

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 6 月 7 日(07.06.2012)



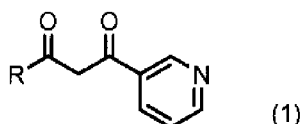
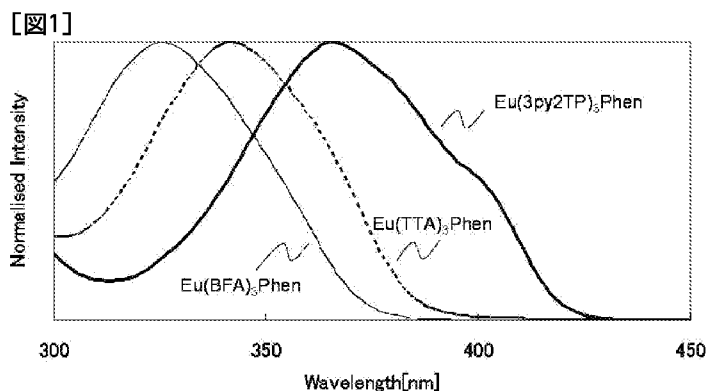
(10) 国際公開番号
WO 2012/073699 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 213/50 (2006.01) *C07F 5/00* (2006.01)
C07D 409/06 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/076434
- (22) 国際出願日: 2011 年 11 月 16 日(16.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-265214 2010 年 11 月 29 日(29.11.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社(Hitachi Chemical Company, Ltd.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山下 剛 (YAMASHITA, Takeshi) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 膝舘 祥治, 外(HIZATATE, Shoji et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, 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, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: RARE EARTH METAL COMPLEX

(54) 発明の名称: 希土類金属錯体



(57) Abstract: Disclosed is a rare earth metal complex which comprises a rare earth metal atom and a β -diketone compound represented by formula (1), said β -diketone compound being coordinated to the rare earth metal atom. In formula (1), R represents a mono-valent aromatic hydrocarbon group or aromatic heterocyclic group.

(57) 要約: 希土類金属原子と、前記希土類金属原子に配位する下記式(1)で表される β -ジケトン化合物と、を有する希土類金属錯体。式(1)中、Rは、1価の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。

WO 2012/073699 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：希土類金属錯体

技術分野

[0001] 本発明は、希土類金属錯体に関する。

背景技術

[0002] 従来から、希土類金属をベースとした種々の発光材料が知られ、放電灯や半導体発光素子の光を蛍光体で色変換させた発光装置が照明装置や表示装置に使用されている。

[0003] 近年、特に希土類金属錯体を用いた蛍光体は、無機蛍光体とは異なり、溶媒に対する溶解性や樹脂分散性に優れている点で、様々な分野においてその応用が期待されている。例えば蛍光プローブ、バイオイメージング、印刷用インク、センサー、波長変換樹脂シート、照明などの多用途で種々提案されている。

[0004] 希土類金属錯体の発光機構としては、光を配位子が吸収し、その励起エネルギーが発光中心である希土類金属イオンへエネルギー移動することで、該イオンが励起されて発光する機構が知られている。

蛍光体の応用範囲の観点から励起波長の長波長化が求められているが、励起波長を長波長化する目的で配位子の骨格を変化させると、配位子と金属との間でのエネルギー移動効率が低下し、実用上十分な発光強度が得られない場合があった。

[0005] 上記に関連して、例えば特開 2005-252250 号公報には、配位子からのエネルギー移動過程における、不純物や結晶欠陥、エネルギートラップによる失活を十分に低減することで、従来よりも長波長で励起可能な希土類金属錯体が提案されている。

[0006] また例えば特開 2009-46577 号公報には、ホスフィンオキシドが配位した希土類金属錯体に、シロキサン結合を有する化合物を反応させることにより希土類金属の $f-f$ 遷移を活性化し、従来よりも長波長で励起可能

な希土類金属錯体が提案されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特開 2 0 0 5 - 2 5 2 2 5 0 号公報に記載の希土類金属錯体では、十分な発光強度が得られない場合があった。また、特開 2 0 0 9 - 4 6 5 7 7 号公報に記載の希土類金属錯体は、必須成分としてヒドロシリコンを必要とする点において汎用性が高いとはいえない場合があった。

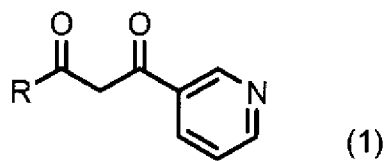
本発明は、上記課題に鑑み、従来よりも長波長の励起光により励起可能で、発光強度に優れる希土類金属錯体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は以下の態様を包含する。

< 1 > 希土類金属原子と、前記希土類金属原子に配位する下記式 (1) で表される β -ジケトン化合物と、を有する希土類金属錯体である。

[0009] [化1]



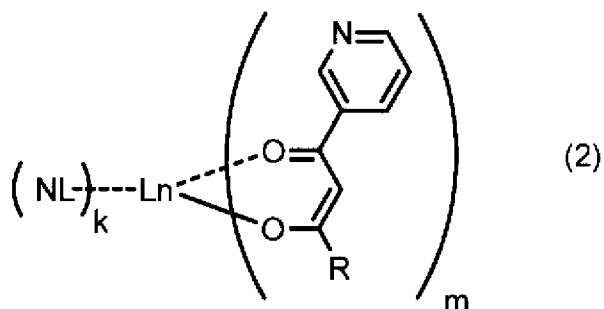
[0010] [式 (1) 中、R は、1 価の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。
]

[0011] < 2 > 極大吸収波長を 3 5 0 n m 以上に有し、且つ励起波長 4 0 0 n m での発光効率が 3 0 % 以上である前記 < 1 > に記載の希土類金属錯体である。

[0012] < 3 > 下記式 (2) で表される前記 < 1 > 又は < 2 > に記載の希土類金属錯体である。

[0013]

[化2]



[0014] [式(2)中、 L_n は希土類金属原子を表し、 NL は中性配位子を表し、 R は1価の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。 k は1～5の整数を表し、 m は L_n の価数に等しい整数を表す。]

