

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-148517
(P2019-148517A)

(43) 公開日 令和1年9月5日(2019.9.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 21/78 (2006.01)	GO 1 N 21/78 Z	2GO42
GO 1 N 31/00 (2006.01)	GO 1 N 31/00 A	2GO54
GO 1 N 31/22 (2006.01)	GO 1 N 31/22 122	4H006
CO 7 B 53/00 (2006.01)	GO 1 N 21/78 C	
CO 7 C 233/65 (2006.01)	CO 7 B 53/00 F	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 32 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-33903 (P2018-33903)
(22) 出願日 平成30年2月27日 (2018.2.27)

(71) 出願人 504160781
国立大学法人金沢大学
石川県金沢市角間町ヌ7番地
(74) 代理人 100080791
弁理士 高島 一
(74) 代理人 100125070
弁理士 土井 京子
(74) 代理人 100136629
弁理士 鎌田 光宜
(74) 代理人 100121212
弁理士 田村 弥栄子
(74) 代理人 100163658
弁理士 小池 順造
(74) 代理人 100174296
弁理士 當麻 博文

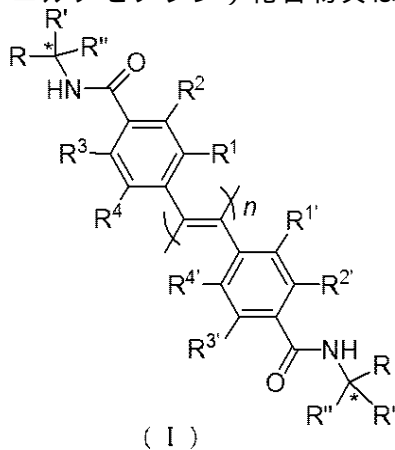
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 比色蛍光検出型アニオンセンサー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 目視によりアニオン種の識別及び定量が可能な比色蛍光検出型アニオンセンサーを提供する。

【解決手段】 一方向巻きのらせん構造を有する下記式で表わされる光学活性ポリ(ジフェニルアセチレン)化合物又はその塩、或いはその溶媒和物を含有する。



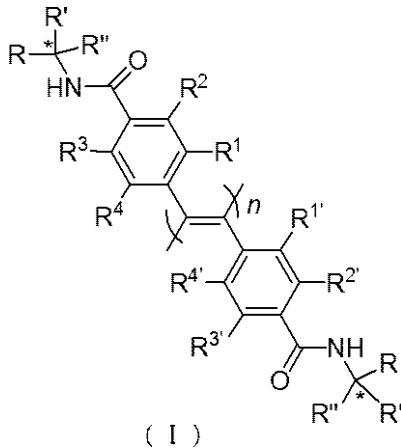
式中、*は不斉炭素原子を示し、nは10以上の整数を示す。R, R'及びR''は全て異なる基を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一方向巻きのらせん構造を有する式 (I) :

【化 1】



10

[式中、

R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 及び $R^{4'}$ は、独立してそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、トリ置換シリル基、トリ置換シロキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を示し；

20

R 、 R' 及び R'' は、独立してそれぞれ、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を示し；

* の付された炭素原子は、不斉炭素原子を示し；並びに

n は、10以上の整数を示す。ただし、 R 、 R' 及び R'' は、全て異なる基を示す。]

で表される光学活性ポリ(ジフェニルアセチレン)化合物又はその塩、或いはその溶媒和物を含有する比色蛍光検出型アニオンセンサー。

30

【請求項 2】

R 、 R' 及び R'' が、独立してそれぞれ、水素原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{3-8} シクロアルキル基又は C_{6-10} アリール基である、請求項 1 に記載の比色蛍光検出型アニオンセンサー。

【請求項 3】

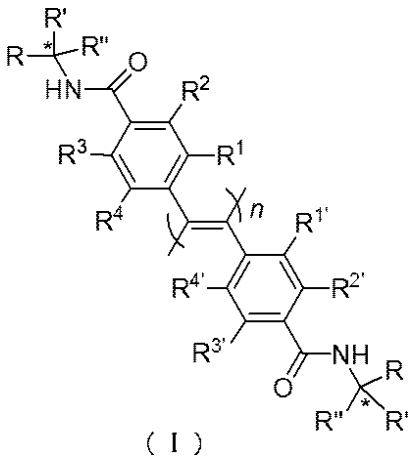
カルボン酸イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、及び / 又はリン酸イオンを検出するための、請求項 1 又は 2 に記載の比色蛍光検出型アニオンセンサー。

【請求項 4】

識別対象のアニオンを、テトラヒドロフランを含む溶媒中に 10^{-4} M 以上の濃度で含有する試料溶液を作製し、それを m 個に分ける工程、光学純度の異なる m 個の、一方向巻きのらせん構造を有する式 (I) :

40

【化 2】



10

〔式中、

R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 及び $R^{4'}$ は、独立してそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、トリ置換シリル基、トリ置換シロキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を示し；

20

R 、 R' 及び R'' は、独立してそれぞれ、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を示し；

* の付された炭素原子は、不斉炭素原子を示し；並びに

n は、10以上の整数を示す。ただし、 R 、 R' 及び R'' は、全て異なる基を示す。〕
 で表される光学活性ポリ（ジフェニルアセチレン）化合物のそれぞれを、テトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解させた m 個のセンサー溶液 1～ m を調製する工程、 m 個の試料溶液のそれぞれに、センサー溶液 1～ m のいずれかを加えて、 m 個の試験溶液 1～ m を調製する工程、テトラヒドロフランを含む溶媒中に n' 種の特定されたアニオンを、前記試料溶液と同濃度で含有する溶液を各アニオン種毎に m 個ずつ作製し、そのそれぞれに、前記センサー溶液 1～ m のいずれかを加えて、 m 個の標準試料溶液 1～ m を n' セット調製する工程、並びに前記試験溶液 1～ m と前記各標準試料溶液 1～ m の色調及び / 又は蛍光強度を、それぞれ比較観測することにより、識別対象のアニオンの種類を特定する工程を含み、前記 m が、2～10の整数であり、且つ前記 n' が、2～7の整数である、アニオン種の識別方法。

30

【請求項 5】

m が 3～5 の整数である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

テトラヒドロフランを含む溶媒が、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとアセトンの混合溶媒、又はテトラヒドロフランとクロロホルムの混合溶媒である、請求項 4 又は 5 に記載の方法。

40

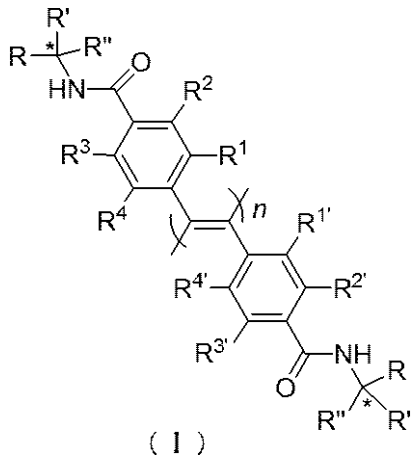
【請求項 7】

識別対象のアニオンが、カルボン酸イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、及びリン酸イオンからなる群より選択される、請求項 4～6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

濃度不明なアニオンを、テトラヒドロフランを含む溶媒中に含有する試料溶液を m' 個に分ける工程、光学純度の異なる m' 個の、一方向巻きのらせん構造を有する式 (I) ；

【化 3】



10

[式中、

R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 及び $R^{4'}$ は、独立してそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、トリ置換シリル基、トリ置換シロキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を示し；

20

R 、 R' 及び R'' は、独立してそれぞれ、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を示し；

* の付された炭素原子は、不斉炭素原子を示し；並びに

n は、10以上の整数を示す。ただし、 R 、 R' 及び R'' は、全て異なる基を示す。] で表される光学活性ポリ(ジフェニルアセチレン)化合物のそれぞれを、テトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解させた m' 個のセンサー溶液 1 ~ m' を調製する工程、 m' 個の試料溶液のそれぞれに、センサー溶液 1 ~ m' のいずれかを加えて、 m' 個の試験溶液 1 ~ m' を調製する工程、テトラヒドロフランを含む溶媒中に前記アニオンを、それぞれ異なる特定の濃度で含有する溶液を、 n'' 種作製し、 n'' 種の各溶液を m' 個に分け、そのそれぞれに、前記センサー溶液 1 ~ m' のいずれかを加えて、 m' 個の標準試料溶液 1 ~ m' を n'' セット調製する工程、並びに前記試験溶液 1 ~ m' と前記各標準試料溶液 1 ~ m' の色調及び / 又は蛍光強度を比較観測することにより、前記試料溶液中に含まれるアニオン濃度を決定する工程を含み、前記 m' が、2 ~ 10の整数であり、且つ前記 n'' が、2 ~ 10の整数である、アニオンの濃度決定方法。

30

【請求項 9】

m' が 3 ~ 5の整数であり、且つ n'' が、3 ~ 5の整数である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

テトラヒドロフランを含む溶媒が、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとアセトンの混合溶媒、又はテトラヒドロフランとクロロホルムの混合溶媒である、請求項 8 又は 9 に記載の方法。

40

【請求項 11】

アニオンが、カルボン酸イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン又はリン酸イオンである、請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一方向巻きのらせん構造を有するポリ(ジフェニルアセチレン)化合物を含

50

有する比色蛍光検出型アニオンセンサー、並びにそれを用いるアニオン種の識別方法及びアニオンの濃度決定方法に関する。

【背景技術】

【0002】

塩化物イオンや硫酸イオンなどの無機アニオン、カルボキシ基やリン酸基等を有するアニオン性基質は、エネルギー代謝、膜輸送、細胞内外における浸透圧調整等の生体内における生命活動に関わる物質であるだけでなく、土壌汚染、河川、湖沼の富栄養化、酸性雨などの環境汚染における重要な指標の一つであることが知られている。したがって、このようなアニオン種の選択的な検出は、各種疾患や環境汚染の発見につながるため、簡便かつ精度の高いアニオン種の分析法の開発は不可欠である。

10

【0003】

アニオン種を検出するための分析法としては、主に、イオンクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）、ガスクロマトグラフィー（GC）等が知られているが、これらはいずれも大型の装置が必要であり、測定に時間やコストを要する等の問題を有している。近年、精密な機器分析を行う前の簡易スクリーニングとして、試料溶液の色や蛍光強度の変化により試料溶液中に含まれるアニオン種を目視等の簡便且つ迅速な手法により識別し得るセンサーの開発が注目を集めている。

【0004】

これまでに、比色又は蛍光検出型アニオンセンサーとして機能する有機分子又は金属錯体は、いくつか報告されている。

20

水溶液中のアニオン（ピロリン酸イオン、リン酸イオン、クエン酸イオン、ハロゲンイオン、及びヌクレオチドからなる群から選択される一種又は複数種のアニオン）を検出し得る蛍光センサーとして、クマリン部位を側鎖として有する環状ポリアミンの金属錯体（カドミウム（II）錯体）が報告されている（特許文献1）。

過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、硝酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、ヨウ化物イオン、臭化物イオン又は塩化物イオン等を比色検出し得るセンサーとして、二配位可能な特定の有機配位子を有する金属錯体（銅（I）錯体）が報告されている（特許文献2）。

トリアリールメタン色素型錯体（亜鉛、カドミウム又は水銀錯体）を含有する比色検出型のシアン化物イオンセンサーが報告されている（特許文献3）。

30

蛍光プローブを導入したカリックスピロールが、アニオン認識能を示すことが報告されている（非特許文献1）。

比色又は蛍光検出型のフッ化物イオンセンサーとして、 β -共役系有機ホウ素ポリマーが報告されている（非特許文献2）。

比色検出型のアニオンセンサーとして、特定のキラルアミノ酸側鎖を有するポリアセチレン誘導体が報告されている（非特許文献3）。

【0005】

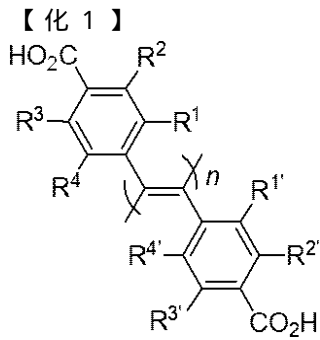
しかし、上記公知のセンサーは、その合成に多段階を必要としたり、高価で有害な重金属を使用したり、アニオン種の識別感度が低い等、それらの実用化には多くの問題点を有していた。

