

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年9月4日(04.09.2014)

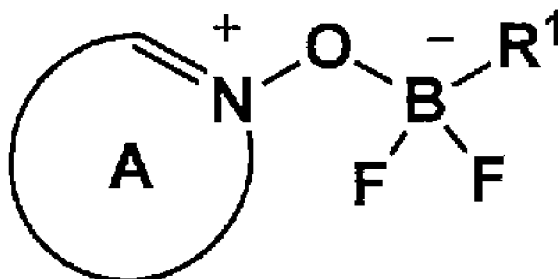


(10) 国際公開番号
WO 2014/132704 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 5/02 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051137
- (22) 国際出願日: 2014年1月21日(21.01.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-035557 2013年2月26日(26.02.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人 東京大学 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 國信 洋一郎 (KUNINOBU Yoichiro); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 金井 求 (KANAI Motomu); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 西田 友明 (NISHIDA Tomoaki); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, LT, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NITROGENATED AROMATIC RING N-OXIDE-BORANE COMPLEX

(54) 発明の名称: 含窒素芳香環 N-オキシド-ボラン錯体



(57) Abstract: A compound represented by formula (I) [wherein R¹ represents an alkyl group having a fluorine atom, or an aryl group having a fluorine atom on the ring thereof; and the ring A represents a monocyclic aromatic ring containing 1 to 3 ring-constituting nitrogen atoms or a polycyclic aromatic ring containing the aforementioned aromatic ring as a partial structure thereof], which has high luminous efficiency in a solution state as well as a solid state and is chemically stable.

(57) 要約: 溶液状態のみならず固体状態においても高い発光効率を有し、化学的に安定な式 (I) [R¹はフッ素原子を有するアルキル基、又はフッ素原子を環上に有するアリール基、環 A は 1 ないし 3 個の環構成窒素原子を含む単環式芳香環又は該芳香環を部分構造として含む多環式芳香環を示す] で表される化合物。

WO 2014/132704 A1

明 細 書

発明の名称：含窒素芳香環N-オキシド-ボラン錯体

技術分野

[0001] 本発明はピリジンN-オキシドボラン錯体などの新規な含窒素芳香環N-オキシド-ボラン錯体に関する。より具体的には、本発明は、溶液状態のみならず固体状態においても強く発光する性質を有する含窒素芳香環N-オキシド-ボラン錯体に関するものである。

背景技術

[0002] 発光性有機化合物は、生体標識材料、有機エレクトロニクス材料、化学センサー、及び有機レーザーなど幅広い分野で用いられており、新たな発光性材料の開発研究が盛んに行われている。とりわけX線や紫外線、又は可視光線の照射により発光する蛍光性有機化合物は上記の用途のほか有機蛍光塗料などにも利用可能であることから工業材料として多様な有用性が期待されている。

[0003] しかしながら、一般に発光性有機材料として用いられる分子は強固で平面性の高い分子が多いことから、溶液中では分子同士の接触や相互の干渉が少なく強く発光するものの、結晶状態などの固体状態では放出される電磁波のエネルギーが近傍の平面分子の影響を受けて減衰し、発光効率が著しく低下してしまう場合が多い。発光性有機材料は固体状態で用いられることも多いことから、溶液のみならず固体状態でも強い発光を示す材料の開発は重要な課題である。

[0004] 一方、ピリジンN-オキシド誘導体とボランとの錯体に関していくつかの報告があるが、この錯体は一般的に化学的に不安定であることから工業材料としては利用されていない。例えば、ピリジン-Nオキシド-BF₃錯体及びキノリン-Nオキシド-BF₃錯体が報告されており(Chemistry of Heterocyclic Compounds, 34, pp. 941-949, 1999)、これらの錯体は比較的安定であるとされているが、工業材料として十分な安定性を有するものではない。また、上記刊行物に

はこれらの錯体が蛍光性の物質であるとの教示もない。

- [0005] ピリジンN-オキシド構造を部分構造として有するキノリンN-オキシド化合物に関して、8-アミノキノリン誘導体とジフルオロボロンとをキレート結合させた環状錯体が発光を示すとの報告がある(特開2000-138096号公報、Chemische Berichte, 102, pp.4025-4031, 1964)。この環状錯体は発光性を有しており電界発光材料として使用できるが、分子内の2つの窒素原子によりジフルオロボロンのキレートが安定化されており、キノリン骨格の8位のアミノ基が安定化及び発光特性に必須であると考えられる。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2000-138096号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：Chemistry of Heterocyclic Compounds, 34, pp.941-949, 1999

非特許文献2：Chemische Berichte, 102, pp.4025-4031, 1964

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明の課題は、溶液状態のみならず固体状態においても高い発光効率を有し、化学的に安定な化合物を提供することにある。

また、本発明の別の課題は、上記の特性を有し、かつ低分子量で容易に製造可能な化合物を提供することにある。

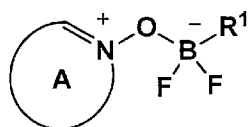
課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、ピリジンN-オキシドなどの含窒素芳香環N-オキシド構造を有する化合物とトリフルオロメチル基などの電子吸引基を有するジフルオロボロン誘導体とを反応させることにより簡便かつ高収率に得られる錯体が高い安定性を有しており、例えばシリカゲルカラムクロマトグラフィーによっても精製可能であること、及

びこの錯体が溶液状態のみならず固体状態において強い蛍光を発することができることを見出した。本発明は上記の知見に基づいて完成されたものである。

[0010] すなわち、本発明により、以下の一般式(I)：

[化1]



〔式中、R¹は少なくとも1個のフッ素原子を有するアルキル基、又は少なくとも1個のフッ素原子を環上に有するアリール基を示し、環Aは1ないし3個の環構成窒素原子を含む単環式芳香環(該単環式芳香環は1又は2個以上の置換基を有していてもよく、2個以上の隣接する置換基は互いに結合して環を形成していてもよい)を示すか、又は環Aは1ないし3個の環構成窒素原子を含む単環式芳香環(該環構成窒素原子のうちの1つがN-オキンドを形成する)を部分構造として含む多環式芳香環(該多環式芳香環は該単環式芳香環以外の環に1個以上の環構成ヘテロ原子を含んでいてもよく、環上には1個又は2個以上の置換基を有していてもよく、2個以上の隣接する置換基は互いに結合して環を形成していてもよい)を示す〕で表される化合物が提供される。

[0011] 本発明の好ましい態様によれば、R¹が2個以上のフッ素原子を有するアルキル基、又は2個以上のフッ素原子を環上に有するアリール基である上記の化合物；R¹がパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリール基(ただし環上のフッ素原子のうちの少なくとも1個はパーフルオロアルキル基で置換されていてもよい)である上記の化合物；R¹がトリフルオロメチル基、ペンタフルオロフェニル基、又はテトラフルオロ(トリフルオロメチル)フェニル基である上記の化合物が提供される。

[0012] また、本発明の別の好ましい態様によれば、環Aが1個又は2個の環構成窒素原子を含む5又は6員の芳香環(該芳香環は1個又は2個以上の置換基を有していてもよく、2個以上の隣接する置換基は互いに結合して環を形成していてもよ

い)である上記の化合物；環Aがピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、ピロール環、又はイミダゾール環(該ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピロール環、又はイミダゾール環は1個又は2個以上の置換基を有していてもよく、2個以上の隣接する置換基は互いに結合して環を形成していてもよい)である上記の化合物；環AがN-オキンドを形成する1個又は2個の環構成窒素原子を含む5又は6員の芳香環を部分構造として含む2環式、3環式、又は4環式芳香環(該縮合環は1個又は2個以上の置換基を有していてもよく、2個以上の隣接する置換基は互いに結合して環を形成していてもよく、上記部分構造の芳香環以外の環に1個以上の環構成ヘテロ原子を含んでいてもよい)である上記の化合物；環Aがキノリン環、イソキノリン環、ナフチリジン環、フタラジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、カルボリン環、フェナントリジン環、アクリジン環、又はフェナントロリン環(該環は1個又は2個以上の置換基を有していてもよく、2個以上の隣接する置換基は互いに結合して環を形成していてもよい)である上記の化合物が提供される。