[0015] <4> 前記希土類金属原子が、ユーロピウム(Eu)、テルビウム(Tb)、エルビウム(Er)、イットルビウム(Yb)、ネオジム(Nd)又はサマリウム(Sm)である前記<1>～<3>のいずれか1項に記載の希土類金属錯体である。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、従来よりも長波長の励起光により励起可能で、発光強度に優れる希土類金属錯体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の実施例及び比較例にかかる希土類金属錯体の極大吸収スペクトルの一例を示す図である。

[図2]本発明の実施例及び比較例にかかる希土類金属錯体の励起スペクトルの一例を示す図である。

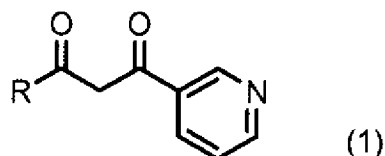
[図3]本発明の実施例及び比較例にかかる希土類金属錯体の励起光400nmにおける、550～750nm波長領域における発光スペクトルの拡大図の一例を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 本発明の希土類金属錯体は、希土類金属原子と、前記希土類金属原子に配

位する下記式（１）で表されるβ-ジケトン化合物と、を有する錯体である。

[0019] [化3]



[0020] 前記式（１）中、Rは、置換基を有してもよい１価の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。

前記芳香族炭化水素基としては、炭素数６～２２の芳香族炭化水素基であることが好ましく、炭素数６～１４の芳香族炭化水素基であることがより好ましい。さらに前記芳香族炭化水素基は脂肪族環と縮環していてもよい。

尚、本明細書において「～」は、その前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を示すものとする。

[0021] 前記芳香族炭化水素基として具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントレニル基、ピレニル基、ペリレニル基、テトレセニル基、クリセニル基、ペンタセニル基、トリフェニレニル基、インデニル基、アズレニル基、フルオレニル基等が挙げられる。

[0022] 前記芳香族複素環基としては、５～１８員の芳香族複素環基であることが好ましく、５～９員の芳香族複素環基がさらに縮環して全体として芳香族複素環基を構成していることもまた好ましい。芳香族複素環基を構成するヘテロ原子としては窒素原子、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。窒素原子、酸素原子、および硫黄原子から選ばれる少なくとも１種を含むことが好ましい。芳香族複素環基を構成するヘテロ原子の数は特に制限されず、１～３であることが好ましく、１～２であることがより好ましい。

前記芳香族複素環基は、励起波長と発光強度の観点から、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、および硫黄原子から選ばれる少なくとも１種を１～

3個有する5～6員の芳香族複素環を含む芳香族複素環基であることが好ましい。

[0023] 前記芳香族複素環基として具体的には、ピロリル基、チエニル基、フリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアゾリル基、トリアジニル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、インドリル基、イソインドリル基、ベンゾフリル基、イソベンゾフリル基、ベンゾオキサゾリル基、イソベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾチエニル基、カルバゾリル基等が挙げられる。

[0024] Rで表される1価の芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、それぞれ無置換であっても、置換基を有していてもよい。置換基を有する場合の該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基、パーフルオロアルキル基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン基、ジアゾ基、メルカプト基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリル基、アシル基、及びアシルオキシ基等が挙げられる。励起波長の長波長化と発光強度の観点から、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基、及びパーフルオロアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、及び炭素数1～3のパーフルオロアルキル基からなる群より選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

[0025] より具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、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、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、及びヘptaフルオロプロピル基からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、及びヘptaフルオロプロピル基からなる群より選ばれる少なくとも1種であることがより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル

基、イソプロピル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、及びイソプロポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが更に好ましい。

[0026] Rで表される芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が置換基を有する場合、置換基の個数は特に限定されないが、1個～5個の置換基を有する場合が好ましく、1個～3個の置換基を有する場合がより好ましく、1個～2個の置換基を有する場合が更に好ましい。

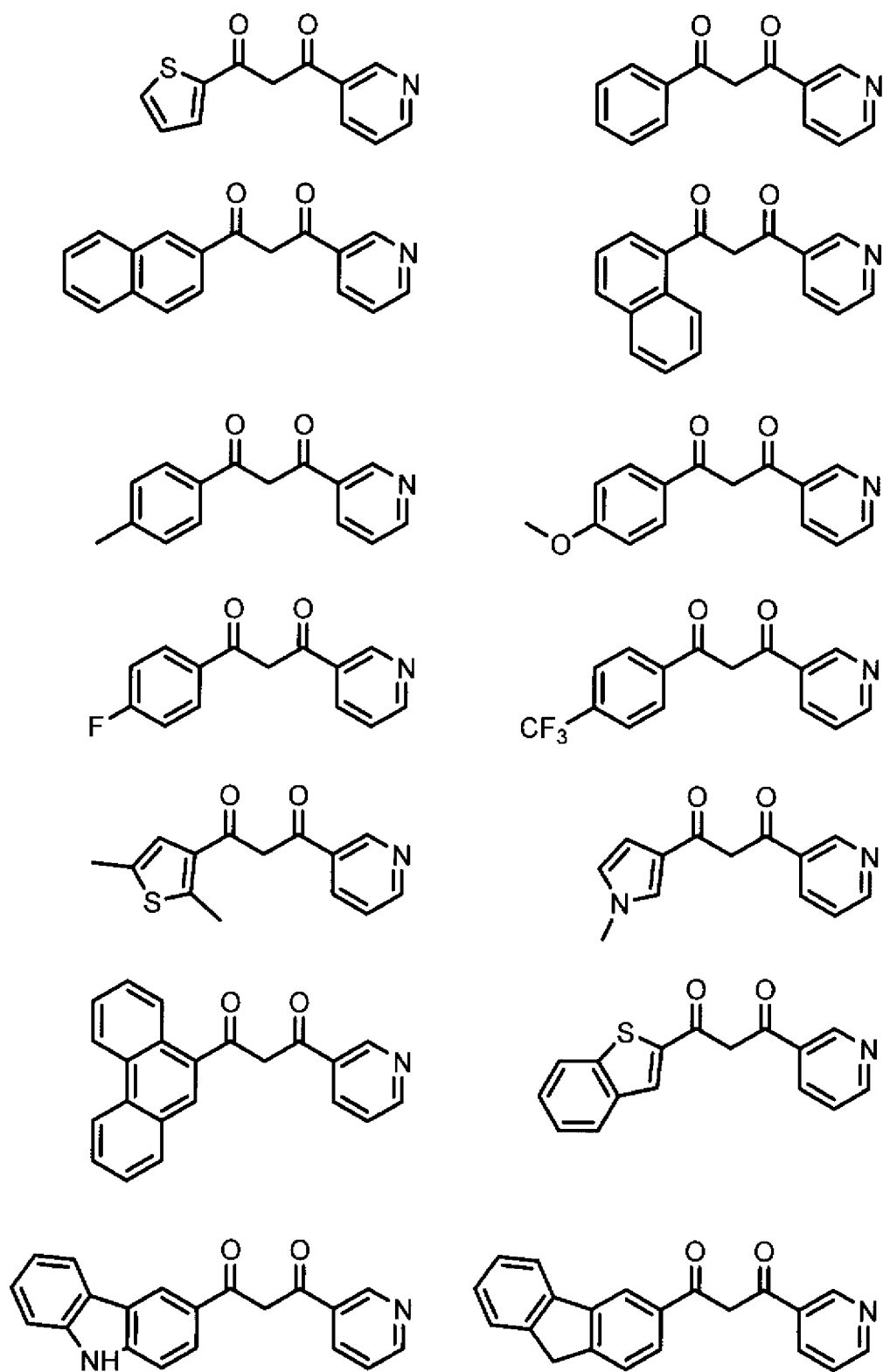
[0027] また、Rで表される芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が置換基を有する場合、置換基の置換位置は限定されない。例えば、Rで表される芳香族炭化水素基がフェニル基の場合には、オルト位、メタ位、又はパラ位のいずれで置換していてもよく、パラ位に置換基を有することがより好ましい。

