7D 471/04 CSP	4C065
	HO5B 33/14 B	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2014-511712 (P2014-511712)
 (86) (22) 出願日 平成24年2月19日 (2012.2.19)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年1月23日 (2014.1.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2012/071298
 (87) 国際公開番号 W02012/163108
 (87) 国際公開日 平成24年12月6日 (2012.12.6)
 (31) 優先権主張番号 201110139842.1
 (32) 優先日 平成23年5月27日 (2011.5.27)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(71) 出願人 513298169
 北京大学
 PEKING UNIVERSITY
 中華人民共和国 100871 北京市海
 淀区成府路202号北京大学化学与分子工
 程学院新化学南楼 A928 卞祖強
 c/o BIAN, Zuqiang A
 928, New Southern C
 hemistry Building C
 ollege of Chemistry
 and Molecular Engi
 neering PekingUnive
 rsity, Chengfu Road
 202, HaidianDistri
 ct Beijing 100871 P
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類ユーロピウム錯体および発光材料としてのその応用

(57) 【要約】

本発明は、希土類ユーロピウム錯体および発光材料としての応用に関する。前記ユーロピウム錯体の構造式は $Eu(ND)_x A_y L_m$ であり、ここで、NDは4-ヒドロキシ-1,5-ナフチリジン系アニオン配位子であり、Aは他のアニオン配位子であり、Lは中性配位子であり、 $x = 1, 2$ または $3, y = 0, 1$ または 2 、かつ $x + y = 3$ であり、 $m = 0, 1, 2$ または 3 である。このようなユーロピウム錯体は、効率の高いフォトルミネッセンス量子収率、優れる熱安性および良好なキャリア輸送効率を有しており、フォトルミネッセンスおよびエレクトロルミネッセンス材料として使用することができる。

【選択図】 図1

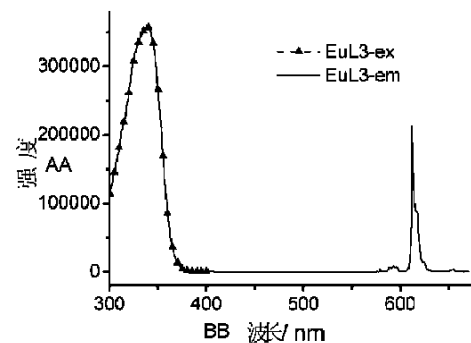


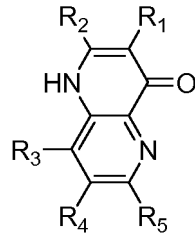
图1 / Fig. 1

AA INTENSITY
BB WAVELENGTH

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ユーロピウム錯体において、構造式が $\text{Eu}(\text{ND})_x \text{A}_y \text{L}_m$ であり、ここで、ND は式 I で表される 4 - ヒドロキシ - 1, 5 - ナフチリジン系アニオン配位子であり、A は ND 以外の他のアニオン配位子であり、L は中性配位子であり、 $x = 1, 2$ または 3 、 $y = 0, 1$ または 2 、かつ $x + y = 3$ であり、 $m = 0, 1, 2$ または 3 である、ユーロピウム錯体。

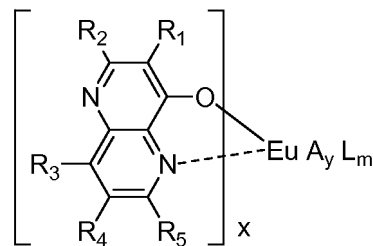


式 I

(式 I において、 R_1, R_2, R_3, R_4 、および R_5 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、N - 置換アミン基、アルコキシ基、カルボキシ基、エステル基、アシル基、アシルアミノ基、N - 置換アミド基、アリール基またはヘテロアリール基である。)

【請求項 2】

前記ユーロピウム錯体の構造は、式 II で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のユーロピウム錯体。



式 II

(式 II において、 R_1, R_2, R_3, R_4 、および R_5 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、N - 置換アミノ基、アルコキシ基、カルボキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、N - 置換アシルアミノ基、アリール基またはヘテロアリール基であり、かつ R_5 は窒素または酸素の配位点を含んでおらず、A は ND 以外の他のアニオン配位子であり、L は中性配位子であり、 $x = 1, 2$ または 3 、 $y = 0, 1$ または 2 、かつ $x + y = 3$ であり、 $m = 0, 1, 2$ または 3 である。)

【請求項 3】

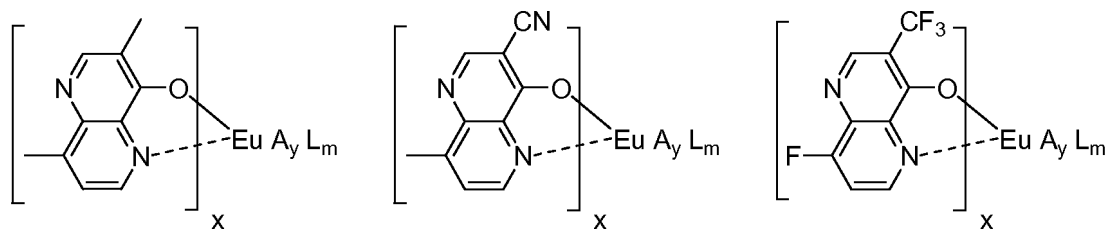
前記ユーロピウム錯体は、以下の構造の 1 つを有することを特徴とする請求項 2 に記載のユーロピウム錯体。

10

20

30

40

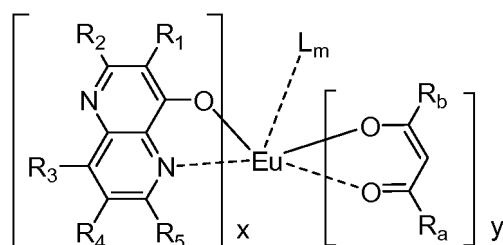


(ここで、A、L、x、y、およびmは請求項2に記載のとおりである。)

【請求項4】

前記Aは -ジケトン系配位子であり、前記ユーロピウム錯体は以下の構造を有することを特徴とする請求項2に記載のユーロピウム錯体。

10



20

(上式において、R₁、R₂、R₃、R₄、およびR₅は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、N-置換アミノ基、アルコキシ基、カルボキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、N-置換アシルアミノ基、アリール基またはヘテロアリール基であり、かつR₅は窒素または酸素の配位点を含んでおらず、R_a、R_bは、それぞれ独立して、アリール基、ヘテロアリール基または含フッ素アルキル基であり、Lは中性配位子であり、x = 1または2、y = 1または2、かつx + y = 3であり、m = 0、1、2または3である。)

【請求項5】

式Iにおいて、R₅が窒素または酸素の配位点を含む基であって、前記4-ヒドロキシ-1,5-ナフチリジン系配位子はアニオン性三座配位子であり、形成される錯体Eu(ND)_xA_yL_mにおいて、AはND以外の他のアニオン配位子であり、Lは中性配位子であり、x = 1、2または3、y = 0、1または2、かつx + y = 3であり、m = 0、1または2であることを特徴とする請求項1に記載のユーロピウム錯体。

