

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/199141

発行日 平成29年4月20日 (2017. 4. 20)

(43) 国際公開日 平成27年12月30日 (2015. 12. 30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO7D 311/78</b> (2006.01)	CO7D 311/78 CSP	3K107
<b>HO1L 51/50</b> (2006.01)	HO5B 33/14 B	4C062

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 42 頁)

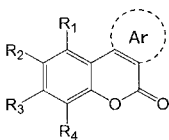
出願番号 特願2016-529634 (P2016-529634)	(71) 出願人 504145364 国立大学法人群馬大学 群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地
(21) 国際出願番号 PCT/JP2015/068233	(74) 代理人 100100549 弁理士 川口 嘉之
(22) 国際出願日 平成27年6月24日 (2015. 6. 24)	(74) 代理人 100126505 弁理士 佐貫 伸一
(31) 優先権主張番号 特願2014-130939 (P2014-130939)	(72) 発明者 山路 稔 日本国群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地 国立大学法人群馬大学内
(32) 優先日 平成26年6月26日 (2014. 6. 26)	Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC04 CC06 CC21 CC22 CC23 CC45 DD59 DD66 4C062 HH66
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光性・半導体性能を発現するクマリン系縮環化合物およびその製造方法

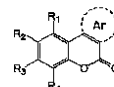
(57) 【要約】

本発明は、高電圧や酸素等の外部環境に耐性があり、電子材料や青色発光素子として使用できる有機化合物およびその製造方法を提供することを課題とする。下記的一般式(1)で表されるクマリン縮環化合物により課題を解決する。



(1)

式(1)中、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基であり、Arは置換基を有していてもよい芳香族環または複素芳香族環を表している。但し、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>が全て水素の場合、Arはベンゼン環ではない。



(1)

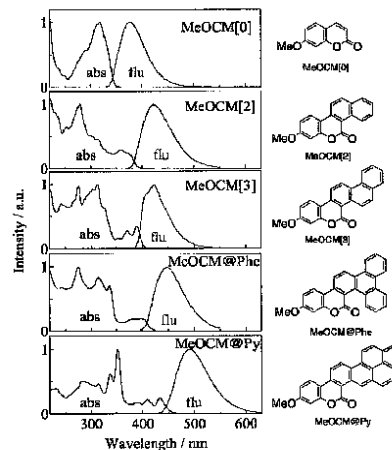


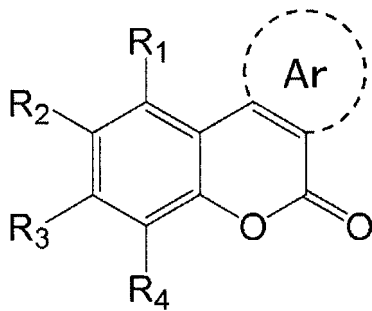
FIG. 1:  
AA Intensity / a. u.  
BB Wavelength / nm

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記的一般式(1)乃至(4)のいずれかで表されるクマリン縮環化合物またはイソクマリン縮環化合物。

## 【化 1】

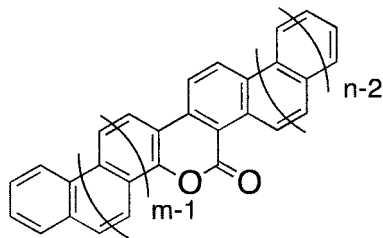


(1)

10

式(1)中、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基であり、Arは置換基を有していてもよい芳香族環または複素芳香族環を表している。但し、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>が全て水素の場合、Arはベンゼン環ではない。

## 【化 2】

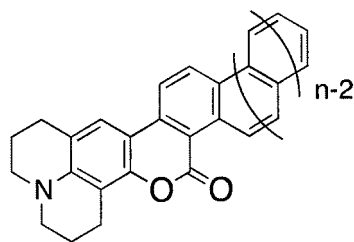


(2)

20

式(2)中、mは1~7の整数、nは2~7の整数である。

## 【化 3】

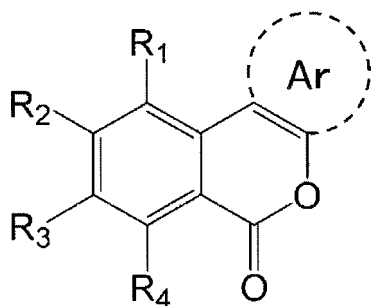


(3)

30

式(3)中、nは2~7の整数である。

## 【化 4】



(4)

40

式(4)中、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基であり、Arは置換基を有していてもよい芳香族環または

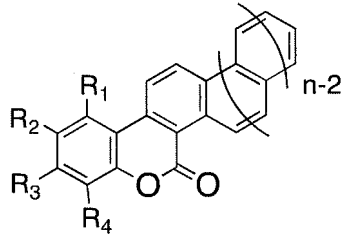
50

複素芳香族環を表している。但し、 $R_1 \sim R_4$ が全て水素の場合、Arはベンゼン環ではない。

【請求項2】

前記一般式(1)で表される化合物が式(5)で表される請求項1に記載のクマリン縮環化合物。

【化5】



10

式(1)中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基であり、nは2~7の整数である。

【請求項3】

前記一般式(1)または(5)において、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル基、メトキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基である、請求項1または2に記載のクマリン縮環化合物。

20

【請求項4】

前記一般式(2)において、nが2~5である、請求項1または3に記載のクマリン縮環化合物。

【請求項5】

前記一般式(3)において、nが2~5である、請求項1または3に記載のクマリン縮環化合物。

【請求項6】

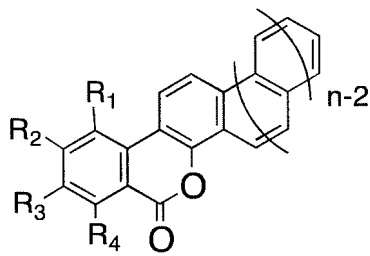
前記一般式(5)において、nが2~5である、請求項2または3に記載のクマリン縮環化合物。

【請求項7】

前記一般式(4)で表される化合物が、一般式(6)で表される化合物である、請求項1に記載のイソクマリン縮環化合物。

30

【化6】



40

式(4)中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基であり、nは2~7の整数である。

【請求項8】

前記一般式(4)または(6)において、 $R_3$ がヒドロキシル基、メトキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基である、請求項1または7に記載のイソクマリン縮環化合物。

【請求項9】

前記一般式(6)において、nが2~5である、請求項7または8に記載のイソクマリン

50

縮環化合物。

【請求項 10】

酸化剤の存在下、光反応前駆体に光を照射する光縮合工程を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のクマリン縮環化合物またはイソクマリン縮環化合物の製造方法。

【請求項 11】

前記酸化剤が  $O_2$  および  $I_2$  である、請求項 10 記載のクマリン縮環化合物またはイソクマリン縮環化合物の製造方法。

【請求項 12】

前記光縮合工程において長波長紫外線および/または中波長紫外線を含む光を照射する、請求項 10 または 11 記載のクマリン縮環化合物またはイソクマリン縮環化合物の製造方法。

10

【請求項 13】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のクマリン縮環化合物またはイソクマリン縮環化合物を含む有機層を具備する有機 EL デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な発光性有機材料に関する。

【背景技術】

【0002】

有機電界発光 (EL) デバイスの発光層として用いられる有機化合物には、高電圧、酸素、光、水分などの外部環境に対する堅牢性と、大きな発光効率を有する事が同時に要求される。そのため、堅牢性と高発光性の両方を兼ね備えた分子の設計・開発が望まれている。

20

クマリンはケイ光を発しない分子であるが、置換基を導入する事により、ケイ光が観測される事が知られている。例えば、クマリン骨格の 7 位にジエチルアミノ基を導入した分子 (クマリン 466) やジェロリジン骨格を有するクマリン誘導体 (クマリン 102) はケイ光プローブや色素として知られている。また、赤色に高輝度で発光するクマリン系化合物や、高信頼性を有することを目的として公知の材料に化学修飾を加えた含クマリン発光性有機材料について報告がされている (特許文献 1、特許文献 2)。他にも、3-フェニルクマリンや 3-フェニルイソクマリンなどもケイ光性発光化合物として知られており、イソクマリン系化合物のケイ光物質も報告されている (特許文献 3)。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2001 - 81347 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 139390 号公報

【特許文献 3】特開 2005 - 232104 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0004】

しかしながら、既存のケイ光性クマリン誘導体では、高電圧や酸素などの外部環境への耐性が低く、電子デバイスとして用いることは困難であることが多い。特に、青色の有機 EL 素子には、他の色よりさらに高電圧に耐えうる堅牢性が求められる。上述したように、強固な分子骨格を構築するために、公知の材料に化学修飾を加えることが提案されているが、置換基の導入によりケイ光に赤色シフトが生じ、所望の発光が得られなくなる場合がある。

従って、本発明は、高電圧や酸素等の外部環境に耐性があり、電子材料や青色発光素子として使用できる有機化合物およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

50

## 【 0 0 0 5 】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ケイ光性クマリン骨格またはイソクマリン骨格の $C_3$  -  $C_4$ 位および/または $C_7$ 、 $C_8$ 位にベンゼン環を光縮環し、ジグザグに配列することで、ケイ光性を有し外部環境に対する堅牢性が高いことが期待される新規なクマリン誘導体またはイソクマリン誘導体を得られることに想到し、新規なクマリン縮環化合物およびイソクマリン縮環化合物並びにその合成法の開発に成功した。

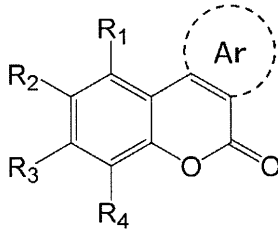
## 【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明は以下の通りである。

[ 1 ] 下記的一般式(1)乃至(4)のいずれかで表されるクマリン縮環化合物またはイソクマリン縮環化合物。

10

## 【化1】

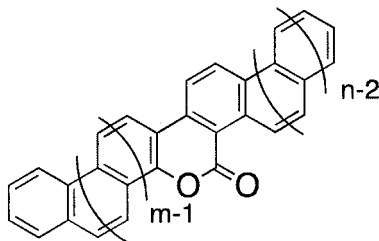


(1)

式(1)中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基であり、Arは置換基を有していてもよい芳香族環または複素芳香族環を表している。但し、 $R_1 \sim R_4$ が全て水素の場合、Arはベンゼン環ではない。

20

## 【化2】

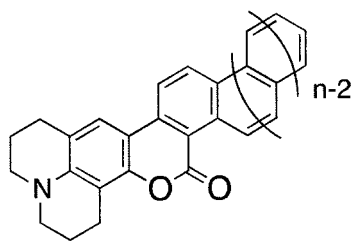


(2)

30

式(2)中、 $m$ は1~7の整数、 $n$ は2~7の整数である。

## 【化3】

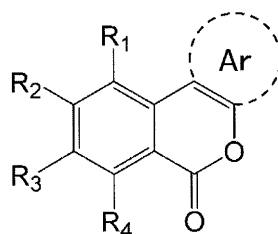


(3)

40

式(3)中、 $n$ は2~7の整数である。

## 【化4】



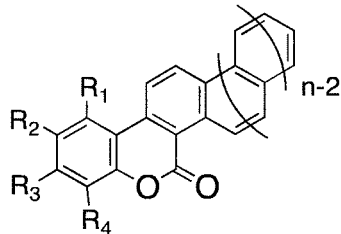
(4)

50

式(4)中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基であり、Arは置換基を有していてもよい芳香族環または複素芳香族環を表している。但し、 $R_1 \sim R_4$ が全て水素の場合、Arはベンゼン環ではない。

[2] 前記一般式(1)で表される化合物が式(5)で表される[1]に記載のクマリン縮環化合物。

【化5】



(5)

式(5)中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基であり、nは2~7の整数である。

[3] 前記一般式(1)または(5)において、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル基、メトキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基である、[1]または[2]に記載のクマリン縮環化合物。

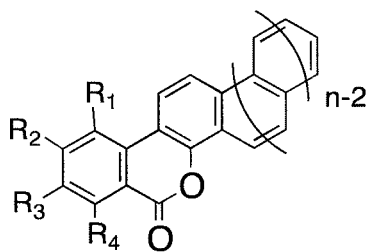
[4] 前記一般式(2)において、nが2~5である、[1]または[3]に記載のクマリン縮環化合物。

[5] 前記一般式(3)において、nが2~5である、[1]または[3]に記載のクマリン縮環化合物。

[6] 前記一般式(5)において、nが2~5である、[2]または[3]に記載のクマリン縮環化合物。

[7] 前記一般式(4)で表される化合物が、一般式(6)で表される化合物である、[1]に記載のイソクマリン縮環化合物。

【化6】



(6)

式(6)中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基であり、nは2~7の整数である。

[8] 前記一般式(4)または(6)において、 $R_3$ がヒドロキシル基、メトキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基である、[1]または[7]のイソクマリン縮環化合物。

[9] 前記一般式(6)において、nが2~5である、[7]または[8]に記載のイソクマリン縮環化合物。

[10] 酸化剤の存在下、光反応前駆体に光を照射する光縮合工程を有する、[1]~[9]のいずれかに記載のクマリン縮環化合物またはイソクマリン縮環化合物の製造方法。

。

10

20

30

40

50

[ 1 1 ] 前記酸化剤が  $O_2$  および  $I_2$  である、[ 1 0 ] 記載のクマリン縮環化合物またはイソクマリン縮環化合物の製造方法。

[ 1 2 ] 前記光縮合工程において長波長紫外線および/または中波長紫外線を含む光を照射する、[ 1 0 ] または [ 1 1 ] 記載のクマリン縮環化合物またはイソクマリン縮環化合物の製造方法。

[ 1 3 ] [ 1 ] ~ [ 9 ] のいずれかに記載のクマリン縮環化合物またはイソクマリン縮環化合物を含む有機層を具備する有機 E L デバイス。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明により、発光性・半導体性能を発現するクマリン縮環化合物、イソクマリン縮環化合物並びにその製造方法が提供される。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 8 】

【図 1】図 1 は、式 ( 7 ) 乃至 ( 1 0 ) で表されるクマリン縮環化合物および 7 - メトキシクマリンのアセトニトリル中の吸収・ケイ光スペクトルである。