40

【0006】

本発明者らは、最近、一方向巻きのらせん構造を有する下記式：

【0007】



【 0 0 0 8 】

10

[式中、

R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 及び $R^{4'}$ は、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、トリ置換シリル基、トリ置換シロキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を示し；並びに

n は、10 以上の整数を示す。]

で表されるポリ（ジフェニルアセチレン）化合物の各カルボキシ基に、光学活性キラルアミン化合物を縮合させてアミド化すると、特定の溶媒中において、原料として使用した光学活性キラルアミン化合物の光学純度や絶対配置の差異により全く異なる色調および蛍光特性を示すことを報告した（特許文献 4）。しかし、かかるアミド化されたポリ（ジフェニルアセチレン）化合物が、アニオンセンサーとして利用された報告例はない。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 2 5 4 9 0 9 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 1 3 - 3 6 9 2 4 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 1 6 - 6 1 6 9 5 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 1 6 - 1 5 5 7 8 1 号公報

【非特許文献】

30

【 0 0 1 0 】

【非特許文献 1】Miyaji, H. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, No.10, p.1777-1780

【非特許文献 2】Miyata, M. et al., *Polym. J.*, 2002, 34, No.12, p.967-969

【非特許文献 3】Sakai, R. et al., *Macromolecules*, 2011, 44, p.4249-4257

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

このような背景のもと、有毒な重金属を使用することなく、簡便に合成が可能で、アニオン種を大型の測定機器を用いることなく、迅速且つ感度良く識別することができる実用的なアニオンセンサーの開発がますます求められている。

40

【 0 0 1 2 】

本発明の目的は、一方向巻きのらせん構造を有するポリ（ジフェニルアセチレン）化合物を、光学純度のそれぞれ異なる光学活性キラルアミンと縮合させて得られるアミド化された光学活性ポリ（ジフェニルアセチレン）化合物を利用して、様々な種類のアニオン種を、大型の装置を用いることなく、目に見える色調、及び / 又は蛍光強度の変化を利用して迅速に識別及び定量することが可能な、簡便且つ実用的なアニオンセンサーを提供することである。

【課題を解決するための手段】

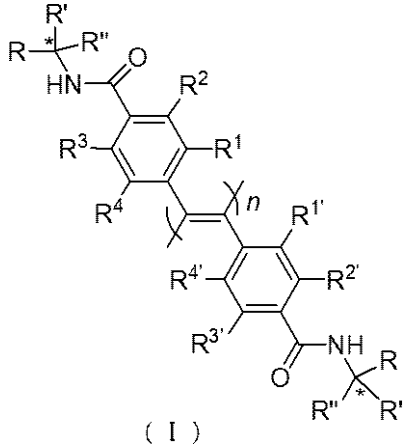
【 0 0 1 3 】

50

本発明者らは、かかる状況下、鋭意検討を重ねた結果、一方向巻きのらせん構造を有する下記式 (I) :

【0014】

【化2】



10

【0015】

[式中、

R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 及び $R^{4'}$ は、独立してそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、トリ置換シリル基、トリ置換シロキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を示し；

20

R 、 R' 及び R'' は、独立してそれぞれ、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を示し；

* の付された炭素原子は、不斉炭素原子を示し；並びに

n は、10以上の整数を示す。ただし、 R 、 R' 及び R'' は、全て異なる基を示す。] で表される光学活性ポリ(ジフェニルアセチレン)化合物(以下、「化合物(I)」と称することもある。)又はその塩、或いはその溶媒和物が、各種アニオン種を目視により迅速且つ簡便に識別及び定量することができる実用的なアニオンセンサーとして有用であることを初めて見出し、本発明を完成するに至った。

30

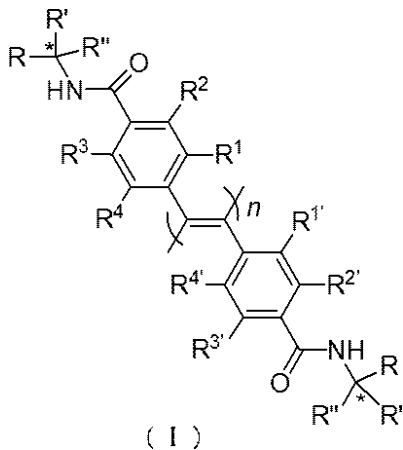
【0016】

すなわち、本発明は以下の通りである。

[1] 一方向巻きのらせん構造を有する式 (I) :

【0017】

【化3】



40

50

【0018】

[式中、

R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 及び $R^{4'}$ は、独立してそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、トリ置換シリル基、トリ置換シロキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を示し；

R 、 R' 及び R'' は、独立してそれぞれ、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を示し；

*の付された炭素原子は、不斉炭素原子を示し；並びに

n は、10以上の整数を示す。ただし、 R 、 R' 及び R'' は、全て異なる基を示す。]で表される光学活性ポリ(ジフェニルアセチレン)化合物又はその塩、或いはその溶媒和物を含む比色蛍光検出型アニオンセンサー。

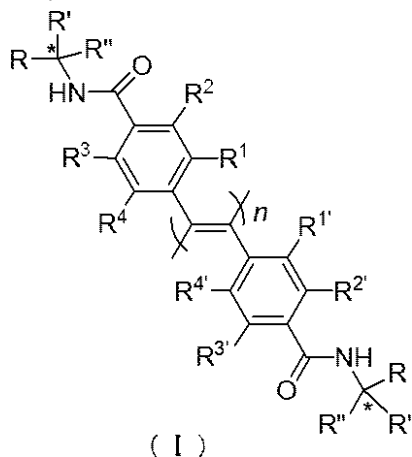
[2] R 、 R' 及び R'' が、独立してそれぞれ、水素原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{3-8} シクロアルキル基又は C_{6-10} アリール基である、上記[1]に記載の比色蛍光検出型アニオンセンサー。

[3] カルボン酸イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、及び/又はリン酸イオンを検出するための、上記[1]又は[2]に記載の比色蛍光検出型アニオンセンサー。

[4] 識別対象のアニオンを、テトラヒドロフランを含む溶媒中に 10^{-4} M以上の濃度で含有する試料溶液を作製し、それを m 個に分ける工程、光学純度の異なる m 個の、一方巻きのらせん構造を有する式(I)：

【0019】

【化4】



【0020】

[式中、

R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 及び $R^{4'}$ は、独立してそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、トリ置換シリル基、トリ置換シロキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を示し；

R 、 R' 及び R'' は、独立してそれぞれ、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を示し；

*の付された炭素原子は、不斉炭素原子を示し；並びに

10

20

30

40

50

nは、10以上の整数を示す。ただし、R、R'及びR''は、全て異なる基を示す。]で表される光学活性ポリ(ジフェニルアセチレン)化合物のそれぞれを、テトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解させたm個のセンサー溶液1~mを調製する工程、m個の試料溶液のそれぞれに、センサー溶液1~mのいずれかを加えて、m個の試験溶液1~mを調製する工程、テトラヒドロフランを含む溶媒中にn'種の特定されたアニオンを、前記試料溶液と同濃度で含有する溶液を各アニオン種毎にm個ずつ作製し、そのそれぞれに、前記センサー溶液1~mのいずれかを加えて、m個の標準試料溶液1~mをn'セット調製する工程、並びに前記試験溶液1~mと前記各標準試料溶液1~mの色調及び/又は蛍光強度を、それぞれ比較観測することにより、識別対象のアニオンの種類を特定する工程を含み、前記mが、2~10の整数であり、且つ前記n'が、2~7の整数である、アニオン種の識別方法。

10

[5] mが3~5の整数である、上記[4]に記載の方法。

[6] テトラヒドロフランを含む溶媒が、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとアセトンの混合溶媒、又はテトラヒドロフランとクロロホルムの混合溶媒である、上記[4]又は[5]に記載の方法。

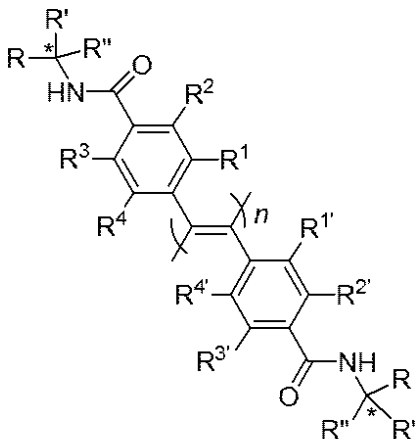
[7] 識別対象のアニオンが、カルボン酸イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、及びリン酸イオンからなる群より選択される、上記[4]~[6]のいずれかに記載の方法。

[8] 濃度不明なアニオンを、テトラヒドロフランを含む溶媒中に含有する試料溶液をm'個に分ける工程、光学純度の異なるm'個の、一方向巻きのらせん構造を有する式(I)

20

【0021】

【化5】



(I)

30

【0022】

[式中、

R¹、R^{1'}、R²、R^{2'}、R³、R^{3'}、R⁴及びR^{4'}は、独立してそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、トリ置換シリル基、トリ置換シロキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を示し；

40

R、R'及びR''は、独立してそれぞれ、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を示し；

*の付された炭素原子は、不斉炭素原子を示し；並びに

nは、10以上の整数を示す。ただし、R、R'及びR''は、全て異なる基を示す。]で表される光学活性ポリ(ジフェニルアセチレン)化合物のそれぞれを、テトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解させたm'個のセンサー溶液1~m'を調製する工程、m'個の

50

試料溶液のそれぞれに、センサー溶液 1 ~ m' のいずれかを加えて、m' 個の試験溶液 1 ~ m' を調製する工程、テトラヒドロフランを含む溶媒中に前記アニオンを、それぞれ異なる特定の濃度で含有する溶液を、n' 種作製し、n' 種の各溶液を m' 個に分け、そのそれぞれに、前記センサー溶液 1 ~ m' のいずれかを加えて、m' 個の標準試料溶液 1 ~ m' を n' セット調製する工程、並びに前記試験溶液 1 ~ m' と前記各標準試料溶液 1 ~ m' の色調及び/又は蛍光強度を比較観測することにより、前記試料溶液中に含まれるアニオン濃度を決定する工程を含み、前記 m' が、2 ~ 10 の整数であり、且つ前記 n' が、2 ~ 10 の整数である、アニオンの濃度決定方法。

[9] m' が 3 ~ 5 の整数であり、且つ n' が、3 ~ 5 の整数である、上記 [8] に記載の方法。

[10] テトラヒドロフランを含む溶媒が、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとアセトンの混合溶媒、又はテトラヒドロフランとクロロホルムの混合溶媒である、上記 [8] 又は [9] に記載の方法。

[11] アニオンが、カルボン酸イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン又はリン酸イオンである、上記 [8] ~ [10] のいずれかに記載の方法。

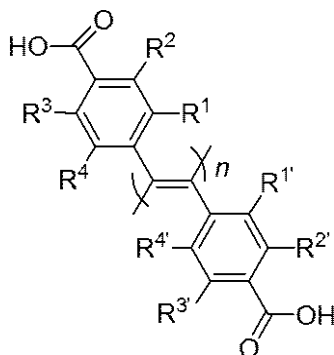
【発明の効果】

【0023】

一方向巻きのらせん構造を有する式 (I I) :

【0024】

【化6】



(II)

【0025】

[式中、

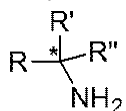
R¹、R^{1'}、R²、R^{2'}、R³、R^{3'}、R⁴ 及び R^{4'} は、独立してそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、トリ置換シリル基、トリ置換シロキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を示し；並びに

n は、10 以上の整数を示す。]

で表される光学活性ポリ(ジフェニルアセチレン)誘導体(以下、「化合物(I I)」と称することもある。)又はその塩、或いはその溶媒和物の各カルボキシ基と、式(I I I):

【0026】

【化7】



(III)

【0027】

[式中、

10

20

30

40

50

R、R'及びR''は、独立してそれぞれ、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を示し；

* の付された炭素原子は、不斉炭素原子を示し；並びに

R、R'及びR''は、全て異なる基を示す。]