30

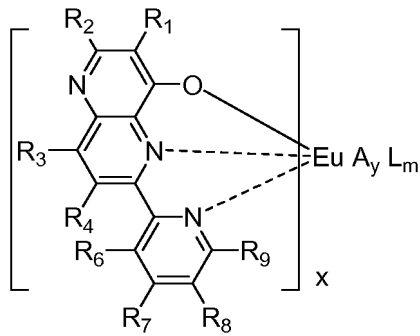
【請求項6】

前記R₅は、含窒素5員複素環アリール基、含窒素6員複素環アリール基、またはカルボニル基を含む基であることを特徴とする請求項5に記載のユーロピウム錯体。

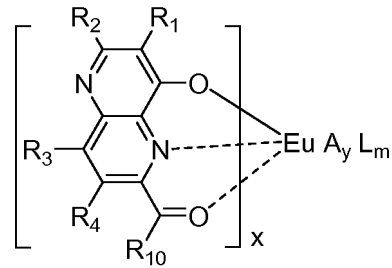
【請求項7】

前記ユーロピウム錯体の構造は、式IIIまたは式IVで表されることを特徴とする請求項6に記載のユーロピウム錯体。

40



式 III



式 IV

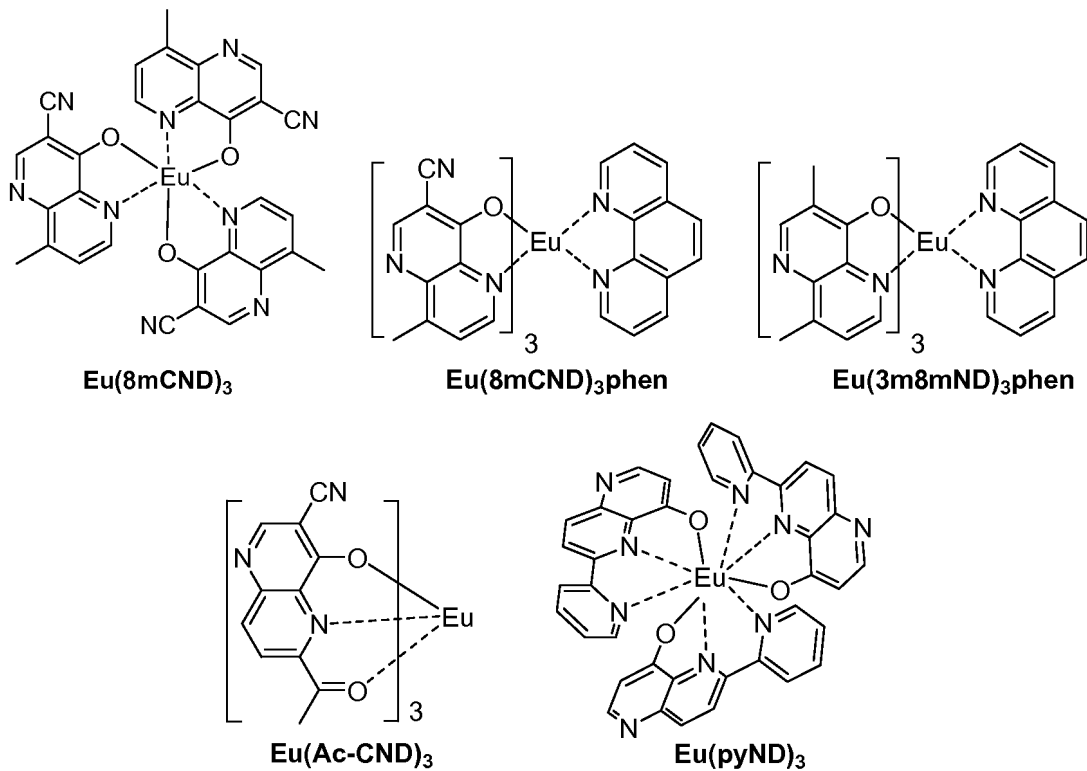
10

(式 III および式 IV において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、N-置換アミン基、アルコキシ基、カルボキシル基、エステル基、アシル基、アシルアミノ基、N-置換アミド基、アリール基またはヘテロアリール基であり、 R_6 、 R_7 、 R_8 、および R_9 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アミノ基、N-置換アミノ基またはアルコキシ基であり、 R_{10} は、ヒドロキシ基、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アミノ基、N-置換アミノ基またはアルコキシ基であり、A は ND 以外の他のアニオン配位子であり、L は中性配位子であり、 $x = 1$ 、2 または 3、 $y = 0$ 、1 または 2、かつ $x + y = 3$ であり、 $m = 0$ 、1 または 2 である。)

20

【請求項 8】

前記ユーロピウム錯体は、以下の錯体の 1 つであることを特徴とする請求項 1 に記載のユーロピウム錯体。



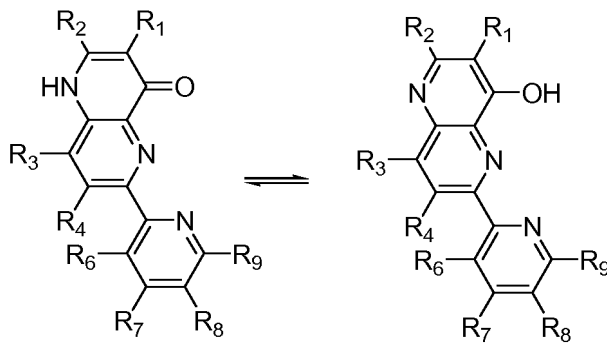
30

40

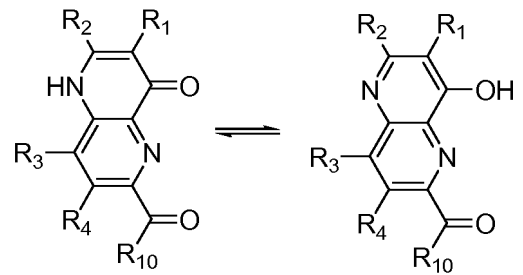
【請求項 9】

下記の式 I a または式 I b で表される構造を有する三座配位子。

50



式 Ia



式 Ib

10

(式 I a および式 I b で表される三座配位子は、いずれもエノール型とケト型の 2 種類の共鳴構造を有しており、ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、N - 置換アミン基、アルコキシ基、カルボキシル基、エステル基、アシル基、アシルアミノ基、N - 置換アミド基、アリール基またはヘテロアリール基であり、 R_6 、 R_7 、 R_8 、および R_9 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アミノ基、N - 置換アミン基またはアルコキシ基であり、 R_{10} は、ヒドロキシ基、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アミノ基、N - 置換アミン基またはアルコキシ基である。)

20

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のユーロピウム錯体を発光材料とする用途。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、希土類錯体発光材料の分野に関し、特に、高効率のフォトルミネッセンスおよびエレクトロルミネッセンス性能を有する新規な希土類錯体に関する。

【背景技術】

【0002】

周知のように、21世紀において、エネルギーは人類、社会の発展と進歩により解決しなければならない難題である。人々が新しいエネルギーを開発するとともに、「省エネ」を行うことも重要となっている。生活におけるエネルギーの消費の方面で、照明のみでエネルギー総量の20%程度を占めている。しかしながら、現在の照明光源におけるエネルギーの利用効率はいまだに満足な効果を達成できていない。LED (Light-emitting Diode) 光源は、高効率のエネルギー変換率により注目されている。特にOLED (Organic Light-emitting Diode、有機発光ダイオード) は、大面積、フレキシブル、超薄型であるなどの潜在的な長所を有しており、かつ理論的な発光効率が高く、研究の中心となりつつある。

30

40

【0003】

また、フルカラーディスプレイの方面で、OLEDは同様に魅力的な応用可能性を有している。現在、人々が用いているカラーディスプレイの多くは陰極線管または液晶ディスプレイである。陰極線管は、体積が大きく、応答速度が遅く、効率が低いため次第に淘汰されている。一方、現在市場で最も多く用いられている液晶ディスプレイは、体積が小さく、性能もある程度向上しているが、パッシブ式光源で、視野角が小さく、応答速度が遅い等の短所がある。有機エレクトロルミネッセンスに存在する大きな魅力としては、第一に、フルカラー自発発光で、色が鮮明であり(液晶パネルは背景光源を必要とする)、第二に、超薄型ディスプレイで、フレキシブルに屈曲可能であり、第三に、応答速度が速く(液晶の100倍)、視野角範囲が180°までと広く、(液晶パネルはわずか45°で

50

ある)、第四に、低駆動電圧でわずか3~10ボルトの直流電圧を必要とし、発光効率が高く、第五に、作製が簡単で、低コストであるといった特徴がある。

【0004】

そのため、有機分子発光材料は、照明またはディスプレイのいずれの方面でも重要な応用可能性を有している。そのうちの希土類発光材料は、その特有の性質のため、これらの2つの面において非常に利点がある。希土類錯体発光材料の優位性は主に下記の点で具現される。

【0005】

第一に、狭帯域放出で、単色性が良い。これは高色純度のディスプレイ素子に極めて有利である。希土類元素は独特の電子配置およびエネルギー準位構造を有しており、特にその4f電子軌道上のエネルギー準位が豊富であり、希土類元素の発光は全て4f軌道のエネルギー準位間で行われる。そのエネルギー準位が高く、同時に内殻電子でもあり、外殻電子がそれに対してシールドするため、その発光の外部要素から受ける干渉が小さくなり、鋭い狭帯域放出を有するようになる。カラーディスプレイに用いられる有機低分子エレクトロルミネッセンスにとって、赤緑青(RGB)の三原色はフィルタまたは他の方法によって得る必要があるため、一定の光エネルギーが無駄になってしまう。希土類化合物は色座標が10nm未満の狭帯域放出を有するため、それを有機エレクトロルミネッセンス材料に応用することも重要な意義がある。

10

【0006】

第二に、量子効率が理論的に高い。純粋な有機蛍光発光材料はスピン統計の制限を受け、その最大内部量子効率には理論的な限界(25%以下)がある。それに比べ、希土類錯体の発光過程は有機配位子の励起一重項が系間を通じて励起三重項に項間交差し、さらにエネルギーを希土類イオンに伝達することで、4f電子が励起を受けるようにし、その後、基底状態に戻り発光する。一重項および三重項はいずれもエネルギー伝達が可能であるため、理論的には、内部量子効率が100%に達することが可能となる。

20

【0007】

第三に、配位子の修飾が発光の波長に影響を及ぼさない。良好なエネルギー準位マッチングおよびキャリア伝導性に達成するためには、一般に配位子に対して様々な修飾が行われるが、発光性を有する希土類錯体の中心イオンは希土類イオンであるため、配位子の修飾はスペクトルのピーク変位の変化を生じさせない。よって、材料の設計および変性の面で、希土類錯体発光材料はさらに独特の長所を有する。

30

【0008】

これから分かるように、希土類錯体は優れた発光性能を有しており、フォトルミネッセンスおよびエレクトロルミネッセンス分野においていずれも幅広い応用可能性がある。フォトルミネッセンス分野において、通常、赤色光ユーロピウムおよび緑色光テルビウムの下方変換フォトルミネッセンス材料は蛍光粉として用いることができる。現在、照明蛍光灯において最も一般的に使用される三原色蛍光粉は、希土類緑色粉(Ce, Tb)MgAl₁₁O₁₉、青色粉(Ba, Mg, Eu)₃Al₁₆O₂₇、および赤色粉Y₂O₃:Eu³⁺である。これらは全て希土類を含有する無機固体発光材料である、希土類有機錯体に対して言えば、その発光効率はより高いものの、化学的安定性および蛍光熱安定性は無機材料に及ばない。そのため、熱および赤外線放射に対して安定的な有機錯体蛍光材料を開発することで、希土類の用量を減少し、コストを削減することができる。三価のユーロピウム錯体は、紫外線光を効率よく吸収し、鮮明な赤色光を放出することができ、有機赤色光下方変換材料として用いることができる。中山大学のキョウ孟濂らはカルバゾール含有ジケトン配位子を含む一連の希土類Eu錯体を合成して、このような錯体を下方変換発光蛍光粉として近紫外光を発光するInGaN基板上に塗布し、赤色光を発光するLED素子を作製した(M. L. Gong et al, Appl. Phys. B, 2010, 99, 757)。ただし、Eu錯体を用いてフォトルミネッセンスするこのようなLED素子には、温度消光と電圧の変化に応じて混色が発生する可能性とが存在するという不安定な問題がある。

