

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成27年11月19日 (2015.11.19)

【公表番号】特表2015-501292(P2015-501292A)

【公表日】平成27年1月15日 (2015.1.15)

【年通号数】公開・登録公報2015-003

【出願番号】特願2014-532194(P2014-532194)

【国際特許分類】

C 0 7 D 307/79 (2006.01)

C 0 9 K 9/02 (2006.01)

C 0 7 F 7/18 (2006.01)

C 0 7 D 333/18 (2006.01)

C 0 7 D 333/12 (2006.01)

C 0 7 D 333/54 (2006.01)

C 0 7 D 333/32 (2006.01)

C 0 7 D 333/40 (2006.01)

C 0 7 D 333/28 (2006.01)

C 0 7 D 519/00 (2006.01)

C 0 7 D 491/08 (2006.01)

C 0 7 D 417/14 (2006.01)

C 0 7 D 409/14 (2006.01)

C 0 7 D 333/16 (2006.01)

C 0 7 D 333/24 (2006.01)

C 0 7 D 307/80 (2006.01)

C 0 7 D 493/04 (2006.01)

C 0 8 G 61/12 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 D 307/79

C 0 9 K 9/02 B

C 0 7 F 7/18 C S P X

C 0 7 F 7/18 W

C 0 7 D 333/18

C 0 7 D 333/12

C 0 7 D 333/54

C 0 7 D 333/32

C 0 7 D 333/40

C 0 7 D 333/28

C 0 7 D 519/00

C 0 7 D 491/08

C 0 7 D 417/14

C 0 7 D 409/14

C 0 7 D 333/16

C 0 7 D 333/24

C 0 7 D 307/80

C 0 7 D 493/04 1 0 1 A

C 0 8 G 61/12

【手続補正書】

【提出日】平成27年9月28日 (2015.9.28)

【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】全文

【補正方法】変更

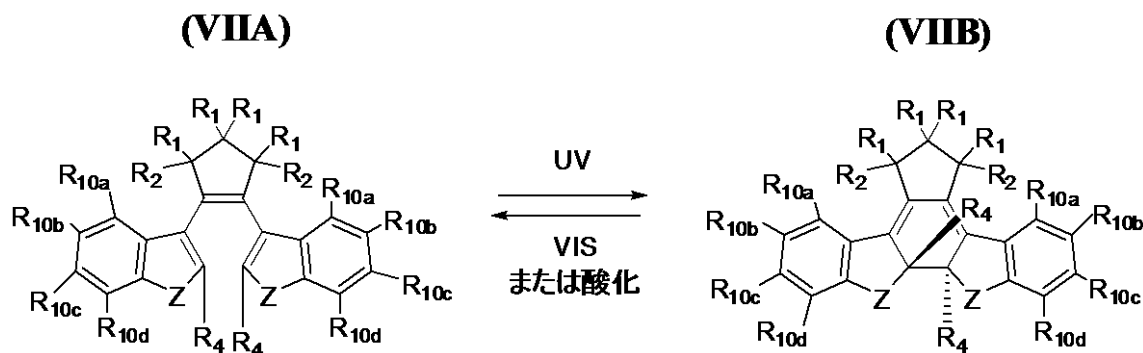
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

開環異性体 A と閉環異性体 B との間で、フォトリソミックかつエレクトロクロミックな条件下で可逆的に変換可能な、式 VIIA / B :

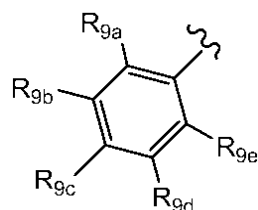
【化 1】

(式中、Z は、Oであり；各 R₁ は、H、またはハロからなる群から独立して選択され；

各 R₂ は、H、ハロ、ポリマー骨格、アルキルもしくはアリールからなる群から独立して選択されるか；または、両方の R₂ が一緒に CH = CH - を形成して、ポリマー骨格の一部を形成し；

