

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02005/087780

発行日 平成20年1月24日 (2008.1.24)

(43) 国際公開日 平成17年9月22日 (2005.9.22)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO7D 495/14 (2006.01)	CO7D 495/14 F	3K107
CO7F 7/08 (2006.01)	CO7F 7/08 CSPW	4CO71
CO7D 517/14 (2006.01)	CO7D 517/14	4HO49
CO7D 517/22 (2006.01)	CO7D 517/22	
HO1L 51/50 (2006.01)	CO7D 495/14 A	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 26 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2006-510944 (P2006-510944)	(71) 出願人	503360115 独立行政法人科学技術振興機構
(21) 国際出願番号	PCT/JP2005/004006		埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(22) 国際出願日	平成17年3月8日 (2005.3.8)	(74) 代理人	110000338 特許業務法人原謙三国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2004-68039 (P2004-68039)	(72) 発明者	山口 茂弘 日本国愛知県名古屋市千種区北千種1-9 番地 1-214号
(32) 優先日	平成16年3月10日 (2004.3.10)	(72) 発明者	岡本 敬宏 日本国愛知県名古屋市千種区不老町 国立 大学法人名古屋大学 理学研究科 物質理 学専攻 反応有機化学研究室内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	Fターム (参考)	3K107 AA01 CC45 DD59 DD71 DD74 DD78

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含カルコゲン縮環多環式有機材料及びその製造方法

(57) 【要約】

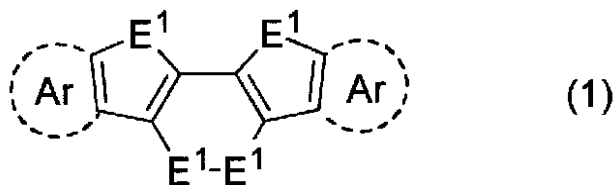
ジアセチレン誘導体を出発原料に用い、有機リチウム試薬を用いてジリチオ化した後、過剰量のカルコゲン (S, Se) と反応させることにより、分子内環化反応が進行し同時に三つの環の骨格形成がおこったジカルコゲニド結合を有する含カルコゲン縮環多環式有機材料が得られることを見いだした。また、得られた化合物からの脱カルコゲン反応を行うことにより、ヘテロアセンが良好な収率で得られることも見いだした。これらの合成的手法により、一連の高平面性含カルコゲン 電子系材料の合成が可能となった。この結果、優れた電荷輸送特性を発揮できる含カルコゲン縮環多環式有機材料及びその製造方法を提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)

【化 2 1】



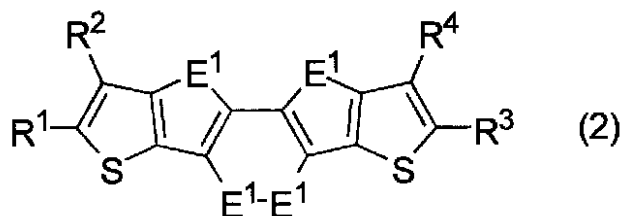
10

(式中、 E^1 は S 又は S e を示し、Ar は、ベンゼン、置換ベンゼン、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、チオフェン、置換チオフェン、フラン、置換フラン、ピロール、置換ピロール、セレンフェン、置換セレンフェン、ピリジン、置換ピリジン、チアゾール、置換チアゾール、ベンゾチオフェン、置換ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、置換ベンゾフラン、インドール、又は置換インドールの、一つの二重結合部位を介して縮環している基を示し、 $E^1 = S$ のとき、Ar = ベンゼンを除く) で示される構造を有することを特徴とする含カルコゲン縮環多環式有機材料。

【請求項 2】

下記式(2)

【化 2 2】



20

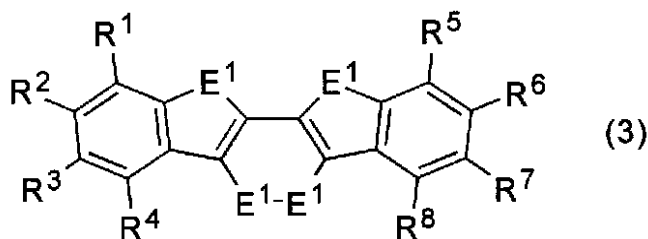
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、独立に、アリアル基、置換アリアル基、オリゴアリアル基、置換オリゴアリアル基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、1価のオリゴ複素環基、1価の置換オリゴ複素環基、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリアルオキシ基、アリアルチオ基、アリアルアルキル基、アリアルアルコキシ基、アリアルアルキルチオ基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、アゾ基、カルボキシル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ポリル基、置換ポリル基、ホスフィノ基、置換ホスフィノ基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリアルスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、又はハロゲン原子を示す) で示される構造を有することを特徴とする請求項 1 記載の含カルコゲン縮環多環式有機材料。

30

【請求項 3】

下記式(3)

【化 2 3】



40

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、独立に、アリアル基、置換アリアル基、オリゴアリアル基、置換オリゴアリアル基、1価の複素環基、1価の置換

50

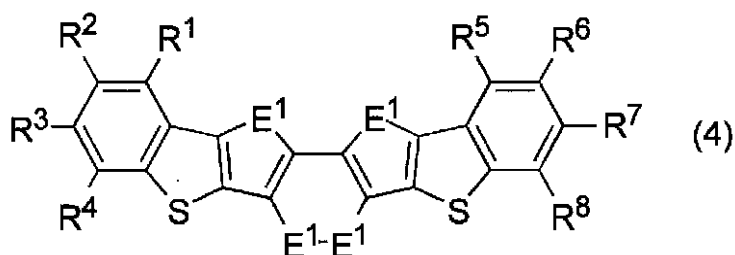
複素環基、1価のオリゴ複素環基、1価の置換オリゴ複素環基、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、アゾ基、カルボキシル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ボリル基、置換ボリル基、ホスフィノ基、置換ホスフィノ基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、又はハロゲン原子を示し、 $E^1 = S$ のとき、 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = R^8 =$ 水素原子である場合を除く) で示される構造を有することを特徴とする請求項1記載の含カルコゲン縮環多環式有機材料。

10

【請求項4】

下記式(4)

【化24】



20

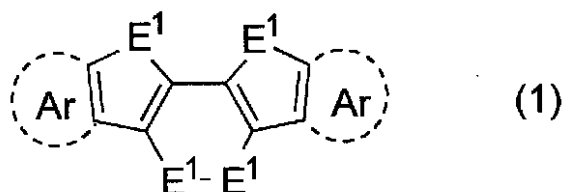
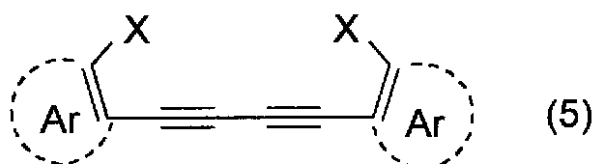
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、独立に、アリール基、置換アリール基、オリゴアリール基、置換オリゴアリール基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、1価のオリゴ複素環基、1価の置換オリゴ複素環基、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、アゾ基、カルボキシル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ボリル基、置換ボリル基、ホスフィノ基、置換ホスフィノ基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、又はハロゲン原子を示す) で示される構造を有することを特徴とする請求項1記載の含カルコゲン縮環多環式有機材料。

30

【請求項5】

下記式(5)に示された、

【化 2 5】



10

ジアセチレン類（式中、Xは、I、Br又はClを示す）に対し、分子内三重環化反応により請求項1に記載の含カルコゲン縮環多環式有機材料を得ることを特徴とする含カルコゲン縮環多環式有機材料の製造方法。

【請求項6】

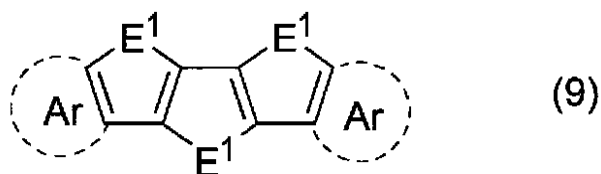
20

前記ジアセチレン類に対し、有機金属塩基を用いたハロゲン-メタル交換反応によりジメタル化した後、カルコゲン単体E¹と反応させることを特徴とする請求項5記載の含カルコゲン縮環多環式有機材料の製造方法。

