

(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2013-537517

(P2013-537517A)

(43) 公表日 平成25年10月3日(2013.10.3)

(51) Int.Cl.

C07F 3/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
G01N 21/78 (2006.01)
C07D 215/26 (2006.01)

F 1

C07F 3/06
H05B 33/14
C09K 11/06
G01N 21/78
C07D 215/26

C S P
B
C
C

テーマコード(参考)

2 G 0 5 4
3 K 1 0 7
4 C 0 3 1
4 H 0 4 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-518306 (P2013-518306)
(86) (22) 出願日 平成23年7月6日 (2011.7.6)
(85) 翻訳文提出日 平成25年2月1日 (2013.2.1)
(86) 國際出願番号 PCT/PL2011/000070
(87) 國際公開番号 WO2012/005615
(87) 國際公開日 平成24年1月12日 (2012.1.12)
(31) 優先権主張番号 P.391776
(32) 優先日 平成22年7月7日 (2010.7.7)
(33) 優先権主張國 ポーランド(PL)

(71) 出願人 513003817
インスティチュート ケミー フィジツネ
ジ ポルスキージ アカデミー ノーク
ポーランド共和国, ピーエル-01-22
4 ワルシャワ, ユーエル. カスプラツア
カ 44/52
(71) 出願人 513003828
ナノキサイド エスピ- ゼット オー.
オー.
ポーランド共和国, ピーエル-00-69
3 ワルシャワ, ユーエル. ノウォグロズ
カ 50 エルオーケー. 515
(74) 代理人 100114775
弁理士 高岡 亮一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】発光化合物、発光化合物の調製方法およびその用途

(57) 【要約】

本発明は、一般式 $(R')_x Z^n y (L)_z (A)_n (X R)_m$: 式中、 L は、二または多官能性有機中性配位子またはその脱プロトン化形態であって、 N 、 O 、 S から選択される少なくとも 2 個のヘテロ原子を含有しており、ここで、配位子の官能基の少なくとも 1 個は、 -OH 、 -SH 、 -NH₂ 、 -NHR 、 -COOH 、 -CONH₂ 、 -CONR H またはこれらの脱プロトン化された等価体から選択され； A は、無機アニオンであり、 X は、酸素または硫黄であり、 R' は、直鎖または分枝状の C₁ - C₁₀ アルキル、ベンジル、フェニル、シクロヘキシルまたはハロゲンであり、 R は、水素、アルキルまたはアリールであり、 x は、 0 ~ 6 の数であり、 y は、 1 ~ 12 の数であり、 z は、 1 ~ 12 の数であり、 n は、 0 ~ 6 の数であり、 m は、 0 ~ 6 の数であり、ここで、同時に x = 0 、 n = 0 および m = 0 であり、 n および m = 0 であるときには、 x = z である；の化合物に関する。本発明はまた、該化合物の調製方法およびその用途にも関する。

【選択図】図なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

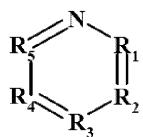
一般式：

 $(R')_x Z n_y (L)_z (A)_n (X R)_m$

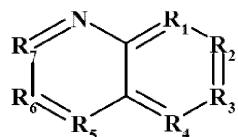
式中

Lは、式1、式2、式3、式4、式5、式6、式7、式8、式9、式10、式11、式12または式13の構造によって表される二または多官能性有機中性配位子またはその脱プロトン化形態であり：

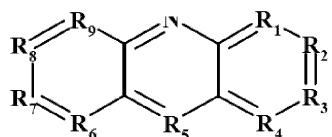
【化1】



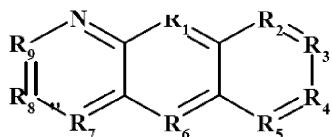
式1



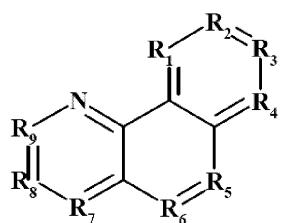
式2



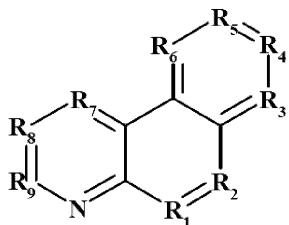
式3



式4



式5



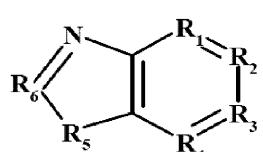
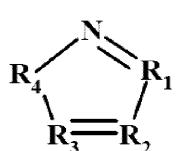
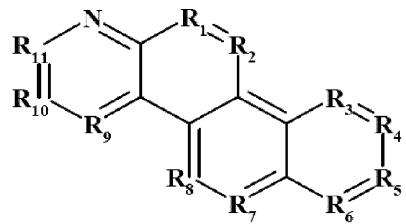
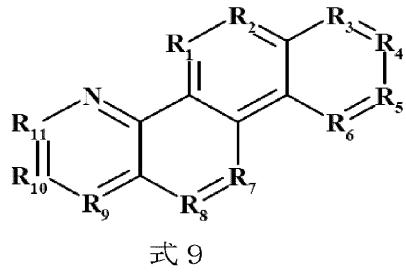
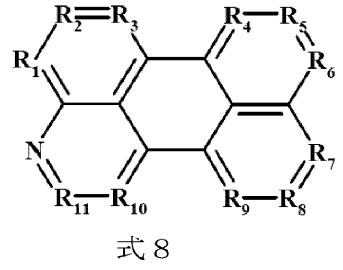
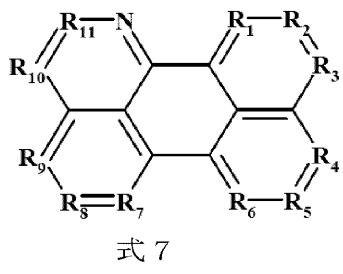
式6

10

20

30

40



式中、R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9、R10、R11は、
窒素、硫黄、酸素から選択されるヘテロ原子、水素に結合した炭素原子、場合により置換

10

20

30

40

50

されている直鎖または分枝状のC1～C10アルキル、場合により置換されているフェニル、場合により置換されているベンジル、場合により置換されているエーテル基、場合により置換されているケトン基、ハロゲン、-OH、-SH、-NH₂、-NHR、-COOH、-CONH₂、-CONRH、-O⁻、-S⁻、-NH⁻、-NR⁻、-COO⁻、-CONH⁻、または-CONR⁻であり；

ここで、配位子は、-OH、-SH、-NH₂、-NHR、-COOH、-CONH₂、-CONRH、およびこれらの脱プロトン化された等価体-O⁻、-S⁻、-NH⁻、-NR⁻、-COO⁻、-CONH⁻、-CONR⁻から選択される少なくとも1個の官能基を含み、

Aは、O²⁻、S²⁻、Se²⁻、Te²⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、SO₃²⁻、CS₂O²⁻、CS₃²⁻、BO₃³⁻、NO₂⁻、およびNO₃⁻から選択される無機アニオンであり、

Xは、酸素または硫黄であり、

R'は、直鎖または分枝状のC1～C10アルキル、ベンジル、フェニル、シクロヘキシルまたはハロゲンであり、

Rは、水素、アルキルまたはアリールであり、

xは、0～6の数であり、

yは、1～12の数であり、

zは、1～12の数であり、

nは、0～6の数であり、

mは、0～6の数であり、

ここで、同時にx=0、n=0およびm=0であり、nおよびm=0であるときには、x=zである；

の化合物。

【請求項2】

無機アニオンAが、O²⁻、S²⁻、Se²⁻、CO₃²⁻、CS₂O²⁻、BO₃³⁻、およびNO₃⁻から選択される、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

官能基が、1～3個の炭素原子の飽和または不飽和炭素鎖によって配位子Lから分離される、請求項1に記載の化合物。

【請求項4】

配位子LにおけるR1が、-OH、-SH、-NH₂、-NHR、-COOH、-CONH₂、-CONRH、-O⁻、-S⁻、-NH⁻、-NR⁻、-COO⁻、-CONH⁻、および-CONR⁻から選択される基の1つに結合している、請求項1に記載の化合物。

【請求項5】

配位子LにおけるR1が、-O⁻、-S⁻、-NH⁻、-NR⁻、-COO⁻、-CONH⁻、および-CONR⁻から選択される基の1つに結合している、請求項1に記載の化合物。

【請求項6】

Lが、8-ヒドロキシキノリン、10-ヒドロキシベンゾキノリンおよび2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールからなる群から選択される、請求項1に記載の化合物。

