

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/159834

発行日 令和2年1月16日(2020.1.16)

(43) 国際公開日 平成30年9月7日(2018.9.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>C07C 225/10 (2006.01)</b>	C07C 225/10 CSP	4C036
<b>C07C 221/00 (2006.01)</b>	C07C 221/00	4C055
<b>C09K 11/06 (2006.01)</b>	C09K 11/06	4C056
<b>C07D 285/14 (2006.01)</b>	C09K 11/06 620	4C063
<b>C07D 265/38 (2006.01)</b>	C07D 285/14	4C072

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 49 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2019-503156 (P2019-503156)  
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2018/008116  
 (22) 国際出願日 平成30年3月2日(2018.3.2)  
 (31) 優先権主張番号 特願2017-39057 (P2017-39057)  
 (32) 優先日 平成29年3月2日(2017.3.2)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)

(71) 出願人 503360115  
 国立研究開発法人科学技術振興機構  
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号  
 (74) 代理人 110000084  
 特許業務法人アルガ特許事務所  
 (72) 発明者 永島 英夫  
 福岡県春日市春日公園6-1 国立大学法人九州大学 先導物質化学研究所内  
 (72) 発明者 田原 淳士  
 福岡県春日市春日公園6-1 国立大学法人九州大学 先導物質化学研究所内  
 (72) 発明者 北原 いくみ  
 福岡県春日市春日公園6-1 国立大学法人九州大学 先導物質化学研究所内

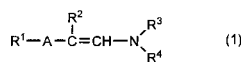
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エナミン化合物及びその用途

(57) 【要約】

新たな構造を有するドナーアクセプター型化合物及びその利用の提供。

一般式(1)

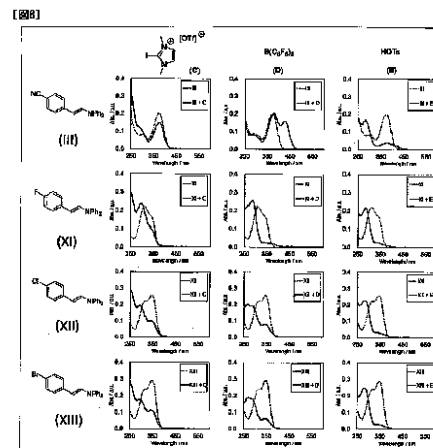
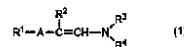


(式中、R<sup>1</sup>は、電子求引性基を示し；

Aは、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい2価の不飽和脂肪族炭化水素基を示し；

R<sup>2</sup>は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し；

R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示すか、あるいはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が一緒になって、置換基を有していてもよい窒素原子を2個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを含有する二環系芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよ

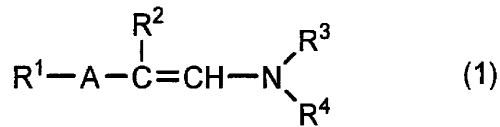


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一般式 ( 1 )

## 【化 1】



(式中、 $R^1$ は、電子求引性基を示し；

10

$A$ は、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい2価の不飽和脂肪族炭化水素基を示し；

$R^2$ は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し；

$R^3$ 及び $R^4$ は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示すか、あるいは $R^3$ と $R^4$ が一緒になって、置換基を有していてもよい窒素原子を2個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを含有する二環系芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基を示し；

$R^2$ と $A$ 、又は $R^2$ と $R^3$ は、それぞれ一緒になって、環状構造を形成してもよい)で表されるエナミン化合物。

20

## 【請求項 2】

$R^1$ が、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、シアノ基、炭化水素オキシカルボニル基、置換基を有していてもよいカルボキサミド基、パーフルオロアルキル基、ジシアノエテニル基、ルイス酸残基、芳香族複素環式基及び $-A^1-C(R^5)=CH-N(R^6)(R^7)$ (ここで、 $A^1$ は単結合、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい2価の不飽和脂肪族炭化水素基を示し、 $R^5$ は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、 $R^6$ 及び $R^7$ は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示すか、 $R^6$ と $R^7$ が一緒になって、置換基を有していてもよい窒素原子を2個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを有する二環系芳香族複素環式基、置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基を示し、 $R^5$ と $A^1$ 、又は $R^5$ と $R^6$ は、それぞれ一緒になって、環状構造を形成してもよい)で示される基から選ばれる基である請求項1記載のエナミン化合物。

30

## 【請求項 3】

$R^2$ が、水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基である請求項1又は2記載のエナミン化合物。

## 【請求項 4】

$R^2$ が、水素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数6~10の芳香族炭化水素基である請求項1~3のいずれかに記載のエナミン化合物。

40

## 【請求項 5】

$R^1$ が、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、シアノ基、炭化水素オキシカルボニル基、アルキル基が置換していてもよいカルボキサミド基、ジシアノエテニル基、少なくともヘテロ原子を1~4個有する芳香族複素環式基及び $-A^1-C(R^5)=CH-N(R^6)(R^7)$ (ここで、 $A^1$ は置換基を有していてもよいヘテロ原子を1~4個有する芳香族複素環式基を示し、 $A^1$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は請求項2と同じ意味を示す)で示される基から選ばれる基である請求項1~4のいずれかに記載のエナミン化合物。

## 【請求項 6】

$A$ が、置換基を有していてもよい炭素数6~18の2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環式基、置換基を有していてもよいアルケニレン基又

50

は置換基を有していてもよいアルキニレン基である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のエナミン化合物。

【請求項 7】

$R^2$ とA、又は $R^2$ と $R^3$ が、それぞれ一緒になって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を形成する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のエナミン化合物。

【請求項 8】

置換基の少なくとも1個が、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、シアノ基、炭化水素オキシカルボニル基、アルキル基が置換していてもよいカルボキサミド基、パーフルオロアルキル基、ジシアノエテニル基及びヘテロ原子を1 ~ 4個有する芳香族複素環式基から選ばれる電子求引性基である請求項 7 記載のエナミン化合物。

10

【請求項 9】

$R^3$ と $R^4$ 又は $R^6$ と $R^7$ が一緒になって形成する置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基が、カルバゾリル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基又はジヒドロフェナジニル基（この複素環式基には、 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基、ハロゲン原子、スルフィド基、アミノ基、ボリル基、シリル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、又はカルボキサミド基が置換していてもよい）である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のエナミン化合物。

【請求項 10】

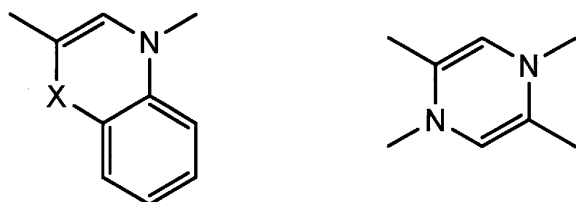
$R^2$ とA又は $R^5$ と $A^1$ が一緒になって形成する環状構造が、インデニル基、ベンゾフランニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、ベンゾポローリル基又はベンゾシローリル基（これらの基には、 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基又はハロゲン原子が置換していてもよい）である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のエナミン化合物。

20

【請求項 11】

$R^2$ と $R^3$ 又は $R^5$ と $R^6$ が一緒になって形成する環状構造が、次の式

【化 2】



30

（ここで、Xは、O、S、 $NR^{11}$ 、 $BR^{12}$ 、 $C(R^{11})_2$ 又は $Si(R^{12})_2$ を示す。ここで、 $R^{11}$ は水素原子又はアルキル基を示し、 $R^{12}$ はアルキル基を示す）

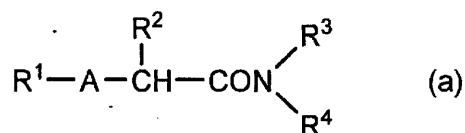
（これらの環状構造には、 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、ホルミル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルボキサミド基、パーフルオロアルキル基、ジシアノエテニル基又は芳香族複素環式基が置換していてもよい）で表される構造である請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のエナミン化合物。

【請求項 12】

40

イリジウム錯体の存在下に、一般式 (a)

【化 3】



（式中、 $R^1$ は、電子求引性基を示し；

Aは、置換基を有していてもよい2個の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2個の芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい2個の不飽和脂肪族炭化水素基を

50

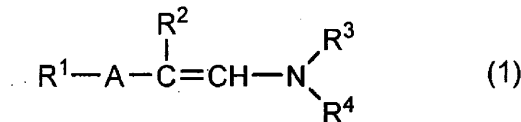
示し；

R<sup>2</sup>は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し；

R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示すか、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が一緒になって、置換基を有していてもよい窒素原子を2個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを有する二環系芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基を示し；

R<sup>2</sup>とA、又はR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は、それぞれ一緒になって、環状構造を形成してもよい)で表されるアミド化合物とヒドロシラン化合物を反応させることを特徴とする、一般式(1)

【化4】



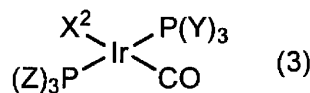
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びAは前記と同じ)

で表されるエナミン化合物の製造法。

【請求項13】

イリジウム錯体が、次の一般式(3)

【化5】



(式中X<sup>2</sup>はハロゲン原子を示し、Y及びZは、それぞれ、フェニル基、フェノキシ基、ピロリル基、パーフルオロフェノキシ基又はパーフルオロアルコキシ基を示す)

で表される錯体である請求項12記載の製造法。

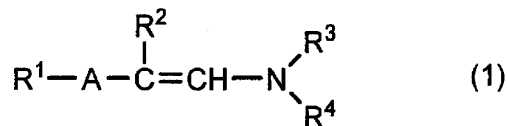
【請求項14】

電子供与基としてのエナミン構造と、エナミンと共役する位置に配置された電子求引性基を有することを特徴とするエナミン化合物を含有する蛍光発光剤組成物。

【請求項15】

一般式(1)

【化6】



(式中、R<sup>1</sup>は、電子求引性を示し；

Aは、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい2価の不飽和脂肪族炭化水素基を示し；

R<sup>2</sup>は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し；

R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示すか、あるいはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が一緒になって、置換基を有していてもよい窒素原子を2個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを有する二環系芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基を示し；

R<sup>2</sup>とA、又はR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は、それぞれ一緒になって、環状構造を形成してもよい)。

10

20

30

40

50

で表されるエナミン化合物を含有する蛍光発光剤組成物。

【請求項 16】

さらに、電子受容体を含有する請求項 14 又は 15 記載の蛍光発光剤組成物。

【請求項 17】

電子受容体が、カチオン供与体であることを特徴とする請求項 16 記載の蛍光発光剤組成物。

【請求項 18】

カチオン供与体がプロトン又はハロゲンカチオンである請求項 17 記載の蛍光発光剤組成物。

【請求項 19】

プロトンがブレンステッド酸である請求項 18 記載の蛍光発光剤組成物。

【請求項 20】

ハロゲンカチオンが、ハロゲン結合供与体である請求項 18 記載の蛍光発光剤組成物。

【請求項 21】

電子受容体がルイス酸である請求項 16 記載の蛍光発光剤組成物。

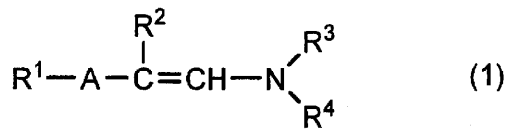
【請求項 22】

電子供与基としてのエナミン構造と、エナミンと共役する位置に配置された電子求引性基を有することを特徴とするエナミン化合物を含有する光増感剤組成物。

【請求項 23】

一般式 (1)

【化 7】



(式中、R<sup>1</sup>は、電子求引性基を示し；

A は、置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい 2 価の芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい 2 価の不飽和脂肪族炭化水素基を示し；

R<sup>2</sup>は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し；

R<sup>3</sup>及び R<sup>4</sup>は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示すか、あるいは R<sup>3</sup>と R<sup>4</sup>が一緒になって、置換基を有していてもよい窒素原子を 2 個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを有する二環系芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基を示し；

R<sup>2</sup>と A、又は R<sup>2</sup>と R<sup>3</sup>は、それぞれ一緒になって、環状構造を形成してもよい) で表されるエナミン化合物を含有する光増感剤組成物。

【請求項 24】

さらに、電子受容体を含有する請求項 22 又は 23 記載の光増感剤組成物。

【請求項 25】

電子受容体が、カチオン供与体である請求項 24 記載の光増感剤組成物。

【請求項 26】

カチオン供与体がプロトンまたはハロゲンカチオンで請求項 25 記載の光増感剤組成物。

【請求項 27】

プロトンがブレンステッド酸である請求項 26 記載の光増感剤組成物。

【請求項 28】

ハロゲンカチオンが、ハロゲン結合供与体である請求項 26 記載の光増感剤組成物。

【請求項 29】

10

20

30

40

50

電子受容体がルイス酸である請求項 2 4 記載の光増感剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子求引性基を有するエナミン化合物並びにこれを含有する蛍光発光剤及び光増感剤に関する。

【背景技術】

【0002】

分子内に電子供与基であるドナーと電子求引基であるアクセプターとを共役構造を介して結合されている化合物は、可視領域に強い吸収帯を有することから、光増感太陽電池用色素として、また蛍光を生じることから蛍光色素等としての利用が期待され、多くの化合物が報告されている（特許文献 1～3）。

10

【0003】

一方、エナミン構造を有する化合物の中には、電子写真感光体として、あるいは有機電界発光素子材料としての用途が期待されている化合物が知られている（特許文献 4、5）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2012 - 144447 号公報

20

【特許文献 2】特開 2013 - 193957 号公報

【特許文献 3】特開 2010 - 65069 号公報

【特許文献 4】特開 2006 - 269834 号公報

【特許文献 5】特開 2014 - 2413 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、種々の用途において従来のドナーアクセプター型化合物は、化学構造が複雑で、製造工程が長く、未だ実用化に至っていないのが現状である。

一方、従来知られているエナミン化合物は、アルデヒドとアミンから合成されるため、その化学構造には制限があり、多様な化学構造を有する化合物は報告されていない。

30

本発明の課題は、新たな構造を有するドナーアクセプター型化合物及びその利用を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

そこで本発明者は、金属錯体を用いた新たな化合物の合成について種々検討してきたところ、イリジウム錯体の存在下にアミド化合物にヒドロシラン化合物を反応させたところ、全く意外にも、電子求引性基が反応せず、アミド結合のみが選択的に還元され、エナミン構造をドナー部分とし、アクセプター部分としての電子求引性基を有する新規な化合物が容易に得られ、得られたエナミン化合物は、紫外光～可視光を吸収して強い蛍光を高効率で発光する特性を有し、蛍光発光剤や光増感剤として有用であることを見出し、本発明を完成した。

40

【0007】

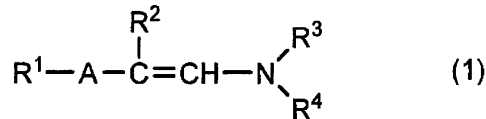
すなわち、本発明は、次の〔1〕～〔29〕を提供するものである。

【0008】

〔1〕一般式（1）

【0009】

## 【化1】



## 【0010】

(式中、 $R^1$ は、電子求引性基を示し；

$A$ は、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい2価の不飽和脂肪族炭化水素基を示し；

10

$R^2$ は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し；

$R^3$ 及び $R^4$ は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示すか、あるいは $R^3$ と $R^4$ が一緒になって、置換基を有していてもよい窒素原子を2個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを有する二環系芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基を示し；

$R^2$ と $A$ 、又は $R^2$ と $R^3$ は、それぞれ一緒になって、環状構造を形成してもよい)で表されるエナミン化合物。

## 【0011】

20

〔2〕 $R^1$ が、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、シアノ基、炭化水素オキシカルボニル基、置換基を有していてもよいカルボキサミド基、パーフルオロアルキル基、ジシアノエテニル基、ルイス酸残基、芳香族複素環式基及び $-A^1-C(R^5)=CH-N(R^6)(R^7)$ (ここで、 $A^1$ は単結合、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい2価の不飽和脂肪族炭化水素基を示し、 $R^5$ は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、 $R^6$ 及び $R^7$ は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示すか、 $R^6$ と $R^7$ が一緒になって、置換基を有していてもよい窒素原子を2個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを有する二環系芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基を示し、 $R^5$ と $A^1$ 、又は $R^5$ と $R^6$ は、それぞれ一緒になって、環状構造を形成してもよい)で示される基から選ばれる基である〔1〕記載のエナミン化合物。

30

〔3〕 $R^2$ が、水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基である〔1〕又は〔2〕記載のエナミン化合物。

〔4〕 $R^2$ が、水素原子、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数6~10の芳香族炭化水素基である〔1〕~〔3〕のいずれかに記載のエナミン化合物。

〔5〕 $R^1$ が、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、シアノ基、炭化水素オキシカルボニル基、アルキル基が置換していてもよいカルボキサミド基、ジシアノエテニル基、少なくともヘテロ原子を1~4個有する芳香族複素環式基及び $-A^1-C(R^5)=CH-N(R^6)(R^7)$ (ここで、 $A^1$ は置換基を有していてもよいヘテロ原子を1~4個有する芳香族複素環式基を示し、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は請求項2と同じ意味を示す)で示される基から選ばれる基である〔1〕~〔4〕のいずれかに記載のエナミン化合物。

40

〔6〕 $A$ が、置換基を有していてもよい炭素数6~18の2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環式基、置換基を有していてもよいアルケニレン基又は置換基を有していてもよいアルキニレン基である〔1〕~〔5〕のいずれかに記載のエナミン化合物。

〔7〕 $R^2$ と $A$ 、又は $R^2$ と $R^3$ が、それぞれ一緒になって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を形成する〔1〕~〔6〕のいずれかに記載のエナミン化合物。

〔8〕置換基の少なくとも1個が、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、シ

50

アノ基、炭化水素オキシカルボニル基、アルキル基が置換していてもよいカルボキサミド基、パーフルオロアルキル基、ジシアノエテニル基及びヘテロ原子を1～4個有する芳香族複素環式基から選ばれる電子求引性基である〔7〕記載のエナミン化合物。