【請求項7】

下記式(9)

【化 2 6】



30

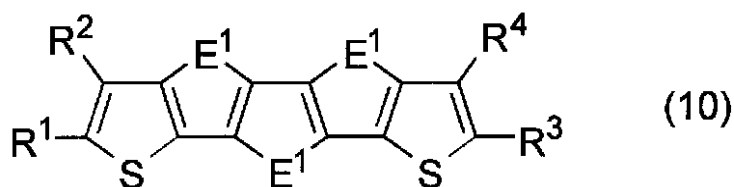
（式中、E¹はS又はSeを示し、Arは、ベンゼン、置換ベンゼン、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、チオフェン、置換チオフェン、フラン、置換フラン、ピロール、置換ピロール、セレンフェン、置換セレンフェン、ピリジン、置換ピリジン、チアゾール、置換チアゾール、ベンゾチオフェン、置換ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、置換ベンゾフラン、インドール、又は置換インドールの、一つの二重結合部位を介して縮環している基を示し、E¹ = Sのとき、Ar = ベンゼンを除く）で示されるヘテロアセン化合物であることを特徴とする含カルコゲン縮環多環式有機材料。

【請求項8】

40

下記式(10)

【化 2 7】



（式中、R¹、R²、R³、R⁴は、独立に、アリール基、置換アリール基、オリゴアリール基、置換オリゴアリール基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、1価のオリゴ複

50

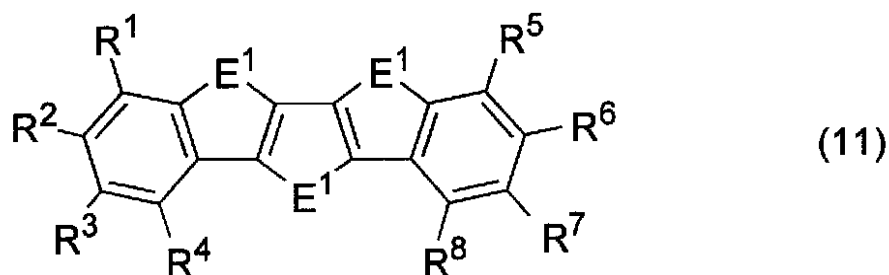
素環基、1価の置換オリゴ複素環基、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、アゾ基、カルボキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ボリル基、置換ボリル基、ホスフィノ基、置換ホスフィノ基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、又はハロゲン原子を示し、 $E^1 = S$ のとき、 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ 水素原子、または $R^1 =$ メチル基、 $R^2 = R^3 = R^4 =$ 水素原子である場合を除く) で示される構造を有するヘテロアセン化合物であることを特徴とする請求項7記載の含カルコゲン縮環多環式有機材料。

10

【請求項9】

下記式(11)

【化28】



20

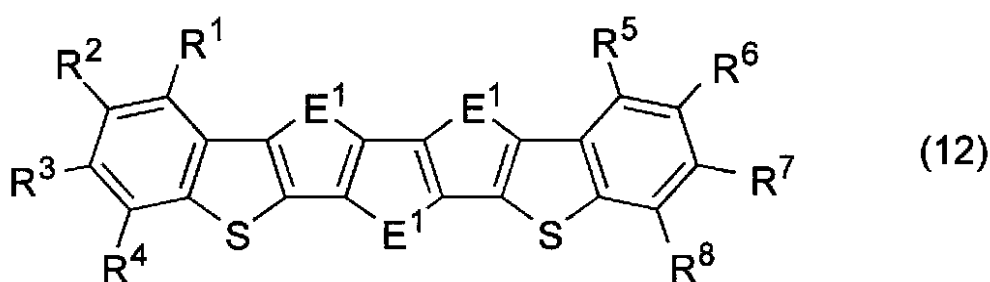
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、独立に、アリール基、置換アリール基、オリゴアリール基、置換オリゴアリール基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、1価のオリゴ複素環基、1価の置換オリゴ複素環基、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、アゾ基、カルボキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ボリル基、置換ボリル基、ホスフィノ基、置換ホスフィノ基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、又はハロゲン原子を示し、 $E^1 = S$ のとき、 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = R^8 =$ 水素原子である場合を除く) で示される構造を有するヘテロアセン化合物であることを特徴とする請求項7記載の含カルコゲン縮環多環式有機材料。

30

【請求項10】

下記式(12)

【化29】



40

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、独立に、アリール基、置換アリール基、オリゴアリール基、置換オリゴアリール基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、1価のオリゴ複素環基、1価の置換オリゴ複素環基、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル

50

基、アリアルアルコキシ基、アリアルアルキルチオ基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、アゾ基、カルボキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ポリル基、置換ポリル基、ホスフィノ基、置換ホスフィノ基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリアルスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、又はハロゲン原子を示す)で示される構造を有するヘテロアセン化合物であることを特徴とする請求項7記載の含カルコゲン縮環多環式有機材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、有機薄膜トランジスタや有機電界発光(エレクトロルミネッセンス、以下、ELと略記する)素子に応用可能な高効率電荷輸送特性を有する含カルコゲン縮環多環式有機材料及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機薄膜トランジスタ(TFT)や有機電界発光(EL)素子などの有機エレクトロニクス分野において、優れた電荷輸送特性を示す材料の開発は、p型、n型を問わず、最も根本的かつ最も重要な問題の一つであり、上記開発に関する、全世界をあげての熾烈な競争が繰りひろげられている状況にある。

20

【0003】

上記材料の分子設計としては、有効な分子間相互作用の実現を視野に入れた高平面性共役骨格の構築が有望である。実際、そのような構造を備えたアセン系化合物であるペントセンは、高い電荷輸送特性を示すことがよく知られており、広範な研究対象になっている。

【0004】

これに対し、ヘテロ原子を導入したヘテロアセン類やその類似のジカルコゲニド結合を有する縮環多環式芳香族化合物も有望な前記材料として期待できる。

【特許文献1】 特開2001-261794号公報(公開日:2001年9月26日)

【非特許文献1】 K. Oyazui, T. Iwasaki, Y. Tsukahara, E. Tsuchida, *Macromolecules*, 2004, ASAP.

30

【非特許文献2】 S. Naoki, Y. Mazaki, K. Kobayashi, T. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1992, pp765.

【非特許文献3】 Y. Mazaki, K. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, pp3315.

【非特許文献4】 K. Kobayashi, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 1989, 43, pp187.

【非特許文献5】 W. Schroth, E. Hintzsche, H. Viola, R. Winkler, H. Klose, R. Boese, R. Kempe, J. Sieler, *Chem. Ber.*, 1994, 127, pp401.

40

【非特許文献6】 W. Schroth, E. Hintzsche, M. Felicetti, R. Spitzner, J. Sieler, R. Kempe, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., 1994, 33, pp739.

【非特許文献7】 W. Schroth, D. Strohl, I. Thondorf, W. Brandt, M. Felicetti, T. Gelbrich, *Tetrahedron*, 1995, 51, pp8853.

【非特許文献8】 W. Schroth, E. Hintzsche, H. Jordan, T. Jende, R. Spitzner, I. Thondorf, *Tetrahedro*

50

n, 1997, 53, pp7509.