[0028] Rで表される芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基としては、励起波長の長波長化と発光強度の観点から、チエニル基、アルキル基を有するチエニル基、ベンゾチエニル基、カルバゾリル基、ナフチル基、フェニル基、アルキル基を有するフェニル基、アルコキシ基を有するフェニル基、ハロゲン原子を有するフェニル基、ハロアルキル基を有するフェニル基、アルキル基を有するピロリル基、フェナントレニル基、又はフルオレニル基であることが好ましく、より好ましくは、チエニル基、ナフチル基又はフェニル基であり、更に好ましくは、チエニル基又はフェニル基である。

[0029] 以下に、式(1)で表される β -ジケトン化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

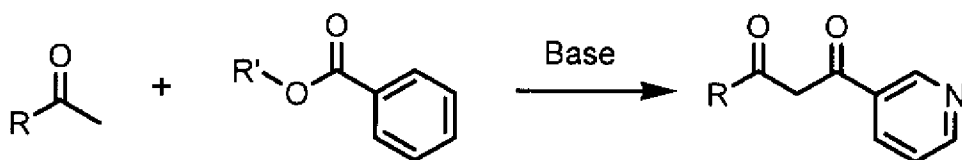
[0030]

[化4]



[0031] 式(1)で表される β -ジケトン化合物は、例えば下記反応式に示すように、芳香族ケトン類とニコチン酸エステル(例えば、ニコチン酸メチル)を塩基の存在下で縮合させて得ることができる。下記式中、Rは芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表し、R'はアルキル基(好ましくは、炭素数1～4のアルキル基)、アリール基等を表す。

[0032] [化5]



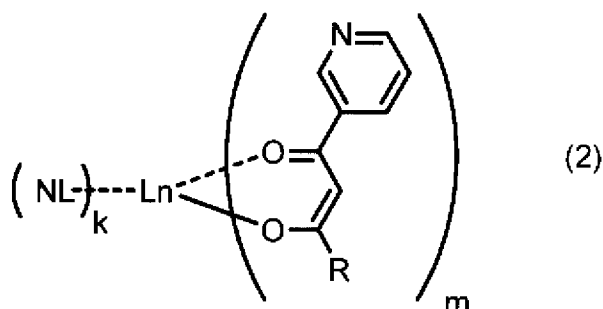
[0033] 本発明の希土類金属錯体における希土類金属原子は、発光波長と発光強度の観点から、ユーロピウム(Eu)、テルビウム(Tb)、エルビウム(Er)、イッテルビウム(Yb)、ネオジム(Nd)及びサマリウム(Sm)からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、Eu、Sm又はTbであることがより好ましく、Euであることが特に好ましい。

[0034] 本発明における前記 β -ジケトン化合物を配位子とする希土類金属錯体としては、希土類金属原子に対して合計配位数が6から9となれば限定されるものではない。例えば、+3価の希土類金属イオンに対して、-1価のアニオンとなる β -ジケトナートが3分子配位した錯体、及びルイス塩基性の中性配位子が補助配位子として前述した錯体に配位している錯体、又は、 β -ジケトナートが4分子配位し、全体としての価数を中性とするためにカチオン性の分子を有する錯体等が挙げられる。特に、媒体への分散性並びに蛍光体としての蛍光特性を考慮し、希土類金属に対して3分子の β -ジケトン化合物及びルイス塩基である中性配位子を有する錯体が好ましい。

[0035] 本発明の希土類金属錯体は、励起波長と発光強度の観点から、下記式(2)で表される錯体であることが好ましい。

[0036]

[化6]



[0037] 式(2)中、 L_n は希土類金属原子を表し、 NL は中性配位子を表し、 R は、置換基を有してもよい1価の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。 k は1～5の整数を表し、 m は L_n の価数に等しい。

[0038] 式(2)中、 L_n で表される希土類金属原子としては、上述の希土類金属原子が挙げられ、好適な希土類金属原子についても同様である。

式(2)における R は、上記式(1)における R と同義であり、好適な範囲についても同様である。

[0039] NL で表される中性配位子は、希土類金属原子 L_n に配位可能であれば特に限定はされない。例えば、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子を有する化合物を挙げることができる。具体的には、アミン化合物、アミノオキシド化合物、ホスフィンオキシド化合物、ケトン化合物、スルホキシド化合物、及びエーテル化合物等が挙げられ、これらは単一でも又は2種以上を組み合わせ用いられる。

なお、 L_n が Eu^{3+} の場合には、 Eu^{3+} の合計配位数が7、8又は9となるように、中性配位子が選択される。

[0040] 中性配位子 NL で表されるアミン化合物としては、例えば、ピリジン、ピラジン、キノリン、イソキノリン、2, 2'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン及び置換基を有するこれらの誘導体等が挙げられる。