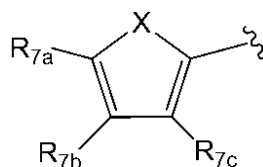
各 R₄ は、独立して、

【化 2】



または

【化 3】



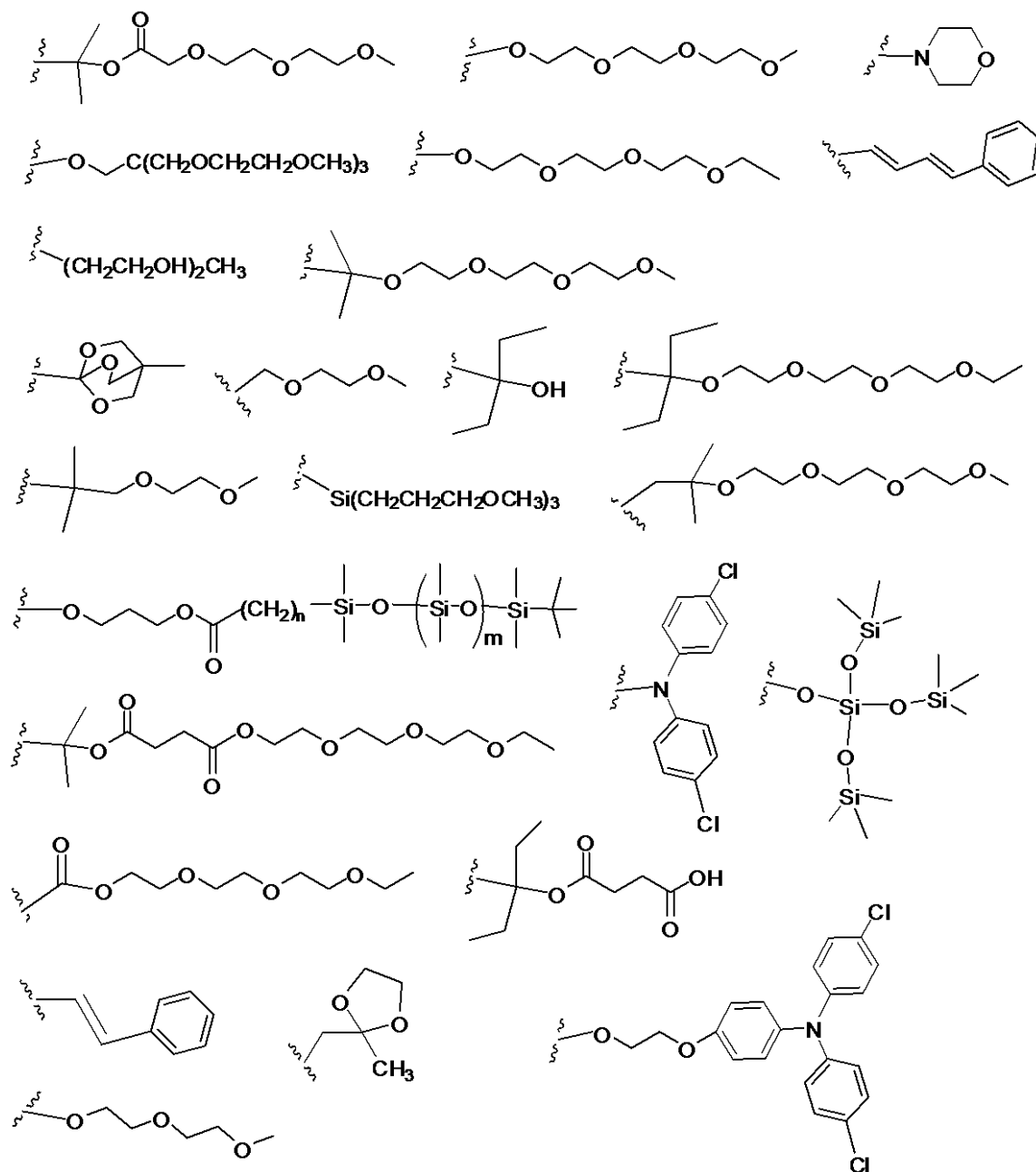
であり、

X は、N、O または S であり；

各 R_{7a}、R_{7b}、R_{7c}；および各 R_{9a}、R_{9b}、R_{9c}、R_{9d}、R_{9e} は、H、Cl、Br、F、-CF₃、-CN、-NO₂、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、5～12 個の炭素を含有する直鎖または分枝鎖の飽和または不飽和アルキル、-Si(R₁₁)₃、チオフェン、置換チオフェン、ベンジル、置換ベンジル、-CH₂-CH₂-、-CH=CH-、-CH=CH₂、-OCH₃、-COH、-OH、-CO₂H、-COCH₃、-C(CH₃)₂OH、-Si(CH₃)₃、-CH₂CH₂OCH₃、-CH₂CH₂OH、-N(CH₃)₂、-CO₂CH₃、-OCH₂OCH₃、-SO₂CH₃、-OCH₂C(

$\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{OCH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ 、

【化4】



を含む群から独立して選択され；

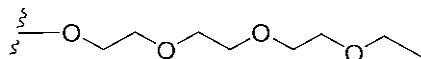
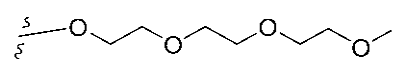
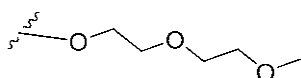
n および m は、独立して $0 \sim 20$ の整数であり；

R_{11} は、 R または $-\text{O}-R$ （式中、 R は、直鎖または分岐鎖の、非芳香族単環式または多環式の、 $1 \sim 20$ 個の炭素の置換もしくは非置換アルキル基であるか、または R は、 O 、 S 、 N もしくは Si の 1 以上を含有するヘテロアルキル基であるか、または R は、 $1 \sim 12$ 個の炭素を含有する直鎖もしくは分岐鎖の飽和もしくは不飽和アルキルであるか、または R は、置換もしくは非置換のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 sec -ブチル、イソブチル、 tert -ブチル、ペンチルもしくはヘキシルである。）

を含む群から独立して選択され；

R_{10a} は、電子求引性基（EWG）、電子供与性基（EDG）、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{OH}$ 、 H 、

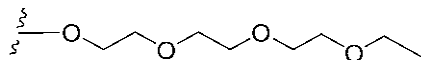
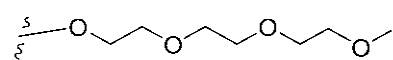
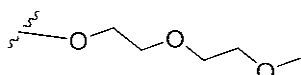
【化 5】



からなる群から選択され；

R_{10b} は、電子求引性基 (EWG)、電子供与性基 (EDG)、 $-OCH_3$ 、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 H 、

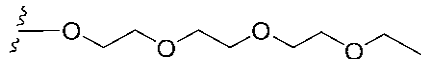
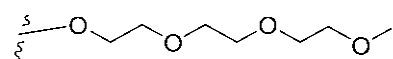