40

50

【0009】

エレクトロルミネッセンス分野において、既に多くの人々により希土類Eu錯体のOLED方面への応用に関する研究が行われている。現在使用されているユーロピウム錯体はほぼ全てがβ-ジケトン系化合物である。1991年に、日本のKidoraが初めて希土類ユーロピウム錯体Eu(TTA)₃・2H₂Oを発光材料として用いて有機エレクトロルミネッセンス素子を作製して、狭帯域の赤色発光を実現した。最近、本研究チームにより、オキサジアゾール含有フェナントリン誘導体を中性第2配位子として用いてEu(TTA)₃PhOを合成し、かつOLED素子が作製され、最大輝度が1086カンデラ毎平方メートルの純粋なユーロピウム赤色光放出が得られ、最大電力効率が5.5ルーメン毎ワットに達することができ、これはOLED素子に用いられるEu(TTA)₃系発光材料の研究において比較的高いレベルである(Zhuqi Chen et al, New J. Chem., 2010, 34, 487)。

10

【0010】

現在、研究に利用されている希土類ユーロピウム錯体は、ほぼ全てがβ-ジケトン系化合物をアンテナ配位子として用いており、β-ジケトン系化合物にはフォトルミネッセンス量子収率が比較的高い化合物が少なくないが、LED材料の下方変換またはエレクトロルミネッセンスOLEDにおける応用は順調でない。主な原因は、このタイプの配位子には、第一に、β-ジケトン構造錯体の発光は温度消光が発生しやすく、第二に、β-ジケトン構造錯体はエレクトロルミネッセンスの際のキャリア輸送性能が比較的低いといった重要な短所があるためである。これらの欠点はβ-ジケトン系ユーロピウム錯体のエレクトロルミネッセンスの効率および素子の作動における温度上昇の安定性に大きな影響を及ぼす。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

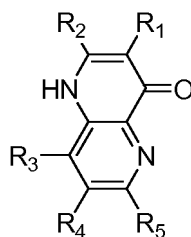
本発明は、フォトルミネッセンスおよびエレクトロルミネッセンスなどの方面に用いられる、4-ヒドロキシ-1,5-ナフチリジン系配位子に基づく新規な希土類ユーロピウム錯体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明のユーロピウム錯体は、構造式がEu(ND)_xA_yL_mであり、ここで、NDは式Iで表される4-ヒドロキシ-1,5-ナフチリジン系アニオン配位子であり、AはND以外の他のアニオン配位子を示し、Lは中性配位子であり、x=1,2または3、y=0,1または2、かつx+y=3であり、m=0,1,2または3であり、mの具体的な値は異なる中性配位子により決定される。

30



式I

40

【0013】

式Iにおいて、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、N-置換アミン基、アルコキシ基、カルボキシ基、エステル基、アシル基、アシルアミノ基、N-置換アミド基、アリール基またはヘテロアリール基

50

である。

【0014】

前記ハロゲン原子はF、Clなどを示す。

【0015】

前記アルキル基はC1 - C24の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、C1 - C6の直鎖または分岐のアルキル基がより好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert - ブチル基、sec - ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基などである。C1 - C4の直鎖または分岐のアルキル基が特に好ましい。

【0016】

前記ハロゲン置換アルキル基は、C1 - C24の直鎖または分岐のハロゲン置換アルキル基が好ましく、C1 - C6の直鎖または分岐のハロゲン置換アルキル基がより好ましく、例えば、ハロゲン化メチル、ハロゲン化エチル、ハロゲン化プロピル、ハロゲン化イソプロピル、ハロゲン化ブチル、ハロゲン化イソブチル、ハロゲン化tert - ブチル、ハロゲン化sec - ブチルなどであり、C1 - C3の直鎖または分岐のハロゲン置換アルキル基が特に好ましく、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基である。

【0017】

前記アルケニル基またはアルキニル基は、C2 - C24の直鎖または分岐のアルケニル基またはアルキニル基が好ましく、C2 - C6の直鎖または分岐のアルケニル基またはアルキニル基がより好ましく、C2 - C4の直鎖または分岐のアルケニル基またはアルキニル基が特に好ましく、例えば、ビニル基、エチニル基、1 - プロペニル基、1 - プロピニル基、1 - ブテニル基、1 - ブチニル基、およびブタジエニル基などである。

【0018】

前記N - 置換アミン基は、C1 - C6アルキル基で置換されたアミン基が好ましく、例えば、ジメチルアミン基である。

【0019】

前記アルコキシル基は、C1 - C24の直鎖または分岐のアルコキシル基が好ましく、C1 - C6の直鎖または分岐のアルコキシル基がより好ましく、C1 - C4の直鎖または分岐のアルコキシル基が特に好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基などである。

【0020】

前記エステル基は、構造式が-COORのカルボン酸エステル基を示し、ここで、RはC1 - C24の直鎖または分岐のアルキル基またはハロゲン置換アルキル基が好ましく、RはC1 - C6の直鎖または分岐のアルキル基またはハロゲン置換アルキル基がより好ましく、RはC1 - C4の直鎖または分岐のアルキル基またはハロゲン置換アルキル基が特に好ましく、前記エステル基は、例えば、カルボン酸メチル基、カルボン酸エチル基、カルボン酸プロピル基、カルボン酸イソプロピル基、カルボン酸ブチル基、カルボン酸トリフルオロメチル基、ペルフルオロカルボン酸エステル基などである。

【0021】

前記アシル基は、構造式が-CORの基を示し、ここで、RはC1 - C24の直鎖または分岐のアルキル基が好ましく、C1 - C6の直鎖または分岐のアルキル基がより好ましく、C1 - C4の直鎖または分岐のアルキル基が特に好ましく、前記アシル基は、例えば、アセチル基、プロピオニル基、イソプロピオニル基、ブタノイル基などである。

【0022】

前記N - 置換アミド基は、N上の置換基がC1 - C24の直鎖または分岐のアルキル基のアミド基が好ましく、N上の置換基がC1 - C6の直鎖または分岐のアルキル基のアミド基がより好ましく、N上の置換基がC1 - C4の直鎖または分岐のアルキル基のアミド基が特に好ましく、例えば、N, N - ジメチルホルムアミド基、N, N - ジエチルホルムアミド基などである。

【0023】

10

20

30

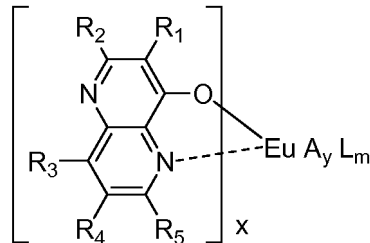
40

50

前記アリール基または複素環式アリール基は、C5 - C10の無置換のアリール基、複素環式アリール基、または置換基を含有するアリール基、複素環式アリール基が好ましく、例えば、フェニル基、フリル基、ピラゾール基、ピリジン基、オキサジアゾール基などである。

【0024】

R₅が窒素または酸素の配位点を含む基でない場合、本発明の4-ヒドロキシ-1,5-ナフチリジン系ユーロピウム錯体の構造は以下のように(式II)表すことができる。



10

式II

【0025】

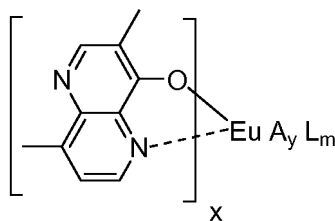
式IIにおいて、R₁、R₂、R₃、R₄、およびR₅は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、N-置換アミノ基、アルコキシ基、カルボキシル基、エステル基、アシル基、アミド基、N-置換アシルアミノ基、アリール基またはヘテロアリール基であり、かつR₅は窒素または酸素の配位点を含んでおらず、AはND以外の他のアニオン配位子であり、Lは中性配位子であり、x = 1、2または3、y = 0、1または2、かつx + y = 3であり、m = 0、1、2または3であり、mの具体的な値は異なる中性配位子により決定される。各種の基の好ましい範囲は上述のとおりである。

20

【0026】

具体的には、R₁、R₃がメチル基で、R₂、R₄、R₅が水素原子である場合、錯体の構造式は以下のとおりである。

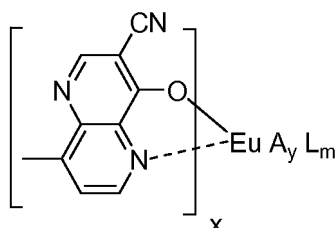
30



【0027】

R₁がシアノ基で、R₃がメチル基で、R₂、R₄、R₅が水素原子である場合、錯体の構造式は以下のとおりである。

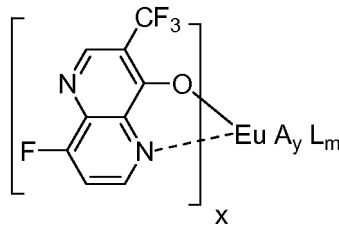
40



【0028】

50

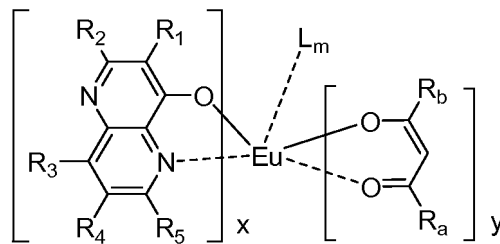
R_1 がトリフルオロメチル基で、 R_3 がフッ素原子で、 R_2 、 R_4 、 R_5 が水素原子である場合、錯体の構造式は以下のとおりである。