中性配位子 NL で表されるアミノオキシド化合物としては、例えば、ピリジン-N-オキシド、イソキノリン-N-オキシド、2, 2'-ビピリジン

ーN, N'ージオキシド、1, 10ーフェナントロリンーN, N'ージオキシド及び置換基を有するこれらの誘導体等の上記アミン化合物のNーオキシドが挙げられる。

[0041] 中性配位子NLで表されるホスフィンオキシド化合物としては、例えば、トリフェニルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィンオキシドやトリオクチルホスフィンオキシド等のアルキルアルキルホスフィンオキシド、1, 2ーエチレンビス（ジフェニレンホスフィンオキシド）、（ジフェニルホスフィンイミド）トリフェニルホスフォラン、リン酸トリフェニルエステル及び置換基を有するこれらの誘導体等が挙げられる。

中性配位子NLで表されるケトン化合物としては、例えば、ジピリジルケトン、ベンゾフェノン及び置換基を有するこれらの誘導体等が挙げられる。

[0042] 中性配位子NLで表されるスルホキシド化合物としては、例えば、ジフェニルスルホキシド、ジベンジルスルホキシド、ジオクチルスルホキシド及び置換基を有するこれらの誘導体等が挙げられる。

中性配位子NLで表されるエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル及び置換基を有するこれらの誘導体等が挙げられる。

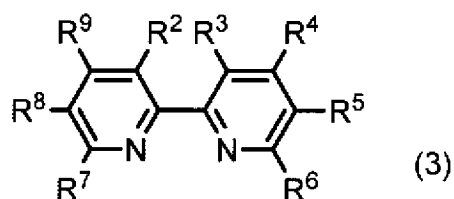
[0043] 式（2）において、kは1～5の整数を表すが、1～3の整数であることが好ましく、1～2の整数であることがより好ましい。

式（2）において、mはLnの価数に等しい整数を表わす。例えば、LnがEu³⁺の場合には、mは3である。

[0044] 式（2）において、希土類金属原子LnがEuのとき、中性配位子NLとしては、アミン化合物、ホスフィンオキシド化合物及びスルホキシド化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、アミン化合物、又はホスフィンオキシド化合物であることがより好ましく、アミン化合物であることが更に好ましい。さらにまたアミン化合物の中でも、下記式（3）で表される中性配位子NLであることが好ましい。

[0045]

[化7]



[0046] 式(3)中、 $R^2 \sim R^9$ は各々独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。また、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、 R^9 と R^2 は、それぞれ互いに連結して環を形成していてもよい。

[0047] 前記式(3)で表される中性配位子は、 R^2 及び R^3 が各々独立に水素原子であるビピリジン化合物であっても、 R^2 と R^3 が互いに連結してベンゼン環を形成したフェナントロリン化合物であってもよい。

[0048] 式(3)における $R^2 \sim R^9$ は各々独立に、水素原子、炭素数1～9のアルキル基又はフェニル基であることが好ましく、水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基であることがより好ましく、水素原子、メチル基又はフェニル基であることが更に好ましい。

[0049] 式(3)において $R^4 \sim R^9$ のいずれかがアルキル基又はアリール基の場合には、少なくとも R^5 又は R^8 (つまり5位)がアルキル基又はアリール基であることが好ましい。

[0050] 式(3)で表される中性配位子NLとして具体的には、2, 2'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、バソフェナントロリン、ネオクプロイン、バソクプロイン、5, 5'-ジメチル-2, 2'-ビピリジン、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビピリジン、6, 6'-ジメチル-2, 2'-ビピリジン、5-フェニル-2, 2'-ビピリジン、2, 2'-ビキノリン、2, 2'-ビー4-レピジン、2, 9-ジブチル-1, 10-フェナントロリン、3, 4, 7, 8-テトラメチル-1, 10-フェナントロリン、又は2, 9-ジブチル-1, 10-フェナントロリンが好ましく、2, 2'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、バソフェナントロリン、5, 5'

ージメチルー 2, 2' -ビピリジン、又は 5 -フェニルー 2, 2' -ビピリジンがより好適である。

[0051] また、式 (2) において、希土類金属原子 L_n が Eu のとき、 k は、1 ~ 2 の整数であることが好ましく、1 であることがより好ましい。

[0052] 本発明の希土類金属錯体は、通常の方法によって調製することができる。例えば、希土類金属化合物と β -ジケトン化合物とを塩基存在下で反応させることによって容易に得られる。

[0053] 希土類金属錯体の製造に用いられる前記希土類金属化合物は特に限定されるものではない。例えば、希土類金属の酸化物、水酸化物、硫化物、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、硫酸塩、亜硫酸塩、二硫酸塩、硫酸水素塩、チオ硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、二リン酸塩、ポリリン酸塩、(ヘキサ)フルオロリン酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、チオ炭酸塩、シアン化物、チオシアン化物、ホウ酸塩、(テトラ)フルオロホウ酸塩、シアン酸塩、チオシアン酸塩、イソチアン酸塩、アジ化物、窒化物、ホウ化物、ケイ酸塩、(ヘキサ)フルオロケイ酸塩、イソポリ酸、ヘテロポリ酸、その他の縮合ポリ酸の塩などの無機化合物や、アルコラート、チオラート、アミド、イミド、カルボン酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩、ホスフィン酸塩、アミノ酸塩、カルバミン酸塩、及びキサントゲン酸塩などの有機化合物が挙げられる。

[0054] 本発明の希土類金属錯体は、極大吸収波長を 350 nm 以上に有することが好ましく、350 nm ~ 400 nm に有することがより好ましく、355 nm ~ 375 nm に有することが更に好ましい。

本発明の希土類金属錯体の極大吸収波長は、 β -ジケトン化合物に起因した波長となる。 β -ジケトン化合物が希土類金属に配位した状態では β -ジケトン化合物のアニオン、即ち β -ジケトナートとしてその吸収波長が観測される。 β -ジケトナートの吸収波長を長波長化させるには、共役系を長く伸ばすことが望ましい。

