

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/155557

発行日 令和2年1月9日 (2020.1.9)

(43) 国際公開日 平成30年8月30日 (2018.8.30)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
C07F	9/53	(2006.01)	C07F	9/53	CSP	4H006	
C07C	49/167	(2006.01)	C07C	49/167		4H048	
C09K	11/06	(2006.01)	C09K	11/06	660	4H050	
H01L	33/50	(2010.01)	H01L	33/50		5F142	
C07F	5/00	(2006.01)	C07F	5/00	D		

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

出願番号 特願2019-501414 (P2019-501414)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2018/006466
 (22) 国際出願日 平成30年2月22日 (2018.2.22)
 (31) 優先権主張番号 特願2017-35043 (P2017-35043)
 (32) 優先日 平成29年2月27日 (2017.2.27)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)

(71) 出願人 504173471
 国立大学法人北海道大学
 北海道札幌市北区北8条西5丁目
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100124800
 弁理士 諏澤 勇司
 (74) 代理人 100140578
 弁理士 沖田 英樹
 (72) 発明者 北川 裕一
 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大
 学法人北海道大学内
 (72) 発明者 鈴江 郁哉
 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大
 学法人北海道大学内

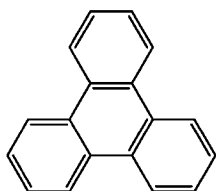
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類錯体及び発光素子

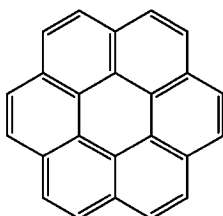
(57) 【要約】

希土類イオンと、該希土類イオンに配位し縮合多環芳香族基を有する配位子と、を備える希土類錯体が開示される。縮合多環芳香族基が、下記式 (I) 又は (II) で表される縮合多環芳香族化合物から水素原子を除いた残基である。

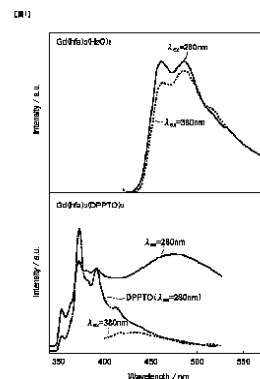
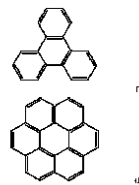
【化1】



(I)



(II)



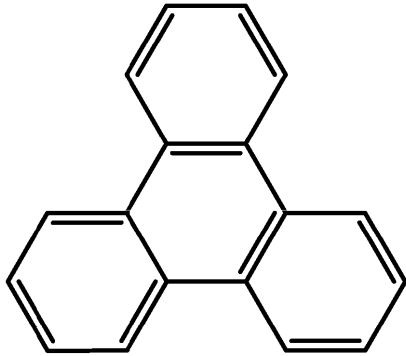
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

希土類イオンと、該希土類イオンに配位し縮合多環芳香族基を有する配位子と、を備える希土類錯体であって、

前記縮合多環芳香族基が、下記式 (I) 又は (II) で表される縮合多環芳香族化合物から式 (I) 又は式 (II) 中の縮合芳香環に結合している水素原子を除いた残基であり、前記縮合多環芳香族化合物が、式 (I) 又は式 (II) 中の縮合芳香環に結合している置換基を有していてもよい、希土類錯体。

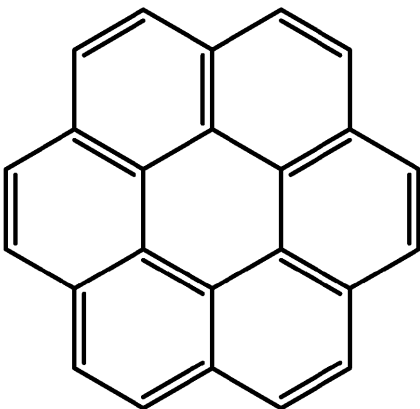
【化 1】



(I)

10

20



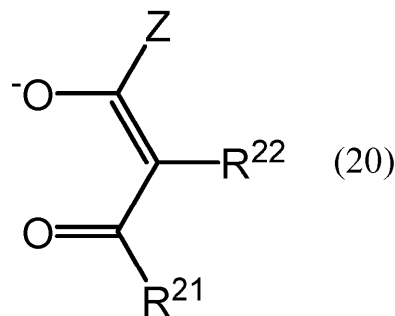
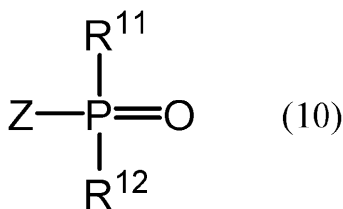
(II)

30

【請求項 2】

前記縮合多環芳香族基を有する配位子が、下記式 (10) で表されるホスフィンオキソ配位子、又は下記式 (20) で表されるジケトン配位子のうち少なくともいずれか一方である、請求項 1 に記載の希土類錯体。

【化 2】



40

【式 (10) 中、Z は前記縮合多環芳香族基を示し、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に前記縮合多環芳香族基とは異なるアリール基を示し、

式 (20) 中、Z は前記縮合多環芳香族基を示し、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、前記縮合多環芳香族基とは異なるアリ

50

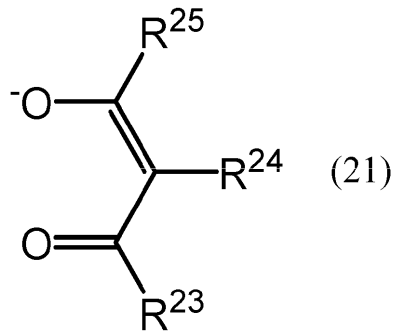
ール基、又はヘテロアリール基を示す。]

【請求項 3】

前記縮合多環芳香族基を有する配位子が、前記式(10)で表されるホスフィンオキシド配位子であり、

当該希土類錯体が、前記希土類イオンに配位し下記式(21)で表されるホスフィンオキシド配位子を更に備える、請求項2に記載の希土類錯体。

【化 3】



10

[式(21)中、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、前記縮合多環芳香族基とは異なるアリール基、又はヘテロアリール基を示す。]

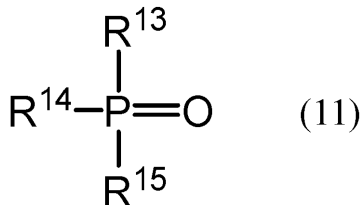
【請求項 4】

20

前記縮合多環芳香族基を有する配位子が、前記式(20)で表されるジケトン配位子であり、

当該希土類錯体が、前記希土類イオンに配位し下記式(11)で表されるジケトン配位子を更に備える、請求項3に記載の希土類錯体。

【化 4】



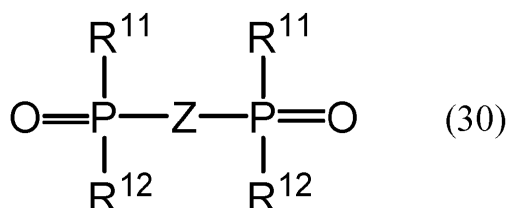
30

[式(11)中、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} はそれぞれ独立に前記縮合多環芳香族基とは異なるアリール基を示す。]

【請求項 5】

前記縮合多環芳香族基を有する配位子が、下記式(30)で表される二座のホスフィンオキシド配位子であり、該ホスフィンオキシド配位子が2個の前記希土類イオンに配位している、請求項1に記載の希土類錯体。

【化 5】



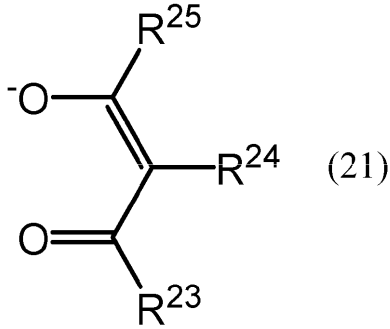
40

[式(30)中、Zは前記縮合多環芳香族基を示し、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に前記縮合多環芳香族基とは異なるアリール基を示す。]

【請求項 6】

当該希土類錯体が、前記希土類イオンに配位し下記式(21)で表されるホスフィンオキシド配位子を更に備える、請求項5に記載の希土類錯体。

【化 6】



10

【式(21)中、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、前記縮合多環芳香族基とは異なるアリール基、又はヘテロアリール基を示す。】

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の希土類錯体を含む、発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、希土類錯体及び発光素子に関する。

【背景技術】

20

【0002】

赤色発光を示す希土類錯体は、例えば白色LED光源を構成する蛍光体としての応用が期待される。赤色発光を示す希土類錯体として、例えば、ヘキサフルオロアセチルアセトナト(hfa)誘導体及びホスフィンオキシド化合物を配位子として有するユーロピウム錯体が報告されている(特許文献1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2016-166139号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

強発光性の希土類発光体の励起波長帯(吸収波長)は、一般に400nm以下である。一方、白色LED光源の発光体の汎用的な励起波長は、青色LEDで励起する可視光域の460nm付近である。希土類発光体を青色LEDで励起することが可能となれば、高演色性に優れる利点から、新たな市場の創出が期待される。

【0005】

本発明の主な目的は、460nm付近の可視光を用いた励起により効率的に発光する、新規な希土類錯体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

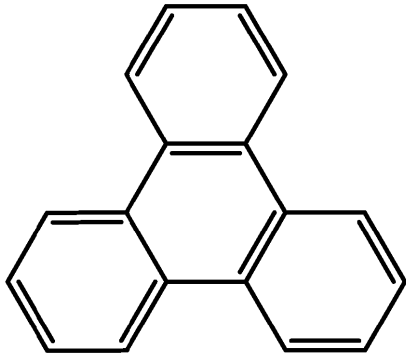
40

【0006】

本発明の一側面は、希土類イオンと、該希土類イオンに配位し縮合多環芳香族基を有する配位子と、を備える希土類錯体を提供する。前記縮合多環芳香族基が、下記式(I)又は(II)で表される縮合多環芳香族化合物から式(I)又は式(II)中の縮合芳香環に結合している水素原子を除いた残基である。前記縮合多環芳香族化合物は、式(I)又は式(II)中の縮合芳香環に結合している置換基を有していてもよい。