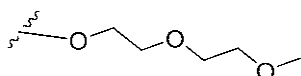
【化 6】



からなる群から選択され；

R_{10c} は、電子求引性基 (EWG)、電子供与性基 (EDG)、 $-OCH_3$ 、 $-CN$ 、 $-OH$ 、

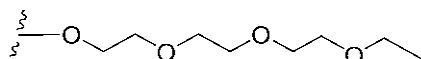
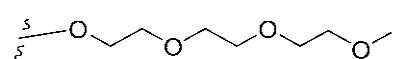
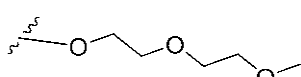
【化 7】



からなる群から選択され；

R_{10d} は、電子求引性基 (EWG)、電子供与性基 (EDG)、 $-OCH_3$ 、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 H 、

【化 8】



からなる群から選択され；

R_{10b} および R_{10c} は、各々 O であり、 $-CH_2-$ と結合して 5 員環を形成する。

)

で表される化合物。

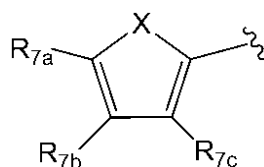
【請求項 2】

両方の R_2 は $CH=CH-$ であり、ポリマー骨格の一部を形成する、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

R_4 は

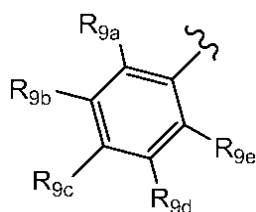
【化 9】



であり、 X 、 S である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4】

R₄ は
【化 1 0】



である、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5】

a . 電子供与性基は、- OH、OR、NH₂、NHR、NR₂、電子豊富なヘテロアリール基、電子豊富なアリール基、- O⁻、アミン、アルコール、エーテル、チオエーテル、アルキルおよびカルバミン酸塩からなる群から選択され、および

b . 電子求引性基は、ハロゲン、電子不足のヘテロアリール基、電子不足の置換アリール基、- NO₂、- ⁺NR₃、- ⁺NH₃、- SO₃H、- CN、CF₃、アルデヒド、エステル、カルボン酸、カルボニル、塩化カルボニルおよびアミドからなる群から選択される、

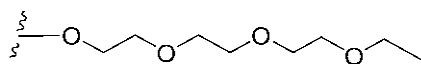
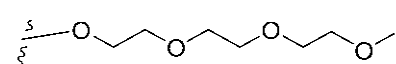
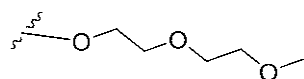
請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 6】

R_{9a}、R_{9b}、R_{9c}、R_{9d} および R_{9e} は、H、Cl、Br、F、- CF₃、- CN、- NO₂、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec - ブチル、イソブチルおよび tert - ブチルからなる群から独立して選択され、

R_{10a} は、- OCH₃、- CN、- OH、H、

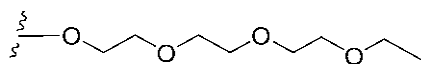
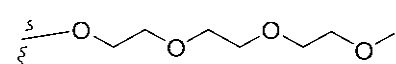
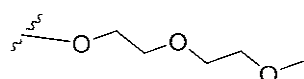
【化 1 1】