[0055] 本発明の希土類金属錯体の極大吸収波長は、市販の分光光度計 (例えば、

(株) 日立ハイテックフィールドイング製 U-3310 など) を用いて、光路長 1 cm の角型石英セルを用い、吸光度が 1.0 以下になるように調整された溶液中にて測定される。測定溶媒としては、試料の溶解性が高く、紫外域における吸収が低いものが望ましい。このような溶媒として例えば、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。また、測定濃度は各試料のモル吸光係数に応じて適宜選択されるが、吸光度が 0.1 ~ 1.0 の範囲となるように調整されることが好ましい。

具体的に本発明においては、ジメチルホルムアミドを溶媒として 2×10^{-5} [M] の濃度で測定された値である。

[0056] また、本発明の希土類金属錯体は、最大励起波長を 395 nm ~ 450 nm に有することが好ましく、400 nm ~ 440 nm に有することがより好ましく、405 nm ~ 435 nm に有することが更に好ましい。

[0057] 本発明の希土類金属錯体の最大励起波長は、市販の分光蛍光光度計（例えば、日立ハイテクノロジー（株）製 F-4500）を用いて、蛍光側の分光器を固定（特に発光中心が Eu^{3+} の場合、最大発光強度を示す 605 ~ 620 nm の間で適宜調整する。）し、励起側の分光器をスキャンすることで測定される。試料形状としては、粉末・溶液・樹脂分散状態等から選択され、相対的な比較においてはいずれの試料形状でも構わない。また、粉末状態では散乱、溶液・樹脂分散状態では媒体の影響、濃度依存が生ずるので注意が必要である。

具体的に本発明における最大励起波長は、ジメチルホルムアミドを溶媒として 1×10^{-4} [M] の濃度で測定された値である。

[0058] 更に、本発明の希土類金属錯体は、400 nm の励起波長における発光効率が 30 % 以上であることが望ましく、35 % 以上であることがより好ましく、40 % 以上であることが更に好ましい。

[0059] 本発明の希土類金属錯体の発光効率及び発光強度を求める方法を説明する。

測定対象となる希土類金属錯体（蛍光体サンプル）を、分光光度計及び励

起光源が備え付けられた積分球内に入れて、ここに励起発光光源から400nmの光を照射して測定する。このような測定装置としてシステムズエンジニアリング製QEMS2000などがある。積分球などを用いるのは、蛍光体サンプルを反射した光子、及び蛍光体サンプルからフォトルミネッセンスにより放出される光子を全て計上できるようにするためである。

この測定スペクトルには、実際には励起発光光源からの光でフォトルミネッセンスにより蛍光体サンプルから放出された光子の他に、蛍光体サンプルで反射された励起光の分の光子の寄与が重なっている。即ち、発光効率は、蛍光体サンプルのフォトルミネッセンスにより放出された光子数の合計を、蛍光体サンプルによって吸収された励起光の光子数の合計で割った値とされる。

[0060] また、発光強度は、励起光強度を一定とした場合に、サンプルのフォトルミネッセンスにより放出された光子数の総和とされる。なお、中心金属がユーロピウムイオン (Eu^{3+}) の場合、最も強い発光波長領域である5D₀から7F₂への遷移に由来する600nm～630nmを含む、550～750nmの波長領域を積分区間とすればよい。

[0061] 本発明の希土類金属錯体の用途は特に制限されない。例えば、蛍光プローブ、バイオイメージング、印刷用インク、センサー、波長変換樹脂シート、照明などの用途を挙げることができる。

また本発明の希土類金属錯体は、例えば、樹脂中に分散、又は、ビニルモノマーに溶解させ懸濁重合することで樹脂封止蛍光体として使用することができる。更にまた太陽電池セルの受光面側に用いられる波長変換用樹脂組成物、波長変換型太陽電池封止材（波長変換型太陽電池封止シート）、及びこれらを用いた太陽電池モジュールに適用することができる。例えば、本発明の希土類金属錯体をこれらの用途に用いると、光発電に寄与の少ない波長域の光が光発電に寄与の大きい波長域の光に波長変換され、発電効率が向上する。

実施例

[0062] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

[0063] [実施例1]

＜3 P y 2 T P (1 - (3 - ピリジル) - 3 - (2 - チエニル) - 1, 3 - プロパンジオン) の合成＞

水素化ナトリウム 1.92 g (0.08 mol) を秤取し、窒素雰囲気下、脱水テトラヒドロフラン 45 ml を加えた。激しく攪拌しながら、2 - アセチルチオフェン 5.05 g (0.04 mol) 及びニコチン酸メチル 6.58 g (0.048 mol) を脱水テトラヒドロフラン 50 ml に溶解させた溶液を1時間かけて滴下した。その後、8時間還流させた。これを室温に戻し、純水20 g を加え、更に3 mol/L 塩酸16.5 ml を加えた。有機層を分離し、減圧下で濃縮した。濃縮物を再結晶し、薄黄色粉末としてβ - ジケトン化合物である3 P y 2 T P を7.35 g (収率79%) 得た。

[0064] <E u (3 P y 2 T P) ₃ P h e n の合成＞

上記のようにして合成した3 P y 2 T P 518.1 mg (2.24 mmol)、1, 10 - フェナントリン (P h e n) 151.4 mg (0.84 mmol) をメタノール 25.0 g に分散させた。この分散液に、水酸化ナトリウム 112.0 mg (2.80 mmol) をメタノール 10.0 g に溶解させた溶液を加え、1時間攪拌した。

次いで、256.5 mg (0.7 mmol) の塩化ユーロピウム (III) 6水和物をメタノール 5.0 g に溶解した溶液を滴下した。室温で1時間攪拌した後、油浴中にて60℃に加熱し、そのままさらに2時間攪拌した。これを室温に戻し、生成した沈殿物を吸引濾過し、メタノールにて洗浄した。乾燥することでE u (3 P y 2 T P) ₃ P h e n を530.6 mg 得た。

[0065] [実施例2]

＜P 3 P y P (1 - フェニル - 3 - (3 - ピリジル) - 1, 3 - プロパンジ

オン)の合成>

水素化ナトリウム 1.92 g (0.08 mol) を秤取し、窒素雰囲気下、脱水テトラヒドロフラン 5 ml を加えた。激しく攪拌しながら、アセトフェノン 4.81 g (0.04 mol) 及びニコチン酸メチル 6.58 g (0.048 mol) を脱水テトラヒドロフラン 50 ml に溶解させた溶液を1時間かけて滴下した。その後、8時間還流させた。これを室温に戻し、純水20 g を加え、更に3 mol/L 塩酸14.0 ml を加えた。有機層を分離し、減圧下で濃縮した。濃縮物を再結晶し、薄黄色粉末としてβ-ジケトン化合物であるP3PyPを6.20 g (収率69%) 得た。

