

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2012 年 12 月 6 日 (06.12.2012)



(10) 国际公布号
WO 2012/163108 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07F 5/00 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07D 471/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/071298
- (22) 国际申请日: 2012 年 2 月 19 日 (19.02.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201110139842.1 2011 年 5 月 27 日 (27.05.2011) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 北京大学 (PEKING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区成府路 202 号北京大学化学与分子工程学院新化学南楼 A928 卞祖强, Beijing 100871 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 卞祖强 (BIAN, Zuqiang) [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。 卫慧波 (WEI, Huibo) [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。 丁飞 (DING, Fei) [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。 黄春

辉 (HUANG, Chunhui) [CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): 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, 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 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: RARE EARTH EUROPIUM COORDINATION COMPLEX AND APPLICATION USING SAME AS LIGHT EMITTING MATERIAL

(54) 发明名称: 一种稀土铕配合物及其作为发光材料的应用

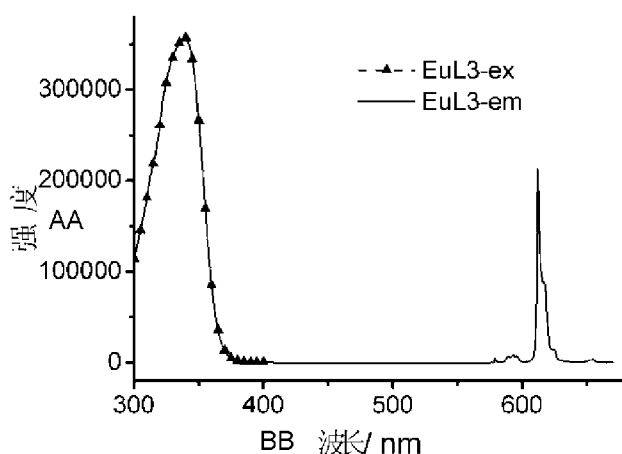


图 1 / Fig. 1

AA INTENSITY
BB WAVELENGTH

(57) Abstract: Disclosed in the present invention is a rare earth europium coordination complex and applications using the same as a light emitting material. The europium coordination complex has a structural formula of $\text{Eu}(\text{ND})_x\text{A}_y\text{L}_m$, wherein ND is a 4-hydroxy-1,5-naphthyridine anion ligand, A is another anion ligand, L is a neutral ligand; $x = 1, 2 \text{ or } 3$, $y = 0, 1 \text{ or } 2$, and $x+y = 3$; $m = 0, 1, 2 \text{ or } 3$. Such europium coordination complexes have a high-efficient photoluminescence quantum yield, good thermal stability and a good carrier transmission efficiency, and can be used as photoluminescent and electroluminescent materials.

(57) 摘要: 本发明公开了一种稀土铕配合物及其作为发光材料的应用。所述铕配合物结构通式为 $\text{Eu}(\text{ND})_x\text{A}_y\text{L}_m$, 其中: ND 为 4-羟基-1,5-萘啶类阴离子配体, A 为其他阴离子配体, L 为中性配体; $x=1、2 \text{ 或 } 3$, $y=0、1 \text{ 或 } 2$, 并且 $x+y=3$; $m=0、1、2 \text{ 或 } 3$ 。这类铕配合物具有高效光致发光量子产率、优良的热稳定性和良好的载流子传输效率, 可以用作光致发光和电致发光材料。

一种稀土铈配合物及其作为发光材料的应用

技术领域

本发明涉及稀土配合物发光材料领域，特别涉及一种新型的具有高效光致发光和电致发光性能的稀土铈配合物。

背景技术

众所周知，在二十一世纪，能源将是人类社会的发展进步所必须解决的难题。在人们开发新能源的同时，“节流”也将是一重要举措。在生活耗能方面，仅照明就占耗能总量的20%左右。然而，当前照明光源对能量的利用效率仍不能达到满意的效果。LED（Light-emitting Diode）光源以其高效的能量转换率而备受关注。特别是 OLED（Organic Light-emitting Diode，有机发光二极管），它具有大面积、柔性、超薄等潜在优势，且理论发光效率高，也正在成为研究的热点。

另外，在全色彩显示方面，OLED 也同样有着诱人的应用前景。目前，人们所用的彩色显示器多为阴极射线管或液晶显示。阴极射线管体积大、响应速度慢、效率低，正逐渐被淘汰。而目前市场上应用最多的液晶显示器体积小，性能也有所提高，但是也有被动式光源，视角小，响应慢等弱点。有机电致发光存在巨大的吸引力在于它具有下列特点：1、全彩色主动发光，色彩鲜艳（液晶屏需要背景光源）；2、超薄显示，可柔性弯曲；3、响应速度快（液晶的100倍），视角范围宽至180°（液晶屏只有45°）；4、驱动电压低，只需3-10伏的直流电压，发光效率高；5、制作简单，成本低。

所以，无论在照明还是显示方面，有机分子发光材料都有着重要的应用前景。其中，稀土发光材料由于它的独特性质而在这两方面都颇具优势。稀土配合物发光材料的优越性主要体现在：

一、窄带发射，单色性好。这对高色纯的显示器件极其有利。稀土元素有着独特的电子排布和能级结构，特别是它的4f电子层上能级丰富，稀土元素发光往往都在4f层能级之间。它能级高，同时又是内层电子，外层电子对它屏蔽，所以它的发光受外界因素的干扰很小，才有锐利的窄带发射。对于有机小分子电致发光用于彩色显示器来说，红绿蓝(RGB)三基色需要用滤光片或其他方法来获得，从而有一定的光能浪费。稀土化合物具有色坐标小于10 nm的窄带发射，因此将它应用于有机电致发光材料也具有重要意义。

二、理论上高的量子效率。纯有机荧光发光材料受到自旋统计的限制，其最大内量子效率存在理论极限（不超过 25%）。相比之下，稀土配合物发光过程是由有机配体的激发单重态经系间窜越到激发三重态，再将能量传递给稀土离子使 4f 电子受到激发，然后回到基态而发光。由于单重态和三重态都可以传能，从理论上讲，内量子效率可达到 100%。

三、配体修饰不影响发光波长。为达到好的能级匹配和载流子传导性，通常会对配体进行各种修饰，由于稀土配合物的发光基团为中心稀土离子，配体修饰不会造成光谱峰位移的变化。因此，在材料设计改性方面，稀土配合物发光材料更是具有独特的优势。

由此可见，稀土配合物具有优越的发光性能，在光致发光和电致发光领域都具有广阔应用前景。在光致发光领域，通常来说，红光铕和绿光铽的下转换光致发光材料可以用作荧光粉。目前，照明荧光灯中最常用的三基色荧光粉就是稀土绿粉(Ce,Tb)MgAl₁₁O₁₉、蓝粉(Ba,Mg,Eu)₃Al₁₆O₂₇ 和红粉 Y₂O₃:Eu³⁺。这些都是含稀土的无机固体发光材料。对于稀土有机配合物而言，其发光效率更高，只是化学稳定性和荧光热稳定性不及无机材料。所以，开发对热和紫外辐射稳定的有机配合物荧光材料可以减少稀土用量，降低成本。三价铕配合物可以高效地吸收紫外光，发射出鲜艳的红光，可以用作有机的红光下转化材料。中山大学龚孟濂等人合成了一系列含吡啶的 β-二酮配体的稀土 Eu 配合物，并将这种配合物作为下转换发光荧光粉涂覆在发近紫外光 InGaN 基片上，制作成发红光的 LED 器件(M.L. Gong *et al*, *Appl. Phys. B*, **2010**, 99, 757)。但是，在这种利用 Eu 配合物光致发光的 LED 器件中，存在着热淬灭和随电压变化可能出现混色的不稳定问题。

在电致发光领域，稀土 Eu 配合物在 OLED 方面的应用也已经有很多人做出了相关研究。目前用到的铕配体基本都是 β-二酮类化合物。1991 年，日本 Kido 等人首次利用稀土铕配合物 Eu(TTA)₃·2H₂O 作为发光材料制作有机电致发光器件，实现了窄谱带的红色发光。不久前，本课题组利用一种含噁二唑的邻菲罗啉衍生物作为中性第二配体合成了 Eu(TTA)₃PhO，并且制作了 OLED 器件，可以得到最高亮度为 1086 坎特拉每平方米的纯的铕红光发射，最大功率效率可达 5.5 流明每瓦，是 Eu(TTA)₃ 类发光材料用于 OLED 器件研究中的较高水平 (Zhuqi Chen *et al*, *New J. Chem.*, **2010**, 34, 487)。

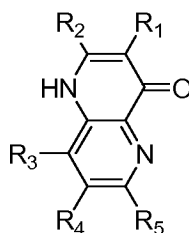
目前，正在研究利用的稀土铕配合物基本上都是采用 β-二酮类化合物作为天线配体，其中光致发光量子产率颇高的化合物并不缺乏，但是在下转换 LED 材料或者是电致发光 OLED 中的应用却并不顺利。主要原因就是该类配体存在这一些重要缺陷：一、β-二酮结构配合物发光容易出现热淬灭。二、β-二酮结构配合物在电致发光时载流子传输性能比较差。这些缺点严重影响了 β-二酮类铕配合物电致发光的效率以及它们对器件工作中温度升高的