【非特許文献9】 R. D. Adams, B. Captain, J. L. Smith Jr., J. Organomet. Chem., 2004, 689, 65.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

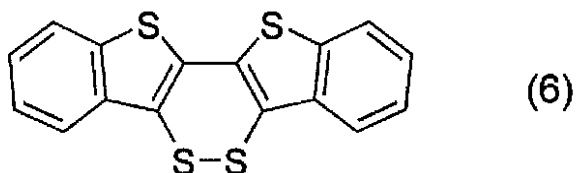
【0005】

しかしながら、上記ジカルコゲニド結合を有する縮環多環式芳香族化合物は、効率的かつ一般的合成法の欠如のため、これまで有機エレクトロニクス分野に応用された例はほとんどない（特許文献1、非特許文献1乃至4）。よって、上記化合物に関する効率的かつ一般的合成法が望まれているという課題を生じている。

10

【0006】

【化1】



【0007】

上記ジカルコゲニド結合を有する縮環多環式芳香族化合物に関連するものとして、唯一、無置換ベンゾ縮環誘導体（上記の式（6））についての合成と構造に関する研究がシュロス（Schroth）らにより報告されているが（非特許文献5乃至8）、これらの報告には、上記構造を有機エレクトロニクス分野への応用については何ら開示も示唆もされていない。

20

【0008】

また、ヘテロアセン類としては、小林、土田らにより、下記の式（9）で示される化合物のうち無置換体（ $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$ ）及びモノメチル置換体（ $R^1 = Me$ 、 $R^2 = R^3 = R^4 = H$ ）の合成が（非特許文献2乃至4、特許文献1）、また、土田らにより、高分子状ポリチアアセン類の合成が報告されているが（特許文献1及び非特許文献2）、置換基を有するヘテロアセン類の自在な精密合成は達成されておらず、その開発が

30

【0009】

（本発明の要旨）

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、本発明者らが、今回、概念的に新しい合成法の開発に取り組み、この重要な化合物群である一連の含カルコゲン縮環多環式有機材料の効率的・一般的合成法の開発に成功したことにより、上記化合物群及びその製造方法を提供することを目的としている。

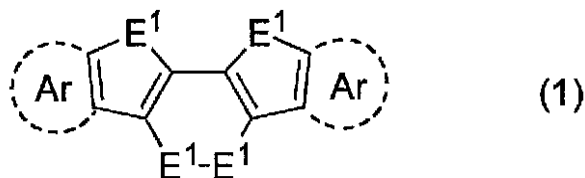
【0010】

本発明に係る含カルコゲン縮環多環式有機材料は、上記課題を解決するために、下記式（1）

40

【0011】

【化2】



（式中、 E^1 はS、又はSeを示し、Arは、ベンゼン、置換ベンゼン、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、チオフェン、置換チオフェン、フラン

50

、置換フラン、ピロール、置換ピロール、セレンフェン、置換セレンフェン、ピリジン、置換ピリジン、チアゾール、置換チアゾール、ベンゾチオフェン、置換ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、置換ベンゾフラン、インドール、又は置換インドールの、一つの二重結合部位を介して縮環する基を示し、但し、 $E^1 = S$ のとき、 $Ar =$ ベンゼンを除く)で示される構造を有することを特徴としている。

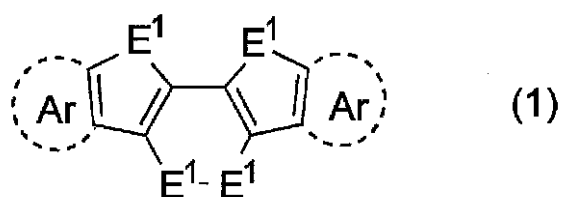
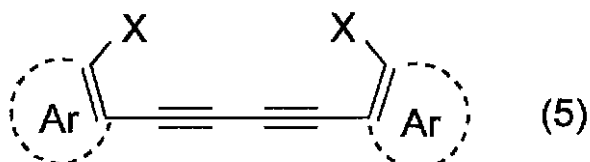
【0012】

本発明に係る、含カルコゲン縮環多環式有機材料の製造方法は、前記課題を解決するために、下記式(5)に示された、

【0013】

【化3】

10



20

ジアセチレン類(式中、 X は、 I 、 Br 又は Cl を示す)に対し、分子内三重環化反応により前記の含カルコゲン縮環多環式有機材料を得ることを特徴としている。

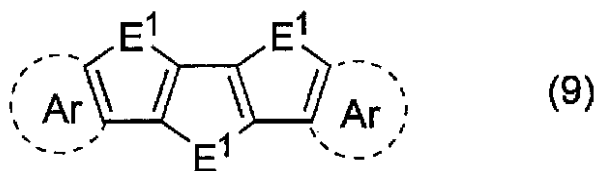
【0014】

本発明に係る他の含カルコゲン縮環多環式有機材料は、前記課題を解決するために、下記式(9)

30

【0015】

【化4】



(式中、 E^1 は S 又は Se を示し、 Ar は、ベンゼン、置換ベンゼン、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、チオフェン、置換チオフェン、フラン、置換フラン、ピロール、置換ピロール、セレンフェン、置換セレンフェン、ピリジン、置換ピリジン、チアゾール、置換チアゾール、ベンゾチオフェン、置換ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、置換ベンゾフラン、インドール、又は置換インドールの、一つの二重結合部位を介して縮環している基を示し、 $E^1 = S$ のとき、 $Ar =$ ベンゼンを除く)で示されるヘテロアセン化合物であることを特徴としている。

40

【発明の効果】

【0016】

本発明に係る含カルコゲン縮環多環式有機材料は、以上のように、式(1)又は式(9)に示す構造を備えているので、優れた電荷輸送特性を示すと想定されるから、有機薄膜トランジスタ(TFT)や有機電界発光(EL)素子などの有機エレクトロニクス分野に

50

好適であるという効果を奏する。

【0017】

本発明に係る含カルコゲン縮環多環式有機材料の製造方法は、以上のように、分子内三重環化反応により、優れた電荷輸送特性を示すと想定される含カルコゲン縮環多環式有機材料が得られるので、有機薄膜トランジスタ(TFT)や有機電界発光(EL)素子などの有機エレクトロニクス分野に好適な含カルコゲン縮環多環式有機材料の製造を簡便化・一般化できるという効果を奏する。

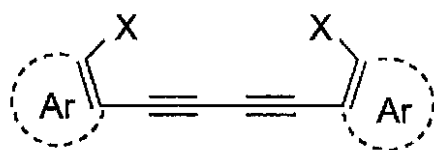
【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の実施の第一形態について説明すると以下の通りである。以下に、式(1)で示される化合物の合成方法について説明する。まず、下記の反応式(8)に示すように、式(7)で示されるジアセチレン類を原料として有機金属塩基を用いたハロゲン-メタル交換反応によりジメタル化した後、カルコゲン単体 E^1 と反応させることにより、式(1)で示される化合物(含カルコゲン縮環多環式有機材料)を分子内三重環化反応によって合成することができる。

【0019】

【化5】



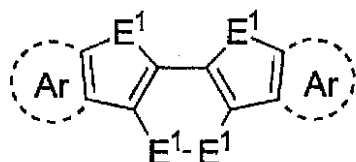
(7) $X = I, Br, Cl$

10

20



... (8)



(1)

30

【0020】

この際、用いる有機金属塩基としては、 $n-BuLi$ 、 $s-BuLi$ 、 $t-BuLi$ などの有機リチウム試薬やアルキルグリニャール試薬などの有機マグネシウム試薬が使用できる。このうち、 $t-BuLi$ を用いてTHF中でメタル化を行うとき、最も収率がよい。また、用いるカルコゲン単体 E^1 として、 S_8 などの反応性の高いカルコゲン単体の他、カルコゲン単体 E^1 として、市販の S (硫黄)又は Se (セレン)の結晶(S_8 又は Se_8)あるいはそれらの粉末などが使用できる。

【0021】

さらに、上記のカルコゲン単体 E^1 は、ジアセチレン類が1モル量に対し、2モル量乃至10モル量、好ましくは4モル量乃至6モル量用いることが望ましい。上記原料としては、ハロゲン化された環状化合物基を少なくとも2つ有するジアセチレン類が好ましい。上記ハロゲン化は、上記環状化合物基の2位が望ましい。上記環状化合物基としては、特に限定されないが、ベンゼンに対応するフェニル基や、チオフェン由来の基が挙げられ、さらに置換基を有していてもよい。

40

【0022】

以下、本発明をさらに詳細に説明するために各実施例をそれぞれ示すが、本発明はこれら各実施例にて限定されるものではない。合成スキームと実際の操作、化合物の同定に関する結果を以下に示す。なお、上記及び以下に示す全ての反応は、アルゴンガスの雰囲気下で行った。