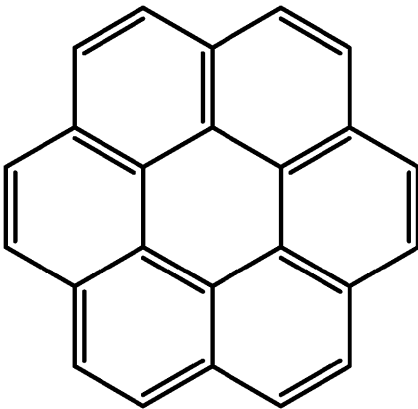
【0007】

【化 1】



(I)

10



(II)

20

【 0 0 0 8】

本発明はまた、上記希土類錯体を含む発光素子に関する。係る発光素子は、白色LED、光干渉断層計の光源等の各種光源として有用である。

【発明の効果】

【 0 0 0 9】

本発明によれば、可視光（例えば、420～480nm）を用いた励起により効率的に発光する、新規な希土類錯体が提供される。また、本発明の一実施形態に係る希土類錯体は、発光スペクトルにおいて比較的狭い幅の発光帯で発光を示す傾向があり、この点でも発光素子への応用の上で有利である。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 0】

【図 1】 $Gd(hfa)_3(H_2O)_2$ 、及び $Gd(hfa)_3(DPPTO)_3$ の粉体の発光スペクトルである。

【図 2】 $Eu(hfa)_3(DPPTO)_3$ の粉体の励起及び発光スペクトルである。

【図 3】 $Eu(hfa)_3(DPPTO)_3$ 及び $Eu(hfa)_3(HPO)_2$ の吸収強度×発光効率と波長との関係の計算結果を示すグラフである。

【図 4】 $Eu(hfa)_3(DPPTO)_3$ 、及び設計された希土類錯体の吸収強度と波長との関係の計算結果を示すグラフである。

40

【図 5】 $Eu_2(hfa)_6(BDPPC)_2$ の粉体の励起及び発光スペクトルである。

【図 6】 $Eu_2(hfa)_6(BDPPC)_2$ を低濃度で含むクロロホルム溶液の吸収スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【 0 0 1 2】

一実施形態に係る希土類錯体は、希土類イオンと、該希土類イオンに配位している複数

50

の配位子とを有する。

【 0 0 1 3 】

希土類イオンは、例えば、ユーロピウム (E u)、ネオジウム (N d)、イッテルビウム (Y b)、及びガドリニウム (G d) から選ばれる希土類元素のイオンである。例えば、ユーロピウムは 3 価の陽イオン (E u ^{3 +}) として錯体を形成する。

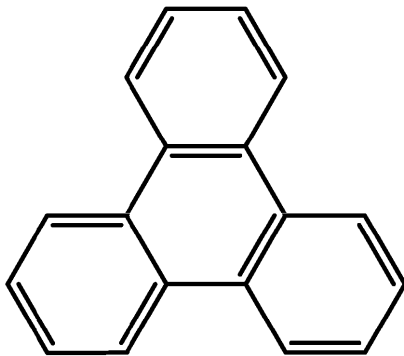
【 0 0 1 4 】

一実施形態に係る希土類錯体は、下記式 (I) 又は (I I) で表される縮合多環芳香族化合物から誘導される縮合多環芳香族基を有する配位子を有する。縮合多環芳香族基は、式 (I) 又は (I I) で表される縮合多環芳香族化合物から、式 (I) 又は式 (I I) 中の縮合芳香環に結合している水素原子を除いた残基である。式 (I) 又は (I I) の縮合多環芳香族化合物及びこれから誘導される縮合多環芳香族基は、式 (I) 又は式 (I I) 中の縮合芳香環に結合している置換基 (例えばメチル基) を有していてもよいし、有していなくてもよい。係る縮合多環芳香族基は、大きな面積及び大きな幅の 共役系を有しており、これが 4 6 0 n m 付近の可視光を用いた励起による効率的な発光に寄与する。このことは、後述するように、半経験的分子軌道法による吸収特性の計算から、裏付けられる。

10

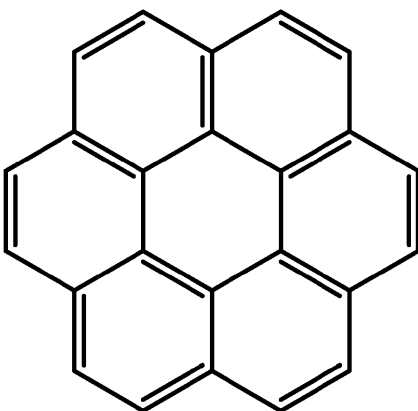
【 0 0 1 5 】

【 化 2 】



(I)

20



(II)

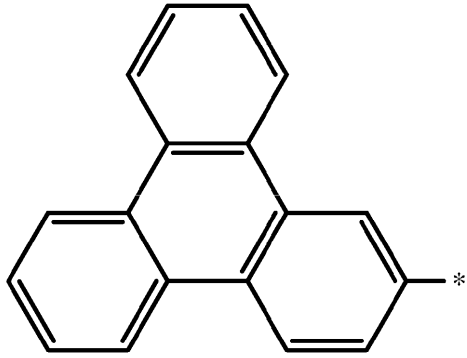
30

40

【 0 0 1 6 】

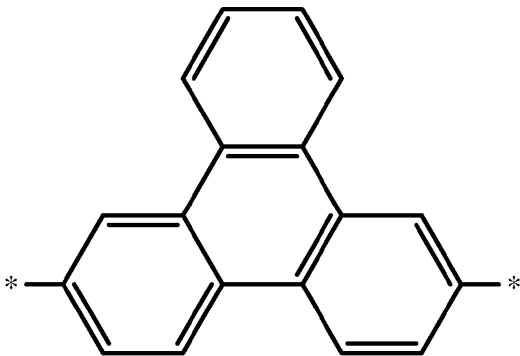
式 (I) の縮合多環芳香族化合物から水素原子を除いた残基である縮合多環芳香族基の具体例としては、下記式 (I a) で表される 1 価の縮合多環芳香族基、及び下記式 (I b) で表される 2 価の縮合多環芳香族基が挙げられる。これら式中の * は結合手を示し、これは他の式でも同様である。

【化3】



(Ia)

10



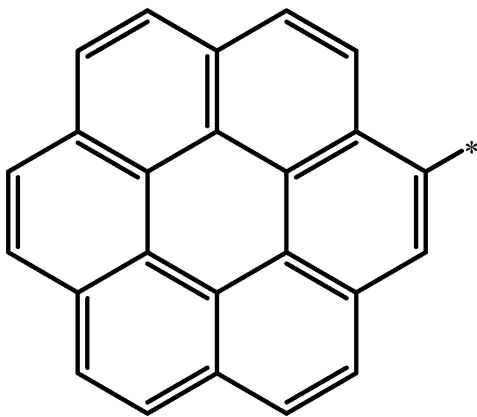
(Ib)

20

【0017】

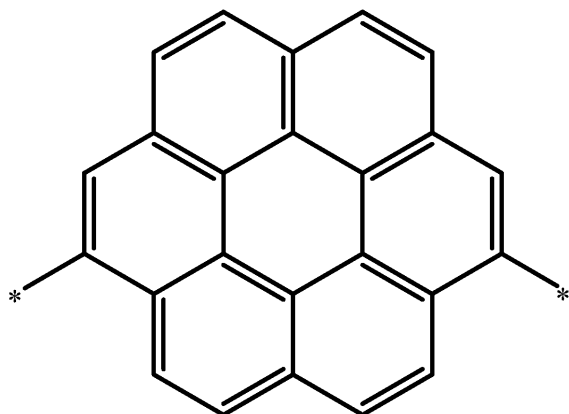
式(II)の縮合多環芳香族化合物から水素原子を除いた残基である縮合多環芳香族基の具体例としては、下記式(IIa)で表される1価の縮合多環芳香族基、及び下記式(IIb)で表される2価の縮合多環芳香族基が挙げられる。

【化4】



(IIa)

30



(IIb)

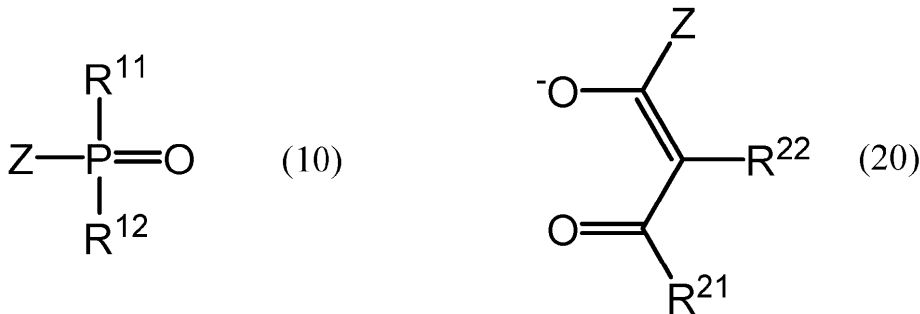
40

50

【 0 0 1 8 】

縮合多環芳香族基を有する配位子は、例えば、下記式(10)で表されるホスフィンオキシド配位子、又は下記式(20)で表されるジケトン配位子のうち少なくともいずれか一方であってもよい。

【化5】



10

【 0 0 1 9 】

式(10)中、Zは上述の式(I)又は(II)の縮合多環芳香族化合物から誘導される縮合多環芳香族基を示し、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に前記縮合多環芳香族基とは異なるアリール基を示す。式(20)中、Zは上述の式(I)又は(II)の縮合多環芳香族化合物から誘導される縮合多環芳香族基を示し、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、前記縮合多環芳香族基とは異なるアリール基、又はヘテロアリール基を示す。

20

【 0 0 2 0 】

R^{11} 又は R^{12} としてのアリール基は、芳香族化合物から1個の水素原子を除いた残基であることができる。アリール基の炭素原子数は、例えば6~14である。アリール基の具体例としては、置換若しくは無置換のベンゼン、置換若しくは無置換のナフタレン、置換若しくは無置換のアントラセン、又は置換若しくは無置換のフェナントレンから1個の水素原子を除いた残基が挙げられる。特に、 R^{11} 及び R^{12} が置換又は無置換のフェニル基であってもよい。