稳定性。

发明内容

本发明的目的在于提供一类新型的基于 4-羟基-1,5-萘啶类配体的稀土铈配合物，用于光致发光和电致发光等方面。

本发明的铈配合物，结构通式为 $\text{Eu}(\text{ND})_x\text{A}_y\text{L}_m$ ，其中：ND 为式 I 所示的 4-羟基-1,5-萘啶类阴离子配体，A 指的是除 ND 以外其他阴离子配体，L 为中性配体； $x=1, 2$ 或 3 ， $y=0, 1$ 或 2 ，并且 $x+y=3$ ； $m=0, 1, 2$ 或 3 ， m 的具体取值视不同的中性配体而定。



式 I

式 I 中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 各自独立为氢原子、卤素原子、硝基、氰基、烷基、卤素取代烷基、烯基、炔基、氨基、N-取代胺基、烷氧基、羧基、酯基、酰基、酰氨基、N-取代酰胺基、芳基或杂环芳基。

其中，所述卤素原子指 F、Cl 等。

上述烷基优选为 C1-C24 的直链或支链烷基，更优选为 C1-C6 的直链或支链烷基，如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、仲丁基、戊基、新戊基、己基等。特别优选 C1-C4 的直链或支链的烷基。

上述卤素取代烷基优选 C1-C24 的直链或支链的卤素取代烷基，优选 C1-C6 的直链或支链的卤素取代烷基，例如：卤代甲基、卤代乙基、卤代丙基、卤代异丙基、卤代丁基、卤代异丁基、卤代叔丁基、卤代仲丁基等，特别优选 C1-C3 的直链或支链的卤代烷基，例如三氟甲基、五氟乙基。

上述烯基或炔基优选 C2-C24 的直链或支链烯基或炔基，优选 C2-C6 的直链或支链烯基或炔基，特别优选 C2-C4 的直链或支链烯基或炔基，例如：乙烯基、乙炔基、1-丙烯基、1-丙炔基、1-丁烯基、1-丁炔基、丁二烯基等。

上述 N-取代胺基优选被 C1-C6 烷基取代的胺基，例如二甲胺基。

上述烷氧基优选 C1-C24 的直链或支链烷氧基，更优选 C1-C6 的直链或支链烷氧基，特别优选 C1-C4 的直链或支链烷氧基，例如：甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧

基、异丁氧基等。

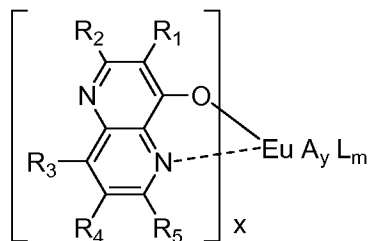
上述酯基指结构为 $-\text{COOR}$ 的羧酸酯基，其中 R 优选为 C1-C24 的直链或支链烷基或卤素取代烷基，更优选 R 为 C1-C6 的直链或支链烷基或卤素取代烷基，特别优选 R 为 C1-C4 的直链或支链烷基或卤素取代烷基，所述酯基例如：羧酸甲酯基、羧酸乙酯基、羧酸丙酯基、羧酸异丙酯基、羧酸丁酯基、羧酸三氟甲酯基、羧酸全氟代乙酯基等。

上述酰基指结构为 $-\text{COR}$ 的基团，其中 R 优选为 C1-C24 的直链或支链烷基，更优选为 C1-C6 的直链或支链烷基，特别优选 C1-C4 的直链或支链烷基，所述酰基例如：乙酰基、丙酰基、异丙酰基、丁酰基等。

上述 N -取代酰胺基优选 N 上的取代基为 C1-C24 的直链或支链烷基的酰胺基，更优选 N 上的取代基为 C1-C6 的直链或支链烷基的酰胺基，特别优选 N 上的取代基为 C1-C4 的直链或支链烷基的酰胺基，例如： N,N -二甲基甲酰胺基、 N,N -二乙基甲酰胺基等。

上述芳基或杂环芳基优选 C5-C10 的未取代的芳基、杂环芳基或者含有取代基的芳基、杂环芳基，例如苯基、呋喃基、吡啶基、吡啶基、噁二唑基等。

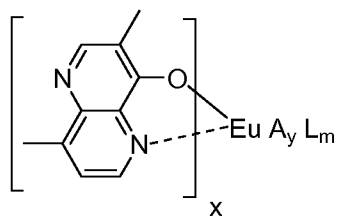
当 R_5 不是含氮或者氧配位点的基团时，本发明的4-羟基-1,5-萘啶类铕配合物结构可表示如下（式II）：



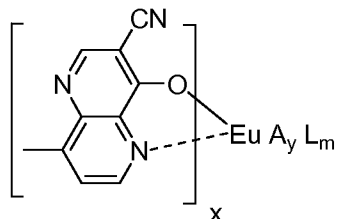
式 II

式 II 中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立为氢原子、卤素原子、硝基、氰基、烷基、卤素取代烷基、烯基、炔基、氨基、 N -取代氨基、烷氧基、羧基、酯基、酰基、酰胺基、 N -取代酰氨基、芳基或杂环芳基，且 R_5 不含氮或者氧配位点； A 为除 ND 外的其他阴离子配体， L 为中性配体； $x=1, 2$ 或 3 ， $y=0, 1$ 或 2 ，并且 $x+y=3$ ； $m=0, 1, 2$ 或 3 ， m 的具体取值视不同的中性配体而定。各类基团的优选范围如前所述。

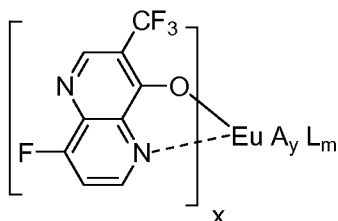
具体的，例如如当 R_1 、 R_3 为甲基， R_2 、 R_4 、 R_5 为氢原子时，配合物结构式为：



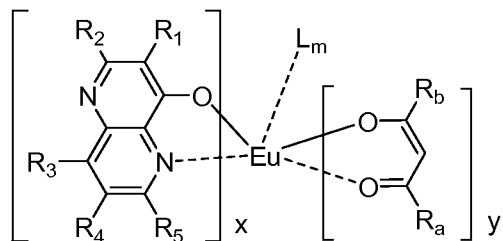
当 R_1 为氰根, R_3 为甲基, R_2 、 R_4 、 R_5 为氢原子时, 配合物结构式为:



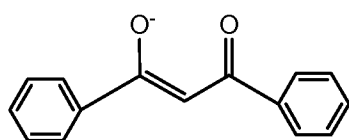
当 R_1 为三氟甲基, R_3 为氟原子, R_2 、 R_4 、 R_5 为氢原子时, 配合物结构为:



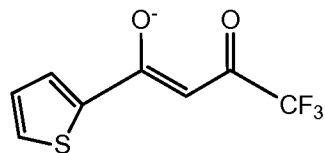
当阴离子配体 A 为 β -二酮类配体时, 配合物结构通式如下:



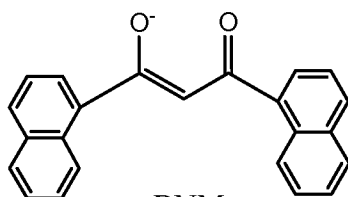
其中, R_a 、 R_b 各自独立为为苯基、萘基等芳香基, 或噻吩基、呋喃基、吡啶基等杂环芳基, 或三氟甲基、五氟乙基等含氟烷基。优选的 β -二酮阴离子配体有二苯甲酰甲烷基 (DBM), 三氟乙酰噻吩甲酰甲烷基 (TTA), 二萘甲酰甲烷基 (DNM), 三氟乙酰萘甲酰甲烷基 (NTA) 等。x=1 或 2, y=1 或 2, 并且 x+y=3; m=0、1、2 或 3。