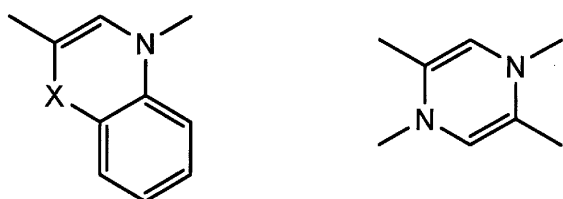
〔9〕 $R^3$ と $R^4$ 又は $R^6$ と $R^7$ が一緒になって形成する置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基が、カルバゾリル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基又はジヒドロフェナジニル基（この複素環式基には、 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基、ハロゲン原子、スルフィド基、アミノ基、ボリル基、シリル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、又はカルボキサミド基が置換していてもよい）である〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のエナミン化合物。

〔10〕 $R^2$ とA又は $R^5$ とA<sup>1</sup>が一緒になって形成する環状構造が、インデニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、ベンゾポローリル基又はベンゾシローリル基（これらの基には、 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基又はハロゲン原子が置換していてもよい）である〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のエナミン化合物。

〔11〕 $R^2$ と $R^3$ 又は $R^5$ と $R^6$ が一緒になって形成する環状構造が、次の式

【0012】

【化2】



【0013】

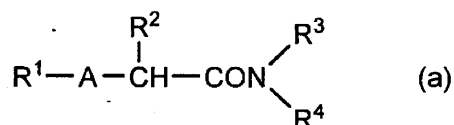
（ここで、Xは、O、S、 $NR^{11}$ 、 $BR^{12}$ 、 $C(R^{11})_2$ 又は $Si(R^{12})_2$ を示す。ここで、 $R^{11}$ は水素原子又はアルキル基を示し、 $R^{12}$ はアルキル基を示す）

（これらの環状構造には、 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、ホルミル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルボキサミド基、パーフルオロアルキル基、ジシアノエテニル基又は芳香族複素環式基が置換していてもよい）で表される構造である〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のエナミン化合物。

〔12〕イリジウム錯体の存在下に、一般式（a）

【0014】

【化3】



【0015】

（式中、 $R^1$ は、電子求引性を有する基を示し；

Aは、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい2価の不飽和脂肪族炭化水素基を示し；

$R^2$ は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し；

$R^3$ 及び $R^4$ は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示すか、 $R^3$ と $R^4$ が一緒になって、置換基を有していてもよい窒素原子を2個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを有する二環系芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基を示し；

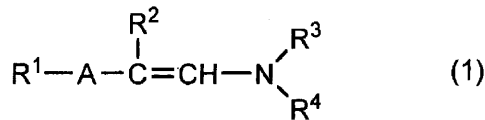
$R^2$ とA、又は $R^2$ と $R^3$ は、それぞれ一緒になって、環状構造を形成してもよい）



で表されるアミド化合物とヒドロシラン化合物を反応させることを特徴とする、一般式 (1)

【0016】

【化4】



【0017】

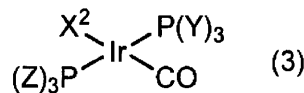
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及びAは前記と同じ)

で表されるエナミン化合物の製造法。

〔13〕イリジウム錯体が、次の一般式(3)

【0018】

【化5】



【0019】

(式中 $X^2$ はハロゲン原子を示し、Y及びZは、それぞれ、フェニル基、フェノキシ基、ピロリル基、パーフルオロフェノキシ基又はパーフルオロアルコキシ基を示す)

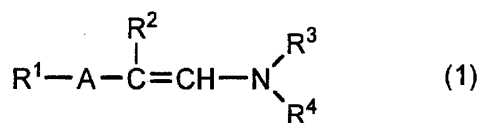
で表される錯体である〔12〕記載の製造法。

〔14〕電子供与基としてのエナミン構造と、エナミンと共役する位置に配置された電子求引性基を有することを特徴とするエナミン化合物を含有する蛍光発光剤組成物。

〔15〕一般式(1)

【0020】

【化6】



【0021】

(式中、 $R^1$ は、電子求引性基を示し；

Aは、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい2価の不飽和脂肪族炭化水素基を示し；

$R^2$ は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し；

$R^3$ 及び $R^4$ は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示すか、あるいは $R^3$ と $R^4$ が一緒になって、置換基を有していてもよい窒素原子を2個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを有する二環系芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基を示し；

$R^2$ とA、又は $R^2$ と $R^3$ は、それぞれ一緒になって、環状構造を形成してもよい)

で表されるエナミン化合物を含有する蛍光発光剤組成物。

〔16〕さらに、電子受容体を含有する〔14〕又は〔15〕記載の蛍光発光剤組成物。

〔17〕電子受容体が、カチオン供与体であることを特徴とする〔16〕記載の蛍光発光剤組成物。

〔18〕カチオン供与体がプロトン又はハロゲンカチオンである〔17〕記載の蛍光発光剤

10

20

30

40

50

組成物。

〔19〕プロトンがブレンステッド酸である〔18〕記載の蛍光発光剤組成物。

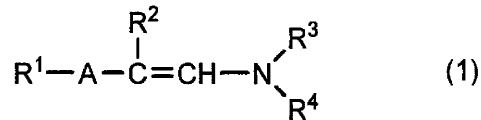
〔20〕ハロゲンカチオンが、ハロゲン結合供与体である〔18〕記載の蛍光発光剤組成物。

〔21〕電子受容体がルイス酸である〔16〕記載の蛍光発光剤組成物。

〔22〕電子供与基としてのエナミン構造と、エナミンと共役する位置に配置された電子求引性基を有することを特徴とするエナミン化合物を含有する光増感剤組成物。

〔23〕一般式(1)

【化7】



10

(式中、 $\text{R}^1$ は、電子求引性基を示し；

Aは、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい2価の不飽和脂肪族炭化水素基を示し；

$\text{R}^2$ は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し；

$\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示すか、あるいは $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ が一緒になって、置換基を有していてもよい窒素原子を2個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを有する二環系芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基を示し；

20

$\text{R}^2$ とA、又は $\text{R}^2$ と $\text{R}^3$ は、それぞれ一緒になって、環状構造を形成してもよい)で表されるエナミン化合物を含有する光増感剤組成物。

〔24〕さらに、電子受容体を含有する〔22〕又は〔23〕記載の光増感剤組成物。

〔25〕電子受容体が、カチオン供与体である〔24〕記載の光増感剤組成物。

〔26〕カチオン供与体がプロトンまたはハロゲンカチオンで〔25〕記載の光増感剤組成物。

30

〔27〕プロトンがブレンステッド酸である〔26〕記載の光増感剤組成物。

〔28〕ハロゲンカチオンが、ハロゲン結合供与体である〔26〕記載の光増感剤組成物。

〔29〕電子受容体がルイス酸である〔24〕記載の光増感剤組成物。

【発明の効果】

【0022】

本発明の方法によれば、電子求引性基が反応せず、アミド結合のみが選択的に還元されるため、アミド化合物を原料として、種々の電子求引性基を有する化合物が容易に製造できる。本発明のエナミン化合物は、消光基とされるニトロ基を有するエナミン化合物であっても優れた蛍光発光性を示し、ヘキサンのような脂溶性条件でも蛍光を発光し、また赤色発光も可能であり、かつ量子収率も高いので、蛍光発光剤、光増感剤として有用である。このような光増感効果を考慮すれば、本発明のエナミン化合物は、蛍光プローブだけでなく、有機太陽電池、有機トランジスタ、有機EL、さらに非線形光学材料(光波長の変換, 光の増幅, 光強度に応じた屈折率変化の機能)等への応用も可能である。

40

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】化合物(III)の紫外可視吸収スペクトル(ヘキサン、トルエン、THF、クロロホルム、ジクロロメタン、DMF溶媒中、 $1.0 \times 10^{-5} \text{M}$ )を示す。

【図2】化合物(III)の蛍光スペクトル(ヘキサン、トルエン、THF、クロロホルム、ジクロロメタン、DMF溶媒中、 $1.0 \times 10^{-5} \text{M}$ )を示す。

【図3】本発明の化合物と類似の化合物発光の量子収率を示す。

50

【図4】化合物(IV)の紫外可視吸収スペクトル(ヘキサン、トルエン、THF、クロロホルム、ジクロロメタン、DMF溶媒中、 $1.0 \times 10^{-5} M$ )を示す。

【図5】化合物(IV)の蛍光スペクトル(ヘキサン、トルエン、THF、クロロホルム、ジクロロメタン、DMF溶媒中、 $1.0 \times 10^{-5} M$ )を示す。

【図6】化合物(VIII)の紫外可視吸収スペクトル(ヘキサン、トルエン、THF、クロロホルム、ジクロロメタン、DMF溶媒中、 $1.0 \times 10^{-5} M$ )を示す。

【図7】化合物(VIII)の蛍光スペクトル(ヘキサン、トルエン、THF、クロロホルム、ジクロロメタン、DMF溶媒中、 $1.0 \times 10^{-5} M$ )を示す。

【図8】化合物(III)、(XI)、(XII)、(XIII)および試薬C、D、Eを添加した際の紫外可視吸収スペクトル(塩化メチレン溶媒中、 $1.0 \times 10^{-4} M$ )を示す。実線：添加剤あり。点線：添加剤なし。

10

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明のエナミン化合物は、電子供与基としてのエナミン構造と、エナミンと共役する位置に配置された電子求引性基を有することを特徴とする。本発明のエナミン化合物中には、エナミン構造を1個または2個以上有する。エナミンである電子供与基と電子吸引基の間には、電子供与基と電子吸引基が共役するための共役構造を存在させる。共役構造の長さ、共役構造の置換基の種類や数によって蛍光を発するための電子エネルギー準位を調節することができる。共役構造は、蛍光波長や蛍光強度を調節する点から各エナミン構造に隣接していることが好ましく、少なくとも1つの共役構造は2価であることがより好ましい。

20

【0025】

本発明のエナミン化合物の具体例は、一般式(1)で表され、 $R^1$ に電子求引性基を有することを特徴とする。

【0026】

$R^1$ で示される電子求引性基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、シアノ基、炭化水素オキシカルボニル基、置換基を有していてもよいカルボキサミド基、パーフルオロアルキル基、ジシアノエテニル基、ルイス酸残基、芳香族複素環式基及び  $-A^1-C(R^5)=CH-N(R^6)(R^7)$  (ここで、 $A^1$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は前記と同じ意味を示す)で示される基から選ばれる基が挙げられる。

30

【0027】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

アシル基としては、アルカノイル基が挙げられる。具体的には、 $C_{1-6}$ アルカノイル基が挙げられる。

炭化水素オキシカルボニル基としては、アラルキルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基等が挙げられる。具体的にはフェニル $C_{1-6}$ アルキルオキシカルボニル基、 $C_{1-6}$ アルコキシカルボニル基、 $C_{6-12}$ アリーロキシカルボニル基等が挙げられる。

置換基を有していてもよいカルボキサミド基としては、アルキル基を有していてもよいカルボキサミド基が挙げられ、具体的にはカルボキサミド基、N-アルキルカルボキサミド基、N,N-ジアルキルカルボキサミド基が挙げられる。

40

ジシアノエテニル基としては、 $(CN)_2C=CH-$ 基が挙げられる。

ルイス酸残基としては、ピナコールボリル基、カテコールボリル基、ジアリールボリル基等が挙げられる。

芳香族複素環式基としては、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有する単環又は縮合環の芳香族複素環式基が挙げられる。具体的には、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ベンゾチアゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアジン、キノキサリン、シノリン、ブラジン、キナゾリン、キノリン、イソキノリン、チアゾロチアゾール、オキサゾロオキサゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、チアゾール、

50

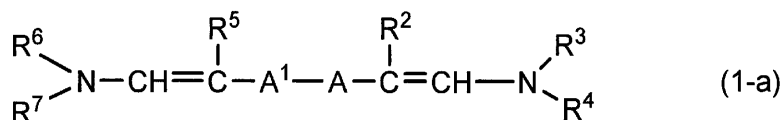
フルオレン基、ジベンゾフラン基、ジベンゾチオフェン基、カルバゾール基等由来の基が挙げられる。このうち、含窒素芳香族複素環式基が好ましく、 $-C=N-$ 結合を2個以上有する芳香族複素環式基がより好ましく、ベンゾチアジアゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾトリアゾール、キノキサリン、チアゾロチアゾール、オキサゾロオキサゾール由来の基が特に好ましい。

【0028】

$R^1$ が、 $-A^1-C(R^5)=CH-N(R^6)(R^7)$ で示される基であるエナミン化合物は、以下の構造を有する。

【0029】

【化8】



10

【0030】

(式中、 $A$ 、 $A^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は前記と同じ)

【0031】

この化合物(1-a)は、エナミン構造のドナーを2個有し、 $A$ 及び $A^1$ 中にアクセプターをする化合物の例である。

20

【0032】

$A$ 及び $A^1$ は、それぞれ、単結合、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい2価の不飽和脂肪族炭化水素基を示す。ただし、 $A$ 及び $A^1$ の両方が同時に単結合とはならない。このうち、炭素数6~18の2価の芳香族炭化水素基、酸素原子若しくは硫黄原子を有する芳香族複素環式基、アルケニレン基、アルキニレン基が好ましい(1又は2以上の置換基が置換していてもよい)。

$A$ 及び $A^1$ の芳香族炭化水素基、芳香族複素環式基又は不飽和脂肪族炭化水素基の置換基は、1又は2以上、好ましくは1~4個、より好ましくは1~3個である。これらの置換基が2個以上の場合、それらは同一でも異なってもよい。

30

式(1)において、 $R^1$ が $A^1-C(R^6)=CH-N(R^6)(R^7)$ 以外の基の場合には、 $A$ 上の置換基は電子求引性基であっても電子供与性基であってもよい。電子供与性基としては、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

式(1)において、 $R^1$ が $-A^1-C(R^6)=CH-N(R^6)(R^7)$ である場合には、 $A$ 及び $A^1$ 上の置換基の少なくとも1個は、電子求引性基であることが好ましい。このような電子求引性基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、シアノ基、炭化水素オキシカルボニル基、アルキル基が置換していてもよいカルボキサミド基、パーフルオロアルキル基、ジシアノエチレン基及びヘテロ原子を1~4個有する芳香族複素環式基から選ばれる電子求引性基であることがより好ましい。

2価の芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ナフタレニレン基、ピフェニレン基、トリフェニレン基、インデニレン基、フルオレン基、アントラセニレン基、フェナントレニレン基、ナフタセニレン基、ピレニレン基、クリセニレン基、コロネリネン基等が挙げられる。2価の芳香族複素環式基としては、チエニレン基、フラニレン基、ポローレン基(ボラシクロペンタジエニレン基)、シローレン基(シラシクロペンタジエニレン基)等が挙げられる。アルケニレン基、アルキニレン基としては、ビニレン基、ジ(ビニレン)基、アセチレン基、ジ(アセチレン)基等が挙げられる。これらの基には、1又は2以上の電子求引性基が置換していてもよい。

40

【0033】

$R^2$ 及び $R^5$ は、それぞれ、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。炭化水素基としては、炭素数1~4のアルキル基、炭素数6~18の芳香族炭化水素基が

50

挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、フェニル基が挙げられる。これらの炭化水素基に置換し得る基としては、ハロゲン原子、 $C_{1-4}$ アルキル基、 $C_{1-4}$ アルコキシ基、スルフィド基、アミノ基、ボリル基、シリル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルボキサミド基等が挙げられる。

【0034】

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示すか、 $R^3$ と $R^4$ 又は $R^6$ 又と $R^7$ が一緒になって、置換基を有していてもよい窒素原子を2個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを有する二環系芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基を示す。このうち、置換基を有していてもよい炭素数6~18の芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい窒素原子、酸素原子若しくは硫黄原子の1~4個を有する芳香族複素環式基が好ましい。

10

ここで芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、トリフェニル基、アントラセニル基等が好ましい。芳香族複素環式基としては、チエニル基、フリル基、ピロリル基、ピリジル基、ベンゾフラニル基、キノリル基、等が挙げられる。芳香族炭化水素基又は芳香族複素環式基に置換し得る基としては、 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、スルフィド基、アミノ基、ボリル基、シリル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルボキサミド基等が挙げられる。

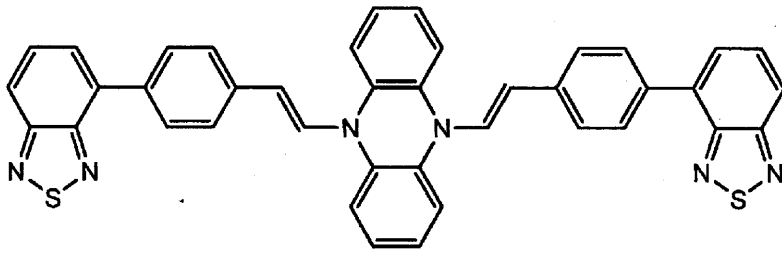
【0035】

また $R^3$ 又は $R^4$ で示される置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基の例としては、 $-R^3-N(R^{10})-CH=C(R^9)-A^2-R^8$  ( $R^3$ は炭化水素基又は芳香族複素環式基を示し、 $R^8$ は前記 $R^1$ と同じ基を示し、 $A^2$ は前記Aと同じ意味を示し、 $R^9$ は前記 $R^2$ と同じ意味を示し、 $R^{10}$ は前記 $R^7$ と同じ意味を示す)で示される基が挙げられる。また、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 及び $A^2$ の具体例としては、前記 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 及びAと同じものが挙げられる。 $R^3$ 又は $R^4$ が、この式で表される基を示すエナミン化合物の例としては、次の化合物が挙げられる。