【請求項7】

xが、1～6の数である、請求項1に記載の化合物。

【請求項8】

mが、1～6の数である、請求項1に記載の化合物。

【請求項9】

Lが、式2、式3、式5、式7、式10または式12の構造によって表される、請求項1に記載の化合物。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

- (a) [(Znq₂)₂ (tBuZnOH)₂] ;
 (b) [(Znq₂)₂ (EtZnOH)₂] ;
 (c) [(tBu)₂Zn₄ (μ₄-O) (Meq)₄] ;
 (d) [(iPr)₂Zn₄ (μ₄-O) (Meq)₄] ;
 (e) [(Et)₂Zn₄ (OEt)₂ (Bq)₄] ;
 (f) { [Zn(BTZ)₂] (tBuZnBTZ)₂} ;
 (g) Zn₁₀q₁₂ (CO₃)₄ ;

からなる群から選択され、

式中：

10

qが、8-ヒドロキシキノリンであり；

Meqが、5,7-ジメチル-8-ヒドロキシキノリンであり；

BZTが、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールであり；

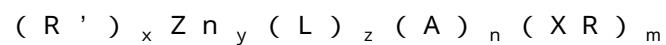
Etが、エチルであり；

iPrが、イソプロピルであり；

tBuが、t-ブチルである；請求項1に記載の化合物。

【請求項 11】

一般式



式中、A、L、X、R、R'、x、y、z、n、およびmは、請求項1に定義されている通りである；

の化合物の調製方法であって、

構造 (R')_x Zn_y (L)_z (X_kR)_m : 式中、kは1または2である；によって表される前駆体が、溶媒中で：

(a) 酸素；

(b) 水；

(c) 硫黄元素；

(d) セレンイウム；

(e) テルリウム；

(f) 炭酸、硫酸(IV)、硫酸(VI)、チオ炭酸、ホウ酸、硝酸(III)および硝酸(V)から選択されるオキシ酸；

(g) H₂、H₂Se、およびH₂Teから選択される二元酸；

(g) CO₂、SO₂、CS₂、B₂O₃、NO、およびNO₂から選択される酸無水物；もしくは

(h) 炭酸、硫酸(IV)、チオ炭酸、ホウ酸、硝酸(III)、硝酸(V)、硫化水素酸、セレン化水素酸、およびテルル化水素酸の塩から選択される無機酸塩のいずれか1種以上との反応に、あるいは熱転移に付される、方法。

【請求項 12】

無水有機溶媒が用いられる、請求項11に記載の方法。

【請求項 13】

含水有機溶媒が用いられる、請求項11に記載の方法。

【請求項 14】

水が溶媒として用いられる、請求項11に記載の方法。

【請求項 15】

有機溶媒が、トルエン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、塩化メチレン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ならびに、前駆体が易溶性であるアルコール、フェノールもしくは酸、またはこれらの化合物の混合物である、請求項12または13に記載の方法。

【請求項 16】

反応が、-70 ~ 200 の温度で実施される、請求項11に記載の方法。

【請求項 17】

20

30

40

50

反応が、-70 ~ 100 の温度で実施される、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

前駆体を、CO₂、SO₂、CS₂、B₂O₃、NO、およびNO₂から選択される酸無水物と反応させる工程を含む、請求項11に記載の方法。

【請求項19】

前駆体を、炭酸、硫酸(IV)、チオ炭酸、ホウ酸、硝酸(III)、硝酸(V)、硫化水素酸、セレン化水素酸、およびテルル化水素酸の塩から選択される無機酸塩と反応させる工程を含む、請求項11に記載の方法。

【請求項20】

前駆体を、炭酸、硫酸(IV)、硫酸(VI)、チオ炭酸、ホウ酸、硝酸(III)、および硝酸(V)から選択されるオキシ酸と反応させる工程を含む、請求項11に記載の方法。

【請求項21】

前駆体を、H₂、H₂Se、およびH₂Teから選択される二元酸と反応させる工程を含む、請求項11に記載の方法。

【請求項22】

前駆体を、硫黄元素、セレンiumまたはテルリウムと反応させる工程を含む、請求項11に記載の方法。

【請求項23】

反応が、0.1 ~ 100 barの圧力範囲下で実施される、請求項11に記載の方法。

【請求項24】

反応が、1 ~ 100 barの圧力範囲下で実施される、請求項11または23に記載の方法。

【請求項25】

反応が、1 ~ 20 barの圧力範囲下で実施される、請求項11または23に記載の方法。

【請求項26】

前駆体が、60 ~ 700 の温度範囲で熱転移に付される、請求項11に記載の方法。

【請求項27】

前駆体が、60 ~ 400 の温度範囲で熱転移に付される、請求項11または26に記載の方法。

【請求項28】

発光層および伝導層の生成における、請求項1に記載の化合物の使用。

【請求項29】

発光層および伝導層が、発光団を利用した電子発光ダイオードおよびデバイスの製造に用いられる、請求項28に記載の使用。

【請求項30】

細胞および組織の画像化における蛍光タグとしての、請求項1に記載の化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子工学、生物学および医学において、特に、有機発光ダイオードの設計において潜在用途を有する、有機配位子と亜鉛との錯体をベースとする発光化合物に関する。本発明はまた、該化合物の調製方法およびその用途にも関する。

【背景技術】

【0002】

タイプMq_n(Mは金属である)の8-ヒドロキシキノリン(Hq)キレートは、分析化学において広く用いられている。1980年代以降、有機発光ダイオード(OLED)の製造において、発光層および伝導層の設計におけるHqキレートおよびその誘導体の有用性に関して幅広い研究が開始された。最初に安定な電子発光ダイオードの調製にもたら

10

20

30

40

50

した材料化学において実に画期的であったのは、 Alq_3 とアルミニウムとのトリキレート錯体(Alq_3)を用いたことであった。[C. W. Tang, S. A. Van Slyke Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913ならびに特許番号US1985/4539507およびUS1988/4720432]。近年、亜鉛のビスキレート Znq_2 錯体の電子発光特性に関する幅広い研究が行われた[L. S. Sapochak, F. E. Benincasa, R. S. Schofield, J. L. Baker, K. K. C. Riccio, D. Fogarty, H. Kohlmann, K. F. Ferri, P. E. Burrows J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 6119]。

【0003】

10

Alq_3 の構造において、アルミニウム原子は、3個の脱プロトン化ヒドロキシ基ノリ配位子に結合している。 Alq_3 の熱安定性により、350 nmでの真空めっきによって、分解することなく薄層に化合物を堆積することが可能になる。溶液中の Alq_3 の量子収率は、532 nmにおける最大蛍光で11%である。 Znq_2 は、同等の量子収率を特徴とする。[T. A. Hopkin, K. Meerholz, S. Shaheen, M. L. Anderson, A. Schmidt, B. Kippelen, A. B. Padi, H. K. Hall, Jr., N. Peyghambarian, N. R. Armstrong Chem. Mater., 1996, 8, 344]

【0004】

20

所定の色の放射光を有する材料を得るために種々の試みがなされている。これは、例えばTVパネルにおいて潜在用途を有するOLEDの設計において特に重要である。現在、広範な色を有する蛍光系を得るために幅広い研究が行われており、青色および白色発光体が恐らく最も魅力的である。

【0005】

30

また、生物学および医学における画像化および物理化学検査において広範に用いられる蛍光タグ化の新しい可能性に関して調査することも必要とされている。蛍光タグの利用可能な領域は、非常に広範かつ様々である。蛍光タグは、セル成分：膜、細胞骨格タンパク質、オルガネラ：核、ミトコンドリア、リポソーム、小胞体、ゴルジ装置の研究および画像化において用いられ；タグは、抗体および酵素、ペプチド、オリゴヌクレオチドならびに核酸を染色することを含めた種々の目的でタンパク質を染色するのに用いられ；好適な設計の蛍光タグは、 O_2 、 K^+ 、 H^+ などの重要な細胞内物質の濃度の測定のための、および細胞膜の電位の測定のための化学センサーとして用いられ；タグ化された物質は、インビトロおよびインビボの両方の研究において、ならびに固定された材料および生体モデルの両方において用いられる。タグ化された物質は、遺伝学、生化学、例えば、酵素活性の研究、免疫学、病理学、神経学、医療診断などにおけるものなど含めた生物学および医学の多くの分野において用いられる。細胞機能の研究において、タグ化は、細胞生存性、細胞サイクル、接着、アポトーシス、物質の細胞毒性試験などを研究するのに用いられる。上記分野において広範に用いられる多数の現代の研究技法および技術は、蛍光タグを含有する化合物を利用してあり、これらの技法の開発における進歩は、タグの開発、特にタグの感度および安定性の進歩によって決定される。これらの技法として：フローサイトメトリー；バイオチップ；ポリメラーゼ連鎖反応(PCR)によるDNA配列決定または核酸合成；生体分子間相互作用を含めたモジュール間相互作用の研究に用いられる蛍光相關分光法(FCS)（高強度励起放射も用いられ、タグの発光の強度が個々の光子の捕捉に従う）；蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)をベースとした生物学的センサー、該センサーは、シグナル伝達経路を研究するために、かつ共焦点蛍光寿命イメージング顕微鏡(FLIM)（タンパク質-タンパク質相互作用を研究するのに用いられ、現在用いられている蛍光体の低い量子収率によって制限される蛍光の寿命の差異を測定することをベースとした画像化技法である）を用いた生物学的プロセスの画像化のために、細胞生物学において広範に用いられる；または、タンパク質の細胞内位置を研究するために用いられる超分解能誘導放出制御(STED)顕微鏡（およそ70 nmの分解能）が挙げられる。