[0013] 別の観点からは、本発明により、上記の化合物を含む蛍光剤が提供される。さらに、上記の化合物の蛍光剤としての使用も本発明により提供される。

発明の効果

[0014] 本発明の化合物は溶液状態のみならず固体状態において強い蛍光を発する性質を有している。また、本発明の化合物は容易に入手可能な原料から簡便に収率よく合成することができ、例えばシリカゲルカラムクロマトグラフィーや再結晶などの通常の単離及び精製手段を適用しても分解しない程度の高い安定性を有している。また、環構造を適宜選択することにより至適な蛍光色を有する化合物を提供することも可能である。従って、本発明の化合物は蛍光剤として極めて有用であり、生体標識材料、有機エレクトロニクス材料、化学センサー、有機レーザー、及び有機蛍光塗料などの多様な用途に利用することができる。

発明を実施するための形態

- [0015] 上記一般式(I)において、R¹は少なくとも1個のフッ素原子を有するアルキル基、又は少なくとも1個のフッ素原子を環上に有するアリール基を示す。
- [0016] アルキル基としては、分枝鎖、又は環上、あるいはそれらの組み合わせからなるアルキル基のいずれを用いてもよい。好ましくは炭素数1~6個程度のアルキル基を用いることができる。アルキル基はアルキル鎖中に二重結合又は三重結合を任意の個数含んでいてもよい。アリール基としては、フェニル基のほか、多環式アリール基を用いることができる。多環式アリール基としては、例えば2ないし4環式のアリール基を用いることができ、より具体的にはナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、ナフタセニル基などを挙げるができるが、これらに限定されることはない。該アリール基の環構成炭素原子のうちの1個又は2個以上がヘテロ原子(窒素原子、酸素原子、又はイオウ原子など)で置き換えられていてもよい。本明細書においてアリール基の用語は環構成ヘテロ原子を含むヘテロアリール基を包含しており、例えばピリジル基又はキノリル基などはアリール基に包含される。
- [0017] 本明細書において、アルキル基又はアリール基という場合には、1又は2個以上の置換基を有するアルキル基又はアリール基を包含する。置換基の種類は特に限定されず、例えばアルキル基、アルコキシ基、アリール基、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、又はアミノ基など任意の置換基を用いることができ、また、置換基としてのアルキル基やアリール基などには他の置換基(例えば水酸基やハロゲン原子など)が1又は2個以上存在していてもよい。このような例として、フルオロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、フルオロフェニル基、トルイル基、ベンジル基などを例示することができるが、置換基の種類はこれらの特定の例に限定されることはない。
- [0018] R¹が示す少なくとも1個のフッ素原子を有するアルキル基の種類は特に限定されないが、例えば2個以上のフッ素原子を有するアルキル基が好ましく、アルキル基上の全ての水素原子(アルキル基が1個以上の置換基を有する場合には、その置換基以外の全ての水素原子)がフッ素原子で置換されていることが

好ましい。特に好ましいのはアルキル基上の全ての水素原子がフッ素原子で置き換えられたパーフルオロアルキル基である。パーフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが例示される。

[0019] R¹が示す少なくとも1個のフッ素原子を環上に有するアリアル基としては、例えば少なくとも1個のフッ素原子を環上に有するフェニル基などを用いることができ、好ましくは2個以上のフッ素原子を環上に有するフェニル基を用いることができる。フェニル基の環上の全ての水素原子(フェニル基が環上に1個以上の置換基を有する場合には、その置換基以外の全ての水素原子)がフッ素原子で置換されている場合が好ましく、特に好ましいのはフェニル基の環上の全ての水素原子がフッ素原子で置き換えられたパーフルオロフェニル基である。また、フェニル基の環上に1又は2個以上のパーフルオロアルキル基(例えばトリフルオロメチル基)が存在しており、該パーフルオロアルキル基以外の水素原子が全てフッ素原子で置換された場合も特に好ましい。例えば、テトラフルオロ(トリフルオロメチル)フェニル基やトリフルオロビス(トリフルオロメチル)フェニル基などが例示されるが、2,3,5,6-テトラフルオロ-4-トリフルオロメチルフェニル基などがさらに好ましい。

[0020] 上記一般式(I)において、環Aは1ないし3個の環構成窒素原子を含む単環式芳香環を示すか、又はN-オキッドを形成する上記単環式芳香環を部分構造として含む多環式芳香環を示す。

環Aが単環式芳香環の場合、環Aとして、例えば1個ないし3個の環構成窒素原子を含む5又は6員の芳香環を挙げることができる。より具体的には、環Aとしてピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、ピロール環、又はイミダゾール環などを挙げることができるが、これらに限定されることはない。該芳香環は1個又は2個以上の置換基を有していてもよく、2個以上の隣接する置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。これらのうち、ピリジン環が好ましい。

[0021] また、環Aが、N-オキッドを形成する上記単環式芳香環を部分構造として含

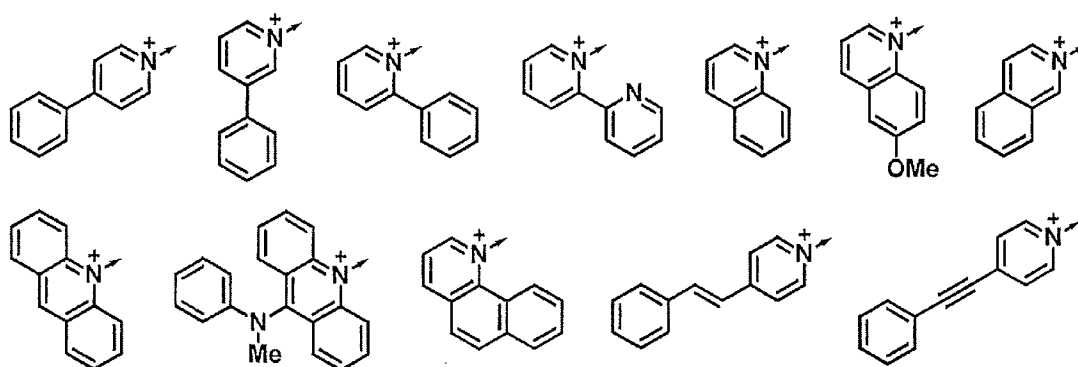
む多環式芳香環である場合、環Aとして、例えばN-オキンドを形成する1個又は2個の環構成窒素原子を含む5又は6員の芳香環を部分構造として含む2環式、3環式、又は4環式芳香環を挙げることができる。1個ないし3個の環構成窒素原子を含む上記単環式芳香環を部分構造として含む多環式芳香環において、部分構造となる単環式芳香環の環構成窒素原子の1つがN-オキンドを形成する。部分構造である1ないし3個の環構成窒素原子を含む単環式芳香環としてはピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、又はピラジン環が好ましく、ピリジン環がより好ましい。多環式芳香環としては2環式、3環式、又は4環式芳香環が好ましい。部分構造となる上記の5又は6員の芳香環以外の芳香環は1個以上の環構成ヘテロ原子を含んでいてもよい。環構成ヘテロ原子としては、窒素原子又は酸素原子が好ましい。より具体的には、環Aとして、例えばキノリン環、イソキノリン環、ナフチリジン環、フタラジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、カルボリン環、フェナントリジン環、アクリジン環、又はフェナントロリン環などを挙げることができるが、これらに限定されることはない。該環は1個又は2個以上の置換基を有していてもよく、2個以上の隣接する置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。

