

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年7月20日(20.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/136334 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 491/107 (2006.01) B01J 27/128 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) B01J 31/24 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01) C07D 493/10 (2006.01)
C07D 307/94 (2006.01) C07D 495/10 (2006.01)
C09B 57/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/000867

(22) 国際出願日: 2023年1月13日(13.01.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-004514 2022年1月14日(14.01.2022) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 榎本 和朗 (ENOMOTO, Kazuaki);
〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000

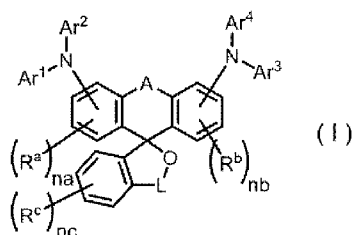
番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
花木 直幸 (HANAKI, Naoyuki); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COMPOUND REPRESENTED BY FORMULA (I)

(54) 発明の名称: 式(I)で表される化合物の製造方法



(57) Abstract: This method for producing a compound represented by formula (I) involves forming at least one bond between a carbon atom and a nitrogen atom in an aromatic ring of the compound represented by formula (I) through a reaction using a palladium catalyst or a nickel catalyst. In formula (I), each of Ar¹ to Ar⁴ independently represents an aryl group or a heteroaryl group, each of R^a to R^c independently represents a monovalent substituent, each of na and nb independently represents an integer of 0-3, nc represents an integer of 0-4, L represents C=O or SO₂, A represents O, S, NR^d, CR^dR^e, or SiR^fR^g, each of R^d and R^e independently represents a hydrogen atom or an alkyl group having 1-20 carbon atoms, and each of R^f and R^g independently represents an alkyl group having 1-20 carbon atoms.

(57) 要約: 式(I)で表される化合物の芳香環における炭素原子と窒素原子との結合の少なくとも一つをパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いた反応により形成する式(I)で表される化合物の製造方法。
式(I)中、Ar¹~Ar⁴はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表し、R^a~R^cはそれぞれ独立に、一価の置換基を表し、na及びnbはそれぞれ独立に、0~3の整数を表し、ncは、0~4の整数を表し、Lは、C=O又はSO₂を表し、Aは、O、S、NR^d、CR^dR^e又はSiR^fR^gを表し、R^d及びR^eはそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~20のアルキル基を表し、R^f及びR^gはそれぞれ独立に、炭素数1~20のアルキル基を表す。

SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：式（I）で表される化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、式（I）で表される化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と油性インキが互いに反発する性質を利用して、平版印刷版の親油性の画像部をインキ受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部（インキ非受容部）として、平版印刷版の表面にインキの付着性の差異を生じさせ、画像部のみにインキを着肉させた後、紙などの被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

この平版印刷版を作製するため、従来、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層（画像記録層）を設けてなる平版印刷版原版（P S版）が広く用いられている。通常は、平版印刷版原版を、リスフィルムなどの原画を通した露光を行った後、画像記録層の画像部となる部分を残存させ、それ以外の不要な画像記録層をアルカリ性現像液又は有機溶剤によって溶解除去し、親水性の支持体表面を露出させて非画像部を形成する方法により製版を行って、平版印刷版を得ている。

[0003] また、地球環境への関心の高まりから、現像処理などの湿式処理に伴う廃液に関する環境課題がクローズアップされている。

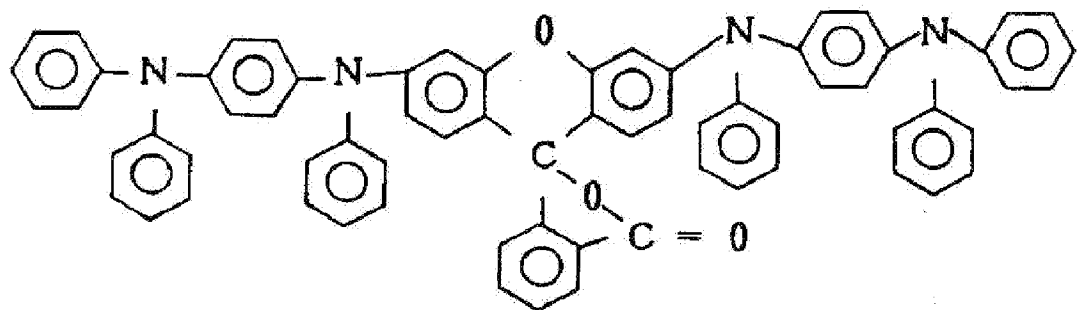
上記の環境課題に対して、現像あるいは製版の簡易化、無処理化が指向されている。簡易な作製方法の一つとしては、「機上現像」と呼ばれる方法が行われている。すなわち、平版印刷版原版を露光後、従来の現像は行わず、そのまま印刷機に装着して、画像記録層の不要部分の除去を通常の印刷工程の初期段階で行う方法である。

本開示において、このような機上現像に用いることができる平版印刷版原版を、「機上現像型平版印刷版原版」という。

[0004] 発色性化合物として用いられるフルオラン化合物の製造方法として、例えば、特許文献 1 に記載されたものが挙げられる。

特許文献 1 には、下記で表されるフルオラン化合物の製造方法として、実施例 1 において、ジクロロフルオランと 4-アミノジフェニルアミンを、塩化亜鉛及び酸化亜鉛の存在下、トリクロロベンゼン中 210℃で 5 時間反応させて 3, 6-ビス {4 (フェニルアミノフェニル) アミノ} フルオラン (前駆物質) を合成し、この前駆物質とヨードベンゼンを、炭酸カリウム及び銅粉の存在下、180~185℃で 25 時間反応させて、Ullman 反応を用いて下記フルオラン化合物を得ることが記載されている。

[0005] [化1]



【0006】 特許文献1：特開昭63-61056号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 例えば、特許文献 1 に記載の公知の製造方法では、前駆物質の合成に 200℃以上の高温を必要とし、また U l l m a n n 反応では 25 時間の長時間を必要とし、前駆物質の単離には煩雑な操作が記載されていた。また前駆物質の合成では収率 96%、U l l m a n n 反応の収率は 41%と低いものであった。

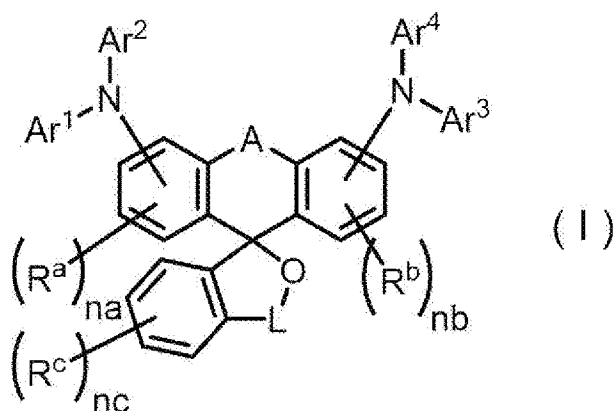
【0008】 本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、新規な化合物の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 下記式 (I) で表される化合物の芳香環における炭素原子と窒素原子との結合の少なくとも一つをパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いた反応により形成する式 (I) で表される化合物の製造方法。

[0010] [化2]



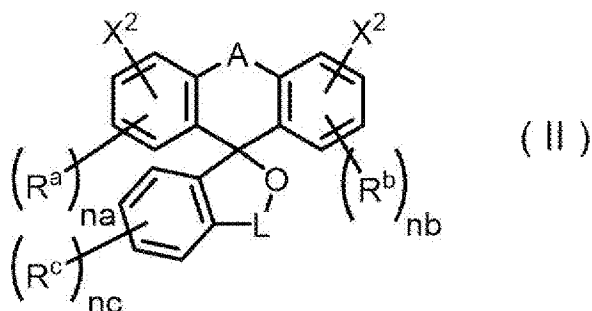
[0011] 式 (I) 中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 $R^a \sim R^c$ はそれぞれ独立に、一価の置換基を表し、 n_a 及び n_b はそれぞれ独立に、0～3の整数を表し、 n_c は、0～4の整数を表し、 L は、 $C=O$ 又は SO_2 を表し、 A は、 O 、 S 、 NR^d 、 CR^dR^e 又は SiR^fR^g を表し、 R^d 及び R^e はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^f 及び R^g はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基を表す。

[0012] <2> 下記式 (II) で表される化合物と1種又は2種以上の $Ar^{N1}Ar^{N2}NH$ とをパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させる工程を含む<1>に記載の式 (I) で表される化合物の製造方法。

なお、 Ar^{N1} 及び Ar^{N2} はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

[0013]

[化3]



[0014] 式 (II) 中、 $R^a \sim R^c$ はそれぞれ独立に、一価の置換基を表し、 n_a 及び n_b はそれぞれ独立に、0～3の整数を表し、 n_c は、0～4の整数を表し、 L は、 $C=O$ 又は SO_2 を表し、 A は、 O 、 S 、 NR^d 、 CR^dR^e 又は SiR^fR^g を表し、 R^d 及び R^e はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^f 及び R^g はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基を表し、 X^2 はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基を表す。

[0015] <3> 上記 $Ar^{N1}Ar^{N2}NH$ を1種のみ用いる<2>に記載の式 (I) で表される化合物の製造方法。

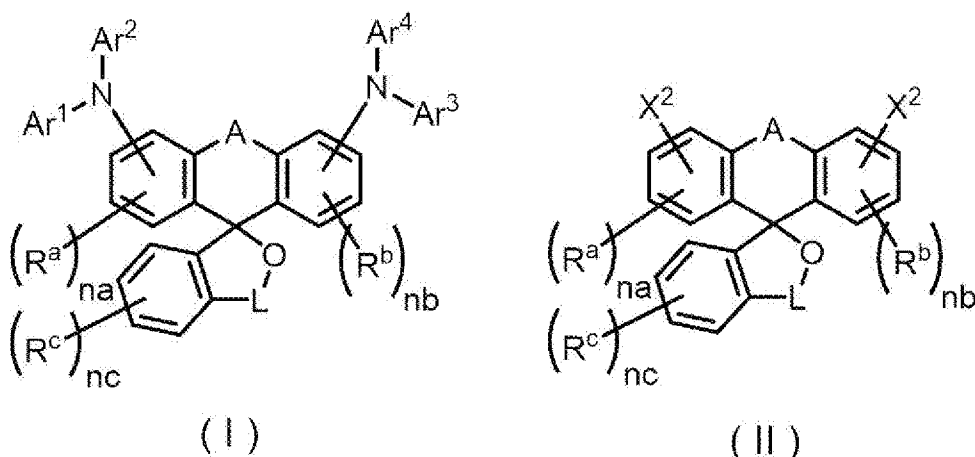
<4> Ar^{N1} と Ar^{N2} とが異なる基である<2>又は<3>に記載の式 (I) で表される化合物の製造方法。

<5> 1種又は2種以上の Ar^N-NH_2 に対し、1種又は2種以上の Ar^X-X^1 と、1種の下記式 (II) で表される化合物とをパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて逐次又は同時に反応させる式 (I) で表される化合物の製造方法。

なお、 Ar^N 及び Ar^X はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 X^1 はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基を表す。

[0016]

[化4]



[0017] 式 (I) 及び式 (II) 中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 $R^a \sim R^c$ はそれぞれ独立に、一価の置換基を表し、 na 及び nb はそれぞれ独立に、0～3の整数を表し、 nc は、0～4の整数を表し、 L は、 $C=O$ 又は SO_2 を表し、 A は、 O 、 S 、 NR^d 、 CR^dR^e 又は SiR^fR^g を表し、 R^d 及び R^e はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^f 及び R^g はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基を表し、 X^2 はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基を表す。

[0018] <6> 1種又は2種以上の Ar^N-NH_2 に対し、1種又は2種以上の Ar^X-X^1 をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ、1種又は2種以上の Ar^NAr^XNH を得る工程、及び、上記1種又は2種以上の Ar^NAr^XNH に対し、上記式 (II) で表される化合物をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ上記式 (I) で表される化合物を得る工程を含む<5>に記載の式 (I) で表される化合物の製造方法。

<7> 上記 Ar^NAr^XNH を得る工程後、上記 Ar^NAr^XNH を単離せず、上記式 (I) で表される化合物を得る工程に用いる<6>に記載の式 (I) で表される化合物の製造方法。

<8> 1種又は2種以上の Ar^N-NH_2 に対し、上記式 (II) で表される化合物をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ、アミノ化され

た式 (II) で表される化合物を得る工程、及び、上記アミノ化された式 (II) で表される化合物に対し、1 種又は 2 種以上の $A r^X-X^1$ をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ上記式 (I) で表される化合物を得る工程を含む<5>に記載の式 (I) で表される化合物の製造方法。

<9> 上記アミノ化された式 (II) で表される化合物を得る工程後、上記アミノ化された式 (II) で表される化合物を単離せず、上記式 (I) で表される化合物を得る工程に用いる<8>に記載の式 (I) で表される化合物の製造方法。

<10> 1 種又は 2 種以上の $A r^N-NH_2$ 、1 種又は 2 種以上の $A r^X-X^1$ 、及び、上記式 (II) で表される化合物の存在下、パラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ上記式 (I) で表される化合物を得る工程を含む<5>に記載の式 (I) で表される化合物の製造方法。

<11> 上記 2 つの工程において、パラジウム触媒又はニッケル触媒をそれぞれの工程において添加する<6>~<9>のいずれか 1 つに記載の式 (I) で表される化合物の製造方法。

<12> 上記式 (I) で表される化合物を得る工程において、パラジウム触媒又はニッケル触媒の存在下で、 $0^{\circ}C$ 以上 $100^{\circ}C$ 以下の第一温度で反応させ、続いて上記第一温度よりも $30^{\circ}C$ 以上高く、かつ $40^{\circ}C$ 以上 $150^{\circ}C$ 以下の第二温度で反応させる<10>に記載の式 (I) で表される化合物の製造方法。

<13> 上記式 (I) で表される化合物を得る工程において、パラジウム触媒又はニッケル触媒の存在下で、第一の塩基性化合物を添加して反応させ、続いて第二の塩基性化合物を添加して反応させる<10>に記載の式 (I) で表される化合物の製造方法。

<14> 上記 X^1 が臭素原子であり、かつ上記 X^2 が塩素原子である<2>~<13>のいずれか 1 つに記載の式 (I) で表される化合物の製造方法。

<15> 上記パラジウム触媒及び上記ニッケル触媒の合計使用量が、上記式 (II) で表される化合物 1 モル当量に対し、0.1 モル当量以下である<

2>~<14>のいずれか1つに記載の式(I)で表される化合物の製造方法。

<16> 上記パラジウム触媒を用いる<1>~<15>のいずれか1つに記載の式(I)で表される化合物の製造方法。

<17> 上記式(I)における A_{r^1} と A_{r^3} とが同じ基であり、かつ A_{r^2} と A_{r^4} とが同じ基である<1>~<16>のいずれか1つに記載の式(I)で表される化合物の製造方法。

発明の効果

[0019] 本開示の一実施形態によれば、新規な化合物の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]陽極酸化皮膜を有する支持体の製造方法における陽極酸化処理に用いられる陽極酸化処理装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下において、本開示の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本開示の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、数値範囲を示す「~」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

また、本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書において、「（メタ）アクリル」は、アクリル及びメタクリルの両方を包含する概念で用いられる語であり、「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル及びメタクリロイルの両方を包含する概念として用いられる語である。

また、本明細書中の「工程」の用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば本用語に含まれる。また、本開示において、「質量%」と「重量%」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

特に限定しない限りにおいて、本開示において組成物中の各成分、又は、ポリマー中の各構成単位は、1種単独で含まれていてもよいし、2種以上を併用してもよいものとする。

更に、本開示において組成物中の各成分、又は、ポリマー中の各構成単位の量は、組成物中に各成分、又は、ポリマー中の各構成単位に該当する物質又は構成単位が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する該当する複数の物質、又は、ポリマー中に存在する該当する複数の各構成単位の合計量を意味する。

更に、本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

また、本開示における重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、特に断りのない限り、TSKGel GMHxL、TSKGel G4000HxL、TSKGel G2000HxL (何れも東ソー(株)製の商品名)のカラムを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 分析装置により、溶媒THF (テトラヒドロフラン)、示差屈折計により検出し、標準物質としてポリスチレンを用いて換算した分子量である。

本開示において、「平版印刷版原版」の用語は、平版印刷版原版だけでなく、捨て版原版を包含する。また、「平版印刷版」の用語は、平版印刷版原版を、必要により、露光、現像などの操作を経て作製された平版印刷版だけでなく、捨て版を包含する。捨て版原版の場合には、必ずしも、露光、現像の操作は必要ない。なお、捨て版とは、例えばカラーの新聞印刷において一部の紙面を単色又は2色で印刷を行う場合に、使用しない版胴に取り付けるための平版印刷版原版である。

また、本開示において、化学構造式における「*」は、他の構造との結合

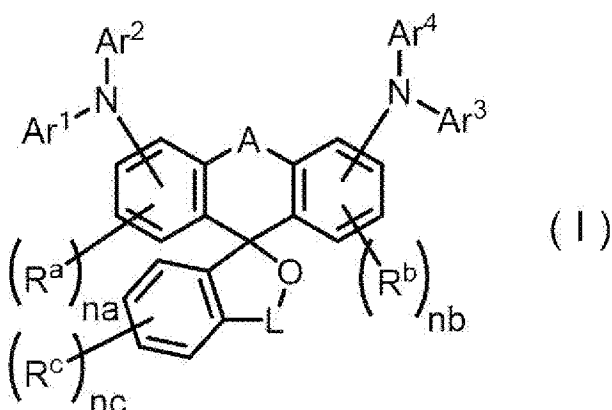
位置を表す。

以下、本開示を詳細に説明する。

[0022] (式 (I) で表される化合物の製造方法)

本開示に係る式 (I) で表される化合物の製造方法は、下記式 (I) で表される化合物の芳香環における炭素原子と窒素原子との結合の少なくとも一つをパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いた反応により形成する。

[0023] [化5]

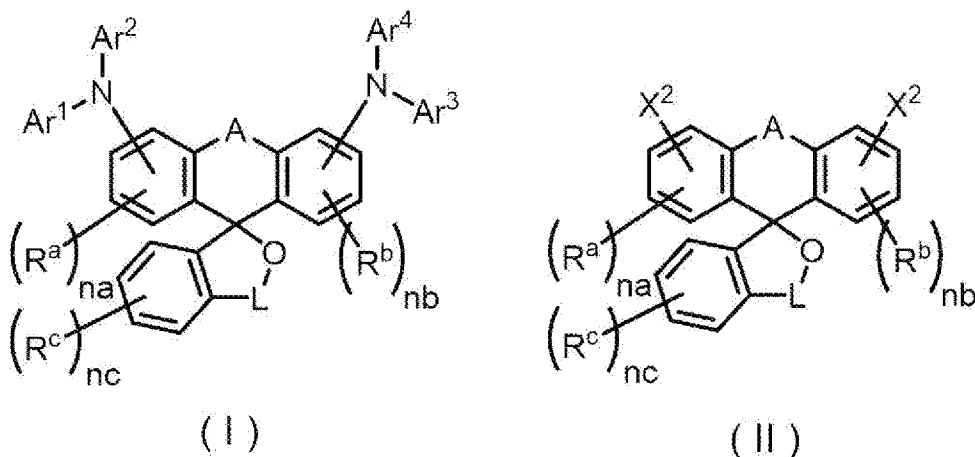


[0024] 式 (I) 中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 $R^a \sim R^c$ はそれぞれ独立に、一価の置換基を表し、 n_a 及び n_b はそれぞれ独立に、0～3の整数を表し、 n_c は、0～4の整数を表し、 L は、 $C=O$ 又は SO_2 を表し、 A は、 O 、 S 、 NR^d 、 CR^dR^e 又は SiR^fR^g を表し、 R^d 及び R^e はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^f 及び R^g はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基を表す。

[0025] また、本開示に係る式 (I) で表される化合物の製造方法は、1種又は2種以上の Ar^N-NH_2 に対し、1種又は2種以上の Ar^X-X^1 と、1種の下記式 (II) で表される化合物とをパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて逐次又は同時に反応させることが好ましい。

なお、 Ar^N 及び Ar^X はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 X^1 はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基を表す。

[0026] [化6]



[0027] 式 (I) 及び式 (II) 中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 $R^a \sim R^c$ はそれぞれ独立に、一価の置換基を表し、 na 及び nb はそれぞれ独立に、0～3の整数を表し、 nc は、0～4の整数を表し、 L は、 $C=O$ 又は SO_2 を表し、 A は、 O 、 S 、 NR^d 、 CR^dR^e 又は SiR^fR^g を表し、 R^d 及び R^e はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^f 及び R^g はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基を表し、 X^2 はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基を表す。

[0028] 本開示によれば、パラジウム触媒又はニッケル触媒を用いたカップリング反応により、例えば、平版印刷版原版用発色剤として用いられるフルオラン化合物などを簡便かつ高収率で合成できる、新規な式 (I) で表される化合物の製造方法を提供する。

また、本開示に係る式 (I) で表される化合物の製造方法は、簡便であり、また、特に、1つの容器中で全ての結合形成反応を行う合成、いわゆる、ワンポット合成では、収率にも優れる。

更に、本開示によれば、簡便かつ高収率にフルオラン化合物などを合成することができる。

[0029] 上記式 (I) で表される化合物は、発色剤、好ましくは酸発色剤として好適に用いることができ、また、ロイコ色素として特に好適に用いることができ

る。

また、上記式 (I) で表される化合物は、発色性に優れる。

更に、上記式 (I) で表される化合物は、平版印刷版原版用発色剤として好適に用いることができ、機上現像型平版印刷版原版用発色剤として特に好適に用いることができる。

[0030] <式 (I) 又は式 (II) で表される化合物>

式 (I) 及び式 (II) における $A_{r^1} \sim A_{r^4}$ はそれぞれ独立に、発色性の観点から、アリール基であることが好ましい。

また、 $A_{r^1} \sim A_{r^4}$ におけるアリール基としては、置換基を有していてもよい、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基などが挙げられる。

中でも、 $A_{r^1} \sim A_{r^4}$ におけるアリール基としては、発色性の観点から、置換基を有していてもよいフェニル基、又は、置換基を有していてもよいナフチル基が好ましく、置換基を有していてもよいフェニル基がより好ましい。

$A_{r^1} \sim A_{r^4}$ におけるヘテロアリール基としては、置換基を有していてもよい、ピロリル基、ピロリニル基、ピロリジニル基、ピペリジル基、ピペラジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、テトラヒドロピリジル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、テトラゾリル基、イミダゾリニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジニル基、フリル基、ピラニル基、チエニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、イソオキサゾリル基、モルホリニル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、チアジアゾリル基、チオモルホリニル基、チオキサニル基、ピロールー 1-イル基、ピロリン-1-イル基、ピロリジン-1-イル基、ピペリジン-1-イル基、ピペラジン-1-イル基、イミダゾール-1-イル基、ピラゾール-1-イル基、テトラゾール-1-イル基、イミダゾリン-1-イル基、イミダゾリジン-1-イル基、ピラゾリン-1-イル基、ピラゾリジン-1-イル基、モルホリン-4-イル基、チオモルホリン-4-イル基、インドリル基、インドリニル基、2-オキシインドリニル基、イソインド

リル基、インドリジニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンゾトリアゾリル基、インダゾリル基、キノリル基、テトラヒドロキノリニル基、テトラヒドロイソキノリニル基、キノリジニル基、イソキノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、ジヒドロキノキサリニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、キヌクリジニル基、ピロロピリジル基、2, 3-ジヒドロベンゾピロリル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、クロマニル基、イソクロマニル基、ベンゾ-1, 3-ジオキサリル基、ベンゾ-1, 4-ジオキサニル基、2, 3-ジヒドロベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、2, 3-ジヒドロベンゾチエニル基、ベンゾモルホリニル基、ベンゾモルホロニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基、インドール-1-イル基、インドリン-1-イル基、イソインドール-2-イル基、ベンズイミダゾール-1-イル基、ベンゾトリアゾール-1-イル基、ベンゾトリアゾール-2-イル基、インダゾール-1-イル基、ベンゾモルホリン-4-イル基、チアントレニル基、キサンテニル基、フェノキサチイニル基、カルバゾリル基、 β -カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基などが挙げられる。

[0031] 更に、 $A r^1 \sim A r^4$ におけるアリール基は、発色性の観点から、置換基を有していることが好ましく、アルキル基、アルコキシ基等の電子供与性基を有していることがより好ましく、1つ以上のアルコキシ基を有していることが特に好ましい。

また、 $A r^1$ 及び $A r^3$ におけるアリール基は、発色性の観点から、2つ以上の置換基を有していることが好ましく、2つ以上の電子供与性基を有していることが好ましく、1つ以上のアルキル基と、1つ以上のアルコキシ基とを有していることが特に好ましい。

更に、 $A r^2$ 及び $A r^4$ におけるアリール基は、発色性の観点から、フェニル基、アルコキシフェニル基、又は、アルキルフェニル基であることが好ま

しく、アルコキシフェニル基、又は、アルキルフェニル基であることがより好ましい。

上記電子供与性基としては、発色性の観点から、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロアリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノアリールアミノ基、モノアルキルモノヘテロアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ジヘテロアリールアミノ基、モノアリールモノヘテロアリールアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、又は、アルキル基であることが好ましく、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロアリーロキシ基、又は、アルキル基であることがより好ましく、アルコキシ基、又は、アルキル基であることが更に好ましく、アルコキシ基であることが特に好ましい。

また、 $A r^1$ と $A r^2$ とは結合して環構造を形成していてもよいが、 $A r^1$ と $A r^2$ とは結合していないことが好ましい。

更に、 $A r^3$ と $A r^4$ とは結合して環構造を形成していてもよいが、 $A r^3$ と $A r^4$ とは結合していないことが好ましい。

収率の観点から、上記式 (I) における $A r^1$ と $A r^3$ とが同じ基であるか、 $A r^2$ と $A r^4$ とが同じ基であるか、又は、 $A r^1$ と $A r^3$ とが同じ基であり、かつ $A r^2$ と $A r^4$ とが同じ基であることが好ましく、上記式 (I) における $A r^1$ と $A r^3$ とが同じ基であり、かつ $A r^2$ と $A r^4$ とが同じ基であることがより好ましい。

[0032] 上記 $A r^1 \sim A r^4$ におけるアリール基、及び、ヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。

置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、好ましくはフッ素原子、塩素原子）、アルキル基（例えばメチル、エチル）、アルケニル基（例えばビニル）、アルキニル基（例えばエチニル、トリメチルシリルエチニル）、アリール基（例えばフェニル、ナフチル）、シアノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシ

カルボニル)、置換又は無置換のカルバモイル基(例えばカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル)、アルキルカルボニル基(例えばアセチル)、アリールカルボニル基(例えばベンゾイル)、ニトロ基、置換又は無置換のアミノ基(例えばアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ)、アシルアミノ基(例えばアセトアミド、エトキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド)、イミド基(例えばスクシンイミド、フタルイミド)、イミノ基(例えばベンジリデンアミノ)、ヒドロキシ基、アルコキシ基(例えばメトキシ)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ)、アルキルスルホニルオキシ基(例えばメタンスルホニルオキシ)、アリールスルホニルオキシ基(例えばベンゼンスルホニルオキシ)、スルホ基、置換又は無置換のスルファモイル基(例えばスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ)、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル)、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル)、ヘテロ環基などを挙げることができる。また、置換基は更に置換されていてもよく、置換基が複数ある場合は、同じでも異なってもよい。また、2以上の置換基が結合して、環を形成してもよい。

中でも、上記 $A_{r1} \sim A_{r4}$ における上記アリール基、フェニル基、及び、ヘテロアリール基の置換基としては、発色性の観点から、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、フッ素原子、及び、塩素原子が好ましく挙げられ、アルキル基、及び、アルコキシ基がより好ましく挙げられ、メチル基、及び、メトキシ基が特に好ましく挙げられる。

また、上記置換基の炭素数は、0~30であることが好ましく、0~20であることがより好ましく、0~10であることが特に好ましい。

[0033] 式(I)及び式(II)の $R^a \sim R^c$ における一価の置換基としては、上記置換基が好ましく挙げられる。

中でも、 $R^a \sim R^c$ における上記一価の置換基としては、発色性の観点から

、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、及び、ハロゲン原子が好ましく挙げられ、アルキル基、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、フッ素原子、及び、塩素原子がより好ましく挙げられ、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、炭素数 1～5 のアルコキシカルボニル基、シアノ基、フッ素原子、及び、塩素原子が特に好ましく挙げられる。