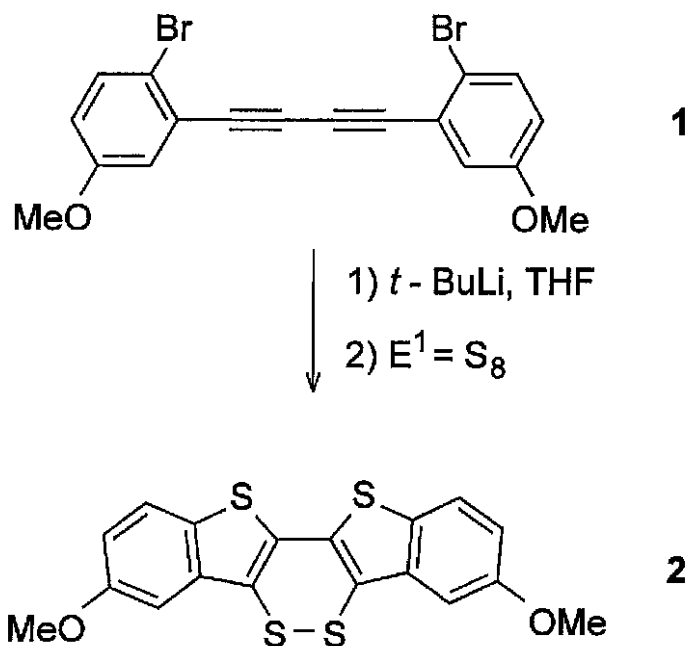
【0023】

50

(化合物2の合成)

【0024】

【化6】



10

20

【0025】

化合物1 (2.3 g、5.5 mmol) の THF (25 mL) 溶液に、*t*-BuLi (1.43 Mヘプタン溶液、15.4 mL、22 mmol) を -78 で5分間かけて加えた。反応混合物を90分間同温度で攪拌したのち、カルコゲン単体 E¹ としての硫黄 (結晶、S₈) (705 mg、22 mmol) を固体のまま加えた。10分間攪拌後、室温まで昇温し、さらに10時間攪拌した。

【0026】

この反応混合物を減圧下濃縮した。得られた混合物に10%水酸化ナトリウム水溶液を加え、さらにジクロロメタンを加えて振とう抽出した。続いて、上記ジクロロメタンの有機層と水層とを分離し、分離した水層にフェリシアン化カリウム水溶液を加え、水層中に析出した赤色固体をジクロロメタンで抽出した。

30

【0027】

このジクロロメタンの有機層を水層と分離して蒸留水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、上記有機層から溶媒を留去することにより、目的の化合物2 (1.07 g、2.75 mmol、収率49%) を赤色粉末として得た。化合物2の物性値を以下に示す。

【0028】

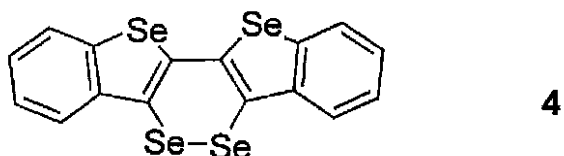
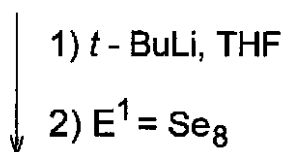
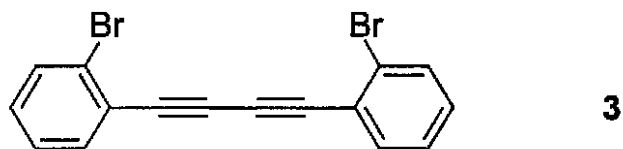
化合物2 : C₁₈ H₁₂ O₂ S₄ ; red powder . ¹H NMR (500 MHz、CDCl₃) 7.69 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 7.21 (d, 2H, J = 2.5 Hz), 7.04 (dd, 2H, J = 8.5 Hz, 2.5 Hz), 3.92 (s, 6H) . ¹³C NMR (67.5 MHz、CDCl₃) 158.32, 138.02, 135.30, 130.65, 123.40, 120.09, 116.40, 104.93, 55.64 .

40

(化合物4の合成)

【0029】

【化7】



10

【0030】

化合物3 (360 mg、1.0 mmol) のTHF (10 mL) 溶液に、*t*-BuLi (1.45 Mヘプタン溶液、2.8 mL、4.0 mmol) を -78 で5分間かけて加えた。30分間同温度で攪拌した後、カルコゲン単体E¹としてのセレン(粉末、Se₈) (474 mg、6.0 mmol) を固体のまま加えた。得られた反応混合物を10分間 -78 で攪拌した後、室温まで昇温し、さらに8時間攪拌した。

20

【0031】

この反応混合物に蒸留水を加え、ジクロロメタンで抽出した。得られた有機層を蒸留水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧下留去した。得られた紫赤色混合物をアルミナカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ジクロロメタン)で分離精製することにより目的の化合物4 (262 mg、0.51 mmol、収率51%) を紫色固体として得た。化合物4の物性値を以下に示す。

30

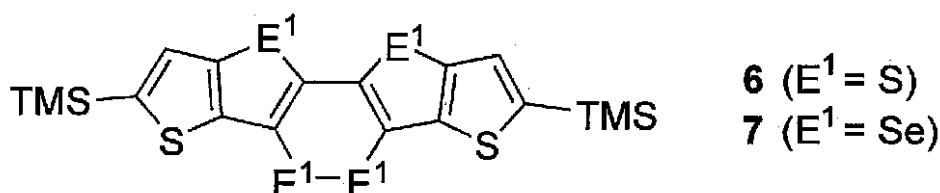
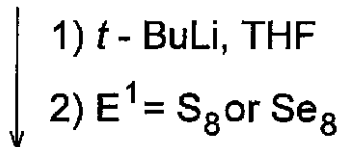
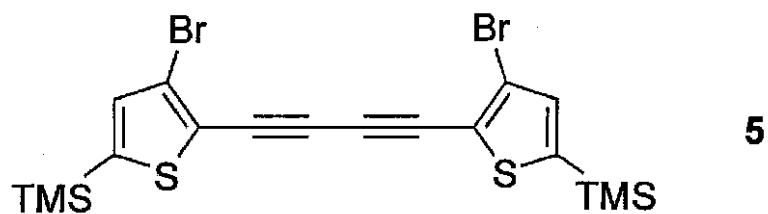
【0032】

化合物4: C₁₆H₈Se₄; purple plates (ジクロロメタン-ヘキサンから再結晶)。¹H NMR (500 MHz、CDCl₃) 7.89 - 7.86 (m, 4H), 7.49 (m, 2H), 7.33 (m, 2H)。¹³C NMR (67.5 MHz、CDCl₃) 140.97, 140.41, 127.00, 125.78, 125.67, 125.58, 116.15。MS (EI): 520 (M⁺)。

(化合物6、7の合成)

【0033】

【化 8】



10

【0034】

TMS (トリメチルシリル) 基を有する化合物 5 (200 mg、0.39 mmol) の THF (5 mL) 溶液に、*t*-BuLi (1.48 M ヘプタン溶液、1.05 mL、1.55 mmol) を -78 °C で 5 分間かけて滴下した。80 分間同温度で攪拌した後、硫黄 (結晶) (50 mg、1.55 mmol) を固体のまま加えた。1 時間攪拌後、反応混合物を室温まで昇温し、さらに 3.5 時間攪拌した。

20

【0035】

この反応混合物に 10% 水酸化ナトリウム水溶液を加え、続いてフェリシアン化カリウムで処理した後、ジクロロメタンにより抽出した。得られた有機層を蒸留水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧下留去した。得られた赤色混合物をアルミナを用いたショートカラム (展開溶媒: ジクロロメタン) に通し、さらに GPC (クロロホルム) を用いて分離精製することにより、目的の化合物 6 (78 mg、0.16 mmol、収率 41%) を赤色固体として得た。化合物 6 の物性値を以下に示す。

30

【0036】

化合物 6: C₁₈H₂₀S₆Si₂; red plates (クロロホルム - エタノールから再結晶)。¹H NMR (500 MHz、CDCl₃) 7.33 (s, 2H), 0.39 (s, 18H)。¹³C NMR (67.5 MHz、CDCl₃) 145.38, 143.20, 136.86, 132.80, 125.54, 115.79, -0.25。MS (EI): 484 (M⁺)。