【 0 0 2 1 】

R^{21} 又は R^{22} としてのアルキル基及びハロゲン化アルキル基の炭素数は、1~15、1~5、又は1~3であってもよい。ハロゲン化アルキル基は、トリフルオロメチル基等のフッ素化アルキル基であってもよい。 R^{21} 又は R^{22} としてのアリール基及びヘテロアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びチエニル基が挙げられる。 R^{21} はメチル基、トリフルオロメチル基、tert-ブチル基、又はフェニル基であってもよい。 R^{22} は水素原子(重水素原子も含む)であってもよい。

30

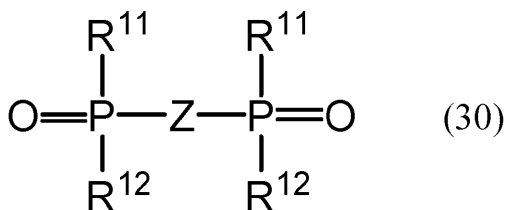
【 0 0 2 2 】

縮合多環芳香族基を有する配位子は、例えば下記式(30)で表される、二座のホスフィンオキシド配位子であってもよい。式(30)中のZ、 R^{11} 及び R^{12} は、式(10)中のZ、 R^{11} 及び R^{12} と同様に定義される。式(30)のホスフィンオキシド配位子は、2個の希土類イオンに配位して、それら希土類イオンを連結していてもよい。

40

【 0 0 2 3 】

【化6】



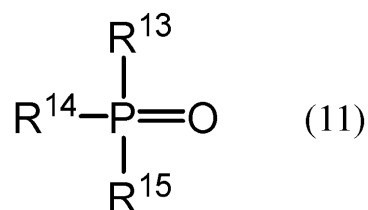
【 0 0 2 4 】

希土類錯体は、縮合多環芳香族基を有する配位子に加えて、その他の配位子を更に有し

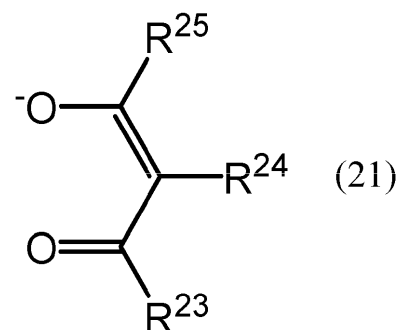
50

てもよい。その他の配位子の例としては、下記式(11)で表されるジケトン配位子、及び下記式(21)で表されるホスフィンオキシド配位子が挙げられる。

【化7】



【化8】



10

【0025】

式(11)中、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} はそれぞれ独立に、上述の式(I)又は(II)の縮合多環芳香族化合物から誘導される縮合多環芳香族基とは異なるアリール基を示す。 R^{13} 、 R^{14} 又は R^{15} としてのアリール基の例としては、式(10)の R^{11} 、 R^{12} と同様のものが挙げられる。 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} が置換又は無置換のフェニル基であってもよい。

20

【0026】

式(21)中、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、上述の式(I)又は(II)の縮合多環芳香族化合物から誘導される縮合多環芳香族基とは異なるアリール基、又はヘテロアリール基を示す。 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} の例としては、式(20)中の R^{21} 、 R^{22} と同様のものが挙げられる。 R^{23} 及び R^{25} がそれぞれ独立にメチル基、トリフルオロメチル基、tert-ブチル基、又はフェニル基で、 R^{24} が水素原子(重水素原子も含む)であってもよい。

30

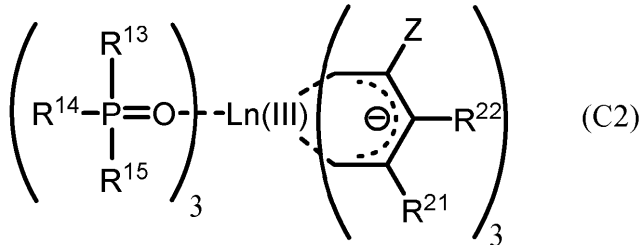
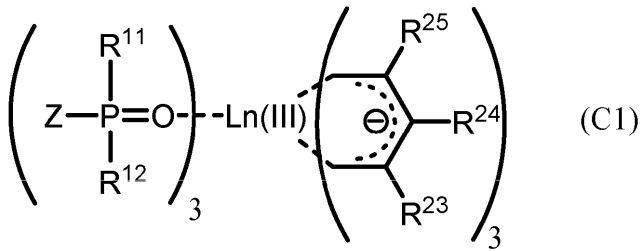
【0027】

式(20)又は式(21)で表されるジケトン配位子を含む希土類錯体は、強発光等の観点でより一層優れた特性を有し得る。そのため、希土類錯体の配位子として、式(20)で表され縮合多環芳香族基を有するジケトン配位子と式(11)で表されるジケトン配位子との組み合わせ、又は、式(21)で表されるホスフィンオキシド配位子と式(10)で表され縮合多環芳香族基を有する配位子との組み合わせを選択してもよい。例えば、希土類錯体が、下記式(C1)又は(C2)で表される錯体であってもよい。式(C1)及び(C2)中、 $\text{Ln}(\text{III})$ は3価の希土類イオンを示す。

40

【0028】

【化9】



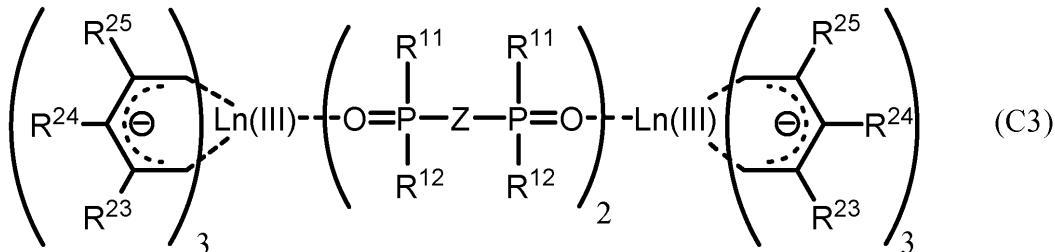
10

【0029】

ジケトン配位子を有する希土類錯体は、式(30)で表される二座の配位子を有していてもよい。その例は、下記(C3)で表される錯体である。式(C3)中の各符号の定義は前記と同義である。式(C3)で表される錯体において、2個の希土類イオンLn(III)が2個の二座配位子によって連結されている。

20

【化10】



30

【0030】

本実施形態に係る希土類錯体を含む発光素子は、例えば、青色LED励起型の白色LED素子、光干渉断層計(OCT)の光源への応用が期待される。いくつかの実施形態に係る希土類錯体は、140nm以上又は200nm以上の広い帯域幅の発光素子を低コストで提供し得る。帯域幅は、例えばOCTの解像度に直接影響し、広い帯域幅の光源によって高い解像度が得られる。

【実施例】

【0031】

以下、実施例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

40

【0032】

1. 希土類錯体の合成

(1) Gd(hfa)₃(DPPTO)₃の合成

トリス(ヘキサフルオロアセチルアセトナト)ガドリニウム(Gd(hfa)₃(H₂O)₂, 350mg, 0.430mmol)と2-ジフェニルホスホリルトリフェニレンDPPTO(500mg, 1.17mmol)をトルエン(15mL)に溶かし、得られた反応溶液を12時間、85℃で加熱還流した。次いで、反応溶液をエバポレーターで乾固させた。残渣をジクロロメタン/ヘキサンの混合溶媒を用いて再沈殿させ、沈殿物をヘキサンで洗浄して、Gd(hfa)₃(DPPTO)₃(白色粉体)を得た(収量78mg, 収率13%)。

元素分析(%): calcd for C₁₀₅H₆₆GdF₁₈O₉P₃: C 61.11, H 3.22. Found: C 62.53, H 3.

50

53.

ESI-MS: m/z calcd for $C_{100}H_{65}GdF_{12}O_7P_3[M-hfa]^+$ = 1856.30; found: 1856.35.

【 0 0 3 3 】

(2) $Eu(hfa)_3(DPPTO)_3$ の合成

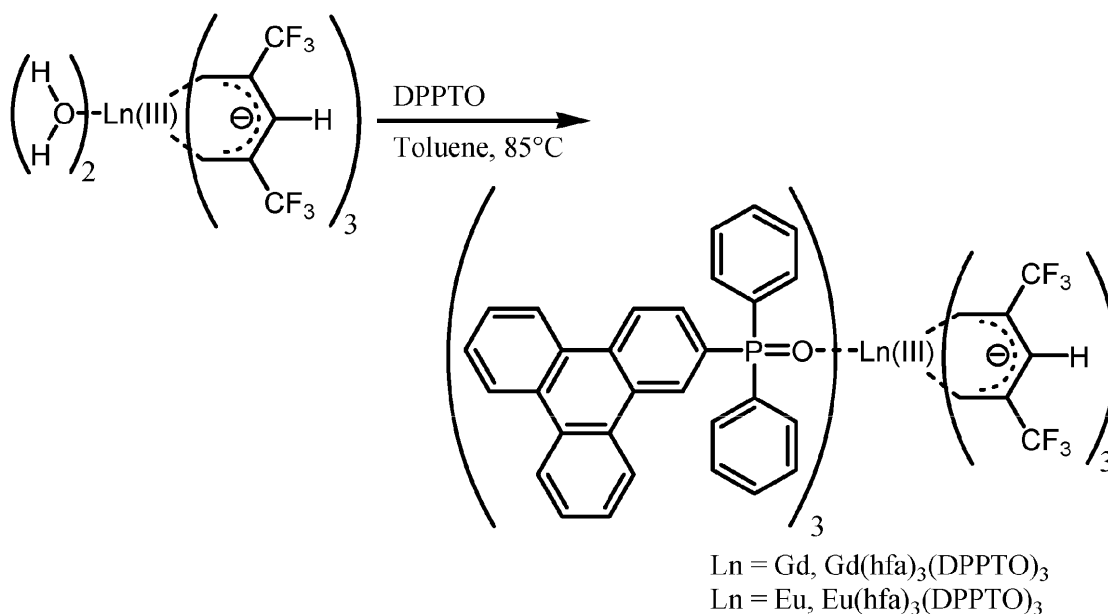
トリス(ヘキサフルオロアセチルアセトナト)ユーロピウム($Eu(hfa)_3(H_2O)_2$, 350 mg, 0.430 mmol)と2-ジフェニルホスホリルトリフェニレン(DPPTO, 300 mg, 0.701 mmol)をトルエン(10 mL)に溶かし、得られた反応溶液を12時間、85 で加熱還流した。次いで、反応溶液をエバポレーターで乾固させた。残渣をジクロロメタン/ヘキサン(混合溶媒)を用いて再沈殿させ、沈殿物をヘキサンで洗浄して、 $Eu(hfa)_3(DPPTO)_3$ (白色粉体)を得た(収量 82 mg, 収率 17%)。

元素分析(%) : calcd for $C_{105}H_{66}EuF_{18}O_9P_3$: C 61.26, H 3.23. Found: C 61.40, H 3.41

ESI-MS: m/z calcd for $C_{100}H_{65}EuF_{12}O_7P_3[M-hfa]^+$ = 1851.30; found: 1851.32.