また、 $R^a \sim R^c$ の 2 以上が結合して環構造を形成してもよい。

中でも、 R^c のうちの 2 つが結合して環構造を形成していることが好ましく、 R^c のうちの 2 つが結合して芳香環構造を形成していることがより好ましい。

式 (I) 及び式 (II) における n_a 及び n_b はそれぞれ独立に、発色性の観点から、0～2 の整数であることが好ましく、0 又は 1 であることがより好ましく、0 であることが特に好ましい。

式 (I) 及び式 (II) における n_c は、発色性の観点から、0～2 の整数であることが好ましく、0 であることがより好ましい。

[0034] 式 (I) 及び式 (II) における L は、発色の安定性の観点から、 $C=O$ であることが好ましい。

式 (I) 及び式 (II) における A は、発色性の観点から、0 であることが好ましい。

式 (I) 及び式 (II) の NR^d 、及び、 CR^dR^e における R^d 及び R^e はそれぞれ独立に、炭素数 1～20 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1～4 のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

式 (I) 及び式 (II) の SiR^fR^g における R^f 及び R^g はそれぞれ独立に、炭素数 1～8 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1～4 のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

[0035] 式 (II) における X^2 はそれぞれ独立に、反応性、及び、収率の観点から、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、又は、トリフルオロメタンスルホニルオ

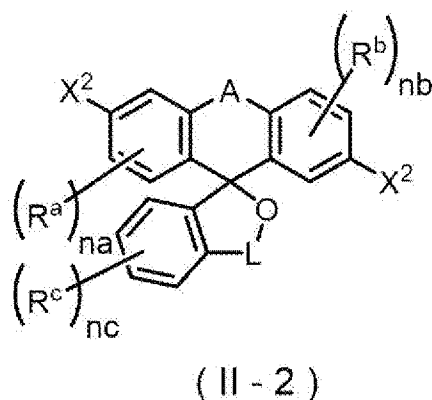
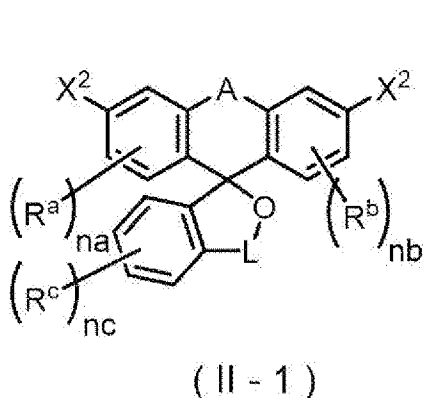
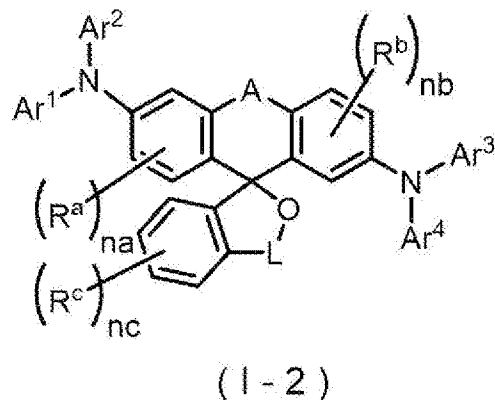
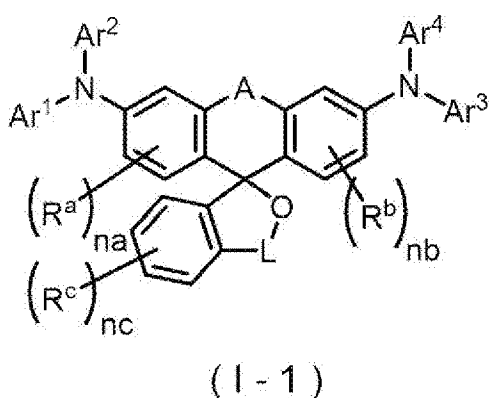
キシ基であることが好ましく、塩素原子、又は、臭素原子であることがより好ましく、塩素原子であることが特に好ましい。

また、2つの X^2 は、同じであっても、異なってもよいが、同じであることが好ましい。

[0036] 式 (I) における Ar^1Ar^2N- 及び Ar^3Ar^4N- の置換位置、並びに、式 (II) における X^2 の置換位置は、特に制限はないが、式 (I) で表される化合物としては、発色性の観点から、下記式 (I-1) 又は式 (I-2) で表される化合物であることが好ましく、下記式 (I-1) で表される化合物であることがより好ましい。

また、式 (II) で表される化合物としては、発色性の観点から、下記式 (I-1) 又は式 (II-2) で表される化合物であることが好ましく、下記式 (II-1) で表される化合物であることがより好ましい。

[0037] [化7]

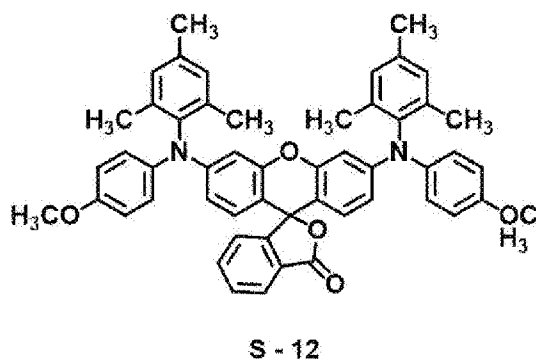
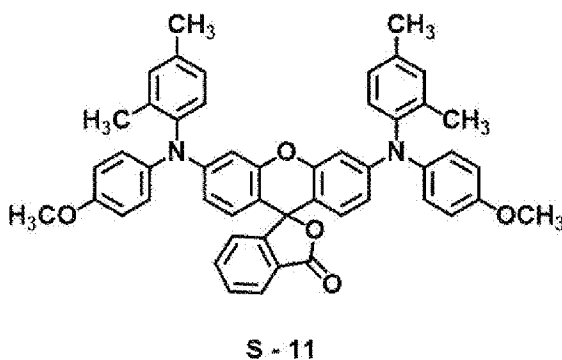


[0038] 式 (I-1)、式 (I-2)、式 (II-1) 及び式 (II-2) 中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ はそ

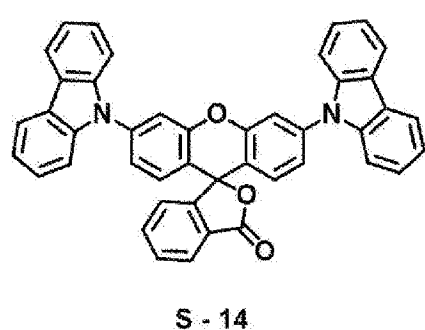
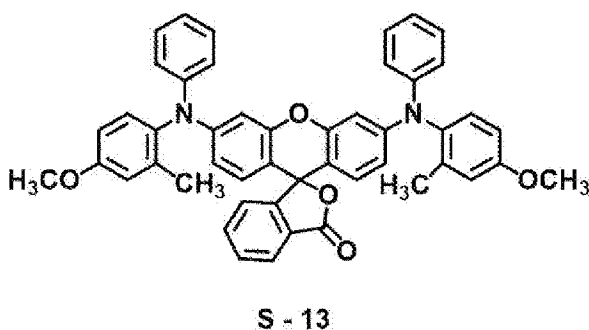
れぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 $R^a \sim R^c$ はそれぞれ独立に、一価の置換基を表し、 n_a 及び n_b はそれぞれ独立に、0～3の整数を表し、 n_c は、0～4の整数を表し、 L は、 $C=O$ 又は SO_2 を表し、 A は、 O 、 S 、 NR^d 、 CR^dR^e 又は SiR^fR^g を表し、 R^d 及び R^e はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^f 及び R^g はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基を表し、 X^2 は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基を表す。

[0039] 式(I)で表される化合物としては、以下の化合物が好適に挙げられる。なお、 Me はメチル基を表し、 $t-Bu$ は t -ブチル基を表す。

[0040] [化8]

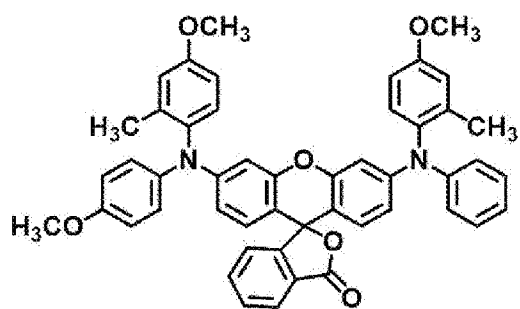


[0041] [化9]

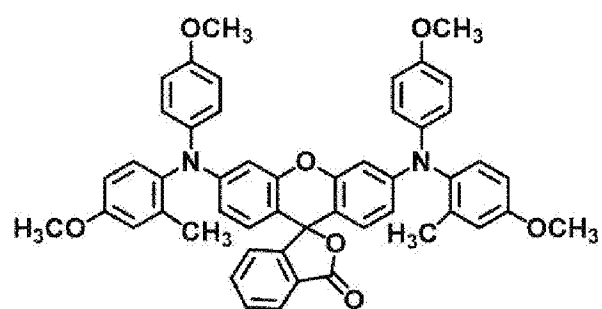


[0042]

[化10]



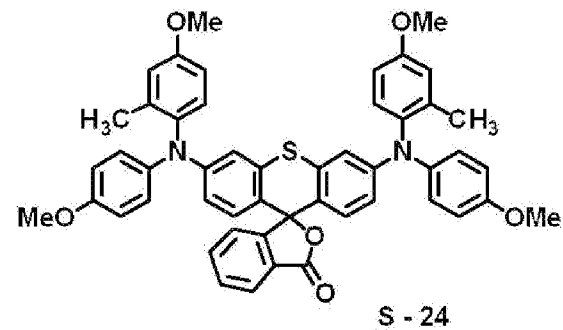
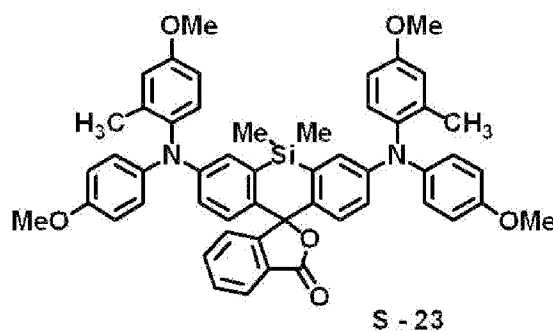
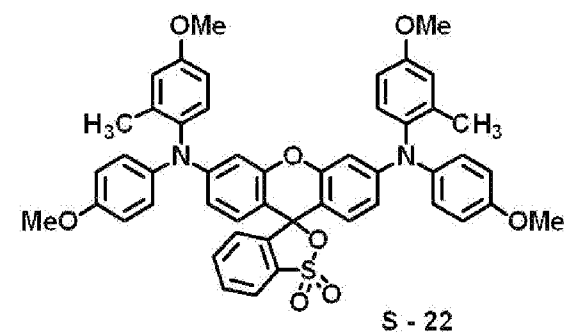
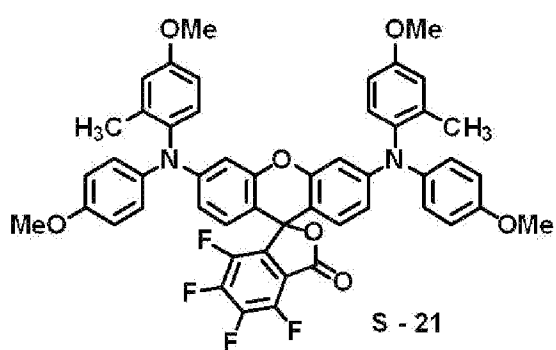
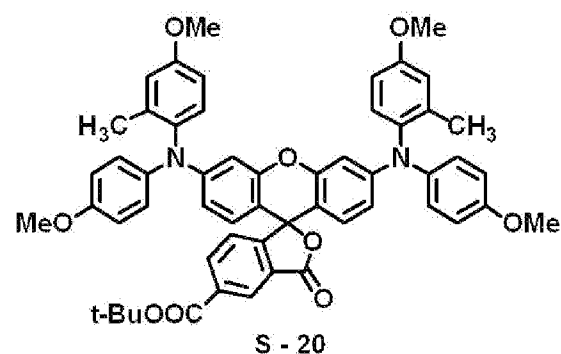
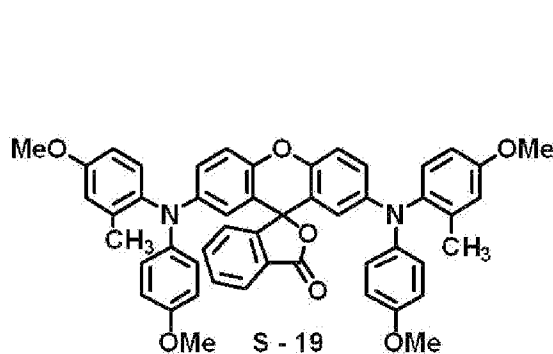
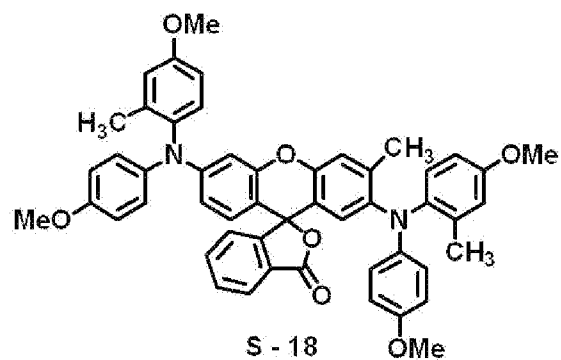
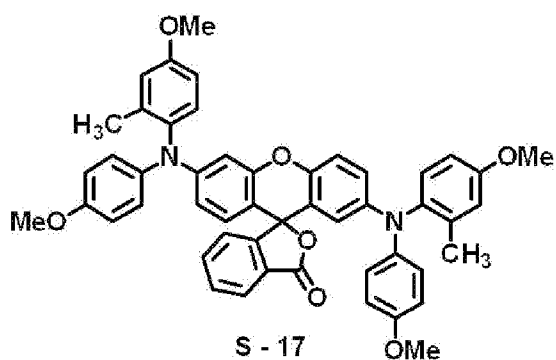
S - 15



S - 16

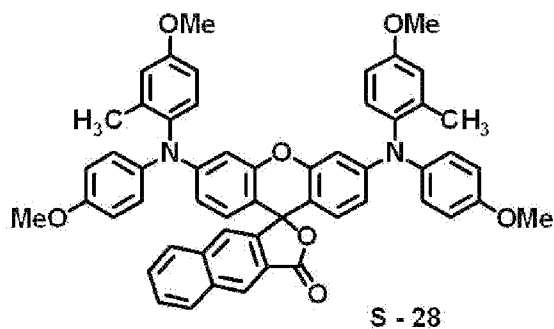
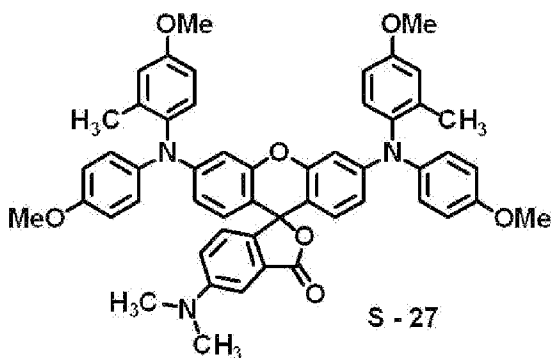
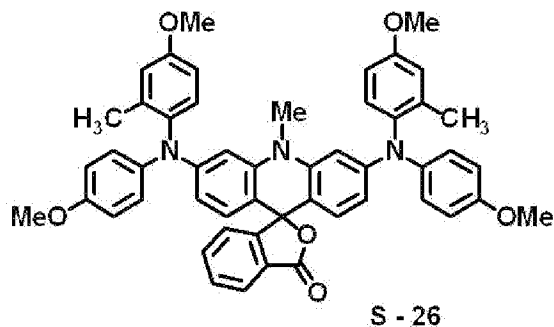
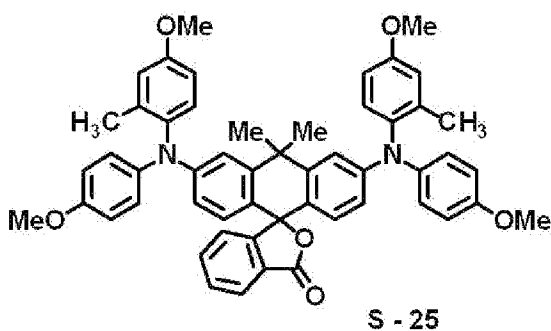
[0043]

[化11]

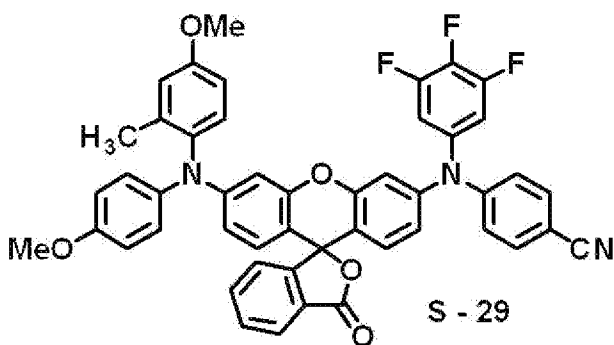


[0044]

[化12]



[0045] [化13]



[0046] 本開示に係る式 (I) で表される化合物及びその原料は、その置かれた環境によって互変異性体を取り得る。本開示においては、化合物を代表的な形の一つで記述しているが、本開示における記述と異なる互変異性体も、式 (I) で表される化合物及びその原料に含まれる。

式 (I) で表される化合物及びその原料には、その合成過程や単離法などによって対塩を伴っているものも含まれる。対塩としてはいずれのものでもよいが、例えば、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、スルホン酸イオン、リン酸イオン、酢酸イオン、金属イオン、アンモニウムイオンなどが挙げられる。構造によっては分子内塩を形成してもよい。

また、式 (I) で表される化合物は、反応前、反応中、反応後のいずれにおいても、記載されているようなスピロ環構造を取っていてもよいし、開環構造を取っていてもよい。

[0047] 本開示に係る式 (I) で表される化合物の製造方法としては、以下の (1) ~ (4) の手段が好適に挙げられる。

(1) 上記式 (II) で表される化合物とジアリールアミン化合物とをパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させる工程を含む手段

(2) 1 種又は 2 種以上のモノアリールアミン化合物に対し、1 種又は 2 種以上の 1 個の脱離基を有する芳香族化合物をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ、1 種又は 2 種以上のジアリールアミン化合物を得る工程、及び、上記 1 種又は 2 種以上のジアリールアミン化合物に対し、上記式 (II) で表される化合物をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ上記式 (I) で表される化合物を得る工程を含む手段

(3) 1 種又は 2 種以上のモノアリールアミン化合物に対し、上記式 (II) で表される化合物をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ、アミノ化された式 (II) で表される化合物を得る工程、及び、上記アミノ化された式 (II) で表される化合物に対し、1 種又は 2 種以上の 1 個の脱離基を有する芳香族化合物をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ上記式 (I) で表される化合物を得る工程を含む手段

(4) 1 種又は 2 種以上のモノアリールアミン化合物、1 種又は 2 種以上の 1 個の脱離基を 1 つ有する芳香族化合物、及び、上記式 (II) で表される化合物の存在下、パラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ上記式 (I) で表される化合物を得る工程を含む手段

中でも、簡便性、及び、収率の観点から、(2) ~ (4) の手段であることが好ましく、(2) 又は (4) の手段であることがより好ましく、(2) の手段であることが特に好ましい。

また、上記 (2) 又は (3) の手段においては、簡便性、及び、収率の観点から、最初の工程において、生成物を単離せず、そのまま次の工程に用い

ることが好ましく、1つの容器中で上記2つの工程を行うこと、いわゆる、ワンポット合成であることがより好ましい。

[0048] <上記（１）の手段＞

本開示に係る式 (I) で表される化合物の製造方法は、簡便性の観点から、上記式 (II) で表される化合物とジアリールアミン化合物とをパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させる工程を含むことが好ましく、上記式 (II) で表される化合物と 1 種又は 2 種以上の $Ar^{N1}Ar^{N2}NH$ とをパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させる工程を含むことがより好ましい。

なお、 Ar^{N1} 及び Ar^{N2} はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

上記ジアリールアミン化合物としては、 $\text{Ar}^{\text{N}1}\text{Ar}^{\text{N}2}\text{NH}$ であることが好ましい。

A_r^{N1}並びにA_r^{N2}におけるアリール基及びヘテロアリール基の好ましい態様は、上述した式(I)のA_r¹～A_r⁴におけるアリール基及びヘテロアリール基の好ましい態様と同様である。

$Ar^{N1}Ar^{N2}NH$ における Ar^{N1} と Ar^{N2} とは、発色性の観点から、異なる基であることが好ましい。

また、使用するジアリールアミン化合物又は $\text{Ar}^{\text{N}1}\text{Ar}^{\text{N}2}\text{NH}$ は、収率の観点から、１種又は２種であることが好ましく、１種であることがより好ましい。

上記工程における上記式（II）で表される化合物の好ましい態様は、上述した式（II）で表される化合物の好ましい態様と同様である。

[0049] 触媒としては、反応性、及び、収率の観点から、パラジウム触媒が好ましい。

ニッケル触媒としては、例えば、2価ニッケル錯体として、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{dbpf})$ 、 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ などを用いることができる。

c)₂、Ni(hfacac)₂、NiCl₂(PCy₂Ph)₂、NiCl₂(IPr)(PPh₃)、NiCl₂(NEt₃)₂、NiCl₂(bpy)、NiCl₂(tmeda)等が挙げられる。

なお、PPh₃はトリフェニルホスフィン、dppeは1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、dpppは1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、dppf(=DPPF)は1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、PCy₃はトリシクロヘキシルホスフィン、dbpfは1, 1'-ビス(ジ-*t*-ブチルホスフィノ)フェロセン、acacはアセチルアセトネート、hfacacはヘキサフルオロアセチルアセトネート、PCy₂Phはジシクロヘキシルフェニルホスフィン、IPrは1, 3-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イリデン、PEt₃はトリエチルホスフィン、bpyはビピリジン、tmedaはテトラメチルエチレンジアミンを表す。

また、上記工程において、2価ニッケル錯体をそのまま反応に用いてもよいし、2価ニッケル錯体と還元剤(例えばブチルリチウム(BuLi)など)とを組み合わせ使用してもよいし、0価又は2価ニッケル錯体と各種配位子とを組み合わせ使用してもよい(例えば、NiCl₂(PPh₃)₂とPPh₃との存在下にBuLiを反応させてNi(PPh₃)₄を調製して使用する。)

更に、0価ニッケル源として、Ni(cod)₂等を用い、配位子を添加し、反応系中にて、ニッケル触媒を調整してもよい。なお、codは1, 5-シクロオクタジエンを表す。

[0050] 上記工程において、0価パラジウム錯体をそのまま反応に用いてもよいし、0価パラジウム錯体と各種配位子とを組みあわせて使用してもよいし、2価パラジウム錯体と、各種配位子と、必要に応じて、還元剤とを組み合わせ使用してもよい。

0価又は2価パラジウム錯体と各種配位子を組み合わせ使用する場合、それぞれ反応系に添加してもよいし、あらかじめ任意の溶媒中で混合してか

ら反応系に添加してもよい。あらかじめ混合する場合には活性化操作も合わせて行ってから使用してもよい（例えばOrganic Letters, 2008年, 10巻, 3505-3508ページ記載の水存在下での活性化方法など）。

パラジウム源として、好ましくは、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ 、 PdCl_2 、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 、又は、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、より好ましくは、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ 、 PdCl_2 、又は、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、更に好ましくは $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ 、又は、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、特に好ましくは $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、又は、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ が挙げられる。なお、OAcはアセテート、allylはアリルアニオン、dbaはジベンジリデンアセトンを表す。

配位子として、好ましくは、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 、 PCy_3 、 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ 、 $\text{P}(2\text{-furyl})_3$ 、XPhos、SPhos、RuPhos、BrettPhos、JohnPhos、cBRIDP、Cy-cBRIDP、m-Crophos、IPr、SIPr、DPPF、Xantphos、又は、BINAP、

より好ましくは、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 、 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ 、XPhos、SPhos、RuPhos、Cy-cBRIDP、m-Crophos、IPr、SIPr、又は、DPPF、

更に好ましくは、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 、XPhos、SPhos、RuPhos、Cy-cBRIDP、m-Crophos、IPr、又は、SIPr、特に好ましくは、RuPhos、又は、XPhosが挙げられる。

なお、t-Buはt-ブチル基、o-tolはo-トリル基、2-furylは2-フリル基、XPhosはジシクロヘキシル(2', 4', 6'-トリイソプロピル-1, 1'-ビフェニル-2-イル)ホスフィン、SPhosは2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 6'-ジメトキシビフェニル、RuPhosは2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 6'-ジイソ

プロポキシ-1, 1'-ビフェニル、BrettPhosは2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 4', 6'-トリイソプロポキシ-2, 6-ジメトキシ-1, 1'-ビフェニル、JohnPhosは2-(ジ-tert-ブチルホスフィノ)ビフェニル、cBRIDPはジ-tert-ブチル(2, 2-ジフェニル-1-メチル-1-シクロプロピル)ホスフィン、Cy-cBRIDPはジシクロヘキシル(2, 2-ジフェニル-1-メチル-1-シクロプロピル)ホスフィン、m-Crophosはジ-tert-ブチル(3-メチル-2-ブテニル)ホスフィン、SIPrは1, 3-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリン-2-イリデン、Xantphosは4, 5-ビス(ジフェニルホスフィノ)-9, 9-ジメチルキサンテン、BINAPは2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチルを表す。

[0051] パラジウム触媒(触媒前駆体(precatalyst)を含む)として、好ましくは、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{amphos})_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{P}(\text{o-tol})_3)_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{P}(\text{t-Bu})_3)_2$ 、 Pd-PEPPSI-IPr 、 Pd-PEPPSI-SIPr 、 Pd-PEPPSI-IPent 、CX31、CX32、SPhos Pdのprecatalyst (G1、G2、G3、G4)、RuPhos Pdのprecatalyst (G1、G2、G3、G4)、XPhos Pdのprecatalyst (G1、G2、G3、G4)、BrettPhos Pdのprecatalyst (G1、G3、G4)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ Pdのprecatalyst (G2、G3、G4)、 $\text{P}(\text{o-tol})_3$ Pdのprecatalyst (G2、G3)、又は、DPPF Pdのprecatalyst (G3、G4)、

より好ましくは、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{P}(\text{o-tol})_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{P}(\text{t-Bu})_3)_2$ 、 Pd-PEPPSI-IPr 、 Pd-PEPPSI-SIPr 、 Pd-PEPPSI-IPent 、SPhos Pdのprecatalyst (G1、

G2、G3、G4)、RuPhos Pdのprecatalyst (G1、G2、G3、G4)、XPhos Pdのprecatalyst (G1、G2、G3、G4)、P(t-Bu)₃ Pdのprecatalyst (G2、G3、G4)、P(o-tol)₃ Pdのprecatalyst (G2、G3)、又は、DPPF Pdのprecatalyst (G3、G4)、

更に好ましくは、PdCl₂(dppf)、PdCl₂(dppf)·CH₂Cl₂、Pd-PEPPSI-IPr、Pd-PEPPSI-SIPr、RuPhos Pdのprecatalyst (G1、G2、G3、G4)、XPhos Pdのprecatalyst (G1、G2、G3、G4)、又は、P(t-Bu)₃ Pdのprecatalyst (G2、G3、G4)、

特に好ましくは、RuPhos Pdのprecatalyst (G1、G2、G3、G4)が挙げられる。

なお、amphosは[4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル]ジtert-ブチルホスフィン、PEPPSI(Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation)は、例えば、3-クロロピリジン、IPentは1,3-ビス[2,6-ジ(3-ペンチル)フェニル]イミダゾール-2-イリデン、CX31は[1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イリデン]クロロ[3-フェニルアリル]パラジウム(II)、CX32は[1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-4,5-ジヒドロイミダゾール-2-イリデン]クロロ[3-フェニルアリル]パラジウム(II)、G1~G4はそれぞれ、Buchwaldの第1~第4世代触媒前駆体を表す。