【0037】

化合物 7 は、硫黄に代えてセレンを用いた以外、化合物 6 の合成と同様の手法により、収率 56% で得られた。化合物 7 の物性値を以下に示す。

40

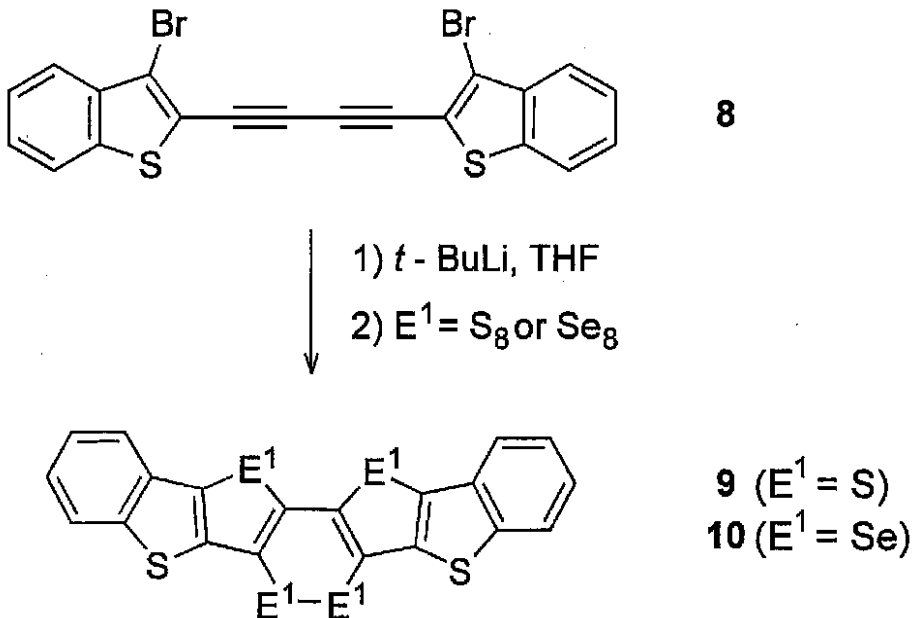
【0038】

化合物 7: C₁₈H₂₀S₂Se₄Si₂; purple plates (クロロホルム - エタノールから再結晶)。¹H NMR (500 MHz、CDCl₃) 7.42 (s, 2H), 0.37 (s, 18H)。¹³C NMR (67.5 MHz、CDCl₃) 147.43, 144.62, 142.03, 137.35, 129.52, 128.85, -0.23。MS (EI): 676 (M⁺)。

(化合物 9、10 の合成)

【0039】

【化9】



10

【0040】

化合物8(1.42g、3.0mmol)のTHF(60mL)溶液に、*t*-BuLi (1.48Mヘプタン溶液、8.1mL、12.0mmol)を-78で5分間かけて加えた。反応混合物を100分間同温度で攪拌した後、硫黄(結晶)(385mg、12.0mmol)を固体のまま加えた。

【0041】

そして、同温度で60分間攪拌後、室温まで昇温し、さらに10時間攪拌した。得られた反応混合物に10%水酸化ナトリウム水溶液を加え、続いてフェリシアン化カリウムで処理した後、析出した固体をろ過により取り出した。得られた固体を蒸留水とエタノールを用いて洗浄し、減圧下、五酸化二リン上で乾燥した。得られた固体を*o*-ジクロロベンゼンで再結晶することで、目的の化合物9(900mg、2.04mmol、収率68%)を赤紫色粉末として得た。化合物9の物性値を以下に示す。

30

【0042】

化合物9: C₂₀H₈S₆; red purple powder. ¹H NMR(500MHz, CDCl₃/CS₂ = 1/9) 7.86-7.80(m, 4H), 7.47-7.38(m, 4H). MS(EI): 440(M⁺).

【0043】

化合物10は、硫黄に代えてセレンを用いた以外、化合物9の合成と同様の手法により、収率24%で得られた。化合物10の物性値を以下に示す。

【0044】

化合物10: C₂₀H₈S₂Se₄; purple powder. MS(EI): 629(M⁺).

40

【0045】

このように合成に成功した化合物のうち、化合物4に関してX線結晶構造解析を行った結果、ヘリングボーン構造のパッキング様式をとることがわかった。この構造は、高い電荷輸送特性の発現に有利な構造である。

【0046】

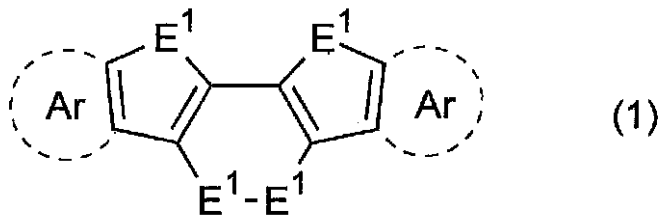
本発明の実施の第二形態に係るヘテロアセン化合物(含カルコゲン縮環多環式有機材料)について説明すると以下の通りである。以下に、式(9)で示される化合物の合成方法について説明する。まず、前記の式(1)で示される化合物を原料に用い、下記の反応式(13)に示すように、前記各非特許文献5及び9に記載の脱カルコゲン反応を行うことにより式(9)で示される化合物をヘテロアセン化合物として合成することができる。具

50

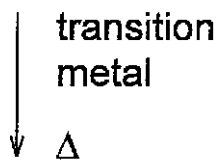
体的には、式(1)で示される化合物を銅粉末、白金錯体($Pt(COD)_2$ 、CODは1,5-シクロオクタジエンを示す)などの遷移金属共存下にて加熱する方法が挙げられる。

【0047】

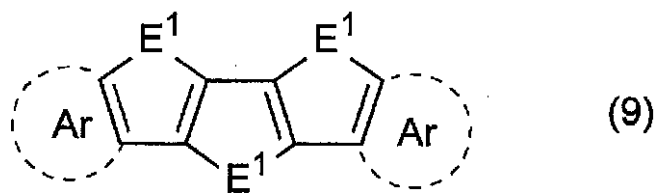
【化10】



10



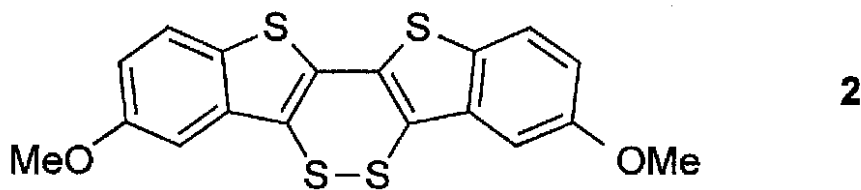
...(13)



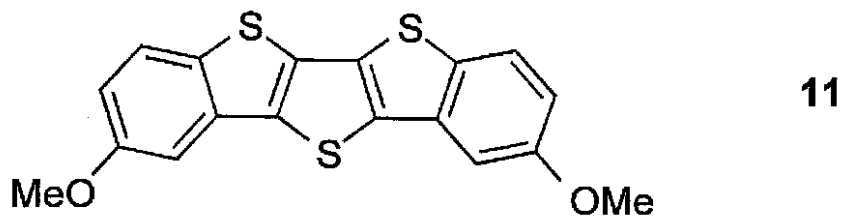
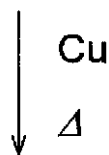
20

【0048】

【化11】



30



40

【0049】

次に、本実施の第二形態の実施例を以下に示す。まず、アルゴン雰囲気下で化合物2(50mg、0.13mmol)を銅(ナノサイズ粉末)(32mg、0.50mmol、3.9mol.amt.)存在下、ヒートガン(約200)で15分間加熱した。放冷後、熱クロロホルムを加え、不溶分を濾過し、濾液を濃縮することで、目的とする化合物11(32mg、収率70%)を無色固体なヘテロアセン化合物として得た。得られた化

50

化合物 11 の物性値を以下に示す。

【0050】

化合物 11 : $C_{18}H_{12}O_2S_3$; colorless powders ; 1H NMR (270 MHz , $CDCl_3$) 7.74 (d , 2 H , $J = 8.9$ Hz) , 7.29 (d , 2 H , $J = 2.6$ Hz) , 7.01 (dd , 2 H , $J = 8.9$ Hz , 2.6 Hz) , 3.94 (s , 6 H) .