40

50

【0006】

蛍光タグの市場は、蛍光タンパク質、小さな有機分子および量子ドットから構成されており、これらは近年導入されたものであり、依然として実行段階にある [1、2、4、5]。加えて、文献には、リン光ランタニド錯体 [10]、カーボンナノ粒子 [9] および重金属の錯体 [11] をベースとしたタグを調製する試みに関する報告が含まれている。主要かつ最も汎用的なグループは、小さな有機分子である。これらは、種々な化合物分類に属し、その分子量は、通常 1000 Da を超えず、そのサイズは、これら分子を直径 1 ~ 1.5 nm の球体内に封入することを可能にする。量子ドット (QD)、または半導体ベースのナノ粒子は、フォトルミネセンス特性を有しており、その直径は、通常 10 nm を超えない。QD の例は、硫化亜鉛層にコーティングされたセレン化カドミウムのナノ粒子: CdSe / ZnS QD である。有機タグは小さいが、光退色に耐性を有さない。量子ドットは光学的に安定であるが、多くの用途に関して大き過ぎる。

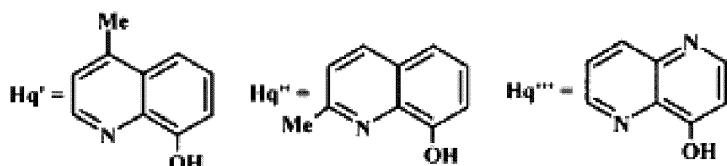
10

【0007】

Hq およびその誘導体をベースとする錯体の場合には、改変された電子特性を有する配位子の導入、金属中心または錯体配位領域の幾何学的構造の変化によって、最大蛍光放射のシフトを達成することができる。例えば、Alq₃ (すなわち、C-4において -CH₃ で置換された 8-ヒドロキシキノリンのモノアニオンからなる錯体) の最大蛍光は 515 nm であり、Alq₃ と比較して 17 nm だけ浅色にシフトする。

20

【化1】



【0008】

一方で、C-2において -CH₃ で置換された 8-ヒドロキシキノリンを用いると、490 nm において最大発光を有するタイプ [(q"Al)₂O] の安定性に欠くオキソアルミニウム錯体の形成をもたらした。プロ配位子 Hq''' を用いたときには、440 nm に蛍光スペクトルピークを有する化合物 Al(q''')₃ が得られた。 [C. H. Chen, J. Shi, *Coordin. Chem. Rev.*, 1998, 171, 161]

30

【0009】

タイプ Mq_n の錯体の蛍光特性はまた、中心イオンの性質にも依存し：

- i) 常磁性金属イオンを有するキレート錯体は、いずれの蛍光も示さず (例えば、Cr、Ni 錯体)；
- i i) 量子収率の低下は、金属イオンの原子数の増加に伴って通常観察され；
- i i i) 蛍光の最大は、金属 - 配位子結合の共有結合性が増加するに伴ってより長い波長にシフトし；例えば、Al、Ga、In キレートは、それぞれ、532、545、558 nm において発光する一方で、Mgq₂ は、亜鉛アナログ Znq₂ (557 nm) の波長と比較してより短い波長 (500 nm) の光を発する。

40

[D. C. Bhatnagar, L. S. Forster, *Spectrochim. Acta*, 1965, 21, 1803; R. Ballardini, G. Varani, M. Y. Indelli, F. Scandola, *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 3858]

【0010】

発光バンドにおけるシフトはまた、分子の幾何学的構造、ならびに結晶格子における分子の相対位置および分子間相互作用にも依存する。例えば、分光学的特性の差異は、Alq₃ の種々の多型変異体において観察される。 [M. Coelle, R. E. Dinnibier, W. Bruetting, *Chem. Commun.*, 2002, 2908]

50

【0011】

記載した例は、大部分が、1種類の配位子を含有する単核キレート化合物に関するものであり、これは、分子の幾何学的構造および結晶充填において、したがって分子の分光学的特性において多様性を少なくする。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、現代の蛍光系の設計の可能性を拡大する新規分類の蛍光材料を得ることであった。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の主題は、一般式 $(R')_x Z^n y (L)_z (A)_n (XR)_m$: 式中、Lは、二または多官能性有機中性配位子またはその脱プロトン化形態であって、N、O、Sから選択される少なくとも2個のヘテロ原子を含有しており、ここで、配位子の官能基の少なくとも1個は、-OH、-SH、-NH₂、-NHR、-COOH、-CONH₂、-CONRHまたはこれらの脱プロトン化された等価体から選択され；Aは、無機アニオンであり、R'は、直鎖もしくは分枝状のC1～C10アルキル、ベンジル、フェニル、シクロヘキシルまたはハロゲンであり、Xは、酸素または硫黄であり、Rは、水素、アルキルまたはアリールであり、xは、0～6の数であり、yは、1～12の数であり、zは、1～12の数であり、nは、0～6の数であり、mは、0～6の数であり、ここで、同時にx=0、n=0およびm=0であり、nおよびm=0であるときには、x=zである；の新規化合物である。

【0014】

好ましくは、無機アニオンAは、オキシ酸、二元酸、酸無水物、酸素、硫黄、セレンium、またはテルリウムに由来するアニオンである。

【0015】

より好ましくは、無機アニオンAは、O²⁻、S²⁻、Se²⁻、Te²⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻、SO₃²⁻、CS₂O²⁻、CS₃²⁻、BO₃³⁻、NO₂⁻、NO₃⁻である。

【0016】

最も好ましくは、無機アニオンAは、O²⁻、S²⁻、Se²⁻、CO₃²⁻、CS₂O²⁻、BO₃³⁻、NO₃⁻である。

【0017】

好ましくは、多官能性配位子Lは、少なくとも1個のルイス塩基中心と、-OH、-SH、-NH₂、-NHR、-COOH、-CONH₂、-CONRHまたはこれらの脱プロトン化された等価体から選択される少なくとも1個の官能基とを含有する中性有機化合物またはその脱プロトン化された等価体からなる。

【0018】

より好ましくは、多官能性配位子Lは、少なくとも1個のルイス塩基中心と、-O⁻、-S⁻、-NH⁻、-NR⁻、-COO⁻、-CONH⁻、-CONR⁻から選択される少なくとも1個の官能基とを含有する有機化合物からなる。

【0019】

好ましくは、多官能性配位子Lは、ルイス塩基中心が、1～3個の炭素原子の飽和または不飽和炭素鎖によって-OH、-SH、-NH₂、-NHR、-COOH、-CONH₂、-CONRH基から分離されている有機化合物からなる。

【0020】

より好ましくは、多官能性配位子Lは、ルイス塩基中心が、1～3個の炭素原子の飽和または不飽和炭素鎖によって-O⁻、-S⁻、-NH⁻、-NR⁻、-COO⁻、-CONH⁻、-CONR⁻基から分離されている有機化合物からなる。