10

【0029】

アニオン配位子 A が β -ジケトン系配位子である場合、錯体の構造式は以下のとおりである。

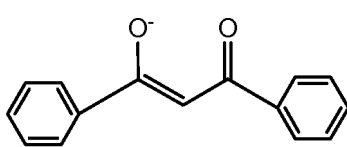


20

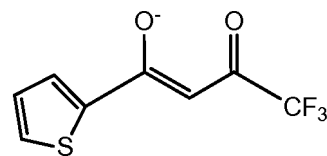
【0030】

ここで、 R_a 、 R_b はそれぞれ独立して、フェニル基、ナフチル基などの芳香族基、またはチエニル基、フリル基、ピリジル基などの複素環式アリール基、またはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などのフッ素含有化合物である。好ましい β -ジケトンアニオン配位子は、ジベンゾイルメタン基 (DBM)、テノイルトリフルオロアセトン基 (TTA)、ジナフトイルメタン基 (DNM)、ナフトイルトリフルオロアセトン基 (NTA) などを有する。 $x = 1$ または 2 、 $y = 1$ または 2 、かつ $x + y = 3$ であり、 $m = 0$ 、 1 、 2 または 3 である。

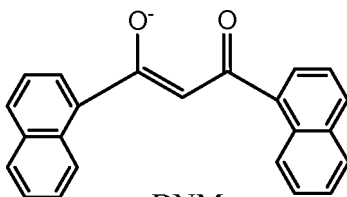
30



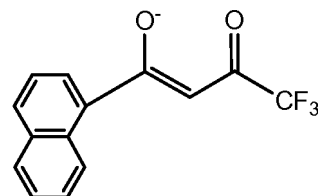
DBM



TTA



DNM

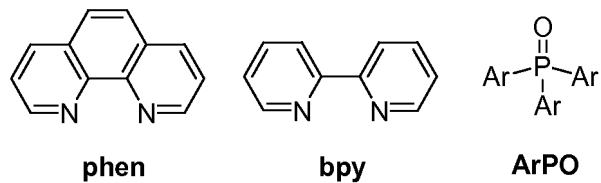


NTA

40

【0031】

中性配位子 L は、水分子、アルコール分子、アセトンなどの配位低分子、およびフェナントロリン (phen)、ピピリジル (bpy)、トリアリールホスフィンオキシド (ArPO) 系構造の分子および誘導体であってもよい。

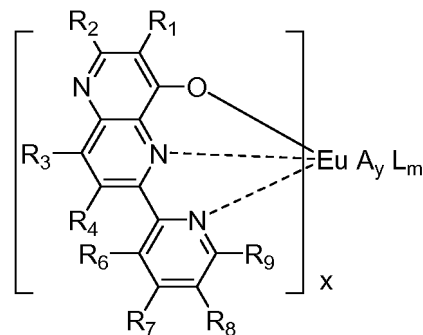


【 0 0 3 2 】

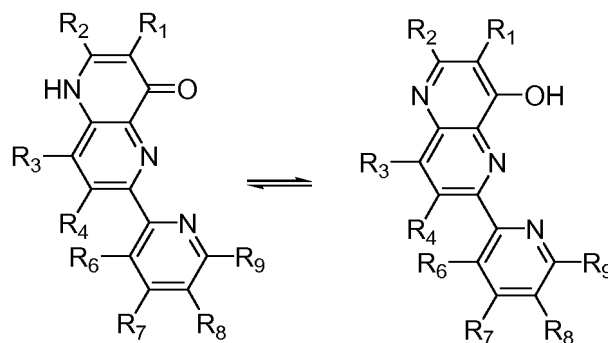
特に、 R_5 が窒素または酸素の配位点を含む基である場合、前記 4 - ヒドロキシ - 1 , 5 - ナフチリジン系配位子 (ND) はアニオン性三座配位子となり、形成される錯体の構造式は $Eu(ND)_x A_y L_m$ であり、ここで、A は ND 以外の他のアニオン配位子であり、L は中性配位子であり、 $x = 1, 2$ または 3 、 $y = 0, 1$ または 2 、かつ $x + y = 3$ であり、 $m = 0, 1$ または 2 であり、 m の具体的な値は異なる中性配位子により決定される。このタイプのアニオン性三座配位子は新規な配位子であり、かつ配位が安定的で、錯体の昇華成膜性が良く、3 つのアニオン性三座配位子と 1 つの三価ユーロピウムイオンとの配位後に中性配位子が必要ないなどのメリットを有する。故に、このような新規なアニオン性三座配位子および合成されたユーロピウム錯体は全て本発明の保護範囲内にある。

【 0 0 3 3 】

前記窒素配位点を含む基としてよく見られるものには、含窒素 5 員複素環アリール基および含窒素 6 員複素環アリール基があり、例えば、ピリル基、イミダゾール基、ピリジン基、オキサゾリル基などである。例えば、 R_5 がピリジン基である場合、該三座配位子と Eu とが形成する錯体の構造式 (式 III) は以下のとおりである。



式 III



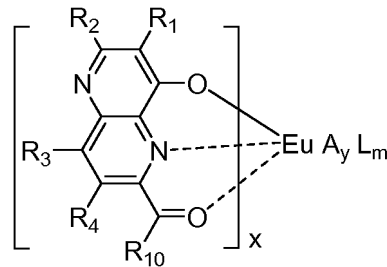
【 0 0 3 4 】

上式のように、該三座配位子はエノール型とケトン型の 2 種類の共鳴構造を含む。ここで、 R_1, R_2, R_3, R_4 は上述のとおりであり、 R_6, R_7, R_8, R_9 は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アミノ基、N - 置換アミン基、アルコキシ基から選ばれる。各種の基の好ましい範囲は上述のとおりである。A は ND 以外の他のアニオン配位子であり、L は中性配位子であり、 $x = 1, 2$ または 3 、 $y = 0, 1$ または 2 、かつ $x + y = 3$ であり、 $m = 0, 1$ また

は 2 であり、 m の具体的な値は異なる中性配位子により決定される。

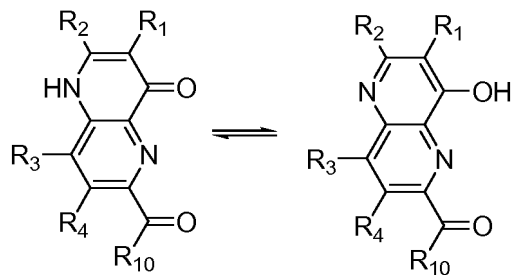
【 0 0 3 5 】

前記窒素の配位点を含む基は主にカルボニル基を含む基を示し、 R_5 がカルボニル基を含む基である場合、該三座配位子と Eu とが形成する錯体の構造式 (式 IV) は以下のとおりである。



10

式 IV



20

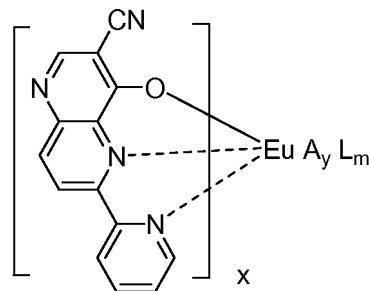
【 0 0 3 6 】

上式のように、該三座配位子は、エノール型とケトン型の 2 種類の共鳴構造を含む。ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は上述のとおりであり、 R_{10} は、ヒドロキシ基、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アミノ基、 N -置換アミン基、アルコキシ基から選ばれる。各種の基の好ましい範囲は上述のとおりである。 A は ND 以外の他のアニオン配位子であり、 L は中性配位子であり、 $x = 1$ 、 2 または 3 、 $y = 0$ 、 1 または 2 、かつ $x + y = 3$ であり、 $m = 0$ 、 1 または 2 であり、 m の具体的な値は異なる中性配位子により決定される。

30

【 0 0 3 7 】

式 III の錯体において、 R_1 がシアン基で、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 が水素原子である場合、錯体の構造式は以下のとおりである。

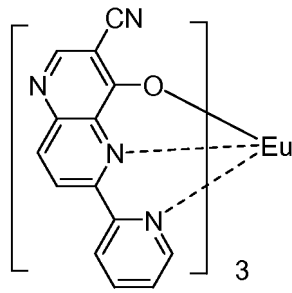


40

【 0 0 3 8 】

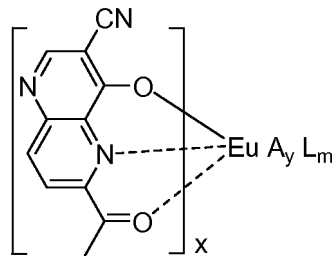
さらに、 $x = 3$ である場合、 $y = 0$ 、かつ $m = 0$ であり、このときの錯体の構造式は以下のとおりである。