【図 2】図 2 は、式 ( 8 )、式 ( 1 1 )、式 ( 1 2 ) で表されるクマリン縮環化合物のアセトニトリル中の吸収・ケイ光スペクトルである。

【図 3】図 3 は、式 ( 1 5 )、式 ( 1 6 ) で表されるクマリン縮環化合物のアセトニトリル中の吸収・ケイ光スペクトルである。

【図 4】図 4 は、式 ( 7 ) 乃至 ( 1 2 )、( 1 5 ) 乃至 ( 1 6 ) で表されるクマリン縮環化合物、および 7 - メトキシクマリンのケイ光収率 (  $\eta_f$  )、ケイ光寿命 (  $\tau_f$  ) およびケイ光速度 (  $k_f$  ) を示したグラフである。

20

【図 5】図 5 は、式 ( 7 ) で表されるクマリン縮環化合物の  $CDCl_3$  中の 4 0 0 M H z N M R スペクトルである。

【図 6】図 6 は、式 ( 8 ) で表されるクマリン縮環化合物の  $CDCl_3$  中の 4 0 0 M H z N M R スペクトルである。

【図 7】図 7 は、式 ( 9 ) で表されるクマリン縮環化合物の  $CDCl_3$  中の 4 0 0 M H z N M R スペクトルである。

【図 8】図 8 は、式 ( 1 0 ) で表されるクマリン縮環化合物の  $CDCl_3$  中の 4 0 0 M H z N M R スペクトルである。

30

【図 9】図 9 は、式 ( 1 1 ) で表されるクマリン縮環化合物の  $CDCl_3$  中の 4 0 0 M H z N M R スペクトルである。

【図 1 0】図 1 0 は、式 ( 1 2 ) で表されるクマリン縮環化合物の  $CDCl_3$  中の 4 0 0 M H z N M R スペクトルである。

【図 1 1】図 1 1 は、式 ( 1 5 ) で表されるクマリン縮環化合物の  $CDCl_3$  中の 4 0 0 M H z N M R スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 9 】

以下、本発明を実施形態に即して詳細に説明する。ただし、本発明は本明細書に明示的または黙示的に記載された実施形態に限定されるものではない。

40

また、クマリン縮環化合物およびイソクマリン縮環化合物をクマリン系縮環化合物と表記することがある。

【 0 0 1 0 】

<クマリン縮環化合物>

本発明に係るクマリン縮環化合物は、上記一般式 ( 1 ) 乃至 ( 3 ) のいずれかで表される化合物であり、式 ( 1 ) 中、 $R_1 \sim R_4$  はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基であり、 $A_r$  は置換基を有していてもよい芳香族環または複素芳香族環を表している。但し、 $R_1 \sim R_4$  が全て水素の場合、 $A_r$  はベンゼン環ではない。また、式 ( 2 ) 中、 $m$  は 1 ~ 7 の整数、 $n$  は 2 ~ 7 の整数であり、

50

式(3)中、 $n$ は2~7の整数である。

上記一般式(1)のアルコキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基における、アルキル基の炭素数は好ましくは1~5であり、より好ましくは1~3であり、直鎖でも分岐鎖でも環状でもよい。

また、上記一般式(1)中のArがフェナセン構造である、上記一般式(5)で表されるクマリン系縮環化合物は堅牢性が特に高く、好ましい。式(5)中、 $n$ は2~7である。

また、発光効率の観点から、上記一般式(1)において、 $R_1 \sim R_4$ の1つ以上はヒドロキシル基、メトキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基であることが好ましく、式(5)において $n$ は2~5であることが好ましい。中でも、 $R_3$ がメトキシ基、 $n$ が2~5である7-メトキシクマリン誘導体であるクマリン縮環化合物は、高い発光効率を得られるため、特に好ましい。

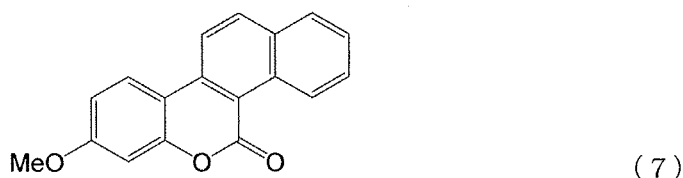
さらに、式(1)中Arで表される縮環部位への、ハロゲンやニトロ基、シアノ基、トシル基、アシル基、トリフルオロメチル基などの電子吸引性の置換基の導入や、式(2)の $m$ 個延伸した縮環部位へのヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基などの電子供与基の導入は、ケイ光性が向上する可能性がある。

フェナセンのような多環縮環構造をクマリン骨格またはイソクマリン骨格に導入する上記構成とすることで、高電圧や酸素に対して大きな耐性を得ることが期待できる。また、縮環したベンゼン環の数が増加しても長波長側へのシフトが少なく、クマリンまたはイソクマリン由来の青色発光を得ることができ、青色有機EL材料に要求される380~460nmの波長領域での発光が可能となる。これは、フェナセンの特徴であるHOMO-LUMOギャップをクマリン縮環化合物でも引き継いでいるためであると推察される。さらに、縮環したベンゼン環の数を変化させ、構造を変えることにより、ケイ光の物理特性、すなわち、ケイ光収率( $\eta_f$ )、ケイ光寿命( $\tau_f$ )およびケイ光速度( $k_f$ )を変化させることができる。ベンゼン環の増加につれて、分子内での電荷移動によるケイ光収率の増加が予想され、電子デバイス材料としたときの電子移動度の制御が期待できる。

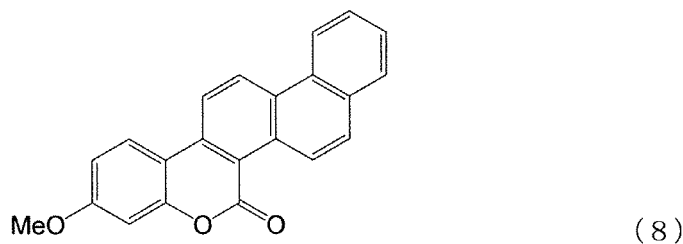
【0011】

上記一般式(1)で表される化合物の具体例としては、下記構造式(7)~(16)で示される化合物が挙げられる。

【化7】

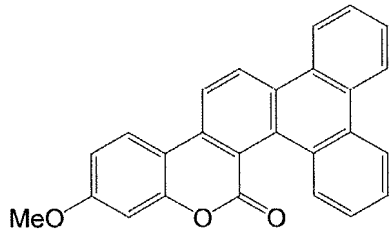


【化8】



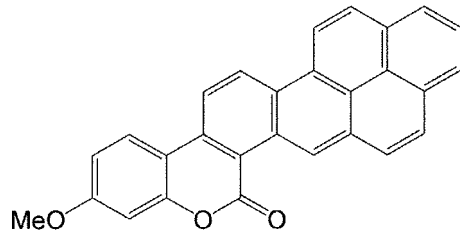


【化 9】



(9)

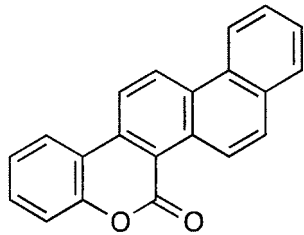
【化 10】



(10)

10

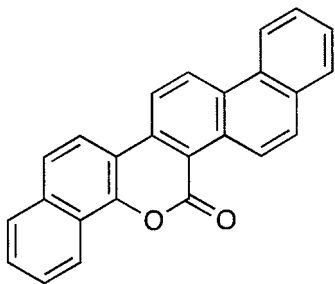
【化 11】



(11)

20

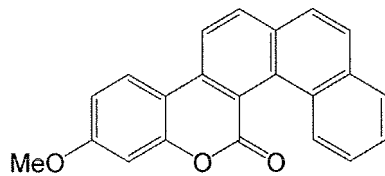
【化 12】



(12)

30

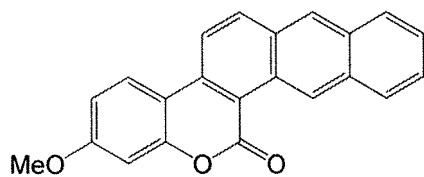
【化 13】



(13)

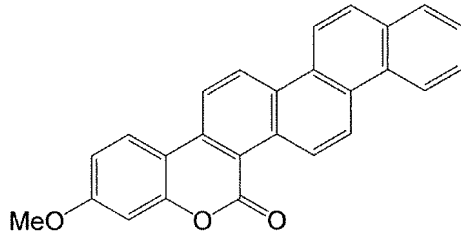
40

【化 14】



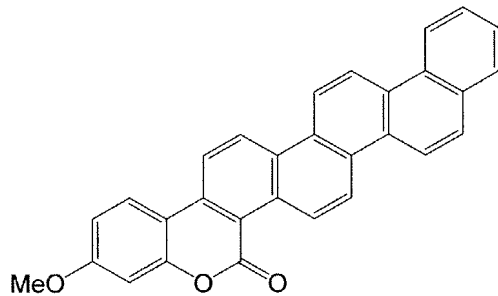
(14)

## 【化 1 5】



(15)

## 【化 1 6】



(16)

10

## 【0012】

ベンゼン環がジグザグに配列したフェナセン骨格を有する芳香族化合物は、高電圧や酸素に対して耐性のある縮環化合物として知られている。一方、これまで、クマリン系化合物にフェナセン骨格のような縮環構造を導入した分子は知られていない。本発明者は、既存のケイ光性クマリン系骨格に光を用いて縮環反応させることで、上記の発光性・半導体性能を有するクマリン系縮環化合物を製造できることを見出した。

20

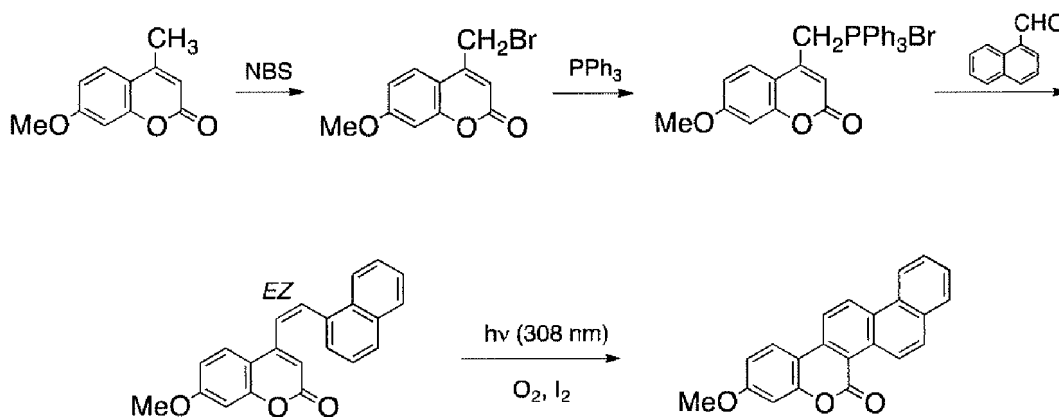
本発明の実施の態様に係るクマリン縮環化合物は、酸化剤の存在下、光を照射する光縮合プロセスを有する製造方法により容易に得られる。本発明の実施の態様に係る製造方法により、多段階となる一般的な合成方法より少ない工程数で、電子材料や青色発光素子として使用できる有機化合物の製造が可能となる。また、光縮合プロセスは短時間で反応が終了するので、これを用いることにより有機ELデバイスの製造も短時間で製造が可能となる。

30

本発明の実施の態様に係るクマリン縮環化合物は、具体的には、次のような反応式により製造される。

## 【0013】

## 【化 1 7】



40

## 【0014】

クマリン骨格をもつ7-メトキシ-4-メチルクマリンを出発原料として、N-ブロムスクシンイミド(NBS)で4位のメチル基をプロモ化する。次いで、トリフェニルフォスフィン(PPh<sub>3</sub>)によりフォスフォニウム塩とし、1-ナフトアルデヒドとウィティ

50

ツヒ反応させ、光反応前駆体を合成し、 $O_2$ と $I_2$ の存在下、光反応前駆体に308nmの光を照射することで、式(8)で示されるクマリン縮環化合物が得られる。

【0015】

上記の合成例では、市販されている7-メトキシ-4-メチルクマリンを原料物質とした例で説明したが、原料物質は、市販されている7-メトキシ-4-プロモメチルクマリンを用いることもできるし、公知の方法で調製してもよい。なお、本発明において、光反応前駆体とはクマリン骨格又はイソクマリン骨格を有し、該骨格の4位および/または8位の炭素に炭素-炭素二重結合の炭素の1つが結合しており、酸化剤の存在下、光を照射することにより、 $C_3$ - $C_4$ 位および/または $C_7$ - $C_8$ 位にベンゼン環を光縮環する化合物をいう。

10

【0016】

上記反応で使用するこのできる溶媒としては、シクロヘキセンやトルエンなどの、目的とする光縮合反応に悪影響を及ぼさない溶媒を挙げることができる。

【0017】

本発明に係る製造方法において光縮合条件は、クマリン骨格を分解することなく縮合できるものであれば、特に限定されない。照射する光は、波長が220nm以上、400nm以下の光を含むものが好適である。波長が400~320nm程度の長波長紫外線および波長が320~280nm程度の中波長紫外線が効率良く基質に吸収されるため、好適である。照射する光は、単一光である必要はなく、様々な波長を含む水銀灯、ブラックライトランプ、ナトリウムランプ、白色灯などを用いることができる。照射する光は、長波長紫外線と中波長紫外線の両方が含まれるものであってもよい。照射時間は10~40時間程度である。

20

【0018】

上記製造方法の光縮合プロセスは、酸化剤の存在下で行うことが好ましい。酸化剤としては、 $O_2$ と $I_2$ が挙げられる。酸化剤の $O_2$ は大気圧下室温で溶媒に溶解している程度の濃度(約 $10^{-3}mol \cdot dm^{-3}$ )で有ればよく、 $I_2$ は触媒量加えればよい。

【0019】

また、光縮合プロセスにおいては増感剤を用いることが好ましい。増感剤としては、9-フルオレノンなどを用いることができる。増感剤は、光反応前駆体に対して、等倍モル以上用いることが好ましい。上記増感剤は、長波長紫外線および/または中波長紫外線を良好に吸収するので、反応効率が向上する。増感剤を用いても、生成する化合物から容易に分離することができるので、比較的多量に用いても、クマリン縮環化合物に混入し難く、純度の高いものが得られる。