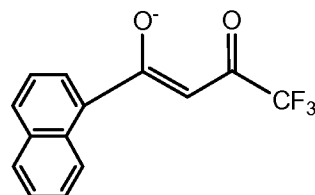
DBM



TTA

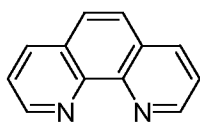


DNM

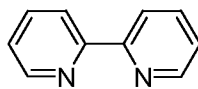


NTA

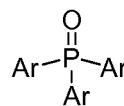
中性配体 L 可以是水分子、醇分子、丙酮等配位小分子以及邻菲罗啉 (phen)、联吡啶 (bpy)、芳基氧磷(ArPO)类结构分子及其衍生物。



phen



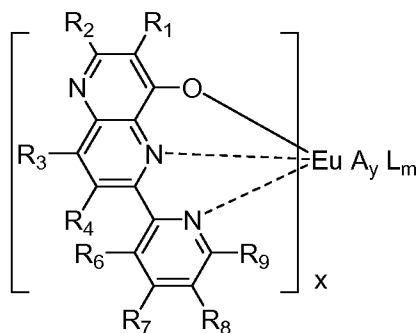
bpy



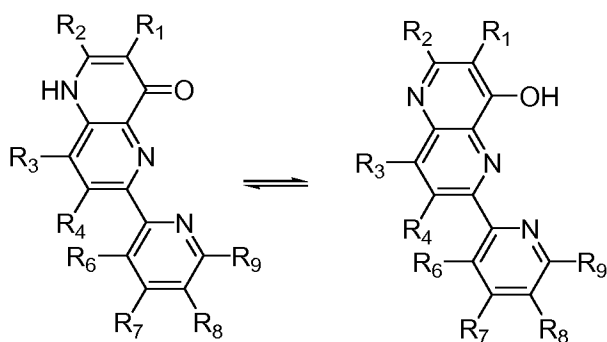
ArPO

特别的, 当 R_5 为含氮或者氧配位点的基团时, 所述 4-羟基-1,5-萘啶类配体 (ND) 就成为三齿的阴离子配体, 则所形成的配合物结构通式为 $Eu(ND)_x A_y L_m$, 其中, A 为除 ND 外的其他阴离子配体, L 为中性配体; $x=1, 2$ 或 3 , $y=0, 1$ 或 2 , 且 $x+y=3$; $m=0, 1$ 或 2 , m 的具体取值视不同的中性配体而定。该类型的三齿阴离子配体是一种新型的配体, 并且具有配位稳定、配合物升华成膜性好、三个三齿阴离子配体与一个三价铕离子配位后可不再需要中性配体等优点。所以这种新型的三齿阴离子配体以及所合成的铕配合物都在该专利的保护范围内。

所述含氮配位点的基团常见的是氮杂五元环芳基和氮杂六元环芳基, 例如吡咯基、咪唑基、吡啶基、噁唑基等。例如, 当 R_5 为吡啶基团时, 该三齿配体与 Eu 形成的配合物结构通式如下 (式 III):

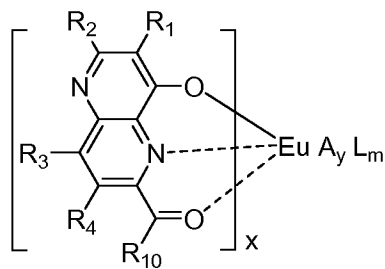


式 III

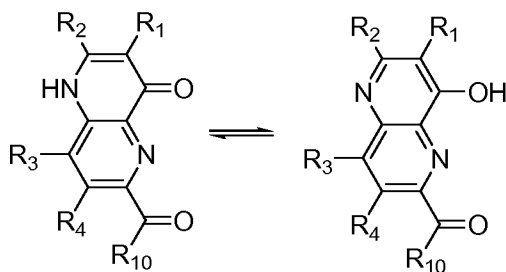


如上所示，该三齿配体包括其烯醇式和酮式两种共振结构。其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 如前所述； R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 独立选自氢原子、卤素原子、硝基、氰基、烷基、卤素取代烷基、氨基、N-取代胺基、烷氧基。各类基团的优选范围如前所述。 A 为除 ND 外的其他阴离子配体， L 为中性配体； $x=1$ 、 2 或 3 ， $y=0$ 、 1 或 2 ，并且 $x+y=3$ ； $m=0$ 、 1 或 2 ， m 的具体取值视不同的中性配体而定。

所述含氧配位点的基团主要是指含羰基的基团，当 R_5 为含羰基的基团时，该三齿配体与 Eu 形成的配合物结构通式如下（式 IV）：

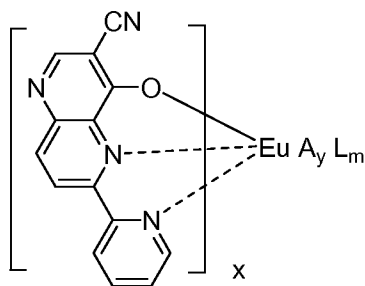


式 IV

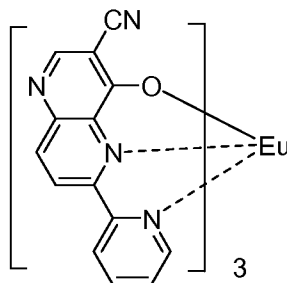


如上所示, 该三齿配体包括其烯醇式和酮式两种共振结构。其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 如前所述; R_{10} 选自羟基、烷基、卤素取代烷基、氨基、N-取代胺基、烷氧基。各类基团的优选范围如前所述。A 为除 ND 外的其他阴离子配体, L 为中性配体; $x=1$ 、2 或 3, $y=0$ 、1 或 2, 并且 $x+y=3$; $m=0$ 、1 或 2, m 的具体取值视不同的中性配体而定。

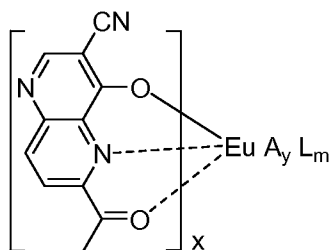
对于式 III 配合物, 当 R_1 为氰根, R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 为氢原子时, 配合物结构式为:



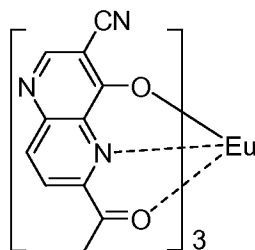
进一步的, 当 $x=3$ 时, $y=0$, 并且 $m=0$, 此时配合物的结构式为:



对于式 IV 配合物, 当 R_1 为氰根, R_2 、 R_3 、 R_4 为氢原子, R_{10} 为甲基时, 配合物结构式为:



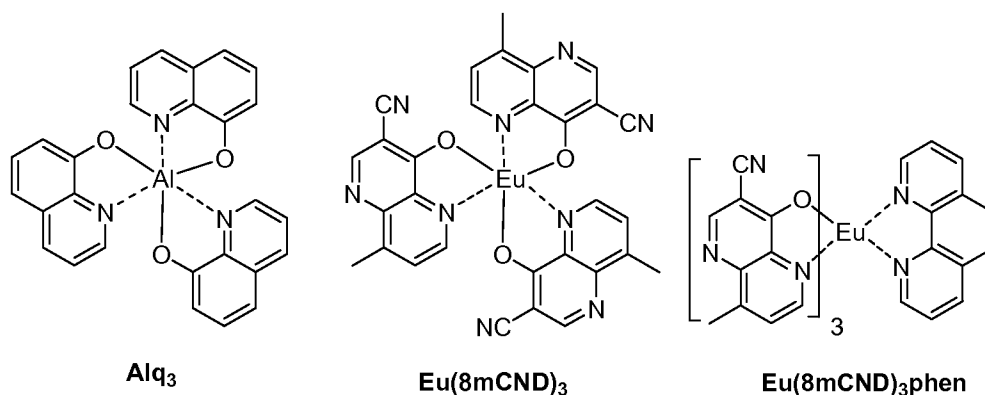
进一步的, 当 $x=3$ 时, $y=0$, 并且 $m=0$, 此时配合物的结构式为:



本发明的 4-羟基-1,5-萘啶类配体与常用的电致发光材料中的明星分子 Alq_3 中的 8-羟基喹啉结构类似，而 Alq_3 具有非常优秀的电子传输能力。与 8-羟基喹啉相比，4-羟基-1,5-萘啶类配体的 HOMO 能级降低，而 LUMO 能级几乎保持不变，所以在保证电子于 LUMO 能级上良好地注入和传导的同时，又能够大大增强其空穴在 HOMO 能级上的传导能力。基于 4-羟基-1,5-萘啶类配体良好的电子和空穴传输性能，可以利用三价铕离子与该配体形成的配合物制作成红光铕的电致发光器件。

光致发光量子产率是光致发光和电致发光材料的另一个重要参数。本发明中的一种铕配合物 $\text{Eu}(\text{8mCND})_3\text{L}$ ，经过升华后可以得到 $\text{Eu}(\text{8mCND})_3$ 。以联吡啶钐水溶液作为参比，测得的光致发光量子产率为 40% 左右（乙腈溶液中，未除氧），在铕配合物中处于较高水平。

本发明中的 4-羟基-1,5-萘啶类铕配合物与常用的 β -二酮类铕配合物相比，具有结构刚性紧凑、热稳定性好、载流子传输能力强等优点，非常适合作为电致发光和光致发光材料。



