

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-169478

(P2007-169478A)

(43) 公開日 平成19年7月5日(2007.7.5)

(51) Int. Cl.

C09B 47/08 (2006.01)

C07D 487/22 (2006.01)

F I

C09B 47/08

C S P

C07D 487/22

テーマコード (参考)

4C050

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2005-369488 (P2005-369488)

(22) 出願日 平成17年12月22日 (2005.12.22)

(71) 出願人 306037311

富士フイルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74) 代理人 110000109

特許業務法人特許事務所サイクス

(72) 発明者 木村 桂三

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号

富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 山川 一義

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号

富士写真フイルム株式会社内

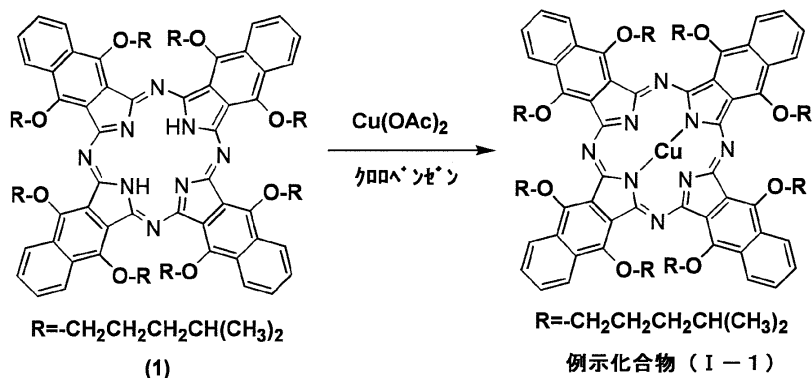
Fターム(参考) 4C050 PA16

(54) 【発明の名称】 ナフトロシアニン化合物およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 画像形成材料や光学フィルム材料等に有用なナフトロシアニン化合物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式で表される化合物。



【選択図】 なし

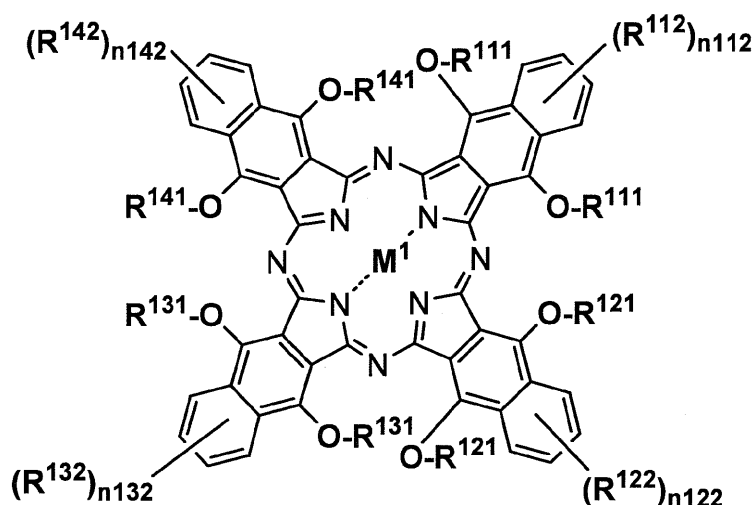
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（I）で表されるナフトロシアニン化合物。

【化 1】

一般式（I）



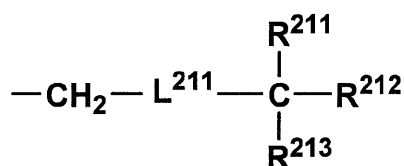
10

20

[一般式（I）中、 R^{111} 、 R^{121} 、 R^{131} および R^{141} は各々独立に下記一般式（II）で表される基を表し、 R^{112} 、 R^{122} 、 R^{132} および R^{142} は各々独立に置換基を表し、 M^1 は 2 個の水素原子、2 個の 1 価の金属原子、2 価の金属原子、または 3 価もしくは 4 価の置換金属原子を表す。ただし、 M^1 は 2 価の亜鉛であることはない。 n_{112} 、 n_{122} 、 n_{132} および n_{142} は各々独立に 0 ~ 4 の整数を表す。]