で表される光学活性キラルアミン化合物（以下、「化合物（I I I）」と称することもある。）との縮合（アミド化）により容易に合成可能な前記化合物（I）は、原料として絶対配置や光学純度の異なる前記化合物（I I I）を使用することにより、光学純度の異なる光学活性体として、簡便に作り分けることが可能である。光学純度の異なる光学活性体として得られた化合物（I）は、それぞれ、アニオンと混合するだけで、アニオンの種類や濃度に応答して、瞬時に目視で識別可能な程度の異なる色調及び/又は蛍光強度の変化（消光ではなく蛍光強度の増強）を示す。それ故、本発明によれば、複数の光学純度の異なる化合物（I）と、種類や濃度の異なるアニオン含有溶液を、それぞれ混合した際の色調及び蛍光を、標準試料として安価なカメラやスマートフォンによる写真撮影後の画像解析（RGB解析により作成される検量線）しておくことにより、被験対象の試験溶液の色調及び/又は蛍光強度を、標準試料のそれらと比較観測するだけで、目視によっても試料溶液中に含まれるアニオンの種類や濃度を、簡便且つ感度良く識別、及び/又は定量することが可能である。さらに、本発明によれば、前記したように、原料として使用する前記化合物（I I I）の光学純度を調節するだけで、化合物（I）の光学純度の調節が可能であることから、化合物（I）を用いる比色及び蛍光の二検出系において、非線形応答性を自在に調節することが可能である。それ故、本発明は、色調又は蛍光強度のいずれかのみによる識別が求められる従来の有機分子又は金属錯体を用いるアニオンセンサーと比較して、極めて精度の高く、目視によってもアニオンの識別及び定量が可能である実用的なアニオンセンサーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】図1は、化合物（I-1）（R100）、化合物（I-1）（S20）、化合物（I-1）（S40）及び化合物（I-1）（S60）を、それぞれTHFに溶解させた溶液（濃度： 1.0×10^{-3} M）に、 AcO^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 又は BPh_4^- （それぞれのテトラ n - ブチルアンモニウム塩として）のTHF溶液（濃度： 1.0×10^{-3} M）を添加した後の25℃下での混合溶液の外観の写真を示す。

【図2】図2の（a）～（d）は、化合物（I-1）（R100）、化合物（I-1）（S20）、化合物（I-1）（S40）及び化合物（I-1）（S60）を、それぞれTHFに溶解させた溶液（ 1.0×10^{-3} M）に、 AcO^- 又は BPh_4^- （それぞれのテトラ n - ブチルアンモニウム塩として）のTHF溶液（濃度： 1.0×10^{-2} M）をそれぞれ添加した後の25℃下での混合溶液のCDスペクトル及び吸収スペクトルを示す。

【図3】図3の（a）～（d）は、化合物（I-1）（R100）、化合物（I-1）（S20）、化合物（I-1）（S40）及び化合物（I-1）（S60）を、それぞれTHFに溶解させた溶液（ 1.0×10^{-3} M）に、濃度の異なる AcO^- （テトラ n - ブチルアンモニウム塩として）のTHF溶液（濃度： 0.01×10^{-3} M、 0.5×10^{-3} M、 1.0×10^{-3} M、 5.0×10^{-3} M、 10×10^{-3} M）を添加した時の25℃下での混合溶液の吸収スペクトルの変化を示す。

【図4】図4の（a）～（d）は、化合物（I-1）（R100）、化合物（I-1）（S20）、化合物（I-1）（S40）及び化合物（I-1）（S60）を、それぞれTHFに溶解させた溶液（ 1.0×10^{-3} M）に、濃度の異なる AcO^- （テトラ n - ブチルアンモニウム塩として）のTHF溶液（濃度： 0.01×10^{-3} M、 0.5×10^{-3} M、 1.0×10^{-3} M、 5.0×10^{-3} M、 10×10^{-3} M）を添加した時の25℃下での混合溶液の外観の写真を示す。

10

20

30

40

50

【図5】図5は、化合物(I-1)(R100)、化合物(I-1)(S20)、化合物(I-1)(S40)及び化合物(I-1)(S60)を、それぞれTHFに溶解させた溶液(1.0×10^{-3} M)と、濃度の異なる AcO^- (テトラ n -ブチルアンモニウム塩として)のTHF溶液(濃度: 0、 0.1×10^{-3} M、 0.5×10^{-3} M、 1.0×10^{-3} M、 5.0×10^{-3} M、 10×10^{-3} M)の混合溶液の25℃下での吸収スペクトルにおいて、 AcO^- の濃度に対し、540 nm付近の吸収強度の変化をプロットしたものを示す。

【図6】図6の(a)~(d)は、化合物(I-1)(R100)、化合物(I-1)(S20)、化合物(I-1)(S40)及び化合物(I-1)(S60)を、それぞれTHFに溶解させた溶液(濃度: 1.0×10^{-5} M)に、 AcO^- 又は BPh_4^- (それぞれのテトラ n -ブチルアンモニウム塩として)のTHF溶液(濃度: 1.0×10^{-4} M)を、それぞれ添加した後の混合溶液について、励起光を298 nmに設定した際の25℃下での蛍光スペクトルの変化を示す。

【図7】図7の(a)~(d)は、化合物(I-1)(R100)、化合物(I-1)(S20)、化合物(I-1)(S40)及び化合物(I-1)(S60)を、それぞれTHFに溶解させた溶液(濃度: 1.0×10^{-5} M)に、濃度の異なる AcO^- (テトラ n -ブチルアンモニウム塩として)のTHF溶液(濃度: 0、 0.1×10^{-3} M、 0.5×10^{-3} M、 1.0×10^{-3} M、 5.0×10^{-3} M、 10×10^{-3} M)を、それぞれ添加した後の混合溶液について、励起光を298 nmに設定した際の25℃下での蛍光スペクトルの変化を示す。

【図8】図8は、化合物(I-1)(R100)、化合物(I-1)(S20)、化合物(I-1)(S40)及び化合物(I-1)(S60)を、それぞれTHFに溶解させた溶液(1.0×10^{-5} M)と、濃度の異なる AcO^- (テトラ n -ブチルアンモニウム塩として)のTHF溶液(濃度: 0、 0.1×10^{-3} M、 0.2×10^{-3} M、 0.5×10^{-3} M、 1.0×10^{-3} M、 2.5×10^{-3} M、 5.0×10^{-3} M、 10×10^{-3} M)の混合溶液の25℃下での蛍光スペクトルにおいて、 AcO^- の濃度に対し、298 nm付近の蛍光強度の変化をプロットしたものを示す。

【図9】図9は、化合物(I-1)(R100)、化合物(I-1)(S20)、化合物(I-1)(S40)及び化合物(I-1)(S60)を、それぞれTHFに溶解させた溶液(1.0×10^{-5} M)と、濃度の異なる BPh_4^- (テトラ n -ブチルアンモニウム塩として)のTHF溶液(濃度: 0、 0.1×10^{-3} M、 0.2×10^{-3} M、 0.5×10^{-3} M、 1.0×10^{-3} M、 2.5×10^{-3} M、 5.0×10^{-3} M、 10×10^{-3} M)の混合溶液の25℃下での蛍光スペクトルにおいて、 BPh_4^- の濃度に対し、298 nm付近の蛍光強度の変化をプロットしたものを示す。

【図10】図10の(a)及び(b)は、それぞれ化合物(I-1)(S20)のTHF溶液(1.0×10^{-5} M)に、濃度の異なる AcO^- 又は BPh_4^- (テトラ n -ブチルアンモニウム塩として)のTHF溶液(濃度: 0、 0.1×10^{-3} M、 1.0×10^{-3} M、 2.5×10^{-3} M、 10×10^{-3} M)を添加した後の混合溶液の25℃下での蛍光の程度を示す外観の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下に本発明の詳細を説明する。

【0030】

(定義)

【0031】

本明細書中、「ハロゲン原子」とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を意味する。

【0032】

本明細書中、「アルキル(基)」としては、直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数1以上のアルキル基を意味し、特に炭素数範囲の限定がない場合には、好ましくは、 C_{1-20}

10

20

30

40

50

アルキル基であり、中でも、 C_{1-12} アルキル基がより好ましく、 C_{1-6} アルキル基が特に好ましい。

【0033】

本明細書中、「 C_{1-20} アルキル(基)」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数1~20のアルキル基を意味し、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、ヘキシル、イソヘキシル、1,1-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、2-エチルブチル、ヘブチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、エイコシル等が挙げられる。

【0034】

本明細書中、「 C_{1-12} アルキル(基)」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数1~12のアルキル基を意味し、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、ヘキシル、イソヘキシル、1,1-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、2-エチルブチル、ヘブチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル等が挙げられる。

10

【0035】

本明細書中、「 C_{1-6} アルキル(基)」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数1~6のアルキル基を意味し、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、ヘキシル、イソヘキシル、1,1-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、2-エチルブチル等が挙げられる。

20

【0036】

本明細書中、「シクロアルキル(基)」とは、環状アルキル基を意味し、特に炭素数範囲の限定がない場合には、好ましくは、 C_{3-8} シクロアルキル基である。

【0037】

本明細書中、「 C_{3-8} シクロアルキル(基)」とは、炭素原子数3~8の環状アルキル基を意味し、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘブチル、シクロオクチル等が挙げられる。中でも、 C_{3-6} シクロアルキル基が好ましい。

30

【0038】

本明細書中、「アルコキシ(基)」とは、直鎖または分岐鎖のアルキル基が酸素原子と結合した基を意味し、特に炭素数範囲は限定されないが、好ましくは、 C_{1-6} アルコキシ基である。

【0039】

本明細書中、「 C_{1-6} アルコキシ(基)」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数1~6のアルコキシ基を意味し、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等が挙げられる。中でも、 C_{1-4} アルコキシ基が好ましい。

40

【0040】

本明細書中、「アルコキシカルボニル(基)」とは、前記アルコキシ基が酸素原子とカルボニル基に結合した基を意味し、特に炭素数範囲は限定されないが、好ましくは、 C_{1-6} アルコキシ-カルボニル基である。

【0041】

本明細書中、「アルキルチオ(基)」とは、直鎖または分岐鎖のアルキル基が硫黄原子と結合した基を意味し、特に炭素数範囲は限定されないが、好ましくは、 C_{1-6} アルキルチオ基である。

【0042】

本明細書中、「 C_{1-6} アルキルチオ(基)」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数1~

50

6のアルキルチオ基を意味し、例えば、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、イソブチルチオ、sec-ブチルチオ、tert-ブチルチオ、ペンチルチオ、イソペンチルチオ、ネオペンチルチオ、ヘキシルチオ等が挙げられる。中でも、C₁₋₄アルキルチオ基が好ましい。

【0043】

本明細書中、「アルキルスルホニル(基)」とは、直鎖または分岐鎖のアルキル基がスルホニル基に結合した基を意味し、特に炭素数範囲は限定されないが、好ましくは、C₁₋₆アルキルスルホニル基である。

【0044】

本明細書中、「C₁₋₆アルキルスルホニル(基)」とは、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数1~6のアルキル基がスルホニル基に結合した基を意味し、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、イソプロピルスルホニル、ブチルスルホニル、イソブチルスルホニル、sec-ブチルスルホニル、tert-ブチルスルホニル、ペンチルスルホニル、イソペンチルスルホニル、ネオペンチルスルホニル、1-エチルプロピルスルホニル、ヘキシルスルホニル、イソヘキシルスルホニル、1,1-ジメチルブチルスルホニル、2,2-ジメチルブチルスルホニル、3,3-ジメチルブチルスルホニル、2-エチルブチルスルホニル等が挙げられる。

10

【0045】

本明細書中、「アリールスルホニル(基)」とは、アリール基がスルホニル基に結合した基を意味し、特に炭素数範囲は限定されないが、好ましくは、C₆₋₁₀アリールスルホニル基である。

20

【0046】

本明細書中、「C₆₋₁₀アリールスルホニル(基)」とは、「C₆₋₁₀アリール基」がスルホニル基に結合した基を意味し、例えば、フェニルスルホニル、1-ナフチルスルホニル、2-ナフチルスルホニル等が挙げられる。

【0047】

本明細書中、「アルキルスルホニルオキシ(基)」とは、アルキルスルホニル基が酸素原子に結合した基を意味し、特に炭素数範囲は限定されないが、好ましくは、C₁₋₆アルキルスルホニルオキシ基である。

【0048】

本明細書中、「C₁₋₆アルキルスルホニルオキシ(基)」とは、C₁₋₆アルキルスルホニル基が酸素原子に結合した基を意味し、例えば、メチルスルホニルオキシ、エチルスルホニルオキシ、プロピルスルホニルオキシ、イソプロピルスルホニルオキシ、ブチルスルホニルオキシ等が挙げられる。

30

【0049】

本明細書中、「アリールスルホニルオキシ(基)」とは、アリールスルホニル基が酸素原子に結合した基を意味し、特に炭素数範囲は限定されないが、好ましくは、C₆₋₁₀アリールスルホニルオキシ基である。