30

【0020】

本発明の実施の態様においては、光縮合プロセスの後、溶液を濾過により濾別された生成物を精製することが好ましい。精製方法は特に限定されず、カラムクロマトグラフィや昇華などが挙げられる。中でも、カラムクロマトグラフィで精製することが好ましい。精製により、純度は99.9%以上とすることが好ましく、99.99%以上とすることがより好ましい。純度の高いクマリン縮環化合物は、ELデバイスとしたときに発光を効率よく利用できる。純度は、ケイ光励起スペクトルと吸収スペクトルの一致により求めることができる。

40

【0021】

<イソクマリン縮環化合物>

本発明に係るイソクマリン縮環化合物は、上記一般式(4)で示される化合物であり、式(4)中、 $R_1$ ~ $R_4$ はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基であり、 $A_r$ は置換基を有していてもよい芳香族環または複素芳香族環を表している。但し、 $R_1$ ~ $R_4$ が全て水素の場合、 $A_r$ はベンゼン環ではない。

アルコキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基におけ

50

る、アルキル基の炭素数は好ましくは1～5であり、より好ましくは1～3であり、直鎖でも分岐鎖でも環状でもよい。

また、上記一般式(4)において、 $R_1 \sim R_4$ の1つ以上はヒドロキシル基、メトキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基であることが好ましく、 $n$ は2～7であることが好ましい。

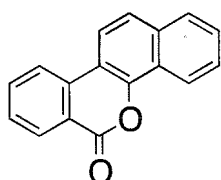
また、Arがフェナセン構造である、上記一般式(6)で表されるイソクマリン縮環化合物は、強いケイ光を発するので、好ましい。式(6)中、 $n$ は2～7の整数であり、好ましくは2～5である。

【0022】

上記一般式(4)の具体例としては、下記構造式(17)～(19)で示される化合物が挙げられる。

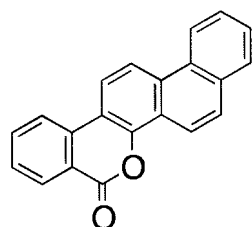
10

【化18】



(17)

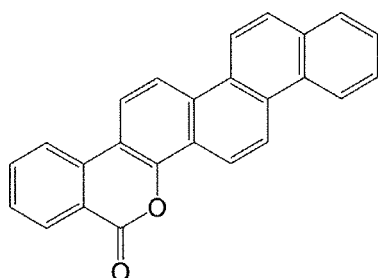
【化19】



(18)

20

【化20】



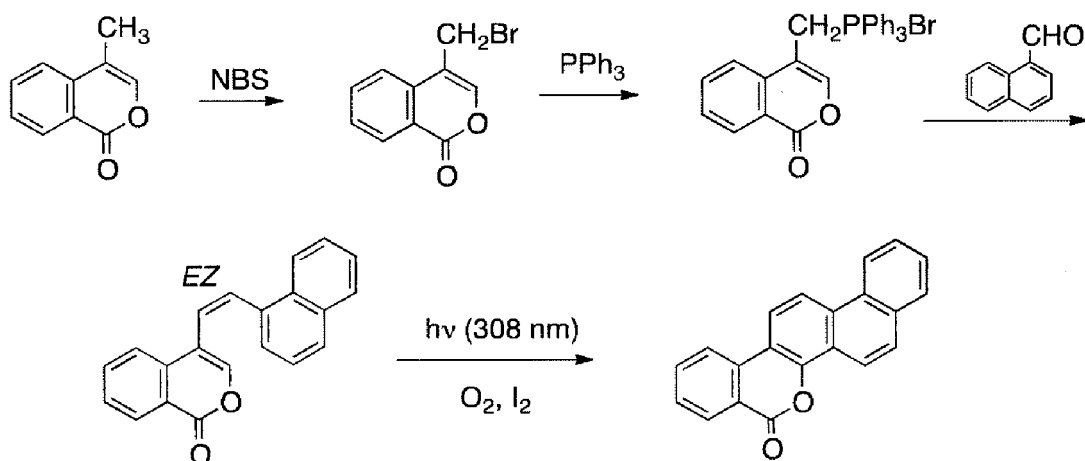
(19)

30

上記の発光性・半導体性能を有するイソクマリン縮環化合物は、既存のイソクマリン骨格に、光を用いて縮環反応させることで製造することができる。具体的には、次のような反応式により製造される。

【0023】

## 【化 2 1】



10

## 【0024】

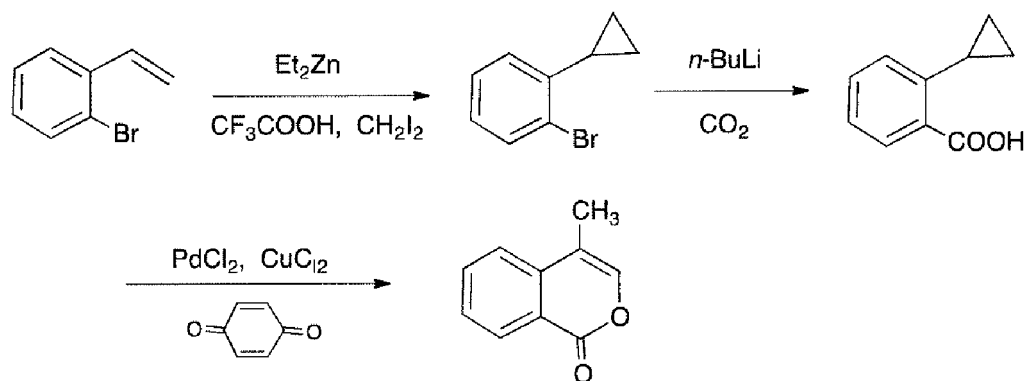
イソクマリン骨格をもつメチルイソクマリンを出発原料として、 $O_2$ と $I_2$ の存在下、光反応前駆体に308nmの光を照射することで、式(18)で示されるイソクマリン縮環化合物が得られる。

## 【0025】

原料物質のメチルイソクマリンは、例えばOrg. Lett. 8(2006)5829頁-5832頁記載の下記の方法で合成することができる。

20

## 【化 2 2】



30

## 【0026】

上記光縮環反応で使用することのできる溶媒としては、トルエンやシクロヘキサンなどの、目的とする光縮合反応に悪影響を及ぼさない溶媒を挙げることができる。光縮合条件は、イソクマリン骨格を分解することなく、縮合できるものであれば、特に限定されない。

## 【0027】

照射する光は、波長が280nm以上、400nm以下の光を含むものが好適である。波長が400~320nm程度の長波長紫外線および波長が320~280nm程度の中波長紫外線が効率良く基質に吸収されるため、好適である。照射する光は、単一光である必要はなく、様々な波長を含む水銀灯、ブラックライトランプ、ナトリウムランプ、白色灯などを用いることができる。照射する光は、長波長紫外線と中波長紫外線の両方が含まれるものであってもよい。照射時間は10~40時間程度である。

40

## 【0028】

上記製造方法の光縮合プロセスは、酸化剤の存在下で行うことが好ましい。酸化剤としては、 $O_2$ と $I_2$ が挙げられる。酸化剤の $O_2$ は大気圧下、室温で溶媒に溶解している程度の濃度(約 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{ dm}^{-3}$ )で有ればよく、 $I_2$ は触媒量加えればよい。

## 【0029】

50

また、光縮合プロセスにおいては増感剤を用いることが好ましい。増感剤としては、9-フルオレノンなどを用いることができる。増感剤は、縮環反応基質に対して、等倍モル以上用いることが好ましい。上記増感剤は、長波長紫外線および/または中波長紫外線を良好に吸収するので、反応効率が向上する。増感剤を用いても、生成する化合物から容易に分離することができるので、比較的多量に用いても、イソクマリン縮環化合物に混入し難く、純度の高いものが得られる。

#### 【0030】

本発明の実施の態様においては、光照射の後、溶媒を減圧留去した後、生成物を精製することが好ましい。精製方法は特に限定されず、カラムクロマトグラフィや昇華法、再結晶などが挙げられる。中でも、カラムクロマトグラフィで精製することが好ましい。

カラムクロマトグラフィ展開溶媒としては、ヘキサンとクロロホルムや、ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒などを好適に用いることができる。

再結晶の溶媒としては、クロロホルムやトルエンを好適に用いることができる。

純度の高いイソクマリン縮環化合物は、有機ELデバイスとしたときに発光を効率よく利用できる。イソクマリン縮環化合物は精製し、純度99.99%以上とすることが好ましい。

#### 【0031】

##### <有機ELデバイス>

本発明のクマリン縮環化合物およびイソクマリン縮環化合物は、380~460nmの波長領域で発光し、堅牢性も有していると予想できることから、青色有機EL材料として好適に使用できる。また、ケイ光性のみならず、n型半導体動作を示すことが予想され、電界効果トランジスタの電子輸送層への応用が期待できる。

#### 【0032】

本発明の有機ELデバイスの構成は特に限定されず、通常構成をとることができる。例えば、基板、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極を具備する。また、一つの層が2以上の機能を兼備してもよい。本発明のクマリン系縮環化合物を含む有機層は、発光層、電子輸送層、これらを兼備する層に好適に使用できる。

#### 【0033】

本発明の有機ELデバイスの有機層の作製方法は特に限定されないが、本発明に係るクマリン系縮環化合物を、例えば溶媒に溶解させて基材上に塗布することにより作製することができる。塗布方法は、キャスト法、スピンコート法などが挙げられる。溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン、四塩化炭素、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、アニソール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、イソフォロン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルフォルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルフォキシド、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノールなどが挙げられる。溶媒は、塗布後、乾燥させることにより除去すればよい。

#### 【0034】

本発明において、基板、陽極、正孔輸送層、電子輸送層、陰極などを形成するための材料としては、一般に有機ELデバイスに用いられているような材料を用いることができる。

#### 【0035】

本発明のクマリン系縮環化合物を用いた有機ELデバイスは、長時間の点灯使用に耐えることが予想できることから、電子写真感光体、フラットパネルディスプレイなどの平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト、計器等の光源、各種発光素子、各種表示装置、各種標識、各種アクセサリなどに使用することができる。

#### 【実施例】

#### 【0036】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

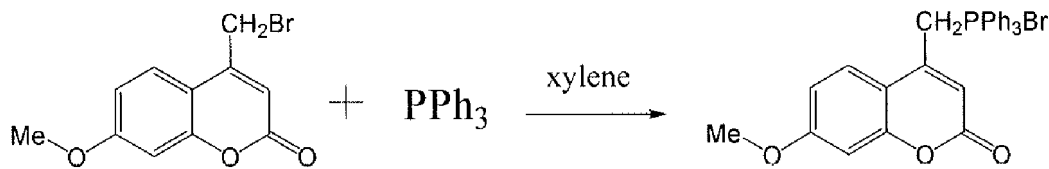
以下、7-メトキシクマリンはMeOCM[0]、式(7)で表される化合物はMeOCM[2]、式(8)で表される化合物はMeOCM[3]、式(15)で表される化合物はMeOCM[4]、式(16)で表される化合物はMeOCM[5]、式(9)で表される化合物はMeOCM@Phe、式(10)で表される化合物はMeOCM@Py、式(11)で表される化合物はCM[3]、7,8-ベンゾクマリン縮環体である式(12)で表される化合物は[1]CM[3]とも表記する。ここで、PheはPhenanthryl、Pyはpyrenylをそれぞれ意味し、反応前駆体の発色団である。

【0037】

実施例1：式(7)で表されるクマリン縮環化合物

(1) Step 1. 4-ブロモメチル-7-メトキシクマリン フォスフォニウム塩 (4-Bromomethyl-7-methoxycoumarin phosphonium salt) の合成

【化23】



10

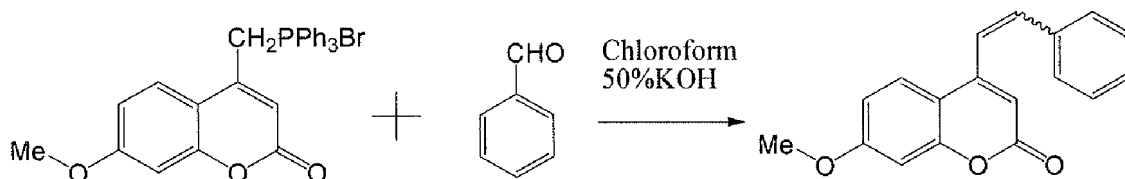
20

4-ブロモメチル-7-メトキシクマリン (4-Bromomethyl-7-methoxycoumarin) 2.0 g (7.4 mmol)、トリフェニルフォスフィン (triphenylphosphine) 1.95 g (7.4 mmol)、キシレン (xylene) 75 mLを加え、窒素雰囲気下、140 で一晩還流した。還流後、室温で放冷して、結晶を吸引濾過後、ベンゼン (benzene) で洗浄し、一晩室温で乾燥させ、4-ブロモメチル-7-メトキシクマリン フォスフォニウム塩を得た。収量は3.43 g、収率は88%であった。

(2) Step 2. MeOCM縮環体の合成

1-1. Wittig反応による光反応前駆体 (化合物A) の合成

【化24】



化合物A

30

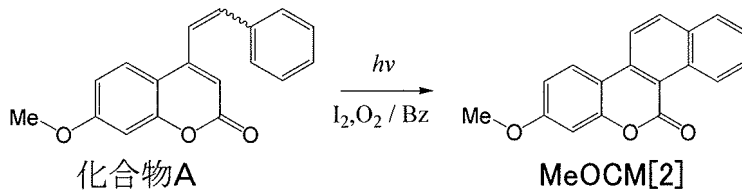
4-ブロモメチル-7-メトキシクマリン フォスフォニウム塩 (4-Bromomethyl-7-methoxycoumarin phosphonium salt) 1.5 g (2.8 mmol)、ベンズアルデヒド (benzaldehyde) 0.30 mL (3.0 mmol)、クロロホルム (chloroform) 30 mLを加え、攪拌しながら50%水酸化カリウム (KOH) 水溶液を15 mL滴下した。窒素雰囲気下、70 で1時間還流し、化合物Aを合成した。反応溶液を室温まで放冷後、水と飽和食塩水で洗浄した。Hexane : ethyl acetate (78 : 22, v/v)の混合溶媒を展開溶媒として用いてシリカカラムクロマトグラフにより目的物をE/Z異性体の混合物として単離した。生成物は、展開溶媒としてHexane : ethyl acetate (4 : 1, v/v)を用いたTLC (薄層クロマトグラフィー) 上で、0.14のRf値を有するスポットを示した。収量は0.44 g、収率は56%であった。

40

【0038】

1-2. 光照射によるMeOCM[2]の合成

## 【化25】



化合物A 0.44 g (1.5 mmol)、ヨウ素100 mgをbenzene 500 mLに加え、攪拌しながら高圧水銀灯で32時間照射した。チオ硫酸ナトリウム水溶液で2回、炭酸水素ナトリウム水溶液で1回、飽和食塩水で2回洗浄後、シリカカラムクロマトグラフにより精製を行った。生成物は、展開溶媒としてChloroformを用いたTLC上で、0.49のRf値を有するスポットを示した。NMR測定により目的物の生成を確認した。生成物のNMRスペクトルを図5に示す。また、NMRスペクトルのピーク情報は以下のとおりであった。収量は0.17 g、収率は38%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 9.72 (1H, d,  $J=8.8$  Hz), 8.13 (1H, d,  $J=8.7$  Hz), 8.02 (1H, d,  $J=8.9$  Hz), 7.93 (1H, d,  $J=8.8$  Hz), 7.85 (1H, d,  $J=8.0$  Hz), 7.72 (1H, t), 7.57 (1H, ddd,  $J=8.6, 6.9, 1.5$  Hz), 7.57 (1H, ddd,  $J=7.9, 6.9, 1.2$  Hz), 6.90 (1H, dd,  $J=8.9, 2.54$  Hz), 6.84 (1H, d), 3.87 (3H, s).