[0022] 上記の芳香環は1個又は2個以上の置換基を有していてもよく、環上における2個以上の隣接する置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。置換基の種類は特に限定されず、例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、アミノ基、又は部分飽和若しくは飽和のヘテロ環基(例えばモルホリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、ピロリジノ基などの5員又は6員のヘテロ環基)など任意の置換基を用いることができる。また、置換基としてのアルキル基やアリール基などには他の置換基(例えば水酸基やハロゲン原子など)が1又は2個以上存在していてもよい。このような例として、フルオロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、フルオロフェニル基、トルイル基、ベンジル基、ジフェニルアミノ基、スチリル基、又

はフェニルエチニル基などを例示することができるが、置換基の種類はこれらの特定の例に限定されることはない。環上における2個以上の隣接する置換基が互いに結合して環を形成する場合としては、例えば、環上における隣接する2個のアルキル基が互いに結合して5ないし7員環を形成する場合などを挙げることができる。このようにして形成される環の環上にはさらに1個以上の置換基が存在していてもよい。置換基としては、例えば上記に例示したものなどを用いることができる。

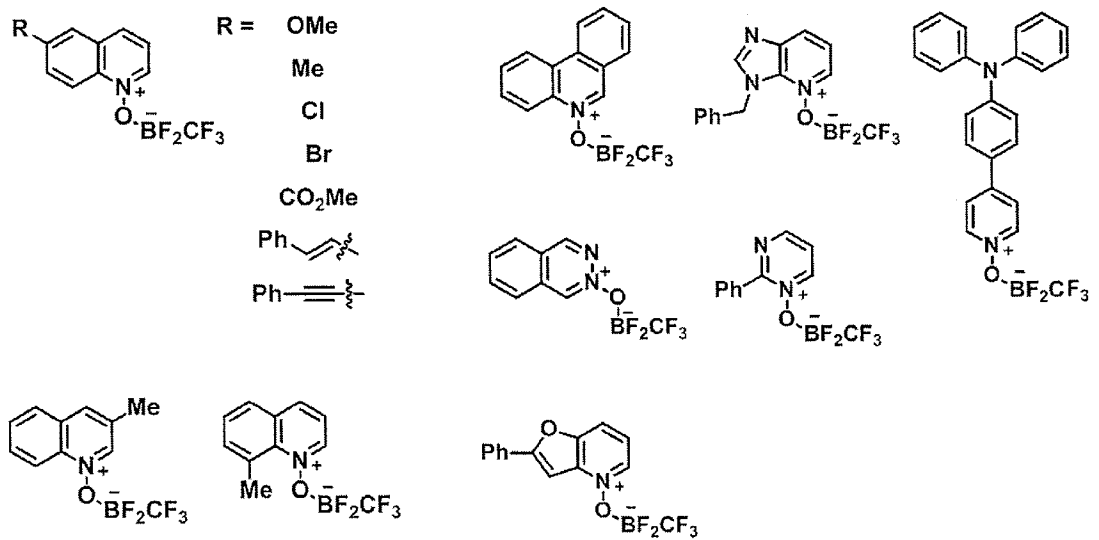
[0023] 本発明の化合物における環Aの好ましい例としては、無置換のピリジン環、イソキノリン環、キノリン環、アクリジン環、ベンゾナフタレン環などのほか、1ないし3個の置換基(置換基はフェニル基、ナフチル基、アルコキシ基、アミノ基、アルケニル基、アルキニル基などを挙げることができ、これらの基はさらにアリール基又はアルキル基などで置換されていてもよい)で置換されたピリジン環、イソキノリン環、キノリン環、アクリジン環、ベンゾナフタレン環などを挙げることができるが、これらに限定されることはない。特に好ましい環Aを以下に例示するが、環Aはこれらの特定の環構造に限定されることはない。

[0024] [化2]

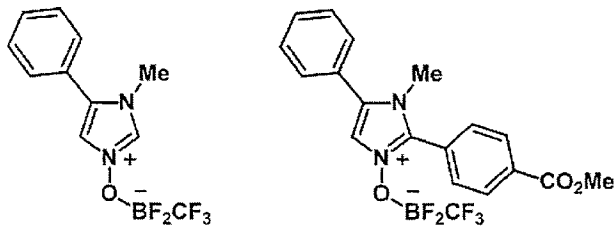


[0025] 別の好ましい環Aを以下に例示するが、環Aはこれらの特定の環構造に限定されることはない。また、これらの環AはR¹がCF₃である基：-O-BF₂-CF₃が結合した環Aとして例示するが、この基が結合したものに限定されることはない。

[化3]



[0026] [化4]



[0027] 本発明の化合物には置換基の種類により光学異性体又はジアステレオ異性体が存在する場合があるが、このような任意の異性体はいずれも本発明の範囲に包含される。また、本発明の化合物は水和物又は溶媒和物として存在する場合があり、置換基の種類によっては塩の形態で存在する場合もあるが、これらの物質も本発明の範囲に包含される。さらに、本発明の化合物は一般的には結晶として得られるが、任意の結晶多型も本発明の範囲に包含される。

[0028] 本発明の化合物は、一般的には導入すべきR¹で置換されたトリフルオロボレート化合物の塩(R¹BF₃のカリウム塩など)を三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体で処理した後に環Aに対応するN-オキシド化合物を反応させることにより収率よく製造することができる。三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体との反応は通常はジクロロメタンなどの不活性溶媒中で室温で数分から1時間

程度で完了する。N-オキシド化合物との反応は同様にジクロロメタンなどの不活性溶媒中で室温下に1時間から数日程度で完了する。原料化合物であるN-オキシド化合物及び $R'BF_3$ の塩は公知であるか、容易に入手可能な原料化合物から公知の方法により製造することが可能である。

[0029] 得られた化合物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーや再結晶などの通常の分離・精製操作により単離することができる。本明細書の実施例に本発明の一般式(I)に包含される化合物の製造方法を具体的に示したので、当業者はこの実施例を参照し、原料化合物及び反応条件を適宜選択することにより、一般式(I)に包含される化合物を容易に合成することができる。

[0030] 本発明の化合物は溶液状態のみならず固体状態において強い蛍光を発する性質を有している。本明細書において「蛍光」という用語は、発光の一態様として、X線、紫外線、及び/又は可視光線が照射された際にそのエネルギーを吸収することで電子が励起し、それが基底状態に戻る際に余分なエネルギーを電磁波として放出する現象を意味しており、いかなる意味においても限定的に解釈してはならず、最も広義に解釈しなければならない。固体状態での蛍光測定は一般的には絶対PL量子収率測定装置 C-9920-02 (マルチチャンネル検出器 PMA-11、浜松ホトニクス株式会社) などを使用して行うことができるが、この特定の装置及び方法に限定されるわけではない。

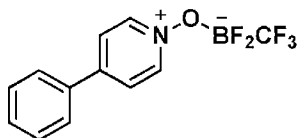
[0031] 本発明の化合物は、上記の蛍光特性を有しており、安定な化合物であることから蛍光剤として好適に使用することができ、例えば、生体標識材料、有機エレクトロニクス材料、化学センサー、有機レーザー、又は有機蛍光塗料などの用途に利用することができるが、上記の特定の用途に限定されることはなく、多様な用途に応用できることは言うまでもない。

実施例

[0032] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明の範囲は下記の実施例に限定されることはない。

例1：化合物1

[化5]