[0052] 上記工程におけるパラジウム触媒又はニッケル触媒の合計使用量は、収率、及び、コストの観点から、上記式(II)で表される化合物1モル当量に対し、0.1モル当量以下であることが好ましく、0.0001モル当量~0.1モル当量であることが好ましく、0.0005モル当量~0.05モル

当量であることがより好ましく、0.001モル当量～0.02モル当量であることが特に好ましい。

[0053] 上記工程における上記式 (II) で表される化合物の総量 M^A とジアリールアミン化合物の総量又は $A r^{N1} A r^{N2} N H$ の総量 M^B とのモル比は、特に制限はないが、収率の観点から、 $M^A : M^B = 1.0 : 2.0 \sim 5.0$ であることが好ましく、 $M^A : M^B = 1.0 : 2.05 \sim 4.0$ であることがより好ましく、 $M^A : M^B = 1.0 : 2.1 : \sim 3.0$ であることが更に好ましく、 $M^A : M^B = 1.0 : 2.2 \sim 2.8$ であることが特に好ましい。

[0054] 上記工程においては、塩基を更に添加してもよい。

塩基としては、パラジウム触媒又はニッケル触媒の反応に用いられるものであれば、特に制限はないが、例えば、 $L i O t - B u$ 、 $N a O t - B u$ 、 $K O t - B u$ 、 $L i O t - A m$ 、 $N a O t - A m$ 、 $K O t - A m$ 、 $N a O i - P r$ 、 $K O i - P r$ 、 $N a O M e$ 、 $K O M e$ 、 $N a O E t$ 、 $L i O P h$ 、 $N a O P h$ 、 $K O P h$ 、 $L i_3 P O_4$ 、 $N a_3 P O_4$ 、 $K_3 P O_4$ 、 $N a_2 C O_3$ 、 $K_2 C O_3$ 、 $C s_2 C O_3$ 、 $L i O H$ 、 $N a O H$ 、 $K O H$ 、 $C s O H$ 、 $M g (O H)_2$ 、 $C a (O H)_2$ 、 $B a (O H)_2$ 、 $L i H M D S$ 、 $N a H M D S$ 、 $K H M D S$ 、アミジン型塩基 (DBU、DBNなど)、グアニジン型塩基 (TBD、MTBD、TMGなど)、ホスファゼン型塩基 ($M e_7 P$ 、 $P_1 - t B u$ 、 $P_2 - t B u$ 、 $P_4 - t B u$ など) が挙げられる。

なお、 $t - A m$ は t -アミル基、 $i - P r$ はイソプロピル基、 $M e$ はメチル基、 $E t$ はエチル基、 $P h$ はフェニル基、HMDSはビス(トリメチルシリル)アミドアニオン、DBUはジアザビシクロウンデセン、DBNはジアザビシクロノネン、TBDは1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]-5-デセン、MTBDは7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]-5-デセン、TMGは1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、 $M e_7 P$ はメチルイミノトリス(ジメチルアミノ)ホスホラン、 $P_1 - t B u$ は t -ブチルイミノトリス(ジメチルアミノ)ホスホラン、 $P_2 - t B u$ は1- t -ブチル-2, 2, 4, 4, 4-ペンタキス(ジメチルアミノ)-

2λ⁵, 4λ⁵-カテナジ（ホスファゼン）、P₄-tBuは1-t-ブチル-4, 4, 4-トリス（ジメチルアミノ）-2, 2-ビス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスホラニリデンアミノ〕-2λ⁵, 4λ⁵-カテナジ（ホスファゼン）を表す。

また、上記塩基は、微粉化されたもの（例えば、富士フイルム和光純薬（株）製炭酸カリウム、微細粉末）、溶液（例えば、東京化成工業（株）製KHMDSTルエン溶液）などを使用してもよい。

- [0055] 中でも、収率の観点から、塩基として、好ましくは、LiOt-Bu、NaOt-Bu、KOt-Bu、LiOt-Am、NaOt-Am、KOt-Am、Na₃PO₄、K₃PO₄、Na₂CO₃、K₂CO₃、Cs₂CO₃、LiOH、NaOH、KOH、LiHMDS、NaHMDS、又は、KHMDS、
より好ましくは、NaOt-Bu、KOt-Bu、NaOt-Am、KOt-Am、
Na₃PO₄、K₃PO₄、Na₂CO₃、K₂CO₃、Cs₂CO₃、NaHMDS、
又は、KHMDS、
更に好ましくは、NaOt-Bu、KOt-Bu、K₃PO₄、又は、K₂CO₃、

特に好ましくは、NaOt-Buが挙げられる。

- [0056] 上記工程における塩基の添加量は、収率の観点から、上記式（II）で表される化合物1モル当量に対し、0.1モル当量～50モル当量であることが好ましく、2モル当量～20モル当量であることがより好ましく、2.5モル当量～10モル当量であることが特に好ましい。

- [0057] 上記工程においては、溶媒を用いることが好ましい。

溶媒としては、特に制限はないが、例えば、炭化水素系（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン等）、エーテル系（例えば、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン（2-MeTHF）、4-メチルテトラヒドロフラン（4-MeT

H P)、シクロペンチルメチルエーテル (C P M E)、ジブチルエーテル (B u₂ O)、メチル-*t*-ブチルエーテル (M T B E)、ジメチルエーテル (D M E)、エチレングリコールジメチルエーテル等)、アルコール系 (例えば、メタノール、エタノール、*t*-B u O H、*t*-A m O H、*i*-P r O H 等)、アミド系 (例えば、ジメチルホルムアミド (D M F)、ジメチルアセトアミド (D M A c)、*N*-メチル-2-ピロリドン (N M P)、*N*-エチル-2-ピロリドン (N E P) 等)、ニトリル系 (例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル等)、ピリジン系 (例えば、ピリジン、2, 6-ルチジン等)、アミン系 (例えば、トリエチルアミン (E t₃ N)、ジイソプロピルエチルアミン (*i*-P r₂ N E t)、トリブチルアミン (B u₃ N) 等)、ケトン系 (例えば、アセトン、2-ブタノン等)、カルボン酸系 (例えば、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸等)、エステル系 (例えば、酢酸エチル、酢酸イソプロピル等)、非プロトン性極性溶媒 (例えば、ジメチルスルホキシド (D M S O)、スルホラン)、水などが挙げられる。

[0058] 中でも、溶媒としては、収率、及び、反応性の観点から、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、T H F、2-M e T H F、4-M e T H P、C P M E、B u₂ O、*t*-B u O H、*t*-A m O H、D M F、D M A c、D M S O、及び、スルホランよりなる群から選ばれた少なくとも1種の溶媒が好ましく、トルエン、キシレン、2-M e T H F、4-M e T H P、C P M E、*t*-B u O H、D M F、D M A c、及び、D M S Oよりなる群から選ばれた少なくとも1種の溶媒がより好ましく、トルエン、4-M e T H P、C P M E、及び、D M A cよりなる群から選ばれた少なくとも1種の溶媒が更に好ましく、トルエンが特に好ましい。

[0059] 上記工程における溶媒の量 (体積: c m³) は、特に制限はないが、上記式 (II) で表される化合物の使用量 (質量: g) に対して、1 倍量~50 倍量 (*v*/*w*) が好ましく、1 倍量~15 倍量 (*v*/*w*) がより好ましい。

[0060] 上記工程における反応温度は、特に制限はないが、反応速度、及び、収率の観点から、0℃以上200℃以下であることが好ましく、15℃以上16

0℃以下であることがより好ましく、25℃以上140℃以下であることが更に好ましく、45℃以上130℃以下であることが特に好ましく、80℃以上120℃以下であることが最も好ましい。

上記工程における反応時間は、特に制限はなく、反応基質の反応速度、触媒量、及び反応温度等に応じ、適宜選択すればよい。上記反応時間としては、例えば、0.1時間～48時間が好ましく挙げられ、0.2時間～24時間がより好ましく挙げられる。

[0061] 上記工程は、酸素濃度が低い状態で行うことが好ましい。

脱酸素化を含む、製造における各種条件については、例えば、村瀬徳晃監訳 プロセス化学 第2版（丸善出版、2014年） 10章「有機金属反応の最適化」に記載の内容を参考にして適宜設定できる。

また、本開示に係る式（I）で表される化合物の製造方法におけるパラジウム触媒又はニッケル触媒を使用する工程においては、同様に、酸素濃度が低い状態で行うことが好ましい。

[0062] <上記（2）の手段>

本開示に係る式（I）で表される化合物の製造方法は、1種又は2種以上のモノアリアルアミン化合物に対し、1種又は2種以上の1個の脱離基を有する芳香族化合物をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ、1種又は2種以上のジアリアルアミン化合物を得る工程、及び、上記1種又は2種以上のジアリアルアミン化合物に対し、上記式（II）で表される化合物をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ上記式（I）で表される化合物を得る工程を含むことが好ましく、1種又は2種以上の Ar^N-NH_2 に対し、1種又は2種以上の Ar^X-X^1 をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ、1種又は2種以上の Ar^N-Ar^X-NH を得る工程、及び、上記1種又は2種以上の Ar^N-Ar^X-NH に対し、上記式（II）で表される化合物をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ上記式（I）で表される化合物を得る工程を含むことがより好ましい。

なお、 Ar^N 及び Ar^X はそれぞれ独立に、アリアル基又はヘテロアリアル

基を表し、 X^1 はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基を表す。

簡便性、及び、収率の観点から、上記ジアリールアミン化合物を得る工程後、上記ジアリールアミン化合物を単離せず、上記式 (I) で表される化合物を得る工程に用いることが好ましい。

また、同様に、簡便性、及び、収率の観点から、上記 $Ar^N Ar^X NH$ を得る工程後、上記 $Ar^N Ar^X NH$ を単離せず、上記式 (I) で表される化合物を得る工程に用いることが好ましい。

また、上記ジアリールアミン化合物を得る工程又は上記 $Ar^N Ar^X NH$ を得る工程、及び、上記式 (I) で表される化合物を得る工程において、反応速度、及び、収率の観点から、パラジウム触媒又はニッケル触媒をそれぞれの工程において添加することが好ましい。

[0063] 上記モノアリールアミン化合物としては、 $Ar^N - NH_2$ であることが好ましい。

Ar^N 並びに Ar^X におけるアリール基及びヘテロアリール基の好ましい態様は、上述した式 (I) の $Ar^1 \sim Ar^4$ におけるアリール基及びヘテロアリール基の好ましい態様と同様である。

Ar^N と Ar^X とは、発色性の観点から、異なる基であることが好ましい。

また、使用するモノアリールアミン化合物又は $Ar^N - NH_2$ は、収率の観点から、1種又は2種であることが好ましく、1種であることがより好ましい。

更に、使用する1個の脱離基を有する芳香族化合物又は $Ar^X - X^1$ は、収率の観点から、1種又は2種であることが好ましく、1種であることがより好ましい。

また更に、収率の観点から、上記 X^1 が、臭素原子、又は、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基であり、かつ上記 X^2 が塩素原子であることが好ましく、上記 X^1 が臭素原子であり、かつ上記 X^2 が塩素原子であることが特に好ましい。

上記工程における上記式 (II) で表される化合物の好ましい態様は、上述した式 (II) で表される化合物の好ましい態様と同様である。

また、上記各工程におけるパラジウム触媒又はニッケル触媒の好ましい態様は、後述する以外、上述したパラジウム触媒又はニッケル触媒の好ましい態様と同様である。

[0064] 1 個の脱離基を有する芳香族化合物における脱離基としては、使用するパラジウム触媒又はニッケル触媒と反応可能であれば、特に制限はなく、公知の脱離基を用いることができる。中でも、反応性、及び、収率の観点から、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基であることが好ましい。

1 個の脱離基を有する芳香族化合物は、アリール化合物であっても、ヘテロアリール化合物であってもよいが、アリール化合物であることが好ましい。

[0065] また、上記 X¹ は、収率の観点から、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、又は、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基であることが好ましく、臭素原子、ヨウ素原子、又は、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基であることがより好ましく、臭素原子であることが特に好ましい。

[0066] 上記ジアリールアミン化合物を得る工程又は上記 $A_r^N A_r^X N H$ を得る工程におけるパラジウム触媒又はニッケル触媒の合計使用量は、収率、及び、コストの観点から、上記 1 個の脱離基を有する芳香族化合物 1 モル当量に対し、0.01 モル当量以下であることが好ましく、0.0001 モル当量～0.1 モル当量であることが好ましく、0.0005 モル当量～0.05 モル当量であることがより好ましく、0.001 モル当量～0.02 モル当量であることが特に好ましい。

上記式 (I) で表される化合物を得る工程におけるパラジウム触媒又はニッケル触媒の合計使用量は、収率、及び、コストの観点から、上記式 (II) で表される化合物 1 モル当量に対し、0.01 モル当量以下であることが好ましく、0.0001 モル当量～0.1 モル当量であることが好ましく、0.

0.005モル当量～0.05モル当量であることがより好ましく、0.001モル当量～0.02モル当量であることが特に好ましい。

上記式 (I) で表される化合物を得る工程におけるパラジウム触媒又はニッケル触媒は、上記ジアリールアミン化合物を得る工程又は上記 $Ar^N Ar^X NH$ を得る工程において用いたパラジウム触媒又はニッケル触媒をそのまま使用してもよいし、上述したように別途添加してもよい。各工程において、別途触媒を添加する場合は、上記好ましい使用量の半量であることがより好ましい。

[0067] 各工程において、別途触媒を添加する場合、上記ジアリールアミン化合物を得る工程又は上記 $Ar^N Ar^X NH$ を得る工程に用いる触媒における配位子として、好ましくは、 $P(t-Bu)_3$ 、 PCy_3 、 $P(o-tol)_3$ 、 $P(2-furyl)_3$ 、 $cBRIDP$ 、 $Cy-cBRIDP$ 、 $m-Crophos$ 、 IPr 、 $SIPr$ 、 $DPPF$ 、 $Xantphos$ 、 $BINAP$ 、上記式 (I) で表される化合物を得る工程に用いる触媒における配位子として、好ましくは、 $P(t-Bu)_3$ 、 $P(o-tol)_3$ 、 $P(2-furyl)_3$ 、 $XPhos$ 、 $SPhos$ 、 $RuPhos$ 、 $BrettPhos$ 、 $JohnPhos$ 、 $cBRIDP$ 、 $Cy-cBRIDP$ 、 $m-Crophos$ 、 IPr 、 $SIPr$ 、

上記ジアリールアミン化合物を得る工程又は上記 $Ar^N Ar^X NH$ を得る工程に用いる触媒における配位子として、より好ましくは、 $P(t-Bu)_3$ 、 $P(o-tol)_3$ 、 $P(2-furyl)_3$ 、 $DPPF$ 、 $cBRIDP$ 、 $Cy-cBRIDP$ 、 $m-Crophos$ 、上記式 (I) で表される化合物を得る工程に用いる触媒における配位子として、より好ましくは、 $XPhos$ 、 $SPhos$ 、 $RuPhos$ 、 $BrettPhos$ 、 $JohnPhos$ 、 $cBRIDP$ 、 $Cy-cBRIDP$ 、 $m-Crophos$ 、

上記ジアリールアミン化合物を得る工程又は上記 $Ar^N Ar^X NH$ を得る工程に用いる触媒における配位子として、更に好ましくは、 $P(t-Bu)_3$ 、 $P(o-tol)_3$ 、 $P(2-furyl)_3$ 、 $DPPF$ 、上記式 (I) で表さ

れる化合物を得る工程に用いる触媒における配位子として、更に好ましくは、 $XPhos$ 、 $SPhos$ 、 $RuPhos$ 、 $BrettPhos$ 、 $JohnPhos$ 、 $Cy-cBRIDP$ 、 $m-Crophos$ 、

上記ジアリールアミン化合物を得る工程又は上記 $Ar^N Ar^X NH$ を得る工程に用いる触媒における配位子として、特に好ましくは、 $DPPF$ 、上記式 (I) で表される化合物を得る工程に用いる触媒における配位子として、特に好ましくは、 $RuPhos$ が挙げられる。

[0068] 上記ジアリールアミン化合物を得る工程又は上記 $Ar^N Ar^X NH$ を得る工程におけるモノアリールアミン化合物の総量又は $Ar^X - X^1$ の総量 M^C と 1 個の脱離基を有する芳香族化合物の総量又は $Ar^N - NH_2$ の総量 M^D とのモル比は、特に制限はないが、収率の観点から、 $M^C : M^D = 2 : 1 \sim 1 : 2$ であることが好ましく、 $M^C : M^D = 1.5 : 1 \sim 1 : 1.5$ であることがより好ましく、 $M^C : M^D = 1.2 : 1 \sim 1 : 1.2$ であることが更に好ましく、 $M^C : M^D = 1 : 1 \sim 1 : 1.2$ であることが特に好ましい。

[0069] 上記式 (I) で表される化合物を得る工程における上記式 (II) で表される化合物の総量 M^E とジアリールアミン化合物の総量又は $Ar^N Ar^X NH$ の総量 M^F とのモル比は、特に制限はないが、収率の観点から、 $M^E : M^F = 1.0 : 2.0 \sim 5.0$ であることが好ましく、 $M^E : M^F = 1.0 : 2.05 \sim 4.0$ であることがより好ましく、 $M^E : M^F = 1.0 : 2.1 \sim 3.0$ であることが更に好ましく、 $M^E : M^F = 1.0 : 2.2 \sim 2.8$ であることが特に好ましい。

[0070] 上記各工程においては、塩基を使用することが好ましい。

また、上記各工程においては、溶媒を使用することがより好ましい。

塩基及びその使用量、並びに、溶媒及びその使用量の好ましい態様は、上記 (1) の手段において上述した塩基及びその使用量、並びに、溶媒及びその使用量の好ましい態様とそれぞれ同様である。

[0071] 上記各工程における反応温度及び反応時間の好ましい態様は、上記 (1) の手段において上述した反応温度及び反応時間の好ましい態様とそれぞれ同

様である。

[0072] 上記ジアリールアミン化合物を得る工程又は上記 $A_r^N A_r^X NH$ を得る工程と、上記式 (I) で表される化合物を得る工程との間に、ジアリールアミン化合物又は上記 $A_r^N A_r^X NH$ を単離する工程を含んでいてもよいが、含まないことが好ましい。

単離方法としては、特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

[0073] <上記 (3) の手段>

本開示に係る式 (I) で表される化合物の製造方法は、1種又は2種以上のモノアリールアミン化合物に対し、上記式 (II) で表される化合物をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ、アミノ化された式 (II) で表される化合物を得る工程、及び、上記アミノ化された式 (II) で表される化合物に対し、1種又は2種以上の1個の脱離基を有する芳香族化合物をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ上記式 (I) で表される化合物を得る工程を含むことが好ましく、1種又は2種以上の $A_r^N - NH_2$ に対し、上記式 (II) で表される化合物をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ、アミノ化された式 (II) で表される化合物を得る工程、及び、上記アミノ化された式 (II) で表される化合物に対し、1種又は2種以上の $A_r^X - X^1$ をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ上記式 (I) で表される化合物を得る工程を含むことがより好ましい。

なお、 A_r^N 及び A_r^X はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 X^1 はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基を表す。

簡便性、及び、収率の観点から、上記アミノ化された式 (II) で表される化合物を得る工程後、上記アミノ化された式 (II) で表される化合物を単離せず、上記式 (I) で表される化合物を得る工程に用いることが好ましい。

また、同様に、簡便性、及び、収率の観点から、上記アミノ化された式 (I) で表される化合物を得る工程後、上記アミノ化された式 (II) で表される化合物を単離せず、上記式 (I) で表される化合物を得る工程に用いることが

好ましい。

また、上記アミノ化された式 (II) で表される化合物を得る工程及び上記式 (I) で表される化合物を得る工程において、反応速度、及び、収率の観点から、パラジウム触媒又はニッケル触媒をそれぞれの工程において添加することが好ましい。

[0074] 上記モノアリールアミン化合物としては、 $A\ r^N-NH_2$ であることが好ましい。

また、上記アミノ化された式 (II) で表される化合物は、上記式 (II) で表される化合物の2つの X^2 がそれぞれ、 $A\ r^N-NH-$ で置換された化合物であることが好ましい。

$A\ r^N$ 並びに $A\ r^X$ におけるアリール基及びヘテロアリール基の好ましい態様は、上述した式 (I) の $A\ r^1\sim A\ r^4$ におけるアリール基及びヘテロアリール基の好ましい態様と同様である。

$A\ r^N$ と $A\ r^X$ とは、発色性の観点から、異なる基であることが好ましい。

また、使用するモノアリールアミン化合物又は $A\ r^N-NH_2$ は、収率の観点から、1種又は2種であることが好ましく、1種であることがより好ましい。

更に、使用する1個の脱離基を有する芳香族化合物又は $A\ r^X-X^1$ は、収率の観点から、1種又は2種であることが好ましく、1種であることがより好ましい。

また更に、収率の観点から、上記 X^1 が、臭素原子、又は、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基であり、かつ上記 X^2 が塩素原子であることが好ましく、上記 X^1 が臭素原子であり、かつ上記 X^2 が塩素原子であることが特に好ましい。

上記工程における上記式 (II) で表される化合物の好ましい態様は、上述した式 (II) で表される化合物の好ましい態様と同様である。

また、上記各工程におけるパラジウム触媒又はニッケル触媒の好ましい態様は、後述する以外、上記 (1) の手段において上述したパラジウム触媒又

はニッケル触媒の好ましい態様と同様である。

[0075] また、上記アミノ化された式 (II) で表される化合物を得る工程に使用する触媒及びその使用量の好ましい態様は、上記 (2) の手段における上記式 (I) で表される化合物を得る工程に使用する触媒及びその使用量の好ましい態様と同様である。

上記 (3) の手段における上記式 (I) で表される化合物を得る工程に使用する触媒及びその使用量の好ましい態様は、上記 (2) の手段において、上記 (2) の手段における上記ジアリールアミン化合物を得る工程又は上記 $Ar^N Ar^X NH$ を得る工程に使用する触媒及びその使用量の好ましい態様と同様である。

[0076] 上記各工程においては、塩基を使用することが好ましい。

また、上記各工程においては、溶媒を使用することがより好ましい。

塩基及びその使用量、並びに、溶媒及びその使用量の好ましい態様は、上記 (1) の手段において上述した塩基及びその使用量、並びに、溶媒及びその使用量の好ましい態様とそれぞれ同様である。

[0077] 上記各工程における反応温度及び反応時間の好ましい態様は、上記 (1) の手段において上述した反応温度及び反応時間の好ましい態様とそれぞれ同様である。

[0078] 上記アミノ化された式 (II) で表される化合物を得る工程と、上記式 (I) で表される化合物を得る工程との間に、アミノ化された式 (II) で表される化合物を単離する工程を含んでいてもよいが、含まないことが好ましい。

単離方法としては、特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

[0079] <上記 (4) の手段>

本開示に係る式 (I) で表される化合物の製造方法は、1 種又は 2 種以上のモノアリールアミン化合物、1 種又は 2 種以上の 1 個の脱離基を有する芳香族化合物、及び、上記式 (II) で表される化合物の存在下、パラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ上記式 (I) で表される化合物を得る工程を含むことが好ましく、1 種又は 2 種以上の $Ar^N - NH_2$ 、1 種又は 2 種以

上の $A_r^X-X^1$ 、及び、上記式 (II) で表される化合物の存在下、パラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ上記式 (I) で表される化合物を得る工程を含むことがより好ましい。

なお、 A_r^N 及び A_r^X はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 X^1 はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基を表す。

モノアリールアミン化合物、1個の脱離基を有する芳香族化合物、及び、上記式 (II) で表される化合物の反応は、逐次行っても、同時に行ってもよいが、逐次行うことが好ましい。また、上記 (4) の手段においては、モノアリールアミン化合物、及び、1個の脱離基を有する芳香族化合物を反応させ、次に、その反応物であるジアリールアミン化合物と、上記式 (II) で表される化合物とを反応させることが好ましい。

[0080] 上記式 (I) で表される化合物を得る工程における上記式 (II) で表される化合物の総量 M^G とモノアリールアミン化合物の総量又は $A_r^X-X^1$ の総量 M^H と1個の脱離基を有する芳香族化合物の総量又は $A_r^N-NH_2$ の総量 M^I とのモル比は、特に制限はないが、収率の観点から、 $M^G : M^H : M^I = 1.0 : 2.0 \sim 5.0 : 2.0 \sim 8.0$ であることが好ましく、 $M^G : M^H : M^I = 1.0 : 2.05 \sim 4.0 : 2.05 \sim 4.5$ であることがより好ましく、 $M^G : M^H : M^I = 1.0 : 2.1 \sim 3.0 : 2.1 \sim 3.5$ であることが更に好ましく、 $M^G : M^H : M^I = 1.0 : 2.2 \sim 2.8 : 2.2 \sim 3.0$ であることが特に好ましい。

[0081] 上記各工程においては、塩基を使用することが好ましい。

また、上記各工程においては、溶媒を使用することがより好ましい。

塩基及びその使用量、並びに、溶媒及びその使用量の好ましい態様は、後述する以外、上記 (1) の手段において上述した塩基及びその使用量、並びに、溶媒及びその使用量の好ましい態様とそれぞれ同様である。

[0082] 上記各工程における反応温度及び反応時間の好ましい態様は、後述する以外、上記 (1) の手段において上述した反応温度及び反応時間の好ましい態

様とそれぞれ同様である。

[0083] モノアリアルアミン化合物、1個の脱離基を有する芳香族化合物、及び、上記式(II)で表される化合物の反応を、逐次行う手段としては、以下の手段のいずれか、又は、2以上組み合わせた手段を行うことが好ましい。

(A) 1個の脱離基を有する芳香族化合物の脱離基のパラジウム触媒又はニッケル触媒に対する反応性を、上記式(II)で表される化合物の X^2 よりも高くする手段

(B) 上記式(I)で表される化合物を得る工程において、パラジウム触媒又はニッケル触媒の存在下で、 0°C 以上 100°C 以下の第一温度で反応させ、続いて上記第一温度よりも 30°C 以上高く、かつ 40°C 以上 150°C 以下の第二温度で反応させる手段

(C) 上記式(I)で表される化合物を得る工程において、パラジウム触媒又はニッケル触媒の存在下で、第一の塩基性化合物を添加して反応させ、続いて第二の塩基性化合物を添加して反応させる手段

(D) パラジウム触媒又はニッケル触媒の種類及び量のいずれか、又は、両方が異なるように、2回に分けてパラジウム触媒又はニッケル触媒を添加する手段

[0084] 上記(A)の手段としては、1個の脱離基を有する芳香族化合物の脱離基を、臭素原子、ヨウ素原子、又は、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基とし、上記式(II)で表される化合物の X^2 を、塩素原子、又は、臭素原子とし、かつ、上記脱離基のパラジウム触媒又はニッケル触媒に対する反応性よりも上記 X^2 のパラジウム触媒又はニッケル触媒に対する反応性を低くすることが好ましく挙げられ、1個の脱離基を有する芳香族化合物の脱離基を、臭素原子とし、上記式(II)で表される化合物の X^2 を、塩素原子とすることがより好ましく挙げられる。

[0085] 上記(B)の手段としては、収率の観点から、第一温度が 15°C 以上 100°C 以下であり、かつ第二温度が 60°C 以上 150°C 以下であることが好ましく、第一温度が 25°C 以上 90°C 以下であり、かつ第二温度が 70°C 以上

140℃以下であることがより好ましく、第一温度が45℃以上80℃以下であり、かつ第二温度が80℃以上130℃以下であることが更に好ましく、第一温度が50℃以上70℃以下であり、かつ第二温度が90℃以上120℃以下であることが特に好ましい。

また、上記（B）の手段において、収率の観点から、第一温度と第二温度との温度差は、30℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、50℃以上が更に好ましく、60℃以上100℃以下が特に好ましい。

[0086] 上記（C）の手段としては、上記脱離基のパラジウム触媒又はニッケル触媒に対する反応性よりも上記X²のパラジウム触媒又はニッケル触媒に対する反応性が低い場合は、第一の塩基性化合物を1個の脱離基を有する芳香族化合物1モル当量に対し、1モル当量～1.2モル当量使用し、第二の塩基性化合物を上記式（II）で表される化合物1モル当量に対し、2モル当量以上添加することが好ましい。