[0066] <Eu(P3PyP)₃Phenの合成>

上記のようにして合成したP3PyP 504.6 mg (2.24 mmol)、1,10-フェナントロリン(Phen) 151.4 mg (0.84 mmol) をメタノール 25.0 g に分散させた。この分散液に、水酸化ナトリウム 112.0 mg (2.80 mmol) をメタノール 10.0 g に溶解させた溶液を加え、1時間攪拌した。

次いで、256.5 mg (0.7 mmol) の塩化ユーロピウム(III) 6水和物をメタノール 5.0 g に溶解した溶液を滴下した。室温で1時間攪拌した後、油浴中にて60℃に加熱し、さらに2時間攪拌した。これを室温に戻し、生成した沈殿物を吸引濾過し、メタノールにて洗浄した。乾燥することでEu(P3PyP)₃Phenを418.2 mg 得た。

[0067] [実施例3]

<2N3PyP(1-(2-ナフチル)-3-(3-ピリジル)-1,3-プロパンジオン)の合成>

水素化ナトリウム 1.92 g (0.08 mol) を秤取し、窒素雰囲気下、脱水テトラヒドロフラン 45 ml を加えた。激しく攪拌しながら、2-アセトナフトン 6.81 g (0.04 mol) 及びニコチン酸メチル 6.58 g (0.048 mol) を脱水テトラヒドロフラン 50 ml に溶解させた溶液を1時間かけて滴下した。その後、8時間還流させた。これを

室温に戻し、純水20gを加え、更に3mol/L塩酸14.0mlを加えた。有機層を分離し、減圧下で濃縮した。濃縮物を再結晶し、黄色粉末としてβ-ジケトン化合物である2N3PyPを9.45g（収率86%）得た。

[0068] <Eu(2N3PyP)₃Phenの合成>

上記のように合成した2N3PyP 639.1mg（2.24mmol）、1,10-フェナントロリン（Phen）151.4mg（0.84mmol）をメタノール25.0gに分散させた。この分散液に、水酸化ナトリウム112.0mg（2.80mmol）をメタノール10.0gに溶解させた溶液を加え、1時間攪拌した。

次いで、256.5mg（0.7mmol）の塩化ユーロピウム（III）6水和物をメタノール5.0gに溶解した溶液を滴下した。室温で1時間攪拌した後、油浴中にて60℃に加熱し、さらに2時間攪拌した。これを室温に戻し、生成した沈殿物を吸引濾過し、メタノールにて洗浄した。乾燥することでEu(2N3PyP)₃Phenを739.4mg得た。

[0069] [比較例1]

<Eu(TTA)₃Phenの合成>

水酸化ナトリウム水溶液（1M）11gに、テノイルトリフルオロアセトン（TTA）2.00g（9.00mmol）をエタノール75.0gに溶解した溶液を加えた。次いで、1,10-フェナントロリン0.62g（3.44mmol）をエタノール75.0gに溶解した溶液を加え、1時間攪拌を続けた。

次いで、塩化ユーロピウム（III）6水和物1.03g（2.81mmol）をエタノール20.0gに溶解した溶液を滴下し、さらに1時間攪拌を続けた。生成した沈殿物を吸引濾過し、エタノールにて洗浄し、乾燥することで希土類金属錯体であるEu(TTA)₃Phenを2.33g得た。

[0070] [比較例2]

<Eu(BFA)₃Phenの合成>

水酸化ナトリウム水溶液（1 M） 11 g に、ベンゾイルトリフルオロアセトン（BFA） 1.94 g（9.00 mmol）をエタノール 60.0 g に溶解した溶液を加えた。次いで、1,10-フェナントロリン 0.62 g（3.44 mmol）をエタノール 60.0 g に溶解した溶液を加え、1時間攪拌を続けた。

次いで、塩化ユーロピウム（III）6水和物 1.03 g（2.81 mmol）をエタノール 20.0 g に溶解した溶液を滴下し、さらに1時間攪拌を続けた。生成した沈殿物を吸引濾過し、エタノールにて洗浄した。乾燥することで希土類金属錯体である $\text{Eu}(\text{BFA})_3\text{Phen}$ を 2.22 g 得た。

[0071] [比較例3]

< $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ の合成>

水酸化ナトリウム水溶液（1 M） 11 g に、ジベンゾイルメタン（DBM） 2.00 g（9.00 mmol）をエタノール 60.0 g に溶解した溶液を加えた。次いで、1,10-フェナントロリン 0.62 g（3.44 mmol）をエタノール 60.0 g に溶解した溶液を加え、1時間攪拌を続けた。

次いで塩化ユーロピウム（III）6水和物 1.03 g（2.81 mmol）をエタノール 20.0 g に溶解した溶液を滴下し、さらに1時間攪拌を続けた。生成した沈殿物を吸引濾過し、エタノールにて洗浄した。乾燥することで希土類金属錯体である $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ を 2.48 g 得た。

[0072] [測定方法]

以下に、上記で得られた希土類金属錯体について測定した励起波長などの各パラメータの測定方法について説明する。

[0073] 1. 極大吸収波長の測定

分光光度計として、（株）日立ハイテックフィールドینگ製 U-3310 を用い、ジメチルホルムアミドを溶媒として $2 \times 10^{-5} [\text{M}]$ の濃度で測定した。

図1に、実施例1、比較例1及び比較例2で得られた希土類金属錯体の極

大吸収スペクトルを示す。

[0074] 2. 最大励起波長の測定

分光蛍光光度計として、日立ハイテクノロジー（株）製F-4500を用い、ジメチルホルムアミドを溶媒として 1×10^{-4} [M]の濃度で測定した。

図2に、実施例1、実施例2及び比較例3で得られた希土類金属錯体の励起スペクトルを示す。

[0075] 3. 発光強度及び発光効率の測定

測定は、発光量子効率測定装置として、システムズエンジニアリング（株）QEMS-2000を用いて実施した。試料に400 nmの励起光を照射し、試料のフォトルミネッセンスにより放出されたフォトン数の合計を、試料によって吸収された励起光のフォトン数の合計で割った値として、発光効率を測定した。またその発光スペクトルより積分区間550 nm～750 nmでのフォトン数の合計を発光強度とした。