【0050】

本明細書中、「C₆₋₁₀アリールスルホニルオキシ(基)」とは、C₆₋₁₀アリールスルホニル基が酸素原子に結合した基を意味し、例えば、フェニルスルホニルオキシ、1-ナフチルスルホニルオキシ、2-ナフチルスルホニルオキシ等が挙げられる。

40

【0051】

本明細書中、「アシル(基)」とは、アルカノイル又はアロイルを意味し、特に炭素数範囲は限定されないが、好ましくは、C₁₋₇アルカノイル基又はC₇₋₁₁アロイルである。

【0052】

本明細書中、「C₁₋₇アルカノイル(基)」とは、炭素原子数1~7の直鎖又は分枝鎖状のホルミル又はアルキルカルボニルであり、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ペンタノイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル等が挙げら

50

れる。

【0053】

本明細書中、「 C_{7-11} アロイル(基)」とは、炭素原子数7~11のアリールカルボニルであり、ベンゾイル等が挙げられる。

【0054】

本明細書中、「アシルオキシ(基)」とは、アルカノイル基又はアロイル基が酸素原子と結合した基を意味し、特に炭素数範囲は限定されないが、好ましくは、 C_{1-7} アルカノイルオキシ基又は C_{7-11} アロイルオキシ基である。

【0055】

本明細書中、「 C_{1-7} アルカノイルオキシ(基)」としては、例えば、ホルミルオキシ、アセトキシ、エチルカルボニルオキシ、プロピルカルボニルオキシ、イソプロピルカルボニルオキシ、ブチルカルボニルオキシ、イソブチルカルボニルオキシ、sec-ブチルカルボニルオキシ、tert-ブチルカルボニルオキシ、ペンチルカルボニルオキシ、イソペンチルカルボニルオキシ、ネオペンチルカルボニルオキシ、ヘキシルカルボニルオキシ等が挙げられる。

10

【0056】

本明細書中、「 C_{7-11} アロイルオキシ(基)」としては、例えば、ベンゾイルオキシ、1-ナフトイルオキシ、2-ナフトイルオキシ等が挙げられる。

【0057】

本明細書中、「アリール(基)」とは、芳香族性を示す単環式あるいは多環式(縮合)の炭化水素基を意味し、具体的には、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、ビフェニル、2-アンスリル等の C_{6-14} アリール基を示す。中でも C_{6-10} アリール基が好ましい。

20

【0058】

本明細書中、「ヘテロアリール(基)」とは、少なくとも1つの環原子がヘテロ原子であり、残りの環原子が炭素である、単環式、二環式または多環式芳香族基を意味する。単環式ヘテロアリール基としては、限定されないが、5または6個の環原子を有する環式芳香族基であって、少なくとも1つの環原子がヘテロ原子であり、残りの環原子が炭素である環式芳香族基が挙げられる。窒素原子は任意に四級化されていてもよく、硫黄原子は任意に酸化されていてもよい。本発明のヘテロアリール基としては、フラン、イミダゾール、イソチアゾール、イソキサゾール、オキサジアゾール、オキサゾール、1,2,3-オキサジアゾール、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、ピリジン、ピリミジン、ピロリン、チアゾール、1,3,4-チアジアゾール、トリアゾール、およびテトラゾールから誘導されるものが挙げられるが、これらに限定されない。「ヘテロアリール」には、ヘテロアリール環が、アリール環、シクロアルキル環、シクロアルケニル環、および別の単環式ヘテロアリールまたはヘテロシクロアルキル環からなる群から独立して選択される1つまたは2つの環に縮合している、二環式または三環式の環も含まれるが、これらに限定されない。これらの二環式または三環式のヘテロアリールとしては、ベンゾ[b]フラン、ベンゾ[b]チオフェン、ベンズイミダゾール、イミダゾ[4,5-c]ピリジン、キナゾリン、チエノ[2,3-c]ピリジン、チエノ[3,2-b]ピリジン、チエノ[2,3-b]ピリジン、インドリジン、イミダゾ[1,2-a]ピリジン、キノリン、イソキノリン、フタラジン、キノキサリン、ナフチリジン、キノリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、インドリン、ベンゾオキサゾール、ベンゾピラゾール、ベンゾチアゾール、イミダゾ[1,5-a]ピリジン、ピラゾロ[1,5-a]ピリジン、イミダゾ[1,2-a]ピリミジン、イミダゾ[1,2-c]ピリミジン、イミダゾ[1,5-a]ピリミジン、イミダゾ[1,5-c]ピリミジン、ピロロ[2,3-b]ピリジン、ピロロ[2,3-c]ピリジン、ピロロ[3,2-c]ピリジン、ピロロ[3,2-b]ピリジン、ピロロ[2,3-d]ピリミジン、ピロロ[3,2-d]ピリミジン、ピロロ[2,3-b]ピラジン、ピラゾロ[1,5-a]ピリジン、ピロロ[1,2-b]ピリダジン、ピロロ[1,2-c]ピリミジン、ピロロ[1,2-a]ピリミジン、ピロロ[

30

40

50

1, 2 - a]ピラジン、トリアゾ[1, 5 - a]ピリジン、プテリジン、プリン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェノチアゼン、フェノキサジン、1, 2 - ジヒドロピロロ[3, 2, 1 - hi]インドール、ピリド[1, 2 - a]インドール、および2(1H) - ピリジノンから誘導されるものが挙げられるが、これらに限定されない。好適なヘテロアリアル(基)としては、例えば、インドールから誘導されるもの(インドリル(基))、イミダゾールから誘導されるもの(イミダゾリル(基))等が挙げられる。

【0059】

本明細書中、「C₆₋₁₀アリアル(基)」とは、例えば、フェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチルを示し、フェニルが特に好ましい。

【0060】

本明細書中、「アラルキル(基)」とは、アルキル基にアリアル基が置換した基を意味し、特に炭素数範囲は限定されないが、好ましくは、C₇₋₁₄アラルキルである。

【0061】

本明細書中、「C₇₋₁₄アラルキル(基)」とは、「C₁₋₄アルキル基」に「C₆₋₁₀アリアル基」が置換した基を意味し、例えば、ベンジル、1 - フェニルエチル、2 - フェニルエチル、(ナフチル - 1 - イル)メチル、(ナフチル - 2 - イル)メチル、1 - (ナフチル - 1 - イル)エチル、1 - (ナフチル - 2 - イル)エチル、2 - (ナフチル - 1 - イル)エチル、2 - (ナフチル - 2 - イル)エチル、ピフェニルメチル等が挙げられる。

【0062】

本明細書中、「トリ置換シリル(基)」とは、同一又は異なる3個の置換基(例、C₁₋₆アルキル基、C₆₋₁₀アリアル基等)により置換されたシリル基を意味し、当該基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリエチルシリル基、tert - ブチルジメチルシリル基等のトリアルキルシリル基(好ましくは、トリC₁₋₆アルキルシリル基)、tert - ブチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等が好ましい。

【0063】

本明細書中、「トリ置換シロキシ(基)」とは、トリ置換シリル基が酸素原子と結合した基を意味する。当該基としては、トリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、tert - ブチルジメチルシロキシ基等のトリアルキルシロキシ基(好ましくは、トリC₁₋₆アルキルシロキシ基)が好ましい。

【0064】

本明細書中、「保護されたアミノ基」とは、「保護基」で保護されたアミノ基を意味する。当該「保護基」としては、例えば、Protective Groups in Organic Synthesis, John Wiley and Sons刊(1980)に記載のアミノ基の保護基を使用し得、例えば、C₁₋₆アルキル基、C₇₋₁₄アラルキル基、C₆₋₁₀アリアル基、C₁₋₇アルカノイル基、C₇₋₁₄アラルキル - カルボニル基、トリC₁₋₆アルキルシリル基等の保護基が挙げられる。上記の保護基は、ハロゲン原子、C₁₋₆アルキル基、C₁₋₆アルコキシ基又はニトロ基により更に置換されていてもよい。当該アミノ基の保護基の具体例としては、メチル、アセチル、トリフルオロアセチル、ピパロイル、tert - ブトキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル等が挙げられる。

【0065】

本明細書中、「置換されていてもよい」とは、1個以上の置換基を有していてもよいことを意味し、該「置換基」としては、(1)ハロゲン原子、(2)ニトロ、(3)シアノ、(4)C₁₋₆アルキル、(5)C₃₋₈シクロアルキル、(6)C₁₋₆アルコキシ、(7)C₆₋₁₀アリアル、(8)C₇₋₁₄アラルキル、(9)C₁₋₇アルカノイルオキシ、(10)C₇₋₁₁アロイルオキシ、(11)C₁₋₇アルカノイル、(12)C₇₋₁₁アロイル、(13)アジド、(14)C₁₋₆アルキルチオ、(15)C₆₋₁₀アリアルチオ、(16)C₁₋₆アルキル基で置換されていてもよいカルバモイル

10

20

30

40

50

、(17) C_{1-6} アルキルスルホニルオキシ基、(18) C_{6-10} アリールスルホニルオキシ基、(19) トリ C_{1-6} アルキルシリル基、(20) 保護されたアミノ基等が挙げられる。中でも、ハロゲン原子、 C_{1-6} アルキル、 C_{1-6} アルコキシ、アセチル、ホルミル、カルバモイル、アジド、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリエチルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、ジメチルアミノ、アセチルアミノ、tert-ブトキシカルボニルアミノ、ベンジルオキシカルボニルアミノ等が好ましく、ハロゲン原子が特に好ましい。また、複数の置換基が存在する場合、各置換基は、同一でも異なってもよい。

【0066】

上記置換基は、さらに上記置換基で置換されていてもよい。置換基の数は、置換可能な数であれば特に限定されないが、好ましくは1乃至5個、より好ましくは1乃至3個である。複数の置換基が存在する場合、各置換基は、同一でも異なってもよい。当該置換基はまたさらに C_{1-6} アルキル基、 C_{3-8} シクロアルキル基、 C_{6-10} アリール基、 C_{7-14} アラルキル基、ハロゲン原子、保護されたアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、オキソ基等で置換されていてもよい。置換基の数は、置換可能な数であれば特に限定されないが、好ましくは1乃至5個、より好ましくは1乃至3個である。複数の置換基が存在する場合、各置換基は、同一でも異なってもよい。

10

【0067】

本明細書中、「一方向巻きのらせん構造」とは、右巻き又は左巻きのいずれかに片寄ったらせん構造であればよく、好ましくは完全に右巻き又は左巻きのらせん構造である。「一方向巻きのらせん構造」を有する化合物は、分子中に光学活性な官能基を有さなくても、片寄ったらせん構造のみに起因して光学活性を示す。

20

【0068】

本明細書中、「光学活性」とは、光の平面偏光を回転させる性質、すなわち、旋光能を有する状態を意味する。好ましくは、光学的に純粋な状態である。

【0069】

本明細書中、「キラルアミン化合物」とは、中心性キラリティー、軸性キラリティー又は面性キラリティーを持つ有機アミン化合物を意味し、具体的には、例えば、中心性キラリティー（不斉中心、すなわち、不斉炭素原子）を持つ前記式（I I I）で表される有機アミン化合物が挙げられる。

30

【0070】

本明細書中、「光学活性キラルアミン化合物」としては、光の平面偏光を回転させる性質、すなわち、旋光能を有する化合物であり、中心性キラリティー、軸性キラリティー又は面性キラリティーを持つ有機アミン化合物が挙げられる。好ましくは、光学的に純粋な不斉炭素原子を1つ有する前記式（I I I）で表される第1級アミン化合物（すなわち、化合物（I I I））であり、分子量500以下のものが本発明に適用可能であり、例えば、光学的に純粋な両エナンチオマーが市販品として入手可能な1-フェニルエチルアミン、1-シクロヘキシルエチルアミン、1-(1-ナフチル)エチルアミン、1-(2-ナフチル)エチルアミン、sec-ブチルアミン、1-フェニル-2-(p-トリル)エチルアミン、1-(p-トリル)エチルアミン、1-(4-メトキシフェニル)エチルアミン、カルボキシ基を保護（エステル化）したアミノ酸等のキラルアミン化合物の光学活性体等が挙げられる。中でも、1-フェニルエチルアミン、1-シクロヘキシルエチルアミン、1-(1-ナフチル)エチルアミン及び1-(2-ナフチル)エチルアミンの光学活性体が好ましく、1-フェニルエチルアミンの光学活性体が特に好ましい。「光学活性キラルアミン化合物」には、光学的に純粋な化合物だけでなく、光学純度の低い化合物（光学的に純粋な両鏡像体を適当な配合比で混合したもの）も包含される。