【0051】

本発明の含カルコゲン縮環多環式有機材料は、電荷輸送材料として使用可能な新規な化合物である。

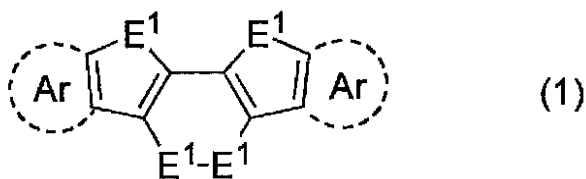
【0052】

(前述の課題を解決するための手段)

本発明に係る含カルコゲン縮環多環式有機材料は、上記課題を解決するために、下記式 (1)

【0053】

【化 1 2】



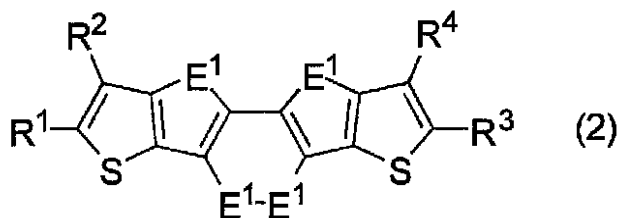
(式中、 E^1 は S、又は Se を示し、Ar は、ベンゼン、置換ベンゼン、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、チオフェン、置換チオフェン、フラン、置換フラン、ピロール、置換ピロール、セレンフェン、置換セレンフェン、ピリジン、置換ピリジン、チアゾール、置換チアゾール、ベンゾチオフェン、置換ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、置換ベンゾフラン、インドール、又は置換インドールの、一つの二重結合部位を介して縮環する基を示し、但し、 $E^1 = S$ のとき、Ar = ベンゼンを除く) で示される構造を有することを特徴としている。

【0054】

上記含カルコゲン縮環多環式有機材料は、下記式 (2)

【0055】

【化 1 3】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、独立に、アリール基 (aryl -)、置換アリール基、オリゴアリール基、置換オリゴアリール基、1 価の複素環基、1 価の置換複素環基、1 価のオリゴ複素環基、1 価の置換オリゴ複素環基、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリル基 (allyl -)、アミノ基、置換アミノ基、アゾ基、カルボキシル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ボリル基、置換ボリル基、ホスフィノ基、置換ホスフィノ基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、又はハロゲン原子を示す) で示される構造を有するものであってもよい。

10

20

30

40

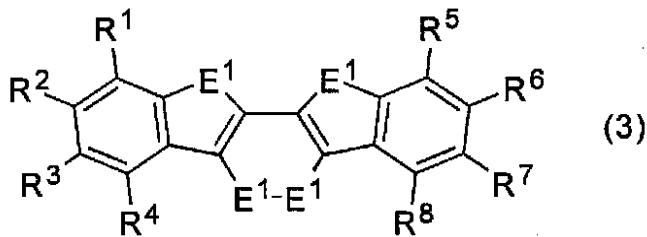
50

【0056】

上記含カルコゲン縮環多環式有機材料は、下記式(3)

【0057】

【化14】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、独立に、アリール基、置換アリール基、オリゴアリール基、置換オリゴアリール基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、1価のオリゴ複素環基、1価の置換オリゴ複素環基、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、アゾ基、カルボキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ボリル基、置換ボリル基、ホスフィノ基、置換ホスフィノ基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、又はハロゲン原子を示し、但し、 $E^1 = S$ のとき、 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = R^8$ 水素原子である場合を除く)で示される構造を有するものであってもよい。

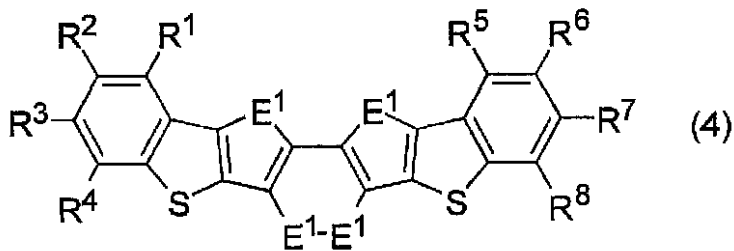
20

【0058】

上記含カルコゲン縮環多環式有機材料は、下記式(4)

【0059】

【化15】



30

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、独立に、アリール基、置換アリール基、オリゴアリール基、置換オリゴアリール基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、1価のオリゴ複素環基、1価の置換オリゴ複素環基、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、アゾ基、カルボキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ボリル基、置換ボリル基、ホスフィノ基、置換ホスフィノ基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、またはハロゲン原子を示す)で示される構造を有するものであってもよい。

40

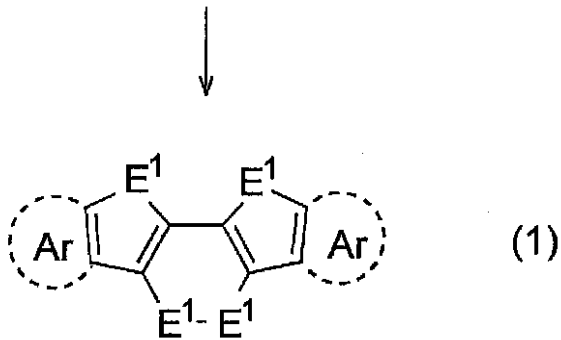
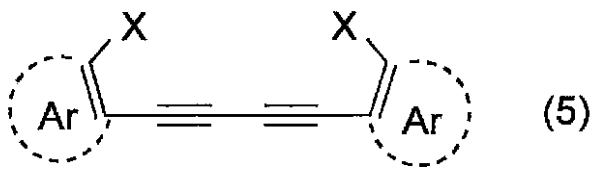
【0060】

本発明に係る、含カルコゲン縮環多環式有機材料の製造方法は、前記課題を解決するために、下記式(5)に示された、

50

【 0 0 6 1 】

【 化 1 6 】



ジアセチレン類（式中、Xは、I、Br又はClを示す）に対し、分子内三重環化反応により前記の含カルコゲン縮環多環式有機材料を得ることを特徴としている。

【 0 0 6 2 】

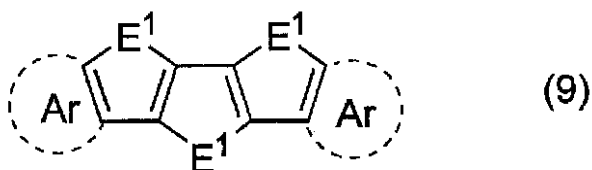
上記製造方法では、前記ジアセチレン類に対し、有機金属塩基を用いたハロゲン - メタル交換反応によりジメタル化した後、カルコゲン単体 E^1 と反応させてもよい。

【 0 0 6 3 】

本発明に係る他の含カルコゲン縮環多環式有機材料は、前記課題を解決するために、下記式（9）

【 0 0 6 4 】

【 化 1 7 】



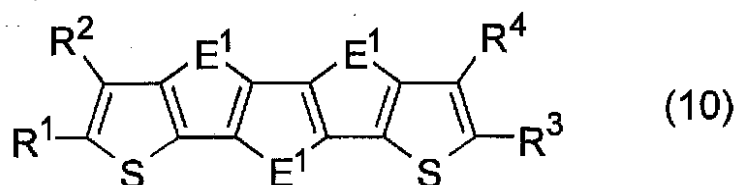
（式中、 E^1 はS又はSeを示し、Arは、ベンゼン、置換ベンゼン、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、チオフェン、置換チオフェン、フラン、置換フラン、ピロール、置換ピロール、セレンフェン、置換セレンフェン、ピリジン、置換ピリジン、チアゾール、置換チアゾール、ベンゾチオフェン、置換ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、置換ベンゾフラン、インドール、又は置換インドールの、一つの二重結合部位を介して縮環している基を示し、 $E^1 = S$ のとき、Ar = ベンゼンを除く）で示されるヘテロアセン化合物であることを特徴としている。