【化 2】

一般式（II）



30

[一般式（II）中、 R^{211} は水素原子、脂肪族基、芳香族基または炭素原子で連結する複素環基を表し、 R^{212} および R^{213} は各々独立に、脂肪族基、芳香族基または炭素原子で連結する複素環基を表し、 L^{211} は炭素数 2 以上の炭素鎖のみからなる 2 価の基を表す。]

【請求項 2】

前記 M^1 が 2 個の水素原子または 2 価の銅原子であることを特徴とする、請求項 1 に記載のナフトロシアニン化合物。

40

【請求項 3】

前記 L_{211} がエチレンであることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のナフトロシアニン化合物。

【請求項 4】

前記 n_{112} 、 n_{122} 、 n_{132} および n_{142} が全て 0 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のナフトロシアニン化合物。

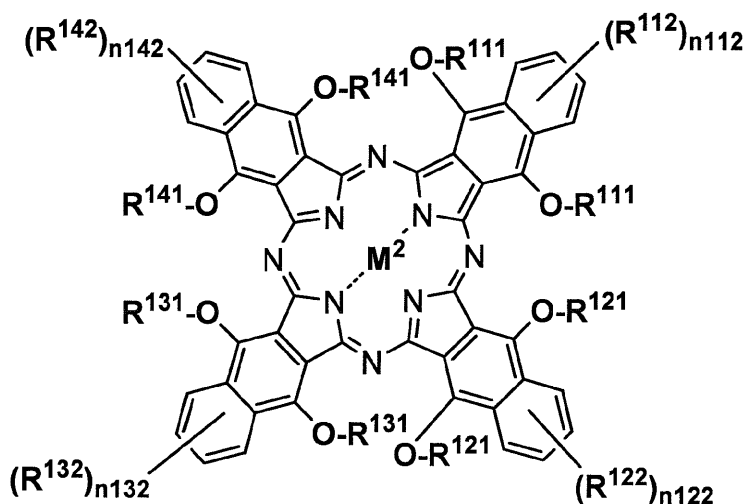
【請求項 5】

下記一般式（III）で表される化合物と金属化合物を反応させる工程を有することを特徴とする、下記一般式（IA）で表されるナフトロシアニン化合物の製造方法。

50

【化 3】

一般式 (I A)



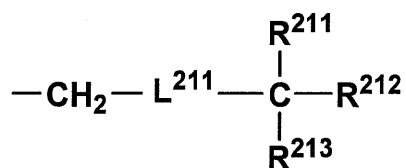
10

[一般式 (I A) 中、 R^{111} 、 R^{121} 、 R^{131} および R^{141} は各々独立に下記一般式 (II) で表される基を表し、 R^{112} 、 R^{122} 、 R^{132} および R^{142} は各々独立に置換基を表し、 M^2 は 2 価の金属原子、または 3 価もしくは 4 価の金属原子を含む置換金属原子を表す。ただし、 M^2 は 2 価の垂鉛であることはない。 n_{112} 、 n_{122} 、 n_{132} および n_{142} は各々独立に 0 ~ 4 の整数を表す。]

20

【化 4】

一般式 (II)