【0021】

好ましくは、配位子Lは、式1、式2、式3、式4、式5、式6、式7、式8、式9、

10

20

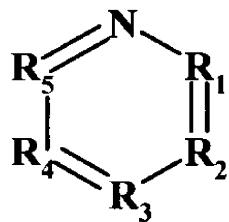
30

40

50

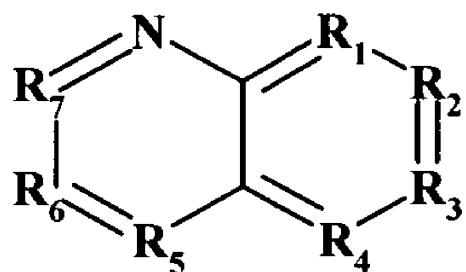
式 10、式 11、式 12 または式 13 の有機化合物である：

【化 2】



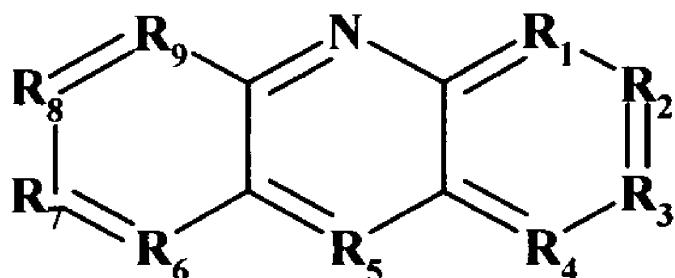
式 1

10



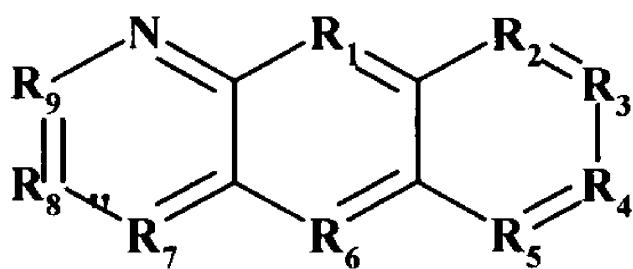
式 2

20



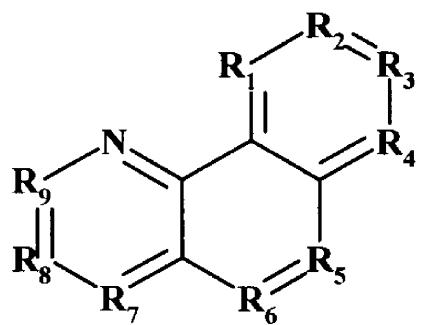
式 3

30



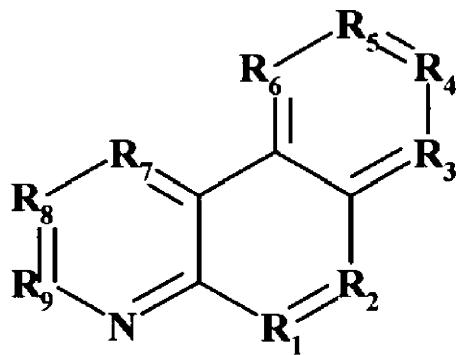
式 4

40



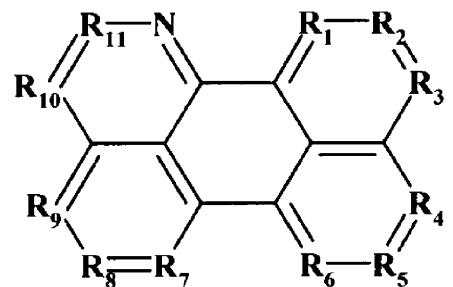
式 5

10



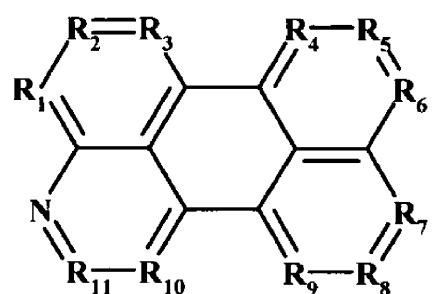
20

式 6



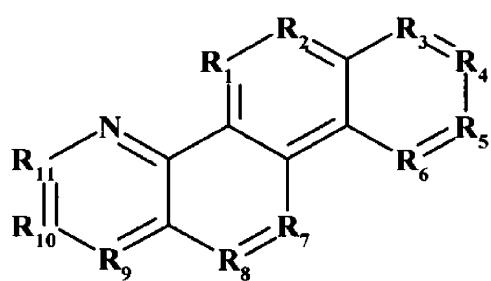
式 7

30

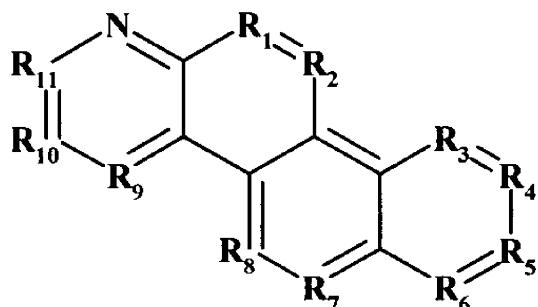


式 8

40

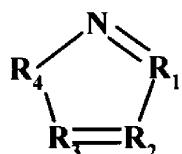


式 9



10

式 10

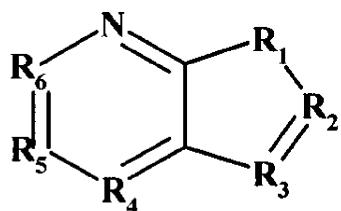


式 11

20



式 12



30

式 13

式中、R1、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8、R9、R10、R11は、窒素、硫黄、酸素から選択されるヘテロ原子、または水素に結合した炭素原子、直鎖または分枝状のC1～C10アルキル（場合により置換されている）、フェニル（場合により置換されている）、ベンジル（場合により置換されている）、エーテル基（場合により置換されている）、ケトン基（場合により置換されている）、ハロゲン、-OH、-SH、-NH₂、-NHR、-COOH、-CONH₂、-CONRH、-O⁻、-S⁻、-NH⁻、-NR⁻、-COO⁻、-CONH⁻、-CONR⁻であり、ここで、R1は、好ましくは、基：-OH、-SH、-NH₂、-NHR、-COOH、-CONH₂、-CONRHの1つに結合した炭素原子、より好ましくは基：-O⁻、-S⁻、-NH⁻、-NR⁻、-COO⁻、-CONH⁻、-CONR⁻の1つに結合した炭素原子である。

40

【0022】

本発明はまた、一般式(R')_xZ_n_y(L)_z(A)_n(X_kR)_mの化合物の調製のための方法であって、前駆体R'_xZ_n_y(L)_z(X_kR)_m：式中、Lは、二または多官能性有機中性配位子またはその脱プロトン化形態であって、N、O、Sから選択される少なくとも2個のヘテロ原子を含有しており、ここで、配位子の官能基の少なくとも1個は、-OH、-SH、-NH₂、-NHR、-COOH、-CONH₂、-CONRH

50

またはこれらの脱プロトン化された等価体から選択され；Xは、酸素または硫黄であり、R'は、直鎖もしくは分枝状のC1～C10アルキル、ベンジル、フェニル、シクロヘキシルまたはハロゲンであり、Rは、水素、アルキルまたはアリールであり、xは、0～6の数であり、yは、1～12の数であり、zは、1～12の数であり、mは、0～6の数であり、kは1または2である；が、溶媒中で、酸素、水、硫黄元素、セレンium、テルリウム、オキシ酸、二元酸、酸無水物および/または無機酸塩との反応に、あるいは熱転移に付される、方法にも関する。

【0023】

本発明の方法は、無水有機溶媒、水を含有する有機溶媒、ならびに無機溶媒、好ましくは水を用いることを可能にする。

10

【0024】

好ましくは、有機溶媒は、トルエン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、塩化メチレン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ならびに、前駆体が易溶性であるアルコール、フェノールもしくは酸、またはこれらの化合物の混合物である。

【0025】

酸素による反応は、酸化剤としての酸素、大気中の空気、または両方の混合物によって行われてよい。

【0026】

好ましくは、反応において、酸無水物が用いられる。

20

【0027】

好ましくは、用いられる酸無水物として、CO₂、SO₂、CS₂、B₂O₃、NO、NO₂が挙げられる。

【0028】

好ましくは、反応において、無機酸塩が用いられる。

【0029】

好ましくは、用いられる無機塩として、炭酸、硫酸(IV)、硫酸(VI)、チオ炭酸、ホウ酸、硝酸(III)、硝酸(V)、硫化水素酸、セレン化水素酸、テルル化水素酸の塩が挙げられる。

【0030】

好ましくは、用いられるオキシ酸として、炭酸、硫酸(IV)、硫酸(VI)、チオ炭酸、ホウ酸、硝酸(III)、硝酸(V)が挙げられる。

30

【0031】

好ましくは、用いられる二元酸として、H₂、H₂Se、H₂Teが挙げられる。

【0032】

好ましくは、反応において、硫黄元素、セレンiumまたはテルリウムが用いられる。

【0033】

好ましくは、反応は、-70～200、より好ましくは-70～100の温度範囲、0.1～100bar、より好ましくは1～100bar、最も好ましくは1～20barの圧力範囲において行われる。