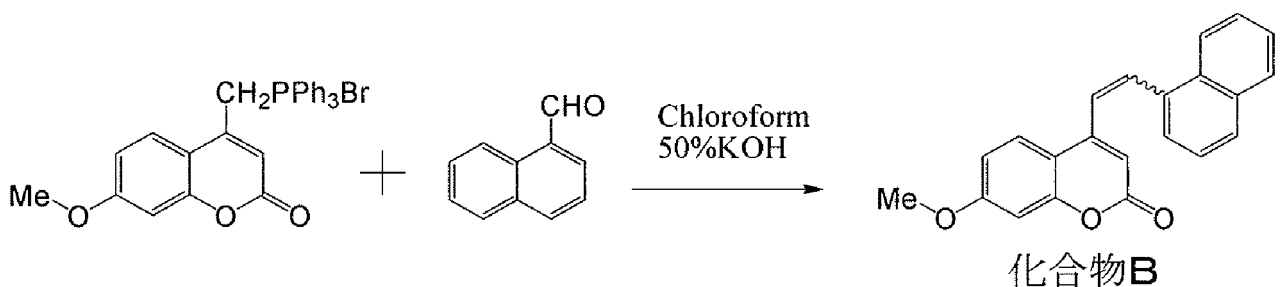
得られたクマリン縮環化合物のアセトニトリル中 $10^{-4}$  mol/Lの吸収・ケイ光スペクトルを図1に示す。また、図1には7-メトキシクマリンの吸収・ケイ光スペクトルも示す。吸収スペクトルの測定には、日本分光V-550分光高度計を用いた。ケイ光スペクトルの測定には、Hitachi F-7000ケイ光分光光度計を用いた。得られたクマリン縮環化合物の励起波長は280 nmを用いた。7-メトキシクマリンの励起波長は295 nmを用いた。また、ケイ光収率( $\phi_f$ )、ケイ光寿命( $\tau_f$ )およびケイ光速度( $k_f$ )を表1と図4に示す。図4の縦軸は、上段はケイ光収率 $\phi_f$ 、中段はケイ光寿命 $\tau_f / \text{ns}$ 、下段はケイ光速度 $k_f / 10^8 \text{ s}^{-1}$ を表し、横軸はベンゼン環の縮環数 $[n]$ を表す。ケイ光速度は式 $k_f = \phi_f / \tau_f$ より求めた。なお、ケイ光収率 $\phi_f$ の測定には、絶対PL光量子収率測定装置(Hamamatsu Photonics C9920-02)を用い、各実施例において、得られた化合物の300 nmより長波長にある吸光度が最大の吸収極大波長で励起を行った。ケイ光寿命 $\tau_f$ の測定には単一光子相関測定装置(Hamamatsu Photonics Quantaurus-TAU System)を用い、各実施例において、310 nm、340 nmまたは365 nmで、得られた化合物の最大吸光度を与える波長を選択して励起波長とした。

## 【0039】

実施例2：式(8)で表されるクマリン縮環化合物

2-1. Wittig反応による光反応前駆体(化合物B)の合成

## 【化26】



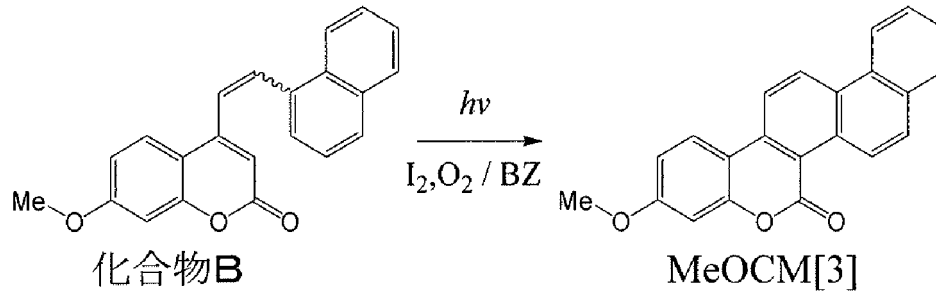
4-Bromomethyl-7-methoxycoumarin phosphonium salt 0.95 g (1.79 mmol)、1-ナフトアルデヒド(1-naphthaldehyde) 0.26 mL (1.90 mmol)をchloroform 20 mLに加え、攪拌しながら50%KOH水溶液を10 mL滴下した。窒素雰囲気下、70℃で3時間還流した。室温まで放冷後、水と飽和食塩水で反応溶液を洗浄した。シリカカラムクロマトグラフにて生成物をE/Z異性体の混合物として単離した。収量は0.60 g、収率は98%であった。



【 0 0 4 0 】

2 - 2 . 光照射による Me O C M [ 3 ] の合成

【 化 2 7 】



10

化合物 B 0.68 g (2.07 mmol)、ヨウ素 100 mg を benzene 500 mL に加え、攪拌しながら高圧水銀灯で 40 時間照射した。チオ硫酸ナトリウム水溶液で 2 回、炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和食塩水で 2 回洗浄後、シリカカラムクロマトグラフにより精製を行った。生成物は、展開溶媒として Hexane : ethyl acetate (1 : 4, v / v) を用いた TLC 上で、0.34 の R<sub>f</sub> 値を有するスポットを示した。NMR 測定により目的物の生成を確認した。生成物の NMR スペクトルを図 6 に示す。また、NMR スペクトルのピーク情報は以下のとおりであった。収量は 0.18 g、収率は 30% であった。

<sup>1</sup>H-NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9.79 (1H, d, J=9.4 Hz), 9.13 (1H, d, J=9.2 Hz), 8.72 (1H, d, J=8.2 Hz), 8.29 (1H, d, J=9.2 Hz), 8.11 (1H, d, J=9.0 Hz), 8.04 (1H, d, J=9.5 Hz), 7.97 (1H, d, J=7.7 Hz), 7.65-7.74 (2H, m), 6.97 (1H, dd, J = 8.8, 2.4 Hz), 6.92 (1H, d, J=2.4 Hz), 3.91 (3H, s).

20

ケイ光スペクトル測定の励起波長を 312 nm とした以外は実施例 1 に記載の方法と同様にして、吸収スペクトル、ケイ光スペクトルを測定した。得られたクマリン縮環化合物のアセトニトリル中 10<sup>-4</sup> mol / L の吸収・ケイ光スペクトルを図 1 および図 2 に示す。また、ケイ光収率 (φ<sub>f</sub>)、ケイ光寿命 (τ<sub>f</sub>) およびケイ光速度 (k<sub>f</sub>) を表 1 と図 4 に示す。

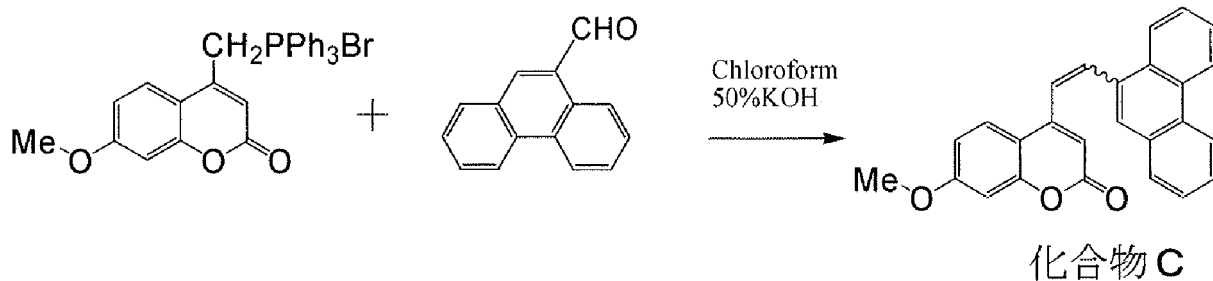
【 0 0 4 1 】

実施例 3 : 式 ( 9 ) で表されるクマリン縮環化合物

30

3 - 1 . Wittig 反応による光反応前駆体 (化合物 C) の合成

【 化 2 8 】



40

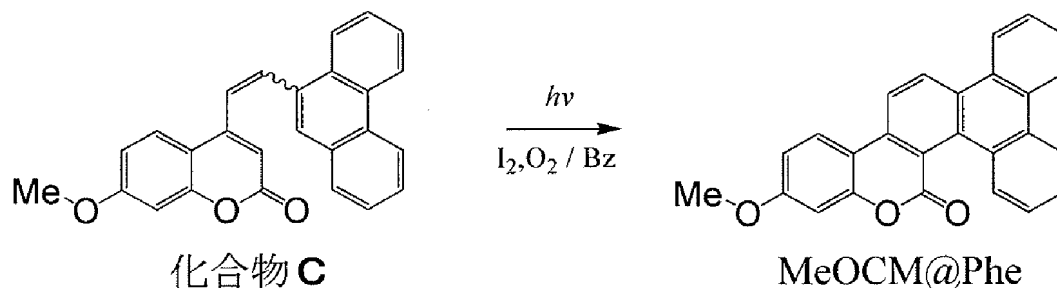
4-Bromomethyl-7-methoxycoumarin phosphonium salt 1.6 g (3.0 mmol)、9 - フェナントレンカルボアルデヒド (9-phenanthrenecarbaldehyde) 0.62 g (3.0 mmol)、chloroform 30 mL を加え、攪拌しながら 50% KOH 水溶液を 10 mL 滴下した。窒素雰囲気下、60 °C で 1 時間還流した。室温まで放冷後、反応溶液を水と飽和食塩水で反応溶液を洗浄した。シリカカラムクロマトグラフにて E Z 異性体の混合物として単離を行った。生成物は、展開溶媒として Hexane : ethyl acetate (4 : 1, v / v) を用いた TLC (薄層クロマトグラフィー) 上で、0.24 の R<sub>f</sub> 値を有するスポットを示した。収量は 0.90 g、収率は 80% であった。

【 0 0 4 2 】

3 - 2 . 光照射による Me O C M @ P h e の合成

50

## 【化 2 9】



10

化合物 C 0.90 g (2.37 mmol)、ヨウ素 100 mg を benzene 500 mL に加え、攪拌しながら高圧水銀灯で 32 時間照射した。チオ硫酸ナトリウム水溶液で 2 回、炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和食塩水で 2 回洗浄後、シリカカラムクロマトグラフにより単離を行い、Chloroform からの再結晶により精製した。生成物は、展開溶媒として Chloroform を用いた TLC (薄層クロマトグラフィー) 上で、0.29 の Rf 値を有するスポットを示した。NMR で目的物を確認した。生成物の NMR スペクトルを図 7 に示す。また、NMR スペクトルのピーク情報は以下のとおりであった。収量は 53 mg、収率は 6% であった。

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.87 (1H, d,  $J=8.7$  Hz), 8.56-8.66 (3H, m), 8.39 (1H, d,  $J=7.7$  Hz), 8.19 (1H, d,  $J=9.2$  Hz), 8.08 (1H, d,  $J=8.7$  Hz), 7.66-7.72 (3H, m), 7.52 (1H, m), 6.95-7.00 (2H, m), 3.93 (3H, s).