[0033] アルゴン雰囲気下、トリフルオロ(トリフルオロメチル)ホウ酸カリウム (9.6.8 mg, 0.550 mmol) のジクロロメタン(1 mL)懸濁液に三フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体(67.5 μ l, 0.550 mmol)を滴下し、室温で20分攪拌した。反応液に4-フェニルピリジンN-オキシド(85.6 mg, 0.500 mmol)を加え、1時間攪拌した。ジクロロメタン/アセトン(1:1)溶液で反応液を希釈し、不溶物を濾別後、ジクロロメタン-アセトン(1:1)溶液で不溶物を洗浄した。濾液と洗浄液とを合わせて減圧濃縮し、得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(ジクロロメタン-アセトン = 100:0 \rightarrow 99:1)によって精製し、4-フェニルピリジンN-オキシド-BF₂CF₃錯体(122 mg, 84% yield)を白色固体として得た。

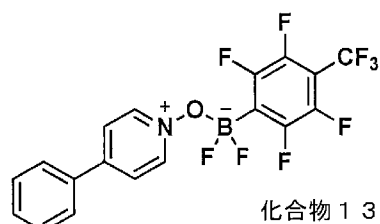
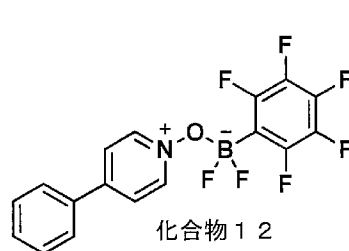
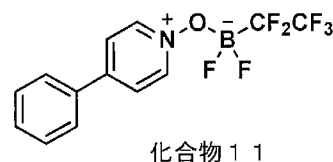
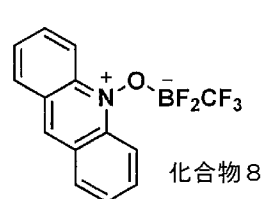
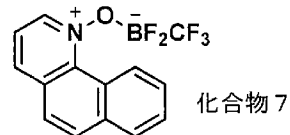
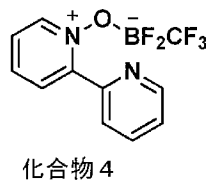
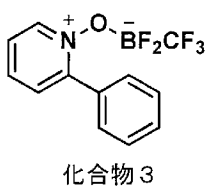
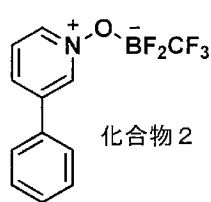
[0034] m. p. : 165°C; ¹H NMR (400 MHz, Acetone-d₆) δ 7.61-7.68 (m, 3H), 7.98-8.05 (m, 2H), 8.38-8.43 (m, 2H), 8.87 (d, J = 7.2 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, Acetone-d₆) δ 125.8, 128.8, 130.6, 132.5, 135.1, 143.4, 154.1; ¹⁹F NMR (370 MHz, Acetone-d₆) δ -161.2 (q, J = 44.7 Hz, 2F), -75.3 (q, J = 29.8 Hz, 3F); ¹¹B NMR (130 MHz, Acetone-d₆) δ -0.15 (m); ESI-MS: 312 (M+Na⁺).

[0035] 例2

例1の方法と同様にして以下の化合物を製造した。化合物12及び13については酢酸エチルを用いた再結晶により精製を行った。

[0036]

[化6]



[0037] 化合物2

m. p. : 128 °C; ^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ 7.56–7.65 (m, 3H), 7.86–7.91 (m, 2H), 8.23 (dd, J = 8.1 and 6.3 Hz, 1H), 8.75–8.81 (m, 1H), 8.82–8.87 (m, 1H), 9.10 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ 128.4, 128.9, 130.5, 131.2, 134.0, 140.7, 141.1, 141.6, 142.3; ^{19}F NMR (370 MHz, Acetone- d_6) δ -161.0 (q, J = 47.7 Hz, 2F), -75.2 (q, J = 29.8 Hz, 3F); ^{11}B NMR (130 MHz, CD_3CN) δ -0.76 (m); ESI-MS: 312 ($\text{M}+\text{Na}^+$).

[0038] 化合物3

m. p. : 130°C; ^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ 7.52–7.63 (m, 3H), 7.81–7.

87 (m, 2H), 8.08 (ddd, J = 8.1, 6.3 and 1.3 Hz, 1H), 8.17 (dd, J = 8.1 and 1.8 Hz, 1H), 8.51 (td, J = 7.9 and 1.3 Hz, 1H), 8.95 (d, J = 6.7 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ 127.3, 129.2, 130.8, 130.9, 131.1, 131.9, 142.6, 144.1, 154.0; ^{19}F NMR (370 MHz, Acetone- d_6) δ -159.1 (q, J = 41.7 Hz, 2F), -75.5 (q, J = 23.8 Hz, 3F); ^{11}B NMR (130 MHz, CD_3CN) δ 0.46 (m); ESI-MS: 312 ($\text{M}+\text{Na}^+$).

[0039] 化合物4

m.p. : 139°C; ^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ 7.60 (ddd, J = 7.6, 4.7 and 1.1 Hz, 1H), 8.02 (td, J = 7.9 and 1.8 Hz, 1H), 8.17 (td, J = 7.0 and 2.2 Hz, 1H), 8.39 (dd, J = 8.1 and 0.9 Hz, 1H), 8.54–8.64 (m, 2H), 8.79–8.84 (m, 1H), 8.95 (d, J = 6.7 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ 126.6, 127.8, 128.2, 131.1, 137.3, 142.8, 144.1, 148.3, 150.9, 152.0; ^{19}F NMR (370 MHz, Acetone- d_6) δ -159.6 (q, J = 47.7 Hz, 2F), -75.6 (q, J = 35.8 Hz, 3F); ^{11}B NMR (130 MHz, CD_3CN) δ 0.46 (m); ESI-MS: 313 ($\text{M}+\text{Na}^+$).

[0040] 化合物5

m.p. : 149 °C; ^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ 8.01–8.08 (m, 1H), 8.15 (dd, J = 8.5 and 6.3 Hz, 1H), 8.23–8.30 (m, 1H), 8.43 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.62 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 9.12 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 9.29 (d, J = 5.8 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ 119.3, 122.3, 130.1, 131.3, 131.5, 136.0, 139.6, 143.9, 145.1; ^{19}F NMR (370 MHz, Acetone- d_6) δ -160.4 (q, J = 41.7 Hz, 2F), -75.5 (q, J = 35.8 Hz, 3F); ^{11}B NMR (130 MHz, CD_3CN) δ 0.92 (m); ESI-MS: 286 ($\text{M}+\text{Na}^+$).

[0041] 化合物6

m.p. : 151 °C; ^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ 8.02–8.08 (m, 1H), 8.15–8.22 (m, 1H), 8.34 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.49–8.62 (m, 3H), 9.77 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ 127.2, 128.3, 128.6, 130.3, 132.2, 135.6, 136.6, 136.6, 146.1; ^{19}F NMR (370 MHz, Acetone- d_6) δ -160.8 (q,

$J = 41.7$ Hz, 2F), -75.2 (q, $J = 29.8$ Hz, 3F); ^{11}B NMR (130 MHz, CD_3CN) δ 0.76 (m); ESI-MS: 286 ($\text{M}+\text{Na}^+$).

[0042] 化合物7

m.p.: 166 °C; ^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ 7.85–7.92 (m, 1H), 7.94–8.01 (m, 1H), 8.12 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.21–8.27 (m, 2H), 9.08 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 9.29 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H), 10.04 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ 123.3, 124.1, 125.5, 129.2, 130.1, 130.5, 132.2, 132.6, 133.1, 137.1, 138.9, 143.4, 145.6; ^{19}F NMR (370 MHz, Acetone- d_6) δ -159.0 (q, $J = 41.7$ Hz, 2F), -75.0 (q, $J = 29.8$ Hz, 3F); ^{11}B NMR (130 MHz, CD_3CN) δ 1.07 (m); ESI-MS: 336 ($\text{M}+\text{Na}^+$).