【0034】

好ましくは、熱転移は、60～700、より好ましくは60～400の温度範囲において行われる。

40

【0035】

本発明はまた、有機電子発光ダイオード生産技術におけるおよび発光団を利用した他のデバイスにおける使用のための発光層および伝導層の製造のための、一般式(R')_xZ_ny(L)_z(A)_n(X)_mの化合物の使用にも関する。

【0036】

本発明の化合物は、細胞および組織の画像化における蛍光タグとしても用いられ得る。

【0037】

本発明の方法は、少なくとも2種の配位子の存在、種々の核性および種々の定量的な金

50

属 - 配位子比を特徴とする新規分類の蛍光材料の好都合な調製を可能にし、ひいては、配位子の相対位置と、錯体の幾何学的構造と、したがって結晶格子における分子の充填とに影響する。かかる変化は、得られる材料のより望ましい分光学的特性に向けた有意な変化をもたらし、新規蛍光系の合理的な設計を可能にする。例えば、 $Z_{n_{10}q_{12}}(CO_3)_4$ 錯体のピークの蛍光は、490 nm にあり、アルミニウムおよび亜鉛の常套的なキレートと比較して 60 nm だけブルーシフトする。加えて、常套的な化合物と比較して、 $Z_{n_{10}q_{12}}(CO_3)_4$ では、量子収率の 6 倍の増加 (11% ~ 64%) が観察される。新しい方法は、所定の結晶学的構造および特有の分光学的特性を有する蛍光化合物を調製する可能性を拡大する。

【0038】

10

本発明による化合物は、生物学および医学における細胞および組織の画像化において、特に蛍光タグとしての使用を見出す。この用途は、非常に強い強度を有する光の放出を、ときには単一放出光子に至るまで記録する性能を利用する。かかるレベルの感度は、光吸収に基づく分光技法の場合には達成できない。蛍光タグとして用いられる本発明の化合物は、量子ドットよりも有意に小さく、同時に、有機染料よりもはるかに高い耐光退色性を有する。

【0039】

20

細胞および組織の画像化に用いられる本発明の化合物は、使用前または使用の際に、細胞由来の分子、その合成コピーもしくはアナログ、特に、タンパク質、ペプチド、核酸、ヌクレオシド、ヌクレオチド、多糖類、ホルモン、アミノ酸に共有結合的に、または他の分子、特に、薬剤もしくは毒素との物理的相互作用によってのいずれかで拘束され、かかる本発明の化合物の拘束は、該化合物と、上記分子、すなわち、細胞由来の分子、その合成コピーまたはアナログ、特に、タンパク質、ペプチド、核酸、ヌクレオシド、ヌクレオチド、多糖類、ホルモン、アミノ酸のいずれかとの証明されたまたは疑似的な相互作用を目的として実施される。これらの用途の一部として、本発明の化合物は、生体モデルまたは固定された材料のいずれかにおいて、インビトロまたはインビボで実施される組織または細胞中の化学物質の定性的または定量的分析においても用いられる。最終的には、本発明の化合物は、組織、細胞または細胞片に蓄積する能力に起因して用いられる。

【0040】

30

表 1 に列挙されている、式 $[Z_n(CO_3)_4][Z_nq_2]_6$ の本発明による化合物の既知のパラメータ、例えばそのサイズ、量子収率、ストークシフト、および光学安定性と、現在市販されている蛍光タグのパラメータとの比較は、本発明による化合物が、現在の技術のタグよりも有意な利点を有すること、および蛍光タグの利用可能な分野を有意に拡大することができることを示唆する。

【図面の簡単な説明】

【0041】

40

【図 1】実施例 9 ~ 11 によって得られた $Z_{n_{10}q_{12}}(CO_3)_4$ の分光学的特性を示す。二酸化炭素の存在下に、 $[(Z_nq_2)_2(tBuZnOH)_2]$ 前駆体の変換の過程で測定した蛍光強度の増加を示す。

【図 2】トルエン中の、 $Z_{n_{10}q_{12}}(CO_3)_4$ (実線)、および参照化合物としての硫酸キニーネ (破線) の蛍光スペクトルを示す。

【図 3】二重および三重ブロックポリマーを用いて水に可溶化させた、 $Z_{n_{10}q_{12}}(CO_3)_4$ で染色した線維芽細胞の蛍光顕微鏡画像を示す。

【図 4】ポリマーのみによって処理されたヒト線維芽細胞株の対照サンプルの蛍光顕微鏡画像を示す。

【図 5】 $[RZn(q)]_3$ (1₃ : ドット)、 $[(R)_3Zn_5(\mu_4-O)(q)_5]$ (2 : 三角) および $[Zn(q)_2]_2[RZn(OH)]_2$ (3 : 四角) の薄層の分光学的特性を示す。最大発光バンドは、470 nm ~ 555 nm をカバーする。

【発明を実施するための形態】

【0042】

50

本発明の主題を以下の実施例により詳細に提示する。

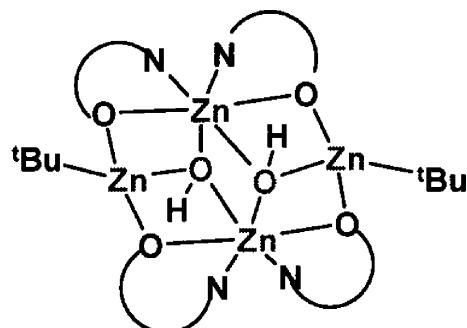
【0043】

実施例1

式 $[(\text{Znq}_2)_2(\text{tBuZnOH})_2]$ の蛍光化合物の調製

10 μL の水(0.56 mmolの H_2O)を、0.15 g(0.56 mmol)のtert-ブチル亜鉛誘導体($(\text{tBuZnq})_3$)を含有する5 mLのテトラヒドロフラン溶液に添加した。反応を室温で12時間行った。結晶化により、X線構造研究に好適な単結晶を得た。X線構造研究は、反応の生成物が、以下に提示する構造式の $[(\text{Znq}_2)_2(\text{tBuZnOH})_2]$ 付加物であることを示した。

【化3】



10

20

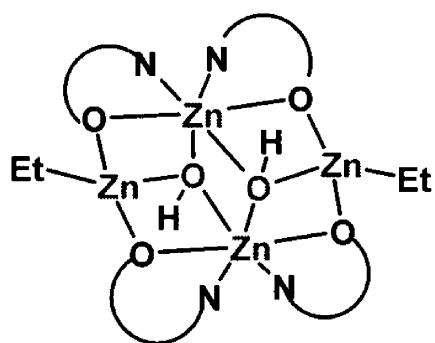
【0044】

実施例2

式 $[(\text{Znq}_2)_2(\text{EtZnOH})_2]$ の蛍光化合物の調製

10 μL の水(0.56 mmolの H_2O)を、0.135 g(0.56 mmol)のエチル亜鉛誘導体($(\text{EtZnq})_2$)を含有する5 mLのテトラヒドロフラン溶液に添加した。反応を室温で4時間行った。X線構造およびスペクトル研究は、反応の生成物が、以下に提示する構造式の $[(\text{Znq}_2)_2(\text{EtZnOH})_2]$ 付加物であることを示した。

【化4】



30

【0045】

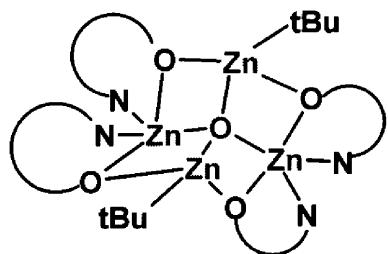
実施例3

式 $[(\text{tBu})_2\text{Zn}_4(\mu_4-\text{O})(\text{Meq})_4]$ の蛍光化合物の調製

0.1 mLの、0.5 Mの水のTHF溶液(0.05 mmolの H_2O)を、0.150 g(0.5 mmol)の、5,7-ジメチル-8-ヒドロキシキノリンのtert-ブチル亜鉛誘導体($[(\text{tBu})_2\text{Zn}_4(\mu_4-\text{O})(\text{Meq})_4]$)を含有する、5 mLのテトラヒドロフラン溶液に添加した。反応を室温で4時間行った。結晶化により、X線構造研究に好適な単結晶を得た。X線構造研究は、反応の生成物が、以下に提示する構造式の $[(\text{tBu})_2\text{Zn}_4(\mu_4-\text{O})(\text{Meq})_4]$ 付加物であることを示した。