からなる群から選択され；

R_{10b} は、- OCH₃、- CN、- OH、H、

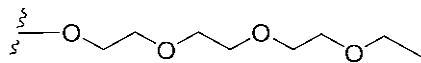
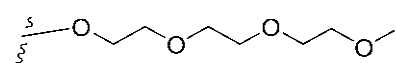
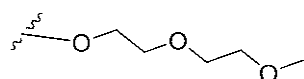
【化 1 2】



からなる群から選択され；

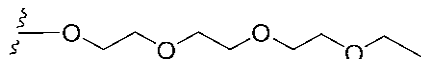
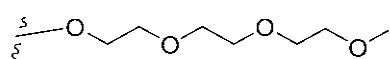
R_{10c} は、- OCH₃、- CN、- OH、

【化 1 3】



からなる群から選択され；および

R_{10d} は、- OCH₃、- CN、- OH、H、



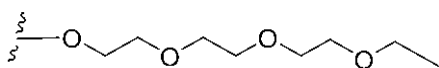
【請求項 7】

【請求項 8】

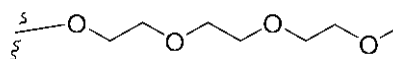
【請求項 9】

【請求項 10】

【化 1 5】



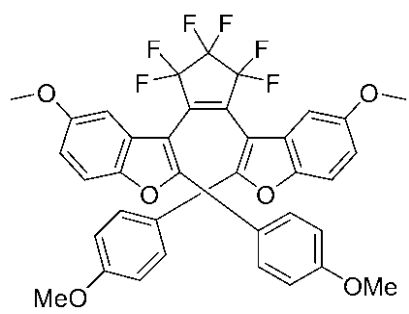
または



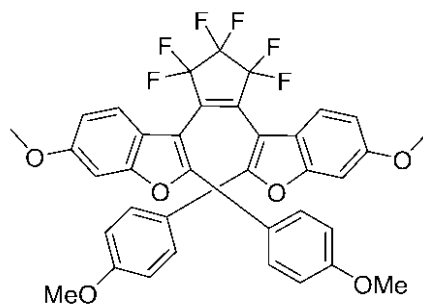
【請求項 1 1】

【請求項 1 2】

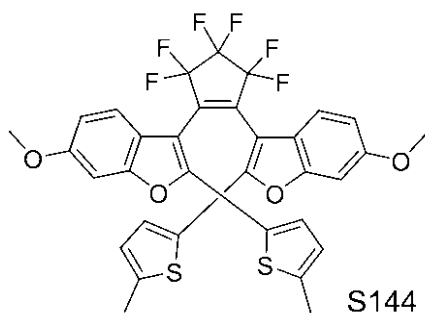
【化 16】



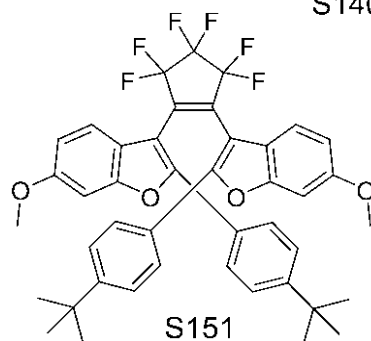
S083



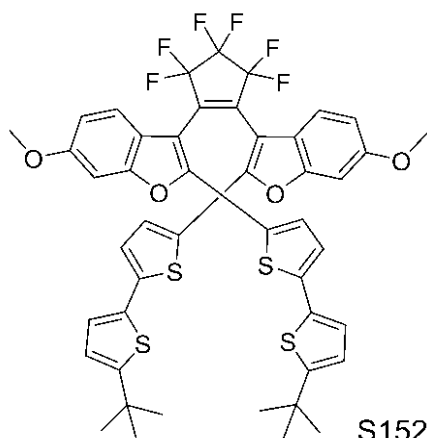
S140



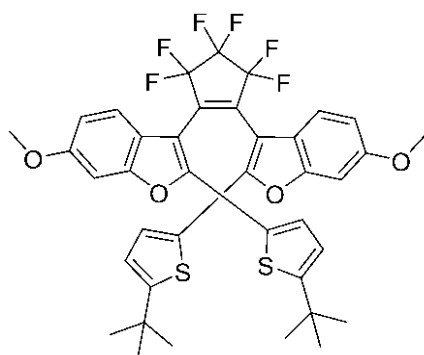
S144



S151

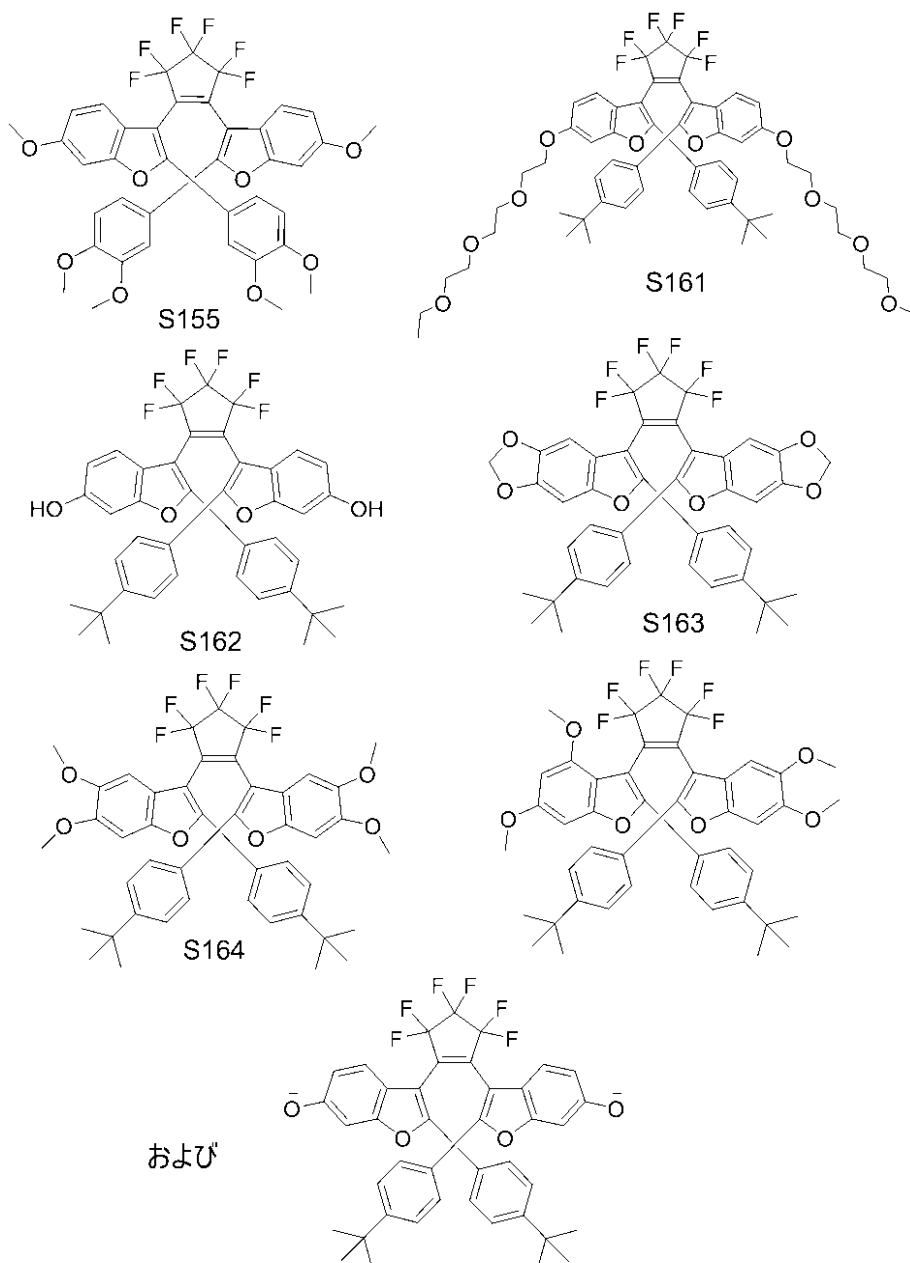


S152



U153

【化 1 7】

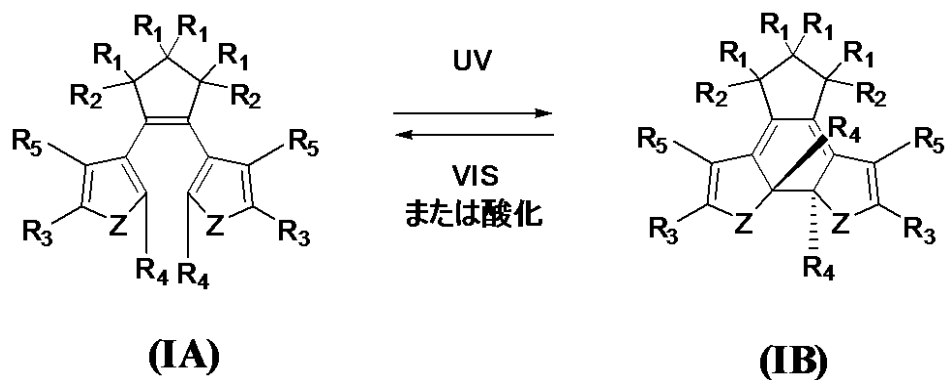


からなる群から選択される、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 1 3】

開環異性体 A と閉環異性体 B との間で、フォトクロミックおよびエレクトロクロミック条件下で可逆的に変換可能な、式 I A / I B :

【化 1 8】



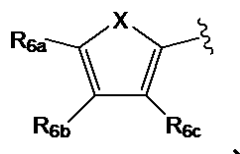
(式中、Zは、N、OまたはSであり；

各R₁は、H、または八口からなる群から独立して選択され；

各R₂は、H、八口、ポリマー骨格、アルキルもしくはアリールからなる群から独立して選択されるか；または、両方のR₂と一緒に -CH=CH- を形成して、ポリマー骨格の一部を形成し；