20

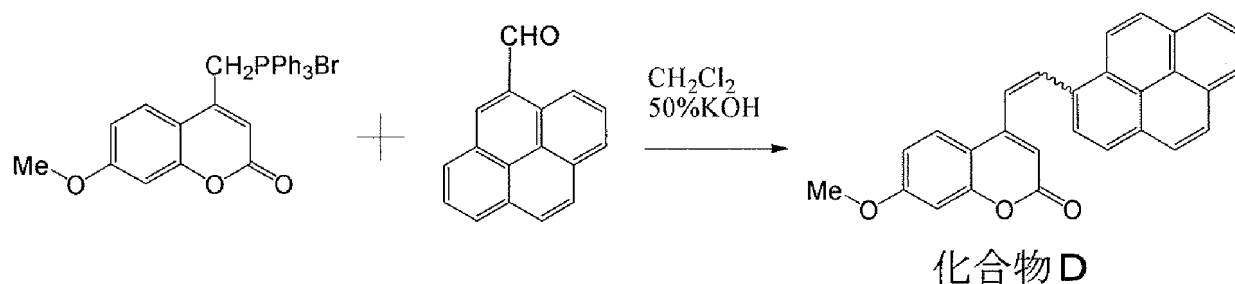
ケイ光スペクトル測定の励起波長を 310 nm とした以外は実施例 1 に記載の方法と同様にして、吸収スペクトル、ケイ光スペクトルを測定した。得られたクマリン縮環化合物のアセトニトリル中  $10^{-4}$  mol/L の吸収・ケイ光スペクトルを図 1 に示す。また、ケイ光収率 ( $\phi_f$ )、ケイ光寿命 ( $\tau_f$ ) およびケイ光速度 ( $k_f$ ) を表 1 と図 4 に示す。

## 【0043】

実施例 4: 式 (10) で表されるクマリン縮環化合物

4-1. Wittig 反応による光反応前駆体 (化合物 D) の合成

## 【化 30】



30

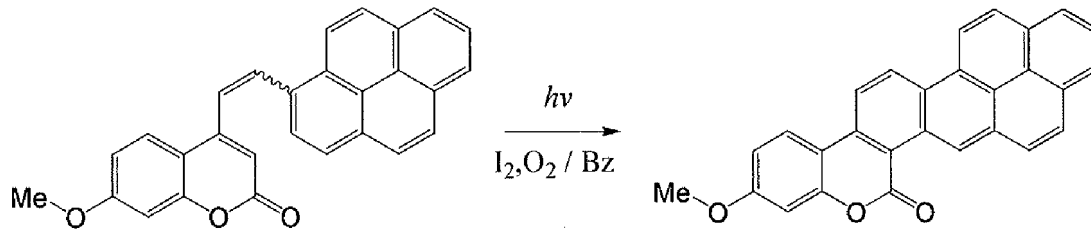
4-Bromomethyl-7-methoxycoumarin phosphonium salt 1.6 g (3.0 mmol)、1-ピレンカルボアルデヒド (1-pyrenecarboxaldehyde) 0.76 g (3.3 mmol)、ジクロロメタン (dichloromethane) 30 mL を加え、攪拌しながら 50% KOH 水溶液を 10 mL 滴下した。窒素雰囲気下、45°C で 1 時間還流した。室温まで放冷後、反応溶液を水と飽和食塩水で洗浄した。シリカカラムクロマトグラフにより E/Z 異性体の混合物として単離した。生成物は、展開溶媒として Hexane : ethyl acetate (4 : 1, v/v) を用いた TLC 上で、0.24 の Rf 値を有するスポットを示した。収量は 0.15 g、収率は 12% であった。

40

## 【0044】

4-2. 光照射による MeOCM@Py の合成

## 【化 3 1】



化合物D

MeOCM@Py

10

化合物D 0.15 g (0.37 mmol)、ヨウ素 100 mg を benzene 500 mL に加え、高圧水銀灯で 60 時間照射した。チオ硫酸ナトリウム水溶液で 2 回、炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和食塩水で 2 回洗浄した。シリカカラムクロマトグラフにより単離後、Chloroform からの再結晶により精製した。生成物は、展開溶媒として Chloroform を用いた TLC 上で、0.25 の Rf 値を有するスポットを示した。目的物の生成を NMR 測定により確認した。生成物の NMR スペクトルを図 8 に示す。また、NMR スペクトルのピーク情報は以下のとおりであった。収量は 18.6 mg、収率は 13% であった。  
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 10.57 (1H, s), 9.41 (1H, d, J=9.2 Hz), 9.00 (1H, d, J=9.2 Hz), 8.34 (2H, dd, J=9.2, 2.9 Hz), 8.21-8.25 (2H, two doublets overlapped), 8.12-8.16 (2H, two doublets overlapped), 8.00-8.05 (2H, t and d signals overlapped), 6.94-6.99 (2H, m), 3.91 (3H, s).

20

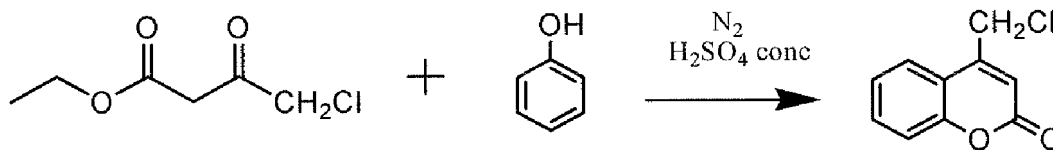
ケイ光スペクトル測定の励起波長を 352 nm とした以外は実施例 1 に記載の方法と同様にして、吸収スペクトル、ケイ光スペクトルを測定した。得られたクマリン縮環化合物のアセトニトリル中 10<sup>-4</sup> mol/L の吸収・ケイ光スペクトルを図 1 に示す。また、ケイ光収率 (φ<sub>f</sub>)、ケイ光寿命 (τ<sub>f</sub>) およびケイ光速度 (k<sub>f</sub>) を表 1 と図 4 に示す。

## 【0045】

実施例 5：式 (11) で表されるクマリン縮環化合物

(1) Step 1. 4-クロロメチルクマリン (4-Chloromethylcoumarin) の合成

## 【化 3 2】



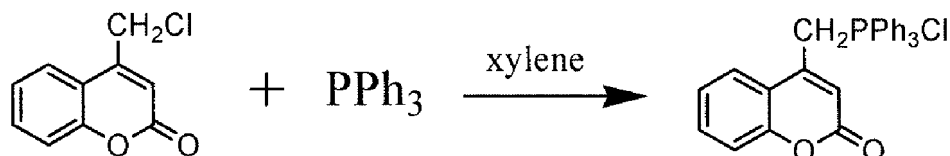
4-クロロアセト酢酸エチル (Ethyl-4-chloroacetoacetate) 2.4 mL (17.7 mmol)、フェノール (phenol) 5.0 g (53.1 mmol)、硫酸 (sulfuric acid) 6 滴を加え、窒素雰囲気下、120 °C で 3 時間加熱還流した。Ethyl acetate で抽出後、炭酸水素ナトリウム水溶液で 2 回、蒸留水で 1 回、飽和食塩水で 1 回洗浄した。Hexane : ethyl acetate (4 : 1, v/v) の溶媒でシリカカラムクロマトグラフを用いて単離・精製を行った。収量は 330 mg、収率は 10% であった。

40

## 【0046】

(2) Step 2. 4-クロロメチルクマリン フォスフォニウム塩 (4-Chloromethylcoumarin phosphonium salt) の合成

## 【化 3 3】

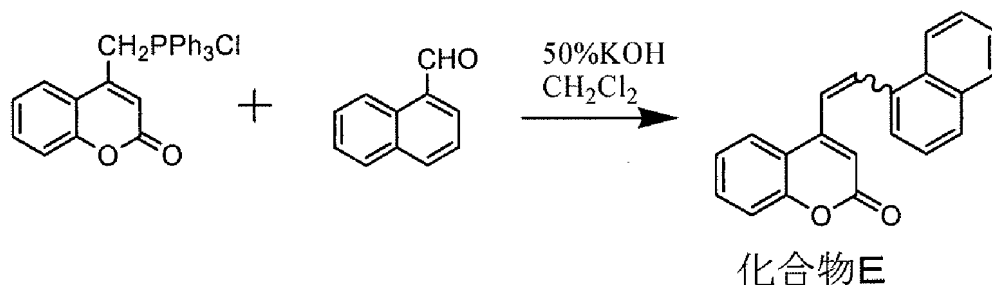


50

4 - クロロメチルクマリン (4-Chloromethylcoumarin) 330 mg (1.7 mmol)、triphenylphosphine 500 mg (1.9 mmol)、xylene 20 mL を加え、窒素雰囲気下、140 で一晚還流した。還流後、室温で放冷して、結晶を吸引濾過後、benzene で洗浄し、一晚室温で乾燥させた。収量は 250 mg、収率は 32% であった。

【0047】

(3) Step 3. Wittig 反応による光反応前駆体 (化合物 E) の合成  
【化34】



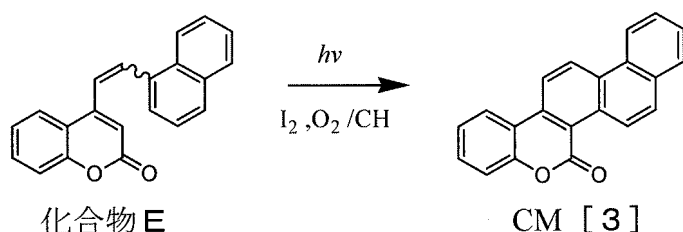
10

4-Chloromethylcoumarin phosphonium salt 0.25 g (0.54 mmol)、1-naphthaldehyde 0.06 mL (0.59 mmol) 0.06 ml (0.59 mmol)、chloroform 10 mL を加え、攪拌しながら 50% KOH 水溶液を 5 mL 滴下した。窒素雰囲気下、60 で 1 時間還流した。室温まで放冷後、反応溶液を水と飽和食塩水で洗浄した。Hexane : ethyl acetate (4 : 1, v/v) を展開溶媒としてシリカカラムクロマトグラフにより E Z 異性体の混合物として単離した。収量は 0.15 g、収率は 92% であった。

20

【0048】

(4) Step 4. 光照射による CM [3] の合成  
【化35】



30

化合物 E 0.15 g (0.50 mmol)、ヨウ素 100 mg を benzene 500 mL に加え、攪拌しながら高圧水銀灯で 10 時間照射した。反応溶液をチオ硫酸ナトリウム水溶液で 2 回、炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和食塩水で 1 回洗浄した。Hexane : chloroform (1 : 1, v/v) を展開溶媒として用いてカラムクロマトグラフにて分離・精製を行った。生成物は、展開溶媒として Hexane : ethyl acetate (1 : 5, v/v) を用いた TLC 上で、0.43 の Rf 値を有するスポットを示した。NMR 測定にて目的物の生成を確認した。生成物の NMR スペクトルを図 9 に示す。また、NMR スペクトルのピーク情報は以下のとおりであった。収量は 0.05 g、収率は 34% であった。

40

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 9.80 (1H, d,  $J=8.9$  Hz), 9.14 (1H, d,  $J=8.3$  Hz), 8.71 (1H, d,  $J=7.3$  Hz), 8.37 (1H, d,  $J=8.5$  Hz), 8.20 (1H, d,  $J=7.3$  Hz), 8.03 (1H, d,  $J=8.8$  Hz), 7.96 (1H, d,  $J=7.2$  Hz), 7.67-7.71 (2H, m), 7.52 (1H, m), 7.38-7.42 (2H, m).

ケイ光スペクトル測定の励起波長を 294 nm とした以外は実施例 1 に記載の方法と同様にして、吸収スペクトル、ケイ光スペクトルを測定した。得られたクマリン縮環化合物のアセトニトリル中  $10^{-4}$  mol/L の吸収・ケイ光スペクトルを図 2 に示す。また、ケイ光収率 ( $\phi_f$ )、ケイ光寿命 ( $\tau_f$ ) およびケイ光速度 ( $k_f$ ) を表 1 と図 4 に示す。

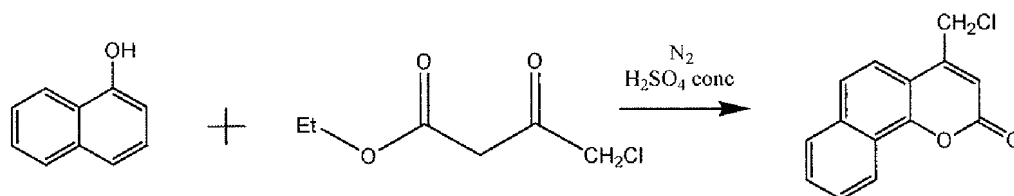
【0049】

実施例 6 : 7, 8 - ベンゾクマリン縮環体である式 (12) で表されるクマリン縮環化合物

50

## (1) Step 1. 化合物 F の合成

【化 3 6】



化合物 F

10

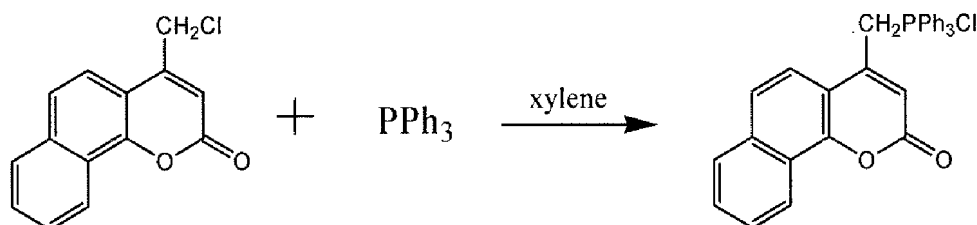
Ethyl-4-chloroacetoacetate 2.4 mL (17.7 mmol)、1-ナフトール (1-naphthol) 7.6 g (53.1 mmol)、sulfuric acid 6 滴を加え、窒素雰囲気下、120 で3時間加熱還流した。Ethyl acetateで抽出後、炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、蒸留水で1回、飽和食塩水で1回洗浄した。溶媒を留去し、沈殿を吸引濾過後、ethyl acetateで洗浄した。収量は1.62 g、収率は37%であった。化合物 F は精製しないで、次の反応に用いた。

【0050】

## (2) Step 2. 化合物 F のフォスホニウム塩 (phosphonium salt) G の合成

【化 3 7】

20



化合物 F

化合物 G

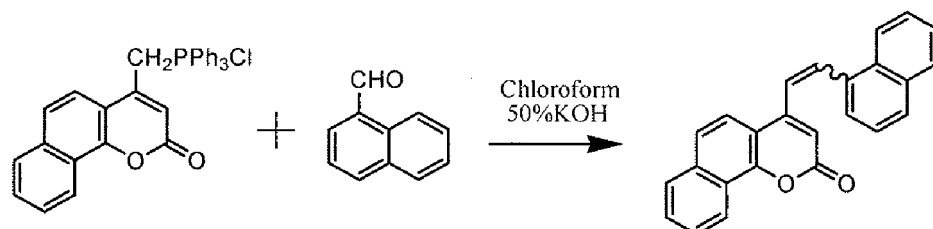
化合物 F 1.62 g (6.6 mmol)、triphenylphosphine 1.74 g (6.6 mmol)、xylene 70 mL を加え、窒素雰囲気下、140 で一晩還流した。還流後、室温で放冷して、結晶を吸引濾過後、benzeneで洗浄し、一晩室温で乾燥させた。収量は1.76 g、収率は52%であった。