附图说明

图 1 是本发明实施例 5 测得的 $\text{Eu}(\text{8mCND})_3$ 的光致发光谱。

图 2 是本发明实施例 5 制备的电致发光器件的结构示意图。

图 3 是本发明实施例 5 的电致发光器件随电压变化的电致发光光谱图。

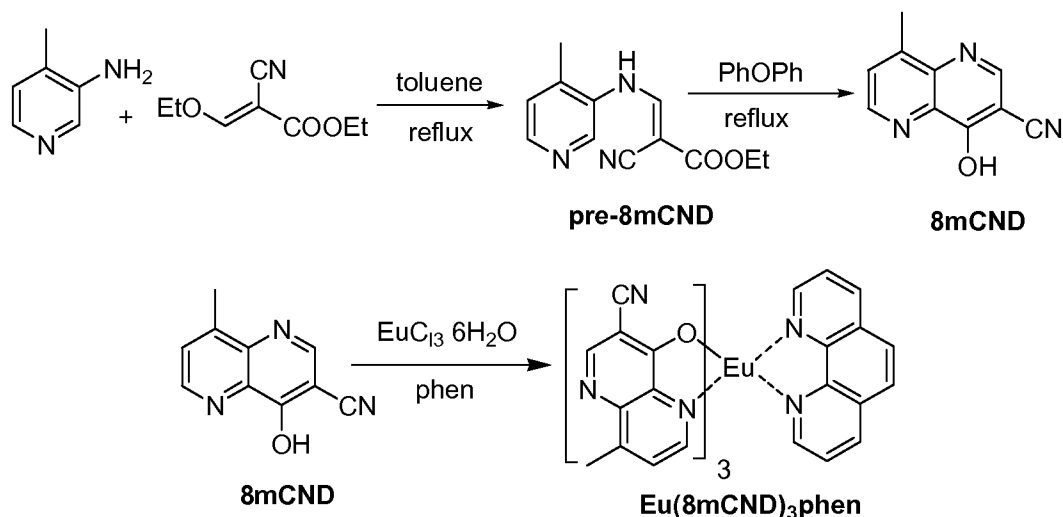
图 4 是本发明实施例 5 的电致发光器件的功率效率-电流效率-电压图。

具体实施方式

下面通过具体实施例对本发明的产品及其制备方法作进一步的说明，但这些具体实施方案不以任何方式限制本发明的保护范围。

实施例 1

本实施例中涉及到的的合成路线如下所示:



(一) **8mCND**(3-氰基-4-羟基-8-甲基-1,5 萘啉, 4-hydroxy-8-methyl-1,5-naphthyridine-3-carbonitrile)的合成:

4-甲基-3-氨基吡啶 3.24 g (30 mmol) 与 2-氰基-3-乙氧基丙烯酸乙酯 5.07 g (30 mmol) 混于 100 mL 圆底烧瓶中，加入 30 mL 甲苯，氩气保护下回流 15 分钟。蒸干大部分甲苯，加入石油醚立即析出产物。抽滤，二氯甲烷/石油醚（体积比 1:3）重结晶，得到中间体 **pre-8mCND** 淡黄色晶体 6.51 g, 产率 95%。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 10.84 (br, d, J = 12.8 Hz, 1H), 8.48 (s, 1H), 8.36 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 7.91 (d, J = 12.8 Hz, 1H), 7.19 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 4.32 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 2.39 (s, 3H), 1.38 (t, J = 7.2 Hz, 3H). MS (m/z , ESI): calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ 231, found 232(+ H^+).

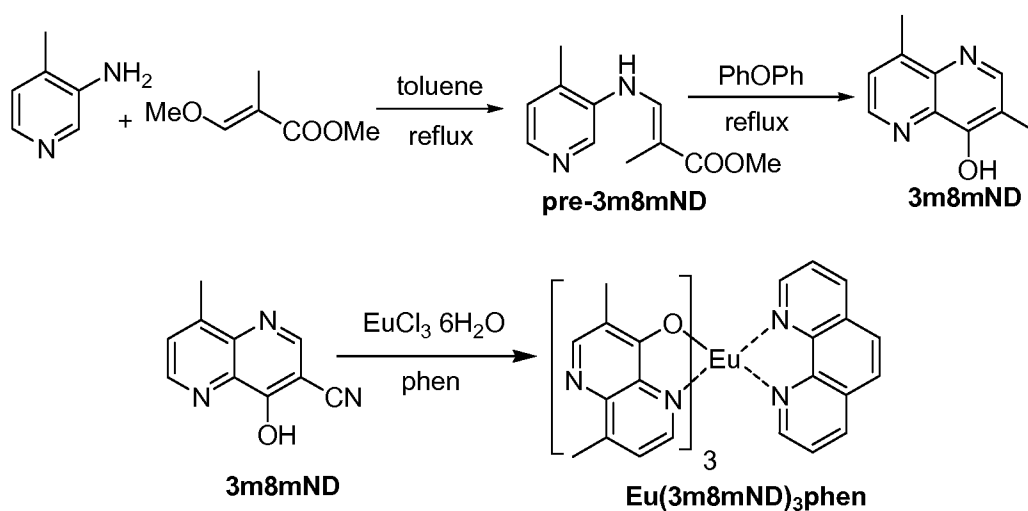
中间体经过真空干燥后，在 250 mL 二苯醚中投料 3.25 g，氩气保护下回流 4 h。冷却即析出产物，用少量二氯甲烷洗涤，真空干燥。粗产品需要经过升华提纯 (10^{-1} Pa, 220°C)，得到淡黄色产物 **8mCND** 1.66 g，产率 65%。 ^1H NMR (300 MHz, D_2O , Na_2CO_3 , δ): 8.11 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.04 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 2.10 (s, 3H). MS (m/z , ESI): calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ 185, found 186(+ H^+). EA for $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$: C, 64.86; H, 3.81; N, 22.69 Found C, 64.86; H, 3.89; N, 22.60.

(二) 铕配合物 $\text{Eu}(\text{8mCND})_3\text{phen}$ 的合成:

六水合三氯化铕 366 mg(1mmol)溶于 20 mL 甲醇中, 滴加邻菲罗啉(198 mg,1mmol)的甲醇溶液(30 mL), 搅拌半小时。然后慢慢滴加 8mCND 的钠盐的甲醇溶液(8mCND 555 mg, 3mmol, NaOH 3mmol, 甲醇 100 mL), 50°C 下反应 2 小时。浓缩反应液至 30mL, 析出的白色固体过滤。少量水洗, 甲醇洗。真空干燥, 得到铕配合物目标产物 724 mg, 产率 82%。MS (m/z , ESI): calcd for $C_{42}H_{26}EuN_{11}O_3$ 885, found 886(+ H^+).

实施例 2

本实施例中涉及到的合成路线如下所示:



(一) **3m8mND** (3-甲基-4 羟基-8-甲基-1,5 萘啶, 3,8-dimethyl-1,5-naphthyridin-4-ol) 的合成:

3m8mND 的合成与 **8mCND** 类似, 只是将原料 2-氰基-3-乙氧基丙烯酸乙酯换为 2-甲基-3-甲氧基丙烯酸甲酯。4-甲基-3 氨基吡啶 5.16 g (46 mmol) 与 2-甲基-3-甲氧基丙烯酸甲酯 6.5 g (50 mmol) 混于 100 mL 圆底烧瓶中, 加入 20 mL 甲苯, 氩气保护下回流 36 小时。蒸干甲苯, 将析出的未反应的原料 4-甲基-3 氨基吡啶抽滤回收 (3.5 g)。滤液进行柱层析 (洗脱剂: 二氯甲烷/石油醚=1:1, 体积比), 可以分离出中间体 **pre-3m8mND**, 同时回收原料 2-甲基-3-甲氧基丙烯酸甲酯 4.5 g。

得到中间体 **pre-3m8mND** 白色固体 488 mg, 产率 5%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 9.82 (br, d, J = 12.8 Hz, 1H), 8.36 (s, 1H), 8.12 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 7.24 (d, J = 12.8 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 1.88 (s, 3H). MS (m/z , ESI): calcd for $C_{11}H_{14}N_2O_2$ 206, found 207(+ H^+).