各R₃は、

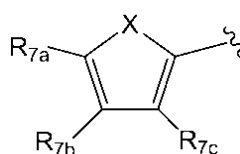
【化19】



であり；

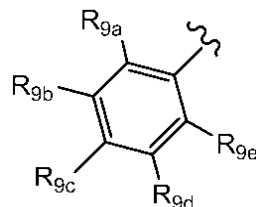
両方のR₄は、

【化20】



であるか、または両方のR₄は、

【化21】



であり、

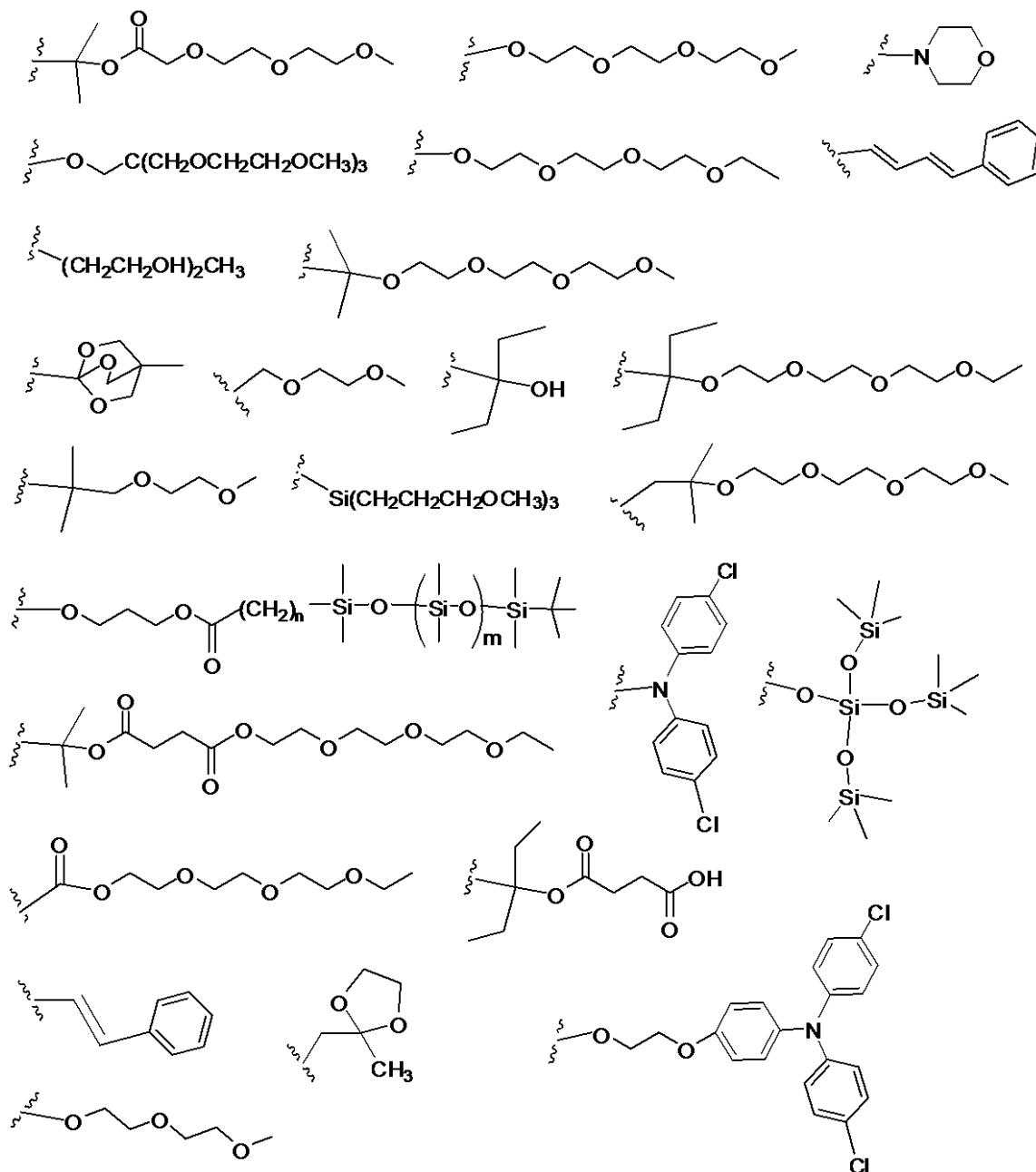
R_{6a}およびR_{7a}は、メチルではなく；

X = Sであり；

各R₅は、Hであり；

各R_{6a}、R_{6b}、R_{6c}；各R_{7a}、R_{7b}、R_{7c}；および各R_{9a}、R_{9b}、R_{9c}、R_{9d}、R_{9e}は、H、Cl、Br、F、-CF₃、-CN、-NO₂、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、5～12個の炭素を含有する直鎖または分枝鎖の飽和または不飽和アルキル、-Si(R₁₁)₃、チオフェン、置換チオフェン、ベンジル、置換ベンジル、-CH₂-CH₂-、-CH=CH-、-CH=CH₂、-OCH₃、-COH、-OH、-CO₂H、-COCH₃、-C(CH₃)₂OH、-Si(CH₃)₃、-CH₂CH₂OCH₃、-CH₂CH₂OH、-N(CH₃)₂、-CO₂CH₃、-OCH₂OCH₃、-SO₂CH₃、-OCH₂C(CH₃)₃、-OCH₂CH(CH₃)₂、-OC(CH₃)₃、-OCH=CH₂、-O(CH₂)₄CN、-O(CH₂)₄OH、-O(CH₂)₃OH、-C(CH₃)₂OH、-O(CH₂)₂OCH₃、-O(CH₂)₄CN、-O(CH₂)₄COOH、

【化 2 2】



を含む群から独立して選択され；または、 R_{6a} および R_{6b} は、各々 $-CH=CH_2$ であって、結合して不飽和環を形成し；

n および m は、独立して 0 ~ 20 の整数であり；

R_{11} は、 R または $-O-R$ (式中、 R は、直鎖または分岐鎖の、非芳香族単環式または多環式の、1 ~ 20 個の炭素の置換もしくは非置換アルキル基であるか、または R は、 O 、 S 、 N もしくは Si の 1 以上を含有するヘテロアルキル基であるか、または R は、1 ~ 12 個の炭素を含有する直鎖もしくは分岐鎖の飽和もしくは不飽和アルキルであるか、または R は、置換もしくは非置換のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、ペンチルもしくはヘキシルである。) を含む群から独立して選択され；

R_{6a} 、 R_{6b} 、 R_{6c} の少なくとも 1 つは H でなく；

R_{7a} 、 R_{7b} 、 R_{7c} の少なくとも 1 つは H でなく；

R_{9a} 、 R_{9b} 、 R_{9c} 、 R_{9d} 、 R_{9e} の少なくとも 1 つは H でない。))

で表される化合物。

【請求項 14】

両方の R_2 は $CH=CH-$ であり、ポリマー骨格の一部を形成する、請求項 13 に記載の化合物。

【請求項 15】

各 R_{6a} は、 H 、 Cl 、 $-CN$ 、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 sec -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 $-Si(R_{11})_3$ 、チオフェン、置換チオフェン、 $-CO_2H$ 、 $-COCH_3$ および $-Si(CH_3)_3$ からなる群から選択され；

各 R_{6b} は、 H 、 Cl 、 $-CN$ 、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 sec -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 $-Si(R_{11})_3$ 、チオフェン、置換チオフェン、 $-CO_2H$ 、 $-COCH_3$ および $-Si(CH_3)_3$ からなる群から選択され；

各 R_{6c} は、 H 、 Cl 、 $-CN$ 、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 sec -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 $-Si(R_{11})_3$ 、チオフェン、置換チオフェン、 $-CO_2H$ 、 $-COCH_3$ および $-Si(CH_3)_3$ からなる群から選択され；

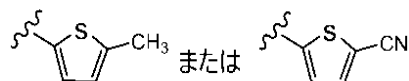
R_{11} は R であって、 R は O および S の 1 以上を含有する 1 ~ 10 個の炭素のヘテロアルキル基であり；

R_{6a} 、 R_{6b} 、 R_{6c} の少なくとも 1 つは H でない、請求項 13 に記載の化合物。

【請求項 16】

R_{6a} 、 R_{6b} または R_{6c} の置換チオフェンが

【化 23】



である、請求項 13 に記載の化合物。

【請求項 17】

R_{6a} は、 Cl 、 $-CN$ 、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 sec -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 $-Si(R_{11})_3$ 、チオフェン、置換チオフェン、メチルチオフェン、 $-CO_2H$ 、 $-COCH_3$ および $-Si(CH_3)_3$ からなる群から選択され、 R_{11} は R であって、 R は O および S の 1 以上を含有する 1 ~ 10 個の炭素のヘテロアルキル基であり；