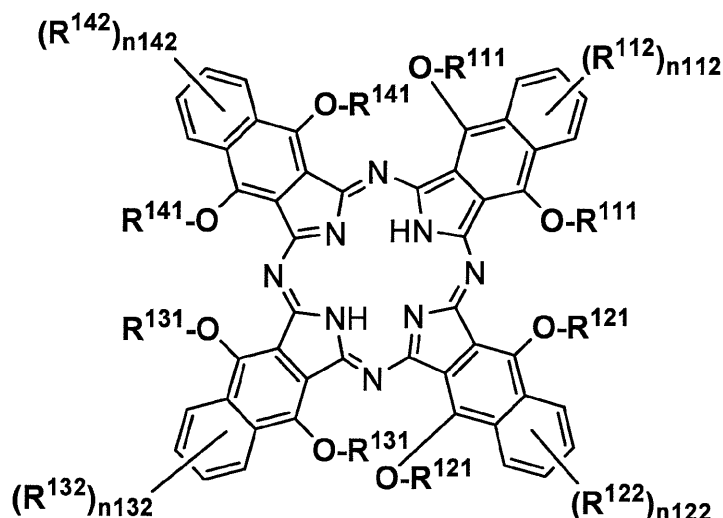


30

[一般式 (II) 中、 R^{211} は水素原子、脂肪族基、芳香族基または炭素原子で連結する複素環基を表し、 R^{212} および R^{213} は各々独立に、脂肪族基、芳香族基または炭素原子で連結する複素環基を表し、 L^{211} は炭素数 2 以上の炭素鎖のみからなる 2 価の基を表す。]

【化 5】

一般式 (Ⅲ)



10

[一般式 (Ⅲ) 中、 R^{111} 、 R^{112} 、 R^{121} 、 R^{122} 、 R^{131} 、 R^{132} 、 R^{141} 、 R^{142} 、 n_{112} 、 n_{122} 、 n_{132} および n_{142} は前記一般式 (ⅠA) における定義のとおりである。]

20

【請求項 6】

前記金属化合物が酢酸塩であることを特徴とする、請求項 5 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は画像形成材料、赤外線感熱型記録材料、光記録素子および光学フィルム材料等に有用なナフトロシアニン化合物に関するものであり、さらに詳細には吸収特性に優れた新規なナフトロシアニン化合物に関するものである。また、本発明は、該ナフトロシアニン化合物の製造方法にも関する。

30

【背景技術】

【0002】

フトロシアニン類は広く顔料として使用されてきたが、その中でも特にナフトロシアニン化合物は可視光を実質的に吸収しないが、赤外線を吸収する近赤外色素として盛んに研究されてきた (例えば特許文献 1 参照)。

【0003】

ナフトロシアニン骨格のナフトレン環上に置換基を有するナフトロシアニン化合物については、これまでも種々の化合物が知られている。具体的には、ナフトレン環上の置換基としてハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、オキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基を有するもの (例えば特許文献 1、非特許文献 1 参照)、重合前駆体としてアクリルアミド基を有するもの (例えば特許文献 2 参照)、アシルアミノ基およびその前駆体を有するもの (例えば特許文献 3 ~ 5 参照) 等が知られている。また、酸素原子に結合する α 位で分岐したアルコキシ基が該ナフトレン環上に置換したナフトロシアニン化合物 (例えば特許文献 6 参照)、イソプロトキシ基やイソアミルオキシ基が該ナフトレン環上に置換した銅金属のナフトロシアニン化合物も知られている (例えば特許文献 7 参照)。

40

しかしながら、画像形成材料、赤外線感熱型記録材料、光記録素子および光学フィルム材料等において、さらに優れた性能を発現するナフトロシアニン化合物の開発が求められていた。

50

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開平 2 - 2 9 6 8 8 5 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 1 1 8 7 2 3 号公報

【特許文献 3】特開平 1 1 - 1 5 2 4 1 3 号公報

【特許文献 4】特開平 1 1 - 1 5 2 4 1 4 号公報

【特許文献 5】特開平 1 1 - 1 5 2 4 1 5 号公報

【特許文献 6】中国特許第 1 , 3 6 7 , 1 7 3 A 明細書

【特許文献 7】特開 2 0 0 0 - 1 4 7 8 2 4 号公報

【非特許文献 1】ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサエティ , パーキン・トランザクション , I , 2 4 5 3 ~ 2 4 5 8 頁 (1 9 8 8 年)