从中间体 **pre-3m8mND** 获得 **3m8mND** 的方法同实施例 1, 产物 **3m8mND** 为淡黄色

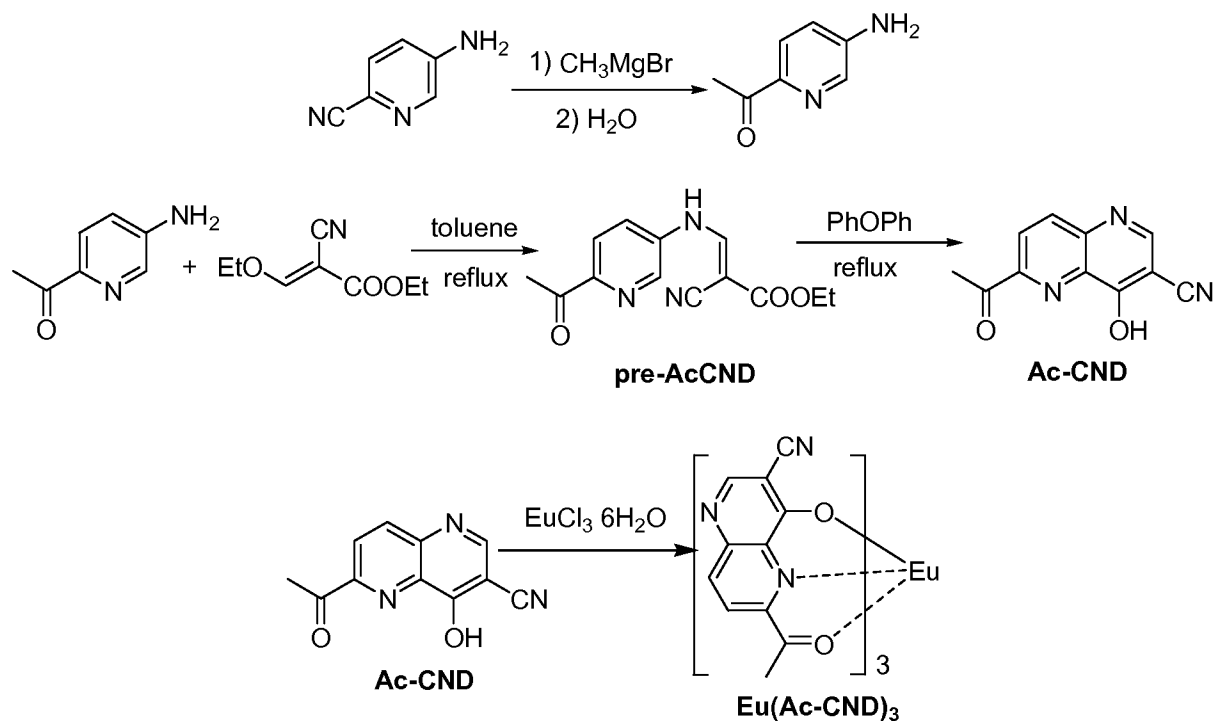
固体(300 mg), 产率 77%。 ^1H NMR (300 MHz, D_2O , Na_2CO_3 , δ): 8.61 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.60 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 2.67 (s, 3H), 2.24 (s, 3H). MS (m/z , ESI): calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ 174, found 175(+ H^+). EA for $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$: N:16.1; C:68.95; H:5.8 Found N:16.0; C:68.8; H:5.8.

(二) 铕配合物 **Eu(3m8mND)₃phen** 的合成:

同 **Eu(8mCND)₃phen** 的合成, 用 **3m8mND** 配体代替 **8mCND**, 得到铕配合物 **Eu(3m8mND)₃phen**。产率: 95%。MS (m/z , ESI): calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{35}\text{EuN}_8\text{O}_3$ 852, found 853(+ H^+).

实施例 3

本实施例中涉及到的合成路线如下所示:



(一) **Ac-CND** (3-氰基-4-羟基-6-乙酰基-1,5-萘啶, 6-acetyl-4-hydroxy-1,5-naphthyridine-3-carbonitrile) 的合成:

Ac-CND 的合成与 **8mCND** 类似, 只是将原料 4-甲基-3-氨基吡啶换为 2-乙酰基-5-氨基吡啶。2-乙酰基-5-氨基吡啶由 2-氰基-5-氨基吡啶与甲基格氏试剂反应得到。

中间体 **pre-AcCND** 产率 63%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 10.96 (br, d, $J = 12.8$ Hz, 1H), 8.47 (d, $J = 2.7$ Hz, 1H), 8.12 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J = 13.2$ Hz, 1H), 7.54

(dd, $J = 8.7, 2.7$ Hz, 1H), 4.34 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.71 (s, 3H), 1.39 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H).

MS (m/z , ESI): calcd for $C_{13}H_{13}N_3O_3$ 259, found 260(+ H^+).

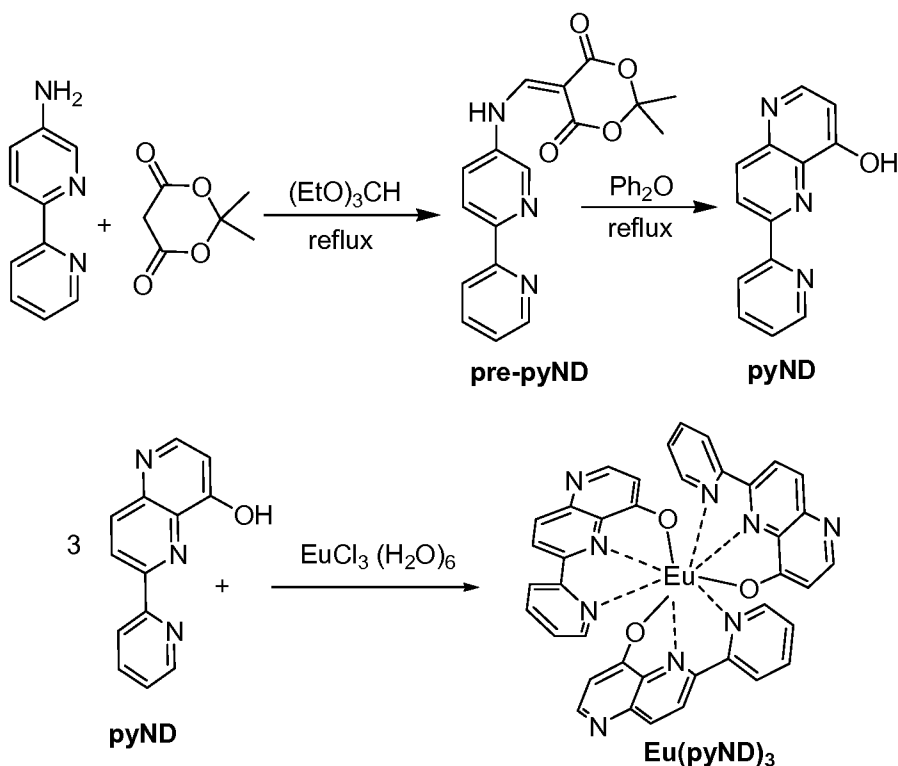
产物 **Ac-CND** 产率 40%。 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , δ): 13.13 (br, s, 1H), 8.88 (s, 1H), 8.27 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 2.71 (s, 3H). MS (m/z , ESI): calcd for $C_{11}H_7N_3O_2$ 213, found 214(+ H^+).

3.2 铕配合物 **Eu(Ac-CND)₃** 的合成:

六水合三氯化铕 366 mg (1mmol) 溶于 10 mL 甲醇中, 然后慢慢滴加 **Ac-CND** 的钠盐的甲醇溶液 (**Ac-CND** 642 mg, 3mmol, NaOH 3mmol, 甲醇 100 mL), 50°C 下反应 2 小时。蒸干溶剂。用少量水洗去盐类, 用少量甲醇洗。真空干燥, 得到铕配合物目标产物。产率: 90%。MS (m/z , ESI): calcd for $C_{33}H_{18}EuN_9O_6$ 789, found 790(+ H^+).

实施例 4

本实施例中涉及到的合成路线如下所示:



(一) **pyND** (6-(吡啶-2-基)-4 羟基-1,5 萘啶, 6-(pyridin-2-yl)-1,5-naphthyridin-4-ol) 的合成:

将 5-氨基-2,2'-联吡啶 2 g (11.7 mmol)、丙二酸环亚异丙酯 2.52 g (17.5 mmol, 1.5 eq)、原甲酸三乙酯 (8.65 g, 58.4 mmol, 5 eq) 混合, Ar 气保护下加热至 100°C。很快

出现白色糊状物。5 分钟后停止加热。冷却后加入 50 mL 甲醇，滤出白色固体粉末，用甲醇洗几次。烘干，得到中间体产物 **pre-pyND** 3.48 g，产率 92%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 11.34 (br,d, $J = 14.0$ Hz, 1H), 8.71~8.67 (m, 2H), 8.63 (d, $J = 2.7$ Hz, 1H), 8.54 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.40 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.87~7.83 (m, 1H), 7.74 (dd, $J = 8.9, 2.7$ Hz, 1H), 7.36~7.34 (m, 1H), 1.78 (s, 6H). MS (m/z , ESI): calcd for C₁₇H₁₅N₃O₄ 325, found 326(+ H⁺).

从中间体到产物 **pyND** 的合成方法同 **8mCND**。产率 84%。¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ): 11.98 (br, 1H), 8.70~8.67 (m, 2H), 8.60 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.12 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 7.94~7.88 (m, 2H), 7.42~7.40 (m, 1H), 6.36 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H). MS (m/z , ESI): calcd for C₁₃H₉N₃O 223, found 224(+ H⁺). EA for C₁₃H₉N₃O: N:18.82; C:69.95; H:4.06 Found N:18.86; C:70.12; H:4.10.

(二) 铕配合物 **Eu(pyND)₃** 的合成:

同 **Eu(Ac-CND)₃**，用配体 **pyND** 代替 **Ac-CND**。产率: 90%。MS (m/z , ESI): calcd for C₃₉H₂₄EuN₉O₃ 819, found 820(+ H⁺). EA for C₃₉H₂₄EuN₉O₃·2 H₂O: N:14.75; C:54.81; H:3.30 Found N:14.74; C:55.45; H:3.40.