[0043] 化合物8

m.p.: 186 °C; ^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ 7.95–8.01 (m, 2H), 8.38 (ddd, $J = 9.0, 6.7$ and 1.3 Hz, 2H), 8.54 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 8.82 (d, $J = 9.4$ Hz, 2H), 9.85 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ 119.2, 127.6, 128.8, 130.5, 138.1, 141.1, 145.8; ^{19}F NMR (370 MHz, Acetone- d_6) δ -156.9 (q, $J = 44.7$ Hz, 2F), -74.9 (q, $J = 29.8$ Hz, 3F); ^{11}B NMR (130 MHz, CD_3CN) δ 1.22 (m); ESI-MS: 336 ($\text{M}+\text{Na}^+$).

[0044] 化合物9

m.p.: 210 °C; ^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ 7.42–7.51 (m, 3H), 7.55 (d, $J = 16.6$ Hz, 1H), 7.77 (dd, $J = 7.9$ and 1.6 Hz, 2H), 7.95 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H), 8.20–8.25 (m, 2H), 8.73 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ 123.8, 124.9, 128.9, 129.9, 131.1, 136.3, 141.0, 143.1, 151.6; ^{19}F NMR (370 MHz, Acetone- d_6) δ -161.3 (q, $J = 42.8$ Hz, 2F), -75.3 (q, $J = 27.0$ Hz, 3F); ^{11}B NMR (130 MHz, CD_3CN) δ 0.61 (m); ESI-MS: 338 ($\text{M}+\text{Na}^+$).

[0045] 化合物10

m.p.: 191 °C; ^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ 7.47–7.60 (m, 3H), 7.65–7

.74 (m, 2H), 8.16–8.23 (m, 2H), 8.87 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ 85.3, 102.4, 121.2, 129.7, 130.3, 131.6, 133.1, 137.5, 143.3; ^{19}F NMR (370 MHz, Acetone- d_6) δ -161.1 (q, $J = 42.8$ Hz, 2 F), -75.4 (q, $J = 27.0$ Hz, 3F); ^{11}B NMR (130 MHz, CD_3CN) δ 0.61 (m); ESI-MS: 336 ($\text{M}+\text{Na}^+$).

[0046] 化合物11

m.p. : 152 °C; ^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ 7.61–7.67 (m, 3H), 8.01 (dd, $J = 6.9$ and 2.9 Hz, 2H), 8.41 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 8.85 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ 125.9, 128.8, 130.6, 132.5, 135.1, 143.4, 154.1; ^{19}F NMR (370 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ -158.4 (s, 2F), -136.5 (s, 2F), -84.1 (s, 3F); ^{11}B NMR (130 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 1.53 (s); ESI-MS: 362 ($\text{M}+\text{Na}^+$).

[0047] 化合物12

m.p. : 199 °C; ^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ 7.62–7.67 (m, 3H), 7.99–8.05 (m, 2H), 8.37–8.41 (m, 2H), 8.88 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ 125.7, 128.8, 130.6, 132.4, 135.3, 143.6, 153.6; ^{19}F NMR (370 MHz, Acetone- d_6) δ -166.0 (td, $J = 22.8$ and 11.4 Hz, 2F), -159.5 (t, $J = 19.9$ Hz, 1F), -144.1--143.3 (br, 2F), -135.1 (td, $J = 25.6$ and 13.3 Hz, 2F); ^{11}B NMR (130 MHz, CD_3CN) δ 4.28 (m).

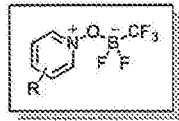
[0048] m.p. : 203 °C; ^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ 7.60–7.68 (m, 3H), 7.98–8.06 (m, 2H), 8.42 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 8.91 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone- d_6) δ 125.8, 128.8, 130.6, 132.4, 135.2, 143.6, 153.8; ^{19}F NMR (370 MHz, Acetone- d_6) δ -145.0--144.6 (m, 2F), -144.6--143.9 (br, 2F), -133.4 (s, 2F), -56.7 (t, $J = 20.3$ Hz, 3F); ^{11}B NMR (130 MHz, CD_3CN) δ 3.97 (m).

[0049] 例3

例1及び例2で得られた化合物について蛍光特性を評価した。アセトニトリル中での測定結果を表1に示す。

[0050] [表1]

- 光物性測定結果



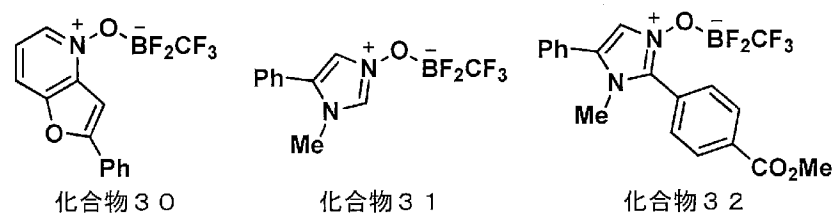
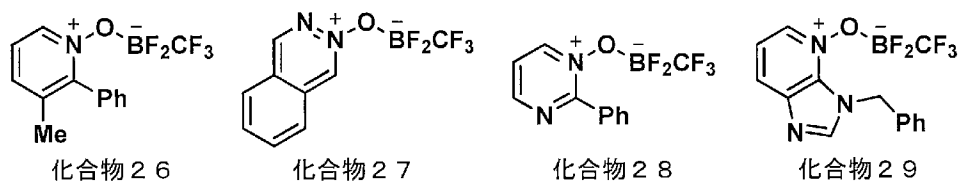
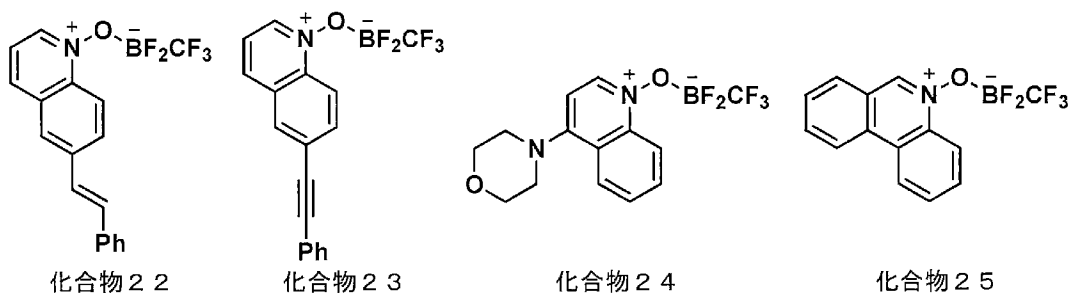
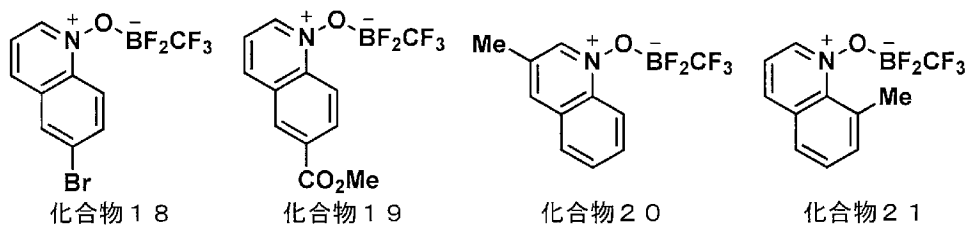
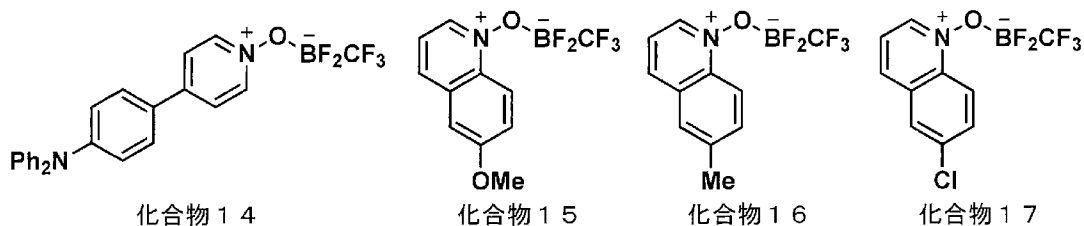
	化合物 1	化合物 2	化合物 3	化合物 4	化合物 5	化合物 6	化合物 8
λ_{abs} (nm)	259	262	287	316	278	331	412
λ_{em} (nm)	364	343	368	390	394	373	482
Φ_F	>0.80	0.75	0.49	0.34	0.23	0.21	0.13