R_{6b} は、 H またはメチルであり；

R_{6c} は、 H またはメチルである、請求項 13 に記載の化合物。

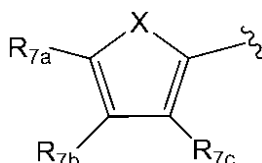
【請求項 18】

R_{11} は $-CH_3$ または $-(CH_2)_{1-10}-OCH_3$ である、請求項 13 に記載の化合物。

【請求項 19】

両方の R_4 は

【化 24】

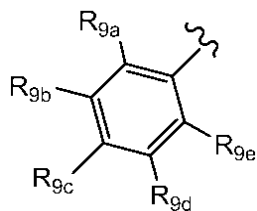


である、請求項 13 に記載の化合物。

【請求項 20】

両方の R_4 は

【化 2 5】

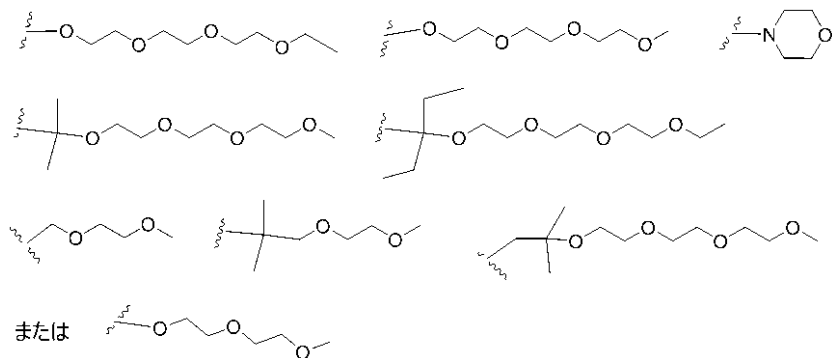


である、請求項 1 3 に記載の化合物。

【請求項 2 1】

R_{9c} は、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 、

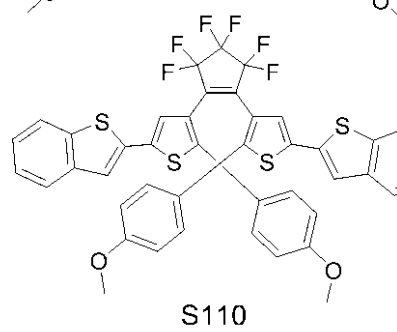
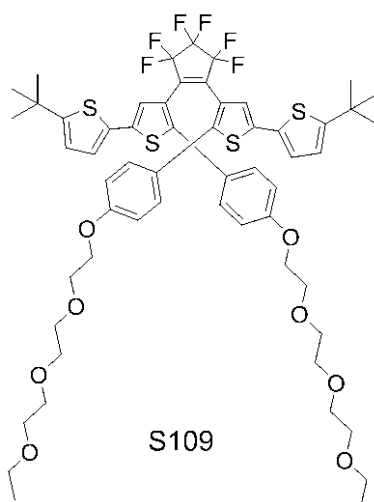
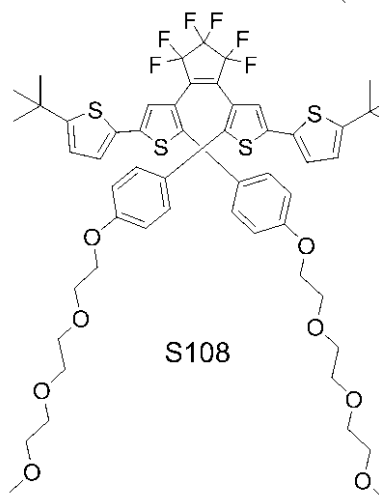
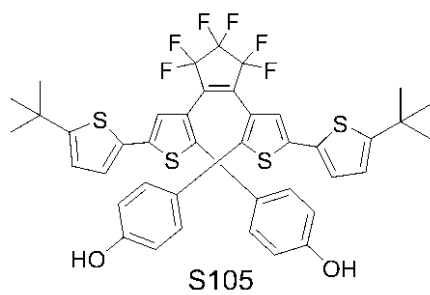
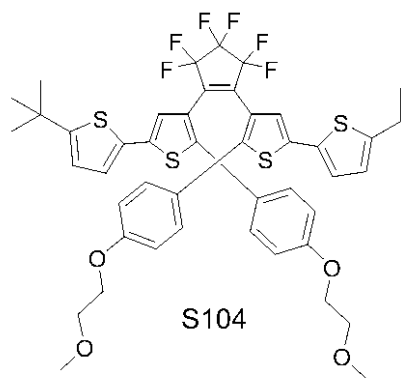
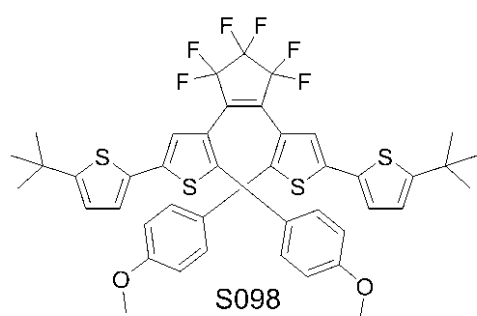
【化 2 6】



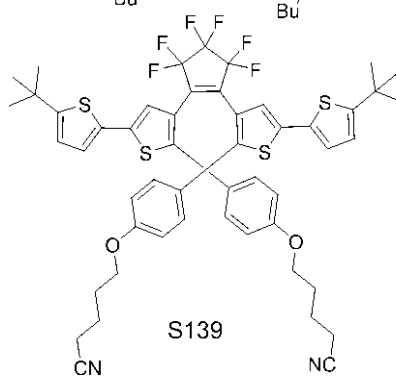
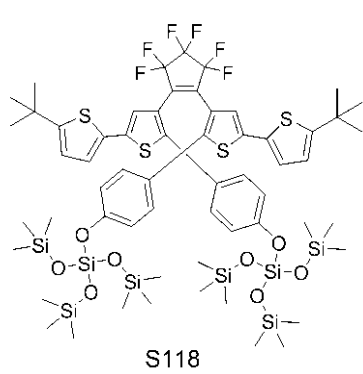
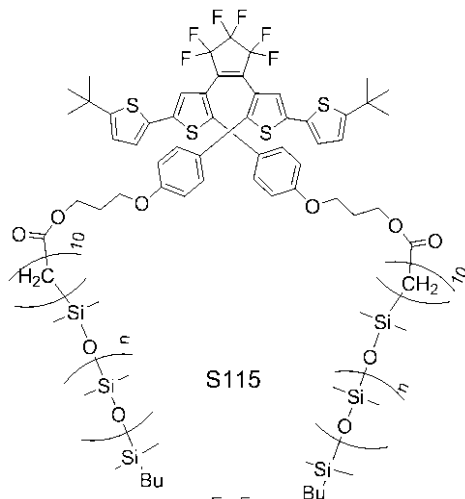
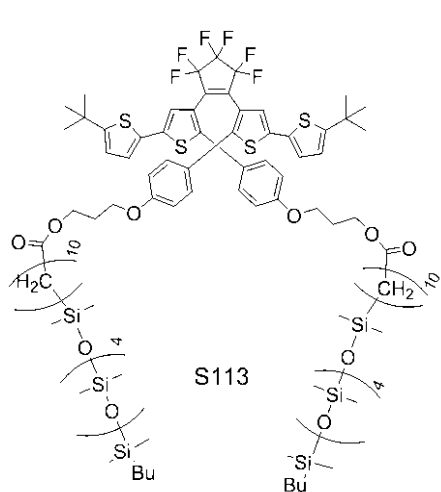
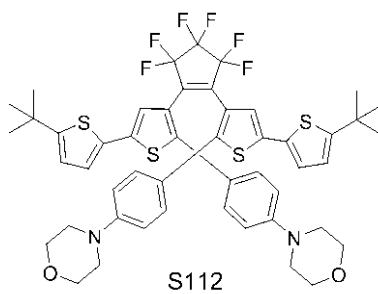
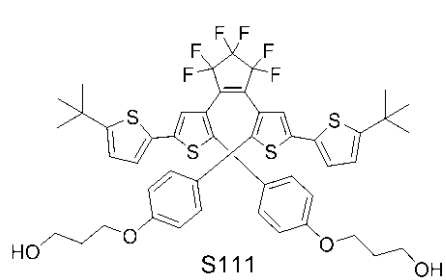
である、請求項 1 3 に記載の化合物。