50



【0039】

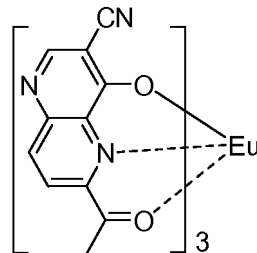
式IVの錯体において、 R_1 がシアン基で、 R_2 、 R_3 、 R_4 が水素原子で、 R_{10} がメチル基である場合、錯体の構造式は以下のとおりである。 10



20

【0040】

さらに、 $x = 3$ である場合、 $y = 0$ 、かつ $m = 0$ であり、このときの錯体の構造式は以下のとおりである。



30

【0041】

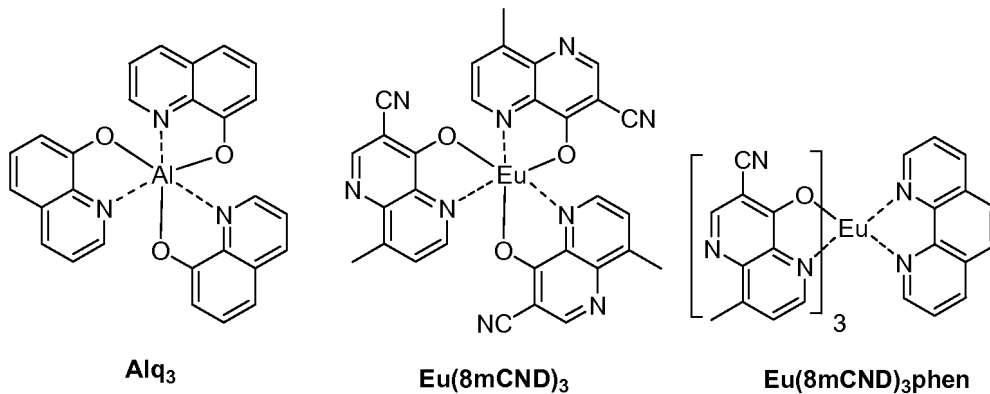
本発明の4-ヒドロキシ-1,5-ナフチリジン系配位子は、一般に用いられているエレクトロルミネッセンス材料における星状分子 Alq_3 中の8-ヒドロキシキノリンの構造と類似するが、 Alq_3 は非常に優れた電子輸送能力を有する。8-ヒドロキシキノリンに比べ、4-ヒドロキシ-1,5-ナフチリジン系配位子のHOMOエネルギー準位は低下するが、LUMOエネルギー準位はほぼ一定に保たれる。そのため、LUMOエネルギー準位での電子の良好な注入および伝導を確保すると同時に、HOMOエネルギー準位におけるその正孔の伝導能力を大幅に向上させることができる。4-ヒドロキシ-1,5-ナフチリジン系配位子の良好な電子および正孔輸送性能に基づき、三価のユーロピウムイオンと該配位子から形成された錯体を用いて赤色光ユーロピウムのエレクトロルミネッセンス素子を作製することができる。 40

【0042】

フォトルミネッセンス量子収率は、フォトルミネッセンスおよびエレクトロルミネッセンス材料の他の重要なパラメータである。本発明におけるユーロピウム錯体 $Eu(8mCND)_3L$ は、昇華して $Eu(8mCND)_3$ を得ることができる。ピピリジンルテニウム水溶液を基準として測定されたフォトルミネッセンス量子収率は40%程度(アセトニトリル溶液中で酸素除去されず)であり、ユーロピウム錯体において比較的高いレベルにある。 50

【 0 0 4 3 】

本発明における 4 - ヒドロキシ - 1 , 5 - ナフチリジン系ユーロピウム錯体は、一般に用いられている - ジケトン系ユーロピウム錯体に比べ、コンパクトな剛性構造、熱安定性が良好で、キャリア輸送能力が強いなどの長所を有し、フォトルミネッセンスおよびエレクトロルミネッセンス材料として非常に適している。



10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 4 】

図 1 は、本発明の実施例 5 で測定された E u (8 m C N D) ₃ のフォトルミネッセンススペクトルである。

20

【 0 0 4 5 】

図 2 は、本発明の実施例 5 で製造されたエレクトロルミネッセンス素子の構造模式図である。

【 0 0 4 6 】

図 3 は、本発明の実施例 5 のエレクトロルミネッセンス素子の電圧変化に伴うエレクトロルミネッセンススペクトル図である。

【 0 0 4 7 】

図 4 は、本発明の実施例 5 のエレクトロルミネッセンス素子の電力効率 - 電流効率 - 電圧図である。

30

【 発明を実施するための形態 】

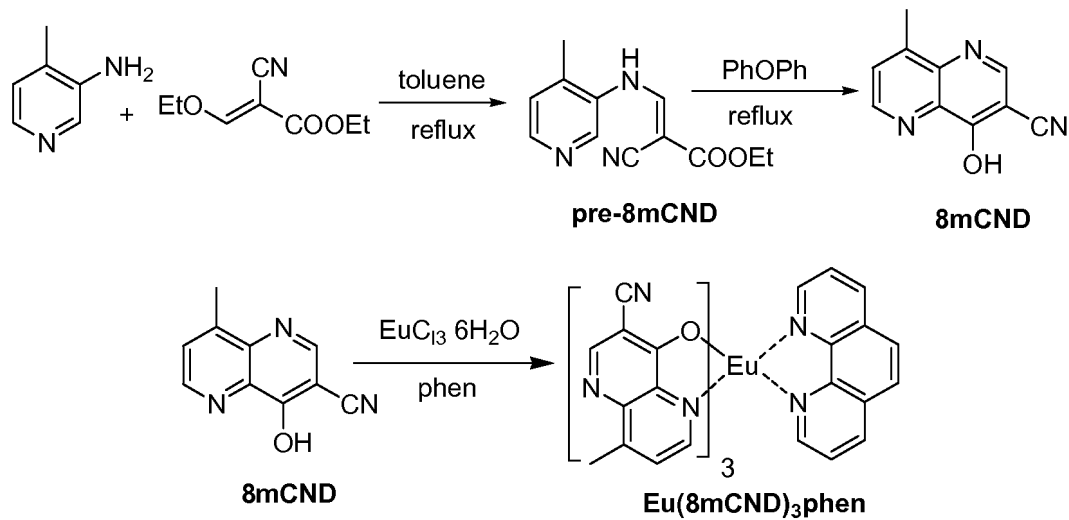
【 0 0 4 8 】

以下において、具体的な実施例を通じて本発明の製品とその製造方法についてさらに説明するが、これらの具体的な実施態様はいかなる方式においても本発明の範囲を限定するものではない。

【 実施例 1 】

【 0 0 4 9 】

本実施例に係る合成経路は以下のとおりである。



10

20

30

40

50

【0050】

(1) 8mCND (3-シアノ-4-ヒドロキシ-8-メチル-1,5ナフチリジン、4-hydroxy-8-methyl-1,5-naphthyridine-3-carbonitrile)の合成:

4-メチル-3-アミノピリジン 3.24 g (30 mmol) と 2-シアノ-3-エトキシエチルアクリレート 5.07 g (30 mmol) とを 100 mL の丸底フラスコ内で混合し、トルエンを 30 mL 加え、アルゴンの保護下で 15 分還流する。殆どのトルエンを蒸発乾燥させ、石油エーテルを加えて生成物を直ちに析出する。吸引濾過し、ジクロロメタン/石油エーテル(体積比 1:3)で再結晶させ、中間体 pre-8mCND の淡黄色結晶 6.51 g が得られ、収率は 95% である。 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 10.84 (br, d, $J = 12.8$ Hz, 1H), 8.48 (s, 1H), 8.36 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 7.91 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H), 7.19 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 4.32 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.39 (s, 3H), 1.38 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). MS (m/z, ESI): calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ 231, found 232 (+ H^+).

【0051】

中間体は真空乾燥した後、250 mL のジフェニルエーテルに 3.25 g 投入し、アルゴンの保護下で 4 h 還流する。冷却した後に生成物を析出して、少量のジクロロメタンで洗浄し、真空乾燥する。粗生成物は昇華して精製 (10^{-1} Pa, 220) する必要があり、それによって淡黄色の生成物 8mCND 1.66 g が得られ、収率は 65% である。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, D_2O , Na_2CO_3): 8.11 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.04 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 2.10 (s, 3H). MS (m/z, ESI): calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ 185, found 186 (+ H^+). EA for $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$: C, 64.86; H, 3.81; N, 22.69 Found C, 64.86; H, 3.89; N, 22.60.

【0052】

(2) ユーロピウム錯体 $\text{Eu}(\text{8mCND})_3\text{phen}$ の合成:

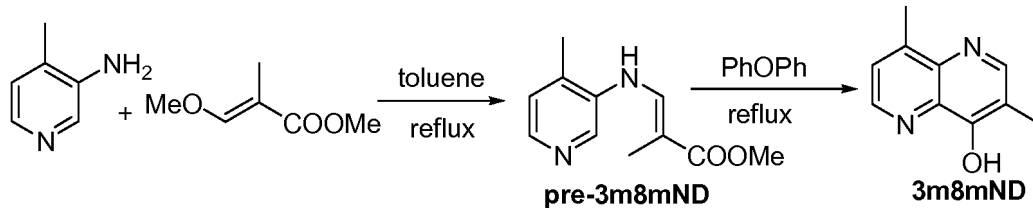
塩化ユーロピウム(III)六水和物 366 mg (1 mmol) を 20 mL のメタノールに溶かし、フェナントリン (198 mg, 1 mmol) のメタノール溶液 (30 mL) を滴下し、30 分攪拌する。その後 8mCND のナトリウム塩のメタノール溶液 (8mCND 555 mg, 3 mmol, NaOH 3 mmol, メタノール 100 mL) を徐々に滴下し、50 下で 2 時間反応させる。反応液を 30 mL に濃縮し、析出された白色固体を濾過する。少量の水で洗浄し、メタノールで洗浄する。真空乾燥してユーロピウム錯体の目的生成物 724 mg が得られ、収率は 82% である。MS (m/z, ESI):

calcd for $C_{42}H_{26}EuN_{11}O_3$ 885, found 886 (+ H^+).