また、上記脱離基のパラジウム触媒又はニッケル触媒に対する反応性よりも上記X²のパラジウム触媒又はニッケル触媒に対する反応性が高い場合は、第一の塩基性化合物を上記式（II）で表される化合物1モル当量に対し、2モル当量～2.4モル当量使用し、第二の塩基性化合物を1個の脱離基を有する芳香族化合物1モル当量に対し、1モル当量以上添加することが好ましい。

[0087] 上記（D）の手段としては、収率の観点から、最初に、パラジウム触媒又はニッケル触媒を添加し、次に、反応の進行に応じて、最初に添加したパラジウム触媒又はニッケル触媒とは異なる種類のパラジウム触媒又はニッケル触媒を添加することが好ましく挙げられる。

最初に添加する触媒及びその使用量の好ましい態様としては、上記（2）の手段の上記ジアリールアミン化合物を得る工程又は上記Ar^NAr^XNHを得る工程におけるパラジウム触媒又はニッケル触媒及びその使用量の好ましい態様と同様である。

また、次に添加する最初に添加したパラジウム触媒又はニッケル触媒とは

異なる種類のパラジウム触媒又はニッケル触媒及びその使用量の好ましい態様としては、上記（２）の手段の上記式（I）で表される化合物を得る工程及びその使用量の好ましい態様と同様である。

また、収率の観点から、最初に添加する触媒の使用量は、次に添加するパラジウム触媒又はニッケル触媒の使用量よりも多いことが好ましい。

[0088] 本開示に係る式（I）で表される化合物の製造方法の全体におけるパラジウム触媒又はニッケル触媒の合計使用量は、収率、及び、コストの観点から、上記式（II）で表される化合物１モル当量に対し、０．１モル当量以下であることが好ましく、０．０００１モル当量～０．１モル当量であることがより好ましく、０．０００５モル当量～０．０５モル当量であることが更に好ましく、０．００１モル当量～０．０２モル当量であることが特に好ましい。

[0089] ＜その他の工程＞

本開示に係る式（I）で表される化合物の製造方法は、上述した以外のその他の工程を含んでいてもよい。

その他の工程としては、公知の工程が挙げられ、例えば、溶媒を除去する工程、式（I）で表される化合物を精製する工程等が挙げられる。

上記精製する工程における精製方法としては、カラムクロマトグラフィー、再沈殿、再結晶等が好適に挙げられる。

[0090] 本開示に係る式（I）で表される化合物の製造方法により得られる式（I）で表される化合物は、平版印刷版原版用発色剤として用いるだけでなく、各種用途に使用される。例えば、感圧複写材料、感熱記録材料、示温性材料、感光発色材料などに用いる色素、バイオイメージングや各種検出用途に用いる蛍光色素として使用することができる。

[0091] （平版印刷版原版）

本開示に係る平版印刷版原版は、支持体、及び、上記支持体上に画像記録層を有し、本開示に係る式（I）で表される化合物の製造方法により製造された式（I）で表される化合物を含む。

また、本開示に係る平版印刷版原版は、上記画像記録層上に保護層を有していてもよい。

本開示に係る平版印刷版原版は、上記画像記録層、及び、上記保護層のいずれか、又は、上記画像記録層、及び、上記保護層の両方に、上記式 (I) で表される化合物を含むことが好ましく、上記画像記録層に式 (I) で表される化合物を含むことがより好ましい。

また、本開示に係る平版印刷版原版は、ネガ型平版印刷版原版であることが好ましい。

更に、本開示に係る平版印刷版原版は、機上現像型平版印刷版原版であることが好ましい。

[0092] 以下、本開示に係る平版印刷版原版における各構成要件の詳細について説明する。

[0093] <画像記録層>

本開示に係る平版印刷版原版は、支持体上に形成された画像記録層を有する。

上記画像記録層は、上記式 (I) で表される化合物を含むことが好ましい。

上記式 (I) で表される化合物は、1 種単独で用いてもよいし、2 種類以上の成分を組み合わせて使用することもできる。

上記式 (I) で表される化合物の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.5 質量%～10 質量%であることが好ましく、1 質量%～5 質量%であることがより好ましい。

また、発色剤として、上記式 (I) で表される化合物以外の発色剤を併用してもよい。

上記式 (I) で表される化合物以外の発色剤としては、公知のものをを用いることができる。

また、上記式 (I) で表される化合物以外の発色剤の含有量は、上記式 (I) で表される化合物の含有量よりも少ないことが好ましい。

[0094] また、上記画像記録層は、重合性化合物、重合開始剤、及び、赤外線吸収

剤を含むことが好ましい。

本開示に用いられる画像記録層は、ネガ型画像記録層であることが好ましく、水溶性又は水分散性のネガ型画像記録層であることがより好ましい。

本開示に係る平版印刷版原版は、機上現像性の観点から、画像記録層の未露光部が湿し水及び印刷インキの少なくともいずれかにより除去可能であることが好ましい。

[0095] 以下、画像記録層に含まれる各成分の詳細について説明する。

[0096] 〔赤外線吸収剤〕

本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層に、赤外線吸収剤を含む。

赤外線吸収剤としては、特に制限はなく、例えば、顔料及び染料が挙げられる。

赤外線吸収剤として用いられる染料としては、市販の染料及び例えば、「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

[0097] これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が挙げられる。中でも、シアニン色素が特に好ましい。

[0098] 上記赤外線吸収剤としては、メソ位に酸素又は窒素原子を有するカチオン性のポリメチン色素であることが好ましい。カチオン性のポリメチン色素としては、シアニン色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素、アズレニウム色素等が好ましく挙げられ、入手の容易性、導入反応時の溶剤溶解性等の観点から、シアニン色素であることが好ましい。

[0099] シアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号公報の段

落 0017～0019 に記載の化合物、特開 2002-023360 号公報の段落 0016～0021、特開 2002-040638 号公報の段落 0012～0037 に記載の化合物、好ましくは特開 2002-278057 号公報の段落 0034～0041、特開 2008-195018 号公報の段落 0080～0086 に記載の化合物、特に好ましくは特開 2007-90850 号公報の段落 0035～0043 に記載の化合物、特開 2012-206495 号公報の段落 0105～0113 に記載の化合物が挙げられる。

また、特開平 5-5005 号公報の段落 0008～0009、特開 2001-222101 号公報の段落 0022～0025 に記載の化合物も好ましく使用することができる。

顔料としては、特開 2008-195018 号公報の段落 0072～0076 に記載の化合物が好ましい。

[0100] また、赤外線吸収剤としては、国際公開第 2020/262692 号に記載のものを好適に用いることができる。

更に、赤外線露光により分解する赤外線吸収剤としては、特表 2008-544322 号公報、又は、国際公開第 2016/027886 号に記載のものを好適に用いることができる。

[0101] また、本開示に用いられる赤外線吸収剤の最高被占軌道 (HOMO) の値は、耐刷性、及び、網点再現性の観点から、 -5.00 eV 以下であることが好ましく、 -5.30 eV 以下であることがより好ましい。

また、下限としては、耐刷性、及び、網点再現性の観点から、 -5.90 eV 以上であることが好ましく、 -5.75 eV 以上であることがより好ましく、 -5.60 eV 以上であることが更に好ましい。

[0102] 本開示において、最高被占軌道 (HOMO) 及び最低空軌道 (LUMO) の計算は、以下の方法により行う。

まず、計算対象となる化合物における遊離の対イオンは計算対象から除外する。例えば、カチオン性の一電子受容型重合開始剤、カチオン性の赤外線吸収剤では対アニオンを、アニオン性の一電子供与型重合開始剤では対カチ

オンをそれぞれ計算対象から除外する。ここでいう遊離とは、対象とする化合物とその対イオンが共有結合で連結されていないことを意味する。

量子化学計算ソフトウェア Gaussian 09 を用い、構造最適化は DFT (B3LYP/6-31G(d)) で行う。

MO (分子軌道) エネルギー計算は、上記構造最適化で得た構造で DFT (B3LYP/6-31+G(d, p)/CPCM(solvent=methanol)) で行う。

上記 MO エネルギー計算で得られた MO エネルギー E_{bare} (単位: hartree) を以下の公式により、本開示において HOMO 及び LUMO の値として用いる E_{scaled} (単位: eV) へ変換する。

$$E_{scaled} = 0.823168 \times 27.2114 \times E_{bare} - 1.07634$$

なお、27.2114 は単に hartree を eV に変換するための係数であり、0.823168 と -1.07634 とは調節係数であり、計算対象となる化合物の HOMO と LUMO とを計算が実測の値に合うように定める。

[0103] また、上記赤外線吸収剤は、視認性、及び、インキ濁り性の観点から、分解型赤外線吸収剤を含むことが好ましい。

上記分解型赤外線吸収剤は、赤外線露光により、赤外線を吸収し、分解して、発色する機能を有する赤外線吸収剤であることが好ましい。

以降、分解型赤外線吸収剤が、赤外線露光により、赤外線を吸収し、分解して形成される発色した化合物を、「分解型赤外線吸収剤の発色体」ともいう。

また、分解型赤外線吸収剤は、赤外線露光により、赤外線を吸収し、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有することが好ましい。

上記分解型赤外線吸収剤は、赤外線波長域 (波長 750 nm ~ 1 mm) の少なくとも 1 部の光を吸収し、分解するものであればよいが、750 nm ~ 1,400 nm の波長域に極大吸収波長を有する赤外線吸収剤であることが

好ましく、760 nm～900 nmの波長域に極大吸収波長を有する赤外線吸収剤であることがより好ましい。

より具体的には、分解型赤外線吸収剤は、赤外線露光に起因して分解し、波長380 nm以上580 nm未満の範囲に極大吸収波長を有する化合物を生成する化合物であることが好ましい。

[0104] 上記分解型赤外線吸収剤は、赤外線露光に起因する熱、電子移動又はその両方により分解する赤外線吸収剤であることが好ましく、赤外線露光に起因する電子移動により分解する赤外線吸収剤であることがより好ましい。ここで、「電子移動により分解する」とは、赤外線露光によって分解型赤外線吸収剤のHOMO（最高被占軌道）からLUMO（最低空軌道）に励起した電子が、分子内の電子受容基（LUMOと電位が近い基）に分子内電子移動し、それに伴って分解が生じることを意味する。

[0105] また、赤外線露光により分解する赤外線吸収剤としては、国際公開第2020/262692号に記載のものを好適に用いることができる。

更に、赤外線露光により分解する赤外線吸収剤としては、特表2008-544322号公報、又は、国際公開第2016/027886号に記載のものを好適に用いることができる。

また、分解型赤外線吸収剤であるシアニン色素としては、国際公開第2019/219560号に記載の赤外線吸収性化合物を好適に用いることができる。

[0106] 赤外線吸収剤は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、赤外線吸収剤として顔料と染料とを併用してもよい。

上記画像記録層中の赤外線吸収剤の総含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.1質量%～10.0質量%が好ましく、0.5質量%～5.0質量%がより好ましい。

[0107] [重合性化合物]

本開示における画像記録層は、重合性化合物を含む。

本開示において、重合性化合物とは、重合性基を有する化合物をいう。

重合性基としては、特に限定されず公知の重合性基であればよいが、エチレン性不飽和基であることが好ましい。また、重合性基としては、ラジカル重合性基であってもカチオン重合性基であってもよいが、ラジカル重合性基であることが好ましい。

ラジカル重合性基としては、（メタ）アクリロイル基、アリル基、ビニルフェニル基、ビニル基等が挙げられ、反応性の観点から（メタ）アクリロイル基が好ましい。

重合性化合物の分子量（分子量分布を有する場合には、重量平均分子量）は、50以上2,500未満であることが好ましい。

[0108] 本開示に用いられる重合性化合物は、例えば、ラジカル重合性化合物であっても、カチオン重合性化合物であってもよいが、少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する付加重合性化合物（エチレン性不飽和化合物）であることが好ましい。

エチレン性不飽和化合物としては、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物であることが好ましく、末端エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物であることがより好ましい。重合性化合物は、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体若しくはオリゴマー、又は、それらの混合物などの化学的形態をもつ。

中でも、上記重合性化合物としては、耐刷性の観点から、3官能以上の重合性化合物を含むことが好ましく、7官能以上の重合性化合物を含むことがより好ましく、10官能以上の重合性化合物を含むことが更に好ましい。また、上記重合性化合物は、得られる平版印刷版における耐刷性の観点から、3官能以上（好ましくは7官能以上、より好ましくは10官能以上）のエチレン性不飽和化合物を含むことが好ましく、3官能以上（好ましくは7官能以上、より好ましくは10官能以上）の（メタ）アクリレート化合物を含むことが更に好ましい。

[0109] また、上記重合性化合物としては、機上現像性、及び、汚れ抑制性の観点から、2官能以下の重合性化合物を含むことが好ましく、2官能重合性化合

物を含むことがより好ましく、2官能（メタ）アクリレート化合物を含むことが特に好ましい。

2官能以下の重合性化合物（好ましくは2官能重合性化合物）の含有量は、耐刷性、機上現像性、及び、汚れ抑制性の観点から、上記画像記録層における重合性化合物の全質量に対し、5質量%～100質量%であることが好ましく、10質量%～100質量%であることがより好ましく、15質量%～100質量%であることが特に好ましい。

[0110] 画像記録層に含まれる重合性化合物としては、オリゴマーである重合性化合物（以下、単に「オリゴマー」ともいう。）を含有することが好ましい。

本開示においてオリゴマーとは、分子量（分子量分布を有する場合には、重量平均分子量）が600以上10,000以下であり、かつ、重合性基を少なくとも1つ含む重合性化合物を表す。

耐薬品性、耐刷性に優れる観点から、オリゴマーの分子量としては、1,000以上5,000以下であることが好ましい。

耐刷性、及び、機上現像性の観点から、オリゴマーとしては、重合性基の数が7以上であり、かつ、分子量が1,000以上10,000以下であることが好ましく、重合性基の数が7以上20以下であり、かつ、分子量が1,000以上5,000以下であることがより好ましい。

なお、オリゴマーを製造する過程で生じる可能性のある、ポリマー成分を含有していてもよい。

[0111] 耐刷性、視認性、及び、機上現像性の観点から、オリゴマーは、ウレタン結合を有する化合物、エステル結合を有する化合物及びエポキシ残基を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を有することが好ましく、ウレタン結合を有する化合物を有することが好ましい。

本開示においてエポキシ残基とは、エポキシ基により形成される構造を指し、例えば酸基（カルボン酸基等）とエポキシ基との反応により得られる構造と同様の構造を意味する。

[0112] ウレタン結合を有する化合物としては、国際公開第2020/26269

2号に記載のものを好適に用いることができる。

[0113] また、重合性化合物としては、国際公開第2019/013268号の段落0082～0086に記載の重合性化合物も好適に用いることができる。

[0114] 重合性化合物の構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、任意に設定できる。

中でも、画像記録層は、耐刷性の観点から、2種以上の重合性化合物を含むことが好ましい。

重合性化合物の含有量（重合性化合物を2種以上含む場合は、重合性化合物の総含有量）は、画像記録層の全質量に対して、5質量%～75質量%であることが好ましく、10質量%～70質量%であることがより好ましく、15質量%～60質量%であることが更に好ましい。

[0115] [重合開始剤]

本開示における画像記録層は、重合開始剤を含む。

また、重合開始剤としては、感度、耐刷性、機上現像性、及び、着肉性の観点から、電子供与型重合開始剤を含むことが好ましく、電子受容型重合開始剤、及び、電子供与型重合開始剤を含むことがより好ましい。

[0116] ー電子受容型重合開始剤ー

上記画像記録層は、重合開始剤として、電子受容型重合開始剤を含むことが好ましい。

電子受容型重合開始剤は、赤外線露光により赤外線吸収剤の電子が励起した際に、分子間電子移動で一電子を受容することにより、ラジカル等の重合開始種を発生する化合物である。

本開示に用いられる電子受容型重合開始剤は、光、熱あるいはその両方のエネルギーによりラジカルやカチオン等の重合開始種を発生する化合物であって、公知の熱重合開始剤、結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤などを適宜選択して用いることができる。

電子受容型重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好ましく、オニウム塩化合物がより好ましい。

また、電子受容型重合開始剤としては、赤外線感光性重合開始剤であることが好ましい。

電子受容型ラジカル重合開始剤としては、例えば、(a) 有機ハロゲン化合物、(b) カルボニル化合物、(c) アゾ化合物、(d) 有機過酸化物、(e) メタロセン化合物、(f) アジド化合物、(g) ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(i) ジスルホン化合物、(j) オキシムエステル化合物、(k) オニウム塩化合物が挙げられる。

[0117] (a) 有機ハロゲン化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落0022～0023に記載の化合物が好ましい。

(b) カルボニル化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落0024に記載の化合物が好ましい。

(c) アゾ化合物としては、例えば、特開平8-108621号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。

(d) 有機過酸化物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落0025に記載の化合物が好ましい。

(e) メタロセン化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落0026に記載の化合物が好ましい。

(f) アジド化合物としては、例えば、2, 6-ビス(4-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン等の化合物を挙げることができる。

(g) ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落0027に記載の化合物が好ましい。

(i) ジスルホン化合物としては、例えば、特開昭61-166544号、特開2002-328465号の各公報に記載の化合物が挙げられる。

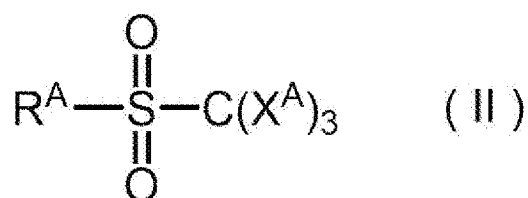
(j) オキシムエステル化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落0028～0030に記載の化合物が好ましい。

[0118] 上記電子受容型重合開始剤の中でも好ましいものとして、硬化性の観点から、オキシムエステル化合物及びオニウム塩化合物が挙げられる。中でも、耐刷性の観点から、ヨードニウム塩化合物、スルホニウム塩化合物又はアジ

ニウム塩化合物が好ましく、ヨードニウム塩化合物又はスルホニウム塩化合物がより好ましく、ヨードニウム塩化合物が特に好ましい。

[0119] また、上記電子受容型重合開始剤は、現像性、及び、得られる平版印刷版における耐刷性の観点から、下記式 (II) で表される化合物を含んでいてもよい。

[0120] [化14]



[0121] 式 (II) 中、 X^{A} はハロゲン原子を表し、 R^{A} はアリール基を表す。

[0122] 式 (II) における X^{A} としては、具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。これらのうち、塩素原子又は臭素原子は、感度に優れるため好ましく、臭素原子が特に好ましい。

また、式 (II) において、 R^{A} としては、感度と保存安定性とのバランスに優れる観点から、アミド基で置換されているアリール基が好ましい。

[0123] 上記式 (II) で表される電子受容型重合開始剤の具体例としては、国際公開第 2020/262692 号に記載のものを好適に用いることができる。

[0124] 電子受容型重合開始剤の最低空軌道 (LUMO) は、感度の向上及び版飛びを発生しにくくする観点から、 -3.00 eV 以下であることが好ましく、 -3.02 eV 以下であることがより好ましい。

また、下限としては、 -3.80 eV 以上であることが好ましく、 -3.60 eV 以上であることがより好ましい。

[0125] 電子受容型重合開始剤は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

電子受容型重合開始剤の含有量は、画像記録層の全質量に対して、0.1 質量%~50 質量%であることが好ましく、0.5 質量%~30 質量%であることがより好ましく、0.8 質量%~20 質量%であることが特に好ましい。

[0126] ー電子供与型重合開始剤ー

重合開始剤は、平版印刷版における耐薬品性、及び、耐刷性の向上に寄与する観点から、電子供与型重合開始剤を含むことが好ましく、電子供与型重合開始剤及び上記電子供与型重合開始剤の両方を含むことがより好ましい。

電子供与型重合開始剤としては、例えば、以下の5種類が挙げられる。

(i) アルキル又はアリールアート錯体：酸化的に炭素－ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる。具体的には、ボレート塩化合物等が挙げられる。

(i i) アミノ酢酸化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上のC－X結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる。Xとしては、水素原子、カルボキシ基、トリメチルシリル基又はベンジル基が好ましい。具体的には、N－フェニルグリシン類（フェニル基に置換基を有していてもよい。）、N－フェニルイミノジ酢酸（フェニル基に置換基を有していてもよい。）等が挙げられる。

(i i i) 含硫黄化合物：上述のアミノ酢酸化合物の窒素原子を硫黄原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成し得る。具体的には、フェニルチオ酢酸（フェニル基に置換基を有していてもよい。）等が挙げられる。

(i v) 含錫化合物：上述のアミノ酢酸化合物の窒素原子を錫原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成し得る。

(v) スルフィン酸塩類：酸化により活性ラジカルを生成し得る。具体的は、アリールスルフィン酸ナトリウム等が挙げられる。

[0127] これら電子供与型重合開始剤の中でも、画像記録層は、ボレート塩化合物を含有することが好ましい。ボレート塩化合物としては、テトラアリールボレート塩化合物又はモノアルキルトリアリールボレート塩化合物が好ましく、化合物の安定性の観点から、テトラアリールボレート塩化合物がより好ましく、テトラフェニルボレート塩化合物が特に好ましい。

ボレート塩化合物が有する対カチオンとしては、特に制限はないが、アル

カリ金属イオン、又は、テトラアルキルアンモニウムイオンであることが好ましく、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又は、テトラブチルアンモニウムイオンであることがより好ましい。

[0128] ボレート塩化合物として具体的には、ナトリウムテトラフェニルボレートが好ましく挙げられる。

[0129] また、本開示に用いられる電子供与型重合開始剤の最高被占軌道（HOMO）は、耐薬品性及び耐刷性の観点から、 -6.00 eV 以上であることが好ましく、 -5.95 eV 以上であることがより好ましく、 -5.93 eV 以上であることが更に好ましく、 -5.90 eV より大きいことが特に好ましい。

また、上限としては、 -5.00 eV 以下であることが好ましく、 -5.40 eV 以下であることがより好ましい。

[0130] 電子供与型重合開始剤の具体例としては、国際公開第2020/262692号に記載のものが好適に挙げられる。

[0131] また、上記画像記録層は、視認性、耐刷性、及び、経時安定性の観点から、上記電子受容型重合開始剤として、オニウム塩化合物、及び、上記電子供与型重合開始剤として、ボレート塩化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含むことが好ましく、上記電子受容型重合開始剤として、オニウム塩化合物と、上記電子供与型重合開始剤として、ボレート塩化合物とを含むことがより好ましい。

また、上記画像記録層は、上記電子供与型重合開始剤として、ボレート塩化合物を含むことが好ましく、上記電子供与型重合開始剤として、ボレート塩化合物を含み、かつ上記赤外線吸収剤のHOMO－上記ボレート塩化合物のHOMOの値が、 0.70 eV 以下であることがより好ましい。

[0132] 電子供与型重合開始剤は、1種のみを添加しても、2種以上を併用してもよい。

電子供与型重合開始剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、 $0.01\text{ 質量}\% \sim 30\text{ 質量}\%$ が好ましく、 $0.05\text{ 質量}\% \sim 25\text{ 質量}\%$ がより好まし

く、0.1質量%～20質量%が更に好ましい。

[0133] また、本開示における好ましい態様の一つは、上記電子受容型重合開始剤と、上記電子供与型重合開始剤と、が塩を形成している態様である。

具体的には、例えば、上記オニウム塩化合物が、オニウムイオンと、上記電子供与型重合開始剤におけるアニオン（例えば、テトラフェニルボレートアニオン）との塩である態様が挙げられる。また、より好ましくは、上記ヨードニウム塩化合物におけるヨードニウムカチオン（例えば、ジ-*p*-トリルヨードニウムカチオン）と、上記電子供与型重合開始剤におけるボレートアニオンとが塩を形成した、ヨードニウムボレート塩化合物が挙げられる。

上記電子受容型重合開始剤と上記電子供与型重合開始剤とが塩を形成している態様の具体例としては、国際公開第2020/262692号に記載のものが好適に挙げられる。

[0134] 本開示において、画像記録層が、オニウムイオンと、上述の電子供与型重合開始剤におけるアニオンと、を含む場合、画像記録層は電子受容型重合開始剤及び上記電子供与型重合開始剤を含むものとする。

[0135] [電子供与型重合開始剤と、電子受容型重合開始剤と、赤外線吸収剤との関係]

本開示における画像記録層は、上記電子供与型重合開始剤と、上記電子受容型重合開始剤と、上記赤外線吸収剤と、を含み、上記電子供与型重合開始剤のHOMOが -6.0 eV 以上であり、かつ、上記電子受容型重合開始剤のLUMOが -3.0 eV 以下であることが好ましい。

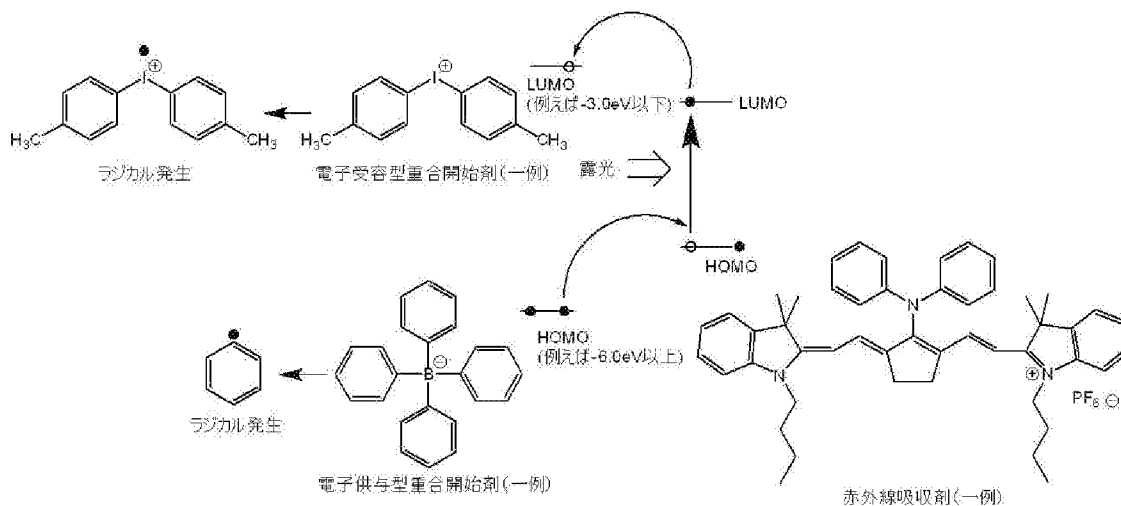
上記電子供与型重合開始剤のHOMO、及び、上記電子受容型重合開始剤のLUMOのより好ましい態様は、それぞれ上述の通りである。

本開示における画像記録層において、上記電子供与型重合開始剤と、上記赤外線吸収剤の少なくとも1種と、上記電子受容型重合開始剤とは、例えば、下記化学式に記載のようにエネルギーの受け渡しを行っていると考えられる。

そのため、上記電子供与型重合開始剤のHOMOが -6.0 eV 以上であ

り、かつ、上記電子受容型重合開始剤のLUMOが -3.0 eV 以下であれば、ラジカルの発生効率が向上するため、耐薬品性及び耐刷性により優れやすいと考えられる。

[0136] [化15]



[0137] 耐刷性及び耐薬品性の観点から、上記赤外線吸収剤のHOMO－上記電子供与型重合開始剤のHOMOの値は、 1.0 eV 以下であることが好ましく、 0.70 eV 以下であることがより好ましく、 0.60 eV 以下であることが特に好ましい。また、同様の観点から、上記赤外線吸収剤のHOMO－上記電子供与型重合開始剤のHOMOの値は、 -0.200 eV 以上であることが好ましく、 -0.100 eV 以上であることがより好ましい。なお、マイナスの値は、上記電子供与型重合開始剤のHOMOが、上記赤外線吸収剤のHOMOよりも高くなることを意味する。

また、耐刷性及び耐薬品性の観点から、上記電子受容型重合開始剤のLUMO－上記赤外線吸収剤のLUMOの値は、 1.00 eV 以下であることが好ましく、 0.700 eV 以下であることがより好ましい。また、同様の観点から、上記電子受容型重合開始剤のLUMO－上記赤外線吸収剤のLUMOの値は、 -0.200 eV 以上であることが好ましく、 -0.100 eV 以上であることがより好ましい。

また、同様の観点から、上記電子受容型重合開始剤のLUMO－上記赤外線吸収剤のLUMOの値は、 $1.00\text{ eV} \sim -0.200\text{ eV}$ であることが