40

【0071】

本明細書中、「ee」とは、鏡像体過剰率（enantiomeric excess）の略称であり、キラルアミン化合物の光学純度を表す。「ee」は、多い方の鏡像体の物質量から少ない方の鏡像体の物質量を引き、全体の物質量で割った値に100を掛けて

50

算出され、「% e e」で表される。

【0072】

本明細書中、「光学的に純粋な」とは、99% e e以上の光学純度を示す状態を表す。

【0073】

本明細書中、「鏡像体」とは、光学活性な低分子化合物中の全ての不斉炭素原子の立体配置が異なっている光学的対掌体を意味し、光学活性な低分子化合物と互いに右手と左手との関係にある1対の光学異性体を構成している。具体的には、例えば、光学活性な化合物が(R) - (+) - 1 - フェニルエチルアミンである場合の鏡像体は(S) - (-) - 1 - フェニルエチルアミンである。

【0074】

本明細書中、「アニオンセンサー」とは、試料溶液中で特定のアニオンに対して十分に強い親和性を有し、且つそのアニオンを捕捉することにより分子の色調、及び/又は蛍光強度を変化させる能力を有するセンサー分子を意味する。本明細書中、「アニオンセンサー」を利用したアニオンの識別、定量を行うことを「アニオンセンシング」という。

【0075】

本明細書中、「センサー溶液」とは、本発明の化合物(I)又はその塩、或いはその溶媒和物を含むアニオンセンサーを、特定の溶媒に溶解させた溶液を意味する。

【0076】

本明細書中、「光学純度の異なるm個の、一方向巻きのらせん構造を有する式(I)で表される光学活性ポリ(ジフェニルアセチレン)化合物」は、一方向巻きのらせん構造を有する前記化合物(II)又はその塩、或いはその溶媒和物の各カルボキシ基と、光学活性キラルアミン化合物(化合物(III))との縮合(アミド化)により化合物(I)を合成する際に、原料として、m種類の、絶対配置や光学純度の異なる前記光学活性キラルアミン化合物(化合物(III))を使用することにより、簡便に作り分けることが可能である。絶対配置や光学純度の異なる化合物(III)は、化合物(III)の両鏡像体を光学的に純粋な形(すなわち、(R)体と(S)体)で入手可能な場合は、両鏡像体の配合比を調整するだけで光学純度の異なる前記光学活性キラルアミン化合物を調製することが可能である。例えば、60% e eの(S)体の光学活性キラルアミン化合物を得るためには、光学的に純粋な(S)体と光学的に純粋な(R)体を、80:20の配合比で混合すればよい。

【0077】

本明細書中、「比色検出」とは、被験(識別)対象であるアニオン種を発色物質に変化させ、その発色の度合を、目視又は適当な波長の可視光線を用いて吸光度により比色定量する方法である。本発明における「比色検出」には、目に見える色の変化を利用した検出方法、及び紫外・可視吸収スペクトルを利用した検出方法も包含される。

【0078】

本明細書中、「蛍光検出」とは、被験(識別)対象であるアニオン種を蛍光物質に変化させ、その蛍光強度の変化を、目視又は蛍光スペクトル測定により定量する方法である。

【0079】

本明細書中、「RGB」とは、色の表現法の一つで、赤(Red)、緑(Green)、青(Blue)の三つの原色を混ぜて幅広い色を再現する加法混合の一種である。RGBは三原色の頭文字である。デジタルカメラ等で画像再現に使われるものである。

【0080】

本明細書中、「非線形応答性」とは、被験(識別)対象となるアニオンの濃度と、当該アニオンを捕捉したアニオンセンサー分子の特定吸収領域の吸光度及び/又は蛍光強度の変化が比例関係に無いことを意味する(後述する図5及び図8参照)。特定のアニオン濃度領域における吸光度及び/又は蛍光強度の変化量を、線形応答の場合(比例関係にある場合)と比較して大きくすることが可能であるため、アニオンセンシングの精度を向上させるための技術として用いられる。

一般に、アニオンセンサー分子が特定のアニオン濃度領域において非線形応答性を示す

10

20

30

40

50

が否かについては、分子構造から予測することは極めて困難である。非線形応答性を精密に制御できるアニオンセンサーの報告例は、本発明者らの知る限り皆無である。

【0081】

本明細書中、「テトラヒドロフランを含む溶媒」とは、テトラヒドロフランを含む溶媒であれば特に限定されないが、好ましくは、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとアセトンの混合溶媒、又はテトラヒドロフランとクロロホルムの混合溶媒であり、より好ましくは、テトラヒドロフランである。テトラヒドロフランを含む溶媒には、センサー分子（化合物（I））やアニオン種（金属塩等）の溶解性に依じて、更に水やアルコール（例、メタノール、エタノール等）等を適量混合したのもも包含される。

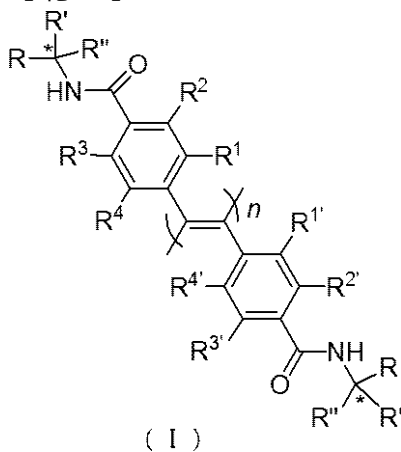
【0082】

（本発明の比色蛍光検出型アニオンセンサー）

本発明の比色蛍光検出型アニオンセンサーは、化合物（I）、すなわち、そのポリマー主鎖に一方巻きのらせん構造を有する下記式（I）：

【0083】

【化8】



【0084】

[式中、

R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 及び $R^{4'}$ は、独立してそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、トリ置換シリル基、トリ置換シロキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を示し；

R 、 R' 及び R'' は、独立してそれぞれ、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を示し；

* の付された炭素原子は、不斉炭素原子を示し；並びに

n は、10以上の整数を示す。ただし、 R 、 R' 及び R'' は、全て異なる基を示す。]

で表される光学活性ポリ（ジフェニルアセチレン）化合物又はその塩、或いはその溶媒和物を含むことを特徴とする。

【0085】

化合物（I）の塩とは、化合物（I）と塩を形成するものであればいかなる塩でもよく、例えば、無機酸との塩、有機酸との塩、無機塩基との塩、有機塩基との塩、アミノ酸との塩等が挙げられる。

無機酸との塩として、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸等との塩が挙げられる。

有機酸との塩として、例えば、シュウ酸、マレイン酸、クエン酸、フマル酸、乳酸、リンゴ酸、コハク酸、酒石酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、グルコン酸、アスコルビン酸、メ

10

20

30

40

50

タンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等との塩が挙げられる。

無機塩基との塩として、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

有機塩基との塩として、例えば、メチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、N, N'-ジベンジルエチレンジアミン、グアニジン、ピリジン、ピコリン、コリン、シンコニン、メグルミン等との塩が挙げられる。

アミノ酸との塩として、例えば、リジン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸等との塩が挙げられる。

10

【0086】

化合物(I)又はその塩の溶媒和物とは、化合物(I)又はその塩に、溶媒の分子が配位したものであり、水和物も包含される。例えば、化合物(I)またはその塩の水和物、エタノール和物、ジメチルスルホキシド和物等が挙げられる。

【0087】

以下、化合物(I)の各基について説明する。

【0088】

R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 及び $R^{4'}$ は、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、トリ置換シリル基、トリ置換シロキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を表す。

20

【0089】

R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 及び $R^{4'}$ は、好ましくは、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、トリアルキルシリル基又はトリアルキルシロキシ基であり、より好ましくは、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子により置換されていてもよい C_{1-6} アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよい C_{1-6} アルコキシ基、トリ C_{1-6} アルキルシリル基又はトリ C_{1-6} アルキルシロキシ基であり、中でも、水素原子又はハロゲン原子が特に好ましい。

30

【0090】

R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 及び $R^{4'}$ は、好ましくは、 R^1 と $R^{1'}$ 、 R^2 と $R^{2'}$ 、 R^3 と $R^{3'}$ 及び R^4 と $R^{4'}$ が、それぞれ同一の基である。 R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 及び $R^{4'}$ の全てが同一の基であってもよい。

【0091】

R 、 R' 及び R'' は、独立してそれぞれ、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいヘテロアリール基を表し、且つ R 、 R' 及び R'' は、全て異なる基を表す。

40

【0092】

R 、 R' 及び R'' は、好ましくは、独立してそれぞれ、水素原子、 C_{1-4} アルキル基(例、メチル、エチル)、 C_{3-8} シクロアルキル基(例、シクロヘキシル)又は C_{6-10} アリール基(例、フェニル、ナフチル)であり、且つ R 、 R' 及び R'' の全てが異なる基である。 R 、 R' 及び R'' は、より好ましくは、独立してそれぞれ、水素原子、 C_{1-4} アルキル基(例、メチル、エチル)又は C_{6-10} アリール基(例、フェニル、ナフチル)であり、且つ R 、 R' 及び R'' の全てが異なる基である。

【0093】

n は、10以上の整数であり、好ましくは、100以上10000以下の整数である。

【0094】

50

化合物 (I) としては、以下の化合物が好適である。

[化合物 (I A)]

R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 及び $R^{4'}$ が、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、トリアルキルシリル基又はトリアルキルシロキシ基であり、且つ R^1 と $R^{1'}$ 、 R^2 と $R^{2'}$ 、 R^3 と $R^{3'}$ 及び R^4 と $R^{4'}$ が、それぞれ同一の基であり；

R 、 R' 及び R'' が、独立してそれぞれ、水素原子、 C_{1-4} アルキル基 (例、メチル、エチル)、 C_{3-8} シクロアルキル基 (例、シクロヘキシル) 又は C_{6-10} アリール基 (例、フェニル、ナフチル) であり、且つ R 、 R' 及び R'' の全てが異なる基であり；並びに

n が、10 以上の整数である、化合物 (I) 。

10

【 0 0 9 5 】

より好適な化合物 (I) は、以下の化合物である。

[化合物 (I B)]

R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 及び $R^{4'}$ が、独立してそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン原子により置換されていてもよい C_{1-6} アルキル基、ハロゲン原子により置換されていてもよい C_{1-6} アルコキシ基、トリ C_{1-6} アルキルシリル基又はトリ C_{1-6} アルキルシロキシ基であり、且つ R^1 と $R^{1'}$ 、 R^2 と $R^{2'}$ 、 R^3 と $R^{3'}$ 及び R^4 と $R^{4'}$ が、それぞれ同一の基であり；

R 、 R' 及び R'' が、独立してそれぞれ、水素原子、 C_{1-4} アルキル基 (例、メチル、エチル) 又は C_{6-10} アリール基 (例、フェニル、ナフチル) であり、且つ R 、 R' 及び R'' の全てが異なる基であり；並びに

20

n が、10 以上 10000 以下の整数である、化合物 (I) 。

【 0 0 9 6 】

更に好適な化合物 (I) は、以下の化合物である。

[化合物 (I C)]

R^1 、 $R^{1'}$ 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 及び $R^{4'}$ が、独立してそれぞれ水素原子又はハロゲン原子であり、且つ R^1 と $R^{1'}$ 、 R^2 と $R^{2'}$ 、 R^3 と $R^{3'}$ 及び R^4 と $R^{4'}$ が、それぞれ同一の基であり；

R 、 R' 及び R'' が、独立してそれぞれ、水素原子、 C_{1-4} アルキル基 (例、メチル、エチル) 又は C_{6-10} アリール基 (例、フェニル、ナフチル) であり、且つ R 、 R' 及び R'' の全てが異なる基であり；並びに

30

n が、10 以上 10000 以下の整数である、化合物 (I) 。

【 0 0 9 7 】

化合物 (I) の数平均重合度 (前記 n) (1 分子中に含まれるジフェニルエチレン単位の平均数) は、10 以上、好ましくは 100 以上であり、特に上限はないが、10000 以下であることが取り扱いの容易さの点で望ましい。

【 0 0 9 8 】

また、化合物 (I) は、同位元素 (例えば、 ^3H 、 ^2H (D)、 ^{14}C 、 ^{18}O 等) で標識されていてもよい。

40

【 0 0 9 9 】

本発明の比色蛍光検出型アニオンセンサーは、化合物 (I) 又はその塩、或いはその溶媒和物を含有していればよく、化合物 (I) のみからなるものでもよい。また、本発明の効果を損なわない限り、アニオンの検出に使用できる他の試薬等と併用してもよい。