实施例 5

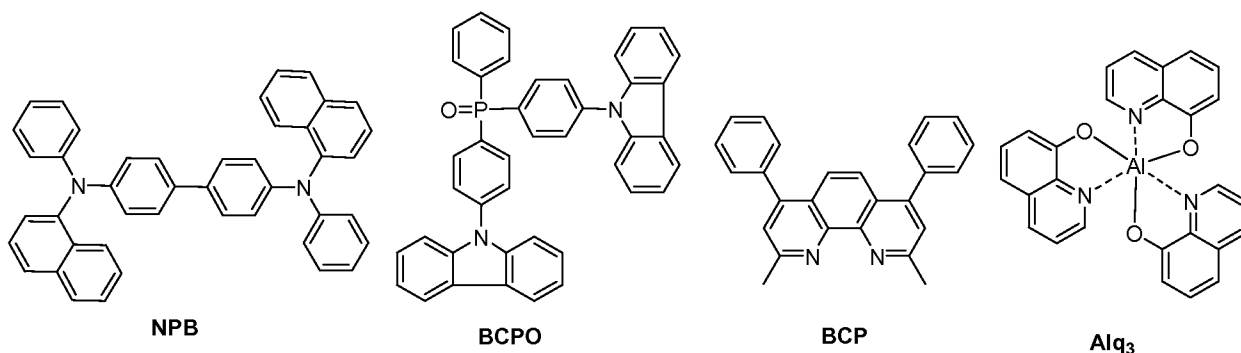
(一) 光致发光性质:

以铕配合物 **Eu(8mCND)₃** 为例，以联吡啶钌水溶液作为参比，测得的光致发光量子产率为 40%左右（乙腈溶液中，未除氧），在铕配合物中处于较高水平。从配合物的激发光谱（**EuL₃-ex**）和发射光谱（**EuL₃-em**）上来看（图 1），该类型的铕配合物可以吸收紫外光，并下转换发出红光，可以用作 LED 中的红色荧光粉。与现在常用的无机红色荧光粉相比（比如 Y₂O₃: Eu³⁺），其荧光量子产率更高。并且该配合物分子结构比较紧凑，不容易产生热淬灭，发光的热稳定性很好。将该类型的铕配合物用于 LED 荧光粉，可以有效地减少稀土 Eu 的用量，从而大大降低成本。

(二) 电致发光器件的制作:

本实施例的稀土铕配合物电致发光器件所用材料包括导电玻璃（ITO）衬底层，空穴传输层选用 N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-1,1'-二苯基-4,4'-二胺（NPB），发光层选用 **Eu(8mCND)₃**，空穴阻挡层为 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉(BCP)、电子传输层为 8-羟基喹啉铝（AlQ），阴极层为镁银合金。可以表示为 ITO/NPB(30nm)/ Eu: BCPO(1:1,

20nm)/BCP(10nm)/AlQ(30nm)/Mg_{0.9}Ag_{0.1} (器件结构示意图见图2)。



电致发光器件可按本领域已知的方法制作，如按参考文献 (*Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913) 公开的方法制作。具体方法为：于高真空（小于 8×10^{-5} Pa）条件下，在经过清洗的导电玻璃（ITO）衬底上依次沉积空穴传输材料、发光材料、电子传输材料及阴极材料。

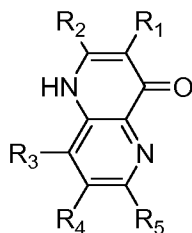
ITO 玻璃片（有效面积 3×3 平方毫米），将其分别用有机溶剂超声清洗干净后，烘干，臭氧清后洗置于真空镀膜机里，在小于 8×10^{-5} Pa 的高真空条件下，以石英晶体振荡器监控各层的厚度，将空穴传输材料、有机小分子、电子传输材料以及金属阴极镁银合金（Mg_{0.9}Ag_{0.1}）依次沉积到导电玻璃上。各有机层的厚度可以改变。

测量器件性能及电致发光光谱时，ITO 电极总是与正极相连。电致发光光谱的测定是在 PR650 光谱仪或 Hitachi F4500 荧光光谱仪上，给器件施加一恒压（通常在 3-30 伏之间）的同时，记录其发射光谱（见图 3）。

电压-电流（I-V）曲线和电压-亮度（L-V）曲线是由计算机控制的 Keithley 2400 Sourcemeter Unit 上测定的，亮度由硅光电二极管矫正（见图 4）。

该铕配合物电致发光器件在 9 V 时起亮，15.5 V 时亮度达到 100 cd m^{-2} ，此时的功率效率为 0.34 lm W^{-1} ，电流效率为 1.67 cd A^{-1} ，最大亮度是 868 cd m^{-2} 。这是器件未经优化的结果，为铕配合物电致发光中的中等水平。相信经过优化处理能使其发光性能进一步提高。

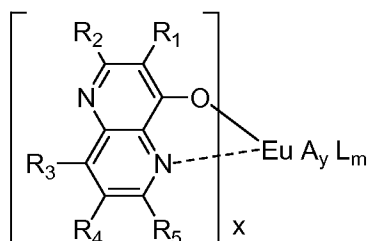
1. 一种铈配合物，结构通式为 $\text{Eu}(\text{ND})_x\text{A}_y\text{L}_m$ ，其中：ND 为式 I 所示的 4-羟基-1,5-萘啶类阴离子配体，A 为除 ND 以外的其他阴离子配体，L 为中性配体； $x=1、2$ 或 3 ， $y=0、1$ 或 2 ，并且 $x+y=3$ ； $m=0、1、2$ 或 3 ；



式 I

式 I 中， $R_1、R_2、R_3、R_4$ 和 R_5 各自独立为氢原子、卤素原子、硝基、氰基、烷基、卤素取代烷基、烯基、炔基、氨基、N-取代氨基、烷氧基、羧基、酯基、酰基、酰氨基、N-取代酰胺基、芳基或杂环芳基。

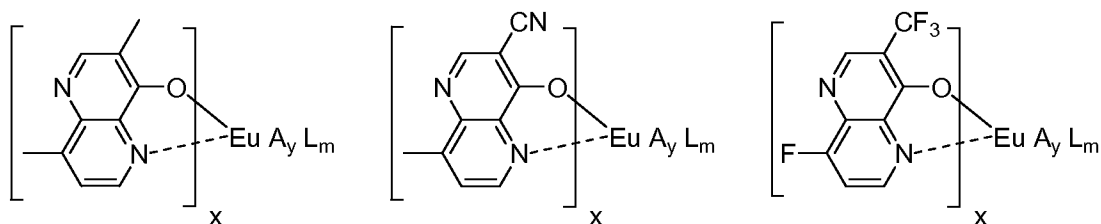
2. 如权利要求 1 所述的铈配合物，其特征在于，所述铈配合物的结构如式 II 所示：



式 II

式 II 中， $R_1、R_2、R_3、R_4$ 和 R_5 各自独立为氢原子、卤素原子、硝基、氰基、烷基、卤素取代烷基、烯基、炔基、氨基、N-取代氨基、烷氧基、羧基、酯基、酰基、酰氨基、N-取代酰氨基、芳基或杂环芳基，且 R_5 不含有氮或者氧配位点；A 为除 ND 外的其他阴离子配体，L 为中性配体； $x=1、2$ 或 3 ， $y=0、1$ 或 2 ，并且 $x+y=3$ ； $m=0、1、2$ 或 3 。

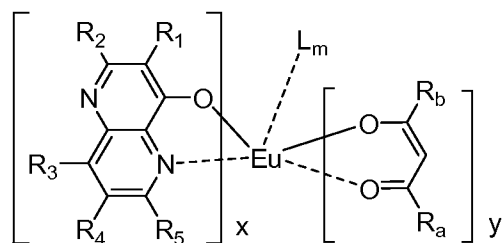
3. 如权利要求 2 所述的铈配合物，其特征在于，所述铈配合物是具有下列结构之一的铈配合物：



其中 A、L、x、y 和 m 如权利要求 2 所述。

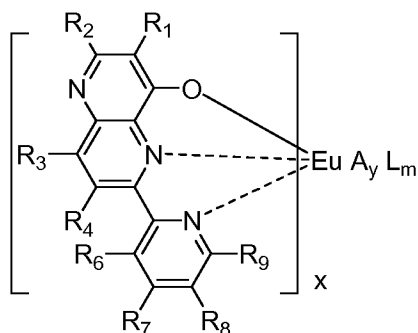
4. 如权利要求 2 所述的铈配合物，其特征在于，所述 A 为 β -二酮类配体，所述铈配合物

具有下列结构:

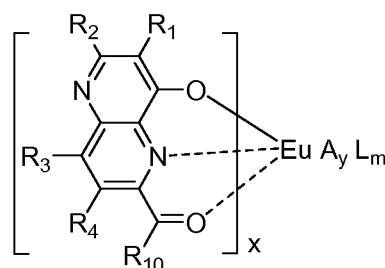


上式中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各自独立为氢原子、卤素原子、硝基、氰基、烷基、卤素取代烷基、烯基、炔基、氨基、N-取代氨基、烷氧基、羧基、酯基、酰基、酰胺基、N-取代酰氨基、芳基或杂环芳基, 且 R_5 不含有氮或者氧配位点; R_a 、 R_b 各自独立为芳基、杂环芳基或含氟烷基; L 为中性配体; $x=1$ 或 2 , $y=1$ 或 2 , 并且 $x+y=3$; $m=0$ 、 1 、 2 或 3 。