好ましく、 $0.700\text{ eV} \sim 0.100\text{ eV}$ であることがより好ましい。
なお、マイナスの値は、上記赤外線吸収剤のLUMOが、上記電子受容型重合開始剤のLUMOよりも高くなることを意味する。

[0138] 〔粒子〕

上記画像記録層は、耐刷性の観点から、粒子を含むことが好ましい。

粒子としては、有機粒子であっても、無機粒子であってもよいが、耐刷性の観点から、有機粒子を含むことが好ましく、ポリマー粒子を含むことがより好ましい。

無機粒子としては、公知の無機粒子を用いることができ、シリカ粒子、チタニア粒子等の金属酸化物粒子を好適に用いることができる。

[0139] ポリマー粒子は、熱可塑性樹脂粒子、熱反応性樹脂粒子、重合性基を有するポリマー粒子、疎水性化合物を内包しているマイクロカプセル、及び、ミクロゲル（架橋ポリマー粒子）よりなる群から選ばれることが好ましい。中でも、重合性基を有するポリマー粒子又はミクロゲルが好ましい。特に好ましい実施形態では、ポリマー粒子は少なくとも1つのエチレン性不飽和基を含む。このようなポリマー粒子の存在により、露光部の耐刷性及び未露光部の機上現像性を高める効果が得られる。

また、ポリマー粒子は、耐刷性、及び、機上現像性の観点から、熱可塑性樹脂粒子であることが好ましい。

[0140] 熱可塑性樹脂粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載の熱可塑性ポリマー粒子が好ましい。

熱可塑性樹脂粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、ポリアルキレン構造を有するアクリレート又はメタクリレート

などのモノマーのホモポリマー若しくはコポリマー又はそれらの混合物を挙げることができる。好ましくは、ポリスチレン、スチレン及びアクリロニトリルを含む共重合体、又は、ポリメタクリル酸メチルを挙げることができる。熱可塑性樹脂粒子の平均粒径は $0.01\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ が好ましい。

[0141] 熱反応性樹脂粒子としては、熱反応性基を有するポリマー粒子が挙げられる。熱反応性ポリマー粒子は熱反応による架橋及びその際の官能基変化により疎水化領域を形成する。

[0142] 熱反応性基を有するポリマー粒子における熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよいが、重合性基であることが好ましく、その例として、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基など）、付加反応を行うイソシアナト基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など）、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシ基などが好ましく挙げられる。

[0143] マイクロカプセルとしては、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分の少なくとも一部をマイクロカプセルに内包させたものである。画像記録層の構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。マイクロカプセルを含有する画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性の構成成分をマイクロカプセル外に含有する構成が好ましい態様である。

[0144] ミクログル（架橋ポリマー粒子）は、その表面又は内部の少なくとも一方に、画像記録層の構成成分の一部を含有することができる。特に、ラジカル重合性基をその表面に有する反応性ミクログルは、得られる平版印刷版原版

の感度、及び、得られる平版印刷版の耐刷性の観点から好ましい。

[0145] 画像記録層の構成成分をマイクロカプセル化又はミクロゲル化するには、公知の方法が適用できる。

[0146] また、ポリマー粒子としては、国際公開第2020/262692号に記載のものが好適に挙げられる。

[0147] 上記粒子の平均粒径は、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $3.0\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.03\mu\text{m}$ ～ $2.0\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.10\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ が更に好ましい。この範囲で良好な解像度と経時安定性が得られる。

本開示における上記粒子の平均一次粒径は、光散乱法により測定するか、又は、粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、写真上で粒子の粒径を総計で5,000個測定し、平均値を算出するものとする。なお、非球形粒子については写真上の粒子面積と同一の粒子面積を有する球形粒子の粒径値を粒径とする。

また、本開示における平均粒径は、特に断りのない限り、体積平均粒径であるものとする。

[0148] 上記画像記録層は、粒子、特にポリマー粒子を1種単独で含有していても、2種以上を含有していてもよい。

また、上記画像記録層における粒子、特にポリマー粒子の含有量は、機上現像性、及び、耐刷性の観点から、上記画像記録層の全質量に対し、5質量%～90質量%が好ましく、10質量%～90質量%であることがより好ましく、20質量%～90質量%であることが更に好ましく、50質量%～90質量%であることが特に好ましい。

また、上記画像記録層におけるポリマー粒子の含有量は、機上現像性、及び、耐刷性の観点から、上記画像記録層の分子量3,000以上の成分の全質量に対し、20質量%～100質量%が好ましく、35質量%～100質量%であることがより好ましく、50質量%～100質量%であることが更に好ましく、80質量%～100質量%であることが特に好ましい。

[0149] [バインダーポリマー]

画像記録層は、バインダーポリマーを含んでいてもよい。

上記ポリマー粒子は、上記バインダーポリマーに該当しない。すなわち、バインダーポリマーは、粒子形状ではない重合体である。

バインダーポリマーとしては、（メタ）アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、又は、ポリウレタン樹脂が好ましい。

[0150] 中でも、バインダーポリマーは平版印刷版原版の画像記録層に用いられる公知のバインダーポリマーを好適に使用することができる。一例として、機上現像型の平版印刷版原版に用いられるバインダーポリマー（以下、機上現像用バインダーポリマーともいう。）について、詳細に記載する。

機上現像用バインダーポリマーとしては、アルキレンオキシド鎖を有するバインダーポリマーが好ましい。アルキレンオキシド鎖を有するバインダーポリマーは、ポリ（アルキレンオキシド）部位を主鎖に有していても側鎖に有していてもよい。また、ポリ（アルキレンオキシド）を側鎖に有するグラフトポリマーでも、ポリ（アルキレンオキシド）含有繰返し単位で構成されるブロックと（アルキレンオキシド）非含有繰返し単位で構成されるブロックとのブロックコポリマーでもよい。

ポリ（アルキレンオキシド）部位を主鎖に有する場合は、ポリウレタン樹脂が好ましい。ポリ（アルキレンオキシド）部位を側鎖に有する場合の主鎖のポリマーとしては、（メタ）アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、天然ゴムが挙げられ、特に（メタ）アクリル樹脂が好ましい。

[0151] また、バインダーポリマーの他の好ましい例として、6官能以上10官能以下の多官能チオールを核として、この核に対しスルフィド結合により結合したポリマー鎖を有し、上記ポリマー鎖が重合性基を有する高分子化合物（以下、星型高分子化合物ともいう。）が挙げられる。

星型高分子化合物は、硬化性の観点から、エチレン性不飽和基等の重合性

基を、主鎖又は側鎖、より好ましくは側鎖に有しているものが好ましく挙げられる。

星型高分子化合物としては、例えば、特開 2012-148555 号公報、又は、国際公開第 2020/262692 号に記載のものが挙げられる。

[0152] バインダーポリマーの分子量は、GPC 法によるポリスチレン換算値として重量平均分子量 (M_w) が、2,000 以上であることが好ましく、5,000 以上であることがより好ましく、10,000~300,000 であることが更に好ましい。

[0153] 必要に応じて、特開 2008-195018 号公報に記載のポリアクリル酸、ポリビニルアルコールなどの親水性ポリマーを併用することができる。また、親油的なポリマーと親水的なポリマーとを併用することもできる。

[0154] また、本開示に用いられるバインダーポリマーは、例えば、経時による機上現像性の低下を抑制する観点から、ガラス転移温度 (T_g) が 50℃ 以上であることが好ましく、70℃ 以上であることがより好ましく、80℃ 以上であることが更に好ましく、90℃ 以上であることが特に好ましい。

また、バインダーポリマーのガラス転移温度の上限としては、画像記録層への水の浸み込みやすさの観点から、200℃ が好ましく、120℃ 以下がより好ましい。

[0155] 上記のガラス転移温度を有するバインダーポリマーとしては、経時による機上現像性の低下をより抑制する観点から、ポリビニルアセタールが好ましい。

ポリビニルアセタールは、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基をアルデヒドにてアセタール化させて得られた樹脂である。

特に、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基を、ブチルアルデヒドでアセタール化（即ち、ブチラール化）したポリビニルブチラールが好ましい。

また、ポリビニルアセタールは、耐刷性向上の観点から、エチレン性不飽和基を有することが好ましい。

ポリビニルアセタールとしては、国際公開第 2020/262692 号に

記載のものが好適に挙げられる。

- [0156] 本開示における画像記録層には、フッ素原子を有する樹脂を含有することが好ましく、フルオロ脂肪族基含有共重合体を含有することがより好ましい。

上記フルオロ脂肪族基含有共重合体としては、国際公開第2020/262692号に記載のものを好適に用いることができる。

- [0157] 本開示において用いられる画像記録層においては、バインダーポリマーを1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

バインダーポリマーは、画像記録層中に任意な量で含有させることができるが、バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全質量に対して、1質量%～90質量%であることが好ましく、5質量%～80質量%であることがより好ましい。

- [0158] [連鎖移動剤]

本開示において用いられる画像記録層は、連鎖移動剤を含有してもよい。連鎖移動剤は、平版印刷版における耐刷性の向上に寄与する。

連鎖移動剤としては、チオール化合物が好ましく、沸点（揮発し難さ）の観点で炭素数7以上のチオール化合物がより好ましく、芳香環上にメルカプト基を有する化合物（芳香族チオール化合物）が更に好ましい。上記チオール化合物は単官能チオール化合物であることが好ましい。

連鎖移動剤の具体例としては、国際公開第2020/262692号に記載のものが好適に挙げられる。

- [0159] 連鎖移動剤は、1種のみを添加しても、2種以上を併用してもよい。

連鎖移動剤の含有量は、画像記録層の全質量に対し、0.01質量%～50質量%が好ましく、0.05質量%～40質量%がより好ましく、0.1質量%～30質量%が更に好ましい。

- [0160] [その他の成分]

画像記録層には、その他の成分として、感脂化剤、現像促進剤、界面活性剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機層状化合物等を含有する

ことができる。具体的には、国際公開第2020/262692号、又は、特開2008-284817号公報に記載を参照することができる。

[0161] 〔画像記録層の形成〕

本開示に係る平版印刷版原版における画像記録層は、例えば、特開2008-195018号公報の段落0142～段落0143に記載のように、必要な上記各成分を公知の溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、塗布液を支持体上にバーコーター塗布など公知の方法で塗布し、乾燥することにより形成することができる。

溶剤としては、公知の溶剤を用いることができる。具体的には、例えば、水、アセトン、メチルエチルケトン（2-ブタノン）、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシ-1-プロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル等が挙げられる。溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。塗布液中の固形分濃度は1質量%～50質量%であることが好ましい。

塗布、乾燥後における画像記録層の塗布量（固形分）は、用途によって異

なるが、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性を得る観点から、 $0.3 \text{ g/m}^2 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

また、上記画像記録層の層厚は、 $0.1 \mu\text{m} \sim 3.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

本開示において、平版印刷版原版における各層の層厚は、平版印刷版原版の表面に対して垂直な方向に切断した切片を作製し、上記切片の断面を走査型顕微鏡（SEM）により観察することにより確認される。

[0162] <支持体>

本開示に係る平版印刷版原版は、支持体を有する。

支持体としては、公知の平版印刷版原版用支持体から適宜選択して用いることができる。

支持体としては、親水性表面を有する支持体（以下、「親水性支持体」ともいう。）が好ましい。

[0163] 本開示における支持体としては、公知の方法で粗面化処理され、陽極酸化処理されたアルミニウム板が好ましい。即ち、本開示における支持体は、アルミニウム板とアルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化被膜とを有することが好ましい。

[0164] また、上記支持体は、アルミニウム板と、上記アルミニウム板上に配置されたアルミニウムの陽極酸化皮膜とを有し、上記陽極酸化皮膜が、上記アルミニウム板よりも上記画像記録層側に位置し、上記陽極酸化皮膜が、上記画像記録層側の表面から深さ方向にのびるマイクロポアを有し、上記マイクロポアの上記陽極酸化皮膜表面における平均径が、 10 nm を超え 100 nm 以下であることが好ましい。

更に、上記マイクロポアが、上記陽極酸化皮膜表面から深さ $10 \text{ nm} \sim 1,000 \text{ nm}$ の位置までのびる大径孔部と、上記大径孔部の底部と連通し、連通位置から深さ $20 \text{ nm} \sim 2,000 \text{ nm}$ の位置までのびる小径孔部とから構成され、上記大径孔部の上記陽極酸化皮膜表面における平均径が、 $15 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ であり、上記小径孔部の上記連通位置における平均径が、

13 nm以下であることが好ましい。

[0165] 支持体は、必要に応じて、画像記録層とは反対側の面に、特開平5-45885号公報に記載の有機高分子化合物又は特開平6-35174号公報に記載のケイ素のアルコキシ化合物等を含むバックコート層を有していてもよい。

[0166] <下塗り層>

本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層と支持体との間に下塗り層（中間層と呼ばれることもある。）を有することが好ましい。下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着を強化し、未露光部においては画像記録層の支持体からの剥離を生じやすくさせるため、耐刷性の低下を抑制しながら現像性を向上させることに寄与する。また、赤外線レーザー露光の場合に、下塗り層が断熱層として機能することにより、露光により発生した熱が支持体に拡散して感度が低下するのを防ぐ効果も有する。

[0167] 下塗り層に用いられる化合物としては、支持体表面に吸着可能な吸着性基及び親水性基を有するポリマーが挙げられる。画像記録層との密着性を向上させるために吸着性基及び親水性基を有し、更に架橋性基を有するポリマーが好ましい。下塗り層に用いられる化合物は、低分子化合物でもポリマーであってもよい。下塗り層に用いられる化合物は、必要に応じて、2種以上を混合して使用してもよい。

[0168] 下塗り層に用いられる化合物がポリマーである場合、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有するモノマー及び架橋性基を有するモノマーの共重合体が好ましい。

支持体表面に吸着可能な吸着性基としては、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ が好ましい。親水性基としては、スルホ基又はその塩、カルボキシ基の塩が好ましい。架橋性基としては、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、アリル基などが好ましい。

ポリマーは、ポリマーの極性置換基と、上記極性置換基と対荷電を有する置換基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物との塩形成で導入された架橋性基を有してもよいし、上記以外のモノマー、好ましくは親水性モノマーが更に共重合されていてもよい。

[0169] 具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物が好適に挙げられる。特開2005-238816号、特開2005-125749号、特開2006-239867号、特開2006-215263号の各公報に記載の架橋性基（好ましくは、エチレン性不飽和基）、支持体表面と相互作用する官能基及び親水性基を有する低分子又は高分子化合物も好ましく用いられる。

より好ましいものとして、特開2005-125749号公報及び特開2006-188038号公報に記載の支持体表面に吸着可能な吸着性基、親水性基及び架橋性基を有する高分子ポリマーが挙げられる。

[0170] 下塗り層に用いられるポリマー中のエチレン性不飽和基の含有量は、ポリマー1g当たり、好ましくは0.1mmol～10.0mmol、より好ましくは0.2mmol～5.5mmolである。

下塗り層に用いられるポリマーの重量平均分子量（Mw）は、5,000以上が好ましく、1万～30万がより好ましい。

[0171] 下塗り層は、上記下塗り層用化合物の他に、経時による汚れ防止のため、キレート剤、第二級又は第三級アミン、重合禁止剤、アミノ基又は重合禁止能を有する官能基と支持体表面と相互作用する基とを有する化合物（例えば、1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン（DABCO）、2,3,5,6-テトラヒドロキシー-p-キノン、クロラニル、スルホフタル酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸など）等を含ってもよい。

[0172] 下塗り層は、公知の方法で塗布される。下塗り層の塗布量（固形分）は、

0.1 mg/m²～100 mg/m²が好ましく、1 mg/m²～30 mg/m²がより好ましい。

[0173] <保護層>

本開示に係る平版印刷版原版は、画像記録層の、支持体側とは反対の側の面上に保護層（「オーバーコート層」と呼ばれることもある。）を有していてもよい。

保護層は、上記式（I）で表される化合物を含むことが好ましい。

保護層における上記式（I）で表される化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種類以上の成分を組み合わせ使用してもよい。

保護層中の上記式（I）で表される化合物の含有量は、発色性の観点から、保護層の全質量に対し、0.10質量%～50質量%が好ましく、0.50質量%～30質量%がより好ましく、1.0質量%～20質量%が更に好ましい。

また、保護層における発色剤として、上記式（I）で表される化合物以外の発色剤を併用してもよい。

上記式（I）で表される化合物以外の発色剤としては、公知のものを用いることができる。

また、保護層において、上記式（I）で表される化合物以外の発色剤の含有量は、上記式（I）で表される化合物の含有量よりも少ないことが好ましい。

[0174] また、本開示に係る平版印刷版原版は、支持体と、画像記録層と、保護層とをこの順で有することが好ましい。

上記保護層の膜厚は、上記画像記録層の膜厚よりも厚いことが好ましい。

保護層は酸素遮断により画像形成阻害反応を抑制する機能の他、画像記録層における傷の発生防止及び高照度レーザー露光時のアブレーション防止の機能を有していてもよい。

[0175] このような特性の保護層については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書及び特公昭55-49729号公報に記載されている。保護層に用いられる酸素低透過性のポリマーとしては、水溶性ポリマー、水不溶性

ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができ、必要に応じて２種類以上を混合して使用することもできるが、機上現像性の観点から、水溶性ポリマーを含むことが好ましい。

本開示において、水溶性ポリマーとは、 70°C 、 100 g の純水に対して 1 g 以上溶解し、かつ、 70°C 、 100 g の純水に対して 1 g のポリマーが溶解した溶液を 25°C に冷却しても析出しないポリマーをいう。

保護層において用いられる水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、ポリエチレングリコール、ポリ（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。

変性ポリビニルアルコールとしてはカルボキシ基又はスルホ基を有する酸変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。具体的には、特開 $2005-250216$ 号公報及び特開 $2006-259137$ 号公報に記載の変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

[0176] 上記水溶性ポリマーの中でも、ポリビニルアルコールを含むことが好ましく、けん化度が 50% 以上であるポリビニルアルコールを含むことが更に好ましい。

上記けん化度は、 60% 以上が好ましく、 70% 以上がより好ましく、 85% 以上が更に好ましい。けん化度の上限は特に限定されず、 100% 以下であればよい。

上記けん化度は、JIS K 6726：1994に記載の方法に従い測定される。

また、保護層の一態様として、ポリビニルアルコールと、ポリエチレングリコールとを含む態様も好ましく挙げられる。

[0177] 本開示における保護層が水溶性ポリマーを含む場合、保護層の全質量に対する水溶性ポリマーの含有量は、 $1\text{ 質量}\%\sim 99\text{ 質量}\%$ であることが好ましく、 $3\text{ 質量}\%\sim 97\text{ 質量}\%$ であることがより好ましく、 $5\text{ 質量}\%\sim 95\text{ 質量}\%$ であることが更に好ましい。

[0178] 保護層は、疎水性ポリマーを含むことが好ましい。

疎水性ポリマーとは、125℃、100gの純水に対し5g未満で溶解するか、又は、溶解しないポリマーをいう。

疎水性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステル（例えば、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリ（メタ）アクリル酸エチル、ポリ（メタ）アクリル酸ブチル等）、これらの樹脂の原料モノマーを組み合わせた共重合体等が挙げられる。

また、疎水性ポリマーとしては、ポリビニリデンクロライド樹脂を含むことが好ましい。

更に、疎水性ポリマーとしては、スチレンーアクリル共重合体（スチレンアクリル樹脂ともいう。）を含むことが好ましい。

更にまた、疎水性ポリマーは、機上現像性の観点から、疎水性ポリマー粒子であることが好ましい。

[0179] 疎水性ポリマーは、1種単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0180] 保護層が疎水性ポリマーを含む場合、疎水性ポリマーの含有量は、保護層の全質量に対して、1質量%～70質量%であることが好ましく、5質量%～50質量%であることがより好ましく、10質量%～40質量%であることが更に好ましい。

[0181] 本開示において、疎水性ポリマーの保護層表面における占有面積率が30面積%以上であることが好ましく、40面積%以上であることがより好ましく、50面積%以上であることが更に好ましい。

疎水性ポリマーの保護層表面における占有面積率の上限としては、例えば、90面積%が挙げられる。

疎水性ポリマーの保護層表面における占有面積率は、以下のようにして測定することができる。

アルバック・ファイ社製PHI nano TOF II型飛行時間型二次イ

オン質量分析装置（TOF-SIMS）を用い、保護層表面に加速電圧30 kVでB⁺イオンビーム（一次イオン）を照射し、表面から放出される疎水部（即ち、疎水性ポリマーによる領域）に相当するイオン（二次イオン）のピークを測定することで、疎水部のマッピングを行い、100 μm²あたりに占める疎水部の面積を測定し、疎水部の占有面積率を求め、これを「疎水性ポリマーの保護層表面における占有面積率」とする。

例えば、疎水性ポリマーがアクリル樹脂である場合は、C₆H₁₃O⁻のピークにより測定を行う。また、疎水性ポリマーがポリ塩化ビニリデンである場合は、C₂H₂Cl⁺のピークにより測定を行う。

上記占有面積率は、疎水性ポリマーの添加量等によって、調整しうる。

[0182] 保護層は、視認性、及び、保存安定性の観点から、赤外線吸収剤を含むことが好ましく、分解型赤外線吸収剤を含むことがより好ましい。

赤外線吸収剤としては、画像記録層において上述したものが好適に挙げられる。

[0183] 保護層における赤外線吸収剤は、1種単独で用いてもよいし、2種類以上の成分を組み合わせて使用してもよい。

保護層中の赤外線吸収剤の含有量は、経時視認性、及び、保存安定性の観点から、保護層の全質量に対し、0.10質量%～50質量%が好ましく、0.50質量%～30質量%がより好ましく、1.0質量%～20質量%が更に好ましい。

[0184] 保護層は、酸素遮断性を高めるために無機層状化合物を含有してもよい。無機層状化合物は、薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、天然雲母、合成雲母等の雲母群、式： $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、リン酸ジルコニウム等が挙げられる。

好ましく用いられる無機層状化合物は雲母化合物である。雲母化合物としては、例えば、式： $A(\text{B}, \text{C})_{2-5}\text{D}_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F}, \text{O})_2$ 〔ただし、Aは、K、Na、Caのいずれか、B及びCは、Fe(II)、Fe(III)〕

l)、Mn、Al、Mg、Vのいずれかであり、Dは、Si又はAlである。
 。]で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群が挙げられる。

[0185] 雲母群においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母及び鱗雲母が挙げられる。合成雲母としてはフッ素金雲母 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の非膨潤性雲母、及び、Naテトラシリリックマイカ $\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、Na又はLiテニオライト $(\text{Na}, \text{Li})\text{Mg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、モンモリロナイト系のNa又はLiヘクトライト $(\text{Na}, \text{Li})_{1/8}\text{Mg}_{2/5}\text{Li}_{1/8}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。更に合成スメクタイトも有用である。

[0186] 上記の雲母化合物の中でも、フッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。すなわち、膨潤性合成雲母は、 $10\text{Å} \sim 15\text{Å}$ ($1\text{Å} = 0.1\text{nm}$) 程度の厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘土鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間に Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等の陽イオンを吸着している。これらの層間に介在している陽イオンは交換性陽イオンと呼ばれ、いろいろな陽イオンと交換し得る。特に、層間の陽イオンが Li^+ 、 Na^+ の場合、イオン半径が小さいため層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。膨潤性合成雲母はこの傾向が強く、特に好ましく用いられる。

[0187] 雲母化合物の形状としては、拡散制御の観点からは、厚さは薄ければ薄いほどよく、平面サイズは塗布面の平滑性や活性光線の透過性を阻害しない限りにおいて大きい程よい。従って、アスペクト比は、好ましくは20以上であり、より好ましくは100以上、特に好ましくは200以上である。アスペクト比は粒子の厚さに対する長径の比であり、例えば、粒子の顕微鏡写真による投影図から測定することができる。アスペクト比が大きい程、得られる効果が大きい。

[0188] 雲母化合物の粒子径は、その平均長径が、好ましくは $0.3\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ である。粒子の平均の厚さは、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以下である。具体的には、例えば、代表的化合物である膨潤性合成雲母の場合、好ましい態様としては、厚さが $1\text{nm}\sim 50\text{nm}$ 程度、面サイズ（長径）が $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 程度である。

[0189] 無機層状化合物の含有量は、保護層の全質量に対して、 $1\text{質量}\%\sim 60\text{質量}\%$ が好ましく、 $3\text{質量}\%\sim 50\text{質量}\%$ がより好ましい。複数種の無機層状化合物を併用する場合でも、無機層状化合物の合計量が上記の含有量であることが好ましい。上記範囲で酸素遮断性が向上し、良好な感度が得られる。また、着肉性の低下を防止できる。

[0190] 保護層は可撓性付与のための可塑剤、塗布性を向上させたための界面活性剤、表面の滑り性を制御するための無機粒子など公知の添加物を含有してもよい。また、画像記録層において記載した感脂化剤を保護層に含有させてもよい。

[0191] 保護層は公知の方法で塗布される。保護層の塗布量（固形分）は、 $0.01\text{g}/\text{m}^2\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、 $0.02\text{g}/\text{m}^2\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ がより好ましく、 $0.02\text{g}/\text{m}^2\sim 1\text{g}/\text{m}^2$ が特に好ましい。

本開示に係る平版印刷版原版における保護層の膜厚は、 $0.1\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3\mu\text{m}\sim 4.0\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

本開示に係る平版印刷版原版における保護層の膜厚は、上記画像記録層の膜厚に対し、 $1.1\text{倍}\sim 5.0\text{倍}$ であることが好ましく、 $1.5\text{倍}\sim 3.0\text{倍}$ であることがより好ましい。

[0192] 本開示に係る平版印刷版原版は、上述した以外のその他の層を有していてもよい。

その他の層としては、特に制限はなく、公知の層を有することができる。

例えば、支持体の画像記録層側とは反対側には、必要に応じてバックコート層が設けられていてもよい。

[0193] (平版印刷版の作製方法、及び、平版印刷方法)

本開示に係る平版印刷版原版を画像露光して現像処理を行うことで平版印刷版を作製することができる。

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、本開示に係る平版印刷版原版を、画像様に露光する工程（以下、「露光工程」ともいう。）と、印刷機上で印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去する工程（以下、「機上現像工程」ともいう。）と、を含むことが好ましい。

本開示に係る平版印刷方法は、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光する工程（露光工程）と、印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して印刷機上で非画像部の画像記録層を除去し平版印刷版を作製する工程（機上現像工程）と、得られた平版印刷版により印刷する工程（印刷工程）と、を含むことが好ましい。

[0194] 以下、本開示に係る平版印刷版の作製方法、及び、本開示に係る平版印刷方法について、各工程の好ましい態様を順に説明する。なお、本開示に係る平版印刷版原版は、現像液によっても現像可能である。

以下、平版印刷版の作製方法における露光工程、機上現像工程及び識別工程について説明するが、本開示に係る平版印刷版の作製方法における露光工程と、本開示に係る平版印刷方法における露光工程とは同様の工程であり、本開示に係る平版印刷版の作製方法における機上現像工程と、本開示に係る平版印刷方法における機上現像工程とは同様の工程であり、本開示に係る平版印刷版の作製方法における識別工程と、本開示に係る平版印刷方法における識別工程とは同様の工程である。

[0195] <露光工程>

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、本開示に係る平版印刷版原版を画像様に露光し、露光部と未露光部とを形成する露光工程を含むことが好まし

い。本開示に係る平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通してレーザー露光するかデジタルデータによるレーザー光走査等で画像様に露光されることが好ましい。

光源の波長は $750\text{ nm} \sim 1,400\text{ nm}$ が好ましく用いられる。波長 $750\text{ nm} \sim 1,400\text{ nm}$ の光源としては、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーが好適である。赤外線レーザーに関しては、出力は 100 mW 以上であることが好ましく、1画素当たりの露光時間は 20 マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は $10\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 300\text{ mJ} / \text{cm}^2$ であるのが好ましい。また、露光時間を短縮するためマルチビームレーザーデバイスを用いることが好ましい。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、及びフラットベッド方式等のいずれでもよい。

画像露光は、プレートセッターなどを用いて常法により行うことができる。機上現像の場合には、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で画像露光を行ってもよい。

[0196] <機上現像工程>

本開示に係る平版印刷版の作製方法は、印刷機上で印刷インキ及び湿し水よりなる群から選ばれた少なくとも一方を供給して非画像部の画像記録層を除去する機上現像工程を含むことが好ましい。