30

【0051】

## (3) Step 3. Wittig 反応による光反応前駆体 (化合物 H) の合成

【化 3 8】



化合物 G

化合物 H

40

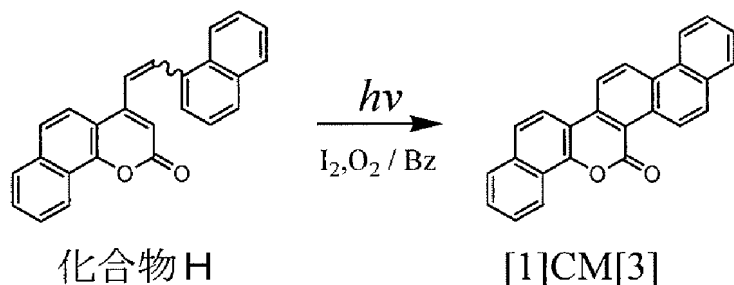
化合物 G 0.76 g (1.5 mmol)、1-naphthaldehyde 0.18 mL (1.3 mmol)、chloroform 20 mL を加え、攪拌しながら 50% KOH 水溶液を 10 mL 滴下した。窒素雰囲気下、65 で1時間還流した。室温まで放冷後、水と飽和食塩水で洗浄した。Hexane : ethyl acetate (5 : 1, v/v) の溶媒でシリカカラムクロマトグラフを用いて精製し、E Z 異性体の混合物として単離した。収量は0.16 g、収率は35%であった。

50

【 0 0 5 2 】

( 4 ) S t e p 4 . 光照射による [ 1 ] C M [ 3 ] の合成

【化 3 9 】



10

化合物H 0.16 g (0.46 mmol)、ヨウ素 100 mg をベンゼン (関東化学社製、純度 99%) 500 mL に加え、攪拌しながら高圧水銀灯で 11 時間照射した。チオ硫酸ナトリウム水溶液で 2 回、炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和食塩水で 1 回洗浄した。Hexane : chloroform (1 : 4, v/v) でシリカカラムクロマトグラフにより単離・精製を行った。生成物は、展開溶媒として Hexane : ethyl acetate (1 : 5, v/v) を用いた TLC 上で、0.50 の R<sub>f</sub> 値を有するスポットを示した。NMR 測定により目的物を確認した。生成物の NMR スペクトルを図 10 に示す。また、NMR スペクトルのピーク情報は以下のとおりであった。収量は 67 mg、収率は 42% であった。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9.89 (1H, d, J=9.4 Hz), 9.22 (1H, d, J=8.9 Hz), 8.77 (1H, d, J=8.2 Hz), 8.69 (1H, d, J=7.7 Hz), 8.49 (1H, d, J=9.2 Hz), 8.24 (1H, d, J=8.9 Hz), 8.09 (1H, d, J=9.2 Hz), 8.00 (1H, d, J=7.1 Hz), 7.91 (1H, d, J=9.2 Hz), 7.82 (1H, d, J=8.7 Hz), 7.63-7.74 (4H, m).

20

ケイ光スペクトル測定の励起波長を 310 nm とした以外は実施例 1 に記載の方法と同様にして、吸収スペクトル、ケイ光スペクトルを測定した。得られたクマリン縮環化合物のアセトニトリル中 10<sup>-4</sup> mol/L の吸収・ケイ光スペクトルを図 2 に示す。また、ケイ光収率 (φ<sub>f</sub>)、ケイ光寿命 (τ<sub>f</sub>) およびケイ光速度 (k<sub>f</sub>) を表 1 と図 4 に示す。

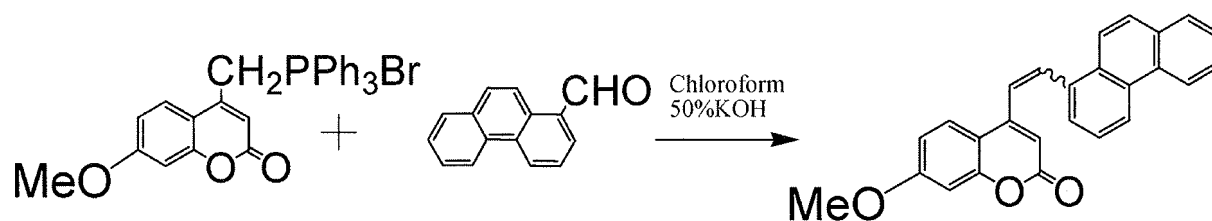
【 0 0 5 3 】

実施例 7 : 式 ( 1 5 ) で表されるクマリン縮環化合物

7 - 1 . W i t t i g 反応による光反応前駆体 (化合物 I ) の合成

30

【化 4 0 】



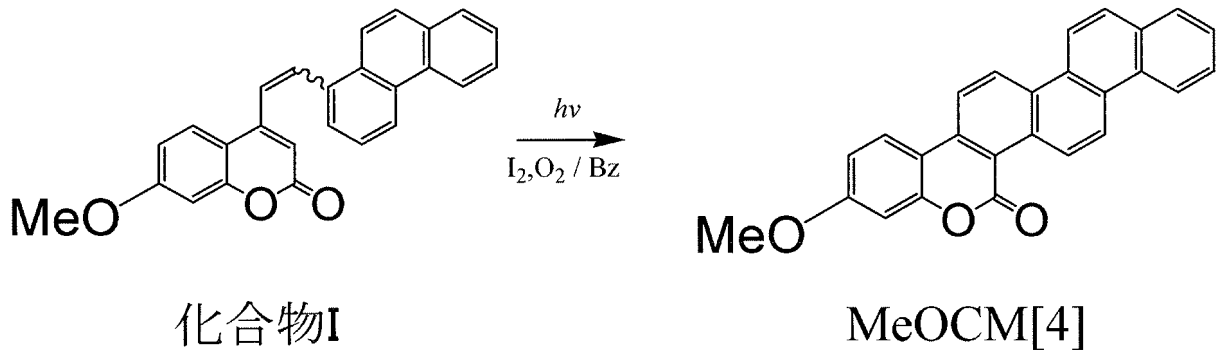
40

4-Bromomethyl-7-methoxycoumarin phosphonium salt 1.6 g (3.0 mmol)、フェナントレン - 1 - カルボアルデヒド (phenanthrene-1-carbaldehyde) 0.51 g (2.5 mmol) を chloroform 30 mL に加え、攪拌しながら 50% KOH 水溶液を 10 mL 滴下した。続いて、窒素雰囲気下、65 °C で 1 時間還流した。室温まで放冷後、水と飽和食塩水で洗浄した。洗浄後、Hexane : ethyl acetate (5 : 1, v/v) の混合溶媒を用いて、シリカカラムクロマトグラフで生成物を単離精製した。生成物は、展開溶媒として Hexane : ethyl acetate (4 : 1, v/v) を用いた TLC (薄層クロマトグラフ) 上で、0.19 の R<sub>f</sub> 値を有するスポットを示した。収量は 600 mg、収率は 63% であった。

7 - 2 . 光照射による MeOCM[4] の合成

50

## 【化 4 1】



10

化合物 I 70 mg (0.20 mmol) を 200 mL の benzene に溶解させ、ヨウ素を 5 mg 加え、光照射を行った。光照射後、チオ硫酸ナトリウム水溶液で 1 回、炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和食塩水で 2 回洗浄した。Ethyl acetate を用いた再結晶法により縮環生成物を精製した。得られた目的物は、Hexane : chloroform (1 : 5, v/v) を展開溶媒として用いた TLC 上で、0.19 の R<sub>f</sub> 値を有するスポットを示した。収量は 15 mg、収率は 21% であった。NMR で目的物の生成を確認した。生成物の NMR を図 11 に示す。また、NMR スペクトルのピーク情報は以下のとおりであった。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.41-7.51 (2H, m), 7.56-7.59 (1H, m), 7.69 (1H, t, J = 7.4 Hz), 7.77 (1H, t, J = 7.7 Hz), 8.02 (1H, d, J = 7.6 Hz), 8.07 (1H, d, J = 8.9 Hz), 8.28 (1H, d, J = 7.1 Hz), 8.43 (1H, d, J = 9.2 Hz), 8.75 (1H, d, J = 9.2 Hz), 8.86 (1H, d, J = 8.5 Hz), 9.03 (1H, d, J = 9.9 Hz), 9.29 (1H, d, J = 9.2 Hz), 10.1 (1H, d, J = 9.6 Hz)。

20

ケイ光スペクトル測定の際起波長を 320 nm とした以外は実施例 1 に記載の方法と同様にして、吸収スペクトル、ケイ光スペクトルを測定した。得られたクマリン縮環化合物のアセトニトリル中 10<sup>-4</sup> mol/L の吸収・ケイ光スペクトルを図 3 に示す。また、ケイ光収率 (φ<sub>f</sub>)、ケイ光寿命 (τ<sub>f</sub>) およびケイ光速度 (k<sub>f</sub>) を表 1 と図 4 に示す。

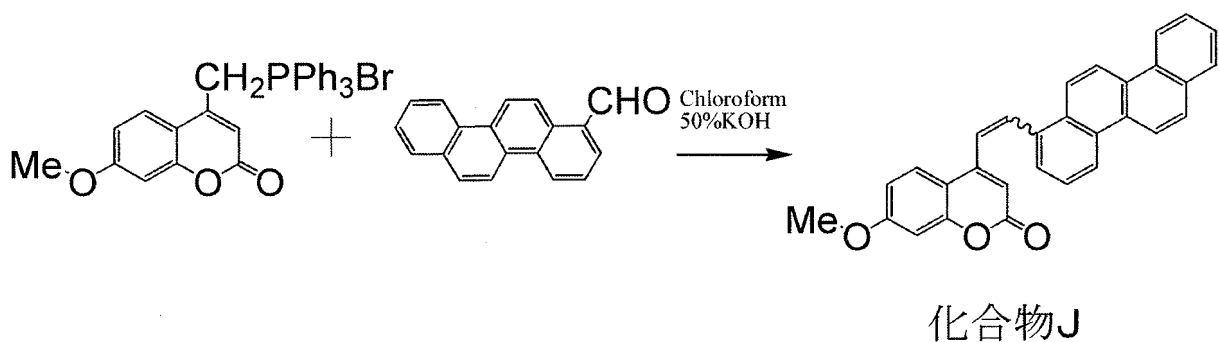
## 【0054】

実施例 8 : 式 (16) で表されるクマリン縮環化合物

8-1. Wittig 反応による光反応前駆体 (化合物 J) の合成

30

## 【化 4 2】



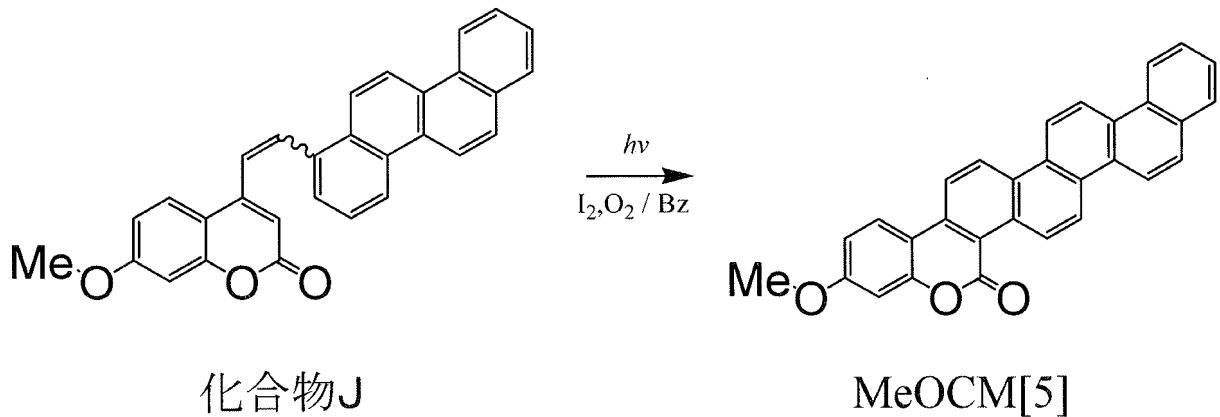
40

4-Bromomethyl-7-methoxycoumarin phosphonium salt 0.37 g (0.70 mmol)、クリセン-1-カルボアルデヒド (chrysen-1-carbaldehyde) 0.08 g (0.30 mmol) を chloroform 10 mL に加え、攪拌しながら 50% KOH 水溶液を 5 mL 滴下した。窒素雰囲気下、65 °C で 1 時間還流した。室温まで放冷後、水と飽和食塩水で洗浄した。洗浄後の生成物を Hexane : ethyl acetate (3 : 1, v/v) の混合溶媒を展開溶媒として用いて、シリカカラムクロマトグラフで目的物を単離した。生成物は、展開溶媒として Hexane : ethyl acetate (3 : 1, v/v) を用いた TLC 上で、0.28 の R<sub>f</sub> 値を有するスポットを示した。収量は 0.050 g、収率は 38% であった。

## 【0055】

50

8 - 2 . 光照射による MeOCM [ 5 ] の合成  
【化 4 3】



10

化合物 J 50 mg (0.12 mmol)、ヨウ素 微量 (約 500 mg) を溶媒の benzene に加え、攪拌しながら高圧水銀灯で 8 時間照射した。生成物は、Chloroform を展開溶媒として用いた TLC 上で、0.40 の Rf 値を有するスポットを示した。チオ硫酸ナトリウム水溶液で 1 回、炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、飽和食塩水で 2 回洗浄した。その後、Ethyl acetate を用いた再結晶法により精製を行い、目的物を得た。収量は 10 mg、収率は 20% であった。NMR で目的物の生成を確認した。

20

ケイ光スペクトル測定 of 励起波長を 320 nm とした以外は実施例 1 に記載の方法と同様にして、吸収スペクトル、ケイ光スペクトルを測定した。得られたクマリン縮環化合物のアセトニトリル中  $10^{-4}$  mol/L の吸収・ケイ光スペクトルを図 3 に示す。また、ケイ光収率 ( $\Phi_f$ )、ケイ光寿命 ( $\tau_f$ ) およびケイ光速度 ( $k_f$ ) を表 1 と図 4 に示す。

【0056】

【表 1】

表 1

実施例	化合物	$\Phi_f$	$\tau_f / \text{ns}$	$k_f / 10^8 \text{ s}^{-1}$
—	7-メトキシクマリン	0.002	<0.3	<0.1
1	MeOCM [2]	0.11	1.2	0.9
2	MeOCM [3]	0.25	2.1	1.2
3	MeOCM@Phe	0.05	0.81	0.6
4	MeOCM@Py	0.28	3.3	0.85
5	CM [3]	0.23	3.2	0.7
6	[1] CM [3]	0.04	0.53	0.8
7	MeOCM [4]	0.27	2.3	1.2
8	MeOCM [5]	0.40	3.0	1.3