【 0 0 6 5 】

上記含カルコゲン縮環多環式有機材料においては、下記式（10）

【 0 0 6 6 】

【 化 1 8 】



10

20

30

40

50

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、独立に、アリーール基、置換アリーール基、オリゴアリーール基、置換オリゴアリーール基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、1価のオリゴ複素環基、1価の置換オリゴ複素環基、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーールオキシ基、アリーールチオ基、アリーールアルキル基、アリーールアルコキシ基、アリーールアルキルチオ基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、アゾ基、カルボキシル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ボリル基、置換ボリル基、ホスフィノ基、置換ホスフィノ基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリーールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、又はハロゲン原子を示し、 $E^1 = S$ のとき、 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ 水素原子、または $R^1 =$ メチル基、 $R^2 = R^3 = R^4 =$ 水素原子である場合を除く) で示される構造を有するヘテロアセン化合物であってもよい。

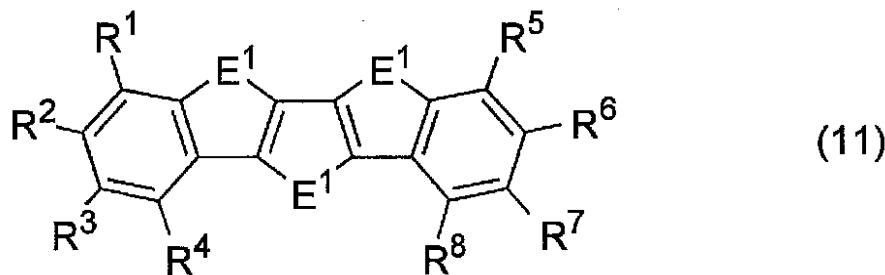
10

【0067】

上記含カルコゲン縮環多環式有機材料では、下記式(11)

【0068】

【化19】



20

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、独立に、アリーール基、置換アリーール基、オリゴアリーール基、置換オリゴアリーール基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、1価のオリゴ複素環基、1価の置換オリゴ複素環基、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーールオキシ基、アリーールチオ基、アリーールアルキル基、アリーールアルコキシ基、アリーールアルキルチオ基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、アゾ基、カルボキシル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ボリル基、置換ボリル基、ホスフィノ基、置換ホスフィノ基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリーールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、又はハロゲン原子を示し、 $E^1 = S$ のとき、 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = R^8 =$ 水素原子である場合を除く) で示される構造を有するヘテロアセン化合物であってもよい。

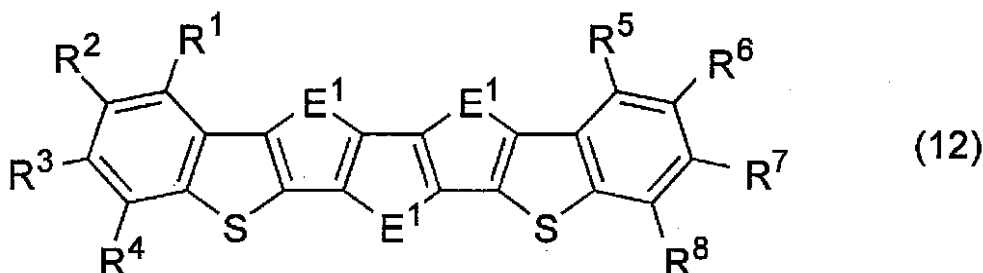
30

【0069】

上記含カルコゲン縮環多環式有機材料においては、下記式(12)

【0070】

【化20】



40

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、独立に、アリーール基、置換アリーール基、オリゴアリーール基、置換オリゴアリーール基、1価の複素環基、1価の置換

50

複素環基、1価のオリゴ複素環基、1価の置換オリゴ複素環基、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、アゾ基、カルボキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ボリル基、置換ボリル基、ホスフィノ基、置換ホスフィノ基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、又はハロゲン原子を示す)で示される構造を有するヘテロアセン化合物であってもよい。

【産業上の利用可能性】

【0071】

本発明に係る含カルコゲン縮環多環式有機材料は、優れた電荷輸送特性を発揮できるので、有機薄膜トランジスタや有機EL素子といった、薄型化や軽量化が可能な表示装置といった電子装置の用途に適用できる。

【0072】

本発明に係る含カルコゲン縮環多環式有機材料の製造方法は、優れた電荷輸送特性を発揮できる種々な含カルコゲン縮環多環式有機材料を、簡便に、かつ確実に得ることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成17年12月28日(2005.12.28)

【手続補正1】

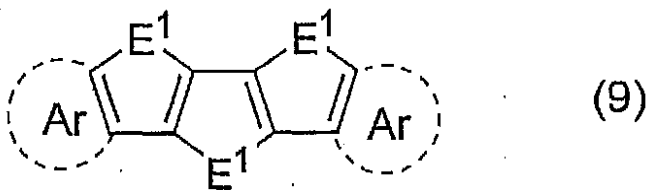
【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項7】下記式(9)



(式中、 E^1 はS又はSeを示し、Arは、ベンゼン、置換ベンゼン、ナフタレン、置換ナフタレン、アントラセン、置換アントラセン、チオフェン、置換チオフェン、フラン、置換フラン、ピロール、置換ピロール、セレンフェン、置換セレンフェン、ピリジン、置換ピリジン、チアゾール、置換チアゾール、ベンゾチオフェン、置換ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、置換ベンゾフラン、インドール、又は置換インドールの、一つの二重結合部位を介して縮環している基を示し、 $E^1 = S$ のとき、Ar = ベンゼン、チオフェン、およびアルキル基置換チオフェンを除く)で示されるヘテロアセン化合物であることを特徴とする含カルコゲン縮環多環式有機材料。

【手続補正2】

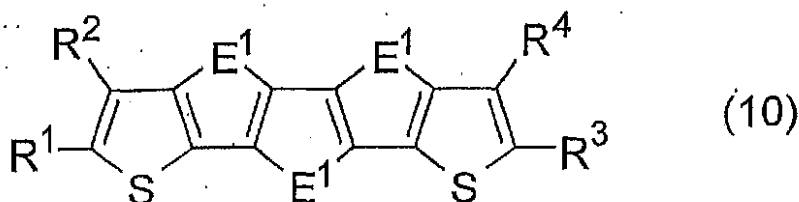
【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項8】下記式(10)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、独立に、アリール基、置換アリール基、オリゴアリール基、置換オリゴアリール基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、1価のオリゴ複素環基、1価の置換オリゴ複素環基、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、アゾ基、カルボキシル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ボリル基、置換ボリル基、ホスフィノ基、置換ホスフィノ基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、又はハロゲン原子を示す)で示される構造を有するヘテロアセン化合物であることを特徴とする請求項7記載の含カルコゲン縮環多環式有機材料。

【手続補正3】

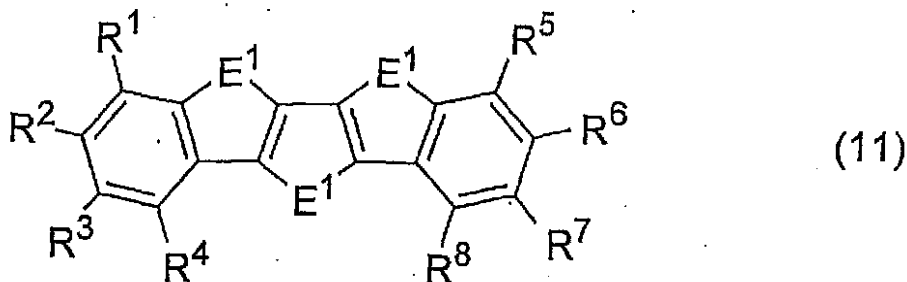
【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項9】下記式(11)



(式中、 E^1 はS又はSeを示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、独立に、アリール基、置換アリール基、オリゴアリール基、置換オリゴアリール基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、1価のオリゴ複素環基、1価の置換オリゴ複素環基、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、アゾ基、カルボキシル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ボリル基、置換ボリル基、ホスフィノ基、置換ホスフィノ基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、又はハロゲン原子を示し、 $E^1 = S$ のとき、 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = R^8 =$ 水素原子である場合を除く)で示される構造を有するヘテロアセン化合物であることを特徴とする含カルコゲン縮環多環式有機材料。