[0051] 例4

例1の方法と同様にして以下の化合物を製造した。

[0052]

[化7]



[0053] 化合物14

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 7.02 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.17–7.25 (m, 6H), 7.38 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 8.03 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 8.52 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN) δ 121.0, 123.9, 125.7, 126.2, 127.2, 130.0, 130.8, 142.7, 147.2, 152.5, 153.3; ^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -161.5 (q, $J = 34.2$ Hz, 2F), -75.8~-75.3 (m, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 0.61 (m

); IR (KBr, ν / cm^{-1}) 3125, 1584, 1485, 1335, 1298, 1213, 1073, 909, 818, 762; HRMS (ESI) Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{BF}_5\text{N}_2\text{NaO}^+[\text{M}+\text{Na}^+]$ 479.1325, Found 479.1309.

[0054] 化合物15

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 4.00 (s, 3H), 7.61 (s, 1H), 7.77 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 7.84 (dd, $J = 8.5, 6.1$ Hz, 1H), 8.45 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 8.74 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.89 (d, $J = 6.1$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 57.2, 107.4, 120.9, 122.7, 129.0, 133.6, 135.3, 142.0, 142.2, 161.5; ^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -160.8 (q, $J = 42.7$ Hz, 2F), -75.8 (q, $J = 28.5$ Hz, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 1.07 (m); IR (KBr, ν / cm^{-1}) 3131, 3101, 3025, 2963, 1899, 1719, 1339.747, 724, 703; HRMS (ESI) Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BF}_5\text{NNaO}_2^+[\text{M}+\text{Na}^+]$ 316.0539, Found 316.0526.

[0055] 化合物16

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 2.58 (s, 3H), 7.87 (dd, $J = 8.7, 6.2$ Hz, 1H), 8.02 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 8.06 (s, 1H), 8.46 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 8.79 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 9.00 (d, $J = 6.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 21.6, 118.8, 122.1, 128.6, 131.8, 138.1, 138.4, 142.6, 143.2, 143.8; ^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -160.8 (q, $J = 45.5$ Hz, 2F), -75.8 (q, $J = 31.3$ Hz, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 1.07 (m); IR (KBr, ν / cm^{-1}) 3104, 1590, 1520, 1435, 1382, 1330, 1278, 1221, 741, 689; HRMS (ESI) Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BF}_5\text{NNaO}^+[\text{M}+\text{Na}^+]$ 300.0590, Found 300.0582.

[0056] 化合物17

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 7.96 (dd, $J = 8.5, 6.3$ Hz, 1H), 8.12 (dd, $J = 9.4, 2.2$ Hz, 1H), 8.35 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 8.54 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 8.83 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 9.09 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 121.3, 123.6, 128.8, 132.3, 136.7, 137.1, 138.3, 143.3, 145.2; ^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -160.7 (q, $J = 45.5$ Hz, 2F), -68.3 (q, $J = 28.5$ Hz, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 0.92 (m); IR (KBr, ν

/ cm^{-1}) 3127, 1588, 1518, 1379, 1205, 1172, 829, 812, 742, 690; HRMS (ESI) Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{BClF}_5\text{NNaO}^+[\text{M}+\text{Na}^+]$ 320.0043, Found 320.0055.

[0057] 化合物18

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 7.95 (dd, $J = 8.5, 6.0$ Hz, 1H), 8.23–8.26 (m, 1H), 8.46 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H), 8.53 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 8.82 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 9.10 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 121.3, 123.7, 125.4, 132.3, 132.7, 138.7, 139.4, 143.3, 145.5; ^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -160.7 (q, $J = 45.5$ Hz, 2F), -75.8 (q, $J = 28.5$ Hz, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 0.91 (m); IR (KBr, ν / cm^{-1}) 3093, 1585, 1435, 1377, 1239, 1204, 1176, 804, 739, 691; HRMS (ESI) Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{BBrF}_5\text{NNaO}^+[\text{M}+\text{Na}^+]$ 363.9538, Found 363.9555.

[0058] 化合物19

^1H NMR (500 MHz, CD_3CN) δ 4.01 (s, 3H), 8.01 (dd, $J = 8.1, 6.2$ Hz, 1H), 8.65 (m, 2H), 8.96 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 9.05 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 9.18 (d, $J = 6.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN) δ 53.7, 120.0, 123.3, 131.2, 132.3, 132.8, 135.1, 141.3, 145.5, 146.7, 165.8; ^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -161.7 (q, $J = 39.9$ Hz, 2F), -76.9 (q, $J = 34.2$ Hz, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 0.92 (m); IR (KBr, ν / cm^{-1}) 3052, 2965, 1587, 1389, 1368, 977, 794, 738, 692, 609; HRMS (ESI) Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BF}_5\text{NNaO}_3^+[\text{M}+\text{Na}^+]$ 344.0488, Found 344.0494.

[0059] 化合物20

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 2.65 (s, 3H), 7.93 (dd, $J = 8.2, 7.0$ Hz, 1H), 8.12–8.18 (m, 1H), 8.18 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.50 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 8.70 (s, 1H), 8.99 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN) δ 18.6, 118.9, 129.3, 131.1, 131.3, 133.5, 135.1, 137.9, 143.2, 145.6; ^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -161.8 (q, $J = 45.5$ Hz, 2F), -76.8 (q, $J = 31.3$ Hz, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 1.22 (m); IR (KBr, ν / cm^{-1}) 3854, 3735, 3649, 3126, 1598, 1520, 1381, 1336, 1285, 732; HRMS (ESI) Calcd for

$C_{11}H_9BF_5NNaO^+$ [M+Na⁺] 300.0590, Found 300.0580.

[0060] 化合物21

1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 3.06 (s, 3H), 7.78–7.87 (m, 2H), 7.93 (d, J = 6.5 Hz, 1H), 8.11 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.85 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 9.05 (d, J = 6.5 Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 23.9, 121.6, 129.0, 130.8, 132.1, 133.2, 139.2, 139.6, 145.2, 146.5; ^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -161.3 (q, J = 45.6 Hz, 2F), -76.1 (q, J = 31.3 Hz, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 0.92 (m); IR (KBr, ν / cm^{-1}) 3127, 1524, 1211, 1163, 1078, 1022, 973, 896, 830, 755; HRMS (ESI) Calcd for $C_{11}H_9BF_5NNaO^+$ [M+Na⁺] 300.0590, Found 300.0589.