【 0 0 3 4 】

【 化 1 1 】



【 0 0 3 5 】

(3) $Eu_2(hfa)_6(BDPPC)_2$ の合成

1,6-ビス(ジフェニルホスホリル)コロネン(BDPPC)の合成

クロロベンゼン(300 mL)中にコロネン(6.3 g, 20.9 mmol)を懸濁させ、そこに、クロロベンゼン(100 mL)と臭素(10.0 g, 62.6 mmol)との混合物を滴下した。形成された反応液を、攪拌しながら、70 で15分間加熱し、次いで20分間氷冷した。攪拌を終了して反応液を静置し、デカンテーションを行った。吸引ろ過により取り出した固体を、クロロベンゼン、及びヘキサンで洗浄後、乾燥して、ジブromokoronenを含む黄色固体(7.4 g)が得られた。

得られた黄色固体を、超脱水THF(250 mL)中に懸濁させた。そこにn-ブチルリチウム(8.5 mL, 14 mmol)を加え、懸濁液を攪拌した。2時間後、クロロジフェニルホスフィン(2.4 mL, 13 mmol)を加えると、懸濁液は透明な溶液に変化した。この溶液に H_2O_2 (2 mL)を加え、3時間攪拌した。次いで、溶液からジクロロメタン及び食塩水で3回抽出した。ジクロロメタン層を乾固し、得られた粗生成物の固体を、シリカカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン/酢酸エチル)により精製して、BDPPCを得た。

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): /ppm = 10.03-8.60 (m, 10H), 7.99-7.40 (m, 20H)

【 0 0 3 6 】

10

20

30

40

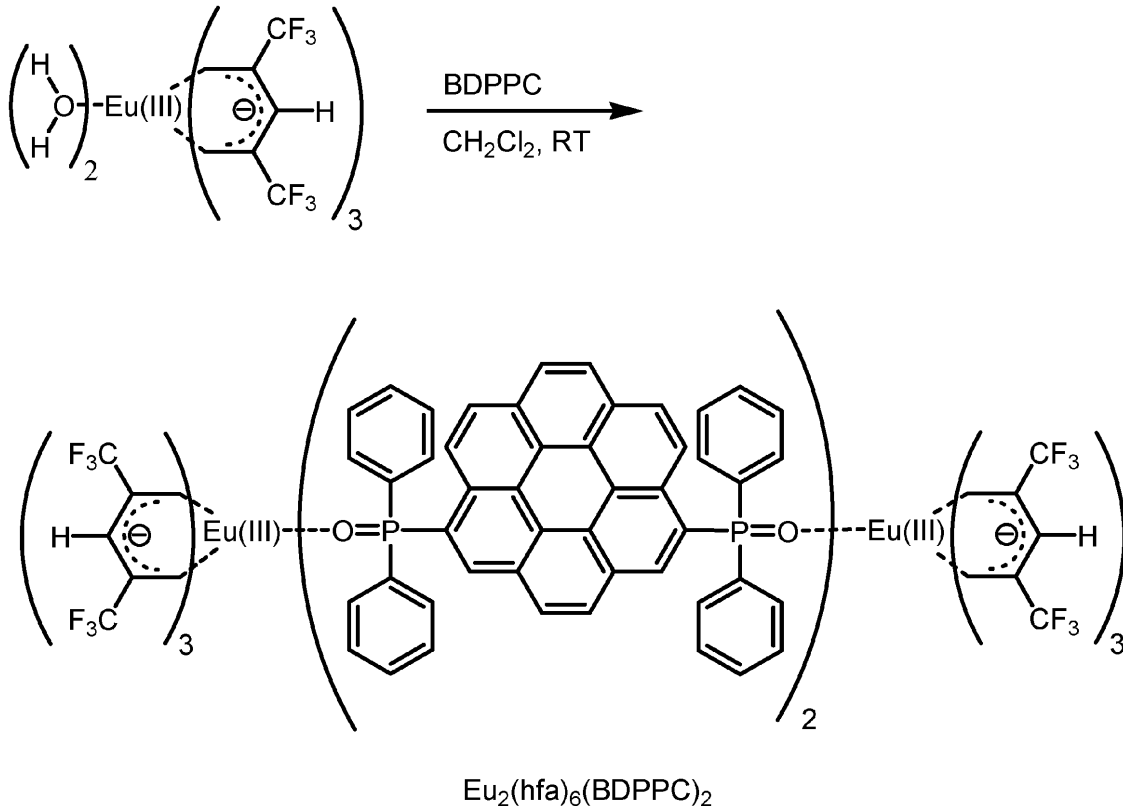
50

Eu₂(hfa)₆(BDPPC)₂の合成

トリス(ヘキサフルオロアセチルアセトナト)ユーロピウム(Eu(hfa)₃(H₂O)₂, 65 mg, 0.08 mmol)とBDPPC(50 mg, 0.07 mmol)をジクロロメタン(20 mL)に溶かし、得られた反応溶液を4時間、室温で攪拌した。次いで、反応溶液をエボレーターで乾固させた。固化した粗生成物を、ジクロロメタン/ヘキサン/ヘキサンの混合溶媒を用いた再結晶により精製して、Eu₂(hfa)₆(BDPPC)₂(黄色粉体)を得た(収量10 mg, 収率5%)。

ESI-MS: m/z calcd for C₁₂₁H₆₅Eu₂F₃₀O₁₄P₄ [M-hfa]⁺ =2740.13; found: 2740.08.

【化12】



10

20

30

【0037】

2. Gd(hfa)₃(DPPTO)₃の光物理的性質

図1は、Gd(hfa)₃(H₂O)₂、及びGd(hfa)₃(DPPTO)₃の粉体の発光スペクトルである。励起波長 ex は280 nm又は380 nmとした。Gd(hfa)₃(H₂O)₂の発光スペクトルにおいて、470 nm付近にhfaに由来する燐光が観測された。Gd(hfa)₃(DPPTO)₃の発光スペクトルにおいて、励起光が280 nmであるときに370 nm付近と470 nm付近に発光帯が観測された。短波長側の発光帯は、配位子のDPPTO単体の蛍光と一致することから、錯体中のDPPTO配位子の蛍光に由来していると考えられる。長波長側の発光帯は、Gd(hfa)₃(H₂O)₂におけるhfaの燐光帯と波長域が重なることから、主にhfa配位子の燐光が観測されたものと考えられる。一方、励起光が380 nmであるときに、430 nm付近にGd(hfa)₃(DPPTO)₃の発光帯が観測された。この発光帯のエネルギーはDPPTO配位子単体(溶液、又は粉体条件)のT₁状態のエネルギーに近いことから、430 nm付近の発光帯は、主にGd(hfa)₃(DPPTO)₃中のDPPTO配位子の燐光によるものと考えられる。これらの結果は、Gd(hfa)₃(DPPTO)₃を波長380 nmの光で励起すると、主にDPPTO配位子の励起三重項状態が形成されることを示唆する。

40

【0038】

3. Eu(hfa)₃(DPPTO)₃の光物理的性質

<励起発光スペクトル>

50

図2は、 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{DPPTO})_3$ の粉体の励起及び発光スペクトルである。図2の上側のスペクトルは、蛍光波長 λ_{em} が 610 nm の励起スペクトル、及び励起波長 λ_{ex} が 380 nm の発光スペクトルを示す。図2の下側のスペクトルは、励起波長 λ_{ex} が 280 nm の発光スペクトルを示す。励起波長が 380 nm であるときに、 579 nm 、 593 nm 、 613 nm 、 650 nm 、 700 nm に発光帯が観測され、これらはそれぞれ $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ に対応する。

励起波長 380 nm の発光スペクトルにおいて、 445 nm 付近にブロードな発光帯が観測された。この波長は $\text{Gd}(\text{hfa})_3(\text{DPPTO})_3$ の発光スペクトルから見積もった DPPTO の燐光波長 (439 nm) よりも長波長側にシフトしている。これは、 DPPTO 配位子から $\text{Eu}(\text{III})$ への遷移に基づく LMCT 励起状態が、 T_1 状態と混合していることを示唆する。

励起波長 280 nm の発光スペクトルにおいて、 $\text{Gd}(\text{hfa})_3(\text{DPPTO})_3$ と同様に、 370 nm 付近に DPPTO の蛍光が観測された。これは、 DPPTO 配位子が $\text{Eu}(\text{III})$ の内部重原子効果を実質的に受けないことを示唆する。

【0039】

< 発光寿命 >

$\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{DPPTO})_3$ の粉体条件における発光寿命を測定した。表1は、観測された発光寿命 τ_{obs} とともに、発光寿命測定から求められた $4f-4f$ 遷移の発光量子収率 Φ_{ff} 、 $\pi\pi^*$ 遷移の発光量子効率 $\Phi_{\pi\pi^*}$ 、放射定数 k_r 、無放射定数 k_{nr} 、及びエネルギー移動効率 η_{sens} を示す。表1には、 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{TPPO})_2$ についての文献値を併せて示す (A. Nakajima, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Seki, H. Ito, K. Fushimi, Y. Hasegawa, Sci. Rep. 6, 24458 (2016))。