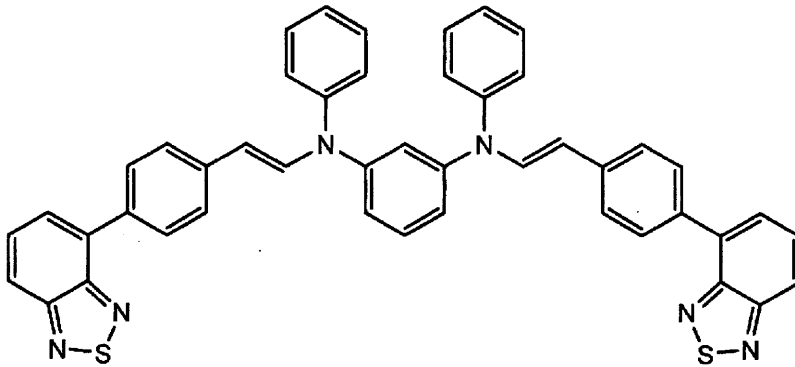
20

【0036】

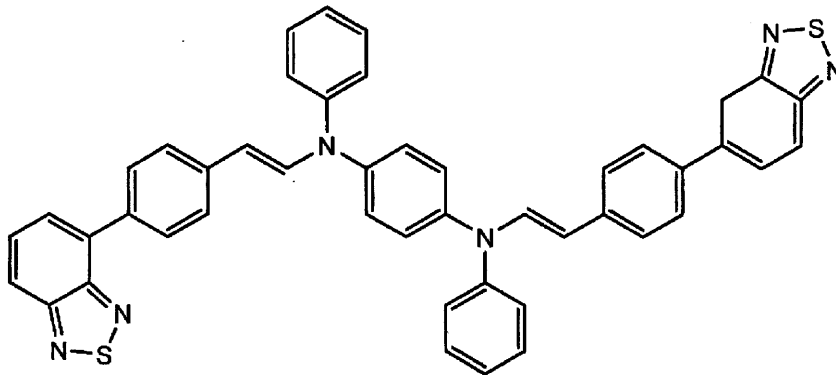
【化 9】



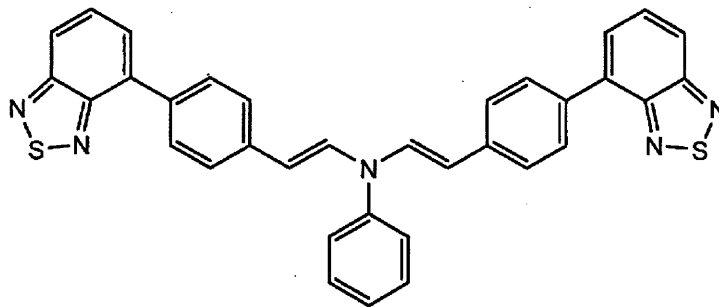
10



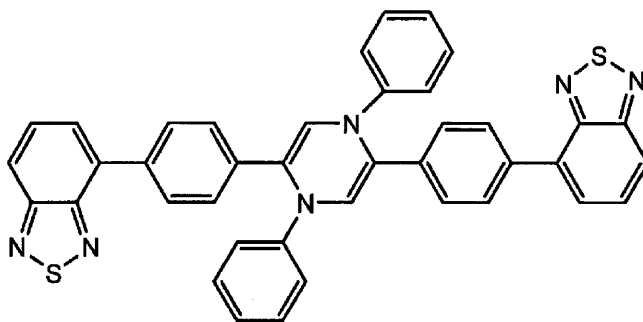
20



30



40



50

【 0 0 3 7 】

$R^3$ と $R^4$ 又は $R^6$ と $R^7$ が一緒になって形成する窒素原子を2個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを有する二環系芳香族複素環式基としては、プリニル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、ベンゾオキサジニル基、ベンゾチアジニル基等が挙げられる。

【0038】

$R^3$ と $R^4$ 又は $R^6$ と $R^7$ が一緒になって形成する三環系の芳香族複素環式基としては、 $R^3$ と $R^4$ 又は $R^6$ と $R^7$ に隣接する窒素原子を含む三環系の芳香族複素環式基であり、カルバゾリル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、ジヒドロフェナジニル基等が挙げられる。この複素環式基に置換し得る基としては、 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、スルフィド基、アミノ基、ボリル基、シリル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルボキサミド基等が挙げられる。

10

【0039】

$R^2$ とA又は $R^5$ とA<sup>1</sup>が一緒になって形成する環状構造としては、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基が挙げられる。これらの環としては、インデニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、ベンゾポローリル基、ベンゾシローリル基が挙げられる。これらの基に置換し得る基としては、 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

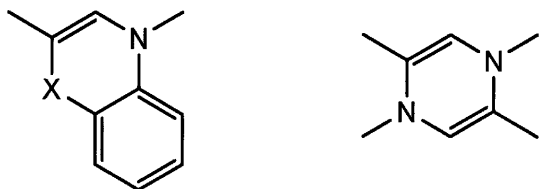
【0040】

$R^2$ と $R^3$ 又は $R^5$ と $R^6$ が一緒になって形成する環状構造としては、置換基を有していてもよい複素環式基が挙げられる。この環の例としては、次の基が挙げられる。

20

【0041】

【化10】



【0042】

(ここで、Xは、O、S、 $NR^{11}$ 、 $BR^{12}$ 、 $C(R^{11})_2$ 又は $Si(R^{12})_2$ を示す。ここで、 $R^{11}$ は水素原子又はアルキル基を示し、 $R^{12}$ はアルキル基を示す)

30

これらの環状構造に置換し得る基としては、 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基の他、電子求引性基、例えばハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルボキサミド基、パーフルオロアルキル基、ジシアノエテニル基、芳香族複素環式基が挙げられる。

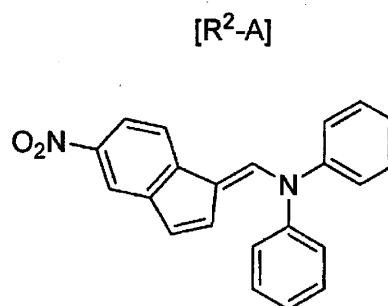
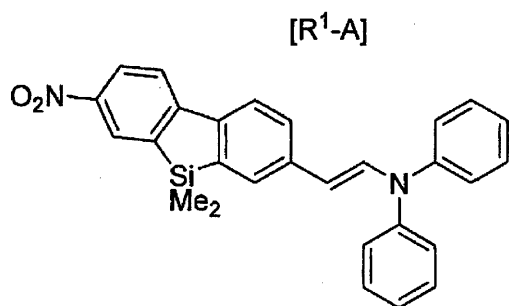
【0043】

ここで $R^2$ とA、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^3$ と $R^4$ が一緒になって環を形成した化合物の具体例を示す。

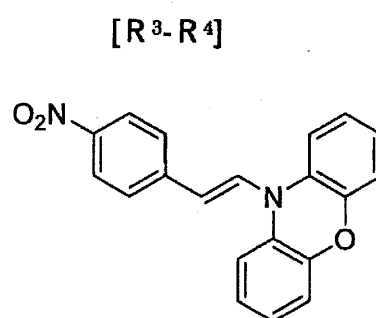
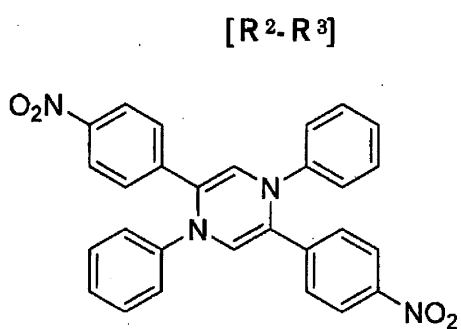
【0044】

40

【化 1 1】



10



20

【 0 0 4 5】

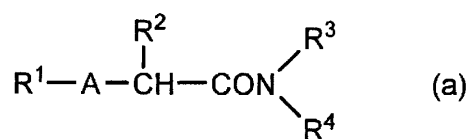
また、本発明のエナミン化合物には、幾何異性体、シス-トランス異性体、及び光学異性体が含まれる。

【 0 0 4 6】

本発明のエナミン化合物(1)は、例えば、イリジウム錯体の存在下に、一般式(a)

【 0 0 4 7】

【化 1 2】



30

【 0 0 4 8】

(式中、R<sup>1</sup>、A、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は前記と同じ)

で示されるアミド化合物とヒドロシラン化合物を反応させることにより製造できる。

【 0 0 4 9】

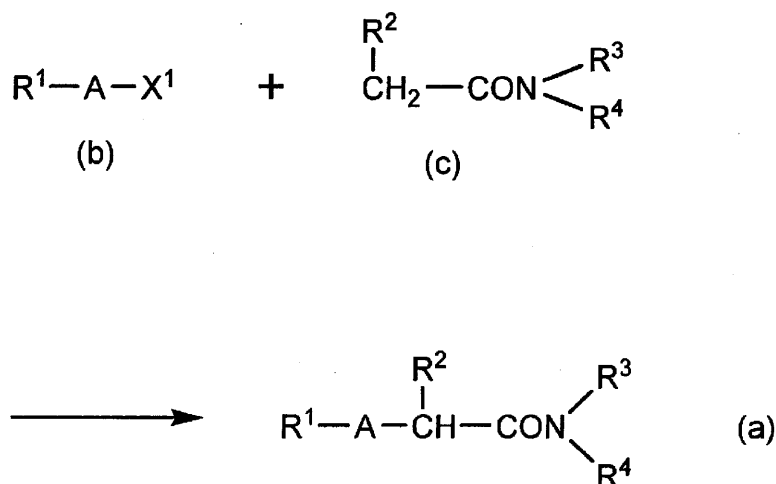
原料であるアミド化合物(a)は、例えば次式に従って製造される。

【 0 0 5 0】

40



【化 1 3】



10

【0051】

(式中、 $X^1$ は脱離基、好ましくはハロゲン原子を示し、 $A$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は前記と同じ)

【0052】

すなわち、式(b)の化合物と式(c)の化合物とをパラジウム触媒を用いてクロスカップリングさせることにより式(a)のアミド化合物が製造できる。

20

【0053】

クロスカップリング反応は、例えば式(c)のアミド化合物にブチルリチウム等の塩基を反応させ、次いで塩化亜鉛、塩化アルミニウム等を反応させた後に、パラジウム触媒の存在下に式(b)のハロゲン化物を反応させればよい。

【0054】

式(a)のアミド化合物と反応させるヒドロシラン化合物としては、ヒドロシラン(SiH)基を有する化合物であれば特に限定されないが、例えばテトラメチルジシロキサン( $\text{Me}_2\text{HSiOSiHMe}_2$ )、オクタメチルテトラシロキサン $\text{Me}_3\text{SiOSiHMeOSiHMeOSiMe}_3$ 、ポリメチルヒドロシロキサン $(\text{MeHSiO})_n$ 等が用いられる。

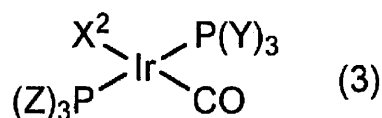
30

【0055】

イリジウム錯体としては、次の一般式(3)

【0056】

【化 1 4】



40

【0057】

(式中、 $X^2$ はハロゲン原子を示し、 $Y$ 及び $Z$ は、それぞれ、フェニル基、フェノキシ基、ピロリル基、パーフルオロフェノキシ基又はパーフルオロアルコキシ基を示す)で表される錯体が挙げられる。

【0058】

式(a)のアミド化合物とヒドロシラン化合物との反応は、少量のイリジウム錯体の存在下、トルエン、ベンゼン、キシレン、THF、塩化メチレン等の溶媒中、不活性ガス雰囲気下で15~50℃で30分~10時間反応を行えばよい。

【0059】

本発明のエナミン化合物(1)は、エナミン構造をドナー部分とし、電子求引性基をア

50

クセプター部分とするドナー - アクセプター化合物であり、紫外光 ~ 可視光を吸収し蛍光発光を生じる。その蛍光発光特性は、消光基とされる安定なニトロ基を有する化合物でさえも強い蛍光を生じる。また、本発明エナミン化合物の蛍光発光は、ヘキサン等の脂溶性媒体中でも生じるとともに、溶媒の極性の変化によって蛍光の色調が変化するという蛍光ソルバトクロミズム現象を示す。さらに、本発明エナミン化合物(1)の蛍光発光の量子収率は、極めて高く、より長波長側である赤色発光も可能である。従って、本発明エナミン化合物(1)は、種々の分野における蛍光発光剤、光増感剤として有用である。当該応用分野としては、有機太陽電池、有機トランジスタ、有機EL、生体分子の蛍光プローブ、さらに非線形光学材料(光波長の変換、光の増幅、光強度に応じた屈折率変化の機能等)、多光子吸収材料等が挙げられる。特に、生体分子の蛍光プローブにおいては、生体膜

10

**【0060】**

本発明のエナミン化合物(1)を蛍光発光剤や光増感剤として用いる場合には、当該エナミン化合物(1)のみを用いてもよいが、これらの用途に適した形態、例えばエナミン化合物(1)を含有する組成物の形態で用いることができる。当該組成物には、エナミン化合物(1)の他、電子受容体や溶剤、その他用途に応じて必要な物質を含むことが出来る。

電子受容体は、電子対を受け入れ可能な空軌道を有し、当該エナミン化合物(1)と相互作用してエナミン化合物から電子対を受け取り複合体を形成する。電子受容体としては、ルイス酸のほか、カチオン種が挙げられる。カチオン種は、プロトンやハロゲンカチオンに代表される。通常、プロトンはブレンステッド酸により提供され、ハロゲンカチオンは、ハロゲン結合供与体により提供される。またエナミンなどの電子供与体と反応すると電荷移動錯体を形成するテトラシアノエチレンやキノン類なども電子受容体として挙げる

20

**【0061】**

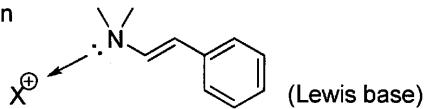
ハロゲンカチオンは電子対を受け入れる空軌道を有し、エナミン化合物と相互作用して電子対を受け入れ、複合体を形成することができる。さらに、ハロゲン同士が結合した化合物I - Clの場合、電気陰性度の差が大きいためI(+) - Cl(-)に分極し、ヨウ素上に電子対を受け入れる空軌道が生じた状態となるためエナミン化合物と複合体を形成する。また、I - C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>は、Fの電気陰性度が大きいためベンゼン環上の電子密度が低くなり、ヨウ素上に存在する非共有電子対がベンゼン環上の電子密度を補てんするように動き、ヨウ素が正に強く分極した共鳴構造により安定化する。この構造においても、同様に電子対を受け入れる空軌道を有することからエナミン化合物と複合体を形成する。さらに、ヨードイミダゾリニウム塩の場合は、PF<sub>6</sub>アニオンとイミダゾールカチオンの塩を作ることから安定であり、イミダゾール環上の電子密度を補てんするように動き、ヨウ素が正に強く分極した共鳴構造により安定化する。ヨウ素上には電子対を受け入れる空軌道が形成されるためエナミン化合物の不对電子と複合体を形成する。

30

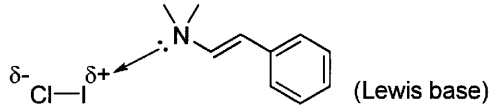
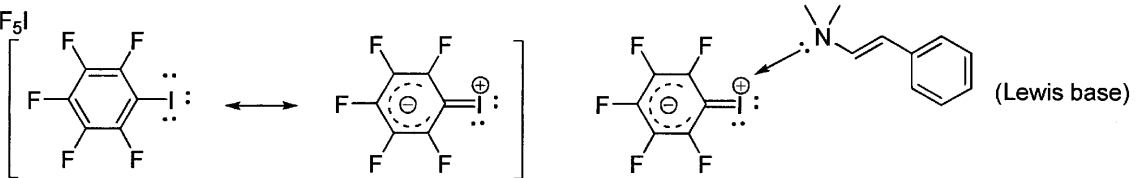
**【0062】**

## 【化 1 5】

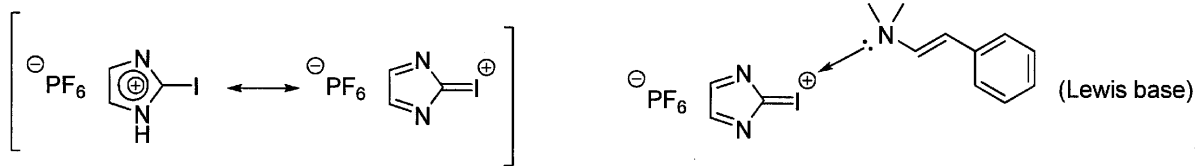
1) halogen cation



2) I-Cl

3) C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>I

4) Iodoimidazolium salt



10

20

## 【0063】

ブレンステッド酸としては、酢酸、トリフルオロ酢酸等のカルボン酸、フルオロスルホン酸、メタンスルホン酸、エチルスルホン酸、4-ドデシルベンゼンスルホン酸、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸、カンファースルホン酸、p-トルエンスルホン酸、2,4-ジニトロベンゼンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、メシチレンスルホン酸等のスルホン酸、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、tert-ブチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、ヘキサデシルホスホン酸等のホスホン酸、ジメチルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ジイソオクチルホスフィン酸等のホスフィン酸等が挙げられる。ルイス酸としては、BF<sub>3</sub>、BBr<sub>3</sub>、B(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、トリス(ピロリジノ)ボラン、トリス(メシチル)ボラン、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、アルピンボラン、トリフェニルボラン、B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、FeBr<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、InCl<sub>3</sub>、TiCl<sub>4</sub>、金属トリフラート塩が挙げられる。ハロゲン結合供与体は、ハロゲン供与体自身の構造により生じる空軌道にエナミンやフェニルピリジンなどのルイス塩基官能基の対電子を受容することができる。具体的には、パーフルオロヨードベンゼン、ハロゲン分子、ハロゲンカチオン、パーフルオロヨードアルカン、N-ハロゲノジカルボン酸イミド、1,2,3-トリアゾリニウム-5-ハライド、N,N-ジアルキルイミダゾリニウム-2-ハライド、2-ハロゲノイソインドリル-1,3-ジオン、2-ハロゲノベンゾ[d]イソチアゾール-3(2H)-オン、1,1-ジオキシド、2-ハロゲノ-5-ニトロイソインドリル-1,3-ジオン、2-ハロゲノ-3,4-ジメチルチアゾール-3-ニウム、トリフルオロスルホナート等が挙げられる。