図3に、実施例1、及び比較例3で得られた希土類金属錯体の励起光400 nmでの、550～750 nm波長領域における発光スペクトルの拡大図を示す。

[0076] [表1]

	希土類金属錯体	極大 吸収波長 (nm)	最大 励起波長 (nm)	発光強度	発光効率 (%)
実施例1	Eu(3Py2TP) ₃ Phen	366	427	113	50
実施例2	Eu(P3PyP) ₃ Phen	355	416	70	41
実施例3	Eu(2N3PyP) ₃ Phen	363	429	69	36
比較例1	Eu(TTA) ₃ Phen	342	391	100	67
比較例2	Eu(BFA) ₃ Phen	325	375	74	62
比較例3	Eu(DBM) ₃ Phen	353	415	61	29

[0077] 表1に示されるように、式(1)で表されるβ-ジケトン化合物を配位子として有する実施例1～3にかかる本発明の希土類金属錯体は、式(1)で

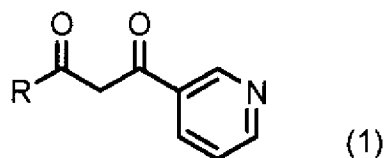
表される β -ジケトン化合物を配位子として有さない比較例 1～2 の希土類金属錯体に比べて、長波長の励起光で励起されていることが分かる。また式 (1) で表される β -ジケトン化合物以外の β -ジケトン化合物を配位子とした比較例 3 に比べて、発光強度に優れていることが分かる。

[0078] 日本国特許出願 2010-265214 号の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 希土類金属原子と、前記希土類金属原子に配位する下記式（１）で表されるβ-ジケトン化合物と、を有する希土類金属錯体。

[化1]

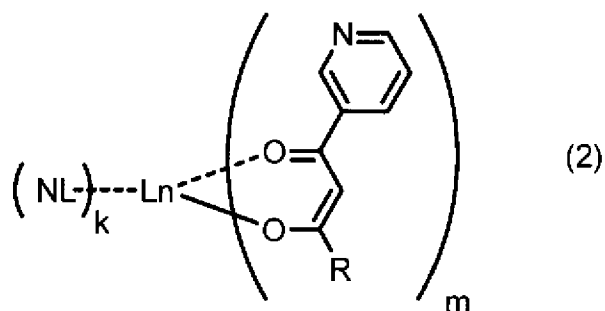


〔式（１）中、Rは、１価の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。〕

[請求項2] 極大吸収波長を350nm以上に有し、且つ励起波長400nmでの発光効率が30%以上である請求項1に記載の希土類金属錯体。

[請求項3] 下記式（２）で表される請求項1又は請求項2に記載の希土類金属錯体。

[化2]

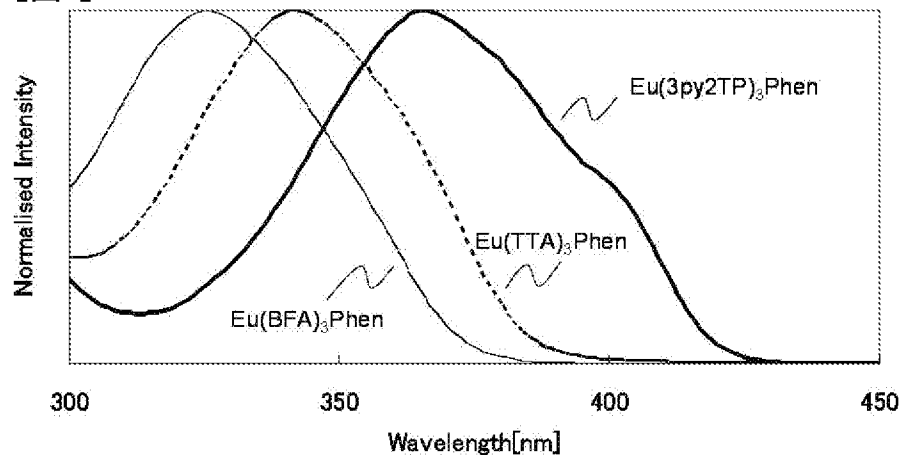


〔式（２）中、L_nは希土類金属原子を表し、NLは中性配位子を表し、Rは１価の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。kは１～５の整数を表し、mはL_nの価数に等しい整数を表す。〕

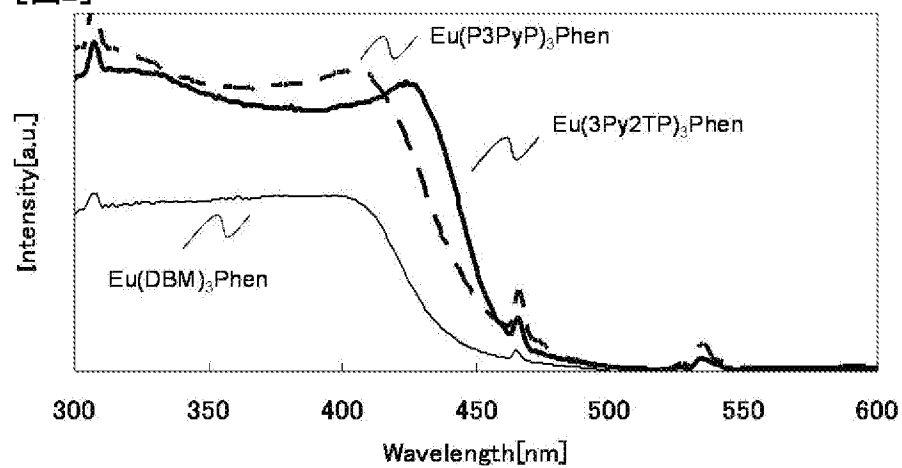
[請求項4] 前記希土類金属原子が、ユーロピウム（Eu）、テルビウム（Tb）、エルビウム（Er）、イッテルビウム（Yb）、ネオジウム（Nd）