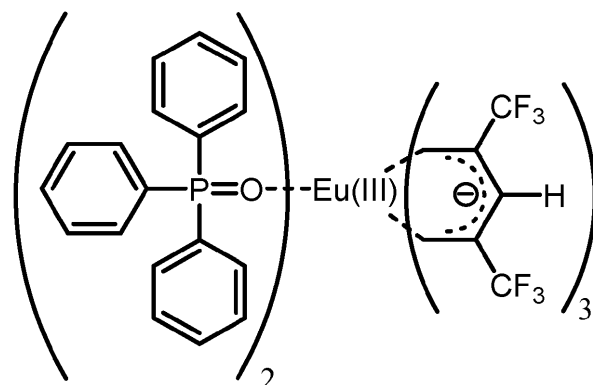
【0040】

【表1】

	τ_{obs} / ms	k_r / s^{-1}	k_{nr} / s^{-1}	$\Phi_{ff} / \%$	$\Phi_{\pi\pi^*} / \%$	$\eta_{sens} / \%$
$\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{DPPTO})_3$	0.77	9.1×10^2	3.8×10^2	70	32	45
$\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{TPPO})_2$	0.80	8.1×10^2	4.4×10^2	65	51	78

【0041】

【化13】



$\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{TPPO})_2$

【0042】

$\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{DPPTO})_3$ は、 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{TPPO})_2$ と比較して、高い発光量子収率 Φ_{ff} を示した。

【0043】

10

20

30

40

50

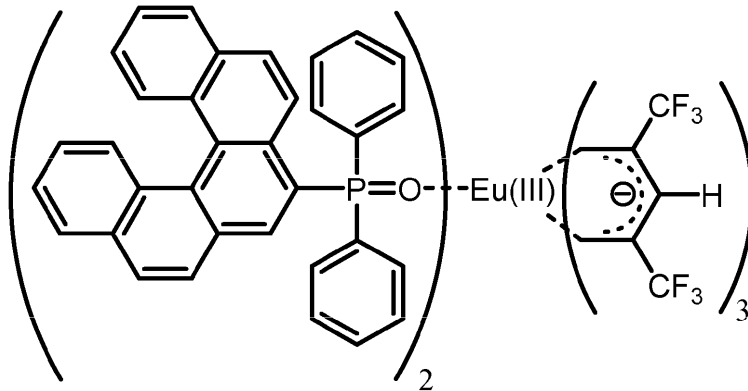
4. シミュレーションによる吸収強度の評価

$\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{DPPTO})_3$ の光吸収特性を、シミュレーションによって $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{HPO})_2$ と比較した。シミュレーションは、量子化学計算ソフト Gaussian を使い、半経験的分子軌道法によって行った。図3は、 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{DPPTO})_3$ 及び $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{HPO})_2$ の吸収強度×発光効率と波長との関係の計算結果を示すグラフである。図中、Aが $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{DPPTO})_3$ で、Xが $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{HPO})_2$ である。 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{DPPTO})_3$ は、 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{HPO})_2$ と比較して460nm付近で約15倍の発光強度を示すことが示唆された。

【0044】

【化14】

10

Eu(hfa)₃(HPO)₂

20

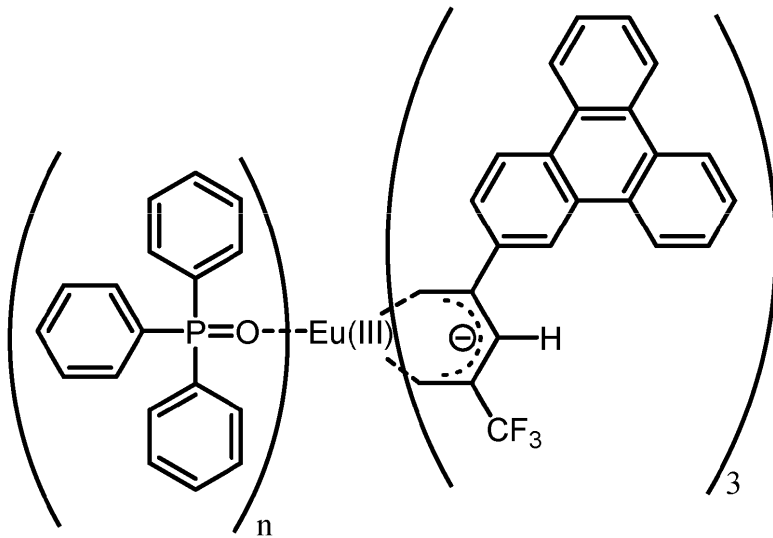
【0045】

さらに、縮合多環芳香族基を有するジケトン配位子を有する下記の希土類錯体 (Complex B 及び Complex C) を設計し、これらについても光吸収特性をシミュレーションによって計算した。図4は、 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{DPPTO})_3$ 、Complex B 及び Complex C の吸収強度と波長との関係の計算結果を示すグラフである。図中、Aが $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{DPPTO})_3$ で、Bが Complex B で、Cが Complex C である。Complex B 及び Complex C は、 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{DPPTO})_3$ と比較しても更に、460nm付近での大きく増大した発光強度を示すことが示唆された。

30

【0046】

【化 1 5】

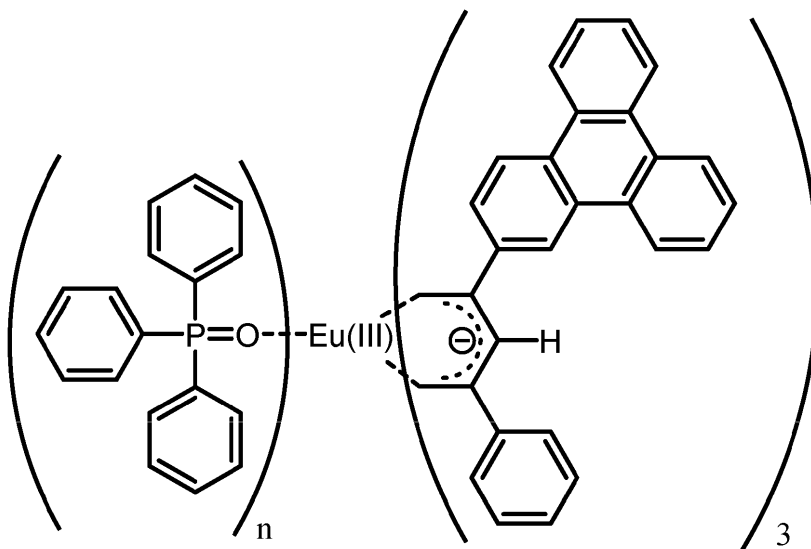


10

Complex B

【 0 0 4 7】

【化 1 6】



20

30

Complex C

【 0 0 4 8】

5. $\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{BDPPC})_2$ の光物理的性質

図 5 は、 $\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{BDPPC})_2$ の粉体の励起及び発光スペクトルである。図 5 は、蛍光波長 λ_{em} が 613 nm の励起スペクトル、及び励起波長 λ_{ex} が 450 nm の発光スペクトルを示す。 $\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{BDPPC})_2$ の粉体は、460 nm の励起光で最も強い発光強度を示し、500 nm 程度の長波長の励起光でも発光することが確認された。

40

$\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{BDPPC})_2$ のクロロホルム中でのモル吸光係数、及び、有機配位子を励起した時の $\text{Eu}(\text{III})$ の発光効率(室温)を測定した。図 6 は、 $\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{BDPPC})_2$ を低濃度で含むクロロホルム溶液の吸収スペクトルである。 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{TPPO})_2$ の重クロロホルム溶液、及び $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{HPO})_2$ のクロロホルム溶液を準備し、これらのモル吸光係数及び発光効率も測定した。

【表 2】

		$\text{Eu}_2(\text{hfa})_3(\text{TPPO})_2$ (CDCl_3 溶液)	$\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{HPO})_2$ (CHCl_3 溶液)	$\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{BDPPC})_2$ (CHCl_3 溶液)
モル吸光係数 $/\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	390 nm	9	3000	19000
	450 nm	0.7	100	3000
発光効率		59%	4% ^a	34%

a: $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{HPO})_2$ の発光効率は粉体で測定

【 0 0 4 9 】

表 2 に示される結果から、 $\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{BDPPC})_2$ は、450 nm の励起光により、 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{TPPO})_2$ と比較して約 2000 倍、 $\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{HPO})_2$ と比較して約 200 倍の強度で発光することが示唆された。460 nm の励起光の場合も同様に、 $\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{BDPPC})_2$ は強い発光強度を示すと考えられる。 $\text{Eu}_2(\text{hfa})_6(\text{BDPPC})_2$ のクロロホルム溶液に 458 nm の青色光を照射したところ、 $\text{Eu}(\text{III})$ の強い赤色発光が観測された。

10

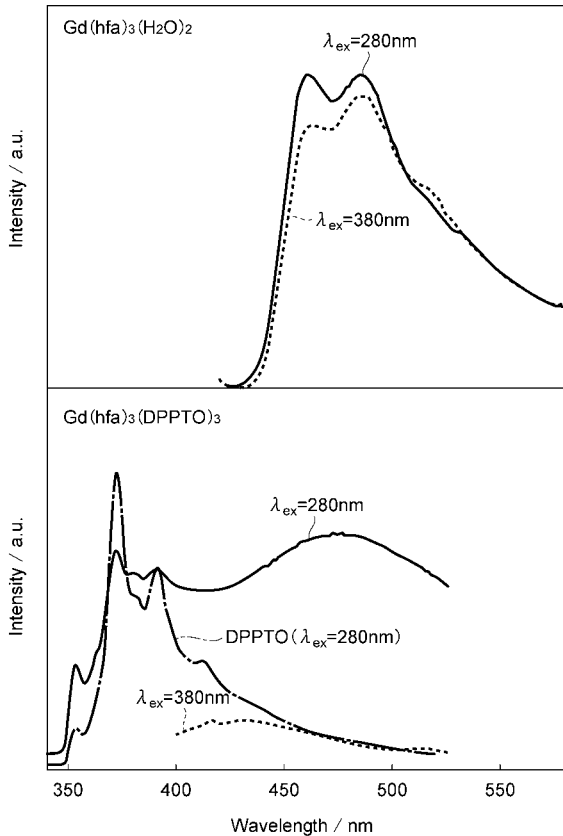
【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 0 】