30

40

## 【実施例】

## 【0064】

次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

## 【0065】

イリジウム錯体の合成は、シュレンクテクニクまたはグローブボックスを用いてすべての操作を不活性ガス雰囲気下で行い、遷移金属化合物の調整に用いた溶媒は、全て公知

50

の方法で脱酸素、脱水を行った後に用いた。

エナミン化合物の合成反応アミド化合物とヒドロシランの反応および溶媒精製は、全て不活性ガス雰囲気下で行い、各種反応に用いた溶媒等は、全て予め公知の方法で脱酸素、脱水を行った後に用いた。

$^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{31}\text{P}$ 、 $^{19}\text{F}$  - NMRの測定は日本電子(株)製JNM-ECA600、JNM-ECA400を、IR測定は日本分光(株)製FT/IR-550を、元素分析はPerkin Elmer製2400II/CHNを用いてそれぞれ行った。吸収スペクトルは日本分光(株)製V-570型分光光度計を用い、1cm四方の石英容器を使用して透過光を測定した。蛍光スペクトルは日立(株)製F-4500型蛍光分光光度計を使用して測定した。サンプルは1cm四方の全透明SQセルを用いて反射光を測定した。

なお、以下に示す構造式は慣用的な表現法に従って水素原子を省略している。また、Meはメチル基を、Phはフェニル基を表す。

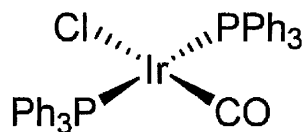
【0066】

(1) イリジウム錯体の合成

[実施例1] イリジウム錯体Aの合成

【0067】

【化16】



【0068】

50 mLシュレンク反応管に、攪拌子、 $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  100 mg (0.15 mmol) 及びトリフェニルホスフィン 158 mg (0.60 mmol) を量り取り、アルゴン置換を3回行った。反応容器を $-78^\circ\text{C}$ に冷却した状態で脱水THF 5 mLを加え、 $-78^\circ\text{C}$ のまま1時間攪拌した。その後、液体窒素を用いて溶液を凍結し、減圧下で脱気する操作を3回行った。反応容器を再度 $-78^\circ\text{C}$ に戻し、容器内をCO (1 atm) で置換した。その後、 $-78^\circ\text{C}$  および室温で1時間ずつ攪拌を行った。減圧下で溶媒を留去し、得られた黄色固体を脱水ヘキサンで洗浄した(5 mL x 3回)。その後減圧乾燥することで、イリジウム錯体 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  (A) を黄色の固体として得た(171 mg、収率73%)。得られた化合物は、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{31}\text{P}$ -NMR、IRスペクトルにより同定した。

【0069】

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7.38 - 7.72 (m, 30H, Ph)

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 243 MHz): -24.73 (s)

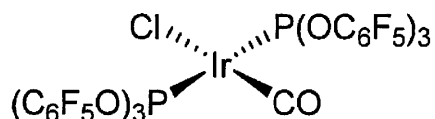
IR (KBr pellet): = 1953 (CO)  $\text{cm}^{-1}$

【0070】

[実施例2] イリジウム錯体Bの合成

【0071】

【化17】



【0072】

50 mLシュレンク反応管に攪拌子を加え、グローブボックス内で $[\text{Ir}(\text{COD})\text{C}$

1] <sub>2</sub> 100 mg (0.15 mmol) 及びトリス(ペンタフルオロフェニル)ホスファイト 345 mg (0.60 mmol) を量り取った。反応容器を -78 に冷却した状態で脱水THF 5 mL を加え、-78 のまま1時間攪拌した。その後、液体窒素を用いて溶液を凍結し、減圧下で脱気する操作を3回行った。反応容器を再度 -78 に戻し、容器内をCO (1 atm) で置換した。その後、-78 で1時間攪拌した後、-78 のまま減圧下で溶媒を留去した。得られた黄色固体を脱水THF 1 mL を用いて濾過し、濾液を濃縮後、脱水ペンタン 20 mL に溶解させ -30 で24時間静置することにより、イリジウム錯体 IrCl(CO){P(OC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub> (B) を黄色針状結晶として得た (178 mg、収率84%)。得られた化合物は、<sup>13</sup>C-NMR、<sup>19</sup>F-NMR、<sup>31</sup>P-NMR、IRスペクトル、元素分析により同定し、単結晶X線構造解析によりその構造を確認した。

【0073】

<sup>13</sup>C {<sup>19</sup>F} - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 151 MHz): 125.0 (ipso-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 138.1 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 140.0 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 141.0 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 165.1 (CO)

<sup>19</sup>F - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 565 MHz): -161.7 (dd, J<sub>F-F</sub> = 20.7 Hz, m-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), -156.7 (t, J<sub>F-F</sub> = 20.7 Hz, p-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), -151.8 (d, J<sub>F-F</sub> = 20.7 Hz, o-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)

<sup>31</sup>P - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 243 MHz): 108.0 (s)

IR (KBr pellet): =2052 (CO) cm<sup>-1</sup>

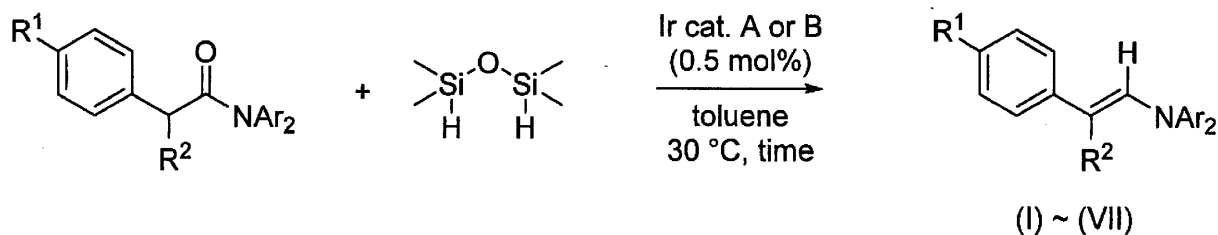
Anal. Calcd for C<sub>37</sub>O<sub>7</sub>F<sub>30</sub>P<sub>2</sub>ClIr: C, 31.39; H, 0.00 Found: C, 31.56; H, 0.12

【0074】

(2) イリジウム錯体を用いたアミド化合物とヒドロシランの反応

【0075】

【化18】



【0076】

[実施例3] イリジウム錯体Aを用いたN-(2-(4-アセチルフェニル)-ビニル)-N,N-ジフェニルアミン(I; R<sup>1</sup> = COMe, R<sup>2</sup> = H, NAr<sub>2</sub> = NPh<sub>2</sub>)の合成  
20 mLのナスフラスコに攪拌子を入れ、4-アセチルフェニル-N,N-ジフェニルアセトアミド165 mg (0.5 mmol) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、イリジウム錯体A (2.0 mg, 0.0025 mmol) を溶解させた脱水トルエン1 mL溶液からマイクロシリンジを用いて0.5 mL取り出して加えた。その後、反応容器に脱水トルエン4 mLおよび内部標準試薬としてアニソール (54 μl, 0.5 mmol) を加え、5分間攪拌し均一溶液とした後、<sup>1</sup>H-NMR測定を行った。その後、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン (177 μl, 1.0 mmol) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で30 にて2時間攪拌を行った。2時間後の<sup>1</sup>H-NMR測定から、原料のアミドの転化率は99%以上であった。溶媒留去後、0 で脱水ペンタンを加え5分間攪拌し、再度減圧下で溶媒を留去すると黄色の固体が得られた。得られた黄色の固体を再度グローブボックス内へ持ち込み、脱水ペンタン5 mLに溶解し、バイアル管に移して冷蔵庫内にて12時間静置し、生じた黄色固体を濾取することで、目的物(I)を得た (20 mg, 単離

収率 13%)。得られた生成物は<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、IR、HR-MS、および融点測定を行い同定した。これらの結果をエントリー 1 として表 1 に示す。

【0077】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 2.55 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.58 (d, J<sub>H-H</sub> = 13.7 Hz, 1H, -CH=CH-), 7.07 (d, J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, 4H, o-Ph<sup>N</sup>), 7.13 (t, J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, 2H, p-Ph<sup>N</sup>), 7.24 (d, J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2H, o-Ph), 7.38 (dd, J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, 4H, m-Ph<sup>N</sup>), 7.58 (d, J<sub>H-H</sub> = 13.7 Hz, 1H, -CH=CH-), 7.82 (d, J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2H, m-Ph).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 26.5, 107.2, 118.0, 124.1, 124.8, 129.2, 129.8, 133.5, 136.1, 143.9, 145.0, 197.4

IR (KBr pellet): = 1662 (CO) cm<sup>-1</sup>

m.p.: 115 - 116

HRMS (EI) calcd for C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>NO: 313.1467, Found: 313.1466.

【0078】

[実施例 4] イリジウム錯体 B を用いた N-(2-(4-シアノフェニル)-ビニル)-N,N-ジフェニルアミン (II; R<sup>1</sup> = CN, R<sup>2</sup> = H, NAr<sub>2</sub> = NPh<sub>2</sub>) の合成

10 mL のナスフラスコに撹拌子を入れ、4-シアノフェニル-N,N-ジフェニルアセトアミド 156 mg (0.5 mmol) およびイリジウム錯体 B (3.5 mg, 0.0025 mmol) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、脱水トルエン 5 mL および内部標準試薬としてアニソール (54 μl, 0.5 mmol) を加え、5 分間撹拌し均一溶液とした後、<sup>1</sup>H-NMR 測定を行った。その後、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン (177 μl, 1.0 mmol) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で 30 °C にて 1 時間撹拌を行った。2 時間後の<sup>1</sup>H-NMR 測定から、原料のアミドの転化率は 99% 以上であった。溶媒留去後、110 °C で 1 時間加熱し、得られた黄色固体を脱水ペンタン 5 mL で洗浄することで、目的物 (II) を黄色固体として得た (107 mg, 0.70 mmol, 単離収率 40%)。得られた生成物は<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、IR、HR-MS、および融点測定を行い同定した。これらの結果をエントリー 2 として表 1 に示す。

【0079】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 5.52 (d, J<sub>H-H</sub> = 14.2 Hz, 1H, -CH=CH-), 7.11 (d, J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 4H, o-Ph<sup>N</sup>), 7.19 (t, J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 2H, p-Ph<sup>N</sup>), 7.22 (d, J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2H, o-Ph), 7.38 (dd, J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 4H, m-Ph<sup>N</sup>), 7.47 (d, J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2H, m-Ph), 7.53 (d, J<sub>H-H</sub> = 14.2 Hz, 1H, -CH=CH-).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 106.3, 107.0, 119.9, 124.1, 124.44, 125.0, 129.9, 132.5, 136.6, 143.6, 144.8.

IR (KBr pellet): = 1583 (CO) cm<sup>-1</sup>

m.p.: 113 - 114

HRMS (EI) calcd for C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>: 296.1313, Found: 296.1313.

【0080】

[実施例 5] イリジウム錯体 B を用いた N-(2-(4-ニトロフェニル)-ビニル)-N,N-ジフェニルアミン (III; R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H, NAr<sub>2</sub> = NPh<sub>2</sub>) の合成

10 mL のナスフラスコに撹拌子を入れ、4-ニトロフェニル-N,N-ジフェニルアセトアミド 166 mg (0.5 mmol) およびイリジウム錯体 B (3.5 mg, 0.0

0.25 mmol) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、脱水トルエン 5 mL および内部標準試薬としてアニソール (54  $\mu$ l, 0.5 mmol) を加え、5 分間攪拌し均一溶液とした後、 $^1\text{H}$ -NMR 測定を行った。その後、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン (177  $\mu$ l, 1.0 mmol) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で 30  $^\circ\text{C}$  にて 6 時間攪拌を行った。6 時間後の  $^1\text{H}$ -NMR 測定から、原料のアミドの転化率は 99% 以上であった。溶媒留去後、得られた赤色粘性固体を脱水ペンタン 5 mL に溶解させ -30  $^\circ\text{C}$  で 12 時間静置することで、目的物 (III) を赤色固体として得た (97 mg, 0.31 mmol, 単離収率 61%)。得られた生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR、IR、HR-MS、および融点測定を行い同定した。これらの結果をエントリー 3 として表 1 に示す。

【0081】

$^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 5.60 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13.5$  Hz, 1 H, -CH=CH-), 7.11 (d,  $J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 4 H, o-Ph<sup>N</sup>), 7.22 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 2 H, p-Ph<sup>N</sup>), 7.30 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8.7$  Hz, 2 H, o-Ph), 7.43 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz, 4 H, m-Ph<sup>N</sup>), 7.67 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13.5$  Hz, 1 H, -CH=CH-), 8.10 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8.7$  Hz, 2 H, m-Ph).

$^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 105.9, 124.0, 124.2, 124.5, 125.3, 129.5, 129.9, 137.6, 144.4, 144.7.

IR (KBr pellet): = 1575 cm<sup>-1</sup>

m.p.: 150 - 151

HRMS (EI) calcd for C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 316.1212, Found: 316.1211.

【0082】

[実施例 6] イリジウム錯体 B を用いた N-(2-(4-(ベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール-4-イル)フェニル)-ビニル)-N,N-ジフェニルアミン (IV; R<sup>1</sup> = ベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール-4-イル, R<sup>2</sup> = H, NAr<sub>2</sub> = NPh<sub>2</sub>) の合成

10 mL のナスフラスコに攪拌子を入れ、4-(ベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール-4-イル)-フェニル-N,N-ジフェニルアセトアミド 211 mg (0.5 mmol) およびイリジウム錯体 B (3.5 mg, 0.0025 mmol) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、脱水トルエン 5 mL および内部標準試薬としてアニソール (54  $\mu$ l, 0.5 mmol) を加え、5 分間攪拌し均一溶液とした後、 $^1\text{H}$ -NMR 測定を行った。その後、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン (177  $\mu$ l, 1.0 mmol) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で 30  $^\circ\text{C}$  にて 2 時間攪拌を行った。2 時間後の  $^1\text{H}$ -NMR 測定から、原料のアミドの転化率は 99% 以上であった。溶媒留去後、得られた赤色粘性固体を脱水ペンタン 5 mL に溶解させ -30  $^\circ\text{C}$  で 12 時間静置することで、目的物 (IV) を赤色固体として得た (89 mg, 0.21 mmol, 単離収率 42%)。得られた生成物は  $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR、IR、HR-MS、および融点測定を行い同定した。これらの結果をエントリー 4 として表 1 に示す。

【0083】

$^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 5.69 (d,  $J_{\text{H-H}} = 14.3$  Hz, 1 H, -CH=CH-), 7.14 - 7.17 (m, 6 H, Ph), 7.36 - 7.39 (m, 6 H, Ph), 7.50 (d,  $J_{\text{H-H}} = 14.3$  Hz, 1 H, -CH=CH-), 7.67 (t,  $J_{\text{H-H}} = 8.2$  Hz, 2 H, Ph), 7.85 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8.2$  Hz, 2 H, Ph), 7.96 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8.2$  Hz, 1 H, Ph).

$^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 102.3, 111.5, 112.3, 114.6, 114.9, 115.2, 117.0, 119.0, 119.1, 12

10

20

30

40

50

2.5, 122.9, 123.1, 126.5, 131.7, 140.1

IR (KBr pellet): = 1632, 1588 cm<sup>-1</sup>

m.p.: 134 - 135

HRMS (EI) calcd for C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>S: 405.1300, Found: 405.1300.

【0084】

[実施例7] イリジウム錯体Bを用いたN-(2-(4'-ニトロ-(1,1'-ビフェニル)-4-イル)-ビニル)-N,N-ジフェニルアミン(V; R<sup>1</sup>=Ph-NO<sub>2</sub>, R<sup>2</sup>=H, NAr<sub>2</sub>=NPh<sub>2</sub>)の合成

10 mLのナスフラスコに撹拌子を入れ、4'-ニトロ-(1,1'-ビフェニル)-4-イル-N,N-ジフェニルアセトアミド204 mg (0.5 mmol)およびイリジウム錯体B (3.5 mg, 0.0025 mmol)を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、脱水トルエン5 mLおよび内部標準試薬としてアニソール(54 μl, 0.5 mmol)を加え、5分間撹拌し均一溶液とした後、<sup>1</sup>H-NMR測定を行った。その後、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(177 μl, 1.0 mmol)を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で30℃にて3時間撹拌を行った。3時間後の<sup>1</sup>H-NMR測定から、原料のアミドの転化率は99%以上であった。溶媒留去後、得られた赤色粘性固体を脱水ペンタン5 mLに溶解させ、30℃で12時間静置することで、目的物(V)を赤色固体として得た(115 mg, 0.26 mmol, 単離収率59%)。得られた生成物は<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、IR、HR-MS、および融点測定を行い同定した。これらの結果をエントリー5として表1に示す。

10

20

【0085】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 5.62 (d, J<sub>H-H</sub>=14.2 Hz, 1 H, -CH=CH-), 7.11-7.19 (m, 6 H, Ph), 7.31 (d, J<sub>H-H</sub>=8.2 Hz, 2 H, Ph), 7.35 (dd, J<sub>H-H</sub>=7.7 Hz, 4 H, m-Ph), 7.49-7.54 (m, 3 H, Ph, -CH=CH-), 7.72 (d, J<sub>H-H</sub>=8.8 Hz, 2 H, Ph), 8.27 (d, J<sub>H-H</sub>=8.8 Hz, 2 H, Ph)。

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 107.7, 117.9, 121.1, 124.0, 125.1, 127.1, 127.7, 127.9, 128.1, 129.5, 129.8, 130.6, 134.8, 142.3, 142.5, 145.2

30

IR (KBr pellet): = 1586, 1552 cm<sup>-1</sup>

m.p.: 194 - 195

HRMS (EI) calcd for C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 392.1525, Found: 392.1525.