30

40

【0057】

表 1 および図 4 より、ベンゼン環の増加につれて、7-メトキシクマリンに比較して実施例 2 の式 (8) で表される化合物のケイ光収率は約 125 倍に増加し、ケイ光速度も顕著に増加することが示されている。また、実施例 1、2、7 及び実施例 8 の結果から、ベンゼン環の数の増加により、ケイ光収率がさらに向上することが示されている。

また、クマリン骨格自体が電子受容性であることから、本発明の実施態様の化合物は、ケイ光性のみならず、n 型半導体動作を示すことが予想され、電界効果トランジスタの電子輸送層への応用が期待できる。

【産業上の利用可能性】

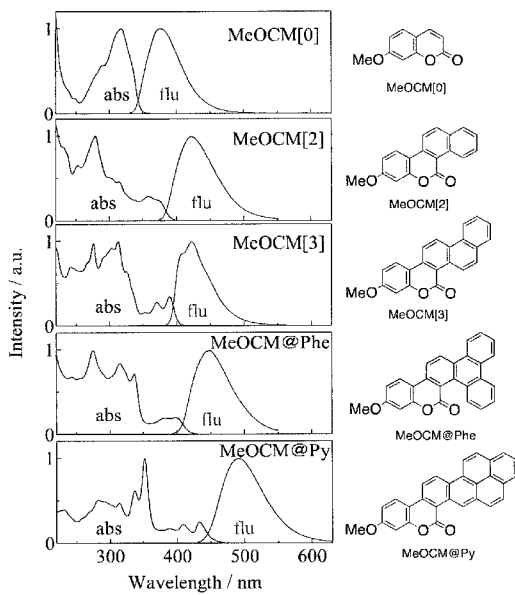
【0058】

50

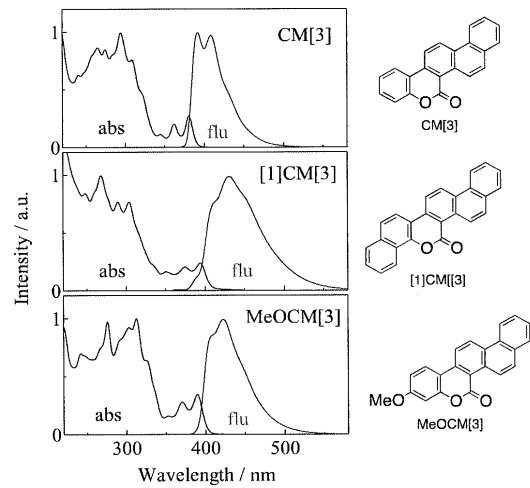


本発明のクマリン系縮環化合物を用いた有機ELデバイスは堅牢であることが予想できることから、衣料タグなどでの利用が期待でき、シリコン半導体市場を補完できる。また、既存のクマリンから光縮環反応により生産でき、収率が高いことから、低コストで生産でき、産業上非常に有用である。

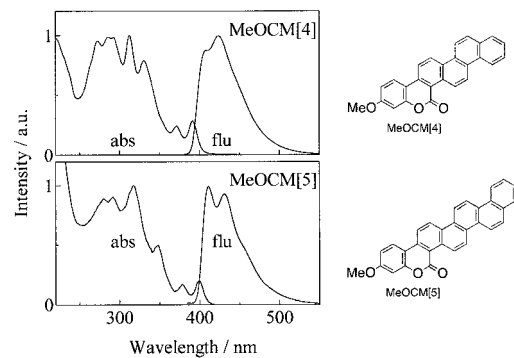
【 図 1 】



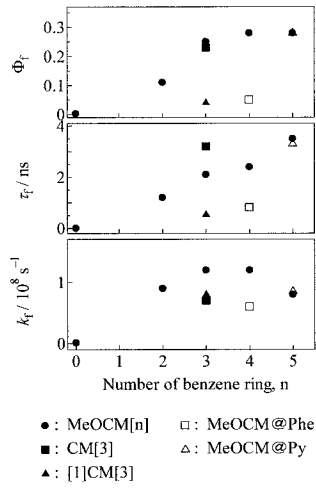
【 図 2 】



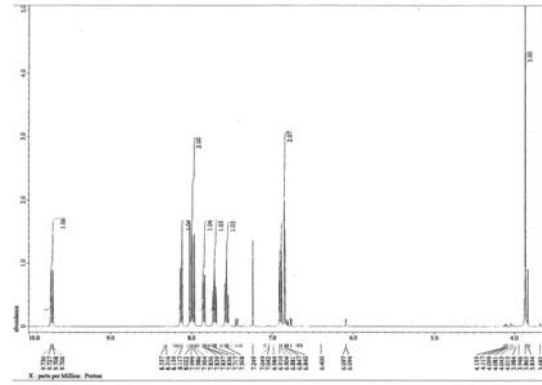
【 図 3 】



【 図 4 】

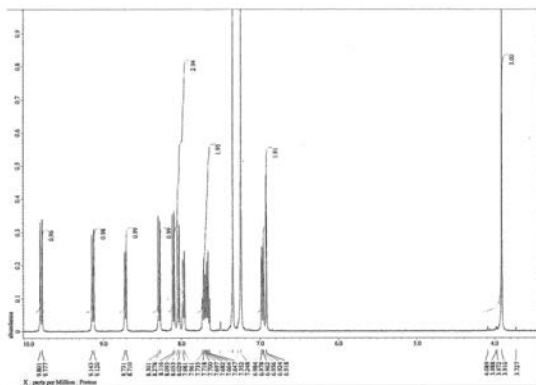


【 図 5 】



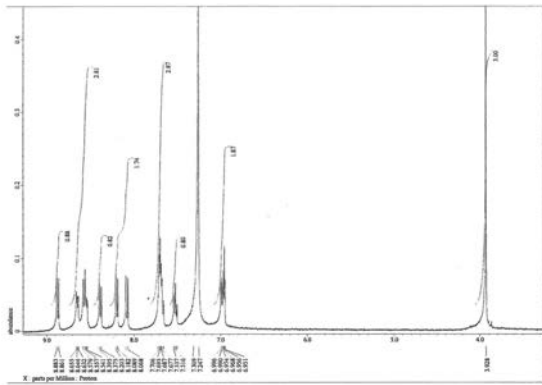
式 ( 7 ) ( MeOCM[2] ) の NMR スペクトル

【 図 6 】



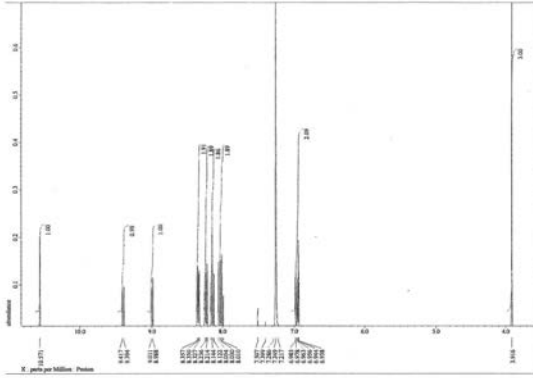
式 ( 8 ) ( MeOCM[3] ) の NMR スペクトル

【 図 7 】



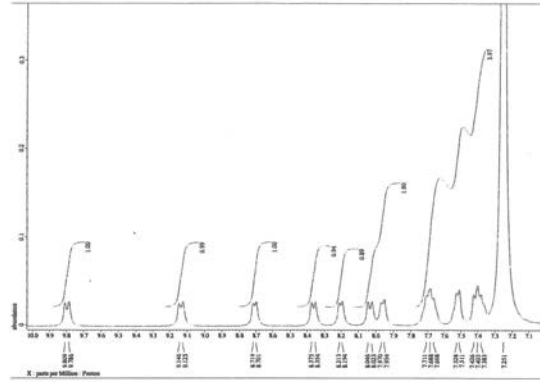
式 ( 9 ) ( MeOCM@Phe ) の NMR スペクトル

【 図 8 】



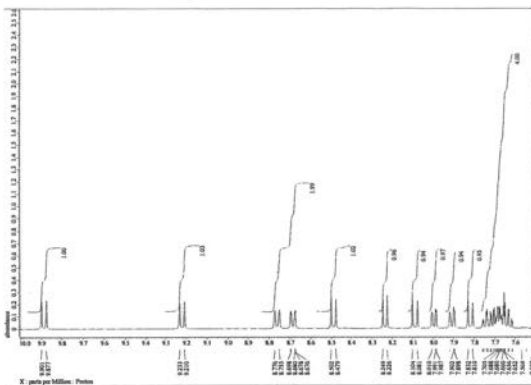
式 ( 1 0 ) (MeOCM@Py) の NMR スペクトル

【 図 9 】



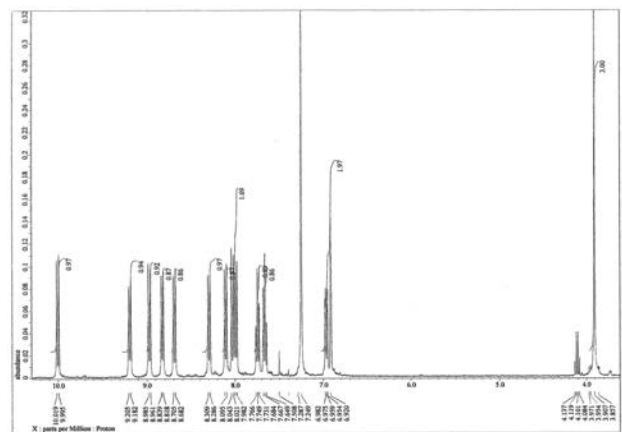
式 ( 1 1 ) (CM[3]) の NMR スペクトル

【 図 1 0 】



式 ( 1 2 ) ([1]CM[3]) の NMR スペクトル

【 図 1 1 】



式 ( 1 5 ) (MeOCM[4]) の NMR スペクトル

【手続補正書】

【提出日】平成28年1月26日(2016.1.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

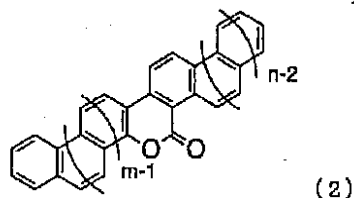
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記的一般式(2)で表されるクマリン縮環化合物。

【化2】

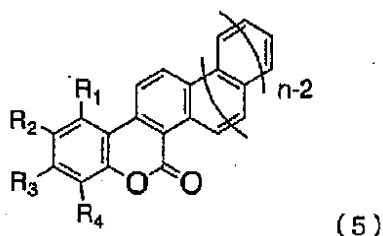


式(2)中、mは1～7の整数、nは2～5の整数である。

【請求項2】

下記的一般式(5)で表されるクマリン縮環化合物。

【化5】



式(5)中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基であり、nは2～7の整数である。但し、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>が全て水素の場合、nは3～7の整数である。

【請求項3】

前記一般式(5)において、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル基、メトキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基である、請求項2記載のクマリン縮環化合物。

【請求項4】

(削除)

【請求項5】

(削除)

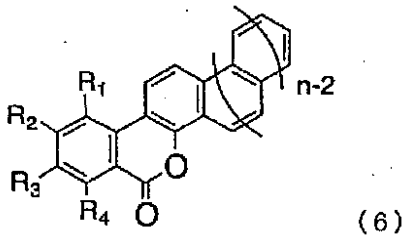
【請求項6】

前記一般式(5)において、nが2～5である、請求項2または3に記載のクマリン縮環化合物。

【請求項7】

一般式(6)で表されるイソクマリン縮環化合物。

## 【化 6】



式(6)中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基であり、 $n$ は3~7の整数である。

## 【請求項 8】

前記一般式(6)において、 $R_3$ がヒドロキシル基、メトキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基である、請求項7記載のイソクマリン縮環化合物。

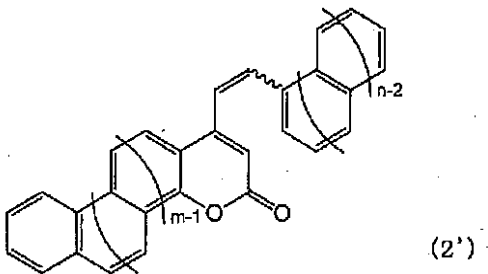
## 【請求項 9】

前記一般式(6)において、 $n$ が3~5である、請求項7または8記載のイソクマリン縮環化合物。

## 【請求項 10】

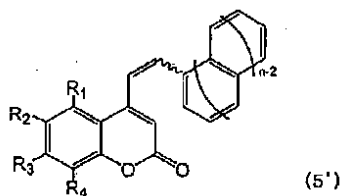
酸化剤の存在下、下記一般式(2')、(5')または(6')で表される光反応前駆体に光を照射する光縮合工程を有する、請求項1、2及び7のいずれか1項に記載のクマリン縮環化合物またはイソクマリン縮環化合物の製造方法。

## 【化 7】



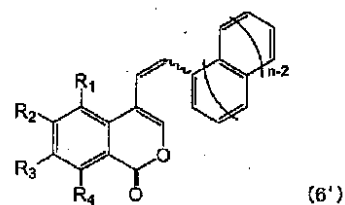
式(2')中、 $m$ は1~7の整数、 $n$ は2~5の整数である。

## 【化 8】



式(5')中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基であり、 $n$ は2~7の整数である。但し、 $R_1 \sim R_4$ が全て水素の場合、 $n$ は3~7の整数である。

## 【化 9】



式(6')中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、水素、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、トリアルキルアミノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基またはシアノ基であり、 $n$ は3~7の整数である。

【請求項11】

前記酸化剤が $O_2$ および $I_2$ である、請求項10記載のクマリン縮環化合物またはイソクマリン縮環化合物の製造方法。

【請求項12】

前記光縮合工程において長波長紫外線および/または中波長紫外線を含む光を照射する、請求項10または11記載のクマリン縮環化合物またはイソクマリン縮環化合物の製造方法。

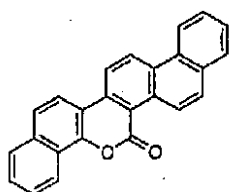
【請求項13】

請求項1~3、6~9のいずれか1項に記載のクマリン縮環化合物またはイソクマリン縮環化合物を含む有機層を具備する有機ELデバイス。

【請求項14】

前記一般式(2)で表される化合物が下記式(12)で表される化合物である、請求項1に記載のクマリン縮環化合物。

【化10】

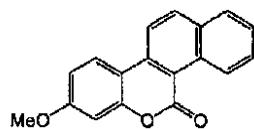


(12)