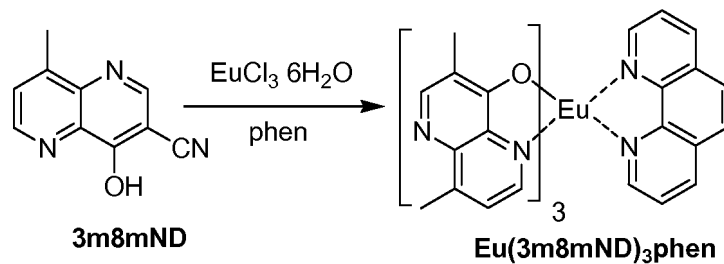
【実施例 2】

【0053】

本実施例に係る合成経路は以下のとおりである。



10



20

【0054】

(1) 3m8mND (3-メチル-4-ヒドロキシ-8-メチル-1,5ナフチリジン、3,8-dimethyl-1,5-naphthyridin-4-ol) の合成:

3m8mNDの合成は8mCNDと類似しており、原材料2-シアノ-3-エトキシエチルアクリレートに代えるだけでよい。4-メチル-3アミノピリジン 5.16 g (46 mmol) と 2-メチル-3-メトキシアクリレート 6.5 g (50 mmol) を 100 mL の丸底フラスコ内で混合し、トルエンを 20 mL 加え、アルゴンの保護下で 36 時間還流する。トルエンを蒸発乾燥させ、析出された未反応の原材料 4-メチル-3アミノピリジンを吸引濾過して回収する (3.5 g)。濾液に対してカラムクロマトグラフィー (溶離液: ジクロロメタン/石油エーテル = 1:1、体積比) を行い、中間体 pre-3m8mND を分離するとともに、原材料 2-メチル-3-メトキシアクリレート 4.5 g を回収することができる。

30

【0055】

中間体 pre-3m8mND の白色固体 488 mg が得られ、収率は 5% である。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : 9.82 (br, d, $J = 12.8$ Hz, 1H), 8.36 (s, 1H), 8.12 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 7.24 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H), 7.07 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 1.88 (s, 3H). MS (m/z, ESI) : calcd for $C_{11}H_{14}N_2O_2$ 206, found 207 (+ H^+).

40

【0056】

中間体 pre-3m8mND から 3m8mND を得る方法は実施例 1 と同様であり、生成物 3m8mND は淡黄色固体 (300 mg) であり、収率は 77% である。 ^1H NMR (300 MHz, D_2O , Na_2CO_3) : 8.61 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.60 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 2.67 (s, 3H), 2.24 (s, 3H). MS (m/z, ESI) : calcd for $C_{10}H_{10}N_2O$ 174, found 175 (+ H^+). EA for $C_{10}H_{10}N_2O$: N : 16.1; C : 68.95; H : 5.8 Found N : 16.0; C : 68.8; H : 5.8.

【0057】

50

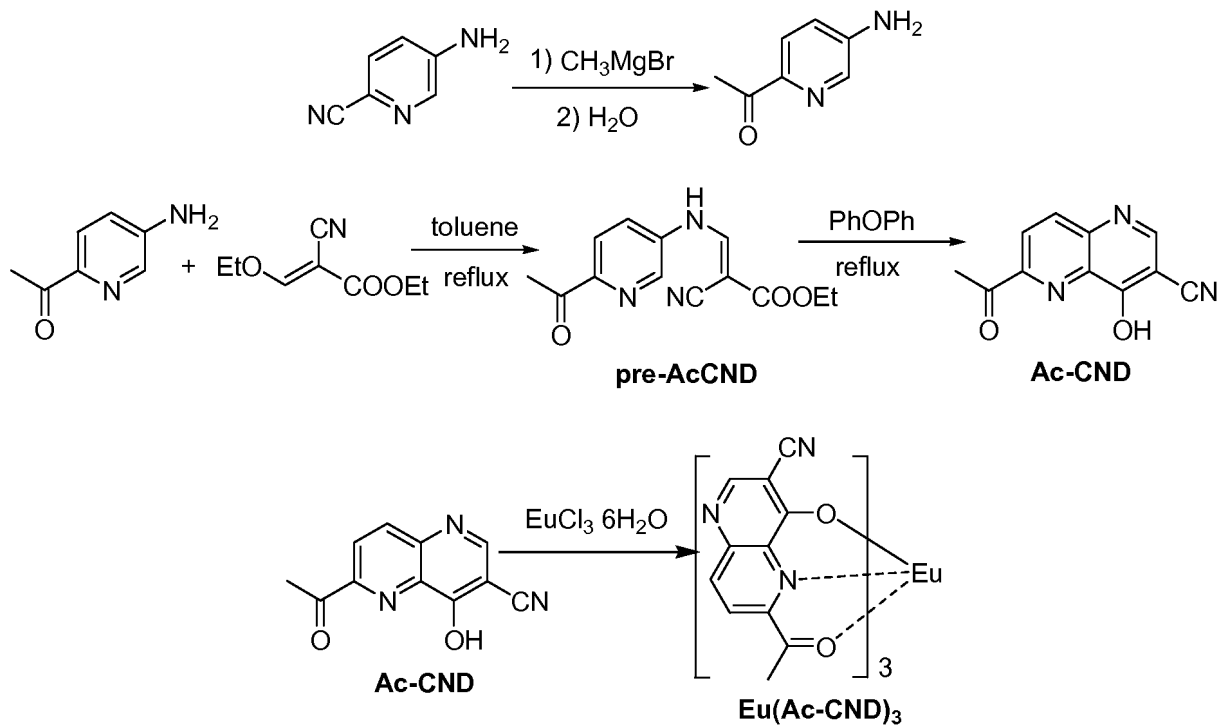
(2) ユーロピウム錯体 $\text{Eu}(\text{3m8mND})_3\text{phen}$ の合成 :

$\text{Eu}(\text{8mCND})_3\text{phen}$ の合成と同様であり、8mCNDの代わりに3m8mND配位子を用い、ユーロピウム錯体 $\text{Eu}(\text{3m8mND})_3\text{phen}$ が得られる。収率は95%である。MS (m/z, ESI) : calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{EuN}_8\text{O}_3$ 852, found 853 (+ H^+) .

【実施例3】

【0058】

本実施例に係る合成経路は以下のとおりである。



【0059】

(1) Ac-CND (3-シアノ-4ヒドロキシ-6-アセチル-1,5ナフチリジン、6-acetyl-4-hydroxy-1,5-naphthyridine-3-carbonitrile) の合成 :

Ac-CNDの合成は8mCNDと類似しており、原材料4-メチル-3-アミノピリジンを2-アセチル-5-アミノピリジンに代えるだけでよい。2-アセチル-5-アミノピリジンは、2-シアノ-5-アミノピリジンとメチルグリニャール試薬とを反応させることによって得られる。

【0060】

中間体 pre-AcCNDの収率は63%である。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : 10.96 (br, d, $J = 12.8$ Hz, 1H), 8.47 (d, $J = 2.7$ Hz, 1H), 8.12 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J = 13.2$ Hz, 1H), 7.54 (dd, $J = 8.7, 2.7$ Hz, 1H), 4.34 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.71 (s, 3H), 1.39 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). MS (m/z, ESI) : calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ 259, found 260 (+ H^+) .

【0061】

生成物 Ac-CNDの収率は40%である。 ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) : 13.13 (br, s, 1H), 8.88 (s, 1H), 8.27 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 2.71 (s, 3H). MS (m/z, ESI) : calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ 213,

found 214 (+ H⁺).