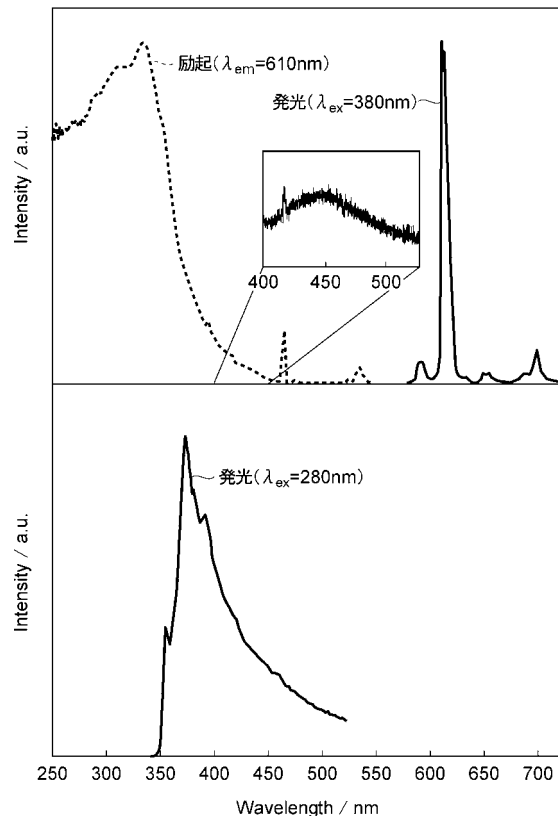
本発明に係る希土類錯体及びこれを含む発光素子は、青色 LED 型の白色 LED、OCT 用光源として有用である。また、溶媒の種類による発光特性の変化を利用した溶媒センサー、温度変化特性を利用した温度センサー、さらには円偏光発光体への応用も期待される。

20

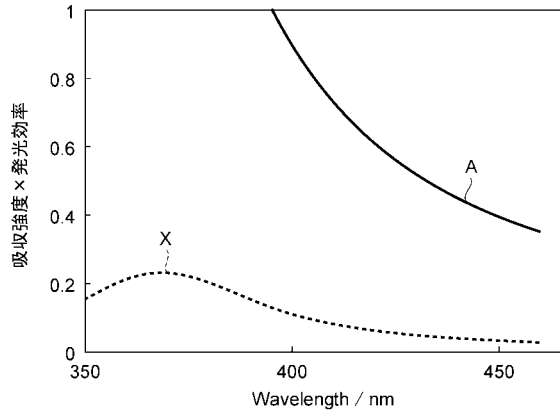
【 図 1 】



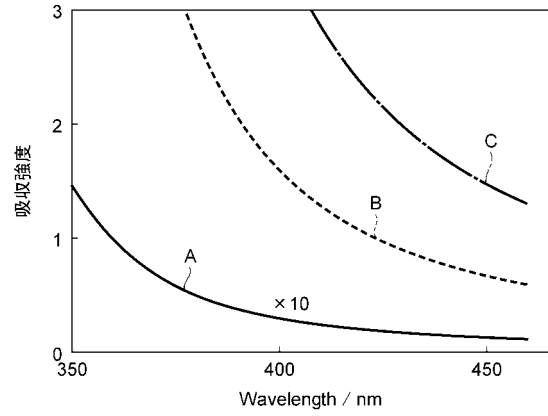
【 図 2 】



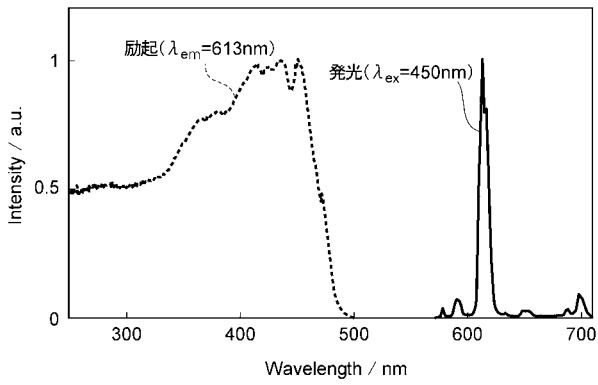
【 図 3 】



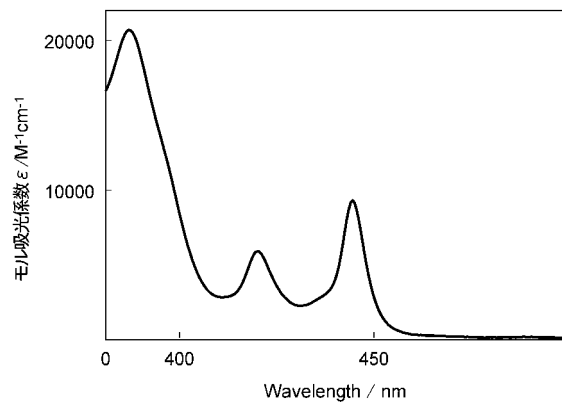
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【手続補正書】

【提出日】平成30年12月20日(2018.12.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

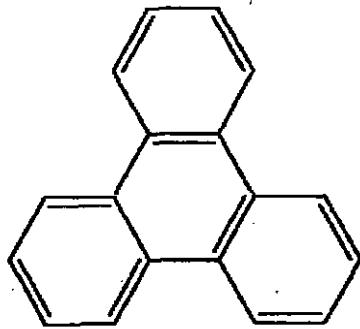
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

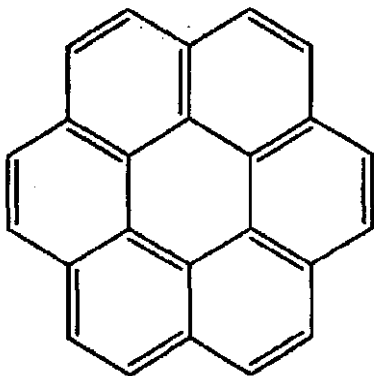
【請求項1】

希土類イオンと、該希土類イオンに配位し縮合多環芳香族基を有する配位子と、を備える希土類錯体であって、

前記縮合多環芳香族基が、下記式(I)又は(II)で表される縮合多環芳香族化合物から式(I)又は式(II)中の縮合芳香環に結合している水素原子を除いた残基であり、前記縮合多環芳香族化合物が、式(I)又は式(II)中の縮合芳香環に結合している置換基を有していてもよく、

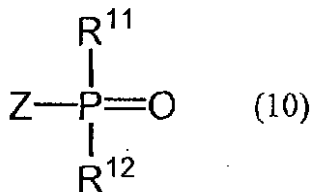


(I)



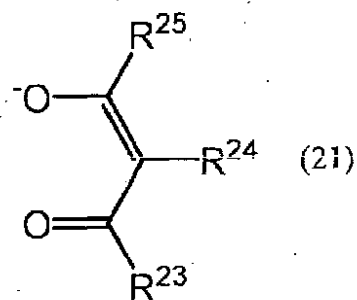
(II)

前記縮合多環芳香族基を有する配位子が、下記式(10)で表される、1個のホスフィンオキシド基を有するホスフィンオキシド配位子であり、



[式(10)中、Zは前記縮合多環芳香族基を示し、R¹¹及びR¹²はそれぞれ独立に前記縮合多環芳香族基とは異なるアリール基を示す。]

当該希土類錯体が、前記希土類イオンに配位し下記式(21)で表されるジケトン配位子を更に備える、希土類錯体。



[式 (2 1) 中、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、前記縮合多環芳香族基とは異なるアリール基、又はヘテロアリール基を示す。]

【請求項 2】

(削除)

【請求項 3】

(削除)

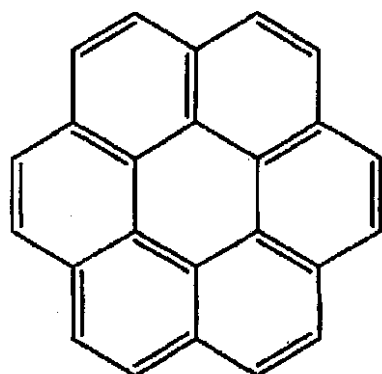
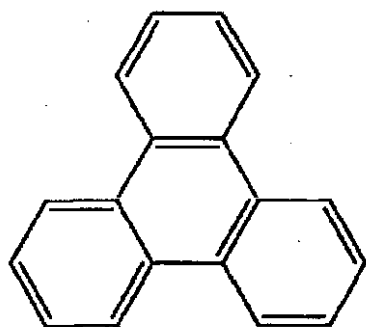
【請求項 4】

(削除)

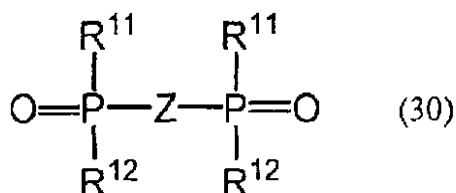
【請求項 5】

希土類イオンと、該希土類イオンに配位し縮合多環芳香族基を有する配位子と、を備える希土類錯体であって、

前記縮合多環芳香族基が、下記式 (I) 又は (II) で表される縮合多環芳香族化合物から式 (I) 又は式 (II) 中の縮合芳香環に結合している水素原子を除いた残基であり、前記縮合多環芳香族化合物が、式 (I) 又は式 (II) 中の縮合芳香環に結合している置換基を有していてもよく、



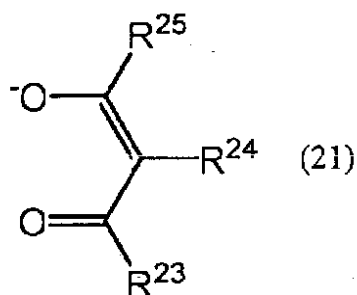
前記縮合多環芳香族基を有する配位子が、下記式 (3 0) で表される二座のホスフィンオキシド配位子であり、該ホスフィンオキシド配位子が 2 個の前記希土類イオンに配位している、請求項 1 に記載の希土類錯体。