【 0 1 0 0 】

(化合物 (I) の合成)

化合物 (I) の製造方法としては、特に限定されないが、前記した特許文献 4 (特開 2016-155781 号公報) に記載の自体公知の方法又はそれに準ずる方法に従って、縮合剤存在下で、化合物 (I I) と化合物 (I I I) とを反応させる方法により製造することができる。

50

【0101】

(本発明のアニオンセンサー(化合物(I))によるアニオン種の識別方法)

【0102】

化合物(I)は、溶液中でその側鎖上の光学活性キラルアミド部位と被験(識別)対象である特定のアニオンとの間の非共有結合的相互作用により溶液の色調、及び/又は蛍光強度を、アニオンの種類に応じて特徴的に変化させることができることから、被験対象のアニオンの種類を識別することができる。具体的には、前記非共有結合的相互作用の際に、特定のアニオンは、化合物(I)の側鎖上の光学活性キラルアミド部位の絶対立体配置や光学純度の僅かな差異に応答して、化合物(I)と特定のアニオンとの混合溶液の色調、及び/又は蛍光強度に顕著な変化が観測される。そして、当該混合溶液の色調、及び/又は蛍光強度の顕著な変化をカメラやスマートフォン又は目視により観測して、同濃度の既知の特定されたアニオンと化合物(I)の混合溶液(標準試料溶液)の色調、及び/又は蛍光強度と比較することにより、識別対象であるアニオンの種類を正確に識別することが可能である。

10

【0103】

本発明の被験(識別)対象であるアニオンの種類の識別方法は、特に限定されないが、例えば、以下の工程を含む。

【0104】

(工程1) 識別対象のアニオンを、テトラヒドロフランを含む溶媒中に 10^{-4} M以上の濃度で含有する試料溶液を作製し、それをm個に分け、試料溶液1~mを調製する工程、
(工程2) 光学純度の異なるm個の化合物(I)のそれぞれを、テトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解させた、m個のセンサー溶液1~mを調製する工程、
(工程3) 工程1で調製した試料溶液1~mのそれぞれに、工程2で調製したセンサー溶液1~mのいずれかを加えて、m個の試験溶液1~mを調製する工程、
(工程4) テトラヒドロフランを含む溶媒中にn'種の特定されたアニオン(種類が特定されたアニオン)を、前記試料溶液と同濃度で含有する溶液を各アニオン種(n'種のアニオン)毎にm個ずつ作製し、そのそれぞれに、前記センサー溶液1~mのいずれかを加えて、m個の標準試料溶液1~mをn'セット調製する工程、
(工程4') 工程4で調製した各標準試料溶液の吸光度及び/又は蛍光強度、あるいは写真画像のRGB解析結果から検量線を作成する工程、並びに
(工程5) 工程3で調製した試験溶液1~mの色調及び/又は蛍光強度を、目視又は写真画像のRGB解析により前記各標準試料溶液の色調及び/又は蛍光強度(各標準試料溶液の吸光度及び/又は蛍光強度、あるいは写真画像のRGB解析結果から作成された検量線)と比較観測することにより、識別対象のアニオンの種類を識別する工程、を含む。

20

30

【0105】

前記mは、2~10の整数を示し、mは、好ましくは3~5の整数である。また、前記n'は、2~7の整数を示し、n'は、好ましくは2~5の整数である。

【0106】

識別対象のアニオンは、特に限定されないが、カルボン酸イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、及びリン酸イオンからなる群より選択されるアニオンは、感度良く識別することができる。中でも、酢酸イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、又は臭化物イオンは、色調や蛍光強度の変化が顕著であることから、好適に識別することができる。また、テトラフェニルホウ酸イオンは、化合物(I)と混合しても、その溶液の色調及び蛍光強度のいずれにおいても変化が見られず、他のアニオン種とは異なる特徴を示す点で識別することが可能である。

40

本発明のアニオン種の識別方法においては、化合物(I)の光学純度を微調整することにより、試験溶液の色調や蛍光強度を自在に調整することが可能であることから、適切なセンサー分子(化合物(I))を選択することにより、1種類のアニオンの識別のみならず、試験溶液中に含まれる複数種のアニオンを識別することも可能である。

50

【0107】

識別対象のアニオンは、塩の形態で、テトラヒドロフランを含む溶媒に溶解させて使用することができる。前記溶媒に可溶であれば、塩の種類は、特に限定されないが、アルカリ金属塩（例、ナトリウム塩、カリウム塩等）、四級アンモニウム塩（例、アンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等）等が好ましく、四級アンモニウム塩がより好ましく、テトラアルキルアンモニウム塩（例、テトラ n - ブチルアンモニウム塩）が特に好ましい。

【0108】

テトラヒドロフランを含む溶媒としては、特に限定されないが、好ましくは、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとアセトンの混合溶媒、又はテトラヒドロフランとクロロホルムの混合溶媒であり、より好ましくは、テトラヒドロフランである。混合溶媒における混合比は、試料の溶解し得る範囲で適宜設定することができる。また、試料の溶解性に応じて、更に水やアルコール（例、メタノール、エタノール等）等を適量混合することもできる。

10

【0109】

光学純度の異なる m 個の化合物（I）は、前記した通り、化合物（I）の合成の際に、原料として光学活性キラルアミン化合物（化合物（III））の絶対配置や光学純度の異なるものを、化合物（II）との縮合反応に使用することにより、容易に合成することができる。絶対配置や光学純度の異なる光学活性キラルアミン化合物（化合物（III））は、前記した通り、化合物（III）の両鏡像体を光学的に純粋な形（すなわち、（R）体と（S）体）で入手可能な場合は、両鏡像体の配合比を調整するだけで光学純度の異なる前記光学活性キラルアミン化合物を調製することが可能である。

20

【0110】

本発明のアニオン種の識別方法は、低濃度（ 1.0×10^{-4} M以上）のアニオン種を、目視によって識別することができる。また、公知のアニオンセンサーの多くは、アニオン種との相互作用により蛍光が消光する傾向にあるのに対し、本発明の化合物（I）は、アニオン種との非共有結合的相互作用（分子認識）により蛍光強度が増強する点で精度の高いアニオン種の識別が可能である。

【0111】

また、本発明のアニオン種の識別方法には、目視や写真画像のRGB解析による方法だけでなく、紫外・可視吸収スペクトル、円二色性（CD）スペクトル、及び/又は蛍光スペクトルのデータと組み合わせ、識別する方法も包含される。

30

【0112】

本発明のアニオン種の識別方法の別の態様として、光学純度の異なる m 個の化合物（I）のそれぞれを、溶媒（化合物（I）を溶解する溶媒であれば、特に限定されない）中に溶解させた、m 個のセンサー溶液 1 ~ m に、試験紙を浸して、化合物（I）を試験紙に十分吸着させた後に乾燥させることにより、センサー吸着試験紙を作製し、当該試験紙を前記識別方法の（工程 3）のセンサー溶液に代えて使用し、センサー吸着試験紙の色調や蛍光強度の変化を観察することにより、アニオン種を識別することもできる。具体的には、前記センサー吸着試験紙を、前記試料溶液 1 ~ m のそれぞれに浸すか、又は前記センサー吸着試験紙上に前記試料溶液 1 ~ m のそれぞれを滴下若しくは噴霧することにより、試験紙上の色調や蛍光強度の変化を、予め作製しておいた標準試料の試験結果と比較観測することにより、アニオン種を識別することができる。

40

【0113】

前記試験紙は、化合物（I）を吸着し得るものであればよく、例えば、ろ紙、樹脂、布等が挙げられるが、好ましくは、ろ紙である。

【0114】

本発明は、試験紙としての利用も可能な実用性の高いアニオンセンシングの手法を提供することができる。

【0115】

50

(本発明のアニオンセンサー(化合物(I))による濃度不明なアニオンの比色蛍光定量方法)

【0116】

化合物(I)は、溶液中でその側鎖上の光学活性キラルアミド部位と被験対象である特定のアニオンとの間の非共有結合的相互作用により溶液の色調、及び/又は蛍光強度を、溶液中のアニオンの濃度に応じて特徴的に変化させることができる。具体的には、前記非共有結合的相互作用の際に、特定のアニオンは、その溶液中の濃度に応じて、化合物(I)の側鎖上の光学活性キラルアミド部位の絶対立体配置や光学純度の僅かな差異に応答して、溶液の色調、及び/又は蛍光強度(特に、溶液の色調)に顕著な変化を生じさせることができる。それ故、濃度不明な被験対象のアニオンの濃度(若しくは濃度範囲)を簡便に決定することができる。

10

【0117】

本発明のアニオンの比色蛍光定量方法(好ましくは、比色定量方法)は、特に限定されないが、例えば、以下の工程を含む。

【0118】

(工程1)濃度不明なアニオンを、テトラヒドロフランを含む溶媒中に含有する試料溶液を m' 個に分け、試料溶液1~ m' を調製する工程、

(工程2)光学純度の異なる m' 個の化合物(I)のそれぞれを、テトラヒドロフランを含む溶媒中に溶解させた、 m' 個のセンサー溶液1~ m' を調製する工程、

(工程3)工程1で調製した試料溶液1~ m' のそれぞれに、工程2で調製したセンサー溶液1~ m' のいずれかを加えて、 m' 個の試験溶液1~ m' を調製する工程、

20

(工程4)テトラヒドロフランを含む溶媒中に被験対象のアニオンを、それぞれ異なる特定の濃度で含有する溶液を、 n' 種作製し、 n' 種の各溶液を m' 個に分け、そのそれぞれに、工程2で調製したセンサー溶液1~ m' のいずれかを加えて、 m' 個の標準試料溶液1~ m' を n' セット調製する工程、

(工程4')工程4で調製した各標準試料溶液の吸光度及び/又は蛍光強度、あるいは写真画像のRGB解析結果から検量線を作成する工程、並びに

(工程5)工程3で調製した試験溶液1~ m' の色調及び/又は蛍光強度を、目視又は写真画像のRGB解析により、工程4で得られた各標準試料溶液の色調及び/又は蛍光強度(若しくは工程4'で得られた各標準試料溶液の吸光度及び/又は蛍光強度、あるいは写真画像のRGB解析結果から作成された検量線)と比較観測することにより、被験対象のアニオンの濃度(若しくは濃度範囲)を決定する工程、を含む。

30

【0119】

前記 m' は、2~10の整数を示し、 m' は、好ましくは3~5の整数である。また、前記 n' は、2~10の整数を示し、 n' は、好ましくは3~5の整数である。

【0120】

被験対象のアニオンは、特に限定されないが、カルボン酸イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン又はリン酸イオンが挙げられる。中でも、濃度変化に対する色調や蛍光強度の変化が顕著な酢酸イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、又は臭化物イオンが好ましく、酢酸イオンが特に好ましい。

40

【0121】

識別対象のアニオンは、塩の形態で、テトラヒドロフランを含む溶媒に溶解させて使用することができる。前記溶媒に可溶であれば、塩の種類は、特に限定されないが、アルカリ金属塩(例、ナトリウム塩、カリウム塩等)、四級アンモニウム塩(例、アンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等)等が好ましく、四級アンモニウム塩がより好ましく、テトラアルキルアンモニウム塩(例、テトラ n -ブチルアンモニウム塩)が特に好ましい。

【0122】

テトラヒドロフランを含む溶媒としては、特に限定されないが、好ましくは、テトラヒ

50

ドロフラン、テトラヒドロフランとアセトンの混合溶媒、又はテトラヒドロフランとクロロホルムの混合溶媒であり、より好ましくは、テトラヒドロフランである。混合溶媒における混合比は、試料の溶解し得る範囲で適宜設定することができる。また、試料の溶解性に応じて、更に水やアルコール（例、メタノール、エタノール等）等を適量混合することもできる。

【0123】

本発明のアニオンの比色蛍光定量方法は、試験溶液の色調の変化を目視により観察することにより、試験溶液中のアニオンの濃度範囲を簡便に決定することが可能である。

【0124】

また、本発明のアニオンの比色蛍光定量方法には、目視や写真画像のRGB解析による方法だけでなく、紫外・可視吸収スペクトル、円二色性（CD）スペクトル、及び/又は蛍光スペクトルのデータと組み合わせて、アニオンを定量する方法も包含される。