【請求項 2 2】

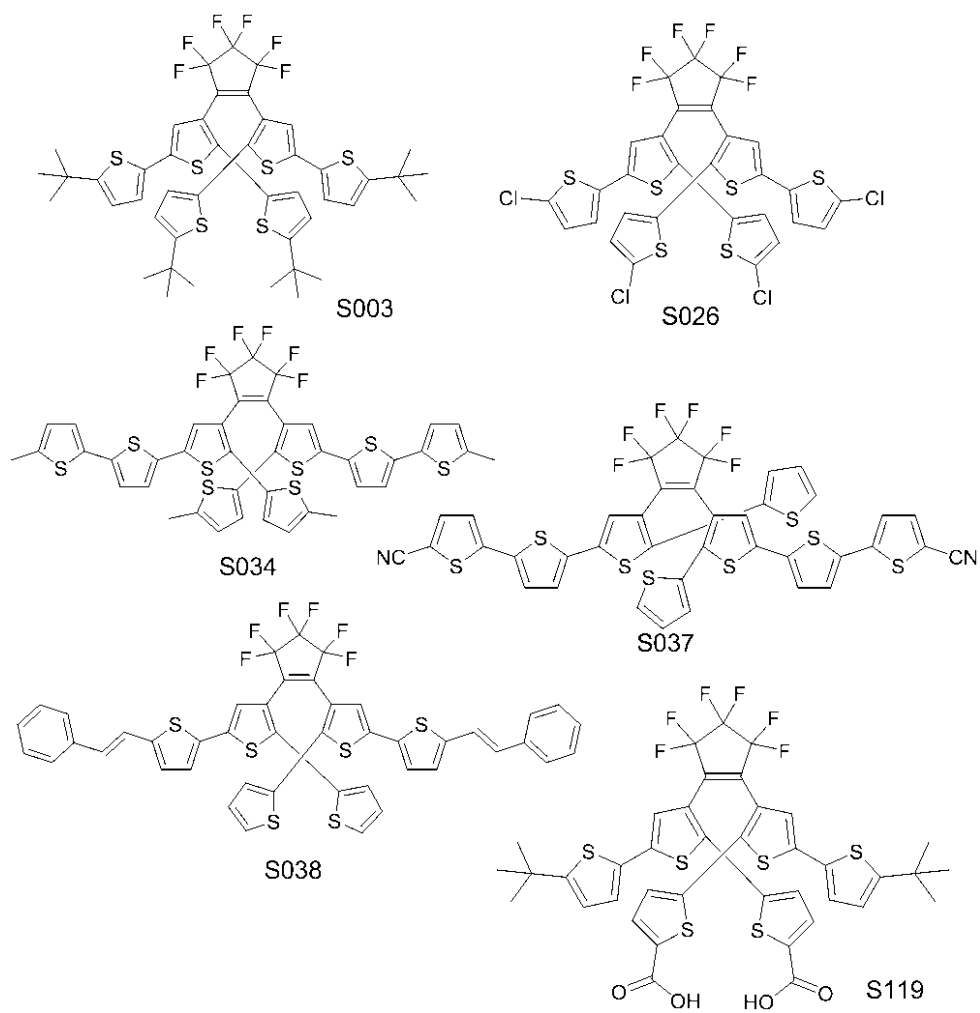
【化 2 7】



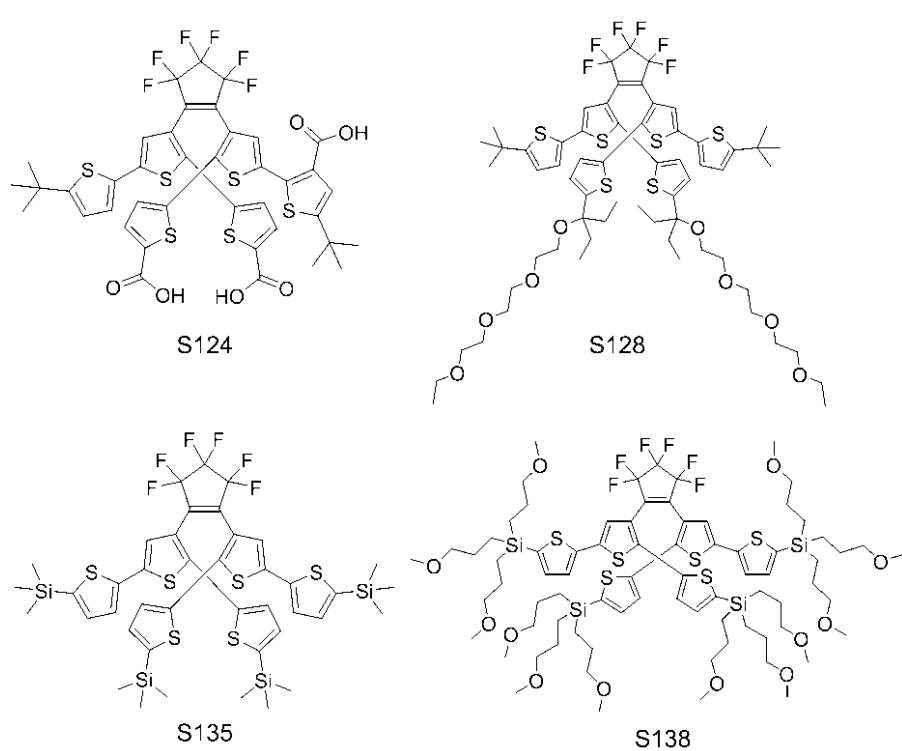
【化 2 8】



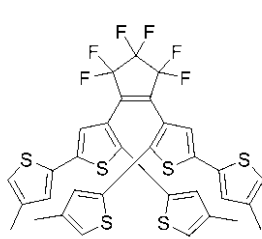
【化 2 9】



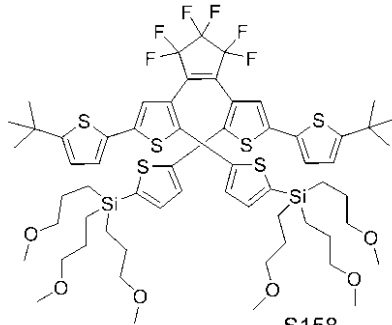
【化 3 0】



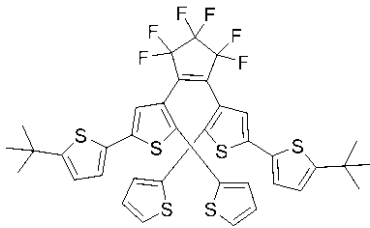
【化 3 1】



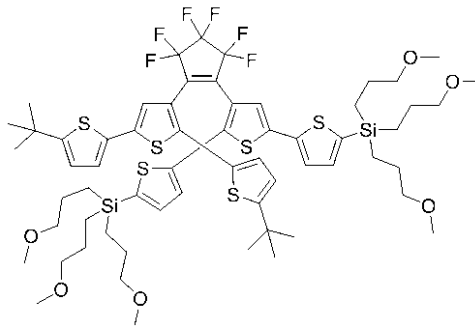
S149



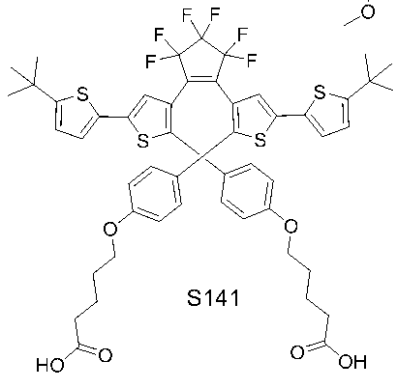
S158



S170



および



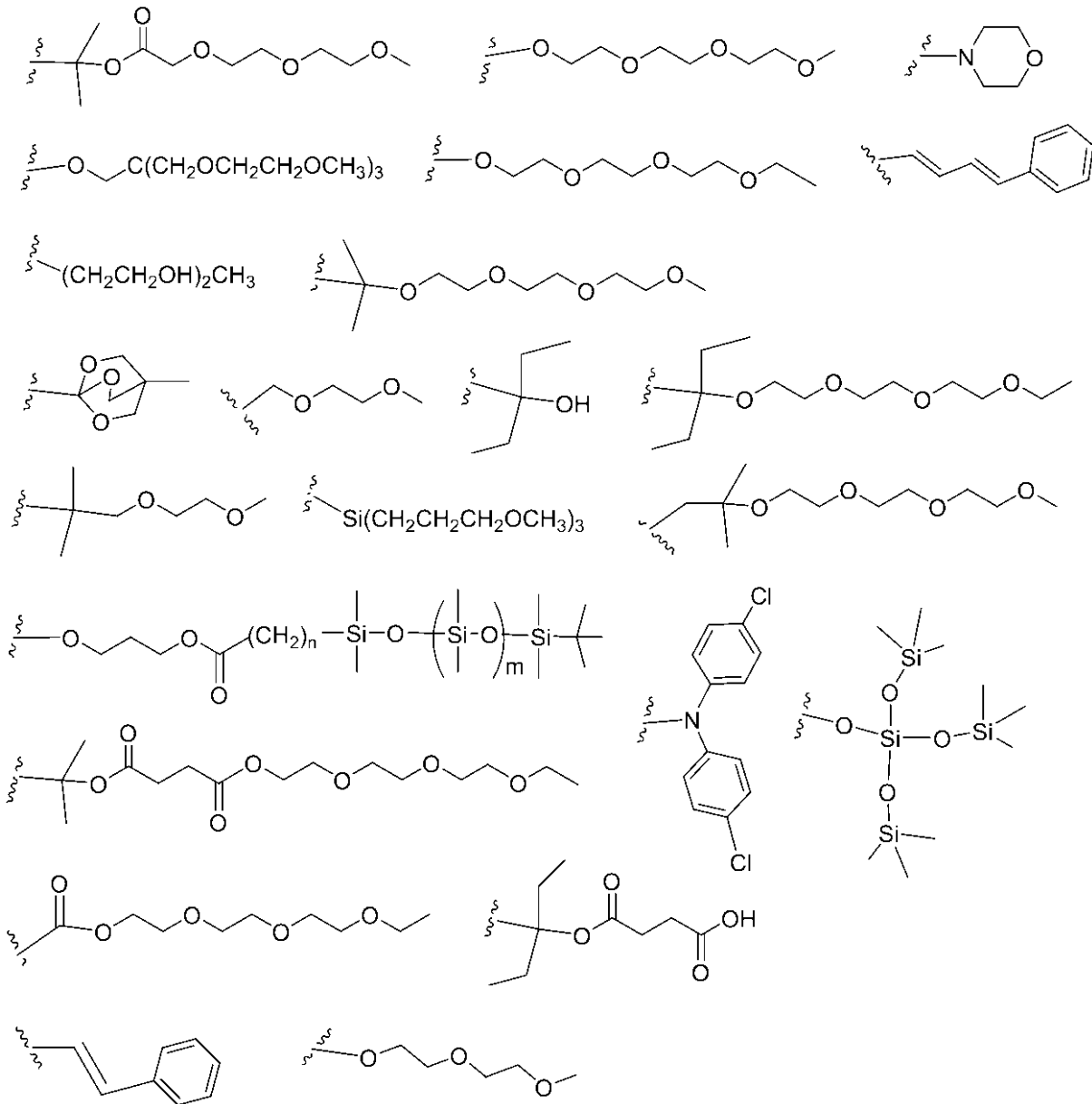
S141

からなる群から選択される、請求項 1 3 に記載の化合物。

【請求項 2 3】

R_{7a} は、 H 、 Cl 、 Br 、 F 、 $-CF_3$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、5～12 個の炭素を含有する直鎖または分枝鎖の飽和または不飽和アルキル、 $-Si(R_{11})_3$ 、チオフェン、置換チオフェン、ベンジル、置換ベンジル、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-OCH_3$ 、 $-COH$ 、 $-OH$ 、 $-CO_2H$ 、 $-COCH_3$ 、 $-C(CH_3)_2OH$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-CH_2CH_2OCH_3$ 、 $-CH_2CH_2OH$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-CO_2CH_3$ 、 $-OCH_2OCH_3$ 、 $-SO_2CH_3$ 、 $-OCH_2C(CH_3)_3$ 、 $-OCH_2CH(CH_3)_2$ 、 $-OC(CH_3)_3$ 、 $-OCH=CH_2$ 、 $-O(CH_2)_4CN$ 、 $-O(CH_2)_4OH$ 、 $-O(CH_2)_3OH$ 、 $-C(CH_3)_2OH$ 、 $-O(CH_2)_2OCH_3$ 、 $-O(CH_2)_4CN$ 、 $-O(CH_2)_4COOH$ 、

【化 3 2】