【0086】

[実施例8] イリジウム錯体Bを用いたN-(2-(4-ニトロフェニル)-2-メチルビニル)-N,N-ジフェニルアミン(VI; R<sup>1</sup>=NO<sub>2</sub>, R<sup>2</sup>=Me, NAr<sub>2</sub>=NPh<sub>2</sub>)の合成

20 mLのナスフラスコに撹拌子を入れ、4-ニトロフェニル-N,N-ジフェニルプロパンアミド693 mg (2.0 mmol)およびイリジウム錯体B (14.0 mg, 0.01 mmol)を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、脱水トルエン2 mLおよび内部標準試薬としてアニソール(216 μl, 2.0 mmol)を加え、5分間撹拌し均一溶液とした後、<sup>1</sup>H-NMR測定を行った。その後、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(712 μl, 4.0 mmol)を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で30℃にて30分撹拌を行った。30分後の<sup>1</sup>H-NMR測定から、原料のアミドの転化率は99%以上であった。溶媒留去後、脱水トルエン2 mLを加え、100℃で30分加熱し、再度減圧乾燥した。得られた赤色の粘性液体をシリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン、ヘキサン/酢酸エチル=9:1)にて2回精製を行い、目的物(VI)を赤色固体として得た(383

40

50



mg、1.16 mmol、単離収率58%)。なお、生成物は、トランス体：シス体 = 95 : 5の混合物であった。得られた生成物は<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、IR、HR-MS、および融点測定を行い同定した。これらの結果をエントリー6として表1に示す。

【0087】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 1.68 (d, J<sub>H-H</sub> = 1.4 Hz, 3H, -CH=CMe-), 6.82 (q, J<sub>H-H</sub> = 1.4 Hz, 1H, -CH=CMe-), 7.06 - 7.14 (m, 6H, Ph), 7.33 (t, J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 4H, Ph), 7.55 (d, J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 2H, Ph), 8.16 (d, J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 2H, Ph).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 16.0, 121.0, 122.7, 123.6, 123.9, 125.3, 129.4, 134.4, 145.7, 146.2, 149.1

IR (KBr pellet): = 1581 cm<sup>-1</sup>

m.p.: 120 - 121

HRMS (EI) calcd for C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 330.1368, Found: 330.1364.

【0088】

[実施例9] イリジウム錯体Bを用いた10-(2-(4-ニトロフェニル)-ビニル)-10H-フェノキサジン(VII; R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H, NAr<sub>2</sub> = 10H-Phenoxazinyl)の合成

10 mLのナスフラスコに攪拌子を入れ、10-(4-ニトロフェニル)-フェノキサジン-10H-イルアセトアミド173 mg (0.5 mmol) およびイリジウム錯体B (3.5 mg, 0.0025 mmol) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、脱水トルエン1 mL および内部標準試薬としてアニソール(54 μl, 0.5 mmol) を加え、5分間攪拌し均一溶液とした後、<sup>1</sup>H-NMR測定を行った。その後、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン(177 μl, 1.0 mmol) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で30にて1時間攪拌を行った。1時間後の<sup>1</sup>H-NMR測定から、原料のアミドの転化率は99%以上であった。溶媒留去後、80で30分加熱し、得られた赤色の粘性液体を脱水ペンタン10 mLに溶解させ、-30で12時間静置することで、赤色結晶を得た。その後、シリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン、ヘキサン/酢酸エチル = 49 : 1)にて3回精製を行い、目的物(VII)を赤色固体として得た(66 mg, 0.20 mmol, 単離収率40%)。得られた生成物は<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、IR、HR-MS、および融点測定を行い同定した。これらの結果をエントリー7として表1に示す。

【0089】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 6.55 (d, J<sub>H-H</sub> = 14.6 Hz, 1H, -CH=CH-) 7.00 - 7.12 (m, 6H, Ph), 7.27 (dd, J<sub>H-H</sub> = 8.3 Hz, 2H, Ph), 7.34 (d, J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2H, Ph), 7.37 (d, J<sub>H-H</sub> = 14.6 Hz, 2H, -CH=CH-), 8.13 (d, J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2H, Ph).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 105.1, 117.3, 119.1, 124.0, 124.5, 124.6, 125.4, 131.6, 134.5, 145.0, 145.3, 149.3


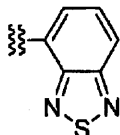
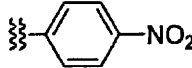
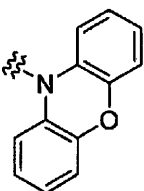
IR (KBr pellet): = 1579 cm<sup>-1</sup>

m.p.: 178 - 179

HRMS (EI) calcd for C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 330.1004, Found: 330.1004.

【0090】

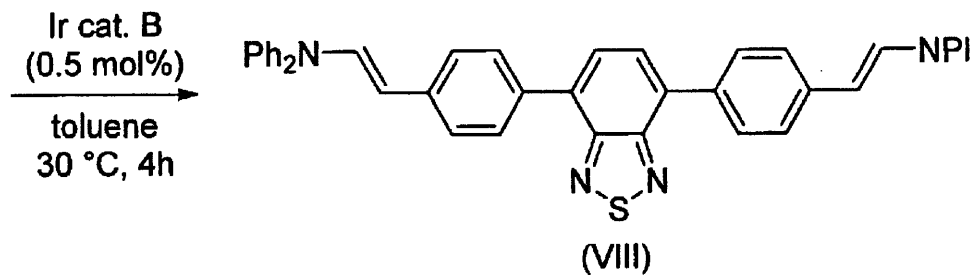
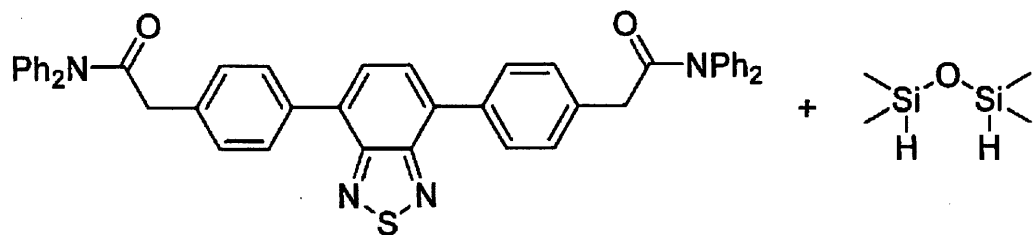
【表 1】

エントリー	化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	NAr <sub>2</sub>	Ir 触媒	時間	転換率 [%]	収率 [%]
1	(I)		H	NPh <sub>2</sub>	A	2	>99	13
2	(II)	-CN	H	NPh <sub>2</sub>	B	2	>99	40
3	(III)	-NO <sub>2</sub>	H	NPh <sub>2</sub>	B	6	>99	61
4	(IV)		H	NPh <sub>2</sub>	B	2	>99	42
5	(V)		H	NPh <sub>2</sub>	B	3	>99	59
6	(VI)	-NO <sub>2</sub>	Me	NPh <sub>2</sub>	B	0.5	>99	58
7	(VII)	-NO <sub>2</sub>	H		B	1	>99	40

単離収率 (%)

【 0 0 9 1 】

【 化 1 9 】



【 0 0 9 2 】

【実施例 10】イリジウム錯体 B を用いた N, N' - ( ( 1 E , 1 ' E ) - ( ベンゾ [ c ] [ 1 , 2 , 5 ] チアジアゾール - 4 , 7 - ジイルビス ( 4 , 1 - フェニレン ) ) ビス ( エテン - 2 , 1 - ジイル ) ) ビス ( N - フェニルアニリン ) ( VIIII ) の合成

10 mL のナスフラスコに攪拌子を入れ、2, 2' - ( ベンゾ [ c ] [ 1 , 2 , 5 ] チアジアゾール - 4 , 7 - ジイルビス ( 4 , 1 - フェニレン ) ) ビス ( N, N' - ジフェニ

10

20

30

40

50

ルアセトアミド) 353 mg (0.5 mmol) およびイリジウム錯体 B (7.1 mg, 0.005 mmol) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、脱水トルエン 7 mL および内部標準試薬としてアニソール (54  $\mu$ l, 0.5 mmol) を加え、5 分間攪拌し均一溶液とした後、 $^1\text{H}$ -NMR 測定を行った。その後、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン (177  $\mu$ l, 1.0 mmol) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で 30  $^\circ\text{C}$  にて 4 時間攪拌を行った。4 時間後の  $^1\text{H}$ -NMR 測定から、原料のアミドの転化率は 99% 以上であった。溶媒留去後、80  $^\circ\text{C}$  で 30 分加熱し、得られた赤色の粘性液体を脱水ペンタン 10 mL に溶解させ、-30  $^\circ\text{C}$  で 12 時間静置することで、目的物 (VII) を赤色結晶として得た (400 mg, 0.45 mmol, 単離収率 89%)。得られた生成物は  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, IR, HR-MS, および融点測定を行い同定した。

10

## 【0093】

$^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 5.70 (d,  $J_{\text{H-H}} = 14.2$  Hz, 2H, -CH=CH-), 7.14 - 7.20 (m, 12H, Ph), 7.30 - 7.42 (m, 12H, Ph), 7.50 (d,  $J_{\text{H-H}} = 14.2$  Hz, 1H, -CH=CH-), 7.75 (s, 2H, Ph), 7.90 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8.2$  Hz, 4H, Ph).

$^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } - NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 108.7, 121.1, 123.9, 124.3, 124.7, 127.5, 129.5, 129.7, 134.3, 138.6, 145.4, 154.3

IR (KBr pellet): = 1631, 1589  $\text{cm}^{-1}$

20

m.p.: 227 - 228

HRMS (EI) calcd for C<sub>46</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>S: 674.2504, Found: 674.2504.

## 【0094】

(3) エナミン化合物 (I) ~ (VII) の蛍光特性

紫外可視吸収スペクトルは  $1 \times 10^{-5}$  M、蛍光スペクトルは  $1 \times 10^{-5}$  M の濃度でそれぞれ測定した。溶液の調製は、以下のように行った。化合物 (I) ~ (VII) を極性の異なる溶媒 (ヘキサン、トルエン、THF、クロロホルム、ジクロロメタン、DMF) にそれぞれ溶解させて  $1 \times 10^{-4}$  M の溶液を作成した。 $1 \times 10^{-4}$  M の溶液 1 mL を 10 mL メスフラスコにガスタイトシリンジ (1 mL) を用いてそれぞれ量り取り、メスフラスコ標線まで対応する溶媒を追加して、 $1 \times 10^{-5}$  M の溶液とした。 $1 \times 10^{-5}$  M の溶液を同様の手法で  $1 \times 10^{-6}$  M 溶液へと希釈した。蛍光量子収率の測定は浜松ホトニクス製の絶対 PL 量子収率測定装置を用いて  $1 \times 10^{-5}$  M で測定した。各種溶媒中における (I) ~ (VII) の最大吸収波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ )、モル吸光係数 ( $\epsilon$ )、励起波長 ( $\lambda_{\text{ex}}$ )、最大蛍光波長 ( $\lambda_{\text{f}}$ )、及び蛍光量子収率 ( $\Phi_{\text{f}}$ ) の値をまとめて「表 2」に記載した。また、化合物 (III) の吸収スペクトルを図 1、蛍光スペクトルを図 2、類似構造の比較物性を図 3 に示した。また、化合物 (IV) の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを「図 4」および「図 5」に示した。また、化合物 (VII) の吸収スペクトルを「図 6」、蛍光スペクトルを「図 7」に示した。

30

表 2、及び図 1 と図 2、図 4 と図 5、図 6 と図 7 から明らかなように、本発明のエナミン化合物は、溶媒の種類 (極性) により最大吸収波長  $\lambda_{\text{abs}}$ 、最大蛍光波長  $\lambda_{\text{f}}$  が変化 (シフト)、すなわち、発光色が変化する「ソルバトクロミズム (Solvatochromism)」特性を示すことがわかる。

40

例えば、本発明の化合物 (III) の吸収スペクトル (図 1) と蛍光スペクトル (図 2) をみると、溶媒の極性が大 (hexane toluene THF CHCl<sub>3</sub> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> DMF) となるに従い、最大吸収波長  $\lambda_{\text{abs}}$ 、最大蛍光波長  $\lambda_{\text{f}}$  が顕著に長波長シフトし、また、目視で確認できるレベルの蛍光強度を有している。溶媒が hexane と DMF の場合の蛍光スペクトルを比較すると、最大蛍光波長  $\lambda_{\text{f}}$  (nm) のシフト量は 117 nm と極めて大きいことがわかる。

これらの挙動は、化合物 (IV) および化合物 (VII) においても同様に認められ、本発明の化合物が極めて顕著なソルバトクロミズム特性を示すことが見出された。この

50

ように、本発明の化合物は幅広い可視光領域での強い吸収・発光を可能とするものであり、生体組織透過性の高い橙色領域（595nm～610nm）や赤色波長域（610nm～750nm）での発光に好適であり、生体プローブやセンサー等への適用も可能である。なお、本発明の化合物は分子設計により、さらに長波長側の近赤外領域での発光も可能ならしめるものである。

。【 0 0 9 5 】

【表 2】

化合物	溶媒	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\epsilon$	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$\lambda_{\text{f}}^{\text{b}}$ (nm)	$\Phi^{\text{a,c}}$	
(I)	トルエン	381	25,000	390	433	0.01	
		379	25,000	390	428	0.02	
	THF				453		
					469		
		CHCl <sub>3</sub>	389	32,000	390	476	0.00
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	386	44,000	390	483	0.00
DMF	388	22,000	390	481	0.06		
(II)	トルエン	370	31,000	370	417	<0.01 <sup>d</sup>	
		370	23,800	370	416		
	THF				449	<0.01 <sup>d</sup>	
					472		
					418	<0.01 <sup>d</sup>	
	CHCl <sub>3</sub>	374	25,800	370	443	<0.01 <sup>d</sup>	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	374	22,900	370	418		
					454	<0.01 <sup>d</sup>	
	DMF				474		
		375	26,700	370	415	<0.01 <sup>d</sup>	
				453			
(III)	Hexane	404	26,000	405	474	0.02	
	Toluene	424	21,700	420	522	0.54	
	THF	431	30,200	430	549	0.65	
	CHCl <sub>3</sub>	438	24,200	440	576	0.09	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	439	22,200	440	586	0.05	
	DMF	446	22,400	445	591	0.03	
(IV)	Hexane	419	10,000	430	500	0.37	
	Toluene	426	12,100	430	552	0.61	
	THF	425	11,600	430	589	0.26	
	CHCl <sub>3</sub>	426	11,500	430	592	0.08	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	422	9,600	430	603	0.04	
	DMF	422	10,000	430	-	0.01	
(V)	Toluene	413	26,000	415	-	0.64	
	THF	415	26,200	415	-	0.05	
	CHCl <sub>3</sub>	419	26,000	-	-	0.00	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	419	22,200	-	-	0.00	
	DMF	420	25,500	-	-	0.00	
(VI)	Toluene	425	12,800	430	562	0.13 <sup>d</sup>	
	THF	428	14,400	430	605	0.17 <sup>d</sup>	
	CHCl <sub>3</sub>	436	15,100	440	675	0.01 <sup>d</sup>	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	436	14,500	440	-	-	
	DMF	435	14,200	440	-	-	
(VII)	Toluene	431	17,000	430	494	<0.01 <sup>d</sup>	
	THF	433	17,100	430	493	<0.01 <sup>d</sup>	
	CHCl <sub>3</sub>	442	17,300	440	-	-	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	440	14,600	440	508	<0.01 <sup>d</sup>	
	DMF	444	13,400	440	-	-	
(VIII)	Toluene	464	34,300	460	571	0.29	
	THF	465	34,100	460	605	0.05	
	CHCl <sub>3</sub>	463	30,000	460	602	0.31	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	462	22,200	460	613	0.17	
	DMF	467	22,000	460	-	-	

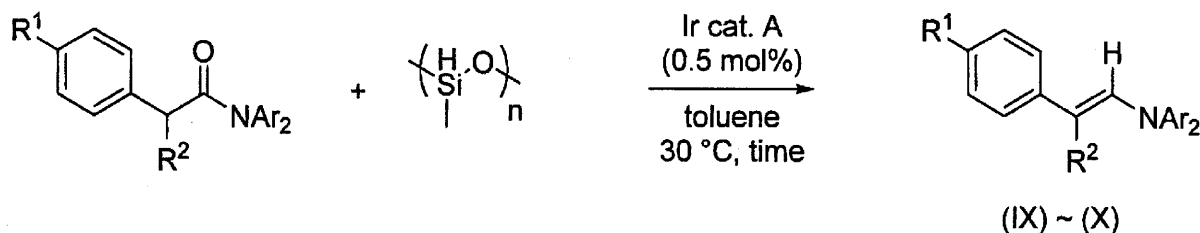
<sup>a</sup>at 1.0x10<sup>-5</sup>M. <sup>b</sup>at 1.0x10<sup>-6</sup>M. <sup>c</sup>絶対蛍光量子収率. <sup>d</sup>対キニ-ネ硫酸塩 ( $\lambda_{\text{f}}$ , 0.55, ex350nm)

m) 0.5M 硫酸中.