[式(30)中、Zは前記縮合多環芳香族基を示し、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に前記縮合多環芳香族基とは異なるアリール基を示す。]

【請求項6】

当該希土類錯体が、前記希土類イオンに配位し下記式(21)で表されるジケトン配位子を更に備える、請求項5に記載の希土類錯体。



[式(21)中、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、前記縮合多環芳香族基とは異なるアリール基、又はヘテロアリール基を示す。]

【請求項7】

請求項1、5及び6のいずれか一項に記載の希土類錯体を含む、発光素子。

【手続補正書】

【提出日】令和1年8月26日(2019.8.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

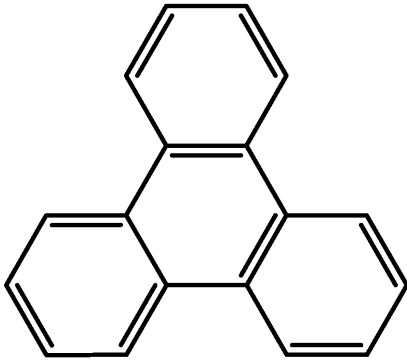
【特許請求の範囲】

【請求項1】

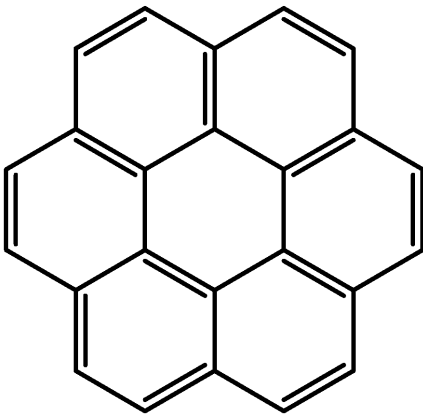
希土類イオンと、該希土類イオンに配位し縮合多環芳香族基を有する配位子と、を備える希土類錯体であって、

前記縮合多環芳香族基が、下記式(I)又は(II)で表される縮合多環芳香族化合物から式(I)又は式(II)中の縮合芳香環に結合している水素原子を除いた残基であり、前記縮合多環芳香族化合物が、式(I)又は式(II)中の縮合芳香環に結合している置換基を有していてもよく、

【化 1】



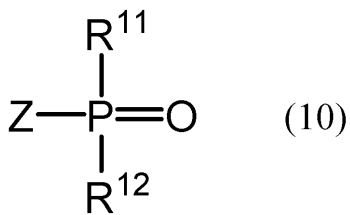
(I)



(II)

前記縮合多環芳香族基を有する配位子が、下記式(10)で表される、1個のホスフィンオキシド基を有するホスフィンオキシド配位子であり、

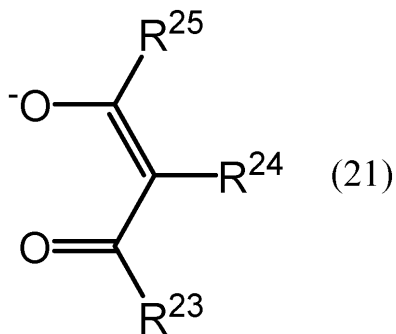
【化 2】



[式(10)中、Zは前記縮合多環芳香族基を示し、R¹¹及びR¹²はそれぞれ独立に前記縮合多環芳香族基とは異なるアリール基を示す。]

当該希土類錯体が、前記希土類イオンに配位し下記式(21)で表されるジケトン配位子を更に備える、希土類錯体。

【化 3】



[式(21)中、R²³、R²⁴及びR²⁵はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、

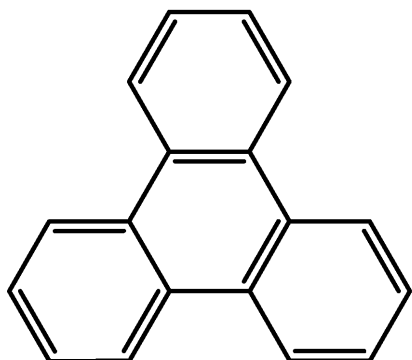
ハロゲン化アルキル基、前記縮合多環芳香族基とは異なるアリール基、又はヘテロアリール基を示す。]

【請求項 2】

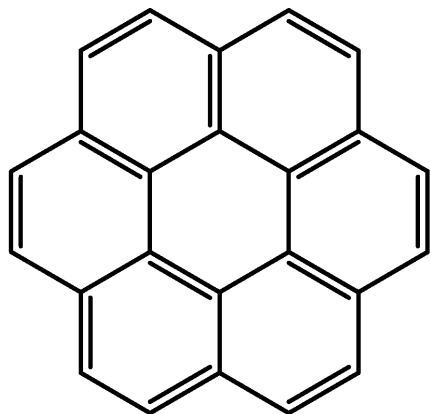
希土類イオンと、該希土類イオンに配位し縮合多環芳香族基を有する配位子と、を備える希土類錯体であって、

前記縮合多環芳香族基が、下記式 (I) 又は (II) で表される縮合多環芳香族化合物から式 (I) 又は式 (II) 中の縮合芳香環に結合している水素原子を除いた残基であり、前記縮合多環芳香族化合物が、式 (I) 又は式 (II) 中の縮合芳香環に結合している置換基を有していてもよく、

【化 4】



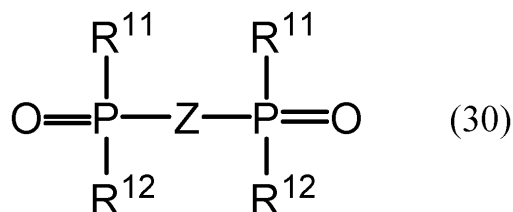
(I)



(II)

前記縮合多環芳香族基を有する配位子が、下記式 (30) で表される二座のホスフィンオキシド配位子であり、該ホスフィンオキシド配位子が 2 個の前記希土類イオンに配位している、請求項 1 に記載の希土類錯体。

【化 5】

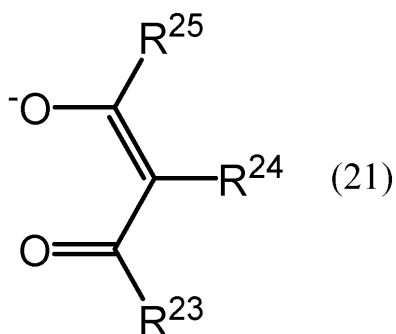


[式 (30) 中、Z は前記縮合多環芳香族基を示し、R¹¹ 及び R¹² はそれぞれ独立に前記縮合多環芳香族基とは異なるアリール基を示す。]

【請求項 3】

当該希土類錯体が、前記希土類イオンに配位し下記式 (21) で表されるジケトン配位子を更に備える、請求項 2 に記載の希土類錯体。

【化 6】



【式(21)中、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、前記縮合多環芳香族基とは異なるアリール基、又はヘテロアリール基を示す。】

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の希土類錯体を含む、発光素子。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

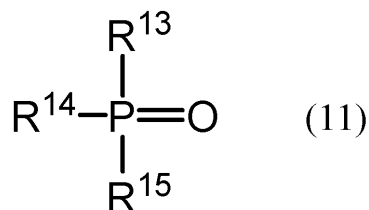
【補正方法】変更

【補正の内容】

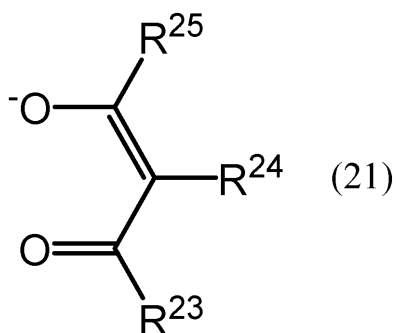
【0024】

希土類錯体は、縮合多環芳香族基を有する配位子に加えて、その他の配位子を更に有してもよい。その他の配位子の例としては、下記式(11)で表されるホスフィンオキシド配位子、及び下記式(21)で表されるジケトン配位子が挙げられる。

【化 7】



【化 8】



【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

式(20)又は式(21)で表されるジケトン配位子を含む希土類錯体は、強発光等の

観点でより一層優れた特性を有し得る。そのため、希土類錯体の配位子として、式(20)で表され縮合多環芳香族基を有するジケトン配位子と式(11)で表されるホスフィンオキシド配位子との組み合わせ、又は、式(21)で表されるジケトン配位子と式(10)で表され縮合多環芳香族基を有する配位子との組み合わせを選択してもよい。例えば、希土類錯体が、下記式(C1)又は(C2)で表される錯体であってもよい。式(C1)及び(C2)中、 $L_n(III)$ は3価の希土類イオンを示す。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

5. $Eu_2(hfa)_6(BDPPC)_2$ の光物理的性質

図5は、 $Eu_2(hfa)_6(BDPPC)_2$ の粉体の励起及び発光スペクトルである。図5は、蛍光波長 λ_{em} が613 nmの励起スペクトル、及び励起波長 λ_{ex} が450 nmの発光スペクトルを示す。 $Eu_2(hfa)_6(BDPPC)_2$ の粉体は、460 nmの励起光で最も強い発光強度を示し、500 nm程度の長波長の励起光でも発光することが確認された。

$Eu_2(hfa)_6(BDPPC)_2$ のクロロホルム中でのモル吸光係数、及び、有機配位子を励起した時の $Eu(III)$ の発光効率(室温)を測定した。図6は、 $Eu_2(hfa)_6(BDPPC)_2$ を低濃度で含むクロロホルム溶液の吸収スペクトルである。 $Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ の重クロロホルム溶液、及び $Eu(hfa)_3(HPO)_2$ のクロロホルム溶液を準備し、これらのモル吸光係数及び発光効率も測定した。