以下に、機上現像方式について説明する。

[0197] [機上現像方式]

機上現像方式においては、画像露光された平版印刷版原版は、印刷機上で油性インキと水性成分とを供給し、非画像部の画像記録層が除去されて平版印刷版が作製されることが好ましい。

すなわち、平版印刷版原版を画像露光後、何らの現像処理を施すことなくそのまま印刷機に装着するか、あるいは、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上で画像露光し、ついで、油性インキと水性成分とを供給して印刷すると、印刷途上の初期の段階で、非画像部においては、供給された油性インキ及び水性成分のいずれか又は両方によって、未硬化の画像記録層が

溶解又は分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。一方、露光部においては、露光により硬化した画像記録層が、親油性表面を有する油性インキ受容部を形成する。最初に版面に供給されるのは、油性インキでもよく、水性成分でもよいが、水性成分が除去された画像記録層の成分によって汚染されることを防止する点で、最初に油性インキを供給することが好ましい。このようにして、平版印刷版原版は印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。油性インキ及び水性成分としては、通常の平版印刷用の印刷インキ及び湿し水が好適に用いられる。

[0198] <印刷工程>

本開示に係る平版印刷方法は、平版印刷版に印刷インキを供給して記録媒体を印刷する印刷工程を含む。

印刷インキとしては、特に制限はなく、所望に応じ、種々の公知のインキを用いることができる。また、印刷インキとしては、油性インキ又は紫外線硬化型インキ（UVインキ）が好ましく挙げられる。

また、上記印刷工程においては、必要に応じ、湿し水を供給してもよい。

また、上記印刷工程は、印刷機を停止することなく、上記機上現像工程に連続して行われてもよい。

記録媒体としては、特に制限はなく、所望に応じ、公知の記録媒体を用いることができる。

[0199] 本開示に係る平版印刷版原版からの平版印刷版の作製方法、及び、本開示に係る平版印刷方法においては、必要に応じて、露光前、露光中、露光から現像までの間に、平版印刷版原版の全面を加熱してもよい。このような加熱により、画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度及び耐刷性の向上や感度の安定化等の利点が生じ得る。現像前の加熱は150℃以下の穏和な条件で行うことが好ましい。上記態様であると、非画像部が硬化してしまう等の問題を防ぐことができる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用することが好ましく、100℃～500℃の範囲であることが好ましい。上記範囲であると、十分な画像強化作用が得られまた、支持体の劣化、画像部の熱分

解といった問題を抑制することができる。

実施例

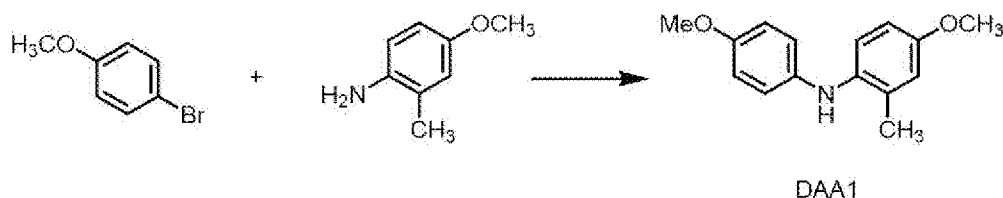
[0200] 以下、実施例により本開示を詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。なお、本実施例において、「%」、「部」とは、特に断りのない限り、それぞれ「質量%」、「質量部」を意味する。なお、高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量は重量平均分子量（M_w）であり、構成繰返し単位の比率はモル百分率である。また、重量平均分子量（M_w）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算値として測定した値である。

また、実施例におけるS-16～S-28は、上述したS-16～S-28と同じ化合物である。

[0201] （実施例1：（1）の手段）

<<ジアリールアミンDAA1合成>>

[0202] [化16]

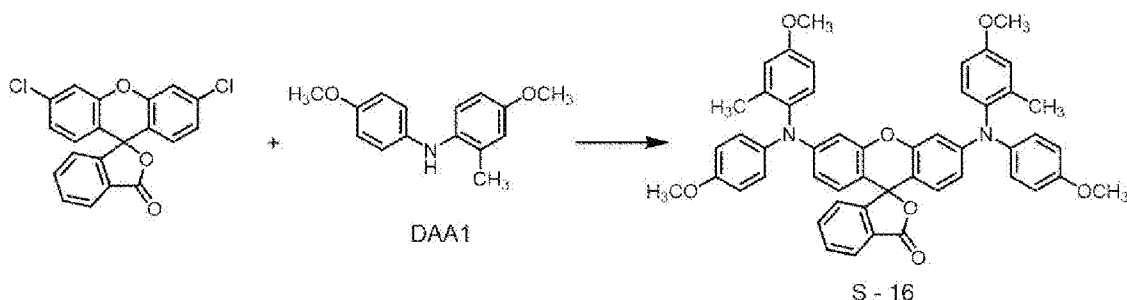


[0203] 4-ブロモアニソール5.0g（26.7mmol）、4-メトキシ-2-メチルアニリン4.14g（30.2mmol；1.13eq.）、t-ブトキシナトリウム5.14g（53.5mmol；2.0eq.）、トルエン100mLを加え、減圧脱気と窒素置換を3回繰り返し、PdCl₂（dppf）0.587g（0.802mmol；0.03eq.）を加え、窒素フロー下で、油浴120℃で4.5時間攪拌した。反応液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン-酢酸エチル）で精製し、薄褐色オイルとしてジアリールアミンDAA1を5.87g得た。収率90%であった。

¹H NMR (CDCl₃) δ=2.22(s, 3H), 3.77(s, 3H), 3.78(s, 3H), 5.00(br, 1H), 6.69(dd, J=3.2 and 8.8Hz, 1H), 6.76-6.82(m, 5H), 7.02(d, J=8.8Hz, 1H).

[0204] <<S-16の合成>>

[0205] [化17]



[0206] フルオレセインクロリド 1.00 g (2.71 mmol)、ジアリールアミン DAA1 1.58 g (6.50 mmol; 2.4 eq.)、*t*-ブトキシナトリウム 1.04 g (10.8 mmol; 4.0 eq.)、トルエン 10 mL を加え、減圧脱気と窒素置換を 3 回繰り返し、RuPhos Pd G2 (Sigma-Aldrich 社製) 21 mg (0.027 mmol; 0.01 eq.) を加え、窒素フロー下で、油浴 120℃ で 2 時間撹拌した。

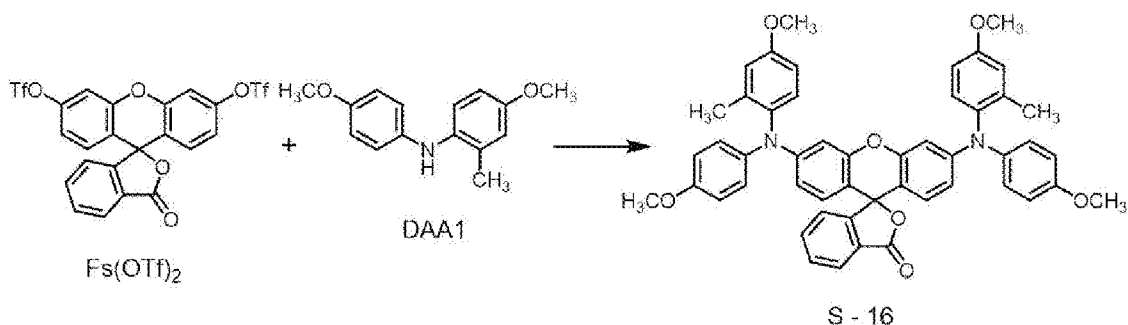
80℃ まで降温したのち、蒸留水 50 mL を加え、酢酸エチル 80 mL を用いて抽出した。有機層は飽和食塩水で洗浄し、得られた油層からエバポレーターを用いて溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー（ヘキサンー酢酸エチル）で精製し、白色粉体として S-16 を 1.92 g 得た。収率 90.5% であった。

^1H NMR (DMSO, 400 MHz): δ = 7.95 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.77 (td, J = 7.5, 1.0 Hz, 1H), 7.68 (td, J = 7.5, 1.0 Hz, 1H), 7.30 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.08 (m, 6H), 6.89 (m, 6H), 6.82 (dd, J = 8.8, 2.9 Hz, 2H), 6.47 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.32 (dd, J = 8.8, 2.6 Hz, 2H), 6.21 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 3.75 (s, 6H), 3.72 (s, 6H), 2.04 (s, 6H)、ESI(posit): calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_7$ [M + H]⁺ 783.3, found 783、Tm: 240℃

[0207] (実施例 2: (1) の手段)

[0208]

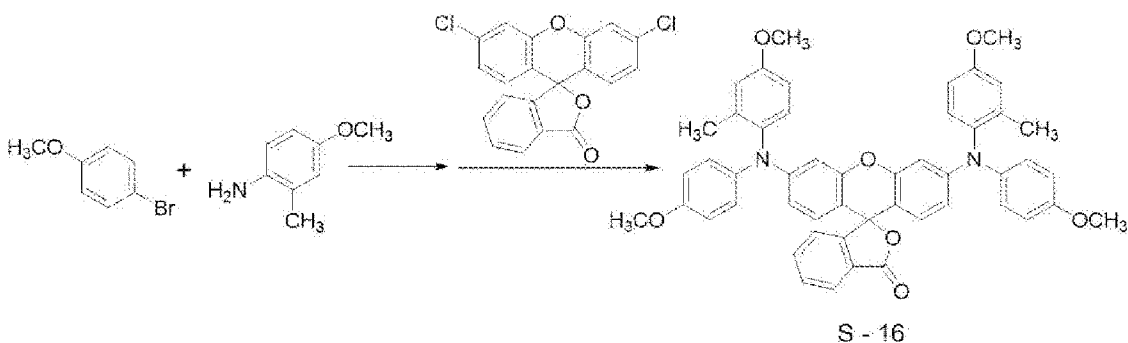
[化18]



[0209] フルオレセインクロリドをFs(OTf)₂(Organic Letters, 2011年, 13巻, 6354-6357ページ記載の化合物6の合成法に従い合成した。)に、RuPhos Pd G2を酢酸パラジウムとCy-cBRIDP(Sigma-Aldrich社製)との組み合わせに置き換えたこと以外は、実施例1と同様にして、S-16を得た。収率84.8%であった。

[0210] (実施例3:(2)の手段)

[0211] [化19]



[0212] 4-ブロモアニソール3.80g(20.3mmol; 2.5eq.)、4-メトキシ-2-メチルアニリン2.68g(19.5mmol; 2.4eq.)、t-ブトキシナトリウム6.25g(65.0mmol; 8.0eq.)、トルエン30mLを加え、減圧脱気と窒素置換を3回繰り返し、RuPhos Pd G2 0.063g(0.0813mmol; 0.01eq.)を加え、窒素フロー下で、油浴120℃で2時間攪拌した。4-メトキシ-2-メチルアニリンが消失していることを確認し、フルオレセインクロリド3.00g(8.13mmol)を添加し、窒素フロー下で、油

浴 120℃で2時間攪拌した。80℃まで降温したのち、蒸留水100mLを加え、酢酸エチル150mLを用いて抽出した。有機層は飽和食塩水で洗浄し、得られた油層からエバポレーターを用いて溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー（ヘキサン-酢酸エチル）で精製し、S-16を6.12g得た。収率96.2%であった。

[0213]（実施例4～18：（2）の手段）

実施例3におけるフルオレセインクロリドをフルオレセインブロミド（Tetrahedron, 2005年, 61巻, 3097-3105ページ記載の化合物8の合成法に従い合成した）、フルオレセインヨード（Journal of the American Chemical Society, 2019年, 141巻, 981-989ページ記載の化合物1bの合成法に従い合成した）、Fs(OTs)₂（Organic Letters, 2011年, 13巻, 6354-6357ページ記載の化合物6の合成法に従い合成した）に、4-ブロモアニソールを4-クロロアニソール、4-ヨードアニソール、4-メトキシフェニル トリフルオロメタンスルホネートに、表1に従って置き換えたこと以外は、実施例3と同様にして、S-16を得た。収率を表1に示す。

[0214]

[表1]

実施例	X ²	Ar ^X -X ¹	収率(%)
3	Cl	4-ブロモアニソール	96.2
4	OTf	4-ブロモアニソール	86.6
5	Br	4-ブロモアニソール	94.4
6	I	4-ブロモアニソール	93.7
7	Cl	4-ヨードアニソール	94.5
8	OTf	4-ヨードアニソール	85.3
9	Br	4-ヨードアニソール	92.3
10	I	4-ヨードアニソール	91.6
11	Cl	4-クロロアニソール	93.2
12	OTf	4-クロロアニソール	86.0
13	Br	4-クロロアニソール	92.1
14	I	4-クロロアニソール	90.2
15	Cl	4-メトキシフェニル トリフルオロメタンスルホネート	90.9
16	OTf	4-メトキシフェニル トリフルオロメタンスルホネート	81.3
17	Br	4-メトキシフェニル トリフルオロメタンスルホネート	90.4
18	I	4-メトキシフェニル トリフルオロメタンスルホネート	89.8

[0215] なお、OTfはトリフラート基（トリフルオロメタンスルホニルオキシ基）を表し、後述においても同様である。

[0216] （実施例19：（4）の手段における（A））

4-ブロモアニソール3.80g（20.3mmol；2.5eq.）、4-メトキシ-2-メチルアニリン2.68g（19.5mmol；2.4eq.）、t-ブトキシナトリウム6.25g（65.0mmol；8.0eq.）、フルオレセインクロリド3.00g（8.13mmol）、トルエン30mLを加え、減圧脱気と窒素置換を3回繰り返し、RuPhos Pd G2 0.063g（0.0813mmol；0.01eq.）を加え、窒素フロー下で、油浴120℃で2時間攪拌した。80℃まで降温したのち、蒸留水100mLを加え、酢酸エチル150mLを用いて抽出した。

有機層は飽和食塩水で洗浄し、得られた油層からエバポレーターを用いて溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー（ヘキサン－酢酸エチル）で精製し、S－16を5.13 g得た。収率80.7%であった。

[0217]（実施例20～34：（4）の手段における（A））

実施例19におけるフルオレセインクロリドをフルオレセインブロミド（*Tetrahedron*, 2005年, 61巻, 3097–3105ページ記載の化合物8の合成法に従い合成した）、フルオレセインヨード（*Journal of the American Chemical Society*, 2019年, 141巻, 981–989ページ記載の化合物1bの合成法に従い合成した）に、4－ブロモアニソールを4－クロロアニソール、4－ヨードアニソール、4－メトキシフェニル トリフルオロメタンスルホネートに、表2に従って置き換えたこと以外は、実施例19と同様にし、S－16を得た。収率を表2に示す。

[0218]

[表2]

実施例	X ²	Ar ^X -X ¹	収率(%)
19	Cl	4-ブロモアニソール	80.7
20	OTf	4-ブロモアニソール	68.3
21	Br	4-ブロモアニソール	69.5
22	I	4-ブロモアニソール	63.1
23	Cl	4-ヨードアニソール	78.6
24	OTf	4-ヨードアニソール	70.2
25	Br	4-ヨードアニソール	73.9
26	I	4-ヨードアニソール	68.8
27	Cl	4-クロロアニソール	67.4
28	OTf	4-クロロアニソール	59.5
29	Br	4-クロロアニソール	62.6
30	I	4-クロロアニソール	56.7
31	Cl	4-メトキシフェニル トリフルオロメタンスルホネート	75.4
32	OTf	4-メトキシフェニル トリフルオロメタンスルホネート	65.2
33	Br	4-メトキシフェニル トリフルオロメタンスルホネート	67.7
34	I	4-メトキシフェニル トリフルオロメタンスルホネート	61.9

[0219] (実施例 35～42 及び比較例 1 : (2) の手段)

実施例 3 における RuPhos-Pd-G2 を表 3 に示す触媒で置き換えたこと以外は、実施例 3 と同様にして、S-16 を得た。収率を表 3 に示す。

[0220]

[表3]

実施例	触媒	収率(%)
3	RuPhos Pd G2	96.2
35	RuPhos Pd G4	96.1
36	XPhos Pd G2	91.3
37	P(t-Bu) ₃ Pd G2	88.5
38	Pd ₂ (dba) ₃ + RuPhos	95.7
39	Pd(OAc) ₂ + RuPhos	95.5
40	Pd(OAc) ₂ + Cy-cBRIDP	90.8
41	PdCl ₂ (dppf)	76.3
42	Ni(PPh ₃) ₄	92.7
比較例1	CuI	0.5

[0221] (実施例43～50及び比較例2：(4)の手段における(A))

実施例19におけるRuPhos Pd G2を表4に示す触媒で置き換えたこと以外は、実施例19と同様にして、S-16を得た。収率を表4に示す。

[0222]

[表4]

実施例	触媒	収率(%)
19	RuPhos Pd G2	80.7
43	RuPhos Pd G4	80.9
44	XPhos Pd G2	77.3
45	P(t-Bu) ₃ Pd G2	71.2
46	Pd ₂ (dba) ₃ + RuPhos	80.0
47	Pd(OAc) ₂ + RuPhos	79.3
48	Pd(OAc) ₂ + Cy-cBRIDP	75.2
49	PdCl ₂ (dppf)	64.7
50	Ni(PPh ₃) ₄	78.8
比較例2	CuI	1.2

[0223] (実施例51～56：(2)の手段)

実施例3におけるNaOt-Buを表5に示す塩基で置き換えたこと以外は、実施例3と同様にして、S-16を得た。収率を表5に示す。

[0224] [表5]

実施例	塩基	収率(%)
3	NaOt-Bu	96.2
51	KOt-Bu	95.9
52	K ₃ PO ₄	83.5
53	Cs ₂ CO ₃	69.3
54	K ₂ CO ₃	67.7
55	DBU	55.2
56	NaOH	50.6

[0225] (実施例57～62：(4)の手段における(A))

実施例19におけるNaOt-Buを表6に示す塩基で置き換えたこと以

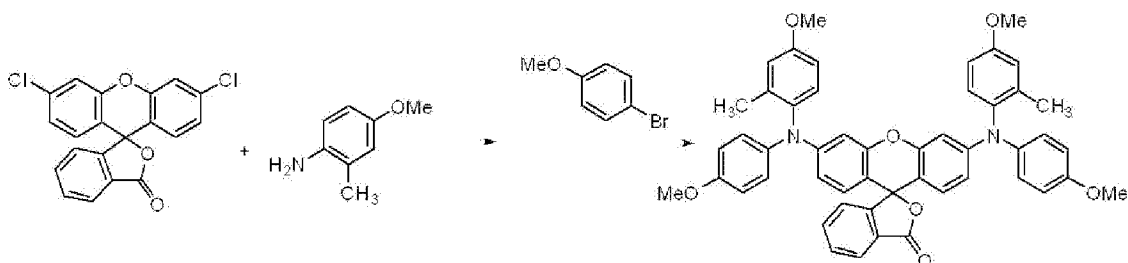
外は、実施例 19 と同様にして、S-16 を得た。収率を表 6 に示す。

[0226] [表6]

実施例	塩基	収率(%)
19	NaOt-Bu	80.7
57	KOt-Bu	80.2
58	K ₃ PO ₄	71.9
59	Cs ₂ CO ₃	58.7
60	K ₂ CO ₃	56.1
61	DBU	48.3
62	NaOH	44.2

[0227] (実施例 63 : (3) の手段)

[0228] [化20]



[0229] フルオレセインクロリド 3.00 g (8.13 mmol)、4-メトキシ-2-メチルアニリン 2.23 g (16.3 mmol; 2.0 eq.)、t-ブトキシナトリウム 6.25 g (65.0 mmol; 8.0 eq.)、トルエン 30 mL を加え、減圧脱気と窒素置換を 3 回繰り返し、RuPhos Pd G2 0.063 g (0.0813 mmol; 0.01 eq.) を加え、窒素フロー下で、油浴 120℃ で 2 時間攪拌した。4-メトキシ-2-メチルアニリンが消失していることを確認し、4-ブロモアニソール 3.80 g (20.3 mmol; 2.5 eq.) を添加し、窒素フロー下で、油浴 120℃ で 2 時間攪拌した。80℃ まで降温したのち、蒸留水 100 mL を加え、酢酸エチル 150 mL を用いて抽出した。有機層は飽和食塩水で洗浄し、得られた油層からエバポレーターを用いて溶媒を減圧留去し、カラム

クロマトグラフィー（ヘキサンー酢酸エチル）で精製し、S-16を5.82 g得た。収率91.5%であった。

[0230]（実施例64：（4）の手段における（D））

4-ブロモアニソール3.80 g（20.3 mmol；2.5 eq.）、4-メトキシ-2-メチルアニリン2.68 g（19.5 mmol；2.4 eq.）、t-ブトキシナトリウム6.25 g（65.0 mmol；8.0 eq.）、フルオレセインクロリド3.00 g（8.13 mmol）、トルエン30 mLを加え、減圧脱気と窒素置換を3回繰り返し、RuPhos Pd G2 0.032 g（0.0407 mmol；0.005 eq.）を加え、窒素フロー下で、油浴120℃で2時間攪拌した。4-メトキシ-2-メチルアニリンが消失していることを確認し、RuPhos Pd G2 0.032 g（0.0407 mmol；0.005 eq.）を加え、油浴120℃で2時間攪拌した。80℃まで降温したのち、蒸留水100 mLを加え、酢酸エチル150 mLを用いて抽出した。有機層は飽和食塩水で洗浄し、得られた油層からエバポレーターを用いて溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー（ヘキサンー酢酸エチル）で精製し、S-16を5.12 g得た。収率80.5%であった。

[0231]（実施例65及び66：（4）の手段における（D））

実施例64における触媒の添加を表7に示す触媒及び添加順序で置き換えたこと以外は、実施例64と同様にして、S-16を得た。収率を表7に示す。

[0232] [表7]

実施例	第一触媒	第二触媒	収率(%)
19	RuPhos Pd G2(一括添加)	—	80.7
64	RuPhos Pd G2	RuPhos Pd G2	80.5
65	PdCl ₂ (dppf)	RuPhos Pd G2	82.2
66	RuPhos Pd G2	PdCl ₂ (dppf)	72.6

[0233] (実施例67 : (4) の手段における (B))

4-ブロモアニソール 3.80 g (20.3 mmol ; 2.5 eq.)、4-メトキシ-2-メチルアニリン 2.68 g (19.5 mmol ; 2.4 eq.)、*t*-ブトキシナトリウム 6.25 g (65.0 mmol ; 8.0 eq.)、フルオレセインクロリド 3.00 g (8.13 mmol)、トルエン 30 mL を加え、減圧脱気と窒素置換を 3 回繰り返し、RuPhos Pd G2 0.063 g (0.0813 mmol ; 0.01 eq.) を加え、窒素フロー下で、油浴 50℃ で 5 時間攪拌した。4-メトキシ-2-メチルアニリンが消失していることを確認し、油浴 120℃ で 1 時間攪拌した。80℃ まで降温したのち、蒸留水 100 mL を加え、酢酸エチル 150 mL を用いて抽出した。有機層は飽和食塩水で洗浄し、得られた油層からエバポレーターを用いて溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー（ヘキサン-酢酸エチル）で精製し、S-16 を 5.23 g 得た。収率 82.3% であった。

[0234] (実施例68 : (4) の手段における (B))

実施例 67 における温度設定を表 8 に示すように変更したこと以外は、実施例 67 と同様にして、S-16 を得た。収率を表 8 に示す。

[0235] [表8]

実施例	第一温度	第二温度	収率(%)
19	120°C, 2h (一定)	—	80.7
67	60°C, 2h	120°C, 1h	82.3
68	100°C, 1h	120°C, 1h	78.3

[0236] (実施例69 : (4) の手段における (C))

4-ブロモアニソール 3.80 g (20.3 mmol ; 2.5 eq.)、4-メトキシ-2-メチルアニリン 2.68 g (19.5 mmol ; 2.4 eq.)、*t*-ブトキシナトリウム 3.13 g (32.5 mmol ; 4.0 eq.)、フルオレセインクロリド 3.00 g (8.13 mmol)、トル

エン 30 mL を加え、減圧脱気と窒素置換を 3 回繰り返す、RuPhos Pd G2 0.063 g (0.0813 mmol ; 0.01 eq.) を加え、窒素フロー下で、油浴 120℃ で 2 時間攪拌した。4-メトキシ-2-メチルアニリンが消失していることを確認し、*t*-ブトキシナトリウム 3.13 g (32.5 mmol ; 4.0 eq.) を添加し、油浴 120℃ で 2 時間攪拌した。80℃ まで降温したのち、蒸留水 100 mL を加え、酢酸エチル 150 mL を用いて抽出した。有機層は飽和食塩水で洗浄し、得られた油層からエバポレーターを用いて溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー（ヘキサン-酢酸エチル）で精製し、S-16 を 5.12 g 得た。収率 80.5% であった。

[0237]（実施例 70 及び 71 : (4) の手段における (C)）

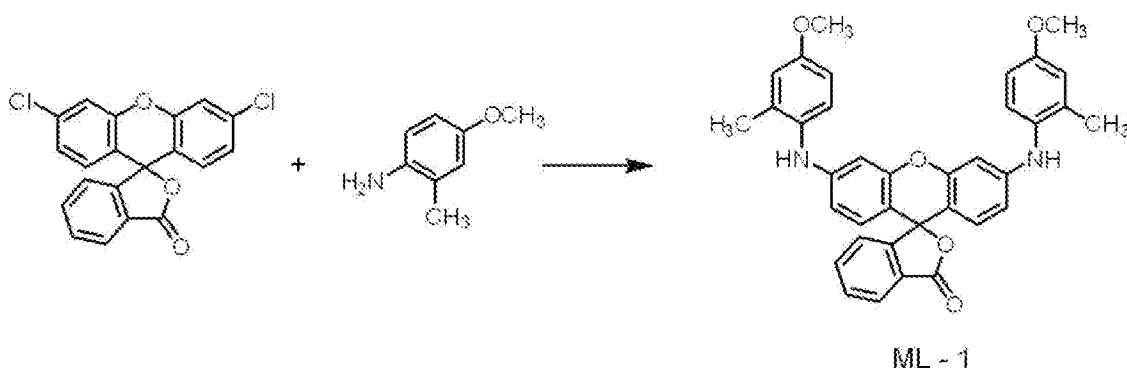
実施例 69 における塩基の添加を表 9 に示す塩基性化合物及び添加順序で置き換えたこと以外は、実施例 67 と同様にして、S-16 を得た。収率を表 9 に示す。

[0238] [表9]

実施例	第一塩基	第二塩基	収率(%)
19	tBuONa (一括添加)	---	80.7
69	tBuONa	tBuONa	80.5
70	Cs ₂ CO ₃	tBuONa	81.9
71	tBuONa	Cs ₂ CO ₃	77.7

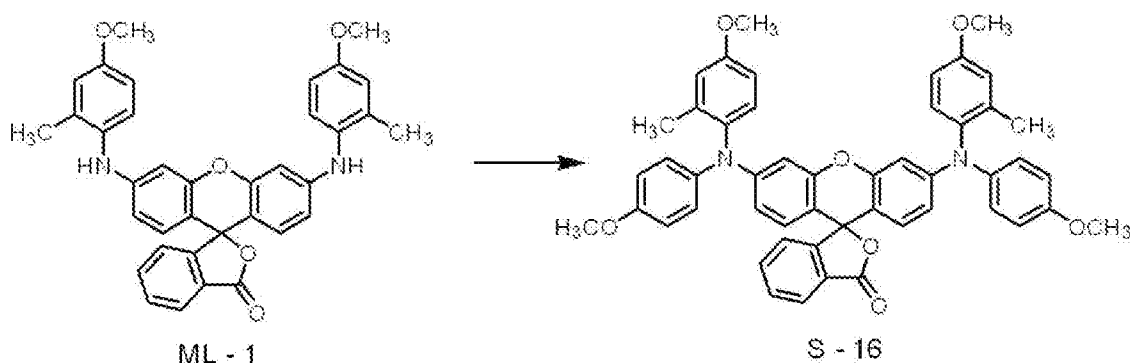
[0239]（実施例 72 : (3) の手段）

[0240] [化21]