5. 如权利要求 1 所述的铕配合物, 其特征在于, 式 I 中 R_5 为含氮或者氧配位点的基团, 则所述 4-羟基-1,5-萘啶类配体为三齿阴离子配体, 所形成的配合物 $Eu(ND)_x A_y L_m$ 中, A 为除 ND 外的其他阴离子配体, L 为中性配体; $x=1$ 、 2 或 3 , $y=0$ 、 1 或 2 , 且 $x+y=3$; $m=0$ 、 1 或 2 。
6. 如权利要求 5 所述的铕配合物, 其特征在于, 所述 R_5 为氮杂五元环芳基、氮杂六元环芳基或者是含羰基的基团。
7. 如权利要求 6 所述的铕配合物, 其特征在于, 所述铕配合物的结构如式 III 或式 IV 所示:



式 III

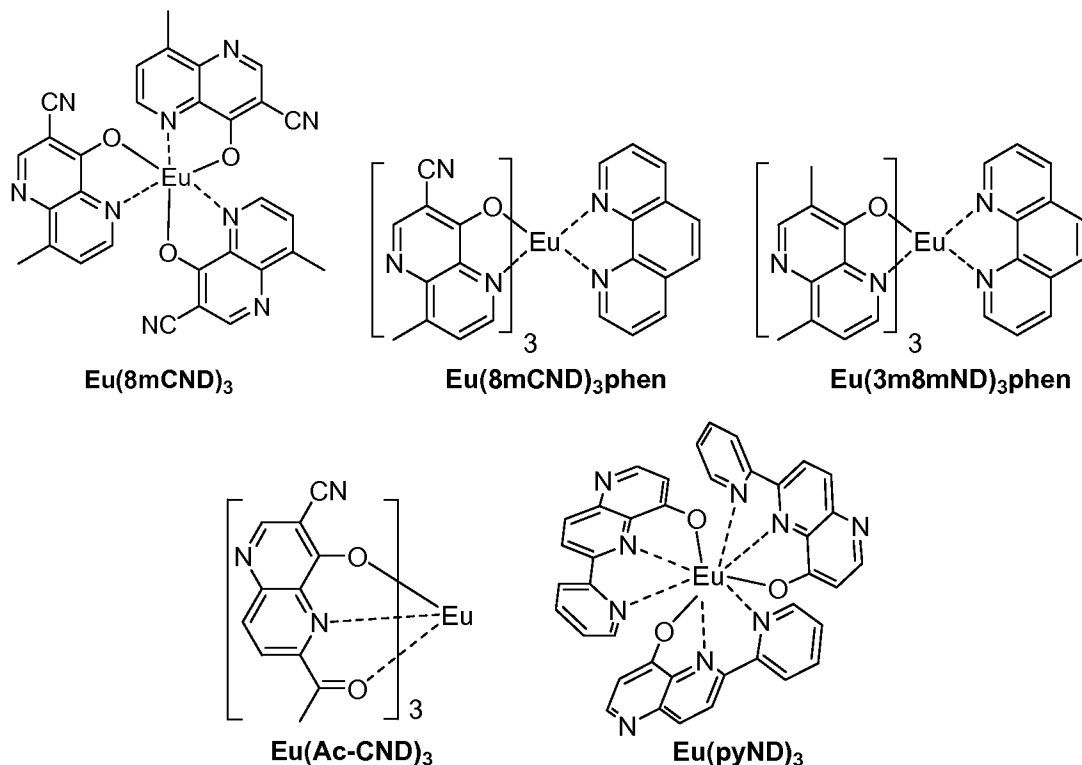


式 IV

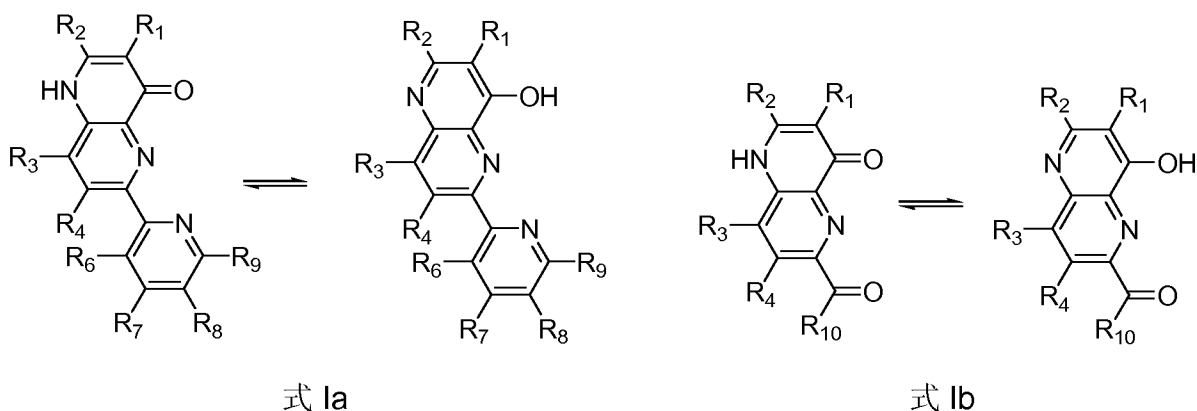
式 III 和式 IV 中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立为氢原子、卤素原子、硝基、氰基、烷基、卤素取代烷基、烯基、炔基、氨基、N-取代胺基、烷氧基、羧基、酯基、酰基、酰氨基、N-取代酰胺基、芳基或杂环芳基; R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 各自独立为氢原子、卤素原子、硝基、氰基、烷基、卤素取代烷基、氨基、N-取代氨基或烷氧基; R_{10} 为羟基、烷基、卤素取代烷基、氨基、N-取代氨基或烷氧基; A 为除 ND 外的其他阴离子配体, L 为中性配体;

$x=1、2$ 或 3 , $y=0、1$ 或 2 , 且 $x+y=3$; $m=0、1$ 或 2 。

8. 如权利要求 1 所述的铕配合物, 其特征在于, 所述铕配合物是下列配合物之一:



9. 一种三齿配体, 具有下列式 la 或式 lb 所示的结构:



式 la 和式 lb 所示的三齿配体均具有烯醇式和酮式两种共振结构, 其中: $\text{R}_1、\text{R}_2、\text{R}_3$ 和 R_4 各自独立为氢原子、卤素原子、硝基、氰基、烷基、卤素取代烷基、烯基、炔基、氨基、N-取代胺基、烷氧基、羧基、酯基、酰基、酰氨基、N-取代酰胺基、芳基或杂环芳基; $\text{R}_6、\text{R}_7、\text{R}_8$ 和 R_9 各自独立为氢原子、卤素原子、硝基、氰基、烷基、卤素取代烷基、氨基、N-取代胺基或烷氧基; R_{10} 为羟基、烷基、卤素取代烷基、氨基、N-取代胺基或烷氧基。