【0062】

(2) ユーロピウム錯体 Eu(Ac-CND)₃ の合成:

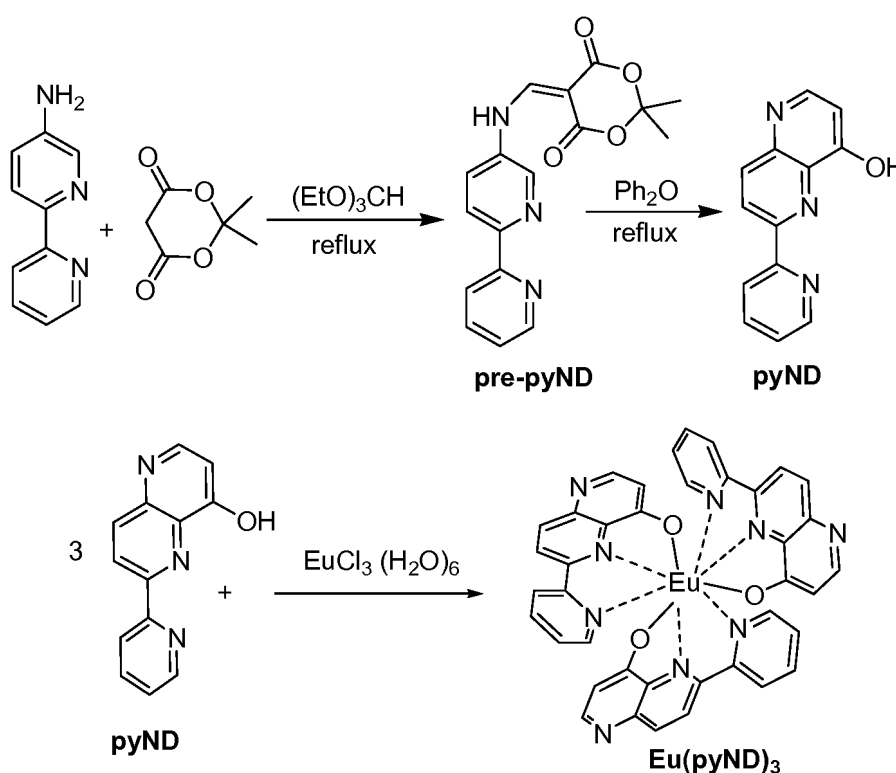
塩化ユーロピウム(III)六水和物 366 mg (1 mmol) を 10 mL のメタノールに溶かし、その後 Ac-CND のナトリウム塩のメタノール溶液 (Ac-CND 642 mg、3 mmol、NaOH 3 mmol、メタノール 100 mL) を徐々に滴下し、50 °C で 2 時間反応させる。溶媒を蒸発乾燥する。少量の水で塩類を洗浄して除去し、少量のメタノールで洗浄する。真空乾燥し、ユーロピウム錯体の目的生成物が得られる。収率は 90% である。MS (m/z, ESI): calcd for C₃₃H₁₈EuN₉O₆ 789, found 790 (+ H⁺).

10

【実施例 4】

【0063】

本実施例に係る合成経路は以下のとおりである。



20

30

【0064】

(1) pyND (6-(ピリジン-2-イル)-4ヒドロキシ-1,5ナフチリジン、6-(pyridin-2-yl)-1,5-naphthyridin-4-ol) の合成:

5-アミノ-2,2'-ビピリジン 2 g (11.7 mmol)、メルドラム酸 2.52 g (17.5 mmol, 1.5 eq)、およびオルトギ酸トリエチル (8.65 g, 58.4 mmol, 5 eq) を混合し、Ar の保護下で 100 °C まで加熱する。白色ペースト状物がすぐに現れる。5 分後に加熱を停止する。冷却後 50 mL のメタノールを加え、白色固体の粉末を濾出し、メタノールで数回洗浄する。乾燥し、中間体生成物 pre-pyND 3.48 g が得られ、収率は 92% である。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 11.34 (br, d, J = 14.0 Hz, 1H), 8.71~8.67 (m, 2H), 8.63 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 8.54 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.40 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.87~7.83 (m, 1H), 7.74 (dd, J = 8.9, 2.7 Hz, 1H), 7.36~7.34 (m, 1H), 1.78 (s, 6H). MS (m/z, ESI): calcd for C₁₇

40

50

$H_{15}N_3O_4$ 325, found 326 (+ H^+).

【0065】

中間体から生成物 $pyND$ への合成方法は $8mCND$ と同様である。収率は 84% である。 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 ,) : 11.98 (br, 1H), 8.70~8.67 (m, 2H), 8.60 (d, $J=7.9$ Hz, 1H), 8.12 (d, $J=9.1$ Hz, 1H), 7.94~7.88 (m, 2H), 7.42~7.40 (m, 1H), 6.36 (d, $J=7.2$ Hz, 1H). MS (m/z, ESI) : calcd for $C_{13}H_9N_3O$ 223, found 224 (+ H^+). EA for $C_{13}H_9N_3O$: N: 18.82; C: 69.95; H: 4.06 Found N: 18.86; C: 70.12; H: 4.10.

10

【0066】

(2) ユーロピウム錯体 $Eu(pyND)_3$ の合成:

$Eu(Ac-CND)_3$ と同様であり、Ac-CND の代わりに $pyND$ を用いる。収率は 90% である。MS (m/z, ESI) : calcd for $C_{39}H_{24}EuN_9O_3$ 819, found 820 (+ H^+). EA for $C_{39}H_{24}EuN_9O_3 \cdot 2H_2O$: N: 14.75; C: 54.81; H: 3.30 Found N: 14.74; C: 55.45; H: 3.40.

【実施例 5】

【0067】

(1) フォトルミネッセンスの性質:

ユーロピウム錯体 $Eu(8mCND)_3$ を例とすると、ピピリジンルテニウム水溶液を基準として測定されたフォトルミネッセンス量子収率は 40% 程度 (アセトニトリル溶液中で、酸素除去されず) であり、ユーロピウム錯体において比較的高いレベルにある。錯体の励起スペクトル (EuL_3-ex) および放出スペクトル (EuL_3-em) から見ると (図 1)、このタイプのユーロピウム錯体は紫外線光を吸収可能で、下方変換して赤色光を発光し、LED 中の赤色蛍光粉として使用することができる。現在一般に用いられている無機赤色蛍光粉 (例えば $Y_2O_3:Eu^{3+}$) に比べ、その蛍光量子収率はさらに高い。かつ該錯体の分子構造は比較コンパクトで、温度消光が発生し難く、発光における熱安定性が非常によい。このタイプのユーロピウム錯体を LED 蛍光粉に用いることで、希土類 Eu の用量を効果的に減少して、コストを大いに削減することができる。

20

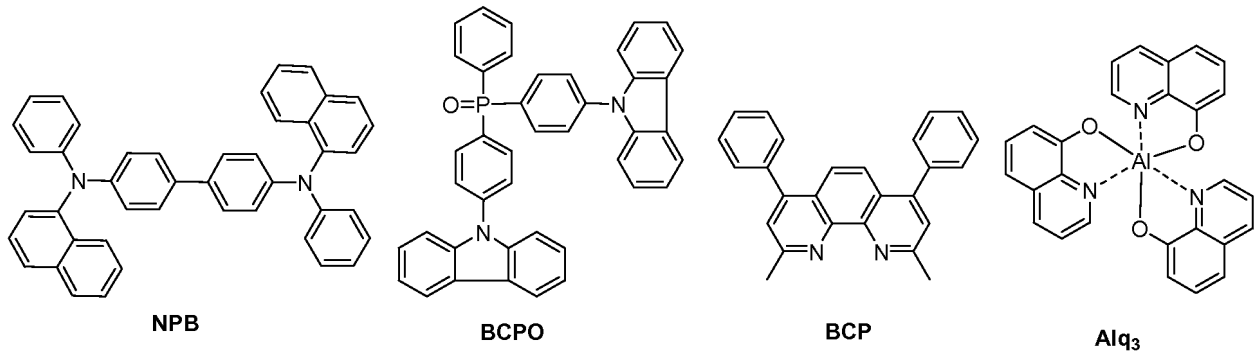
30

【0068】

(2) エレクトロルミネッセンス素子の作製:

本実施例における希土類ユーロピウム錯体のエレクトロルミネッセンス素子に用いられる材料は、導電ガラス (ITO) 基板層、ジフェニル-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン (NPB) を選択して用いる正孔輸送層、 $Eu(8mCND)_3$ を選択して用いる発光層、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン (BCP) を選択して用いる正孔バリア層、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム (AIQ) である電子輸送層、およびマグネシウム銀合金であるカソード層を含んでおり、ITO/NPB (30 nm)/Eu:BCPO (1:1, 20 nm)/BCP (10 nm)/AIQ (30 nm)/Mg0.9Ag0.1 で表すことができる (素子の構造模式図は図 2 に示す)。

40



10

【0069】

エレクトロルミネッセンス素子は、当分野における公知の方法により作製可能であり、例えば、参照文献 (Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913) に公開された方法により作製される。具体的な方法は、高真空 (8×10^{-5} Pa 未満) 条件下で、洗浄した導電ガラス (ITO) の基板の上に、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料、およびカソード材料を順に堆積することである。

【0070】

ITO ガラス板 (3×3 平方ミリメートルの有効面積) をそれぞれ有機溶媒で超音波洗浄した後に乾燥し、オゾン洗浄した後に真空コーティング機内に置き、 8×10^{-5} Pa 未満の高真空条件下で、水晶発振器で各層の厚さを監視しながら、導電ガラス上に、正孔輸送材料、有機低分子、電子輸送材料、および金属カソードマグネシウム銀合金 ($Mg_{0.9}Ag_{0.1}$) を順に堆積する。各有機層の厚さは変更可能である。

20

【0071】

素子の性能およびエレクトロルミネッセンススペクトルの測定時、ITO 電極は常に正極に接続されている。エレクトロルミネッセンススペクトルの測定は、PR650 分光計または Hitachi F4500 蛍光光度計において、素子に定電圧 (通常は 3 ~ 30 ボルトの間) を印加するとともに、放出スペクトルを記録する (図 3 参照)。

【0072】

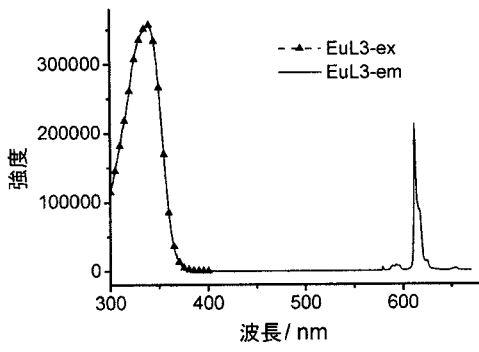
電圧 - 電流 (I - V) 曲線および電圧 - 輝度 (L - V) 曲線は、コンピュータで制御される Keithley 2400 Sourcemeter Unit により測定され、輝度はシリコンフォトダイオードにより補正される (図 4 参照)。