【0125】

本発明のアニオンの比色蛍光定量方法の別の態様として、光学純度の異なる m' 個の化合物（I）のそれぞれを、溶媒（化合物（I）を溶解する溶媒であれば、特に限定されない）中に溶解させた、 m' 個のセンサー溶液1～ m' に、試験紙を浸して、化合物（I）を試験紙に十分吸着させた後に乾燥させ、センサー吸着試験紙を作製し、当該試験紙を前記比色蛍光定量方法の（工程3）のセンサー溶液に代えて使用し、センサー吸着試験紙の色調や蛍光強度の変化を観察することにより、被験対象であるアニオンの濃度範囲を決定することもできる。具体的には、前記センサー吸着試験紙を、前記試料溶液1～ m' のそれぞれに浸すか、又は前記センサー吸着試験紙上に前記試料溶液1～ m' のそれぞれを滴下若しくは噴霧することにより、試験紙上の色調や蛍光強度の変化を、予め作製しておいた標準試料の試験結果と比較観測することにより、被験対象であるアニオンの濃度（若しくは濃度範囲）を決定することができる。

【0126】

前記試験紙は、化合物（I）を吸着し得るものであればよく、例えば、ろ紙、樹脂、布等が挙げられるが、好ましくは、ろ紙である。

【0127】

本発明のアニオンの比色蛍光定量方法は、試験紙としての利用も可能な実用性の高いアニオンの定量方法を提供することができる。

【0128】

本発明のアニオンセンサーは、従来公知のセンサー分子と比較して、以下の優れた特徴を有する。

<1>原料として、両鏡像体を光学的に純粋な形（すなわち、（R）体と（S）体）で入手可能な化合物（III）を使用することにより、光学純度の異なる化合物（I）を簡便且つ迅速に合成することが可能である。

<2>化合物（I）は、比色検出のみならず、より感度の高い蛍光検出も可能な二検出系のアニオンセンサーである。

<3>化合物（I）は、蛍光検出において、特定のアニオンとの非共有結合的相互作用により、一般的に見られる消光挙動ではなく、蛍光強度の増強挙動が見られるので、アニオンの識別が、従来法と比較して、より容易且つ精度良く行える。

<4>化合物（I）は、その側鎖上の光学活性キラルアミド部位の絶対配置や光学純度を調節するだけで、被験対象のアニオンの濃度に対する、色調、及び/又は蛍光強度の変化における非線形応答性を自在に調節することが可能である。かかる非線形応答性は、従来のアニオンセンサーにおいては知られていない特性であり、この特性により、適切な光学純度の化合物（I）をセンサーとして使用すれば、目視によっても被験対象のアニオンの種類の識別や溶液中に含まれるアニオンの濃度（濃度範囲）を簡便且つ精度良く決定することができる。

【実施例】

【0129】

10

20

30

40

50

以下、本発明を実施例及び試験例により詳細に説明するが、本発明はこれらより何ら限定されるものではない。

【0130】

^1H -NMRスペクトルは、日本電子株式会社製JMM-ECA 500を用い、内部標準として、テトラメチルシランを用いて、重クロロホルム又は重ジメチルスルホキシド/重水を溶媒として測定した。 ^1H -NMRについてのデータは、化学シフト(ppm)、多重度(br=ブロード)、積分及び割当てとして報告する。

平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー(日本分光製高速液体クロマトグラフィーポンプPU-2080、日本分光製紫外可視検出器UV-970、日本分光製カラムオープンCO-1560、Shodex製カラムKF-805L)によりポリスチレン換算で算出した。

円二色性(CD)測定は日本分光製円二色性分散計J-725、紫外可視吸収測定は日本分光製紫外可視分光光度計V-650、蛍光測定は、日本分光製分光蛍光光度計FP-8500を用いて行った。

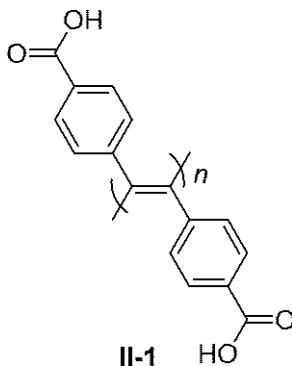
写真撮影はApple社製iPhone(登録商標)6Sを用いた。撮影した画像のRGB解析はアプリケーションのPixel Pickerを用いて行った。

以下の実施例中の「室温」は通常約10ないし約25を示す。混合溶媒において示した比は、特に断らない限り容量比を示す。%は、特に断らない限り重量%を示す。

また、原料化合物である式(II-1)：

【0131】

【化9】



【0132】

で表される一方向巻きのらせん構造を有する化合物(光学活性体)(以下、「化合物(II-1)」と称することもある。)は、特許文献4(特開2016-155781号公報)の実施例1に記載の方法に従い、合成した。その際の合成前駆体であるジヘプチルエステル体としては、ゲル浸透クロマトグラフィーの測定結果が数平均分子量 $M_n = 1.14 \times 10^4$ 、分散度 $M_w / M_n = 1.74$ (ポリスチレン換算)であるものを使用した。また、以下の化合物(II-1)の合成においては、化合物(II-1)として、円二色性スペクトル測定を行った際に、光学純度を示す395nmの値が19~21の範囲のものを使用した。

【0133】

実施例1

光学純度の異なる化合物(II-1)の合成(代表例)

【0134】

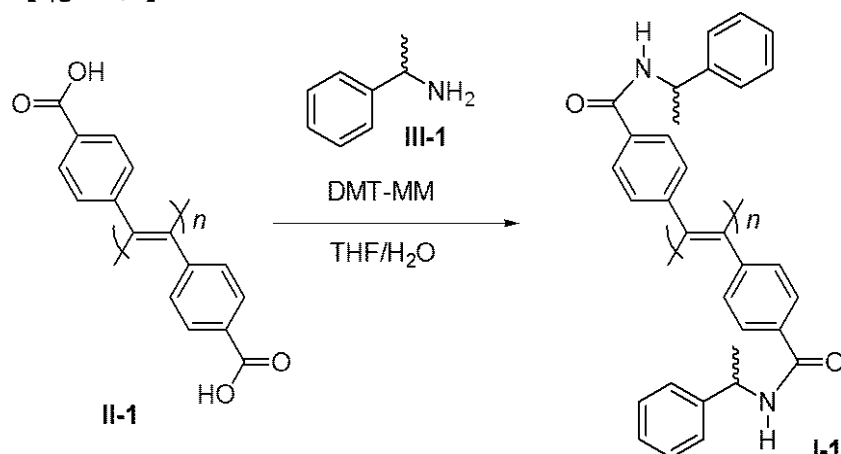
10

20

30

40

【化10】



10

【0135】

5 mL のナスフラスコに、化合物 (II-1) (10.0 mg, 37.6 μmol)、*ee* を調整した 1-フェニルエチルアミン (18.2 mg, 150 μmol)、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリド (DMT-MM) (41.5 mg, 150 μmol)、及び THF/水 = 4/1 (v/v) (1.0 mL) を加え、室温で一晩撹拌を行った。反応液にメタノール/水 = 1/1 (v/v) 溶液を加え、再沈殿させた後、遠心分離とメタノール/水 = 1/1 (v/v) 溶液による洗浄を繰り返した後、凍結乾燥を行うことにより、標題化合物 (化合物 (I-1)) を黄色固体として得た。上記 *ee* を調整した 1-フェニルエチルアミンとして、R 体 (以下、「R100」という。)、20% *ee* の S 体 (以下、「S20」という。)、40% *ee* の S 体 (以下、「S40」という。)、又は 60% *ee* の S 体 (以下、「S60」という。) を用いて、同様の操作を行うことにより、異なる *ee* の 1-フェニルエチルアミンを導入した化合物 (I-1) をそれぞれ得た。以下、光学純度の異なる 1-フェニルエチルアミン (R100、S20、S40 又は S60) を用いて合成した化合物 (I-1) を、それぞれ化合物 (I-1) (R100)、化合物 (I-1) (S20)、化合物 (I-1) (S40) 又は化合物 (I-1) (S60) と称する。

20

【0136】

試験例 1

異なる光学純度の化合物 (I-1) (化合物 (I-1) (R100)、化合物 (I-1) (S20)、化合物 (I-1) (S40) 及び化合物 (I-1) (S60)) を用いるアニオン種の識別

化合物 (I-1) (R100)、化合物 (I-1) (S20)、化合物 (I-1) (S40) 及び化合物 (I-1) (S60) を、それぞれ THF に溶解させ (1.0×10^{-3} M)、当該溶液に、アニオン (酢酸イオン (AcO^-)、フッ化物イオン (F^-)、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-) 又はテトラフェニルホウ酸イオン (BPh_4^-)) を、テトラブチルアンモニウム塩の形でそれぞれ 1 当量 (1.0×10^{-3} M) 添加した後の混合溶液の色調の変化を観察した。

40

【0137】

その結果を図 1 に表として示した。図 1 によれば、化合物 (I-1) (R100) に関しては、いずれのアニオンを添加しても赤色のままで殆ど色調の変化は見られなかった。一方、化合物 (I-1) (S20)、化合物 (I-1) (S40) 及び化合物 (I-1) (S60) に関しては、 BPh_4^- を除く他のアニオンとの混合溶液は、いずれも橙色や黄色への変化が確認された。また、S 体が過剰になるにつれてアニオンに対する応答性が向上することが分かった。このように側鎖上のキラルアミド部位の光学純度を変化させることによってアニオンの認識能が大きく異なるため、複数の光学純度の化合物 (I-1) を組み合わせることにより、多種類のアニオンの識別が目視により可能であることが確認された。

40

【0138】

試験例 2

異なる光学純度の化合物 (I - 1) (化合物 (I - 1) (R100)、化合物 (I - 1) (S20)、化合物 (I - 1) (S40) 及び化合物 (I - 1) (S60)) を用いる酢酸イオン (AcO⁻) とテトラフェニルホウ酸イオン (BPh₄⁻) の識別

化合物 (I - 1) (R100)、化合物 (I - 1) (S20)、化合物 (I - 1) (S40) 及び化合物 (I - 1) (S60) を、それぞれ THF に溶解させた溶液 (1.0 × 10⁻³ M) に、10 当量のアニオン (AcO⁻ 又は BPh₄⁻) をそれぞれ添加した後の CD スペクトル及び吸収スペクトルを測定した。

【0139】

その結果を図 2 に示した。図 2 によれば、BPh₄⁻ を添加した場合には、CD スペクトル及び吸収スペクトルのいずれにおいても、アニオン無添加の場合と殆ど差異が見られなかったのに対し、AcO⁻ を添加した場合には、短波長シフト (ブルーシフト) が観測された。

【0140】

試験例 3

異なる光学純度の化合物 (I - 1) (化合物 (I - 1) (R100)、化合物 (I - 1) (S20)、化合物 (I - 1) (S40) 及び化合物 (I - 1) (S60)) を用いる酢酸イオン (AcO⁻) の簡易的な比色定量

化合物 (I - 1) (R100)、化合物 (I - 1) (S20)、化合物 (I - 1) (S40) 及び化合物 (I - 1) (S60) を、それぞれ THF に溶解させた溶液 (1.0 × 10⁻³ M) に、濃度の異なる AcO⁻ を添加した時の吸収スペクトルを測定すると共に、混合溶液の色調を観察した。

【0141】

吸収スペクトルの測定結果、及び混合溶液の写真を、図 3 及び図 4 にそれぞれ示した。また、化合物 (I - 1) (R100)、化合物 (I - 1) (S20)、化合物 (I - 1) (S40) 及び化合物 (I - 1) (S60) を、それぞれ THF に溶解させた溶液 (1.0 × 10⁻³ M) と、濃度の異なる AcO⁻ の混合溶液の吸収スペクトルにおいて、AcO⁻ の添加量に対し、540 nm 付近の吸収強度の変化をプロットしたものを図 5 に示した。

図 3 によれば、AcO⁻ の添加量に応じ、段階的に吸収スペクトルが短波長シフト (ブルーシフト) し、化合物 (I - 1) の S 体が過剰になるにつれて、AcO⁻ に対して鋭敏に応答することが確認された。