10. 权利要求 1~8 中任一权利要求所述的铕配合物作为发光材料的用途。

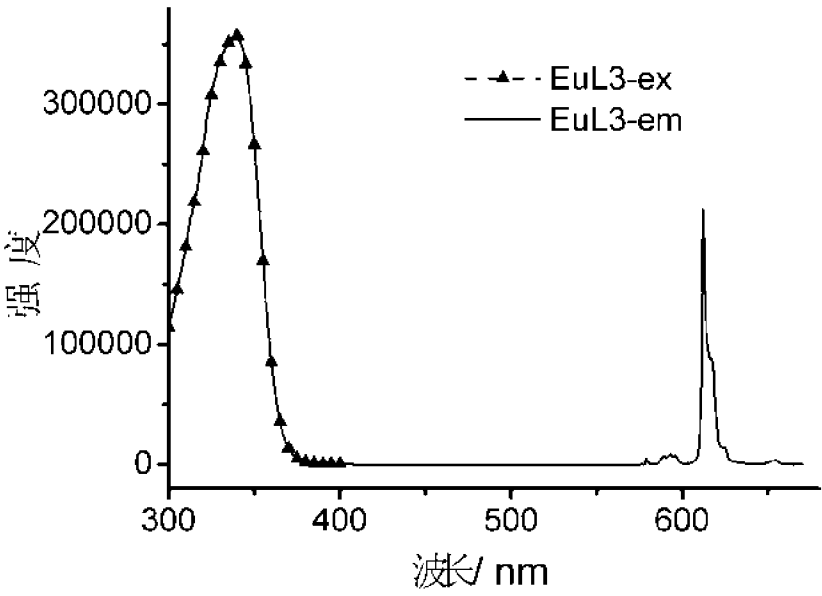


图 1

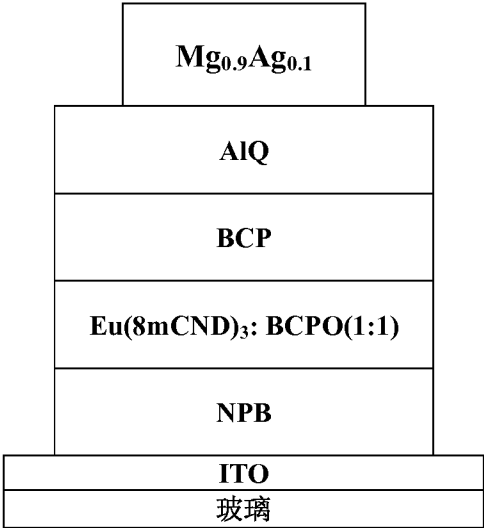


图 2

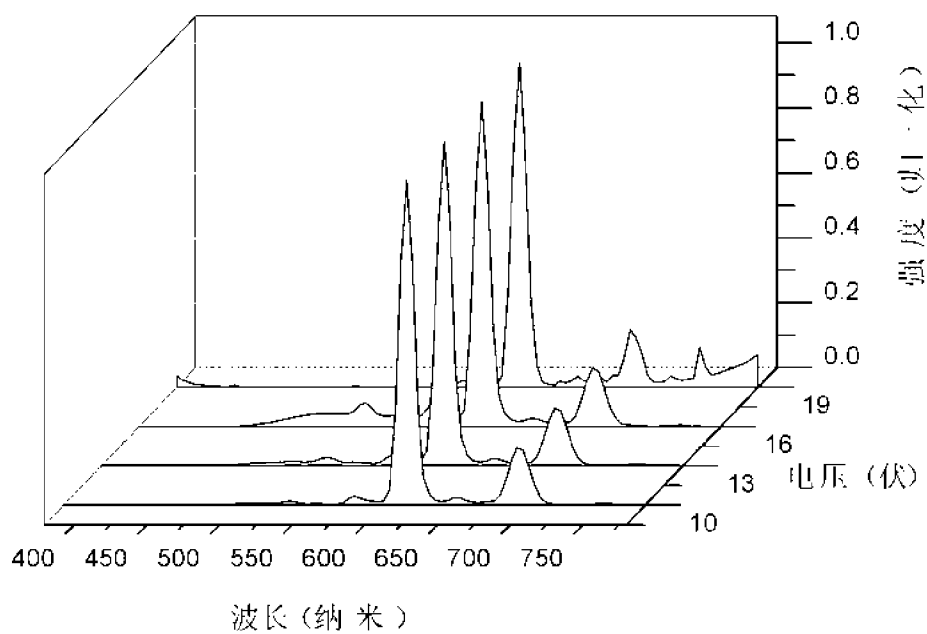


图 3

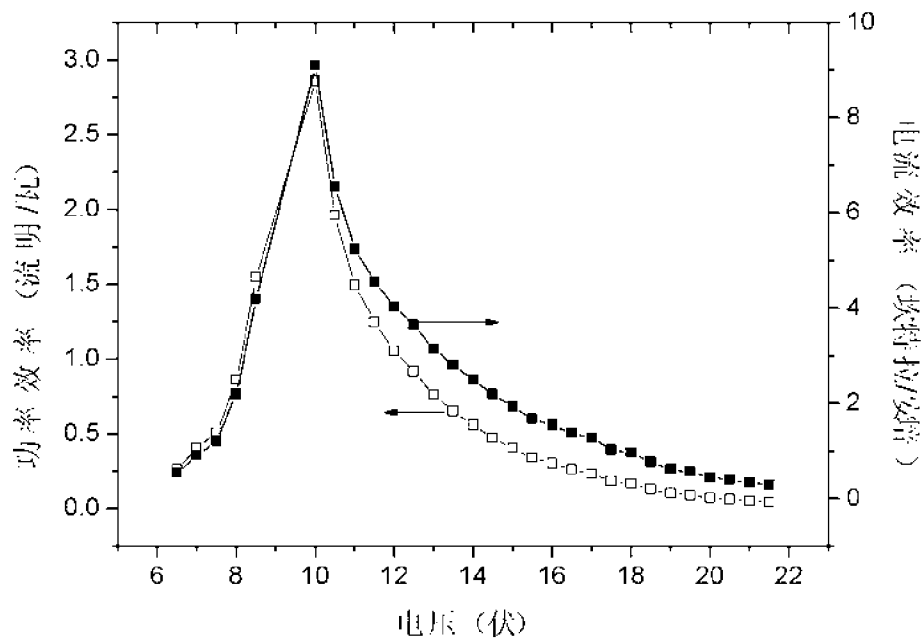


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/071298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07F 5, C07D 471, C09K 11

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

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

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, CAPLUS, REG (STN): PEKING UNIVERSITY; BIAN, Zuqiang+WEL, Huibo+DING, Fei+HUANG, Chunhui; europium, Eu, rare earth, thulium, complex, ligand, naphthalene, naphthalin, naphthyridine, photoluminescence, electroluminescence, luminescence, structure search according to complexes of claim 1 and ligands of claim 9

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1587343 A (FUDAN UNIVERSITY), 02 March 2005 (02.03.2005), see the whole document, especially claims 1-5, and embodiments 1-3	1-8, 10
A	US 6143760 A (NEUROGEN CORP.), 07 November 2000 (07.11.2000), see the whole document, especially claim 1, and description, column 10	9
A	CHEN, Zhuqi et al., Synthesis and electroluminescent property of novel europium complexes with oxadiazole substituted 1,10-phenanthroline and 2,20-bipyridine ligands, NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, 2010, vol. 34, pages 487-494	1-8, 10
A	CN 101066975 A (PEKING UNIVERSITY), 07 November 2007 (07.11.2007), see the whole document, especially claims 1-8	1-8, 10
A	US 6352990 B1 (BRISTOL-MYERS SQUIBB CO.), 05 March 2002 (05.03.2002), see the whole document, especially description, column 35, compound A2	9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 29 April 2012 (29.04.2012)	Date of mailing of the international search report 31 May 2012 (31.05.2012)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer CHANG, Xiaoyu Telephone No.: (86-10) 62084403

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2012/071298

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/071298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

C07F 5/00 (2006.01) i

C07D 471/04 (2006.01) i

C09K 11/06 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/071298

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C07F 5, C07D 471, C09K 11

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, CAPLUS, REG (STN)

北京大学, 卞祖强+卫慧波+丁飞+黄春辉, 铕, 稀土, 羧啶, 配合物, 配体, 发光, 电致发光, 光致发光, europium, Eu, rare earth, thulium, complex, ligand, naphthalene, naphthalin, naphthyridine, photoluminescence, electroluminescence, luminescence, 根据权利要求 1 配合物和权利要求 9 的配体的结构检索

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 1587343 A (复旦大学), 02.3 月 2005 (02.03.2005), 参见全文, 尤其是权利要求 1-5 和实施例 1-3	1-8、10
A	US 6143760 A (NEUROGEN CORP.), 07.11 月 2000 (07.11.2000), 参见全文, 尤其是权利要求 1 和说明书第 10 栏	9
A	ZHUQI CHEN 等, Synthesis and electroluminescent property of novel europium complexes with oxadiazole substituted 1, 10-phenanthroline and 2, 20-bipyridine ligands, New Journal of Chemistry, 2010, 34 卷, 第 487-494 页	1-8、10
A	CN 101066975 A (北京大学), 07.11 月 2007 (07.11.2007), 参见全文, 尤其是权利要求 1-8	1-8、10
A	US 6352990 B1 (BRISTOL-MYERS SQUIBB CO), 05.3 月 2002 (05.03.2002), 参见全文, 尤其是说明书第 35 栏化合物 A2	9

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

29.4 月 2012(29.04.2012)

国际检索报告邮寄日期

31.5 月 2012 (31.05.2012)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

常晓崕

电话号码: (86-10) 62084403

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/071298

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 1587343 A	02. 03. 2005	CN 100395308 C	18. 06. 2008
US 6143760 A	07. 11. 2000	US 6399604 B	04. 06. 2002
		US 2002156280 A	24. 10. 2002
		US 6646124 B	11. 11. 2003
		INKOL 9801570 A	11. 03. 2005
CN 101066975 A	07. 11. 2007	CN 101066975 B	02. 06. 2010
		WO 2008154798 A1	24. 12. 2008
US 6352990 B1	05. 03. 2002	WO 9835967 A2	20. 08. 1998
		AU 6279598 A	08. 09. 1998
		EP 0970082 A2	12. 01. 2000
		JP 2001511813 A	14. 08. 2001
		AU 8555101 A	07. 02. 2002
		US 2002049207 A1	25. 04. 2002
		AU 769402 B	22. 01. 2004
		AU 2004201701 A1	20. 05. 2004
		US 6974808 B2	13. 12. 2005
		CA 2281525 A	20. 08. 1998

A. 主题的分类

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

C07F 5/00 (2006.01) i

C07D 471/04 (2006.01) i

C09K 11/06 (2006.01) i