40

【化5】



【0046】

10

実施例4

式 $[(t\text{-Bu})_2\text{Zn}_4(\mu_4-\text{O})(\text{Meq})_4]$ の蛍光化合物の調製
 $[(\text{ZnMeq}_2)_2(t\text{-BuZnOH})_2]$ 付加物の単結晶を200で60分間加熱した。その後、結晶粉末を得、X線粉末回折計を用いて特性決定した。試験した化合物のスペクトルは、実施例3で提示した構造式の $[(t\text{-Bu})_2\text{Zn}_4(\mu_4-\text{O})(\text{Meq})_4]$ 付加物の参照スペクトルに相当する。

【0047】

20

実施例5

式 $[(t\text{-Bu})_2\text{Zn}_4(\mu_4-\text{O})(\text{Meq})_4]$ の蛍光化合物の調製
 $[(\text{ZnMeq}_2)_2(t\text{-BuOOZnMeq})_2]$ 付加物の単結晶を200で30分間加熱した。その後、結晶粉末を得、X線粉末回折計を用いて特性決定した。試験した化合物のスペクトルは、実施例3で提示した構造式の $[(t\text{-Bu})_2\text{Zn}_4(\mu_4-\text{O})(\text{Meq})_4]$ 付加物の参照スペクトルに相当する。

【0048】

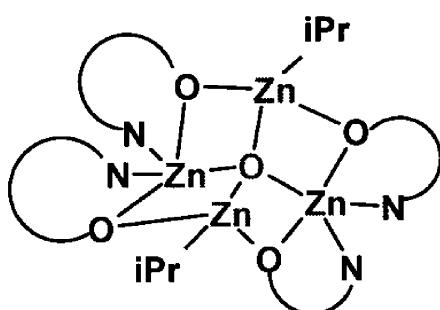
30

実施例6

式 $[(i\text{Pr})_2\text{Zn}_4(\mu_4-\text{O})(\text{Meq})_4]$ の蛍光化合物の調製
0.1mLの、0.5Mの水のTHF溶液(0.05mmolのH₂O)を、0.135g(0.5mmol)の、5,7-ジメチル-8-ヒドロキシキノリンのイソプロピル誘導体($i\text{PrZnMeq}_3$)を含有する、5mLのテトラヒドロフラン溶液に添加した。反応を室温で4時間行った。X線構造およびスペクトル研究は、反応の生成物が、以下に提示する構造式の $[(i\text{Pr})_2\text{Zn}_4(\mu_4-\text{O})(\text{Meq})_4]$ 付加物であることを示した。

【化6】

40



【0049】

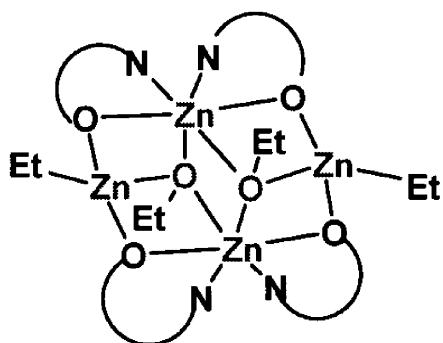
実施例7

式 $[(Et)_2\text{Zn}_4(OEt)_2(Bq)_4]$ の蛍光化合物の調製
0.1gの10-ヒドロキシベンゾキノリンのエチル亜鉛誘導体($t\text{-BuZnBq}_3$)を含有する2mLのテトラヒドロフラン溶液を、-70で5分間、酸素との反応に付した。結晶化により、X線構造研究に好適な単結晶を得た。X線構造研究は、酸化生成物が、以下に提示する構造式の $[(Et)_2\text{Zn}_4(OEt)_2(Bq)_4]$ 付加物であるこ

50

とを示した。

【化7】



10

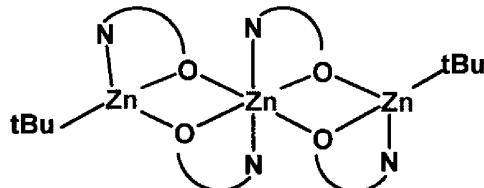
【0050】

実施例8

式 $\{[Zn(BTZ)_2](^tBuZnBTZ)_2\}$ の蛍光化合物の調製
等モル量の水を、-78°Cにおいて、0.1gの2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール(BTZ)のtert-ブチル亜鉛誘導体を含有する5mLのトルエン溶液に添加した。反応混合物を放置して室温にし、その後、反応を4時間行った。結晶化により、X線構造研究に好適な単結晶を得た。X線構造研究は、反応の生成物が、以下に提示する構造式の $\{[Zn(BTZ)_2](^tBuZnBTZ)_2\}$ 付加物であることを示した。

20

【化8】



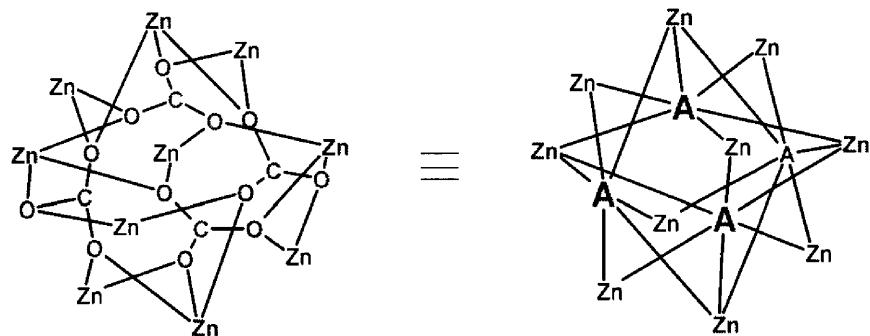
30

【0051】

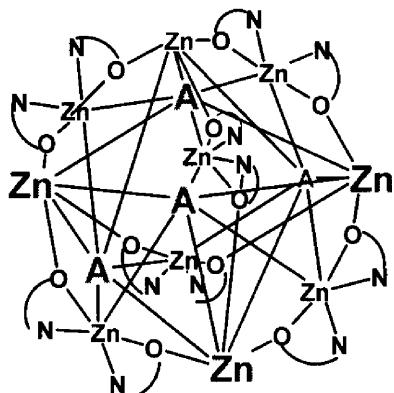
実施例9

式 $Zn_{10}q_{12}(CO_3)_4$ の蛍光化合物の調製
0.1gの前駆体 $[(Znq_2)_2(^tBuZnOH)_2]$ を含有する5mLのテトラヒドロフラン溶液を、1atm下、0°Cにおいて、二酸化炭素との反応に付した。結晶化により、X線構造研究に好適な単結晶を得た。X線構造研究は、反応の生成物が、以下に提示する構造式の $Zn_{10}q_{12}(CO_3)_4$ 付加物であることを示した。

【化9】



10



20

【0052】

実施例10

式 $Zn_{10}q_{12}(CO_3)_4$ の蛍光化合物の調製

0.1 g の前駆体 $[(Znq_2)_2(tBuZnOH)_2]$ を含有する 5 mL のテトラヒドロフラン溶液を、70 atm 下、25 ℃において 2 時間、二酸化炭素との反応に付した。生成物を結晶粉末として得、X 線粉末回折計を用いて特性決定した。X 線回折研究は、反応の生成物が、実施例9に提示した構造式の $Zn_{10}q_{12}(CO_3)_4$ 付加物であることを示した。

30

【0053】

実施例11

式 $Zn_{10}q_{12}(CO_3)_4$ の蛍光化合物の調製

0.042 g (0.4 mmol) の Na_2CO_3 を、0.355 g (1 mmol) の Znq_2 前駆体を含有する 5 mL のトルエン溶液に添加した。反応を 25 ℃ で 24 時間行った。結晶化により、X 線構造研究に好適な単結晶を得た。X 線回折研究は、反応の生成物が、実施例9に提示した構造式の $Zn_{10}q_{12}(CO_3)_4$ 付加物であることを示した。

30

【0054】

実施例9、10および11によって得られた $Zn_{10}q_{12}(CO_3)_4$ の分光学的特性を図1および図2に提示する。図1は、二酸化炭素の存在下に、 $[(Znq_2)_2(tBuZnOH)_2]$ 前駆体の変換の過程で測定した蛍光強度の増加を示す一方で、図2は、トルエン中での、 $Zn_{10}q_{12}(CO_3)_4$ (実線)、および参照化合物としての硫酸キニーネ (破線) の蛍光スペクトルを示す。 $Zn_{10}q_{12}(CO_3)_4$ の量子収率は 64 % である (実施例9、10および11)。