）又はサマリウム（Sm）である請求項１～請求項３のいずれか１項に記載の希土類金属錯体。

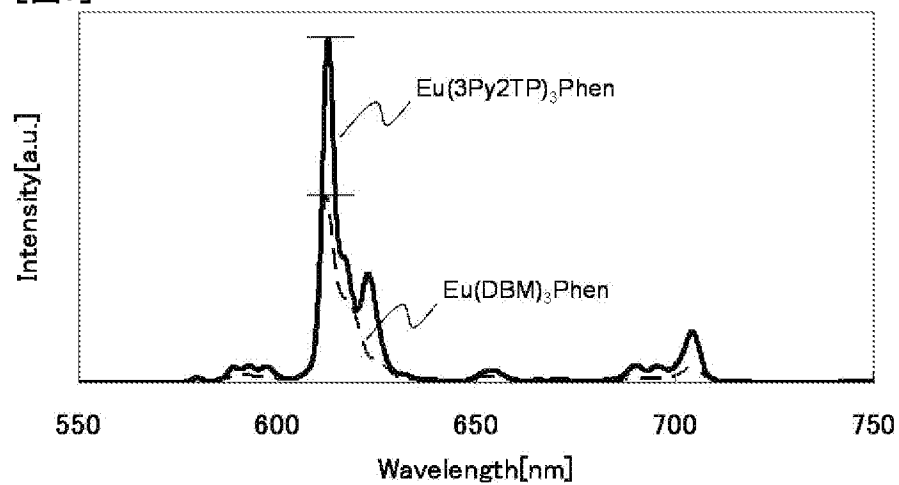
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D213/50(2006.01)i, C07D409/06(2006.01)i, C07F5/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D213/50, C07D409/06, C07F5/00, C09K11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LIU, F., Polymeric [Eu(L)3(H2O)] (HL=1-(pyridin-4-yl)butane-1,3-dione and Dimeric [Eu2(L)6(H2O)2] (HL=1,3-di(pyridin-3-yl)propane-1,3-dione) as selective and sensitive chemosensors for Hg(II) ion, Inorganic Chemistry Communications, 2010, 13(12), p. 1410-1413, Available online 10 August 2010	1-4
X	CN 101092423 A (Zhejiang University), 26 December 2007 (26.12.2007), examples 2, 4 (Family: none)	1-4
X A	FOSTER, D. R., Magnetic Circularly Polarized Luminescence Spectra of Eu(β -diketonate)3X2 Complexes in Nonaqueous Solution, Inorganic Chemistry, 1983, 22(26), p. 4002-4009	1, 2, 4 3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 December, 2011 (15.12.11)

Date of mailing of the international search report

27 December, 2011 (27.12.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076434

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	LEBEDEV, O. L., Luminescence spectra of europium complexes with β -diketones of the selenophene series, Zhurnal Strukturnoi Khimii, 1966, 7(4), p. 521-525	1, 2, 4 3
X A	SAGER, W. F., Substituent Effects on Intramolecular Energy Transfer. I. Absorption and Phosphorescence Spectra of Rare Earth β -Diketone Chelates, Journal of Physical Chemistry, 1965, 69(4), p. 1092-1100	1, 2, 4 3
P, X	WO 2011/125627 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2005-252250 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 September 2005 (15.09.2005), entire text; particularly, paragraphs [0020] to [0030] & US 2007/0132366 A1 & EP 1717290 A1 & WO 2005/075598 A1 & CN 1934214 A	1-4
A	WO 2002/091487 A1 (Kansai Technology Licensing Organization Co., Ltd.), 14 November 2002 (14.11.2002), entire text & JP 3897110 B & US 2004/0137265 A1	1-4
A	JP 2007-210945 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 23 August 2007 (23.08.2007), entire text (Family: none)	1-4
A	SUO, Q., Synthesis, copolymerization and fluorescent property of ternary rare earth complexes RE(NTA) ₂ AA, Wuji Huaxue Xuebao, 2007, 23(8), p. 1463-1468	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07D213/50(2006.01)i, C07D409/06(2006.01)i, C07F5/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C07D213/50, C07D409/06, C07F5/00, C09K11/06

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

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	LIU, F., Polymeric [Eu(L)3(H2O)] (HL=1-(pyridin-4-yl)butane-1,3-dione and Dimeric [Eu2(L)6(H2O)2] (HL=1,3-di(pyridin-3-yl)propane-1,3-dione) as selective and sensitive chemosensors for Hg(II) ion, Inorganic Chemistry Communications, 2010, 13(12), p. 1410-1413, Available online 10 August 2010	1-4
X	CN 101092423 A (Zhejiang University) 2007.12.26, 実施例 2, 4 (ファミリーなし)	1-4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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

1 5 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 7 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

早乙女 智美

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

4 P

3 7 5 9

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	FOSTER, D. R., Magnetic Circularly Polarized Luminescence Spectra of Eu(β -diketonate) ₃ X ₂ Complexes in Nonaqueous Solution, Inorganic Chemistry, 1983, 22(26), p. 4002-4009	1, 2, 4 3
X A	LEBEDEV, O. L., Luminescence spectra of europium complexes with β -diketones of the selenophene series, Zhurnal Strukturnoi Khimii, 1966, 7(4), p. 521-525	1, 2, 4 3
X A	SAGER, W. F., Substituent Effects on Intramolecular Energy Transfer. I. Absorption and Phosphorescence Spectra of Rare Earth β -Diketone Chelates, Journal of Physical Chemistry, 1965, 69(4), p. 1092-1100	1, 2, 4 3
P X	WO 2011/125627 A1 (日立化成工業株式会社) 2011.10.13, 全文参照 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2005-252250 A (三菱化学株式会社) 2005.09.15, 全文参照、特に、段落【0020】-【0030】 & US 2007/0132366 A1 & EP 1717290 A1 & WO 2005/075598 A1 & CN 1934214 A	1-4
A	WO 2002/091487 A1 (関西ティール・エル・オー株式会社) 2002.11.14, 全文参照 & JP 3897110 B & US 2004/0137265 A1	1-4
A	JP 2007-210945 A (日亜化学工業株式会社) 2007.08.23, 全文参照 (ファミリーなし)	1-4
A	SUO, Q., Synthesis, copolymerization and fluorescent property of ternary rare earth complexes RE(NTA) ₂ AA, Wuji Huaxue Xuebao, 2007, 23(8), p. 1463-1468	1-4