【手続補正4】

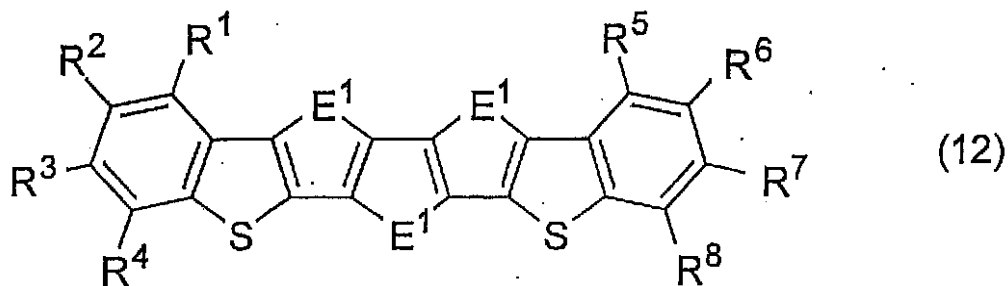
【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項10

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項10】下記式(12)



(式中、E¹はS又はSeを示し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸は、独立に、アリール基、置換アリール基、オリゴアリール基、置換オリゴアリール基、1価の複素環基、1価の置換複素環基、1価のオリゴ複素環基、1価の置換オリゴ複素環基、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリル基、アミノ基、置換アミノ基、アゾ基、カルボキシル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、ニトロ基、シアノ基、シリル基、置換シリル基、スタンニル基、置換スタンニル基、ボリル基、置換ボリル基、ホスフィノ基、置換ホスフィノ基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、アリールスルフォニルオキシ基、アルキルスルフォニルオキシ基、又は八口ゲン原子を示す)で示される構造を有するヘテロアセン化合物であることを特徴とする含カルコゲン縮環多環式有機材料。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/004006
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C07D495/14, 495/22, 517/14, 517/22, C09K11/06, H05B33/14, 33/22 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ C07D495/14, 495/22, 517/14, 517/22, C09K11/06, H05B33/14, 33/22 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) Caplus (STN), CASREACT (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 A	Ken'ichi OYAIZU et al., Linear Ladder-Type π -Conjugated Polymers Composed of Fused Thiophene Ring Systems, Macromolecules, 24 February, 2004 (24.02.04), 37, pages 1257 to 1270, Scheme 1	7, 8 1-6, 9, 10
X A	Xinnan ZHANG et al., Effect of Ring Fusion on the Electronic Absorption and Emission Properties of Oligothiophenes, J.Org.Chem., 2003, 68, pages 9813 to 9815, Fig. 2	7, 8 1-6, 9, 10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 06 June, 2005 (06.06.05)		Date of mailing of the international search report 21 June, 2005 (21.06.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004006

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	Naoki SATO et al., Linearly condensed Polythiophenes: Characteristic Molecular Aggregation of Thieno[2'',3'':4',5']thieno [2',3'-d]thieno[3,2-b]thiophene Crystals Revealed by Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, J.Chem.Soc.Perkin Trans., 2, 1992, pages 765 to 770, chemical compound 5	7, 8 1-6, 9, 10
X A	Yasuhiro MAZAKI et al., Synthesis of Tetrathieno-Acene and Pentathieno-Acene: UV-spectral Trend in a Homologous Series of Thieno-Acenes, Tetrahedron Letters, 1989, 30, 25, pages 3315 to 3318, chemical compound 4	7, 8 1-6, 9, 10
X A	Keiji KOBAYASHI, Sulfur Heterocycles for Organic Conductors and Superconductors, Phosphorus, Sulfur and Silica, 1989, 43/1-2, pages 187 to 208, chemical compound 19	7, 8 1-6, 9, 10
X A	JP 2001-261794 A (Japan Science and Technology Corp.), 26 September, 2001 (26.09.01), Example 4 (Family: none)	7 1-6, 8-10
A	Werner SCHROTH, Bis(benzo[4,5]thieno)[3,2-c:2',3'-e][1,2]dithiin, ein Valenzisomer von, "Dithioxo-thioindigo", Chem.Ber., 1994, 127, pages 401 to 408, chemical compound 6	1-10
A	Werner SCHROTH, Zur fragwürdigen Existenz von thioxo-indigoiden Verbindungen, Angew.Chem., 1994, 106, 7, pages 808 to 810	1-10
A	Werner SCHROTH, On the Equilibrium between Hetareno-annulated 1,2-Dithiines and 12-Membered Cyclic Bis(butadiendiyl) Disulfides., NMR and Molecular Modelling Studies, Tetrahedron, 1995, 51, 32, pages 8853 to 8862	1-10
A	Werner SCHROTH, 1,2-Dithiins and Precursors, XVII: Synthesis and Properties of Thieno Anellated 1,2-Dithiins, Structural Influence on Colour, Tetrahedron, 1997, 53, 22, pages 7509 to 7528	1-10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/004006
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C07D495/14, 495/22, 517/14, 517/22, C09K11/06, H05B33/14, 33/22		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C07D495/14, 495/22, 517/14, 517/22, C09K11/06, H05B33/14, 33/22		
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		
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), CASREACT (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 請求の範囲の番号
X A	Kenichi OYAIZU et al, Linear Ladder-Type π -Conjugated Polymers Composed of Fused Thiophene Ring Systems, Macromolecules, 2004.02.24, 37, p.1257-1270, Scheme 1	7, 8 1-6, 9, 10
X A	Xinnan ZHANG et al, Effect of Ring Fusion on the Electronic Absorption and Emission Properties of Oligothiophenes, J. Org. Chem., 2003, 68, p.9813-9815, Figure 2	7, 8 1-6, 9, 10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的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 06.06.2005	国際調査報告の発送日 21.6.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 浪野 留香 電話番号 03-3581-1101 内線 3452	4C 3336

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/004006

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 請求の範囲の番号
X A	Naoki SATO et al, Linearly condensed Polythiophenes: Characteristic Molecular Aggregation of Thieno[2'', 3'':4', 5']thieno[2', 3'-d]thieno[3, 2-b]thiophene Crystals Revealed by Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1992, p. 765-770, 化合物 5	7, 8 1-6, 9, 10
X A	Yasuhiro MAZAKI et al, Synthesis of Tetrathieno-Acene and Pentathieno-Acene: UV-spectral Trend in a Homologous Series of Thieno-Acenes, Tetrahedron Letters, 1989, 30, 25, p. 3315-3318, 化合物 4	7, 8 1-6, 9, 10
X A	Keiji KOBAYASHI, Sulfur Heterocycles for Organic Conductors and Superconductors, Phosphorus, Sulfur and Silica, 1989, 43/1-2, p. 187-208, 化合物 19	7, 8 1-6, 9, 10
X A	JP 2001-261794 A (科学技術振興事業団) 2001.09.26, 実施例 4 (フ ァミリーなし)	7 1-6, 8-10
A	Werner SCHROTH, Bis(benzo[4, 5]thieno)[3, 2-c:2', 3'-e][1, 2]dithiin, ein Valenzisomer von "Dithioxo-thioindigo", Chem. Ber., 1994, 127, p. 401-408, 化合物 6	1-10
A	Werner SCHROTH, Zur fragwürdigen Existenz von thioxo-indigoiden Verbindungen, Angew. Chem., 1994, 106, 7, p. 808-810	1-10
A	Werner SCHROTH, On the Equilibrium between Hetareno-annulated 1, 2-Dithiines and 12-Membered Cyclic Bis(butadiendiyl) Disulfides. NMR and Molecular Modelling Studies, Tetrahedron, 1995, 51, 32, p. 8853-8862	1-10
A	Werner SCHROTH, 1, 2-Dithiins and Precursors, XVII: Synthesis and Properties of Thieno Anellated 1, 2-Dithiins, Structural Influence on Colour, Tetrahedron, 1997, 53, 22, p. 7509-7528	1-10

様式 PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)

フロントページの続き

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 K 11/06 (2006.01)	H 0 5 B 33/14	A
	H 0 5 B 33/22	B
	H 0 5 B 33/22	D
	C 0 9 K 11/06	6 9 0

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

F ターム(参考) 4C071 AA01 AA07 BB02 BB03 BB06 CC23 CC24 CC25 EE13 FF23
 HH05 KK01 KK08 LL10
 4H049 VN01 VP02 VQ66 VQ74 VR24 VS61 VT03 VT37 VU25

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