[0241] 3つ口フラスコに、ジクロロフルオレセイン70.0g、無水塩化マグネシウム72.2g、sulfolane387.3g、4-メトキシ-2-メチルアニリン（東京化成工業（株）製）156.1gを添加し、135℃に昇温してから3時間反応させた。80℃まで降温し、EtOH524g、1N（=1mol/L）塩酸水溶液1,100gを添加し、85℃で1時間攪拌したのち、室温まで降温した。反応液を濾過し、濾物を1N塩酸水溶液1,100g、純水1,000gで洗浄した。濾物を乾燥させ、緑色結晶を得た。得られたろ物と、炭酸カリウム24.88g、MeOH594gを3つ口フラスコに入れ、メカニカルスターラーで攪拌しながら65℃まで昇温した。水450gを滴下し、1h攪拌した。室温まで降温し、結晶をろ取・乾燥した。中間体ML-1を92.46g得た。収率79.1%であった。

[0242] [化22]



[0243] 中間体ML-1 5.00g（8.80mmol）、4-ブromoアニソール3.95g（21.1mmol；2.4eq.）、t-ブトキシナトリウム3.40g（35.0mmol；4.0eq.）、トルエン30mLを加え、減圧脱気と窒素置換を3回繰り返す、RuPhos Pd G4（Sigma-Aldrich社製）75mg（0.088mmol；0.01eq.）を加え、窒素フロー下で、油浴120℃で2時間攪拌した。

80℃まで降温したのち、蒸留水100mLを加え、酢酸エチル150mLを用いて抽出した。有機層は飽和食塩水で洗浄し、得られた油層からエバポレーターを用いて溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー（ヘキサン-酢酸エチル）で精製し、S-16を5.88g得た。収率85.3%で

あった。

[0244] (実施例73 : (4) の手段における (A))

RuPhos Pd G2をNiCl₂(tmeda) (Inorganic Chemistry, 1966年, 6巻, 262~267ページ記載の方法に従い合成した。) (0.0813mmol; 0.01eq.) 及びPPh₃ (0.244mmol; 0.03eq.) に置き換えたこと以外は実施例19と同様にして、S-16を得た。収率79.9%であった。

[0245] (実施例74 : (2) の手段)

フルオレセインクロリドを2', 6'-ジクロロフルオラン (Polish Journal of Chemistry, 1981年, 55巻, 2151-2163ページ記載の合成法に従い合成した) に置き換えたこと以外は実施例3と同様にして、S-17を得た。収率95.9%であった。

[0246] (実施例75 : (2) の手段)

フルオレセインクロリドを2', 6'-ジクロロ-3'-メチルフルオラン (Polish Journal of Chemistry, 1981年, 55巻, 2151-2163ページ記載の合成法を参考にして合成した。) に置き換えたこと以外は実施例3と同様にして、S-18を得た。収率93.7%であった。

[0247] (実施例76 : (2) の手段)

フルオレセインクロリドを2', 7'-ジクロロフルオラン (Polish Journal of Chemistry, 1981年, 55巻, 2151-2163ページ記載の合成法に従い合成した。) に置き換えたこと以外は実施例3と同様にして、S-19を得た。収率93.0%であった。

[0248] (実施例77 : (2) の手段)

フルオレセインクロリドを3', 6'-ジクロロフルオラン-5-カルボン酸 t-ブチル (独国特許出願公開第2435653号明細書に記載の合成法を参考に合成した。) に置き換えたこと以外は実施例3と同様にして、S-20を得た。収率95.7%であった。

[0249] (実施例 78 : (2) の手段)

フルオレセインクロリドを 4, 5, 6, 7-テトラフルオロフルオレセインクロリド (国際公開第 2009/097433 号の段落 0064 に記載の合成法を参考に合成した。) に置き換えたこと以外は実施例 3 と同様にして、S-21 を得た。収率 94.9 % であった。

[0250] (実施例 79 : (2) の手段)

フルオレセインクロリドをジクロロスルホフタレイン (特許第 6634506 号公報の段落 0177 ~ 0182 に記載の合成法に従い合成した。) に置き換えたこと以外は、実施例 3 と同様にして、S-22 を得た。収率 91.4 % であった。

[0251] (実施例 80 : (2) の手段)

フルオレセインクロリドを下記 11-23 (特許第 6634506 号公報の段落 0256 ~ 0262 に記載の合成法に従い合成した) に置き換えたこと以外は、実施例 3 と同様にして、S-23 を得た。収率 93.1 % であった。

[0252] (実施例 81 : (2) の手段)

フルオレセインクロリドを下記 11-24 (Russian Journal of Organic Chemistry, 2005 年, 41 巻, 57-60 ページ記載の合成法を参考に合成した。) に置き換えたこと以外は、実施例 3 と同様にして、S-24 を得た。収率 84.4 % であった。

[0253] (実施例 82 : (2) の手段)

フルオレセインクロリドを下記 11-25 (ACS Chemical Biology, 2013 年, 8 巻, 1303-1310 ページ記載の合成法を参考に合成した) に置き換えたこと以外は、実施例 3 と同様にして、S-25 を得た。収率 88.5 % であった。

[0254] (実施例 83 : (2) の手段)

フルオレセインクロリドを下記 11-26 (Zhurnal Obshchei Khimii, 1964 年, 34 巻, 2811 ページ記載の合成法

を参考に合成した)に置き換えたこと以外は、実施例3と同様にして、S-26を得た。収率86.2%であった。

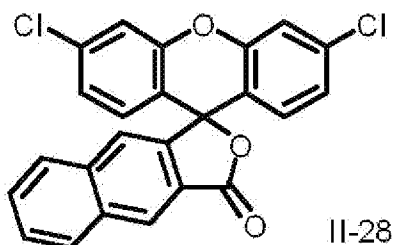
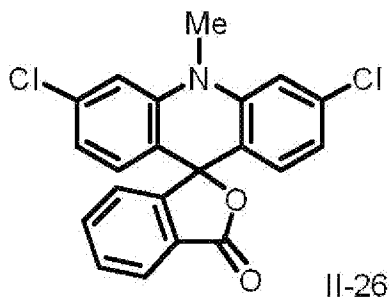
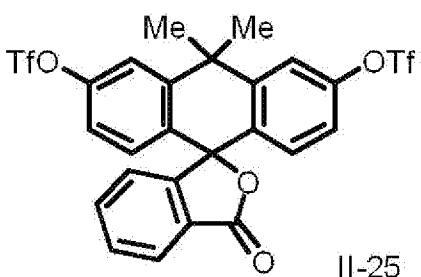
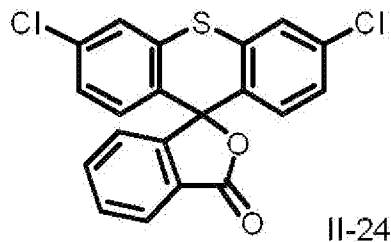
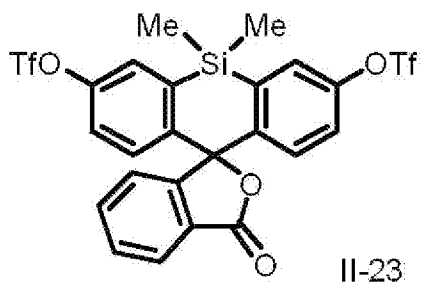
[0255] (実施例84 : (2) の手段)

フルオレセインクロリドを5-ジメチルアミノフルオレセインクロリド (Chemical Communications, 2015年, 51巻, 11459-11462ページ記載の合成法を参考に合成した)に置き換えたこと以外は、実施例3と同様にして、S-27を得た。収率90.0%であった。

[0256] (実施例85 : (2) の手段)

フルオレセインクロリドを下記II-28 (Dyes and Pigments, 2019年, 170巻, 107639記載の合成法を参考に合成した)に置き換えたこと以外は、実施例3と同様にして、S-28を得た。収率92.8%であった。

[0257] [化23]



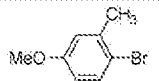
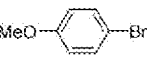
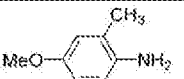
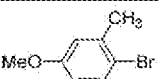
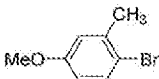
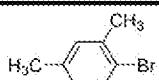
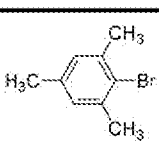
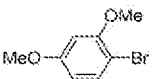
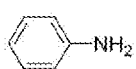
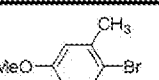
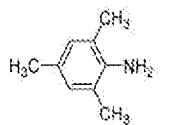
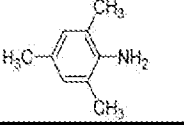
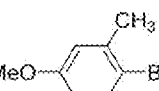
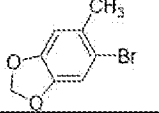
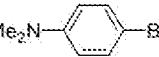
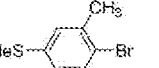
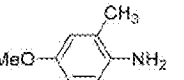
[0258] なお、上記化学式中、Meはメチル基を表し、OTfはトリフラート基（トリフルオロメタンスルホニルオキシ基）を表す。

[0259] （実施例101～130：（2）の手段）

実施例3における4-ブロモアニソール、及び、4-メトキシ-2-メチルアニリンを、それぞれ表10又は表11に示す化合物に置き換えたこと以外は実施例3と同様にして、式（I）で表される化合物を得た。収率を表10又は表11に示す。

[0260]

[表10]

	$\text{Ar}^{\text{N}}-\text{NH}_2$	$\text{Ar}^{\text{X}}-\text{X}^1$	収率(%)
実施例101			92.4
実施例102			95.3
実施例103			89.2
実施例104			96.1
実施例105			96.0
実施例106			83.3
実施例107			92.3
実施例108			96.1
実施例109			95.2
実施例110			81.9
実施例111			78.5
実施例112			94.7
実施例113			94.3
実施例114			90.4
実施例115			94.9

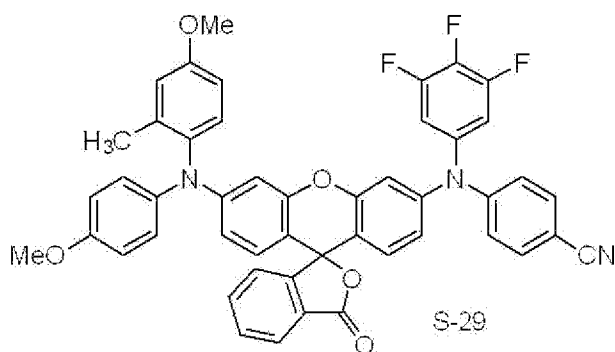
[0261] [表11]

	Ar^N-NH_2	Ar^X-X^1	収率(%)
実施例116			94.3
実施例117			94.4
実施例118			96.0
実施例119			95.6
実施例120			95.5
実施例121			96.2
実施例122			95.8
実施例123			93.9
実施例124			93.3
実施例125			91.9
実施例126			89.4
実施例127			86.2
実施例128			90.5
実施例129			88.2
実施例130			85.9

[0262] 表10及び表11中、Meはメチル基を表し、t-Buはt-ブチル基を表し、TMSはトリメチルシリル基を表し、Bocはt-ブトキシカルボニル基を表す。

[0263] (実施例131)

[0264] [化24]

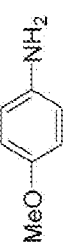
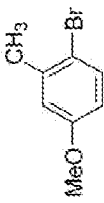
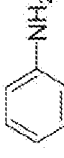
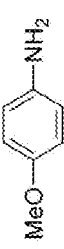
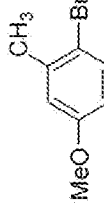
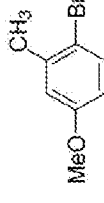
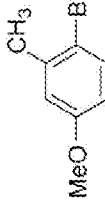
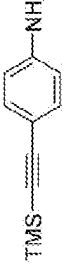
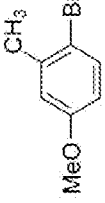
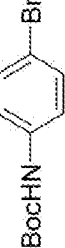
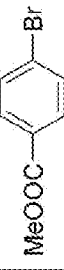
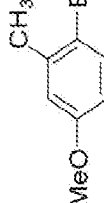
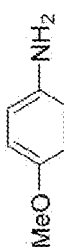
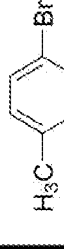
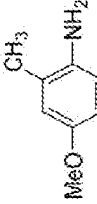
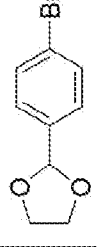
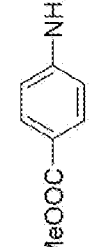
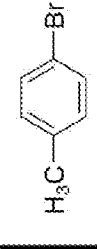


[0265] 4-ブロモアニソール1.63g (8.69mmol; 1.07eq.)、4-メトキシ-2-メチルアニリン1.17g (8.53mmol; 1.05eq.)、t-ブトキシナトリウム6.25g (65.0mmol; 8.0eq.)、トルエン30mLを加え、減圧脱気と窒素置換を3回繰り返し、RuPhos Pd G2 0.063g (0.0813mmol; 0.01eq.)を加え、窒素フロー下で、油浴120℃で2時間攪拌した。4-メトキシ-2-メチルアニリンが消失していることを確認し、フルオレセインクロリド3.00g (8.13mmol)を添加し、窒素フロー下で、油浴120℃で2時間攪拌した。1-ブロモ-3,4,5-トリフルオロベンゼン1.83g (8.69mmol; 1.07eq.)を添加し、2分後に4-アミノベンズニトリル1.01g (8.53mmol; 1.05eq.)を添加し、窒素フロー下で、油浴120℃で2時間攪拌した。80℃まで降温したのち、蒸留水100mLを加え、酢酸エチル150mLを用いて抽出した。有機層は飽和食塩水で洗浄し、得られた油層からエバポレーターを用いて溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー（ヘキサン-酢酸エチル）で精製し、S-29を6.09g得た。収率87.9%であった。

[0266] (実施例132～139)

実施例 131 における 4-ブロモアニソール、4-メトキシ-2-メチルアニリン、1-ブロモ-3,4,5-トリフルオロベンゼン、及び、4-アミノベンズニトリルを、それぞれ表 12 に示す化合物に置き換えたこと以外は実施例 131 と同様にして、式 (1) で表される化合物を得た。収率を表 12 に示す。

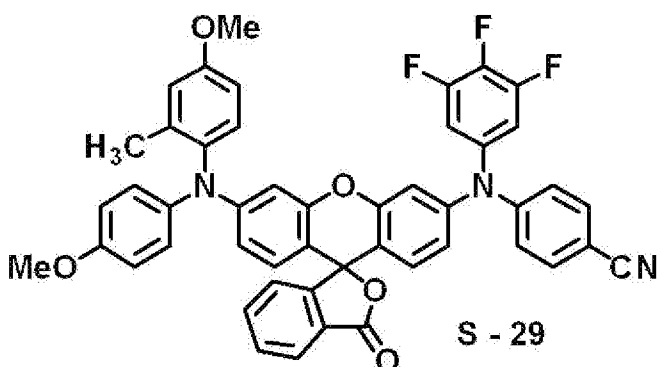
[0267] [表12]

	4-ブロモアニソールから変更した化合物	4-メトキシ-2-メチルアニリンから変更した化合物	4-アミノベンズニトリルから変更した化合物	1-ブロモ-3,4,5-トリフルオロベンゼンから変更した化合物	収率(%)
実施例 132					85.5
実施例 133					86.3
実施例 134					87.2
実施例 135					83.3
実施例 136					88.1
実施例 137					87.7
実施例 138					87.8
実施例 139					88.8

[0268] 表12中、Meはメチル基を表し、t-Buはt-ブチル基を表し、TMSはトリメチルシリル基を表し、Bocはt-ブトキシカルボニル基を表す。

[0269] (実施例140：(4)の手段における(A))

[0270] [化25]



[0271] 4-ブロモアニソール1.63g(8.69mmol; 1.07eq.)、1-ブロモ-3,4,5-トリフルオロベンゼン1.83g(8.69mmol; 1.07eq.)、4-メトキシ-2-メチルアニリン1.17g(8.53mmol; 1.05eq.)、4-アミノベンゾニトリル1.01g(8.53mmol; 1.05eq.)、フルオレセインクロリド3.00g(8.13mmol)、t-ブトキシナトリウム6.25g(65.0mmol; 8.0eq.)、トルエン30mLを加え、減圧脱気と窒素置換を3回繰り返し、RuPhos Pd G2 0.063g(0.0813mmol; 0.01eq.)を加え、窒素フロー下で、油浴120℃で2時間撹拌した。

80℃まで降温したのち、蒸留水100mLを加え、酢酸エチル150mLを用いて抽出した。有機層は飽和食塩水で洗浄し、得られた油層からエバポレーターを用いて溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー(ヘキサン-酢酸エチル)で精製し、S-29を3.05g得た。収率44.0%であった。

[0272] (実施例141～147)

実施例3におけるRuPhos Pd G2の使用量を表13に示すよう

に変更したこと以外は、実施例 3 と同様にして、S-16 を得た。収率を表 13 に示す。

[0273] [表13]

実施例	触媒量(モル当量)	収率(%)
141	0.15	96.3
142	0.10	96.3
143	0.05	96.2
3	0.01	96.2
144	0.005	95.4
145	0.001	93.7
146	0.0005	91.6
147	0.0001	83.5

[0274] (実施例 148 ~ 154)

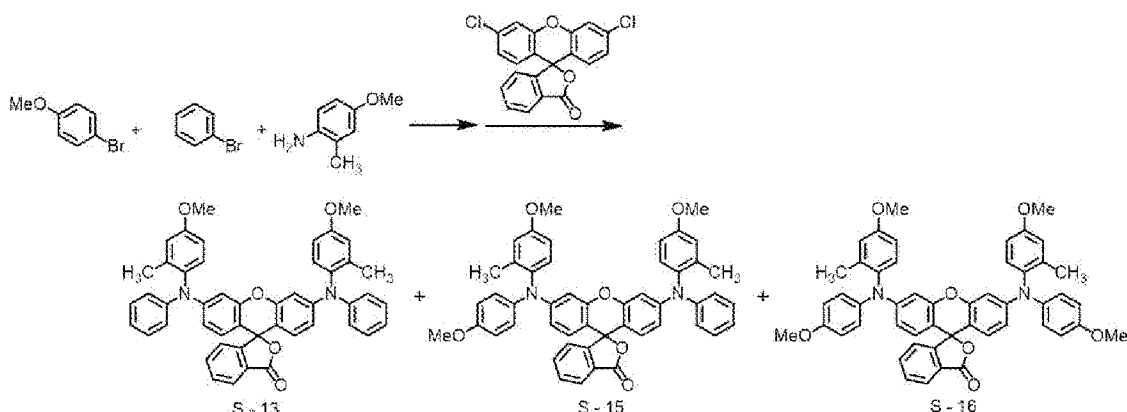
実施例 19 における RuPhos-Pd-G2 の使用量を表 14 に示すように変更したこと以外は、実施例 19 と同様にして、S-16 を得た。収率を表 14 に示す。

[0275] [表14]

実施例	触媒量(モル当量)	収率(%)
148	0.15	80.5
149	0.1	80.6
150	0.05	80.7
19	0.01	80.7
151	0.005	79.9
152	0.001	79.0
153	0.0005	78.1
154	0.0001	71.3

[0276] (実施例 155)

[0277] [化26]



[0278] 4-ブロモアニソール 1.91 g (10.2 mmol; 1.25 eq.)、ブロモベンゼン 1.60 g (10.2 mmol; 1.25 eq.)、4-メトキシ-2-メチルアニリン 2.68 g (19.5 mmol; 2.4 eq.)、*t*-ブトキシナトリウム 6.25 g (65.0 mmol; 8.0 eq.)、トルエン 30 mL を加え、減圧脱気と窒素置換を 3 回繰り返し、RuPhos Pd G2 0.063 g (0.0813 mmol; 0.01 eq.) を加え、窒素フロー下で、油浴 120℃ で 2 時間攪拌した。4-メトキシ-2-メチルアニリンが消失していることを確認し、フルオレセインクロリド 3.00 g (8.13 mmol) を添加し、窒素フロー下で、油浴 120℃ で 2 時間攪拌した。80℃ まで降温したのち、蒸留水 100 mL を加え、酢酸エチル 150 mL を用いて抽出した。有機層は飽和食塩水で洗浄し、得られた油層からエバポレーターを用いて溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー（ヘキサン-酢酸エチル）で精製し、S-13、S-15 及び S-16 の混合物を 5.99 g 得た。

[0279] (実施例 201 及び 202 : 平版印刷版原版の作製)

<支持体の準備>

(a) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度 26 質量% 及びアルミニウムイオン濃度 6.5 質量% のカセイソーダ水溶液を、温度 70℃ でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

後に電気化学的粗面化処理を施す面のアルミニウム溶解量は、 5 g/m^2 であった。

[0280] (b) 酸性水溶液を用いたデスマット処理（第1デスマット処理）

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸 150 g/L の水溶液を用いた。その液温は 30°C であった。酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を行った。その後、水洗処理を行った。

[0281] (c) 電気化学的粗面化処理

次に、塩酸濃度 14 g/L 、アルミニウムイオン濃度 13 g/L 、及び、硫酸濃度 3 g/L の電解液を用い、交流電流を用いて電気化学的粗面化処理を行った。電解液の液温は 30°C であった。アルミニウムイオン濃度は塩化アルミニウムを添加して調整した。

交流電流の波形は正と負の波形が対称な正弦波であり、周波数は 50 Hz 、交流電流1周期におけるアノード反応時間とカソード反応時間は $1:1$ 、電流密度は交流電流波形のピーク電流値で 75 A/dm^2 であった。また、電気量はアルミニウム板がアノード反応に預かる電気量の総和で 450 C/dm^2 であり、電解処理は 112.5 C/dm^2 ずつ4秒間の通電間隔を開けて4回に分けて行った。アルミニウム板の対極にはカーボン電極を用いた。その後、水洗処理を行った。

[0282] (d) アルカリエッチング処理

電気化学的粗面化処理後のアルミニウム板に、カセイソーダ濃度5質量%及びアルミニウムイオン濃度0.5質量%のカセイソーダ水溶液を、温度 45°C でスプレーにより吹き付けてエッチング処理を行った。電気化学的粗面化処理が施された面のアルミニウムの溶解量は 0.2 g/m^2 であった。その後、水洗処理を行った。

[0283] (e) 酸性水溶液を用いたデスマット処理

次に、酸性水溶液を用いてデスマット処理を行った。具体的には、酸性水溶液をアルミニウム板にスプレーにて吹き付けて、3秒間デスマット処理を

行った。デスマット処理に用いる酸性水溶液は、硫酸濃度 170 g/L 及びアルミニウムイオン濃度 5 g/L の水溶液を用いた。その液温は 30℃であった。

[0284] (f) 第 1 段階の陽極酸化処理

図 1 に示す構造の直流電解による陽極酸化処理装置 610 を用いて、第 1 段階の陽極酸化処理（第 1 陽極酸化処理ともいう）を行った。具体的には、下記表 15 に示す「第 1 陽極酸化処理」欄の条件にて第 1 陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

以下、図 1 に示す陽極酸化処理装置 610 について説明する。

図 1 に示す陽極酸化処理装置 610 において、アルミニウム板 616 は、図 3 中矢印で示すように搬送される。電解液 618 が貯溜された給電槽 612 にてアルミニウム板 616 は給電電極 620 によって (+) に荷電される。そして、アルミニウム板 616 は、給電槽 612 においてローラ 622 によって上方に搬送され、ニップローラ 624 によって下方に方向変換された後、電解液 626 が貯溜された電解処理槽 614 に向けて搬送され、ローラ 628 によって水平方向に方向転換される。次いで、アルミニウム板 616 は、電解電極 630 によって (-) に荷電されることにより、その表面に陽極酸化皮膜が形成され、電解処理槽 614 を出たアルミニウム板 616 は後工程に搬送される。陽極酸化装置 610 において、ローラ 622、ニップローラ 624、及びローラ 628 によって方向転換手段が構成され、アルミニウム板 616 は、給電槽 612 と電解処理槽 614 との槽間部において、上記ローラ 622、624 及び 628 により、山型及び逆 U 字型に搬送される。給電電極 620 と電解電極 630 とは、直流電源 634 に接続されている。

[0285] (g) ポアワイド処理

上記陽極酸化処理したアルミニウム板を、温度 40℃、カセイソーダ濃度 5 質量%、アルミニウムイオン濃度 0.5 質量%のカセイソーダ水溶液に下記表 1 に示す条件で浸漬し、ポアワイド処理を行った。その後、スプレーに

よる水洗を行った。

[0286] (h) 第2陽極酸化処理

図1に示す構造の直流電解による陽極酸化処理装置610を用いて、第2段階の陽極酸化処理（第2陽極酸化処理ともいう）を行った。具体的には、下記表15に示す「第2陽極酸化処理」欄の条件にて第2陽極酸化処理を行い、所定の皮膜量の陽極酸化皮膜を形成した。

[0287] 以上のようにして、支持体を作製した。

得られた支持体の、マイクロポアの陽極酸化皮膜表面の $L^*a^*b^*$ 表色系における明度 L^* 、マイクロポアにおける大径孔部の酸化皮膜表面における平均径及び深さ、マイクロポアにおける小径孔部の連通位置における平均径（nm）及び深さ、大径孔部及び小径孔部の深さ（nm）、マイクロポア密度、並びに、小径孔部の底部からアルミニウム板表面までの陽極酸化皮膜の厚み（皮膜厚ともいう）を、表16にまとめて示す。

なお、表15中、第1陽極酸化処理欄の皮膜量（AD）量と第2陽極酸化処理欄の皮膜量（AD）とは、各処理で得られた皮膜量を表す。なお、使用される電解液は、表15中の成分を含む水溶液である。

[0288] [表15]

支持体	第1陽極酸化処理						
	液種	液成分	成分濃度 (g/L)	温度 (℃)	電流密度 (A/dm ²)	時間 (s)	皮膜量 (g/m ²)
	リン酸	H ₃ PO ₄	15	35	4.5	12	1
	ポアホワイト処理						
	液成分		温度 (℃)	時間 (s)			
	NaOH5%／Al0.5%		40℃	3 s			
	第2陽極酸化処理						
液種	液成分	成分濃度 (g/L)	温度 (℃)	電流密度 (A/dm ²)	時間 (s)	皮膜量 (g/m ²)	
硫酸	H ₂ SO ₄ ／Al	170／5	50	15	10.5	1.4	

[0289]

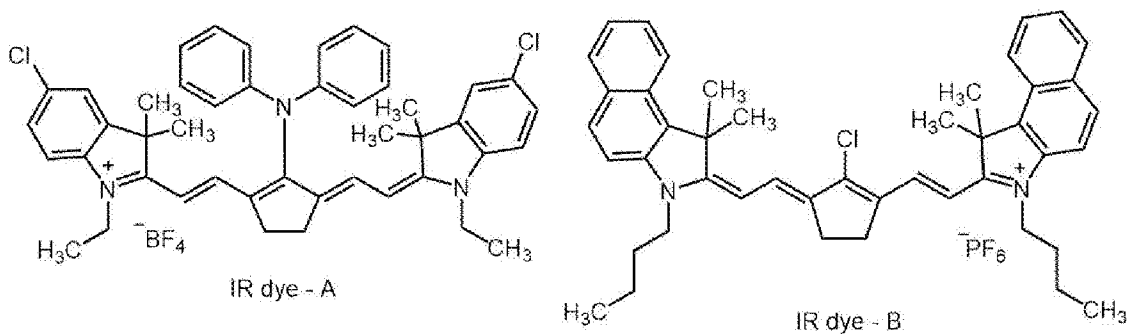
下記成分を混合し、画像記録層塗布液を調製した。

- ・ I R dye - A : 乾燥後に含有量が 20.2 mg/m^2 となる量
- ・ I R dye - B : 乾燥後に含有量が 6.8 mg/m^2 となる量
- ・ 発色剤（実施例 201 では S-16、実施例 202 では S-13 を使用した。） : 0.0420 部
- ・ 電子受容型重合開始剤（IA-1） : 0.0981 部
- ・ 電子供与型重合開始剤（TPB、テトラフェニルホウ酸ナトリウム、 $\text{HOMO} = -5.90 \text{ eV}$ ） : 0.0270 部
- ・ 重合性化合物（下記 M-4） : 0.3536 部
- ・ トリクレシルホスフェート : 0.0450 部
- ・ アニオン界面活性剤（A-1） : 0.0162 部
- ・ フッ素系界面活性剤（W-1） : 0.0042 部
- ・ 2-ブタノン : 5.3155 部
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール : 2.8825 部
- ・ メタノール : 2.3391 部
- ・ ミクロゲル液 1 : 2.8779 部