【請求項15】

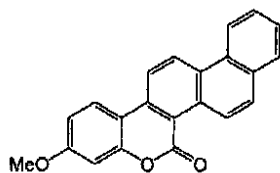
前記一般式(5)で表される化合物が下記式(7)~(11)、(15)及び(16)で表される化合物のいずれかである、請求項2に記載のクマリン縮環化合物。

【化11】



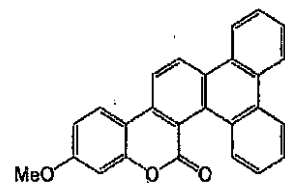
(7)

【化12】



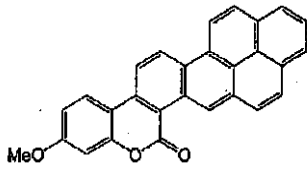
(8)

【化13】



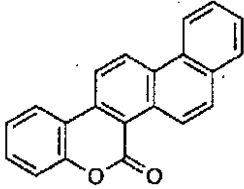
(9)

## 【化 1 4】



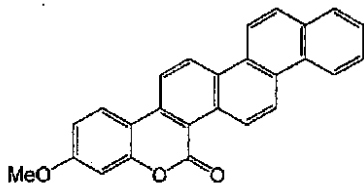
(10)

## 【化 1 5】



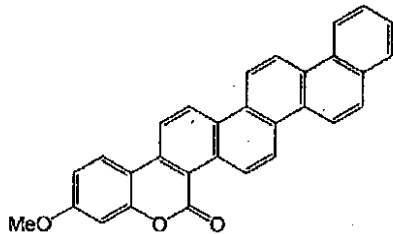
(11)

## 【化 1 6】



(15)

## 【化 1 7】



(16)

## 【請求項 1 6】

請求項 1 4 及び 1 5 のいずれか 1 項に記載のクマリン縮環化合物を含む有機層を具備する有機 EL デバイス。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068233

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C07D311/78(2006.01)i, C07D311/80(2006.01)i, C07D311/92(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D311/78, C07D311/80, C07D311/92, C09K11/06, H01L51/50  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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-026587 A (Chisso Corp.), 30 January 2001 (30.01.2001), entire text (Family: none)	1-3, 6-9, 13 4, 5
X A	JP 2007-197583 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 09 August 2007 (09.08.2007), entire text & WO 2007/086550 A1	1-3, 6-9, 13 4, 5
X A	JP 02-126241 A (Hitachi, Ltd.), 15 May 1990 (15.05.1990), entire text (Family: none)	1-3, 6-9, 13 4, 5
<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 04 September 2015 (04.09.15)		Date of mailing of the international search report 15 September 2015 (15.09.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068233

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	JP 06-122874 A (Konica Corp.), 06 May 1994 (06.05.1994), entire text (Family: none)	1-3, 6-9, 13 4, 5
X A	JP 2008-164775 A (Kyocera Mita Corp.), 17 July 2008 (17.07.2008), entire text (Family: none)	1-3, 6-9, 13 4, 5
X A	WO 2010/078933 A1 (Eni S.p.A.), 15 July 2010 (15.07.2010), entire text & US 2011/0301301 A1 & EP 2358765 A1 & CN 102307910 A & CN 104530266 A	1-3, 6-9, 13 4, 5
X A	JP 2005-120073 A (Clariant International Ltd.), 12 May 2005 (12.05.2005), entire text (Family: none)	1-3, 6-9, 13 4, 5
X A	Krzyszewski Maciej, et al., Color-Tunable Fluorescent Dyes Based on Benzo[c]coumarin, European Journal of Organic Chemistry, 2013, Vol.2013(25), p.5631-5644	1-3, 6-9, 13 4, 5
X	Singha, Raju; et al., Palladium-catalyzed one- pot Suzuki-Miyaura cross coupling followed by oxidative lactonization: a novel and efficient route for the one-pot synthesis of benzo[c] chromene-6-ones, Tetrahedron Letters, 2013, Vol.54(7), p.657-660	1-3, 6
X	Harayama Takashi, et al., A concise synthesis of arnottin I via internal biaryl coupling reaction using palladium reagent, Heterocycles, Vol.46, 1997, p.61-64	1, 7-9
X	Harayama Takashi, et al., Synthesis of arnottin I through a palladium-mediated aryl-aryl coupling reaction, Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 2000, Vol.48(6), p.861-864	1, 7-9
X	Wang Wei, et al., Remote directed metalation of biaryl o-carbamates. Ring to ring carbamoyltransfer route to biaryls, dibenzo[b,d] pyranones, and the natural fluorenone dengibsin, Journal of Organic Chemistry, 1992, Vol.57(2), p.424-426	1, 7-9
X	JP 06-009952 A (TDK Corp.), 18 January 1994 (18.01.1994), entire text (Family: none)	1, 5, 13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068233

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-081347 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 27 March 2001 (27.03.2001), entire text (Family: none)	1-9,13
A	JP 2005-139390 A (Sony Corp.), 02 June 2005 (02.06.2005), entire text (Family: none)	1-9,13
A	JP 2005-232104 A (Japan Health Sciences Foundation), 02 September 2005 (02.09.2005), entire text (Family: none)	1-9,13
A	WO 2009/080949 A1 (Universite du Maine), 02 July 2009 (02.07.2009), entire text & US 2010/0331398 A1	1-9,13
A	Goryaeva, E. M., et al., Two-wavelength laser emission of dyes participating in photoprotolytic reactions, Proceedings of SPIE- The International Society for Optical Engineering, 1995, Vol.2619, p.166-174	1-9,13
E,X	WO 2015/106789 A1 (Merck Patent GmbH), 23 July 2015 (23.07.2015), entire text (Family: none)	1-4,6-9,13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068233

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: 10-12  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
(See extra sheet)
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claim 1 discloses inventions relating to compounds represented by general formulae (1) to (4). As shown in Documents 1 to 4 cited in the international search report, however, the technical feature common to these general formulae has been well known and, therefore, does not make a contribution over the prior art. Thus, there are neither the same nor corresponding special technical features among these general formulae and, therefore, it is recognized that claim 1 discloses 4 inventions differing from each other.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068233

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet(2)

It appears that the inventions according to claims 10 to 12 relate to a method for producing a compound claimed in any of claims 1 to 9, said method comprising a photocondensation step. In these inventions, the starting material is merely described as "a photoreaction precursor" and the particular chemical structure thereof is not specified by providing a general formula, etc. Moreover, there is no common technical knowledge that the chemical structure of a compound that is "a photoreaction precursor" appropriate for the target product is self-evident. Thus, no meaningful prior art document search can be practiced on these claims.

In claim 1 of the present application, "Ar" in general formulae (1) and (4) is defined as "an optionally substituted aromatic or heteroaromatic ring".

With respect to the "aromatic ring" or "heteroaromatic ring", however, the type of atoms constituting these rings, the number of members thereof, and, in the case of having condensed ring(s), the condensation number, binding manner, binding position, etc. are not specified. Thus, the whole cyclic structure represented by the aforesaid matter used to specify the invention cannot be clearly understood. Further, since the aforesaid rings may have arbitrary substituent(s) with unspecified structure, the whole structure of "Ar" cannot be understood. As a result, it cannot be clearly understood compounds with what structures are represented by general formulae (1) and (4), said general formulae having the aforesaid "Ar", as a whole.

Even though the statement in the description of the present application is taken into consideration, specific condensed carbon rings having benzene ring as a unit skeleton are exclusively disclosed in practice as the "Ar" moiety as discussed above. Therefore, it does not appear that the whole invention specified by the aforesaid matter used to specify the invention set forth in the above claim is disclosed in such a manner that the invention can be carried out or sufficiently supported.

Such being the case, the prior art document search in the present international search was practiced on the assumption that the "Ar" in general formulae (1) and (4) is limited to benzene ring or fused carbon rings having benzene ring as a unit skeleton and "aromatic ring" and "heteroaromatic ring" other than those described above were excluded from the subject of the prior art document search.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 6 8 2 3 3	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07D311/78(2006.01)i, C07D311/80(2006.01)i, C07D311/92(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(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 (IPC)) Int.Cl. C07D311/78, C07D311/80, C07D311/92, C09K11/06, H01L51/50			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)			
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 A	JP 2001-026587 A (チッソ株式会社) 2001.01.30, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 6-9, 13 4, 5	
X A	JP 2007-197583 A (新日鐵化学株式会社) 2007.08.09, 全文 & WO 2007/086550 A1	1-3, 6-9, 13 4, 5	
X A	JP 02-126241 A (株式会社日立製作所) 1990.05.15, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 6-9, 13 4, 5	
<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		の日の後に公表された文献	
「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		「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	
「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		「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	
「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)		「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	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 04.09.2015		国際調査報告の発送日 15.09.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 三木 寛	4 P 4151
		電話番号 03-3581-1101 内線 3492	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2015/068233
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	JP 06-122874 A (コニカ株式会社) 1994.05.06, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 6-9, 13 4, 5
X A	JP 2008-164775 A (京セラミタ株式会社) 2008.07.17, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 6-9, 13 4, 5
X A	WO 2010/078933 A1 (Eni S.p.A.) 2010.07.15, 全文 & US 2011/0301301 A1 & EP 2358765 A1 & CN 102307910 A & CN 104530266 A	1-3, 6-9, 13 4, 5
X A	JP 2005-120073 A (クラリアント インターナショナル リミテッ ド) 2005.05.12, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 6-9, 13 4, 5
X A	Krzyszewski Maciej, et al., Color-Tunable Fluorescent Dyes Based on Benzo[c]coumarin, European Journal of Organic Chemistry, 2013, Vol. 2013(25), p. 5631-5644	1-3, 6-9, 13 4, 5
X	Singha, Raju; et al., Palladium-catalyzed one-pot Suzuki-Miyaura cross coupling followed by oxidative lactonization: a novel and efficient route for the one-pot synthesis of benzo[c]chromene-6-ones, Tetrahedron Letters, 2013, Vol. 54(7), p. 657-660	1-3, 6
X	Harayama Takashi, et al., A concise synthesis of arnottin I via internal biaryl coupling reaction using palladium reagent, Heterocycles, Vol. 46, 1997, p. 61-64	1, 7-9
X	Harayama Takashi, et al., Synthesis of arnottin I through a palladium-mediated aryl-aryl coupling reaction, Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 2000, Vol. 48(6), p. 861-864	1, 7-9
X	Wang Wei, et al., Remote directed metalation of biaryl o-carbamates. Ring to ring carbamoyltransfer route to biaryls, dibenzo[b,d]pyranones, and the natural fluorenone dengibsin, Journal of Organic Chemistry, 1992, Vol. 57(2), p. 424-426	1, 7-9
X	JP 06-009952 A (ティーディーケイ株式会社) 1994.01.18, 全文 (ファミリーなし)	1, 5, 13
A	JP 2001-081347 A (三菱化学株式会社) 2001.03.27, 全文 (ファミリーなし)	1-9, 13

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 6 8 2 3 3
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
A	JP 2005-139390 A (ソニー株式会社) 2005.06.02, 全文 (ファミリーなし)	1-9, 13
A	JP 2005-232104 A (財団法人ヒューマンサイエンス振興財団) 2005.09.02, 全文 (ファミリーなし)	1-9, 13
A	WO 2009/080949 A1 (Universite du Maine) 2009.07.02, 全文 & US 2010/0331398 A1	1-9, 13
A	Goryaeva, E. M., et al., Two-wavelength laser emission of dyes participating in photoprotolytic reactions, Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 1995, Vol.2619, p.166-174	1-9, 13
E, X	WO 2015/106789 A1 (Merck Patent GmbH) 2015.07.23, 全文 (ファミリーなし)	1-4, 6-9, 13

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 6 8 2 3 3

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求項 10-12 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、  
請求項 10-12に係る発明は、光縮合工程を有する請求項 1-9のいずれか1項に記載の化合物の製造方法に係る発明であると認められるが、原料物質について「光反応前駆体」とのみ記載され、その具体的な化学構造が一般式等で特定されておらず、また、製造目的物に対応した「光反応前駆体」なる化合物の化学構造が自明であるという技術常識もないため、当該請求項に関して有意義な先行技術文献調査を行うことができない。
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項 1 は、一般式 (1) ~ (4) で表される化合物に関する発明が記載されているが、前記一般式間に共通する技術的特徴は、国際調査報告で引用される文献 1 ~ 4 に示すとおり周知なものであり、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、前記一般式間に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在せず、4つの異なる発明が記載されているものと認めた。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

様式 PCT/ISA/210 (第1ページの続葉 (2)) (2009年7月)



本発明の請求項1には、一般式(1)及び(4)中に記載の「Ar」について「置換基を有していてもよい芳香族環または複素芳香族環」と記載されている。

しかしながら、「芳香族環」や「複素芳香族環」について、それらの環を構成する原子の種類、員環数、縮合環を有する場合における環の縮合数や結合様式や結合位置等について何等の特定がないため、前記発明特定事項が表す環構造の全容が明確に把握できないし、前記環については、更に構造を特定しない任意の置換基を有していてもよいため、「Ar」が有する構造の全容が把握できず、前記「Ar」を有する一般式(1)及び(4)について、それらが全体として如何なる化学構造を有する化合物を包含することになるのかも明確に把握できない。

また、本明細書の記載を参酌しても、上記「Ar」部分について実体的に開示されているといえのは、ベンゼン環を単位骨格とする特定の縮合炭素環のみであり、請求項に記載の上記発明特定事項によって特定される発明全体が実施可能に記載され、裏付けられているともいえない。

よって、国際調査では、一般式(1)及び(4)中に記載の「Ar」は、ベンゼン環もしくはベンゼン環を単位骨格とする縮合炭素環に限定して先行技術文献調査を行い、前記以外の「芳香族環」や「複素芳香族環」については、先行技術文献調査の対象から除外した。

## フロントページの続き

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

(出願人による申告)平成26年度 独立行政法人科学技術振興機構 研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラムフィージビリティスタディステージ探索タイプ「光で創る堅牢な高効率青色発光性材料分子の開発」にかかる委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(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。