[0061] 化合物22

1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 7.35–7.39 (m, 1H), 7.42–7.47 (m, 3H), 7.55 (d, J = 16.6 Hz, 1H), 7.68 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.89 (dd, J = 8.5, 6.1 Hz, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.44 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 8.54 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 8.84 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.99 (d, J = 6.1 Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 119.5, 122.6, 126.7, 126.9, 128.1, 129.8, 129.9, 132.2, 134.0, 134.5, 137.4, 139.0, 140.6, 143.5, 143.9; ^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -161.7 (q, J = 45.5 Hz, 2F), -76.9~ -76.7 (m, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 0.89 (m); IR (KBr, ν / cm^{-1}) 1596, 1518, 1389, 1337, 1074, 1022, 964, 900, 825, 744; HRMS (ESI) Calcd for $C_{18}H_{13}BF_5NNaO^+$ [M+Na⁺] 388.0903, Found 388.0897.

[0062] 化合物23

1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 7.44–7.50 (m, 3H), 7.64–7.67 (m, 2H), 7.94 (dd, J = 8.5, 6.3 Hz, 1H), 8.23 (dd, J = 9.0, 1.6 Hz, 1H), 8.43 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 8.56 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 8.87 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 9.07 (d, J = 5.4 Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 87.7, 94.5, 119.8, 122.7, 123.1, 126.4, 129.8, 130.6, 131.6, 132.5, 132.8, 138.8, 139.0, 143.7, 145.2; ^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -161.7 (q, J = 39.9 Hz, 2F)

, -76.9~-76.7 (m, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 0.89 (m); IR (KBr, ν / cm^{-1}) 3127, 2212, 1587, 1513, 1436, 1383, 1337, 1235, 757, 691; HRMS (ESI) Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{BF}_5\text{NNaO}^+[\text{M}+\text{Na}^+]$ 386.0746, Found 386.0761.

[0063] 化合物24

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 3.69 (t, $J = 4.7$ Hz, 4H), 3.91 (t, $J = 4.7$ Hz, 4H), 7.00 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.71-7.75 (m, 1H), 7.98-8.02 (m, 1H), 8.17 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 8.36 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 8.58 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 53.4, 66.9, 106.2, 119.3, 122.1, 127.0, 128.2, 134.8, 140.6, 143.4, 160.5; ^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -162.1 (q, $J = 40.0$ Hz, 2F), -76.9~-76.6 (m, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 0.90 (m); IR (KBr, ν / cm^{-1}) 3113, 2868, 1369, 1335, 1312, 1243, 817, 685, 657, 620; HRMS (ESI) Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BF}_5\text{N}_2\text{NaO}_2^+[\text{M}+\text{Na}^+]$ 371.0961, Found 371.0973.

[0064] 化合物25

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 7.86-7.98 (m, 2H), 8.02 (ddd, $J = 8.7, 7.2, 1.3$ Hz, 1H), 8.13 (ddd, $J = 8.7, 7.2, 1.3$ Hz, 1H), 8.35 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.60 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.66-8.76 (m, 2H), 9.64 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN) δ 120.3, 123.9, 124.4, 124.6, 127.6, 131.3, 131.9, 132.4, 132.8, 133.8, 135.7, 137.6, 148.3; ^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -160.21 (q, $J = 39.9$ Hz, 2F), -75.9~-75.3 (m, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 1.01 (m); IR (KBr, ν / cm^{-1}) 3091, 1877, 1622, 1528, 1505, 1461, 1398, 1342, 1312, 1116; HRMS (ESI) Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BF}_5\text{NNaO}^+[\text{M}+\text{Na}^+]$ 336.0590, Found 336.0606.

[0065] 化合物26

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 2.24 (s, 3H), 7.41-7.47 (m, 2H), 7.53-7.59 (m, 3H), 7.81 (dd, $J = 8.1, 6.7$ Hz, 1H), 8.23 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.69 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN) δ 20.1, 126.8, 129.3, 130.06, 130.13, 131.1, 140.7, 140.99, 141.02, 141.03, 143.9, 153.6; ^{19}F

^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -159.0 (q, J = 39.9 Hz, 2F), -76.0 (q, J = 28.5 Hz, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 0.46 (m); IR (KBr, ν / cm^{-1}) 3140, 1599, 1478, 1453, 1338, 1243, 1173, 1072, 1025, 958; HRMS (ESI) Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BF}_5\text{NNaO}^+[\text{M}+\text{Na}^+]$ 326.0746, Found 326.0758.

[0066] 化合物27

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 8.26–8.40 (m, 2H), 8.42–8.51 (m, 2H), 9.64 (s, 1H), 9.80 (s, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN) δ 128.3, 129.2, 130.0, 131.0, 137.3, 138.8, 143.9, 155.4; ^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -160.4 (q, J = 45.5 Hz, 2F), -75.8 (q, J = 34.2 Hz, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 0.89 (m); IR (KBr, ν / cm^{-1}) 3097, 1620, 1577, 1460, 1385, 1351, 1282, 1223, 937, 760.

[0067] 化合物28

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 7.57–7.64 (m, 2H), 7.66–7.73 (m, 1H), 7.90 (dd, J = 6.7, 4.6 Hz, 1H), 8.18–8.24 (m, 2H), 8.99–9.05 (m, 1H), 9.22 (dd, J = 4.6, 1.6 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN) δ 122.7, 129.4, 130.6, 132.1, 134.1, 151.9, 160.2, 161.7; ^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -159.2 (q, J = 45.5 Hz, 2F), -75.9 (q, J = 34.2 Hz, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 0.61 (m); IR (KBr, ν / cm^{-1}) 3119, 1600, 1552, 1497, 1466, 1247, 1188, 1089, 908, 841.

[0068] 化合物29

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 5.87 (s, 2H), 7.30–7.41 (m, 5H), 7.67 (dd, J = 8.3, 6.3 Hz, 1H), 8.37 (s, 1H), 8.56 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.57 (d, J = 6.3 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN) δ 51.3, 119.7, 128.8, 129.5, 130.0, 134.8, 136.4, 138.4, 138.5, 143.8, 149.9; ^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -160.5 (q, J = 45.5 Hz, 2F), -75.3 (q, J = 34.2 Hz, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 0.98 (m); IR (KBr, ν / cm^{-1}) 3109, 1634, 1508, 1454, 1409, 1350, 1292, 1091, 896, 798.

[0069] 化合物30

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 7.52–7.61 (m, 4H), 7.68 (dd, $J = 8.5, 6.7$ Hz, 1H), 7.99–8.05 (m, 2H), 8.35 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.56 (dd, $J = 6.7, 0.9$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3CN) δ 97.1, 121.1, 124.2, 127.7, 128.0, 130.4, 133.2, 138.9, 142.7, 152.1, 165.8; ^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -160.4 (q, $J = 45.5$ Hz, 2F), -75.6 (q, $J = 45.5$ Hz, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 0.89 (m); IR (KBr, ν / cm^{-1}) 3140, 1561, 1477, 1443, 1389, 1282, 1168, 1092, 904, 791; HRMS (ESI) Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BF}_5\text{NNaO}_2$ $^+[\text{M}+\text{Na}^+]$ 352.0539, Found 352.0552.

[0070] 化合物31

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 3.71 (s, 3H), 7.44–7.60 (m, 6H), 8.53 (s, 1H); ^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -162.5 (q, $J = 39.9$ Hz, 2F), -75.4 (q, $J = 28.5$ Hz, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 0.28 (m).

[0071] 化合物32

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 3.57 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 7.57–7.63 (m, 5H), 7.69 (s, 1H), 7.90 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 8.23 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H); ^{19}F NMR (368 MHz, CD_3CN) δ -161.1 (q, $J = 39.9$ Hz, 2F), -75.8 (q, $J = 45.5$ Hz, 3F); ^{11}B NMR (125 MHz, CD_3CN) δ 0.31 (m).