30

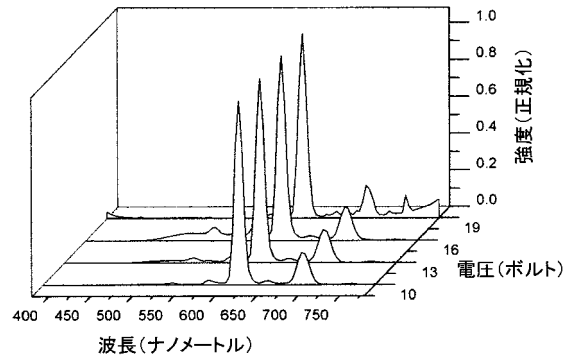
【0073】

該ユーロピウム錯体のエレクトロルミネッセンス素子は 9 V で点灯し始め、15.5 V のときに輝度が 100 cd m^{-2} に達し、このときの電力効率は 0.34 lm W^{-1} であり、電流効率は 1.67 cd A^{-1} であり、最大輝度は 868 cd m^{-2} である。これは素子が最適化されていない結果であり、ユーロピウム錯体のエレクトロルミネッセンスにおいては中間レベルである。最適化処理することで、その発光性能をさらに向上させることができるものとみなされる。

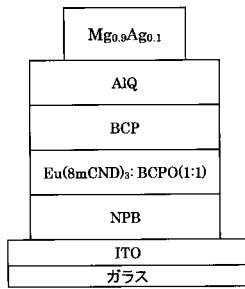
【 図 1 】



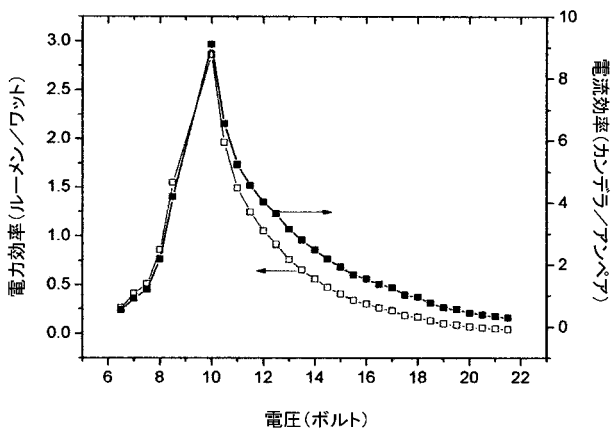
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



【 国际调查报告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2012/071298
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
See the extra sheet		
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)		
IPC: C07F 5, C07D 471, C09K 11		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, CAPLUS, REG (STN): PEKING UNIVERSITY; BIAN, Zuqiang+WEL, Huibo+DING, Fei+HUANG, Chunhui; europium, Eu, rare earth, thulium, complex, ligand, naphthalene, naphthalin, naphthyridine, photoluminescence, electroluminescence, luminescence, structure search according to complexes of claim 1 and ligands of claim 9		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1587343 A (FUDAN UNIVERSITY), 02 March 2005 (02.03.2005), see the whole document, especially claims 1-5, and embodiments 1-3	1-8, 10
A	US 6143760 A (NEUROGEN CORP.), 07 November 2000 (07.11.2000), see the whole document, especially claim 1, and description, column 10	9
A	CHEN, Zhuqi et al., Synthesis and electroluminescent property of novel europium complexes with oxadiazole substituted 1,10-phenanthroline and 2,20-bipyridine ligands, NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, 2010, vol. 34, pages 487-494	1-8, 10
A	CN 101066975 A (PEKING UNIVERSITY), 07 November 2007 (07.11.2007), see the whole document, especially claims 1-8	1-8, 10
A	US 6352990 B1 (BRISTOL-MYERS SQUIBB CO.), 05 March 2002 (05.03.2002), see the whole document, especially description, column 35, compound A2	9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 29 April 2012 (29.04.2012)		Date of mailing of the international search report 31 May 2012 (31.05.2012)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451		Authorized officer CHANG, Xiaoyu Telephone No.: (86-10) 62084403

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2012/071298

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1587343 A	02.03.2005	CN 100395308 C	18.06.2008
US 6143760 A	07.11.2000	US 6399604 B	04.06.2002
		US 2002156280 A	24.10.2002
		US 6646124 B	11.11.2003
		INCOL 9801570 A	11.03.2005
CN 101066975 A	07.11.2007	CN 101066975 B	02.06.2010
		WO 2008154798 A1	24.12.2008
US 6352990 B1	05.03.2002	WO 9835967 A2	20.08.1998
		AU 6279598 A	08.09.1998
		EP 0970082 A2	12.01.2000
		JP 2001511813 A	14.08.2001
		AU 8555101 A	07.02.2002
		US 2002049207 A1	25.04.2002
		AU 769402 B	22.01.2004
		AU 2004201701 A1	20.05.2004
		US 6974808 B2	13.12.2005
		CA 2281525 A	20.08.1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/071298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

C07F 5/00 (2006.01) i

C07D 471/04 (2006.01) i

C09K 11/06 (2006.01) i

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2012/071298
A. 主题的分类		
参见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C07F 5, C07D 471, C09K 11		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, CAPLUS, REG (STN)		
北京大学, 卞祖强+卫慧波+丁飞+黄春辉, 铈, 稀土, 蔡啶, 配合物, 配体, 发光, 电致发光, 光致发光, europium, Eu, rare earth, thulium, complex, ligand, naphthalene, naphthalin, naphthyridine, photoluminescence, electroluminescence, luminescence, 根据权利要求 1 配合物和权利要求 9 的配体的结构检索		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 1587343 A (复旦大学), 02.3 月 2005 (02.03.2005), 参见全文, 尤其是权利要求 1-5 和实施例 1-3	1-8、10
A	US 6143760 A (NEUROGEN CORP.), 07.11 月 2000 (07.11.2000), 参见全文, 尤其是权利要求 1 和说明书第 10 栏	9
A	ZHUQI CHEN 等, Synthesis and electroluminescent property of novel europium complexes with oxadiazole substituted 1,10-phenanthroline and 2,20-bipyridine ligands, New Journal of Chemistry, 2010, 34 卷, 第 487-494 页	1-8、10
A	CN 101066975 A (北京大学), 07.11 月 2007 (07.11.2007), 参见全文, 尤其是权利要求 1-8	1-8、10
A	US 6352990 B1 (BRISTOL-MYERS SQUIBB CO), 05.3 月 2002 (05.03.2002), 参见全文, 尤其是说明书第 35 栏化合物 A2	9
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型:		“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件		“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利		“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)		“&” 同族专利的文件
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件		
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件		
国际检索实际完成的日期 29.4 月 2012(29.04.2012)	国际检索报告邮寄日期 31.5 月 2012 (31.05.2012)	
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451	受权官员 常晓屿 电话号码: (86-10) 62084403	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/071298

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 1587343 A	02.03.2005	CN 100395308 C	18.06.2008
US 6143760 A	07.11.2000	US 6399604 B	04.06.2002
		US 2002156280 A	24.10.2002
		US 6646124 B	11.11.2003
		INKOL 9801570 A	11.03.2005
CN 101066975 A	07.11.2007	CN 101066975 B	02.06.2010
		WO 2008154798 A1	24.12.2008
US 6352990 B1	05.03.2002	WO 9835967 A2	20.08.1998
		AU 6279598 A	08.09.1998
		EP 0970082 A2	12.01.2000
		JP 2001511813 A	14.08.2001
		AU 8555101 A	07.02.2002
		US 2002049207 A1	25.04.2002
		AU 769402 B	22.01.2004
		AU 2004201701 A1	20.05.2004
		US 6974808 B2	13.12.2005
		CA 2281525 A	20.08.1998

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2012/071298

A. 主题的分类

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

C07F 5/00 (2006.01) i

C07D 471/04 (2006.01) i

C09K 11/06 (2006.01) i

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T
J, TM), EP(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, R
O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, 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, H
U, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN

(71)出願人 513298169

北京大学

PEKING UNIVERSITY

中華人民共和国 100871 北京市海淀区成府路202号北京大学化学与分子工程学院新化学
南楼 A928 卞祖強

c/o BIAN, Zuqiang A928, New Southern Chemist
ry Building College of Chemistry and Molecul
ar Engineering Peking University, Chengfu Roa
d 202, Haidian District Beijing 100871 P.R.CH
INA

(74)代理人 100088580

弁理士 秋山 敦

(74)代理人 100111109

弁理士 城田 百合子

(72)発明者 卞 祖強

中華人民共和国 100871 北京市海淀区頤和園路5号

(72)発明者 衛 慧波

中華人民共和国 100871 北京市海淀区頤和園路5号

(72)発明者 丁 飛

中華人民共和国 100871 北京市海淀区頤和園路5号

(72)発明者 黄 春輝

中華人民共和国 100871 北京市海淀区頤和園路5号

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC07 CC45 DD53 DD59 DD64 DD69

4C065 AA04 BB09 CC01 DD02 EE02 HH01 HH06 JJ01 JJ05 KK10

LL10 PP12 QQ02