40

【0055】

表2は、 $[(tBu)_2Zn_4(\mu_4-O)(Meq)_4]$ 、 $[(tBu)_2Zn_4(\mu_4-O)(Meq)_4]$ 、 $[(Et)_2Zn_4(OEt)_2(Bq)_4]$ 、 $\{[Zn(BTZ)_2](tBuZnBTZ)_2\}$ および $Zn_{10}q_{12}(CO_3)_4$ の結晶学的データを提示する。

50

【0056】

実施例 1 2

細胞染色

ポリエチレン-ポリプロピレングリコールおよびポロキサマなどの適切な二重および三重ブロックポリマーを用いて水に可溶化させた $Zn_{10}q_{12}(CO_3)_4$ を、ヒト線維芽細胞株の染色に用いた。顕微鏡試料を調製し、続いて、 $Zn_{10}q_{12}(CO_3)_4$ を含有するリン酸緩衝溶液中で細胞を 3 時間インキュベーションした。顕微鏡分析により、蛍光体が細胞質内に十分に移動して、細胞染色が生じたことが明らかになった。励起波長による照射の間、蛍光強度の経時的な低下は観察されなかった。水に溶解した、ポリマーコーティングした分子は、およそ 5 nm の平均サイズを有した。図 3 は、染色した線維芽細胞の蛍光顕微鏡画像を示し、一方で、図 4 は、対照サンプル、すなわち、ポリマーのみによって処理された細胞の画像を示す。

10

【0057】

実施例 1 3

$[RZn(q)]_3(1_3)$ 、 $[(R)_3Zn_5(\mu_4-O)(q)_5](2)$ および $[Zn(q)_2]_2[RZn(OH)]_2(3)$ の薄層を得た。これらの化合物は、異なる分光学的特性を有する。最大発光バンドは、470 nm ~ 555 nm の広範囲をカバーし（図 5）、これにより、青、緑、または黄色の光を発する発光層を得ることが可能となる。

20

【表 1】

表 1

パラメータ	蛍光有機染料	量子ドット (QD)	$[Zn(CO_3)_4]$ $[Znq_2]_6$
吸収スペクトル	20 ~ 100 nm 超の範囲の半値幅を有するバンドスペクトル	広いスペクトル範囲にわたって QD の励起を可能にする、より短波長 (UV) に向かって強度が増加する連続スペクトル	広いスペクトル範囲にわたって励起を可能にする、80 ~ 200 nm の範囲の半値幅を有するバンドスペクトル
発光スペクトル	30 ~ 100 nm の半値幅を有する非対称バンド	30 ~ 90 nm の半値幅を有する対称バンド	50 ~ 200 nm の半値幅を有する対称バンド
ストークシフト	通常 50 nm 未満	可視波長による励起の際に 50 nm 未満	100 nm 超、これにより、放出光が励起光とは異なる色を有することとなる
量子収率 (QY)	0.5 ~ 1.0	0.1 ~ 0.5	0.5 超
サイズ	およそ 0.5 ~ 10 nm	10 ~ 60 nm (流体力学半径)	1.5 ~ 5 nm (流体力学半径)
光学安定性	高強度の光または近赤外タグを利用する方法には不十分 長期的な試験での適用は不可能 光退色が起こる	有機タグの場合よりも桁違いに高い点滅が起こる	長時間続く試験の実施を可能にする非常に高い光学安定性 光退色も点滅もない

30

40

50

【表2】

表2. $[(^t\text{Bu})_2\text{Zn}_4(\mu_4-\text{O})(\text{Meq})_4]$ 、 $[(^t\text{Bu})_2\text{Zn}_4(\mu_4-\text{O})(\text{Meq})_4]$ 、 $[(\text{Et})_2\text{Zn}_4(\text{OEt})_2(\text{Bq})_4]$ 、 $\{[\text{Zn}(\text{BTZ})_2] (^t\text{BuZnBTZ})_2\}$ および $\text{Zn}_{10}\text{q}_{12}(\text{CO}_3)_4$ の結晶学的データ

	実施例 1	実施例 3	
分子式	$\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_6\text{Zn}_4$	$\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_5\text{Zn}_4$	10
M r	984.30	1080.50	
結晶学的系	三斜晶	三斜晶	
空間群	$P-1$ (n o. 2)	$P-1$ (n o. 2)	
温度 [K]	100 (2)	100 (2)	
a [Å]	11.3576 (7)	13.4530 (13)	
b [Å]	11.7735 (6)	13.7190 (15)	
c [Å]	12.1176 (7)	18.322 (2)	
α [°]	96.619 (3)	97.862 (5)	
β [°]	106.962 (3)	96.991 (7)	
γ [°]	109.971 (3)	98.680 (7)	
単位細胞体積 [Å ³]	1414.43 (14)	3276.2 (6)	20
単位細胞あたりの分子数	1	2	
算出密度			
[g cm ⁻³]	1.156	1.095	
適用した放射線	μ (Mg-K α) $\lambda = 0.71073$		
角度範囲 [°]	2.92~21.26	2.04~22.72	
カウントされた反射回数	12035	14564	
データ数/パラメータ	3138/262	8074/586	
適合度指標			
(GOOF fit index)			
	1.062	1.064	30
1 > 2 σ (1) に関する			
発散係数 R	$R1 = 0.0671$ $wR2 = 0.1493$	$R1 = 0.0595$ $wR2 = 0.1509$	
全ての反射に関する			
発散係数	$R1 = 0.0926$ $wR2 = 0.1620$	$R1 = 0.0762$ $wR2 = 0.1608$	
	$[(\text{Et})_2\text{Zn}_4(\text{OEt})_2(\text{Bq})_4]$	$\{[\text{Zn}(\text{BTZ})_2] (^t\text{BuZnBTZ})_2\}$	40
	実施例 7	実施例 8	
分子式	$\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_6\text{Zn}_4$	$\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4\text{Zn}_3$	
M r	1186.54	1215.39	
結晶学的系	单斜晶	单斜晶	
空間群	$P2_1/c$ (n o. 14)	$P2_1$ (n o. 4)	
温度 [K]	100 (2)	100 (2)	
a [Å]	12.7490 (7)	11.4520 (5)	
b [Å]	11.1180 (6)	14.4330 (9)	

c [Å]	2 3. 9 5 2 0 (1 2)	1 8. 2 9 8 0 (1 0)
α [°]	9 0. 0 0	9 0. 0 0
β [°]	1 0 2. 1 9 2 (3)	1 0 0. 6 6 (3)
γ [°]	9 0. 0 0	9 0. 0 0
単位細胞体積 [Å ³]	3 3 1 8. 5 (3)	2 9 7 2. 3 (3)
単位細胞あたりの分子数	2	2
算出密度		
[g cm ⁻³]	1. 1 8 7	1. 3 5 8
適用した放射線	μ (M σ - K α) $\lambda = 0.71073$	
角度範囲 [°]	2. 0 3 ~ 2 4. 7 1	1. 8 1 ~ 2 3. 8 1
カウントされた反射回数	8 1 5 0	8 8 4 8
データ数/パラメータ	4 8 4 8 / 3 3 4	7 8 4 8 / 6 7 7
適合度指標	1. 1 1 3	1. 0 8 0
1 > 2 σ (1) に関する		
発散係数 R	R 1 = 0. 0 5 2 0	R 1 = 0. 0 7 8 2
	w R 2 = 0. 1 3 1 0	w R 2 = 0. 1 5 5 2
全ての反射に関する		
発散係数	R 1 = 0. 0 6 6 2	R 1 = 0. 1 0 2 2
	w R 2 = 0. 1 3 8 5	w R 2 = 0. 1 6 8 6