[0295] I R dye - A : 非分解型赤外線吸収剤、下記構造の化合物、 $\lambda_{\text{max}} = 794 \text{ nm}$

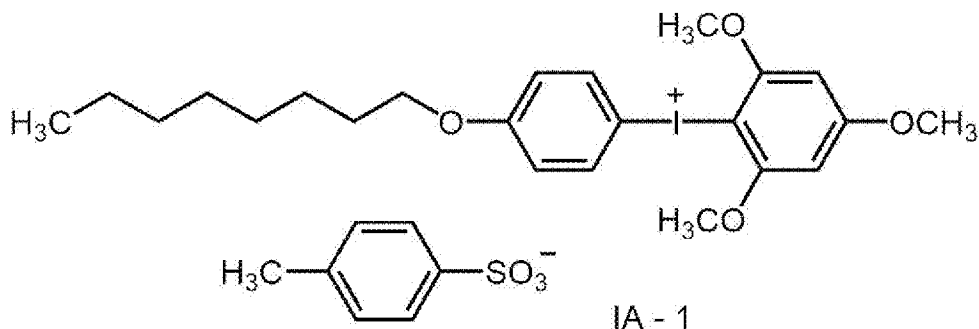
I R dye - B : 非分解型赤外線吸収剤、下記構造の化合物、 $\lambda_{\text{max}} = 819 \text{ nm}$

[0296] [化28]

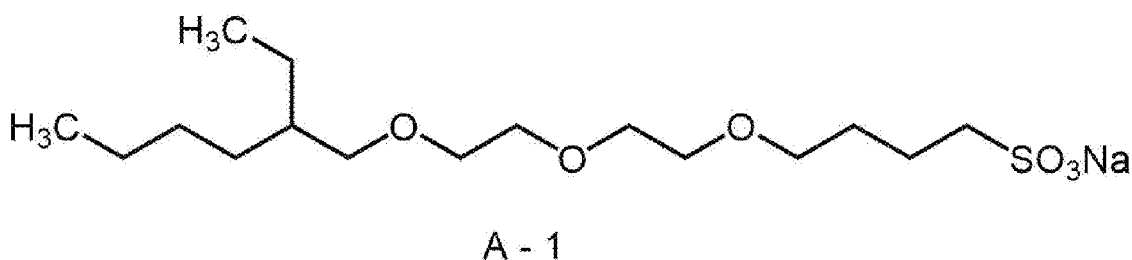


[0297]

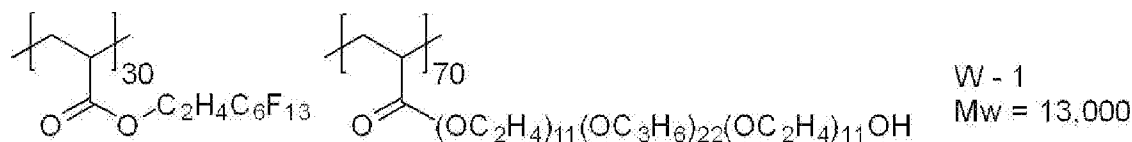
[化29]



[0298] [化30]



[0299] [化31]



[0300] [重合性化合物 (M-4) の合成方法]

タケネートD-160N (ポリイソシアネート トリメチロールプロパンアダクト体、三井化学(株)製、4.7部)、アロニックスM-403 (東亜合成(株)製、タケネートD-160NのNCO価とアロニックスM-403の水酸基価が1:1となる量)、t-ブチルベンゾキノン(0.02部)、及びメチルエチルケトン(11.5部)の混合溶液を65℃に加熱した。反応溶液に、ネオスタンU-600 (ビスマス系重縮合触媒、日東化成(株)製、0.11部)を加え、65℃で4時間加熱した。反応溶液を室温(25℃)まで冷却し、メチルエチルケトンを加えることで、固形分が50質量%のウレタンアクリレート(M-4)溶液を合成した。リサイクル型GPC (機器: LC908-C60、カラム: JAGEL-1H-40及び2H-40 (日本分析工業(株)製))を用いて、テトラヒドロフラン(THF)の溶離液にて、ウレタンアクリレート溶液の分子量分画を実施した。重

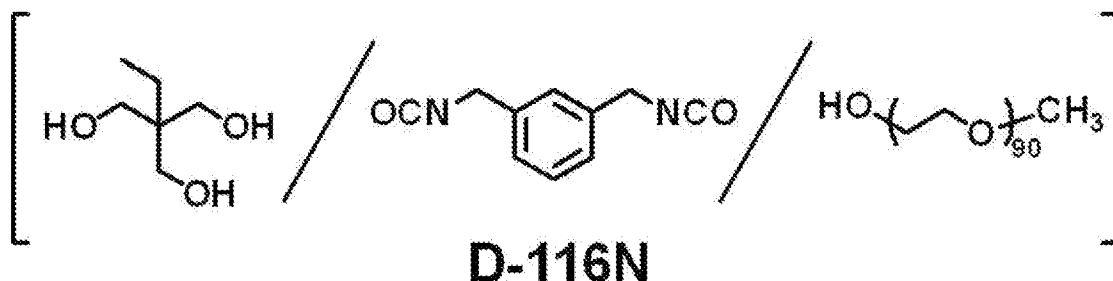
量平均分子量は20,000であった。

[0301] [ミクロゲル液1の合成方法]

ー油相成分の調製ー

多官能イソシアネート化合物 (PM-200: 万華化学社製) : 6.66 g と、三井化学(株)製の「タケネート (登録商標) D-116N (トリメチロールプロパン (TMP) と m-キシリレンジイソシアネート (XDI) と ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (EO90) との付加物 (下記構造) 」の50質量%酢酸エチル溶液: 5.46 g と、ジペンタエリスリールペンタアクリレート (SR-399、サートマー社製) の65質量%酢酸エチル溶液: 11.24 g と、酢酸エチル: 14.47 g と、竹本油脂 (株) 製のパイオニン (登録商標) A-41-C: 0.45 g を混合し、室温 (25℃) で15分攪拌して油相成分を得た。

[0302] [化32]



[0303] ー水相成分の準備ー

水相成分として、蒸留水47.2 gを準備した。

[0304] ーマイクロカプセル形成工程ー

油相成分に水相成分を添加して混合し、得られた混合物を、ホモジナイザーを用いて12,000 rpmで16分間乳化させて乳化物を得た。

得られた乳化物に蒸留水16.8 gを添加し、得られた液体を室温で10分攪拌した。

次いで、攪拌後の液体を45℃に加熱し、液温を45℃に保持した状態で4時間攪拌することにより、上記液体から酢酸エチルを留去した。次いで、1,8-ジアザビスクロ [5.4.0] ウンデカ-7-エン-オクチル酸塩

(U-CAT SA102、サンアプロ(株)製)の10質量%水溶液5.12gを加え、室温で30分攪拌し、45℃で24時間静置した。蒸留水で、固形分濃度を20質量%になるように調整し、ミクロゲル1の水分散液が得られた。ミクロゲル1の体積平均粒径はレーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置LA-920((株)堀場製作所製)により測定したところ、165nmであった。

[0305] <最外層の形成>

画像記録層上に、下記最外層塗布液をバー塗布し、120℃で60秒間オーブン乾燥して、乾燥塗布量が0.41g/m²の最外層を形成した。

[0306] ー最外層塗布液の調製ー

下記成分を混合し、最外層塗布液を調製した。

- ・水：1.0161部
- ・メトロースSM04(メチルセルロース、信越化学工業(株)製、メトキシ置換度=1.8)：0.0600部
- ・FS-102(スチレン-アクリル樹脂、日本ペイント・インダストリアルコーティングス(株)製、T_g=103℃、17%水分分散液)：0.1177部
- ・ラピゾールA-80(アニオン界面活性剤、日油(株)製、80%水溶液)：0.0063部

[0307] 以上の工程を経て、各実施例の平版印刷版原版を得た。

[0308] <平版印刷版原版の評価>

(1) 経時視認性(経時発色性)の評価

得られた平版印刷版原版を、水冷式40W赤外線半導体レーザー搭載のCreo社製Trendsetter3244VXにより、出力11.5W、外面ドラム回転数220rpm、解像度2,400dpiの条件で露光した。露光は25℃、50%RHの環境下で行った。

露光直後の平版印刷版原版(初期の平版印刷版原版ともいう)と、露光後の平版印刷版原版を25℃、70%RHの条件で24時間保管した後の平版

印刷版原版（経時後の平版印刷版原版ともいう）と、のそれぞれについて発色を測定した。測定は、コニカミノルタ（株）製分光測色計CM2600dとオペレーションソフトCM-S100Wとを用い、SCE（正反射光除去）方式で行った。視認性（視認性）は、 $L^*a^*b^*$ 表色系の L^* 値（明度）を用い、露光部の L^* 値と未露光部の L^* 値との差 ΔL により評価した。 ΔL の値が大きい程、視認性が優れるといえる。結果を表3に記載した。

－評価基準－

3： ΔL が5.0以上である

2： ΔL が3.0以上5.0未満である

1： ΔL が3.0未満である

[0309] (2) UV耐刷性の評価

上記のようにして作製した平版印刷版原版を、赤外線半導体レーザー搭載のKodak社製Magnus800 Quantumにて、出力27W、外面ドラム回転数450rpm、解像度2,400dpiの条件で露光（照射エネルギー110mJ/cm²相当）した。露光画像にはベタ画像、及び、AMスクリーン10%網点のチャートを含むようにした。

得られた露光済み原版を現像処理することなく、菊判サイズのハイデルベルグ社製印刷機SX-74のシリンダーに取り付けた。本印刷機には、不織布フィルターと温度制御装置を内蔵する容量100Lの湿し水循環タンクを接続した。湿し水S-Z1（富士フィルム（株）製）2.0%の湿し水80Lを循環装置内に仕込み、印刷インキとしてT&K UV OFS K-HS墨GE-M（（株）T&K TOKA製）を用い、標準の自動印刷スタート方法で湿し水とインキを供給した後、毎時10,000枚の印刷速度で特菱アート（連量：76.5kg、三菱製紙（株）製）紙に500枚印刷を行った。

続けて、更に印刷を行った。印刷枚数を増やしていくと徐々に画像部が磨耗するため印刷物上のインキ濃度が低下した。印刷物におけるAMスクリーン10%網点の網点面積率をグレッタグ濃度計（GretagMacbeth

社製)で計測した値が、印刷500枚目の計測値よりも3%低下したときの印刷部数を刷了枚数として耐刷性を評価した。

印刷枚数が5万枚の場合を100とする相対耐刷性により以下の基準で評価した。数値が大きいほど、耐刷性が良好である。

$$\text{相対耐刷性} = (\text{対象平版印刷版原版の印刷枚数}) / 50,000 \times 100$$

—評価基準—

3：相対耐刷性の値が90を超える

2：相対耐刷性の値が80を超え90以下である

1：相対耐刷性の値が80以下である

[0310] 得られた平版印刷版原版について上述した評価を行った結果は、実施例201及び202とも、経時視認性（経時発色性）の評価は3であり、UV耐刷性の評価は3であった。

[0311] 2022年1月14日に出願された日本国特許出願第2022-4514号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び、技術規格は、個々の文献、特許出願、及び、技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

符号の説明

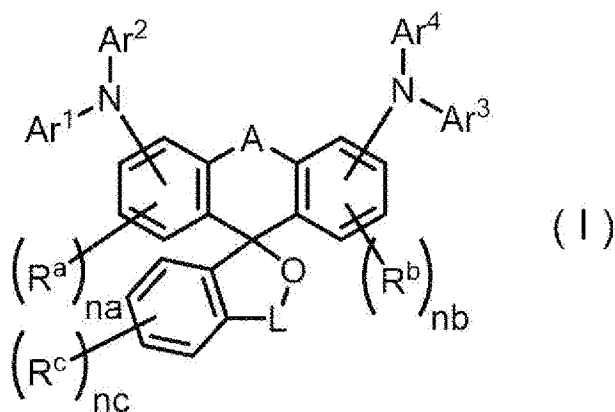
[0312] 610：陽極酸化処理装置、612：給電槽、614：電解処理槽、616：アルミニウム板、618, 26：電解液、620：給電電極、622, 628：ローラ、624：ニップローラ、630：電解電極、632：槽壁、634：直流電源

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (I) で表される化合物の芳香環における炭素原子と窒素原子との結合の少なくとも一つをパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いた反応により形成する

式 (I) で表される化合物の製造方法。

[化1]

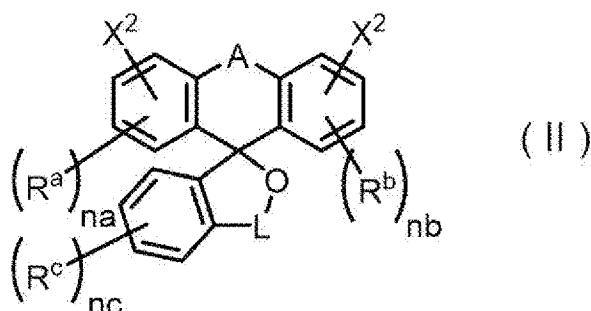


式 (I) 中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 $R^a \sim R^c$ はそれぞれ独立に、一価の置換基を表し、 n_a 及び n_b はそれぞれ独立に、0～3の整数を表し、 n_c は、0～4の整数を表し、 L は、 $C=O$ 又は SO_2 を表し、 A は、 O 、 S 、 NR^d 、 CR^dR^e 又は SiR^fR^g を表し、 R^d 及び R^e はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^f 及び R^g はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基を表す。

[請求項2] 下記式 (II) で表される化合物と1種又は2種以上の $Ar^{N1}Ar^{N2}NH_2$ とをパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させる工程を含む請求項1に記載の式 (I) で表される化合物の製造方法。

なお、 Ar^{N1} 及び Ar^{N2} はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

[化2]



式 (II) 中、 $R^a \sim R^c$ はそれぞれ独立に、一価の置換基を表し、 n_a 及び n_b はそれぞれ独立に、0～3の整数を表し、 n_c は、0～4の整数を表し、 L は、 $C=O$ 又は SO_2 を表し、 A は、 O 、 S 、 N 、 R^d 、 CR^dR^e 又は SiR^fR^g を表し、 R^d 及び R^e はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^f 及び R^g はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基を表し、 X^2 はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基を表す。

[請求項3] 前記 $Ar^{N1}Ar^{N2}NH$ を1種のみ用いる請求項2に記載の式 (I) で表される化合物の製造方法。

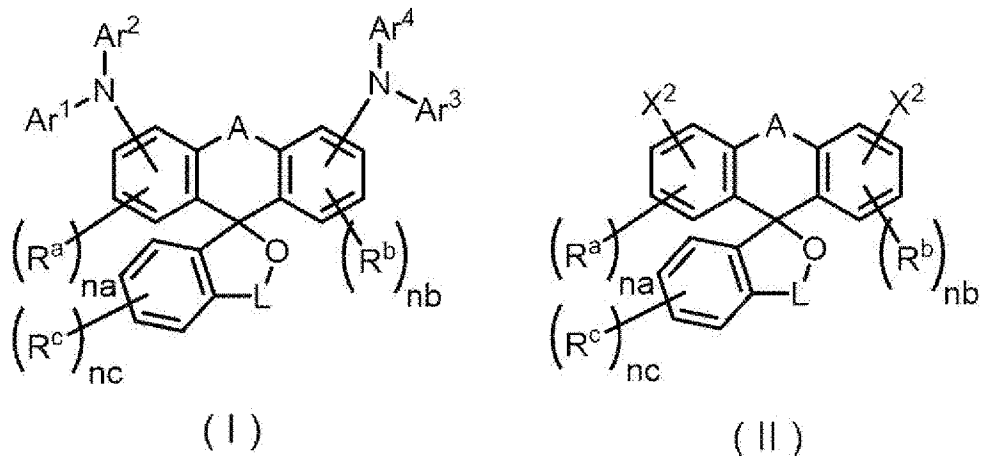
[請求項4] Ar^{N1} と Ar^{N2} とが異なる基である請求項2又は請求項3に記載の式 (I) で表される化合物の製造方法。

[請求項5] 1種又は2種以上の Ar^N-NH_2 に対し、1種又は2種以上の Ar^X-X^1 と、1種の下記式 (II) で表される化合物とをパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて逐次又は同時に反応させる

式 (I) で表される化合物の製造方法。

なお、 Ar^N 及び Ar^X はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 X^1 はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基を表す。

[化3]



式 (I) 及び式 (II) 中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ はそれぞれ独立に、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 $R^a \sim R^c$ はそれぞれ独立に、一価の置換基を表し、 n_a 及び n_b はそれぞれ独立に、0～3の整数を表し、 n_c は、0～4の整数を表し、 L は、 $C=O$ 又は SO_2 を表し、 A は、 O 、 S 、 NR^d 、 CR^dR^e 又は SiR^fR^g を表し、 R^d 及び R^e はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^f 及び R^g はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基を表し、 X^2 はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキルスルホニルオキシ基又はアリールスルホニルオキシ基を表す。

[請求項6]

1種又は2種以上の Ar^N-NH_2 に対し、1種又は2種以上の Ar^X-X^1 をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ、1種又は2種以上の Ar^NAr^XNH を得る工程、及び、

前記1種又は2種以上の Ar^NAr^XNH に対し、前記式 (II) で表される化合物をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ前記式 (I) で表される化合物を得る工程を含む請求項5に記載の式 (I) で表される化合物の製造方法。

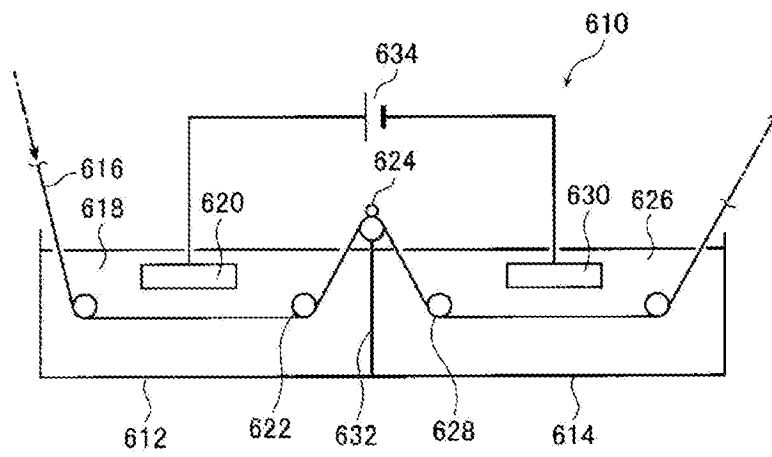
[請求項7]

前記 Ar^NAr^XNH を得る工程後、前記 Ar^NAr^XNH を単離せず、前記式 (I) で表される化合物を得る工程に用いる請求項6に記載の式 (I) で表される化合物の製造方法。

- [請求項8] 1種又は2種以上の $A_r^N-NH_2$ に対し、前記式(II)で表される化合物をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ、アミノ化された式(II)で表される化合物を得る工程、及び、
前記アミノ化された式(II)で表される化合物に対し、1種又は2種以上の $A_r^X-X^1$ をパラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ前記式(I)で表される化合物を得る工程を含む請求項5に記載の式(I)で表される化合物の製造方法。
- [請求項9] 前記アミノ化された式(II)で表される化合物を得る工程後、前記アミノ化された式(II)で表される化合物を単離せず、前記式(I)で表される化合物を得る工程に用いる請求項8に記載の式(I)で表される化合物の製造方法。
- [請求項10] 1種又は2種以上の $A_r^N-NH_2$ 、1種又は2種以上の $A_r^X-X^1$ 、及び、前記式(II)で表される化合物の存在下、パラジウム触媒又はニッケル触媒を用いて反応させ前記式(I)で表される化合物を得る工程を含む請求項5に記載の式(I)で表される化合物の製造方法。
- [請求項11] 前記2つの工程において、パラジウム触媒又はニッケル触媒をそれぞれの工程において添加する請求項6～請求項9のいずれか1項に記載の式(I)で表される化合物の製造方法。
- [請求項12] 前記式(I)で表される化合物を得る工程において、パラジウム触媒又はニッケル触媒の存在下で、 $0^{\circ}C$ 以上 $100^{\circ}C$ 以下の第一温度で反応させ、続いて前記第一温度よりも $30^{\circ}C$ 以上高く、かつ $40^{\circ}C$ 以上 $150^{\circ}C$ 以下の第二温度で反応させる請求項10に記載の式(I)で表される化合物の製造方法。
- [請求項13] 前記式(I)で表される化合物を得る工程において、パラジウム触媒又はニッケル触媒の存在下で、第一の塩基性化合物を添加して反応させ、続いて第二の塩基性化合物を添加して反応させる請求項10に記載の式(I)で表される化合物の製造方法。

- [請求項14] 前記 X^1 が臭素原子であり、かつ前記 X^2 が塩素原子である請求項2～請求項13のいずれか1項に記載の式(I)で表される化合物の製造方法。
- [請求項15] 前記パラジウム触媒及び前記ニッケル触媒の合計使用量が、前記式(II)で表される化合物1モル当量に対し、0.1モル当量以下である請求項2～請求項14のいずれか1項に記載の式(I)で表される化合物の製造方法。
- [請求項16] 前記パラジウム触媒を用いる請求項1～請求項15のいずれか1項に記載の式(I)で表される化合物の製造方法。
- [請求項17] 前記式(I)における Ar^1 と Ar^3 とが同じ基であり、かつ Ar^2 と Ar^4 とが同じ基である請求項1～請求項16のいずれか1項に記載の式(I)で表される化合物の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/000867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 491/107(2006.01)i; **C07B 61/00**(2006.01)i; **C07F 7/08**(2006.01)i; **C07D 307/94**(2006.01)i; **C09B 57/00**(2006.01)i; **B01J 27/128**(2006.01)i; **B01J 31/24**(2006.01)i; **C07D 493/10**(2006.01)i; **C07D 495/10**(2006.01)i
 FI: C07D493/10; C07D495/10; C07D307/94; C07D491/107; B01J31/24 Z; B01J27/128 Z; C07F7/08 S; C09B57/00 C; C07B61/00 300

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D491/107; C07B61/00; C07F7/08; C07D307/94; C09B57/00; B01J27/128; B01J31/24; C07D493/10; C07D495/10

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GRIMM, Jonathan B. et al. Synthesis of Rhodamines from Fluoresceins Using Pd-Catalyzed C-N Cross-Coupling. Organic Letters. 2011, vol. 13, no. 24, pp. 6354-6357. Abstract, Table 1, entry 11	1-3, 15-17
Y	Abstract, Table 1, entry 11	4, 14
Y	JP 02-028263 A (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 30 January 1990 (1990-01-30) claims, examples	4
Y	JP 57-165387 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 12 October 1982 (1982-10-12) claims, examples	4
Y	CN 107056805 A (VALIANT CO., LTD.) 18 August 2017 (2017-08-18) examples 4-7	14
Y	WO 2020/045476 A1 (N.E. CHEMCAT CORP.) 05 March 2020 (2020-03-05) paragraphs [0002], [0026]	14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 March 2023

Date of mailing of the international search report

04 April 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/000867**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-101018 A (DNP FINE CHEMICALS CO., LTD.) 28 June 2018 (2018-06-28) claims, examples	1-17
A	JP 63-035548 A (ASAHI CHEM. IND. CO., LTD.) 16 February 1988 (1988-02-16) claims, examples	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/000867

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	02-028263	A	30 January 1990	(Family: none)	
JP	57-165387	A	12 October 1982	CH 647783 A5	
				US 4433156 A	
				claims, examples	
				DE 3212213 A1	
				GB 2098622 A	
CN	107056805	A	18 August 2017	(Family: none)	
WO	2020/045476	A1	05 March 2020	EP 3845308 A1	
				US 2021/0308660 A1	
				paragraphs [0003], [0040]	
				KR 10-2021-0045483 A	
				TW 202015805 A	
JP	2018-101018	A	28 June 2018	(Family: none)	
JP	63-035548	A	16 February 1988	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07D 491/107(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07F 7/08(2006.01)i; C07D 307/94(2006.01)i; C09B 57/00(2006.01)i; B01J 27/128(2006.01)i; B01J 31/24(2006.01)i; C07D 493/10(2006.01)i; C07D 495/10(2006.01)i FI: C07D493/10; C07D495/10; C07D307/94; C07D491/107; B01J31/24 Z; B01J27/128 Z; C07F7/08 S; C09B57/00 C; C07B61/00 300																				
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07D491/107; C07B61/00; C07F7/08; C07D307/94; C09B57/00; B01J27/128; B01J31/24; C07D493/10; C07D495/10 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAPLUS/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2023年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2023年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2023年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>GRIMM, Jonathan B., et al, Synthesis of Rhodamines from Fluoresceins Using Pd-Catalyzed C-N Cross-Coupling, Organic Letters, Vol.13, No.24, pp.6354-6357 (2011). ABSTRACT, Table 1, entry 11</td> <td>1-3, 15-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>ABSTRACT, Table 1, entry 11</td> <td>4, 14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 02-028263 A (保土谷化学工業株式会社) 30.01.1990 (1990 - 01 - 30) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 57-165387 A (富士写真フイルム株式会社) 12.10.1982 (1982 - 10 - 12) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107056805 A (VALIANT CO., LTD.) 18.08.2017 (2017 - 08 - 18) 実施例4-7</td> <td>14</td> </tr> </tbody> </table>			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	GRIMM, Jonathan B., et al, Synthesis of Rhodamines from Fluoresceins Using Pd-Catalyzed C-N Cross-Coupling, Organic Letters, Vol.13, No.24, pp.6354-6357 (2011). ABSTRACT, Table 1, entry 11	1-3, 15-17	Y	ABSTRACT, Table 1, entry 11	4, 14	Y	JP 02-028263 A (保土谷化学工業株式会社) 30.01.1990 (1990 - 01 - 30) 特許請求の範囲, 実施例	4	Y	JP 57-165387 A (富士写真フイルム株式会社) 12.10.1982 (1982 - 10 - 12) 特許請求の範囲, 実施例	4	Y	CN 107056805 A (VALIANT CO., LTD.) 18.08.2017 (2017 - 08 - 18) 実施例4-7	14
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	GRIMM, Jonathan B., et al, Synthesis of Rhodamines from Fluoresceins Using Pd-Catalyzed C-N Cross-Coupling, Organic Letters, Vol.13, No.24, pp.6354-6357 (2011). ABSTRACT, Table 1, entry 11	1-3, 15-17																		
Y	ABSTRACT, Table 1, entry 11	4, 14																		
Y	JP 02-028263 A (保土谷化学工業株式会社) 30.01.1990 (1990 - 01 - 30) 特許請求の範囲, 実施例	4																		
Y	JP 57-165387 A (富士写真フイルム株式会社) 12.10.1982 (1982 - 10 - 12) 特許請求の範囲, 実施例	4																		
Y	CN 107056805 A (VALIANT CO., LTD.) 18.08.2017 (2017 - 08 - 18) 実施例4-7	14																		
☒ 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。																				
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																				
国際調査を完了した日 24.03.2023		国際調査報告の発送日 04.04.2023																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小久保 敦規 4P 4512 電話番号 03-3581-1101 内線 3480																		

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	W0 2020/045476 A1 (エヌ・イー ケムキャット株式会社) 05.03.2020 (2020 - 03 - 05) [0002], [0026]	14
A	JP 2018-101018 A (株式会社DNPファインケミカル) 28.06.2018 (2018 - 06 - 28) 特許請求の範囲, 実施例	1-17
A	JP 63-035548 A (旭化成工業株式会社) 16.02.1988 (1988 - 02 - 16) 特許請求の範囲, 実施例	1-17

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/000867

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	02-028263	A	30.01.1990	(ファミリーなし)			
JP	57-165387	A	12.10.1982	CH	647783	A5	
				US	4433156	A	
				claims, examples			
				DE	3212213	A1	
				GB	2098622	A	
CN	107056805	A	18.08.2017	(ファミリーなし)			
WO	2020/045476	A1	05.03.2020	EP	3845308	A1	
				US	2021/0308660	A1	
				[0003], [0040]			
				KR	10-2021-0045483	A	
				TW	202015805	A	
JP	2018-101018	A	28.06.2018	(ファミリーなし)			
JP	63-035548	A	16.02.1988	(ファミリーなし)			