(4) イリジウム錯体を用いたアミド化合物とヒドロシランの反応

【0097】

【化20】



10

【0098】

[実施例11] イリジウム錯体Aを用いたN-(2-(4-(ジメシチルボリル)フェニル)-ビニル)-N,N-ジフェニルアミン(IX; R<sup>1</sup> = B(mesityl)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H, NAr<sub>2</sub> = NPh<sub>2</sub>)の合成

3回以上脱気/Ar置換した20mLシュレンク管に、基質アミドに対して[Ir] = 0.5 mol%になるよう希釈調整した脱水トルエン0.5mLと、ポリメチルヒドロシロキサン(PMHS)をH-Si換算で4.0mmol(0.266g)入れ、室温で30分攪拌し均一溶液を調整した。その後、基質アミド1.0mmolを添加し、室温で1時間反応させた。反応後、形成した不溶性ケイ素樹脂より、ジエチルエーテルで抽出しながら、綿ろ過に通し、細かい不溶性ケイ素樹脂を除去した。抽出した反応溶液から減圧により溶媒を留去することで、目的の化合物(IX)を得た(単離収率70%)。得られた生成物は<sup>1</sup>H-NMR、IR、HR-MS、および融点測定を行い同定した。これらの結果をエントリー8として表3に示す。

20

【0099】

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 270MHz): 2.03(s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.30(s, 6H, CH<sub>3</sub>), 5.59(d, J<sub>H-H</sub> = 13.9Hz, 1H, -CH=CH-), 6.81(s, 4H, mesityl), 7.05-7.45(m, 14H, Ph), 7.55(d, J<sub>H-H</sub> = 13.9Hz, 1H, -CH=CH-).

IR(KBr pellet): = 1584 cm<sup>-1</sup>

m.p.: 95-97

HRMS(FAB) calcd for C<sub>38</sub>H<sub>38</sub>NB: 519.3097, Found: 519.3106.

30

【0100】

[実施例12] イリジウム錯体Aを用いたN-(2-(4-(ジメシチルボリル)フェニル)-ビニル)-N,N-ビス(p-メトキシフェニル)アミン(X; R<sup>1</sup> = B(mesityl)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H, NAr<sub>2</sub> = N(p-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)の合成

3回以上脱気/Ar置換した20mLシュレンク管に、基質アミドに対して[Ir] = 0.5 mol%になるよう希釈調整した脱水トルエン0.5mLと、ポリメチルヒドロシロキサン(PMHS)をH-Si換算で4.0mmol(0.266g)入れ、室温で30分攪拌し均一溶液を調整した。その後、基質アミド1.0mmolを添加し、室温で1時間反応させた。反応後、形成した不溶性ケイ素樹脂より、ジエチルエーテルで抽出しながら、綿ろ過に通し、細かい不溶性ケイ素樹脂を除去した。抽出した反応溶液から減圧により溶媒を留去することで、目的の化合物(X)を得た(単離収率62%)。得られた生成物は<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、IR、HR-MS、および融点測定を行い同定した。これらの結果をエントリー9として表3に示す。

40

【0101】

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 270MHz): 2.03(s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.30(s, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.81(s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 5.49(d, J<sub>H-H</sub> = 14.0Hz, 1H, -CH=CH-), 6.81(s, 4H, mesityl), 6.88

50

(d,  $J_{H-H} = 8.7 \text{ Hz}$ , 4H, Ar), 7.03 (d,  $J_{H-H} = 8.7 \text{ Hz}$ , 4H, Ar), 7.13 (d,  $J_{H-H} = 7.7 \text{ Hz}$ , 4H, Ar), 7.38 (d,  $J_{H-H} = 7.7 \text{ Hz}$ , 4H, Ar), 7.49 (d,  $J_{H-H} = 14.0 \text{ Hz}$ , 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ).

$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 21.3, 23.5, 55.6, 106.3, 114.9, 123.4, 125.2, 125.4, 128.1, 128.3, 129.1, 136.4, 137.9, 138.2, 138.7, 140.9, 141.5, 142.0, 1143.0, 156.6

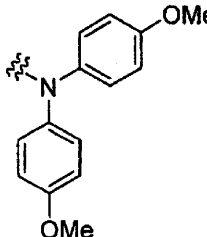
IR (KBr pellet): = 1585 cm<sup>-1</sup>

m.p.: 100 - 103

HRMS (FAB) calcd for C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>NO<sub>2</sub>B: 579.3309, Found: 579.3310.

【0102】

【表3】

エントリー	化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	NAr <sub>2</sub>	Ir 触媒	時間	転換率 [%]	収率 [%]
8 <sup>b</sup>	(IX)	-B(mesityl) <sub>2</sub>	H	NPh <sub>2</sub>	A	1	>99	70
9 <sup>b</sup>	(X)	-B(mesityl) <sub>2</sub>	H		A	1	>99	62

<sup>a</sup>単離収率 [%] <sup>b</sup>ポリメチルヒドロシロキサン (PMHS) 使用

【0103】

(5) エナミン化合物 (IX) ~ (X) の蛍光物性

紫外可視吸収スペクトルは  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、蛍光スペクトルは  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  の濃度でそれぞれ測定した。溶液の調製は、以下のように行った。化合物 (IX) ~ (X) を極性の異なる溶媒 (シクロヘキサン、エタノール) にそれぞれ溶解させて  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  の溶液を作成した。  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  の溶液 1 mL を 10 mL メスフラスコにガスタイトシリンジ (1 mL) を用いてそれぞれ量り取り、メスフラスコ標線まで対応する溶媒を追加して、  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  の溶液とした。  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  の溶液を同様の手法で  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$  溶液へと希釈した。蛍光量子収率の測定は  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  で測定した。各種溶媒中における (IX) ~ (X) の最大吸収波長 ( $\lambda_{\text{abs}}$ )、モル吸光係数 ( $\epsilon$ )、励起波長 ( $\lambda_{\text{ex}}$ )、最大蛍光波長 ( $\lambda_{\text{f}}$ )、及び蛍光量子収率 ( $\Phi^{\text{a}}$ ) の値をまとめて「表4」に記載した。

【0104】

【表4】

化合物	溶媒	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\epsilon$	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$\lambda_{\text{f}}^{\text{b}}$ (nm)	$\Phi^{\text{a}}$
(IX)	シクロヘキサン <sup>c</sup>	405	-	300	-	0.03
	エタノール <sup>d</sup>	405	-	300	478	<0.01
(X)	シクロヘキサン <sup>c</sup>	418	-	300	461	0.08
	エタノール <sup>d</sup>	418	-	300	509	<0.01

<sup>a</sup>at  $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ . <sup>b</sup>at  $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ . <sup>c</sup>対 9, 10-ジフェニルアントラセン. <sup>d</sup>対アントラセン.

10

20

30

40

50

## 【 0 1 0 5 】

## ( 6 ) D F T 計算によるエナミン化合物の吸収波長のシミュレーション

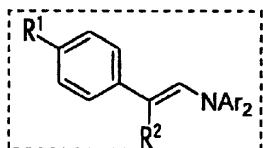
計算には Gaussian 09 rev. c ソフトウェアを用いた。対象分子の構造最適化においては、汎関数に B3LYP を、基底関数に 6 - 31 G<sup>\*\*</sup> を採用した。吸光波長は構造最適化によって得られた分子構造について、TD 計算によって算出した。TD 計算については、汎関数に B3LYP を、基底関数に 6 - 31 G<sup>\*\*</sup> を採用した。

計算によって得られた吸光波長、HOMO、LUMO のエネルギー ( e V )、および HOMO - LUMO 間のエネルギー差 ( e V ) を表 5 に記載した。R<sup>1</sup> はアクセプター部位、R<sup>2</sup> はエナミン上の置換基、NAr<sub>2</sub> はドナー部位をそれぞれ表す。

## 【 0 1 0 6 】



【表 5】



Entry	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	NAr <sub>2</sub>	$\lambda_{\text{abs,calc}}$ (nm)	HOMO <sub>calc</sub> (eV)	LUMO <sub>calc</sub> (eV)	E <sub>g,calc</sub> (eV)
1		H	NPh <sub>2</sub>	343	-5.05	-1.50	3.55
1		H	NPh <sub>2</sub>	379	-5.13	-1.63	3.50
2	-CF <sub>3</sub>	H	NPh <sub>2</sub>	343	-5.09	-1.12	3.97
2	-CN	H	NPh <sub>2</sub>	360	-5.21	-1.49	3.72
3	-NO <sub>2</sub>	H	NPh <sub>2</sub>	417	-5.32	-2.14	3.18
1		H	NPh <sub>2</sub>	461	-5.39	-2.57	2.82
5		H	NPh <sub>2</sub>	373	-4.96	-1.30	3.66
5		H	NPh <sub>2</sub>	427	-4.95	-1.78	3.17
4		H	NPh <sub>2</sub>	486	-4.79	-1.87	2.92
4		H	NPh <sub>2</sub>	547	-4.84	-2.24	2.60
4		Me	NPh <sub>2</sub>	548	-4.91	-2.32	2.59
4		Ph	NPh <sub>2</sub>	552	-4.88	-2.30	2.58
5		H	NPh <sub>2</sub>	525	-5.37	-2.75	2.62
7	-NO <sub>2</sub>	H		534	-5.49	-2.89	2.60
7	-NO <sub>2</sub>	H		442	-5.97	-2.89	3.08

10

20

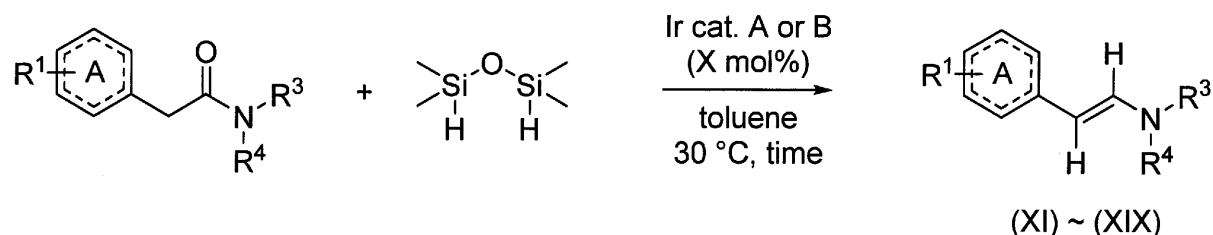
30

40

(イリジウム錯体を用いたアミド化合物とヒドロシランの反応)

【0108】

【化21】



10

【0109】

[実施例13] イリジウム錯体Aを用いたN-(2-(4-フルオロフェニル)-ビニル)-N,N-ジフェニルアミン(XI;  $R^1 = F$ ,  $A = 1,4-C_6H_4$ ,  $R^3 = R^4 = Ph$ )の合成

20 mLのナスフラスコに撹拌子を入れ、4-フルオロフェニル-N,N-ジフェニルアセトアミド152 mg (0.5 mmol)を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、イリジウム錯体A (0.2 mg, 0.25  $\mu$ mol)、脱水トルエン0.5 mLおよび内部標準試薬としてアニソール(54  $\mu$ l, 0.5 mmol)を加え、その後、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(177  $\mu$ l, 1.0 mmol)を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で30℃にて2時間撹拌を行った。2時間後の<sup>1</sup>H-NMR測定から、原料のアミドの転化率は97%であった。溶媒留去後、-78℃で脱水ペンタンを用いて洗浄し、再度減圧下で乾燥することで白色の固体として目的物(XI)を得た(132 mg, 単離収率91%)。得られた生成物は<sup>1</sup>H-NMR測定を行い同定した。これらの結果をエントリー1として表6に示す。

20

【0110】

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 5.57 (d,  $J_{H-H} = 13.7$  Hz, 1 H, -CH=CH-), 6.93 (t,  $J_{H-H} = 7.8$  Hz, 2 H, p-Ph<sup>N</sup>), 7.09 - 7.16 (8 H, o-Ph<sup>N</sup>, F-Ph), 7.32 (d,  $J_{H-H} = 13.7$  Hz, 1 H, -CH=CH-), 7.35 (dd,  $J_{H-H} = 7.8$  Hz, 4 H, m-Ph<sup>N</sup>).

30

【0111】

[実施例14] イリジウム錯体Aを用いたN-(2-(4-クロロフェニル)-ビニル)-N,N-ジフェニルアミン(XII;  $R^1 = Cl$ ,  $A = 1,4-C_6H_4$ ,  $R^3 = R^4 = Ph$ )の合成

20 mLのナスフラスコに撹拌子を入れ、4-クロロフェニル-N,N-ジフェニルアセトアミド161 mg (0.5 mmol)を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、イリジウム錯体A (0.2 mg, 0.25  $\mu$ mol)、脱水トルエン0.5 mLおよび内部標準試薬としてアニソール(54  $\mu$ l, 0.5 mmol)を加え、その後、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(177  $\mu$ l, 1.0 mmol)を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で30℃にて2時間撹拌を行った。2時間後の<sup>1</sup>H-NMR測定から、原料のアミドの転化率は95%であった。溶媒留去後、-78℃で脱水ペンタンを用いて洗浄し、再度減圧下で乾燥することで白色の固体として目的物(XII)を得た(109 mg, 単離収率71%)。得られた生成物は<sup>1</sup>H-NMR測定を行い同定した。これらの結果をエントリー2として表6に示す。

40

【0112】

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 5.53 (d,  $J_{H-H} = 13.7$  Hz, 1 H, -CH=CH-), 7.09 - 7.19 (10 H, o-Ph<sup>N</sup>, p-Ph<sup>N</sup>, Cl-Ph), 7.35 (dd,  $J_{H-H} = 7.8$  Hz, 4 H, m-Ph<sup>N</sup>), 7.36 (d,  $J_{H-H} = 13.7$  Hz, 1 H, -CH=CH-).

50

## 【0113】

[実施例15] イリジウム錯体Bを用いたN-(2-(4-プロモフェニル)-ビニル)-N,N-ジフェニルアミン(XIII;  $R^1 = Cl$ ,  $A = 1, 4-C_6H_4$ ,  $R^3 = R^4 = Ph$ )の合成

20 mLのナスフラスコに撹拌子を入れ、4-プロモフェニル-N,N-ジフェニルアセトアミド183 mg (0.5 mmol)を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、イリジウム錯体B (0.2 mg, 0.15  $\mu$ mol)、脱水トルエン0.5 mLおよび内部標準試薬としてアニソール(54  $\mu$ l, 0.5 mmol)を加え、その後、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン(177  $\mu$ l, 1.0 mmol)を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で30にて2時間撹拌を行った。2時間後の<sup>1</sup>H-NMR測定から、原料のアミドの転化率は99%以上であった。溶媒留去後、-78で脱水ペンタンを用いて洗浄し、再度減圧下で乾燥することで白色の固体として目的物(XIII)を得た(144 mg, 単離収率82%)。得られた生成物は<sup>1</sup>H-NMR測定を行い同定した。これらの結果をエントリー3として表6に示す。

10

## 【0114】

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 5.50 (d,  $J_{H-H} = 13.7$  Hz, 1 H, -CH=CH-), 7.08-7.16 (8 H, o-Ph<sup>N</sup>, p-Ph<sup>N</sup>, Br-Ph), 7.33 (dd,  $J_{H-H} = 7.8$  Hz, 4 H, m-Ph<sup>N</sup>), 7.35 (d,  $J_{H-H} = 7.8$  Hz, 2 H, Br-Ph), 7.38 (d,  $J_{H-H} = 13.7$  Hz, 1 H, -CH=CH-).

20

## 【0115】

[実施例16] イリジウム錯体Aを用いたN-(2-(4-ホルミルフェニル)-ビニル)-N,N-ジフェニルアミン(XIV;  $R^1 = CHO$ ,  $A = 1, 4-C_6H_4$ ,  $R^3 = R^4 = Ph$ )の合成

20 mLのナスフラスコに撹拌子を入れ、4-ホルミルフェニル-N,N-ジフェニルアセトアミド315 mg (1.0 mmol)を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、イリジウム錯体A (78  $\mu$ g, 0.10  $\mu$ mol)、脱水トルエン5 mLおよび内部標準試薬としてアニソール(108  $\mu$ l, 1.0 mmol)を加え、その後、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン(353  $\mu$ l, 2.0 mmol)を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で室温にて2時間撹拌を行った。2時間後の<sup>1</sup>H-NMR測定から、原料のアミドの転化率は99%以上であった。溶媒留去後、-78で脱水ペンタンを用いて洗浄し、再度減圧下で乾燥することで白色粘性固体として目的物(XIV)を得た(242 mg, 単離収率81%)。得られた生成物は<sup>1</sup>H-NMR測定を行い同定した。これらの結果をエントリー4として表6に示す。

30

## 【0116】

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 5.81 (d,  $J_{H-H} = 13.7$  Hz, 1 H, -CH=CH-), 7.23 (d,  $J_{H-H} = 7.6$  Hz, 4 H, o-Ph<sup>N</sup>), 7.25 (d,  $J_{H-H} = 8.2$  Hz, 2 H, CHO-Ph), 7.36-7.46 (6 H, m-Ph<sup>N</sup>, p-Ph<sup>N</sup>), 7.86 (d,  $J_{H-H} = 13.7$  Hz, 1 H, -CH=CH-), 8.06 (d,  $J_{H-H} = 8.2$  Hz, 2 H, CHO-Ph), 10.11 (s, 1 H, CHO).