である、請求項 1 3 に記載の化合物。

【請求項 2 4】

R_{11} は $-CH_3$ または $-(CH_2)_{1-10}-OCH_3$ である、請求項 2 3 に記載の化合物。

【請求項 2 5】

R が、置換または非置換のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、ペンチルまたはヘキシルである、請求項 1 3 に記載の化合物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

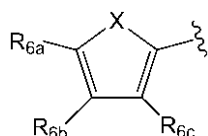
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

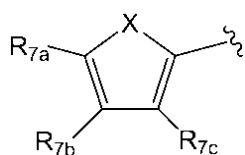
別の局面では、第 1 の R_3 基は、

【化 1 5】



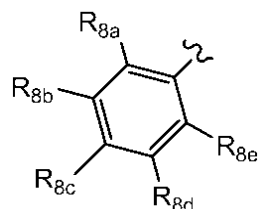
であり、第 1 の R_4 基は、

【化 1 6】



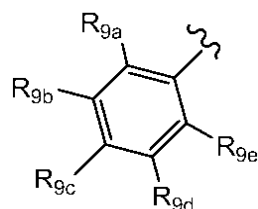
であり；第 2 の R_3 基 (R_3') は、

【化 1 7】



であり、第 2 の R_4 基 (R_4') は、

【化 1 8】



であり、次のスキーム 2 に記載の式 V I A (開環異性体) と式 V I B (閉環異性体) との間で可逆的に変換可能な化合物を与える。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 1】

化合物の閉環または開環異性体の合成：閉環異性体の調製が望まれる（たとえば、NMR 研究またはいくつかの合成のために、単離された化合物として）場合、化合物を CH_2Cl_2 に溶解し、石英ガラスセルに入ればよい。この溶液を 10 分間、またはさらなる吸光度の変化が観察されなくなるまで 365 nm で照射した。溶媒を減圧下で蒸発させ、生成物を HPLC を使用して精製し、それぞれの閉環異性体を得た。開環異性体の調製が望まれる（たとえば、NMR 研究またはいくつかの合成のために、単離された化合物として）場合、上述のように化合物を CH_2Cl_2 に溶解し、石英ガラスセルに置けばよい。この溶液に 10 分間、またはさらなる吸光度の変化が観察されなくなるまで、約 500 ~ 700 nm の波長を含む可視光を照射してもよい。溶媒を減圧下で蒸発させ、生成物を HPLC を使用して精製し、それぞれの開環異性体を得てもよい。