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

本発明の目的は画像形成材料、赤外線感熱型記録材料、光記録素子および光学フィルム材料等として有用な新規なナフトロシアニン化合物を提供することにある。また本発明の目的は、該ナフトロシアニン化合物の簡便な製造方法を提供することにもある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明者らは鋭意検討の結果、下記手段により本発明の上記目的が達成されることを見出した。

20

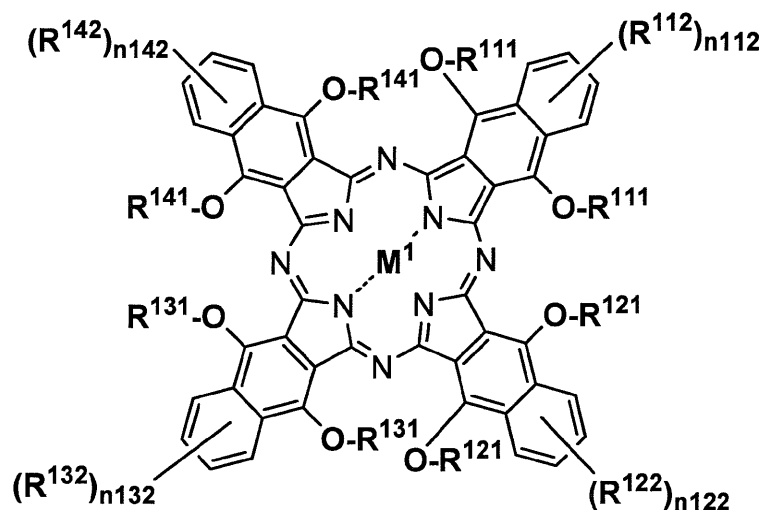
【 0 0 0 7 】

(1) 下記一般式 (I) で表されるナフトロシアニン化合物。

【 0 0 0 8 】

【化 1】

一般式 (I)



30

40

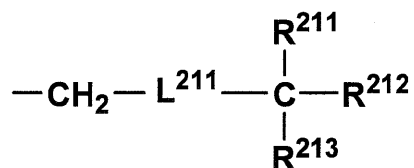
【 0 0 0 9 】

一般式 (I) 中、 R^{111} 、 R^{121} 、 R^{131} および R^{141} は各々独立に下記一般式 (II) で表される基を表し、 R^{112} 、 R^{122} 、 R^{132} および R^{142} は各々独立に置換基を表し、 M^1 は 2 個の水素原子、2 個の 1 価の金属原子、2 価の金属原子、または 3 価もしくは 4 価の置換金属原子を表す。ただし、 M^1 は 2 価の亜鉛であることはない。 n_{112} 、 n_{122} 、 n_{132} および n_{142} は各々独立に 0 ~ 4 の整数を表す。

【 0 0 1 0 】

【化 2】

一般式 (II)



【0011】

10

一般式 (II) 中、 R^{211} は水素原子、脂肪族基、芳香族基または炭素原子で連結する複素環基を表し、 R^{212} および R^{213} は各々独立に、脂肪族基、芳香族基または炭素原子で連結する複素環基を表し、 L^{211} は炭素数 2 以上の炭素鎖のみからなる 2 価の基を表す。

(2) 前記 M^1 が 2 個の水素原子または 2 価の銅原子であることを特徴とする、(1) に記載のナフトロシアニン化合物。

(3) 前記 L^{211} がエチレンであることを特徴とする、(1) または (2) に記載のナフトロシアニン化合物。

(4) 前記 $n112$ 、 $n122$ 、 $n132$ および $n142$ が全て 0 であることを特徴とする、(1) ~ (3) のいずれか 1 項に記載のナフトロシアニン化合物。