[0072] 例5

例1及び例2で得られた化合物について蛍光特性を評価した。テトラヒドロフラン(THF)、およびアセトニトリル(MeCN)中での光物性測定結果を表2に示す。

[0073]

[表2]

化合物	溶媒	紫外・可視吸収		蛍光		ストーク スシフト [cm ⁻¹]
		λ_{abs} [nm] ^[1]	$\epsilon / 10^4$ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{em} [nm]	ϕ_{F}	
化合物 1	THF	290	2.14	355 ^[2]	0.0094 ^[6]	6300
	MeCN	289	2.15	360 ^[2]	0.35 ^[5]	6800
化合物 10	THF	330	2.91	439 ^[3]	0.10 ^[6]	7500
	MeCN	329	2.93	449 ^[3]	0.0075 ^[6]	8100
化合物 8	THF	438	0.25	455 ^[4]	0.53 ^[6]	900
	MeCN	438	0.22	456 ^[4]	0.53 ^[6]	900

[1] 最長吸収波長 [2] 励起波長:270 nm [3] 励起波長:290 nm [4] 励起波長:310 nm [5] 相対量子収率の標準物質:2-アミノピリジン(aq. H₂SO₄, $\phi_{\text{F}} = 0.66$) [6] 相対量子収率の標準物質:硫酸キニーネ(aq. H₂SO₄, $\phi_{\text{F}} = 0.55$)

[0074] 例6

例1、例2、及び例4で得られた化合物について蛍光特性を評価した。固体状態における光物性測定結果を表3に示す。

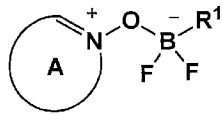
[0075] [表3]

化合物	蛍光	
	λ_{em} [nm]	ϕ_{F}
化合物 1	354	0.51
化合物 10	394	0.25
化合物 8	497	0.28
化合物 14	545	0.11

請求の範囲

[請求項1] 以下の一般式(I) :

[化1]



〔式中、R¹は少なくとも1個のフッ素原子を有するアルキル基、又は少なくとも1個のフッ素原子を環上に有するアリール基を示し、環Aは1ないし3個の環構成窒素原子を含む単環式芳香環(該単環式芳香環は1又は2個以上の置換基を有していてもよく、2個以上の隣接する置換基は互いに結合して環を形成していてもよい)を示すか、又は環Aは1ないし3個の環構成窒素原子を含む単環式芳香環(該環構成窒素原子のうちの1つがN-オキシドを形成する)を部分構造として含む多環式芳香環(該多環式芳香環は該単環式芳香環以外の環に1個以上の環構成ヘテロ原子を含んでいてもよく、環上には1個又は2個以上の置換基を有していてもよく、2個以上の隣接する置換基は互いに結合して環を形成していてもよい)を示す〕で表される化合物。

[請求項2] R¹がパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリール基(ただし環上のフッ素原子のうちの少なくとも1個はパーフルオロアルキル基で置換されていてもよい)である請求項1に記載の化合物。

[請求項3] R¹がトリフルオロメチル基、ペンタフルオロフェニル基、又はテトラフルオロ(トリフルオロメチル)フェニル基である請求項1に記載の化合物。

[請求項4] 環Aが1個又は2個の環構成窒素原子を含む5又は6員の芳香環(該芳香環は1個又は2個以上の置換基を有していてもよく、2個以上の隣接する置換基は互いに結合して環を形成していてもよい)である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の化合物。

[請求項5] 環Aがピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、ピロ

ール環、又はイミダゾール環(該ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピロール環、又はイミダゾール環は1個又は2個以上の置換基を有していてもよく、2個以上の隣接する置換基は互いに結合して環を形成していてもよい)である請求項4に記載の化合物。

[請求項6] 環AがN-オキシドを形成する1個又は2個の環構成窒素原子を含む5又は6員の芳香環を部分構造として含む2環式、3環式、又は4環式芳香環(該縮合環は1個又は2個以上の置換基を有していてもよく、2個以上の隣接する置換基は互いに結合して環を形成していてもよく、上記部分構造の芳香環以外の環に1個以上の環構成ヘテロ原子を含んでいてもよい)である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の化合物。

[請求項7] 環Aがキノリン環、イソキノリン環、ナフチリジン環、フタラジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、カルボリン環、フェナントリジン環、アクリジン環、又はフェナントロリン環(該環は1個又は2個以上の置換基を有していてもよく、2個以上の隣接する置換基は互いに結合して環を形成していてもよい)である請求項6に記載の化合物。

[請求項8] 請求項1ないし7のいずれか1項に記載の化合物を含む蛍光剤。

[請求項9] 請求項1ないし7のいずれか1項に記載の化合物を含む蛍光剤としての使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/051137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07F5/02(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07F5/02, C09K11/06

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	Tomoaki NISHIDA et al., "Hetero Hokozoku Kagobutsu no N-oxide-BF ₂ CF ₃ Sakutai: Ichi Sentakuteki Trifluoromethyl-ka Hanno eno Riyo Oyobi sono Keiko Tokusei", Symposium on Organic Synthesis, Japan Yoshishu, vol.104th, 28 October 2013 (28.10.2013), 40 to 41	1-9
A	ANDREEV, V. P. et al., Intramolecular charge transfer processes in a series of styryl derivatives of pyridine and quinoline N-oxides, Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1998, Vol.34, No.8, 941-949	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 April, 2014 (10.04.14)	Date of mailing of the international search report 22 April, 2014 (22.04.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051137

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KLEMM, L. H. et al., Chemistry of thienopyridines. XXIX. The Reissert-Henze reaction as a route to simple C-substituents alpha to the heteronitrogen atom, Journal of Heterocyclic Chemistry, 1983, 20(1), 213-17	1-9
A	TAKAHASHI, Shiro et al., Benzimidazole N-oxides. VII. Reactivity of 1,2-dimethylbenzimidazole 3-oxide, Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1966, 14(11), 1219-27	1-9
A	KULEVSKY, N. et al., BX ₃ ; complexes of some pyridine N-oxides, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1965, 27(9), 2111-13	1-9
A	JP 2000-138096 A (Bayer AG.), 16 May 2000 (16.05.2000), claims; paragraphs [0055] to [0060] & US 2002/0006528 A1 & EP 1074602 A1 & DE 19829949 A1 & KR 10-2000-0011463 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07F5/02(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07F5/02, C09K11/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
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
P, X	西田友明 他7名, ヘテロ芳香族化合物のN-オキシド-BF ₂ CF ₃ 錯体: 位置選択的トリフルオロメチル化反応への利用およびその蛍光特性, 有機合成シンポジウム講演要旨集, Vol. 104th, 2013. 10. 28, 40-41	1-9
A	ANDREEV, V. P. et al., Intramolecular charge transfer processes in a series of styryl derivatives of pyridine and quinoline N-oxides, Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1998, Vol. 34, No. 8, 941-949	1-9
<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 10.04.2014	国際調査報告の発送日 22.04.2014	
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) 高橋 直子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 4507

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	KLEMM, L. H. et al., Chemistry of thienopyridines. XXIX. The Reissert-Henze reaction as a route to simple C-substituents alpha to the heteronitrogen atom, Journal of Heterocyclic Chemistry, 1983, 20(1), 213-17	1-9
A	TAKAHASHI, Shiro et al., Benzimidazole N-oxides. VII. Reactivity of 1,2-dimethylbenzimidazole 3-oxide, Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1966, 14(11), 1219-27	1-9
A	KULEVSKY, N. et al., BX ₃ ; complexes of some pyridine N-oxides, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1965, 27(9), 2111-13	1-9
A	JP 2000-138096 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 2000.05.16, 特許請求の範囲、【0055】 - 【0060】等 & US 2002/0006528 A1 & EP 1074602 A1 & DE 19829949 A1 & KR 10-2000-0011463 A	1-9