また、図 4 によれば、化合物 (I - 1) (S20)、化合物 (I - 1) (S40) 及び化合物 (I - 1) (S60) は、それぞれ 5 当量、1 当量、及び 0.5 当量の AcO⁻ を添加することにより混合溶液の色調が赤色から黄色へと変化した。また、図 4 によれば、化合物 (I - 1) (R100) は、10 当量の AcO⁻ を添加することにより混合溶液の色調が赤色から橙色へ変化し、さらに添加量を増やすと黄色になると考えられる。図 4 において見られる AcO⁻ の濃度の変化に伴う色調の変化は目視でも容易に確認することができることから、化合物 (I - 1) の側鎖上のキラルアミド部位の光学純度を適切に調節し、非線形応答性を調節することで、化合物 (I - 1) が識別対象のアニオンの濃度を簡易的に目視で定量することができる比色センサーとして機能することを確認することができた。

【0142】

試験例 4

異なる光学純度の化合物 (I - 1) (化合物 (I - 1) (R100)、化合物 (I - 1) (S20)、化合物 (I - 1) (S40) 及び化合物 (I - 1) (S60)) を用いる蛍光強度の変化によるアニオンの識別

化合物 (I - 1) (R100)、化合物 (I - 1) (S20)、化合物 (I - 1) (S40) 及び化合物 (I - 1) (S60) を、それぞれ THF に溶解させた溶液 (1.0 ×

10

20

30

40

50

$1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) に、 1.0 当量 ($1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$) のアニオン (AcO^- 又は BPh_4^-) をテトラブチルアンモニウム塩の形でそれぞれ添加した後の混合溶液について、励起光を 298 nm に設定した際の蛍光スペクトルを測定した。

【0143】

その結果を図 6 に示した。図 6 によれば、 BPh_4^- を添加した場合には、蛍光スペクトルにおいても、アニオン無添加の場合と殆ど差異が見られなかったのに対し、 AcO^- を添加した場合には、 510 nm 付近の蛍光強度が増加した。また、図 6 によれば、化合物 (I-1) (R100) は、S 体過剰の化合物 (I-1) (S20)、化合物 (I-1) (S40) 又は化合物 (I-1) (S60) と比較して、 AcO^- を添加した際の蛍光強度の増加の程度が少なかった。

10

【0144】

また、化合物 (I-1) (R100)、化合物 (I-1) (S20)、化合物 (I-1) (S40) 及び化合物 (I-1) (S60) を、それぞれ THF に溶解させた溶液 ($1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) に、濃度の異なる AcO^- を添加した時の混合溶液の蛍光スペクトルの変化を測定した。

【0145】

その結果を図 7 に示した。更に、化合物 (I-1) (R100)、化合物 (I-1) (S20)、化合物 (I-1) (S40) 及び化合物 (I-1) (S60) を、それぞれ THF に溶解させた溶液 ($1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$) と、添加量の異なる AcO^- の混合溶液の吸収スペクトルにおいて、 AcO^- の添加量に対し、 510 nm 付近の蛍光強度の変化をプロットしたものを図 8 に示した。

20

図 7 によれば、 AcO^- の添加量に応じ段階的に混合溶液の蛍光強度が増加する Turn-on 型の挙動を示すことが確認された。また、図 7 及び図 8 によれば、 AcO^- が低濃度の場合には、S 体が過剰の化合物 (I-1) の方が鋭敏に応答することが確認された。一方、 AcO^- が高濃度になると、S 体が過剰の化合物 (I-1) は、蛍光強度の変化がほとんど見られないのに対し、化合物 (I-1) (R100) の蛍光強度は著しく増加することが確認された。

以上のように、蛍光スペクトル測定においても、化合物 (I-1) の側鎖上のキラルアミド部位の光学純度を適切に調節し、非線形応答性を制御することが可能であることが確認され、化合物 (I-1) が検出感度の高い蛍光検出型アニオンセンサーとして機能することが確認された。

30

また、図 6 及び図 7 から明らかなように、化合物 (I-1) の蛍光スペクトルは、アニオンの種類や濃度の変化に応じて変化の大きな 510 nm の領域と変化の少ない 430 nm 領域が存在する。かかる挙動は、化合物 (I-1) が、濃度調整の誤差を補正できることで有用な二波長レシオ型の蛍光アニオンセンシングに利用できる可能性を示唆するものである。

【0146】

一方、 AcO^- の添加の場合と同様に、 BPh_4^- の添加量に対し、 510 nm 付近の蛍光強度の変化をプロットしたものを図 9 に示した。図 9 によれば、 BPh_4^- に対しては、いずれの光学純度の化合物 (I-1) を用いても、蛍光強度において相関は見られず、殆ど変化が見られなかった。

40

また、化合物 (I-1) (S20) の溶液 ($1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) に、 AcO^- 又は BPh_4^- を添加後の混合溶液の蛍光の写真を図 10 に示した。図 10 によれば、 AcO^- 添加後は、混合溶液の蛍光強度が増加する様子が目視によっても確認されたことから、化合物 (I-1) の蛍光強度の変化を観測することによっても、2 種類のアニオン種を目視により識別できることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0147】

























光学純度の異なる化合物 (I) は、それぞれ、アニオンと混合するだけで、アニオンの種類や濃度に応答して、瞬時に目視で識別可能な程度の異なる色調及び / 又は蛍光強度の

50

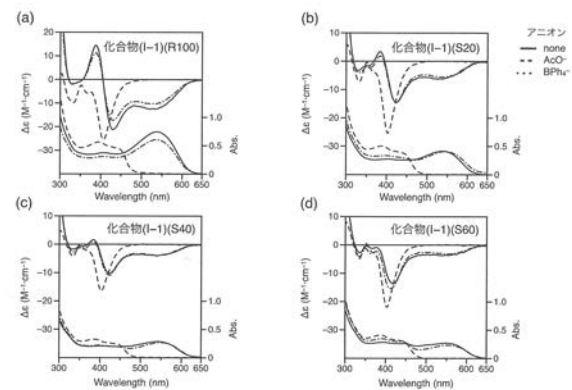
変化（消光ではなく蛍光強度の増強）を示す。本発明によれば、複数の光学純度の異なる化合物（I）と、種類や濃度の異なるアニオン含有溶液を、それぞれ混合した際の色調及び蛍光を、標準試料として安価なカメラやスマートフォンによる写真撮影後の画像解析（RGB解析により作成される検量線）しておくことにより、被験対象の試験溶液の色調及び/又は蛍光強度を、標準試料のそれらと比較観測するだけで、目視によっても試料溶液中に含まれるアニオンの種類や濃度を、簡便且つ感度良く識別、及び/又は定量することが可能である。さらに、本発明によれば、化合物（I）の合成の際に、原料として使用する化合物（III）の光学純度を調節するだけで、化合物（I）の光学純度の調節が可能であることから、化合物（I）を用いる比色及び蛍光の二検出系において、非線形応答性を自在に調節することが可能である。それ故、本発明によれば、色調又は蛍光強度のいずれかのみによる識別が求められる従来の有機分子又は金属錯体を用いるアニオンセンサーと比較して、極めて精度の高く、目視によってもアニオンの識別及び定量が可能な実用的なアニオンセンサーを提供することができる。

10

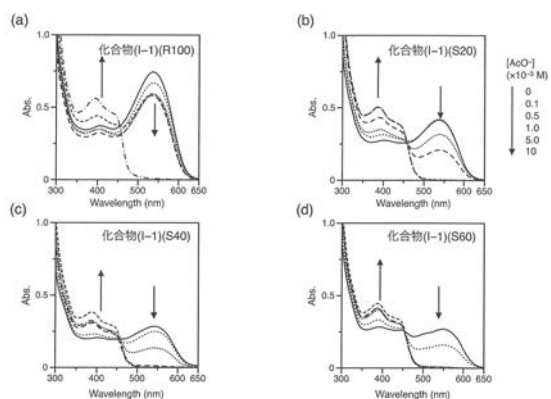
【 図 1 】

化合物 (I-1) アニオン種	化合物 (I-1)			
	R100	S20	S40	S60
none	赤 	赤 	赤 	赤 
AcO ⁻	赤 	橙 	黄 	黄 
F ⁻	赤 	橙 	橙 	橙 
Cl ⁻	赤 	黄 	黄 	黄 
Br ⁻	赤 	橙 	黄 	黄 
BPh ₄ ⁻	赤 	赤 	赤 	赤 

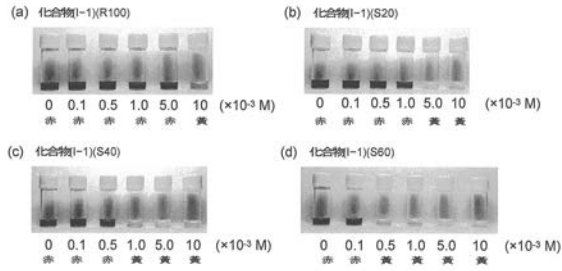
【 図 2 】



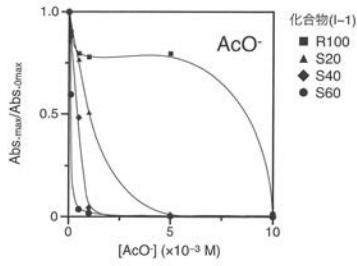
【 図 3 】



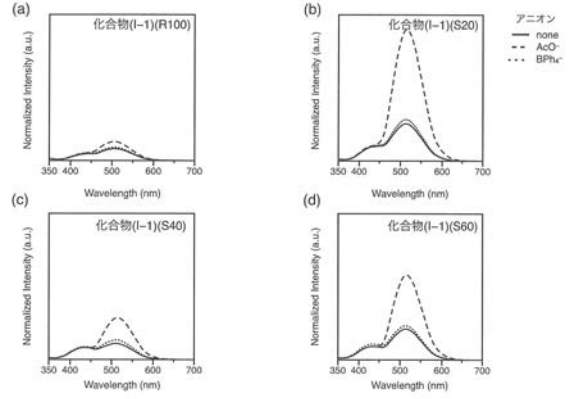
【 図 4 】



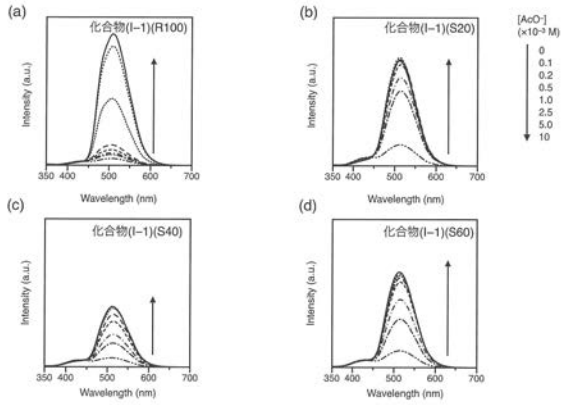
【 図 5 】



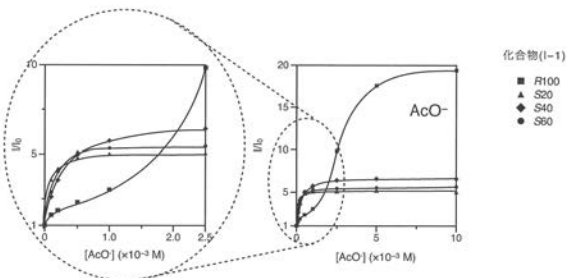
【 図 6 】



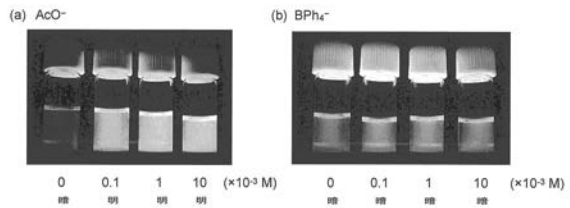
【 図 7 】



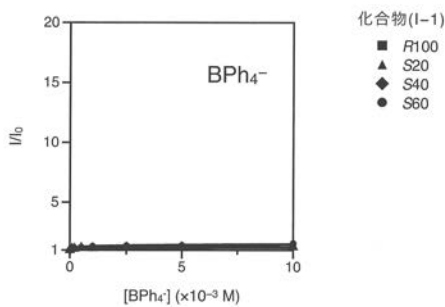
【 図 8 】



【 図 10 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 7 C 233/65

(74)代理人 100137729

弁理士 赤井 厚子

(74)代理人 100151301

弁理士 戸崎 富哉

(72)発明者 前田 勝浩

石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内

(72)発明者 廣瀬 大祐

石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内

(72)発明者 清水 耀一

石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内

Fターム(参考) 2G042 AA01 BB13 BB18 CA02 CB03 DA08 FA11

2G054 AA02 AB10 CA10 CD01 CE08 EA03 EA04 FA33 GB04 GB10

GE06 JA02

4H006 AA03 AB92 BV72

【要約の続き】

【選択図】なし