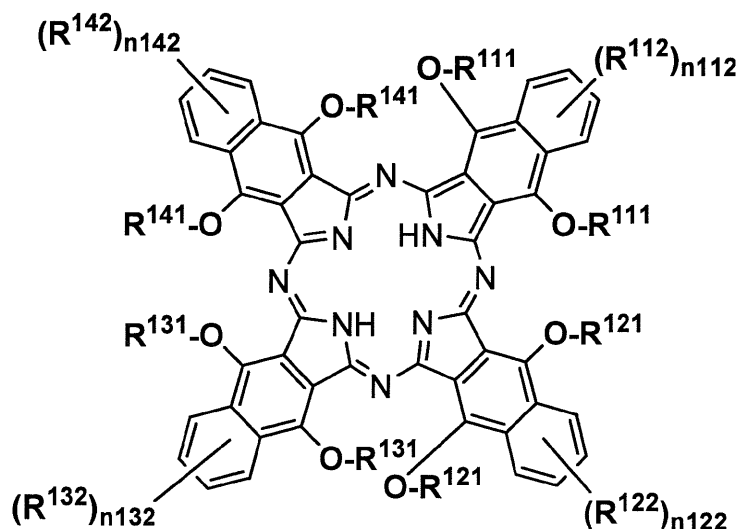
(5) 下記一般式 (III) で表される化合物と金属化合物を反応させる工程を有することを特徴とする、下記一般式 (IA) で表されるナフトロシアニン化合物の製造方法。

20

【0012】

【化 3】

一般式 (III)



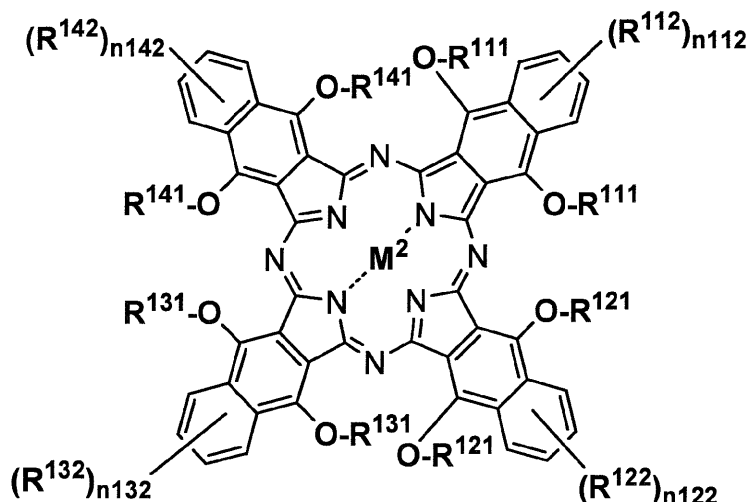
30

40

【0013】

【化 4】

一般式 (I A)



10

【0014】

一般式 (III)、(I A) 中、 R^{111} 、 R^{112} 、 R^{121} 、 R^{122} 、 R^{131} 、 R^{132} 、 R^{141} 、 R^{142} 、 n_{112} 、 n_{122} 、 n_{132} および n_{142} は前記一般式 (I) における定義のとおりである。 M^2 は 2 価の金属原子、または 3 価もしくは 4 価の金属原子を含む置換金属原子を表す。ただし、 M^2 は 2 価の亜鉛であることはない。

20

(6) 前記金属化合物が酢酸塩であることを特徴とする、(5) に記載の製造方法。

【発明の効果】

【0015】

本発明により、画像形成材料、赤外線感熱型記録材料、光記録素子および光学フィルム材料等として有用な新規なナフトロシアニン化合物を提供することができる。また、このナフトロシアニン化合物は、本発明の製造方法を実施することにより簡便に製造することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下において、本発明の化合物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、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明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「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

【0017】

まず、本明細書における置換基などの定義を記載する。

本明細書においてまず、脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。アルキル基は分岐を有していてもよく、また環を形成（すなわち、シクロアルキル基）していてもよい。アルキル基の炭素原子数は 1 ～ 20 であることが好ましく、1 ～ 18 であることがさらに好ましい。置換アルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。アルケニル基は分岐を有していてもよく、また環を形成（すなわち、シクロアルケニル基）していてもよい。アルケニル基の炭素原子数は 2 ～ 20 であることが好ましく、2 ～ 18 であることがさらに好ましい。置換アルケニル基のアルケニル部分は、上記アルケニル基と同様である。アルキニル基は分岐を有していてもよく、また環を形成（すなわち、シクロアルキニル基）していてもよい。アルキニル基の炭素原子数は 2 ～ 20 であることが好ましく、2 ～ 18 であることがさらに好ましい。置換アルキニル基の