40

## 【0117】

[実施例17] イリジウム錯体Bを用いたN-(2-(3-ニトロフェニル)-ビニル)-N,N-ジフェニルアミン(XV;  $R^1 = NO_2$ ,  $A = 1, 3-C_6H_4$ ,  $R^3 = R^4 = Ph$ )の合成

20 mLのナスフラスコに撹拌子を入れ、3-ニトロフェニル-N,N-ジフェニルアセトアミド332 mg (1.0 mmol)を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、イリジウム錯体B (7.1 mg, 0.005 mmol)

50

)、脱水トルエン 0.5 mL および内部標準試薬としてアニソール (108  $\mu$ l, 1.0 mmol) を加え、その後、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン (353  $\mu$ l, 2.0 mmol) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で 30  $^{\circ}$ C にて 2 時間撹拌を行った。2 時間後の  $^1$ H-NMR 測定から、原料のアミドの転化率は 99% 以上であった。溶媒留去後、-78  $^{\circ}$ C で脱水ペンタンを用いて洗浄し、再度減圧下で乾燥することで橙色固体として目的物 (XV) を得た (285 mg, 単離収率 90%)。得られた生成物は  $^1$ H-NMR 測定を行い同定した。これらの結果をエントリー 5 として表 6 に示す。

【0118】

$^1$ H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 5.51 (d,  $J_{H-H} = 13.7$  Hz, 1 H, -CH=CH-), 6.77 (dd,  $J_{H-H} = 7.3$  Hz, 1 H, NO<sub>2</sub>-Ph), 6.87 (d,  $J_{H-H} = 8.2$  Hz, 1 H, NO<sub>2</sub>-Ph), 6.98 (d,  $J_{H-H} = 7.6$  Hz, 4 H, o-Ph<sup>N</sup>), 7.00 (t,  $J_{H-H} = 7.6$  Hz, 2 H, p-Ph<sup>N</sup>), 7.16 (dd,  $J_{H-H} = 7.3, 8.2$  Hz, 4 H, m-Ph<sup>N</sup>), 7.30 (d,  $J_{H-H} = 13.7$  Hz, 1 H, -CH=CH-), 7.75 (d,  $J_{H-H} = 8.2$  Hz, 1 H, NO<sub>2</sub>-Ph), 7.97 (s, 1 H, NO<sub>2</sub>-Ph).

10

【0119】

[実施例 18] イリジウム錯体 B を用いた N-(2-(2-ニトロフェニル)-ビニル)-N,N-ジフェニルアミン (XVI; R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>, A = 1, 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = Ph) の合成

20

20 mL のナスフラスコに撹拌子を入れ、2-ニトロフェニル-N,N-ジフェニルアセトアミド 332 mg (1.0 mmol) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、イリジウム錯体 B (7.1 mg, 0.005 mmol)、脱水トルエン 0.5 mL および内部標準試薬としてアニソール (108  $\mu$ l, 1.0 mmol) を加え、その後、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン (353  $\mu$ l, 2.0 mmol) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で 30  $^{\circ}$ C にて 2 時間撹拌を行った。2 時間後の  $^1$ H-NMR 測定から、原料のアミドの転化率は 99% 以上であった。溶媒留去後、-78  $^{\circ}$ C で脱水ペンタンを用いて洗浄し、再度減圧下で乾燥することで赤色粘性固体として目的物 (XVI) を得た (266 mg, 単離収率 84%)。得られた生成物は  $^1$ H-NMR 測定を行い同定した。これらの結果をエントリー 6 として表 6 に示す。

30

【0120】

$^1$ H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 6.53 (d,  $J_{H-H} = 13.7$  Hz, 1 H, -CH=CH-), 6.65 (dd,  $J_{H-H} = 7.3$  Hz, 1 H, NO<sub>2</sub>-Ph), 6.96-7.03 (7 H, o-Ph<sup>N</sup>, p-Ph<sup>N</sup>, NO<sub>2</sub>-Ph), 7.13-7.18 (5 H, m-Ph<sup>N</sup>, NO<sub>2</sub>-Ph), 7.31 (d,  $J_{H-H} = 13.7$  Hz, 1 H, -CH=CH-), 7.65 (d,  $J_{H-H} = 9.2$  Hz, 1 H, NO<sub>2</sub>-Ph).

【0121】

[実施例 19] イリジウム錯体 B を用いた N-(2-(4-ニトロフェニル)-ビニル)-N,N-ジ(4-メトキシフェニル)アミン (XVII; R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>, A = 1, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = (4-MeO)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) の合成

40

20 mL のナスフラスコに撹拌子を入れ、4-ニトロフェニル-N,N-ジ(4-メトキシフェニル)アセトアミド 392 mg (1.0 mmol) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、イリジウム錯体 B (7.1 mg, 0.005 mmol)、脱水トルエン 0.5 mL および内部標準試薬としてアニソール (108  $\mu$ l, 1.0 mmol) を加え、その後、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン (353  $\mu$ l, 2.0 mmol) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で 30  $^{\circ}$ C にて 2 時間撹拌を行った。2 時間後の  $^1$ H-NMR 測定から、原料のアミドの転化率は 99% 以上であった。溶媒留去後、-78  $^{\circ}$ C で脱水ペンタンを用いて洗浄し、再度減圧下で乾燥することで濃赤色固体として目的物 (XVII) を得た (

50

237 mg, 単離収率63%)。得られた生成物は<sup>1</sup>H-NMR測定を行い同定した。これらの結果をエントリー7として表6に示す。

【0122】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 3.83 (s, 6H, OMe), 5.86 (d, J<sub>H-H</sub> = 13.7 Hz, 1H, -CH=CH-), 6.91 (d, J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Ar<sup>N</sup>), 7.04 (d, J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 4H, Ar<sup>N</sup>), 7.19 (d, J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2H, NO<sub>2</sub>-Ph), 7.55 (d, J<sub>H-H</sub> = 13.7 Hz, 1H, -CH=CH-), 8.05 (d, J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 2H, NO<sub>2</sub>-Ph)。

【0123】

[実施例20] イリジウム錯体Bを用いたN-(2-(4-(ベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール-4-イル)チオフェニル)-ビニル)-N,N-ジフェニルアミン(XVII I; R<sup>1</sup>=ベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール-4-イル, A=2, 5-SC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=Ph)の合成

10 mLのナスフラスコに撹拌子を入れ、4-(ベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール-4-イル)-チオフェニル-N,N-ジフェニルアセトアミド428 mg (1.0 mmol) およびイリジウム錯体B (7.1 mg, 0.0025 mmol) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、脱水トルエン0.5 mL および内部標準試薬としてアニソール (108 μl, 1.0 mmol) を加え、その後、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン (353 μl, 2.0 mmol) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で30℃にて2時間撹拌を行った。2時間後の<sup>1</sup>H-NMR測定から、原料のアミドの転化率は99%以上であった。溶媒留去後、-78℃で脱水ペンタンを用いて洗浄し、再度減圧下で乾燥することで濃赤色固体として目的物(XVII I)を得た(288 mg, 単離収率70%)。得られた生成物は<sup>1</sup>H-NMR測定を行い同定した。これらの結果をエントリー8として表6に示す。

【0124】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 5.77 (d, J<sub>H-H</sub> = 13.7 Hz, 1H, -CH=CH-), 6.74 (d, J<sub>H-H</sub> = 3.7 Hz, 1H, SC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>), 7.13 (d, J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 4H, o-Ph<sup>N</sup>), 7.17 (t, J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 2H, p-Ph<sup>N</sup>), 7.38 (dd, J<sub>H-H</sub> = 8.7, 7.3 Hz, 4H, m-Ph<sup>N</sup>), 7.45 (d, J<sub>H-H</sub> = 13.7 Hz, 1H, -CH=CH-), 7.57 (dd, J<sub>H-H</sub> = 6.7, 8.7 Hz, 1H, ベンゾチアジアゾール-4-イル), 7.74 (d, J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, 1H, ベンゾチアジアゾール-4-イル), 7.83 (d, J<sub>H-H</sub> = 8.7 Hz, 1H, ベンゾチアジアゾール-4-イル), 7.98 (d, J<sub>H-H</sub> = 3.7 Hz, 1H, SC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)。

【0125】

10

20

30

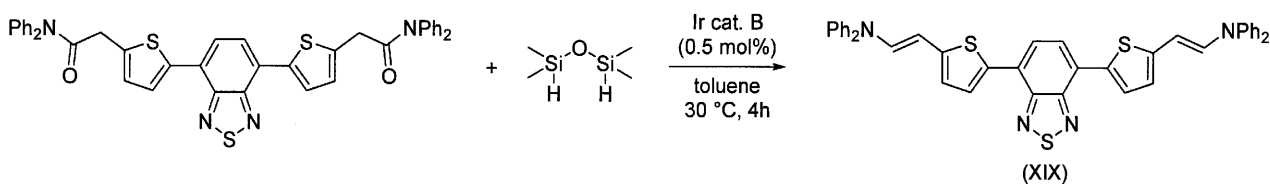
【表 6】

Entry	Compound	R <sup>1</sup>	-A-	R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup>	Ir cat.	time	conv. [%]	<sup>a</sup> yield [%]
1	(XI)	-F		Ph	A	2	97	91
2	(XII)	-Cl		Ph	A	2	95	71
3	(XIII)	-Br		Ph	B	2	>99	82
4	(XIV)			Ph	A	2	>99	81
5	(XV)	-NO <sub>2</sub>		Ph	B	2	>99	90
6	(XVI)	-NO <sub>2</sub>		Ph	B	2	>99	84
7	(XVII)	-NO <sub>2</sub>			B	2	>99	63
8	(XVIII)			Ph	B	4	>99	70

<sup>a</sup>Isolated yield [%]

【 0 1 2 6 】

【 化 2 2 】



【 0 1 2 7 】

[ 実施例 2 1 ] イリジウム錯体 B を用いた N, N' - ( ( 1 E , 1 ' E ) - ( ベンゾ [ c ] [ 1 , 2 , 5 ] チアジアゾール - 4 , 7 - ジイルピス ( 4 , 1 - チオフェニレン ) ) ビス ( エテン - 2 , 1 - ジイル ) ) ビス ( N - フェニルアニリン ) ( X I X ) の合成

10 mL のナスフラスコに攪拌子を入れ、2, 2' - ( ベンゾ [ c ] [ 1 , 2 , 5 ] チアジアゾール - 4 , 7 - ジイルピス ( 4 , 1 - チオフェニレン ) ) ビス ( N, N' - ジフェニルアセトアミド ) 71.8 mg ( 0.1 mmol ) およびイリジウム錯体 B ( 0.7 mg , 0.5 μmol ) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、脱水トルエン 0.5 mL および内部標準試薬としてアニソール ( 54 μl , 0.5 mmol ) を加え、5 分間攪拌し均一溶液とした後、<sup>1</sup>H - NMR 測定を行った。その後、1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン ( 36 μl , 0.1 mmol ) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で 30 °C にて 4 時間攪拌を行った。4 時間後の <sup>1</sup>H - NMR 測定から、原料のアミドの転化率は 99 % 以上であった。溶媒留去後、-78 °C で脱水ペントランを用いて洗浄し、再度減圧下で乾燥することで濃赤色固体として目的物 ( X I X ) を得た ( 41 mg , 単離収率 60 % ) 。得られ

10

20

30

40

50

た生成物は $^1\text{H}$ -NMR測定を行い同定した。

【0128】

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) : 5.78 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13.7 \text{ Hz}$ , 2 H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 6.72 (d,  $J_{\text{H-H}} = 3.7 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{SC}_4\text{H}_2$ ), 7.13 (d,  $J_{\text{H-H}} = 8.7 \text{ Hz}$ , 8 H, o-Ph<sup>N</sup>), 7.17 (t,  $J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$ , 4 H, p-Ph<sup>N</sup>), 7.38 (dd,  $J_{\text{H-H}} = 8.7, 7.3 \text{ Hz}$ , 8 H, m-Ph<sup>N</sup>), 7.45 (d,  $J_{\text{H-H}} = 13.7 \text{ Hz}$ , 2 H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 7.74 (s, 2 H, ベンゾチアジアゾール-4-イル), 7.96 (d,  $J_{\text{H-H}} = 3.7 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{SC}_4\text{H}_2$ ).

【0129】

(エナミン化合物(XI)~(XIX)の紫外可視光吸収および蛍光物性)

[実施例22] 紫外可視吸収スペクトルは $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、蛍光スペクトルは $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ の濃度でそれぞれ測定した。各測定は日本分光製の紫外可視吸収波長測定装置および蛍光発光波長測定装置を用いた。溶液の調製は、以下のように行った。化合物(XI)~(XIX)を極性の異なる溶媒(ヘキサン、トルエン、THF)にそれぞれ溶解させて $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ の溶液を作成した。 $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ の溶液1 mLを10 mLメスフラスコにガスタイトシリンジ(1 mL)を用いてそれぞれ量り取り、メスフラスコ標線まで対応する溶媒を追加して、 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ の溶液とした。各種溶媒中における(XI)~(XIX)の最大吸収波長( $\lambda_{\text{abs}}$ )、モル吸光係数( )、励起波長( $\lambda_{\text{ex}}$ )、最大蛍光波長( $\lambda_{\text{f}}$ )、及び蛍光量子収率( )の値をまとめて(表7)に記載した。

【0130】

10

20

【表 7】

Compound	Solvent	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\epsilon$	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$\lambda_{\text{f}}^{\text{a}}$ (nm)	$\Phi^{\text{b}}$
(XI)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	310	2, 100	310	398	<0. 01
(XII)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	344	2, 500	340	411	<0. 01
(XIII)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	347	2, 900	350	414	<0. 01
(XIV)	Hexane	381	5, 700	380	426	<0. 01
	Toluene	391	6, 200	390	451 469	0. 01
	THF	392	1, 800	390	455 473	0. 02
(XV)	Hexane	335	17, 700	335	492	<0. 01
	Toluene	341	34, 200	340	589	<0. 01
	THF	341	29, 300	340	662	<0. 01
(XVI)	Hexane	405	8, 800	405	517	<0. 01
	Toluene	424	9, 100	420	565	<0. 01
	THF	426	6, 500	425	579	<0. 01
(XVII)	Hexane	422	3, 000	420	508	0. 15
	Toluene	445	18, 200	445	574	0. 12
	THF	452	21, 000	450	633	<0. 01
(XVIII)	Hexane	484	14, 100	480	586	0. 22
	Toluene	492	18, 800	490	637	0. 19
	THF	492	13, 600	490	708	0. 11
(XIX)	Hexane	563	4, 600	560	665	0. 91
	Toluene	566	9, 900	560	731	0. 53
	THF	572	7, 600	570	766	0. 25

<sup>a</sup>at  $1.0 \times 10^{-5} \text{M}$ . <sup>b</sup>Relative to quinine sulfite ( $\lambda_{\text{f}} 0. 55$ , ex350nm) in 0. 5M sulfuric acid.

【 0 1 3 1 】

(エナミン化合物への試薬添加による溶液発光)

【 0 1 3 2 】

10

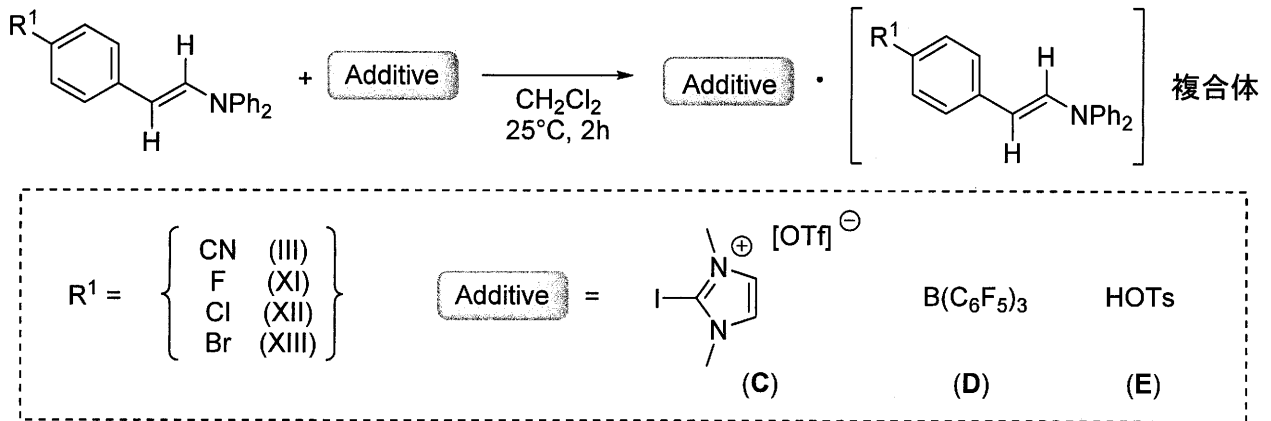
20

30

40



## 【化 2 3】



10

## 【 0 1 3 3】

[ 実施例 2 3 ] 5 mL スクリュー管に攪拌子を入れ、エナミン化合物 ( I I I ) または ( X I ) または ( X I I ) または ( X I I I )、をそれぞれ 0 . 0 1 m m o l ずつ量り取った。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、溶媒として脱水塩化メチレン ( 1 m L )、試薬として 2 - ヨード - 1 , 3 - ジメチル - 1 H イミダゾール - 3 - イウムトリフルオロメタンスルホネート C ( 3 . 7 m g , 0 . 0 1 m m o l ) または トリス ( ペンタフルオロフェニル ) ボラン D ( 5 . 1 m g , 0 . 0 1 m m o l ) または p - トルエン sulfonic acid hydrate E ( 1 . 9 m g , 0 . 0 1 m m o l ) を加え、室温で 2 時間攪拌した。反応後、溶液を暗室にて 3 6 5 n m の UV ランプに照射したところ、いずれのエナミンも添加剤がない場合は溶液発光を示さない ( 表 1、表 6 を参照 ) ところが、試薬 C、D、E を添加したすべての系において、目視での溶液発光を確認した。その後、溶液を 1 0 <sup>-4</sup> M まで希釈し、UV スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した。UV スペクトルについては添加剤の有無によってシグナルの変化が観察されたが、蛍光スペクトルにおいてはいずれも有意なシグナルが得られなかった。以上の 1 2 サンプルの結果を表 8 にまとめた。また 1 2 サンプルに関する UV スペクトルを図 8 に示した。