【表2】

		$Eu(hfa)_3(TPPO)_2$ ($CDCl_3$ 溶液)	$Eu(hfa)_3(HPO)_2$ ($CHCl_3$ 溶液)	$Eu_2(hfa)_6(BDPPC)_2$ ($CHCl_3$ 溶液)
モル吸光係数	390 nm	9	3000	19000
$/M^{-1} \cdot cm^{-1}$	450 nm	0.7	100	3000
発光効率		59%	4% ^a	34%

a: $Eu(hfa)_3(HPO)_2$ の発光効率は粉体で測定

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/006466
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. C07F9/53(2006.01)i, C07C49/167(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)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) Int. Cl. C07F9/53, C07C49/167, C09K11/06, H01L33/50, C07F5/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	PIETRASZKIEWICZ, O. et al., Highly photoluminescent Eu(III) complexes of the new 1-triphenylen-2-yl-3-trifluoroacetylacetone, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 2012, vol. 250, pp. 85-91, introduction, schemes 1(compounds 1-4), 3.2.2, Photoluminescence studies, fig. 4-7, table 1	1, 2, 7 4, 7 3, 5, 6
X A	BAEK, N. S. et al., Sensitized near IR luminescence of Er(III) ion in lanthanide complexes based on diketone derivatives: synthesis and photophysical behaviors, Bulletin of the Korean Chemical Society, 2007, vol. 28, no. 8, pp. 1256-1260, scheme 2, results and discussion, fig. 1-3	1, 2, 7 3-6
<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 18.05.2018		Date of mailing of the international search report 29.05.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/006466

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	GONG, Y. et al., A highly stable dynamic fluorescent metal-organic framework for selective sensing of nitroaromatic explosives, Chemical Communications, 2013, vol. 49, pp. 11113-11115, supporting information, compounds 1, 1a-1d, p. 11114, right column, lines 3-7	1, 7 2-6
X A	US 2010/0072424 A1 (UNIVERSITY OF PITTSBURGH--OF THE COMMONWEALTH SYSTEM OF HIGHER EDUCATION) 25 March 2010, summary of the invention, table 2 (Family: none)	1, 7 2-6
X A	KLINK, S. I. et al., A Systematic Study of the Photophysical Processes in Polydentate Triphenylene-Functionalized Eu ³⁺ , Tb ³⁺ , Nd ³⁺ , Yb ³⁺ , and Er ³⁺ complexes, Journal of Physical Chemistry A, 2000, vol. 104, pp. 5457-5468, abstract, chart 1, scheme 1, all drawings, tables	1, 7 2-6
X A	KLINK, S. I. et al., Sensitized near-infrared luminescence from polydentate triphenylene-functionalized Nd ³⁺ , Yb ³⁺ , and Er ³⁺ complexes, Journal of Applied Physics, 1999, vol. 86, no. 3, pp. 1181-1185, abstract, all drawings, tables, complex (2) Ln	1, 7 2-6
X A	STEEMERS, F. J. et al., New Sensitizer-Modified Calix[4]arenes Enabling Near-UV Excitation of Complexed Luminescent Lanthanide Ions, Journal of the American Chemical Society, 1995, vol. 117, pp. 9408-9414, abstract, introduction, chart, luminescent properties, all drawings, tables	1, 7 2-6
X A	Database REGISTRY, 2013, RN 1491172-53-2, RN 1491172-50-9, RN 1491172-47-4, RN 1491172-44-1, RN 1491172-41-8, retrieved from STN international [online]; retrieved on 9 May 2018	1 2-7
X A	WO 2015/002295 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) 08 January 2015, claims 1-4, examples, drawings & US 2016/0160121 A1, claims, examples, drawings	1-3, 7 4-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/006466

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2010/032395 A1 (NARA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 25 March 2010, claim 1 (Family: none)	4, 7 1-3, 5, 6
Y A	JP 2010-77058 A (TOSHIBA CORP.) 08 April 2010, claims, paragraph [0030], examples, comparative examples (Family: none)	4, 7 1-3, 5, 6
Y A	JP 2016-128392 A (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY, NICHIA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 14 July 2016, claim 1 (Family: none)	4, 7 1-3, 5, 6
A	POZNIAK, B. P. et al., Monomer and Dimer Complexes of Coronene with Atomic Ions, J. Am. Chem. Soc., 1997, vol. 119, pp. 10439-10445, entire text	1-7
A	JP 2010-278376 A (DAIDEN CO., LTD., KYUSHU ELECTRIC POWER CO., LTD.) 09 December 2010, claims, (in particular, claims 4-M), paragraph [0040], examples (5), (6) (Family: none)	1-7
P, X	GONG, Y. et al., Photochromism, photoluminescence modulation and selective recognition of small molecules of two highly stable dynamicmetal-organic frameworks, Dalton Transactions, October 2017, vol. 46, pp. 15656-15660, supporting information, compounds 1, 1a-1e, 2, 2a	1, 7
P, X	錯体化学会第 67 回討論会 要旨集, 01 September 2017, p. 356, 3PF-012. (The 67th Conference of the Japan Society of Coordination Chemistry. Proceedings.)	1-3, 7
P, X	日本化学会 第 97 春季年会 講演予稿集, 03 March 2017, 4G4-19, (The 97th CSJ Annual Meeting. Lecture Proceedings)	1-3, 7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2018/006466	
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, C07C49/167(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)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. C07F9/53, C07C49/167, C09K11/06, H01L33/50, C07F5/00			
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 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN) JSTplus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X Y A	PIETRASZKIEWICZ, O. et al., Highly photoluminescent Eu(III) complexes of the new 1-triphenyl-2-yl-3-trifluoroacetylacetone, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 2012, Vol.250, p.85-91, Introduction, Scheme 1(Compound 1-4), 3.2.2 Photoluminescence studies, Fig.4-7, Table 1	1, 2, 7 4, 7 3, 5, 6	
<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。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 18.05.2018		国際調査報告の発送日 29.05.2018	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 新留 素子	4H 7882
		電話番号 03-3581-1101	内線 3443

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2018/006466
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
X A	BAEK, N. S. et al., Sensitized near IR luminescence of Er(III) ion in lanthanide complexes based on diketone derivatives: synthesis and photophysical behaviors, Bulletin of the Korean Chemical Society, 2007, Vol.28, No.8, p.1256-1260, Scheme 2, Results and Discussion, Fig.1-3	1, 2, 7 3-6
X A	GONG, Y. et al., A highly stable dynamic fluorescent metal-organic framework for selective sensing of nitroaromatic explosives, Chemical Communications, 2013, Vol.49, p.11113-11115, Supporting Information, Compound 1, 1a-1d, 第11114頁右欄第3行目-第7行目	1, 7 2-6
X A	US 2010/0072424 A1 (UNIVERSITY OF PITTSBURGH--OF THE COMMONWEALTH SYSTEM OF HIGHER EDUCATION) 2010.03.25, SUMMARY OF THE INVENTION, TABLE 2 (ファミリーなし)	1, 7 2-6
X A	KLINK, S. I. et al., A Systematic Study of the Photophysical Processes in Polydentate Triphenylene-Functionalized Eu ³⁺ , Tb ³⁺ , Nd ³⁺ , Yb ³⁺ , and Er ³⁺ Complexes, Journal of Physical Chemistry A, 2000, Vol.104, p.5457-5468, Abstract, CHART 1, SCHEME 1, Figures, TABLES	1, 7 2-6
X A	KLINK, S. I. et al., Sensitized near-infrared luminescence from polydentate triphenylene-functionalized Nd ³⁺ , Yb ³⁺ , and Er ³⁺ complexes, Journal of Applied Physics, 1999, Vol.86, No.3, p.1181-1185, Abstract, FIG., TABLE, Complex (2)Ln	1, 7 2-6
X A	STEEMERS, F. J. et al., New Sensitizer-Modified Calix[4]arenes Enabling Near-UV Excitation of Complexed Luminescent Lanthanide Ions, Journal of the American Chemical Society, 1995, Vol.117, p.9408-9414, Abstract, Introduction, Chart, Luminescent Properties., Figures, TABLES	1, 7 2-6
X A	Database REGISTRY, 2013, RN 1491172-53-2, RN 1491172-50-9, RN 1491172-47-4, RN 1491172-44-1, RN 1491172-41-8, Retrieved from STN international [online] ;retrieved on 9 May 2018	1 2-7
X A	WO 2015/002295 A1 (国立大学法人北海道大学) 2015.01.08, 請求の範囲、式(1-4)、実施例、図 & US 2016/0160121 A1, claims, EXAMPLES, Fig.	1-3, 7 4-6

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 0 6 4 6 6
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
Y A	WO 2010/032395 A1 (国立大学法人奈良先端科学技術大学院大学) 2010.03.25, 請求項1 (ファミリーなし)	4, 7 1-3, 5, 6
Y A	JP 2010-77058 A (株式会社東芝) 2010.04.08, 特許請求の範囲、[0 0 3 0]、実施例、比較例 (ファミリーなし)	4, 7 1-3, 5, 6
Y A	JP 2016-128392 A (国立大学法人北海道大学、日亜化学工業株式会 社) 2016.07.14, 請求項1 (ファミリーなし)	4, 7 1-3, 5, 6
A	POZNIAK, B. P. et al., Monomer and Dimer Complexes of Coronene with Atomic Ions, J. Am. Chem. Soc., 1997, Vol.119, p.10439-10445, 全文	1-7
A	JP 2010-278376 A (大電株式会社、九州電力株式会社) 2010.12.09, 特許請求の範囲 (特に、請求項4の式M)、[0 0 4 0]式(5)、(6)、 実施例 (ファミリーなし)	1-7
P, X	GONG, Y. et al., Photochromism, photoluminescence modulation and selective recognition of small molecules of two highly stable dynamic metal-organic frameworks, Dalton Transactions, 2017.10, Vol.46, p.15656-15660, Supporting Information, Compound 1, 1a-1e, 2, 2a	1, 7
P, X	錯体化学会第67回討論会 要旨集, 2017.09.01, p.356, 3PF-012	1-3, 7
P, X	日本化学会 第97春季年会 講演予稿集, 2017.03.03, 4 G4-19	1-3, 7

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, 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, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(出願人による申告)平成28年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、研究成果展開事業 マッチングプランナープログラム委託研究開発、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(72)発明者 中西 貴之

北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内

(72)発明者 伏見 公志

北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内

(72)発明者 長谷川 靖哉

北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AB92

4H048 AA01 AB92 VA70 VB10

4H050 AA01 AB92

5F142 AA23 AA25 DA02 DA49 DA55 DA73 FA28 GA40 HA01

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。