40

50

アルキニル部分は、上記アルキニル基と同様である。アラルキル基および置換アラルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分は下記アリール基と同様である。

【0018】

置換アルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基および置換アラルキル基のアルキル部分の置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基（好ましくは炭素数1～30のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、エイコシル基、2-クロロエチル基、2-シアノエチル基、2-エチルヘキシル基）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3～30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4-*n*-ドデシルシクロヘキシル基）、ビスシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5～30の置換もしくは無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数5～30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ[1.2.2]ヘプタン-2-イル基、ビスシクロ[2.2.2]オクタン-3-イル基）、さらに環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）もこのような概念のアルキル基を表す。〕、アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらは、アルケニル基（好ましくは炭素数2～30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、オレイル基）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3～30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3～30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル基、2-シクロヘキセン-1-イル基）、ビスシクロアルケニル基（置換もしくは無置換のビスシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5～30の置換もしくは無置換のビスシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビスシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-1-イル基、ビスシクロ[2.2.2]オクト-2-エン-4-イル基）を包含するものである。〕、アルキニル基（好ましくは、炭素数2～30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル基、プロパルギル基、トリメチルシリルエチニル基、アリール基（好ましくは炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル基、*p*-トリル基、ナフチル基、*m*-クロロフェニル基、*o*-ヘキサデカノイルアミノフェニル基）、ヘテロ環基（好ましくは5または6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、さらに好ましくは、炭素数3～30の5もしくは6員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基（好ましくは、炭素数1～30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基）、アリールオキシ基（好ましくは、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-*tert*-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ基）、シリルオキシ基（好ましくは、炭素数3～20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ基、*tert*-ブチルジメチルシリルオキシ基）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは、炭素数2～30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基）、

【0019】

アシロキシ基（好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2～30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、*p*-メトキシフェニルカルボニルオキシ基）、

カルバモイルオキシ基（好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N, N - ジメチルカルバモイルオキシ基、N, N - ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、N, N - ジ - n - オクチルアミノカルボニルオキシ基、N - n - オクチルカルバモイルオキシ基）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、tert - ブトキシカルボニルオキシ基、n - オクチルカルボニルオキシ基）、アリーロキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数 7 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリーロキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、p - メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、p - n - ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基）、アミノ基（好ましくは、アミノ基、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアニリノ基、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N - メチル - アニリノ基、ジフェニルアミノ基）、アシルアミノ基（好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピパロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、3, 4, 5 - トリ - n - オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ基）、アミノカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ基、N, N - ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N, N - ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ~ 30 の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、tert - ブトキシカルボニルアミノ基、n - オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、N - メチル - メトキシカルボニルアミノ基）、

10

20

30

40

50

【0020】

アリーロキシカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数 7 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリーロキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、p - クロロフェノキシカルボニルアミノ基、m - n - オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基）、スルファモイルアミノ基（好ましくは、炭素数 0 ~ 30 の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ基、N, N - ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N - n - オクチルアミノスルホニルアミノ基）、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基（好ましくは炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ基、例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2, 3, 5 - トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p - メチルフェニルスルホニルアミノ基）、メルカプト基、アルキルチオ基（好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、n - ヘキサデシルチオ基）、アリールチオ基（好ましくは炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ基、p - クロロフェニルチオ基、m - メトキシフェニルチオ基）、ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数 2 ~ 30 の置換または無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2 - ベンゾチアゾリルチオ基、1 - フェニルテトラゾール - 5 - イルチオ基）、スルファモイル基（好ましくは炭素数 0 ~ 30 の置換もしくは無置換のスルファモイル基、例えば、N - エチルスルファモイル基、N - (3 - ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、N, N - ジメチルスルファモイル基、N - アセチルスルファモイル基、N - ベンゾイルスルファモイル基、N - (N' - フェニルカルバモイル)スルファモイル基）、スルホ基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基（好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6 ~ 30 の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p - メチルフェニルスルフィニル基）、アルキルもしくはアリールスルホニル基（好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6