20

## 【 0 1 3 4】

30

【表 8】

試薬	量 (mg)	イミン 化合物	量 (mg)	UV スペクトル		蛍光(目視情報)	
				$\lambda_{\text{abs}}$ (nm) <sup>a</sup>	$\epsilon_{\text{max}}$	発光強度 <sup>b</sup>	色
C	3.7	(III)	3.0	374	1,500	△	青～黄
C	3.0	(XI)	2.9	295, 340	2,300	○	紫～青
C	3.0	(XII)	3.1	290, 338	1,900	○	青
C	2.9	(XIII)	3.6	291, 344	1,700	○	青
D	2.9	(III)	3.0	379, 427	2,000	○	黄
D	2.9	(XI)	2.9	286, 372	2,500	△	青
D	3.1	(XII)	3.1	290, 344	2,000	△	青
D	3.1	(XIII)	3.6	270, 346	1,800	△	青
E	3.1	(III)	3.0	282, 376	1,600	△	黄
E	3.6	(XI)	2.9	285, 340	2,100	△	青～緑
E	3.6	(XII)	3.1	283, 338	2,200	△	青～緑
E	3.6	(XIII)	3.6	281, 340	2,400	△	青～緑

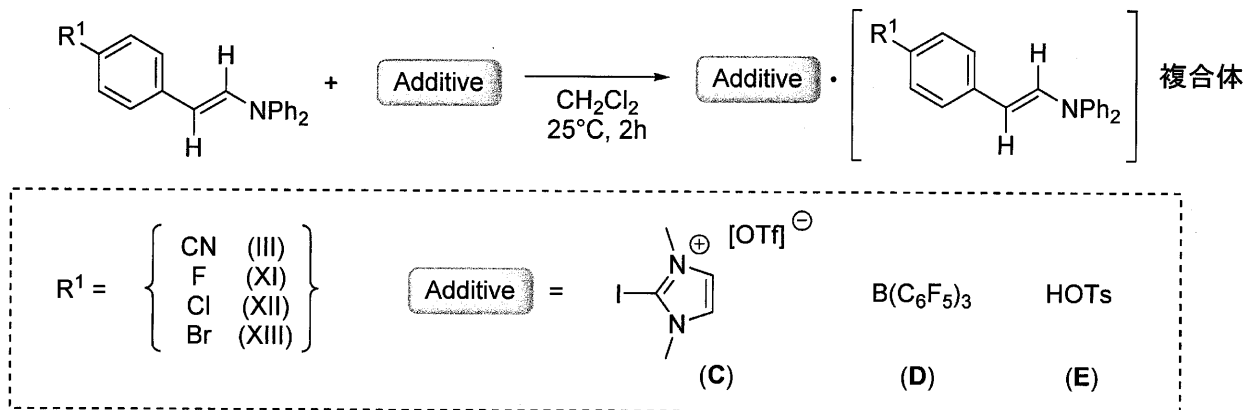
<sup>a</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ . <sup>b</sup> △ : 弱く発光、○ 強く発光

【 0 1 3 5 】

(エナミン化合物への試薬添加による固体発光)

【 0 1 3 6 】

【 化 2 4 】



【 0 1 3 7 】

【実施例 2 4】5 mL スクリュー管に攪拌子を入れ、エナミン化合物 (III) または (XI) または (XII) または (XIII)、をそれぞれ 0.01 mmol ずつ量り取った。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、溶媒として脱水塩化メチレン (1 mL)、試薬として 2-ヨード-1,3-ジメチル-1H イミダゾール-3-イウムトリフルオロメタンスルホネート C (3.7 mg, 0.01 mmol) または トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン D (5.1 mg, 0.01 mmol) または p-トルエンスルホン酸一水和物 (1.9 mg, 0.01 mmol) を加え、室温で 2 時間攪拌した。反応後、溶媒を留去し、それぞれ粘性固体を得た。得られた固体を暗室にて 365 nm の UV ランプに照射したところ、いずれのエナミンも添加剤がない場合は固体発光を示さないが、試薬 C、D、E を添加したいくつかの系において、目視での固体発光を確認した。特に強度が強かった 4 サンプルについては、浜松ホトニクス製の蛍光測定装置を用いて、固体発光の吸収波長および蛍光波長を測定した。以上の 12 サンプルの結果を表 9 にまとめた。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 8 】

【 表 9 】

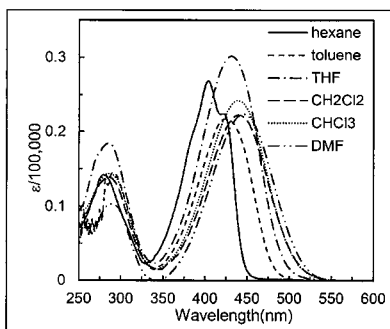
試薬	量 (mg)	イソ 化合物	量 (mg)	蛍光(目視情報)		蛍光(測定)	
				発光強度 <sup>b</sup>	色	励起波長	蛍光波長
C	3.7	(III)	3.0	△	黄	—	—
C	3.0	(XI)	2.9	○	紫	370	427
C	3.0	(XII)	3.1	○	青	380	445
C	2.9	(XIII)	3.6	○	青	380	449
D	2.9	(III)	3.0	○	黄	420	565
D	2.9	(XI)	2.9	—	—	—	—
D	3.1	(XII)	3.1	—	—	—	—
D	3.1	(XIII)	3.6	—	—	—	—
E	3.1	(III)	3.0	—	—	—	—
E	3.6	(XI)	2.9	—	—	—	—
E	3.6	(XII)	3.1	—	—	—	—
E	3.6	(XIII)	3.6	—	—	—	—

10

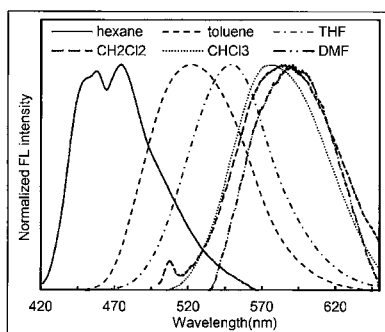
20

<sup>a</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ . <sup>b</sup> △ : 弱く発光、○強く発光

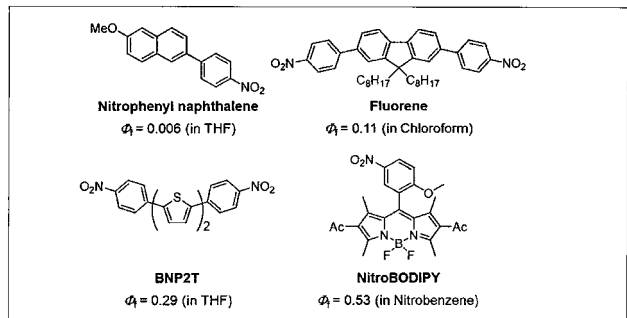
【 図 1 】



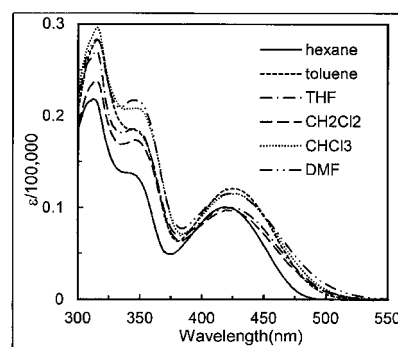
【 図 2 】



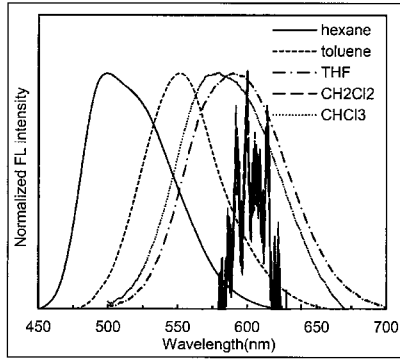
【 図 3 】



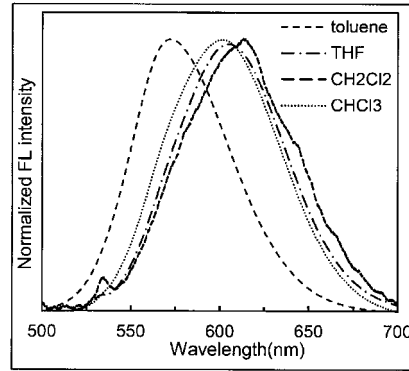
【 図 4 】



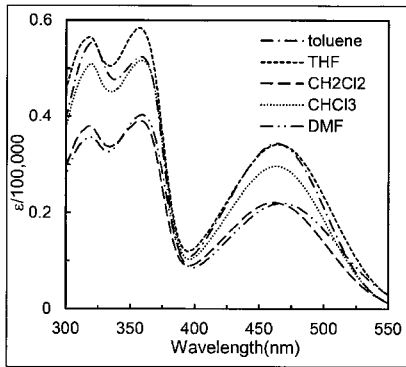
【 図 5 】



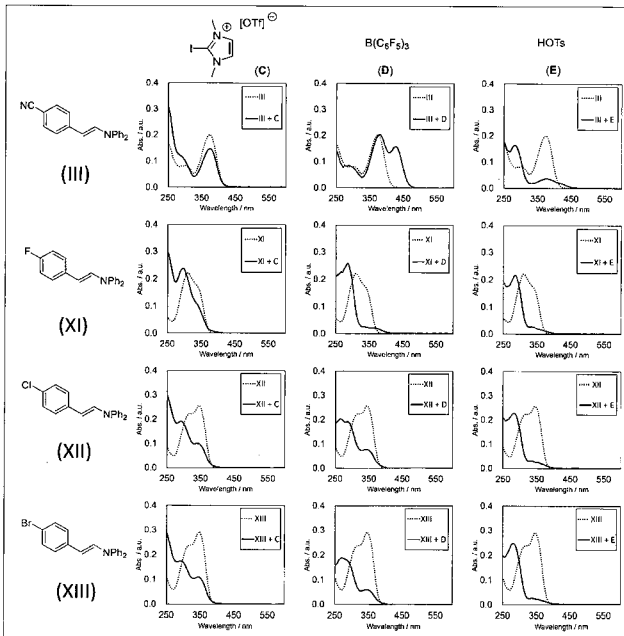
【 図 7 】



【 図 6 】



【 図 8 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/008116
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int.Cl. C07C225/10 (2006.01) i, C07C209/28 (2006.01) i, C07C211/56 (2006.01) i, C07C221/00 (2006.01) i, C07C253/30 (2006.01) i, C07C255/58 (2006.01) i, C07D265/38 (2006.01) i, C07D285/14 (2006.01) i, C07F5/02 (2006.01) i, C09K3/00 (2006.01) i, C09K11/06 (2006.01) i, C07B61/00 (2006.01) n		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int.Cl. C07C225/00, C07C209/00, C07C211/00, C07C253/00, C07C255/00, C07D265/00, C07D285/00, C07F5/00, C09K3/00, C09K11/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996		
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018		
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018		
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CAPLUS/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HANLEY, S. Patrick et al., "Intermolecular	1-9
Y	Migratory Insertion of Unactivated Olefins into	14-29
X	Palladium-Nitrogen Bonds. Steric and Electronic	1-9
	Effects on the Rate of Migratory Insertion", Journal of the American Chemical Society, 2011, 133 (39), pp. 15661-15673, table 2 (page 15669)	
X	HE, Qingguo et al., "Synthesis, crystal structure	1-9
Y	and spectroscopic properties of an unsymmetrical	14-29
	compound with carbazole and benzothiadiazole units", Tetrahedron Letters, 2007, 48(24), pp. 4249-4253, Br-BTD-Cz of scheme 1 (page 4250)	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"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 15 May 2018 (15.05.2018)		Date of mailing of the international search report 29 May 2018 (29.05.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008116

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	PRUKALA, Wieslaw et al., "Highly stereoselective synthesis of para-substituted (E)-N-styrylcarbazoles via sequential silylative coupling-Hiyama coupling reaction", Tetrahedron, 2007, 63(5), pp. 1107-1115, compound 5-9 of scheme 2 (page 1108)	1-9 14-29
X	JP 2002-82458 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) 22 March 2002, claim 1 compound of formula (2) (claim 1) compounds 23-26 (page 9) (Family: none)	1-9
X	JP 2000-239238 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) 05 September 2000, compound 5 (page 3) (Family: none)	1-9
X Y	JP 2-24663 A (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 26 January 1990, claims, compounds 2-3, 5-10 (pp. 4-5) (Family: none)	1-9 14-29
X Y	KR 10-2016-0077736 A (P & H TECH CO., LTD.) 04 July 2016, claim 1, compounds 7-11, 168-316, 377-409 (Family: none)	1-9 14-29
Y	JP 2012-144447 A (HIROSHIMA UNIVERSITY) 02 August 2012, claims 1-10, paragraphs [0049]-[0054] (Family: none)	14-29
A	JP 6-73058 A (NIPPON SODA CO., LTD.) 15 March 1994, claim 1 (Family: none)	1-29
A	JP 2002-327130 A (TOSOH CORP.) 15 November 2002, claim 1 & US 2002/0192670 A1 & EP 1223226 A2	1-29

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 0 8 1 1 6								
<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07C225/10(2006.01)i, C07C209/28(2006.01)i, C07C211/56(2006.01)i, C07C221/00(2006.01)i, C07C253/30(2006.01)i, C07C255/58(2006.01)i, C07D265/38(2006.01)i, C07D285/14(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C07C225/00, C07C209/00, C07C211/00, C07C253/00, C07C255/00, C07D265/00, C07D285/00, C07F5/00, C09K3/00, C09K11/00</p>										
<p>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</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 70%;">日本国実用新案公報</td> <td style="text-align: right;">1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td style="text-align: right;">1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td style="text-align: right;">1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td style="text-align: right;">1994-2018年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2018年									
日本国実用新案登録公報	1996-2018年									
日本国登録実用新案公報	1994-2018年									
<p>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)</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X Y	HANLEY, Patrick S. et al., Intermolecular Migratory Insertion of Unactivated Olefins into Palladium-Nitrogen Bonds. Steric and Electronic Effects on the Rate of Migratory Insertion, Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(39), p.15661-15673, 第15669頁の表2	1-9 14-29								
<p>☞ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☞ パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">15.05.2018</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">29.05.2018</p>								
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">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</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align: center;">4H   8318</p> <p style="text-align: center;">前田 憲彦</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3443</p>								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2018/008116
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	HE, Qingguo et al., Synthesis, crystal structure and spectroscopic properties of an unsymmetrical compound with carbazole and benzothiadiazole units, Tetrahedron Letters, 2007, 48(24), p.4249-4253, 第4250頁のスキーム1のBr-BTD-Cz	1-9
X Y	PRUKALA, Wieslaw et al., Highly stereoselective synthesis of para-substituted (E)-N-styrylcarbazoles via sequential silylative coupling-Hiyama coupling reaction, Tetrahedron, 2007, 63(5), p.1107-1115, 第1108頁のスキーム2の化合物5-9	1-9 14-29
X	JP 2002-82458 A (三菱製紙株式会社) 2002.03.22, 請求項1の式(2)の化合物、第9頁の化合物23-26 (ファミリーなし)	1-9
X	JP 2000-239238 A (三菱製紙株式会社) 2000.09.05, 第3頁の化合物5 (ファミリーなし)	1-9
X Y	JP 2-24663 A (日立化成工業株式会社) 1990.01.26, 特許請求の範囲、第4-5頁の化合物2-3, 5-10 (ファミリーなし)	1-9 14-29
X Y	KR 10-2016-0077736 A (P & H Tech Co., Ltd.) 2016.07.04, クレーム1、化合物7-11, 168-316, 377-409 (ファミリーなし)	1-9 14-29
Y	JP 2012-144447 A (国立大学法人広島大学) 2012.08.02, 請求項1-10、[0049] - [0054] (ファミリーなし)	14-29
A	JP 6-73058 A (日本曹達株式会社) 1994.03.15, 請求項1 (ファミリーなし)	1-29
A	JP 2002-327130 A (東ソー株式会社) 2002.11.15, 請求項1 & US 2002/0192670 A1 & EP 1223226 A2	1-29



## 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 D 213/38	(2006.01)	C 0 7 D	265/38	4 C 2 0 4
C 0 7 D 513/04	(2006.01)	C 0 7 D	213/38	4 H 0 0 6
C 0 7 D 241/42	(2006.01)	C 0 7 D	513/04	3 2 5
C 0 7 D 209/82	(2006.01)	C 0 7 D	241/42	4 H 0 3 9
C 0 7 D 417/04	(2006.01)	C 0 7 D	209/82	
C 0 7 D 417/14	(2006.01)	C 0 7 D	417/04	
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 D	417/14	
		C 0 7 B	61/00	3 0 0

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

(72) 発明者 國信 洋一郎

福岡県春日市春日公園 6 - 1 国立大学法人九州大学 先導物質化学研究所内

F ターム(参考) 4C036 AD04 AD12 AD27 AD28  
 4C055 AA01 BA01 CA01 DA30 DB10 FA15  
 4C056 AA02 AB01 AC03 AD05 AE03 EA03 EB01 EC12 ED01  
 4C063 AA01 AA03 BB01 CC92 DD67 EE10  
 4C072 AA01 AA06 BB02 CC02 CC17 EE13 FF13 GG01 HH02 JJ03  
 UU10  
 4C204 BB05 BB09 CB25 EB01 FB16 GB01  
 4H006 AA01 AA02 AB92 AC11 AC13 BA22 BB11 BC10 BC19 BE90  
 BJ50 BR30  
 4H039 CA20 CB20 CD30

## 【要約の続き】

い三環系芳香族複素環式基を示し；

R<sup>2</sup>とA、又はR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は、それぞれ一緒になって、環状構造を形成してもよい)

で表されるエナミン化合物。

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