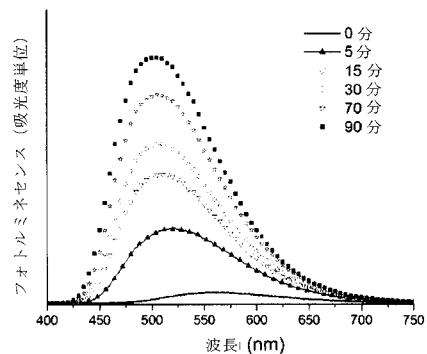
20

Z_{n₁₀q₁₂}(CO₃)₄
実施例 9、10 および 11

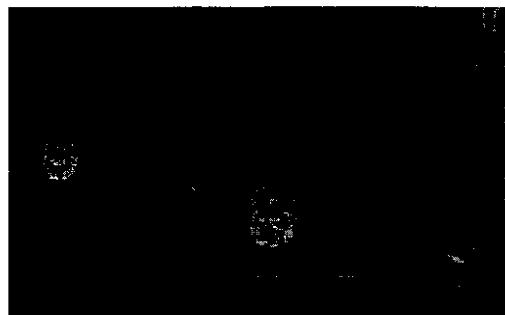
分子式	C ₁₁₂ H ₇₂ N ₁₂ O ₂₄ Z _{n₁₀}
M _r	2 6 2 3. 5 2
結晶学的系	三方晶
空間群	R-3 (n.o. 148)
温度 [K]	1 0 0 (2)
a [Å]	2 2. 3 6 3 0 (1 9)
b [Å]	2 2. 3 6 3 0 (1 9)
c [Å]	5 4. 7 6 3 (3)
α [°]	9 0. 0 0
β [°]	9 0. 0 0
γ [°]	1 2 0
単位細胞体積 [Å ³]	2 3 7 1 8 (3)
単位細胞あたりの分子数	6)
算出密度	
[g cm ⁻³]	1. 1 0 2
適用した放射線	μ (M σ - K α) $\lambda = 0.71073$
角度範囲 2θ [°]	2. 1 4 ~ 2 3. 2 3
カウントされた反射回数	7 4 8 7
データ数/パラメータ	6 6 7 9 / 4 7 5
適合度指標	1. 0 2 7
1 > 2 σ (1) に関する	
発散係数 R	R 1 = 0. 0 5 4 2
	w R 2 = 0. 1 3 9 8
全ての反射に関する	
発散係数	R 1 = 0. 0 7 9 7
	w R 2 = 0. 1 5 3 5

40

【図 1】



【図 3】



【図 2】

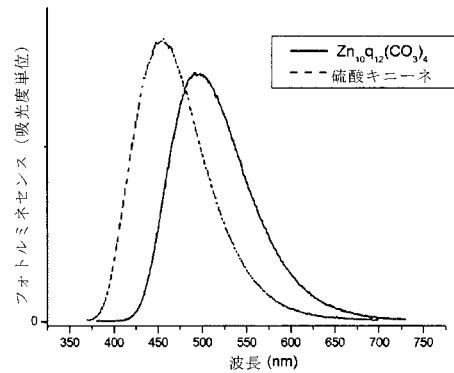


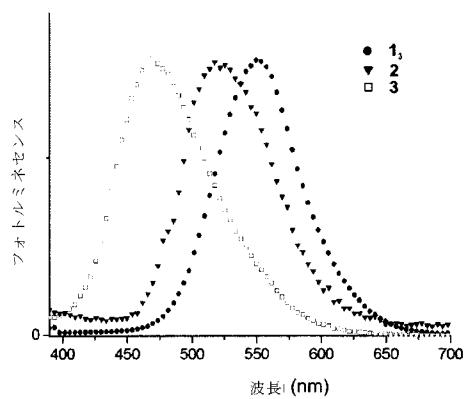
Fig. 3

【図 4】



Fig. 4

【図 5】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/PL2011/000070																		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22 C07F3/06 H01L51/50 ADD.																				
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) C09K H05B C07F H01L																				
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">WO 2008/082249 A1 (GRACEL DISPLAY INC [KR]; KIM NAM KYUN [KR]; KIM SUNG MIN [KR]; KIM HYU) 10 July 2008 (2008-07-10) * pages 5-8, compounds on pages 9-14. Examples, claims *</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-33</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">EP 1 923 448 A1 (SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 21 May 2008 (2008-05-21) the whole document</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-33</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">JP 9 328678 A (TOYO INK MFG CO) 22 December 1997 (1997-12-22) the whole document</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-33</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">EP 2 062 900 A1 (GRACEL DISPLAY INC [KR]) 27 May 2009 (2009-05-27) the whole document</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-33</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-/-</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2008/082249 A1 (GRACEL DISPLAY INC [KR]; KIM NAM KYUN [KR]; KIM SUNG MIN [KR]; KIM HYU) 10 July 2008 (2008-07-10) * pages 5-8, compounds on pages 9-14. Examples, claims *	1-33	A	EP 1 923 448 A1 (SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 21 May 2008 (2008-05-21) the whole document	1-33	A	JP 9 328678 A (TOYO INK MFG CO) 22 December 1997 (1997-12-22) the whole document	1-33	A	EP 2 062 900 A1 (GRACEL DISPLAY INC [KR]) 27 May 2009 (2009-05-27) the whole document	1-33		-/-	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	WO 2008/082249 A1 (GRACEL DISPLAY INC [KR]; KIM NAM KYUN [KR]; KIM SUNG MIN [KR]; KIM HYU) 10 July 2008 (2008-07-10) * pages 5-8, compounds on pages 9-14. Examples, claims *	1-33																		
A	EP 1 923 448 A1 (SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 21 May 2008 (2008-05-21) the whole document	1-33																		
A	JP 9 328678 A (TOYO INK MFG CO) 22 December 1997 (1997-12-22) the whole document	1-33																		
A	EP 2 062 900 A1 (GRACEL DISPLAY INC [KR]) 27 May 2009 (2009-05-27) the whole document	1-33																		
	-/-																			
<input checked="" 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 document 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 6 October 2011		Date of mailing of the international search report 24/10/2011																		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Nemes, Csaba A.																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/PL2011/000070

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 053 112 A2 (GRACEL DISPLAY INC [KR]) 29 April 2009 (2009-04-29) the whole document	1-33
A	US 2007/072003 A1 (ISE TOSHIHIRO [JP] ET AL) 29 March 2007 (2007-03-29) the whole document	1-33
A	WO 00/58315 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 5 October 2000 (2000-10-05) the whole document	1-33
A	GB 2 376 691 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO [JP]; MORI TATSUO [JP]; MIZUTANI TERUYOSHI [J]) 24 December 2002 (2002-12-24) the whole document	1-33

1		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/PL2011/000070

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2008082249	A1	10-07-2008	CN	101641423 A	03-02-2010	
			EP	2092040 A1	26-08-2009	
			JP	2010515676 A	13-05-2010	
			KR	100836020 B1	09-06-2008	
			US	2010152455 A1	17-06-2010	
EP 1923448	A1	21-05-2008	JP	4478166 B2	09-06-2010	
			JP	2008124415 A	29-05-2008	
			US	2008111476 A1	15-05-2008	
JP 9328678	A	22-12-1997	JP	3760508 B2	29-03-2006	
EP 2062900	A1	27-05-2009	CN	101508682 A	19-08-2009	
			JP	2009170883 A	30-07-2009	
			KR	20090053154 A	27-05-2009	
			US	2009153040 A1	18-06-2009	
EP 2053112	A2	29-04-2009	CN	101643482 A	10-02-2010	
			JP	2009132688 A	18-06-2009	
			KR	20090041845 A	29-04-2009	
			US	2009184629 A1	23-07-2009	
US 2007072003	A1	29-03-2007	JP	4741920 B2	10-08-2011	
			JP	2007096080 A	12-04-2007	
WO 0058315	A1	05-10-2000	CA	2333731 A1	05-10-2000	
			CN	1302302 A	04-07-2001	
			DE	60003128 D1	10-07-2003	
			DE	60003128 T2	08-04-2004	
			EP	1084127 A1	21-03-2001	
			JP	4435990 B2	24-03-2010	
			JP	2002540210 A	26-11-2002	
			KR	20000061807 A	25-10-2000	
			US	6383666 B1	07-05-2002	
GB 2376691	A	24-12-2002	AU	6068201 A	11-12-2001	
			WO	0192437 A1	06-12-2001	
			JP	4684527 B2	18-05-2011	
			US	2003138663 A1	24-07-2003	

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 07D 277/66 (2006.01) C 07D 277/66

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,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,R,S,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,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,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

(74) 代理人 100121511

弁理士 小田 直

(72) 発明者 ルインスキ - ジャヌス , ジビグニュー

ポーランド共和国 , ピーエル - 05 - 420 ホセフォウ , ユーエル . ブレキトナ 1A エム . 17

(72) 発明者 ソコロウスキー , カミル

ポーランド共和国 , ピーエル - 01 - 460 ワルシャワ , ユーエル . ゴルチェウスカ 226シ - / 41

F ターム(参考) 2G054 AA08 BB13 CA22 CA23 CA25 GA03 GA04
 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 CC06 DD64 DD66
 4C031 FA01
 4H048 AA01 AA02 AA03 AB92 AC90 BB11 BB12 BB14 BB21 BB22
 BB25 BB31 BC10 BC11 BE41 BE42 BE44 VA20 VA32 VA42
 VA67 VB10