～ 30 の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p - メチルフェニルスルホニル基)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数 2 ～ 30 の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数 7 ～ 30 の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数 4 ～ 30 の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル基、ピバロイル基、2 - クロロアセチル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、p - n - オクチルオキシフェニルカルボニル基、2 - ピリジルカルボニル基、2 - フリルカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数 7 ～ 30 の置換もしくは無置換の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基、o - クロロフェノキシカルボニル基、m - ニトロフェノキシカルボニル基、p - tert - ブチルフェノキシカルボニル基)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数 2 ～ 30 の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert - ブトキシカルボニル基、n - オクタデシルオキシカルボニル基)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数 1 ～ 30 の置換もしくは無置換のカルバモイル基、例えば、カルバモイル基、N - メチルカルバモイル基、N, N - ジメチルカルバモイル基、N, N - ジ - n - オクチルカルバモイル基、N - (メチルスルホニル)カルバモイル基)、

10

【0021】

アリールもしくはヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数 6 ～ 30 の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数 3 ～ 30 の置換もしくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ基、p - クロロフェニルアゾ基、5 - エチルチオ - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イルアゾ基)、イミド基(好ましくは、N - スクシンイミド基、N - フタルイミド基)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数 2 ～ 30 の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数 2 ～ 30 の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基)、ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数 2 ～ 30 の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数 2 ～ 30 の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基)、シリル基(好ましくは、炭素数 3 ～ 30 の置換もしくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル基、tert - ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基)が挙げられる。

20

30

【0022】

上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去りさらに上記の基で置換されていても良い。そのような官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル基、p - メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル基、アセチルアミノスルホニル基、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

40

【0023】

置換アラルキル基のアリール部分の置換基としては、下記置換アリール基の置換基が挙げられる。

【0024】

本明細書において芳香族基は、アリール基および置換アリール基を意味する。またこれらの芳香族基は脂肪族環、他の芳香族環または複素環が縮合していてもよい。芳香族基の炭素原子数は 6 ～ 40 が好ましく、6 ～ 30 がさらに好ましく、6 ～ 20 がさらに好ましく、フェニル基が特に好ましい。

【0025】

50

置換アリール基のアリール部分は、上記アリール基と同様である。置換アリール基の置換基の例としては、前述の置換アルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基および置換アラルキル基のアルキル部分の置換基として挙げた基が挙げられる。

【0026】

本明細書において、複素環基は5員または6員の飽和または不飽和複素環を含むことが好ましい。該複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環基の環構成ヘテロ原子としてはB、N、O、S、SeおよびTeが好ましい例として挙げられ、N、OおよびSがより好ましい例として挙げられる。複素環基は炭素原子が遊離の原子価（一価）を有することが好ましい。すなわち、複素環基は結合位が炭素原子であり、該炭素原子において結合することが好ましい。好ましい複素環基の炭素原子数は1～40であり、より好ましくは1～30であり、さらに好ましくは1～20である。複素環基における飽和複素環の例には、ピロリジン環、モルホリン環、2-ボラ-1,3-ジオキサラン環および1,3-チアゾリジン環が挙げられる。複素環基における不飽和複素環の例には、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ピリジン環、ピリミジン環およびキノリン環が挙げられる。複素環基は置換基を有していても良い。このような置換基としては、前述の置換アルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基および置換アラルキル基のアルキル部分の置換基として挙げたものが挙げられる。

10

【0027】

次に一般式(I)で表される化合物について説明する。

20

一般式(I)において R^{112} 、 R^{122} 、 R^{132} および R^{142} は各々独立に置換基を表し、該置換基としては前述の置換アルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基および置換アラルキル基のアルキル部分の置換基として挙げた基が挙げられる。 R^{112} が複数存在するときは、複数の R^{112} は互いに結合して環状構造を形成してもよい。 R^{122} 、 R^{132} 、 R^{142} も同じである。 R^{112} 、 R^{122} 、 R^{132} および R^{142} として好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基であり、さらに好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基であり、さらに好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基であり、さらに好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基であり、さらに好ましくはハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20

30

40

50

のアリールオキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルチオ基、炭素数 6 ~ 20 のアリールチオ基であり、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 10 のアリールオキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキルチオ基、炭素数 6 ~ 10 のアリールチオ基であり、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 8 のアリールオキシ基、炭素数 1 ~ 6 のアルキルチオ基、炭素数 6 ~ 8 のアリールチオ基である。

【0028】

n 1 1 2、n 1 2 2、n 1 3 2 および n 1 4 2 として好ましくは 0 ~ 3 であり、さらに好ましくは 0 ~ 2 であり、さらに好ましくは 0 または 1 であり、最も好ましくは 0 である。

10

【0029】

M¹ は 2 個の水素原子、2 個の 1 価の金属原子、2 価の金属原子、または 3 価もしくは 4 価の金属原子を含む置換金属原子を表す。

M¹ における 1 価の金属原子としては、アルカリ金属（例えば、Li⁺、Na⁺、K⁺）が挙げられ、2 価の金属原子としては、Be²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Ti²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Ru²⁺、Rh²⁺、Pd²⁺、Pt²⁺、Ba²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺、Pb²⁺、Sn²⁺ が挙げられ、3 価または 4 価の金属原子としては、Al、Ga、Mn、Fe、Ru、Cr、Si、Zr、Ge、Sn、Ti が挙げられる。また置換金属原子における置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、酸素原子、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基が挙げられる。

20

【0030】

M¹ として好ましくは 2 個の水素原子、2 個の Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺ および Be²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Ti²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Ru²⁺、Rh²⁺、Pd²⁺、Pt²⁺、Ba²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺、Pb²⁺、Sn²⁺、Al-Cl、Al-Br、Al-F、Al-I、Ga-Cl、Ga-F、Ga-I、Ga-Br、In-Cl、In-Br、In-I、In-F、Tl-Cl、Tl-Br、Tl-I、Tl-F、Mn-OH、Fe-Cl、Ru-Cl、CrCl₂、SiCl₂、SiBr₂、SiF₂、SiI₂、ZrCl₂、GeCl₂、GeBr₂、GeI₂、GeF₂、SnCl₂、SnBr₂、SnI₂、SnF₂、TiCl₂、TiBr₂、TiF₂、Si(OH)₂、Ge(OH)₂、Zr(OH)₂、Mn(OH)₂、Sn(OH)₂、TiR₂、CrR₂、SiR₂、SnR₂、GeR₂、Si(OR)₂、Sn(OR)₂、Ge(OR)₂、Ti(OR)₂、Cr(OR)₂、Sn(SR)₂、Ge(SR)₂ [R は脂肪族基、芳香族基を表す]、VO、MnO、TiO であり、さらに好ましくは 2 個の水素原子、2 個の Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺ および Be²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Ti²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Ru²⁺、Rh²⁺、Pd²⁺、Pt²⁺、Ba²⁺、Sn²⁺、Al-Cl、Al-Br、Ga-Cl、Ga-F、Ga-I、Ga-Br、In-Cl、In-Br、Tl-Cl、Tl-Br、Mn-OH、Fe-Cl、Ru-Cl、CrCl₂、SiCl₂、SiBr₂、ZrCl₂、GeCl₂、GeBr₂、SnCl₂、SnBr₂、TiCl₂、TiBr₂、Si(OH)₂、Ge(OH)₂、Zr(OH)₂、Mn(OH)₂、Sn(OH)₂、TiR₂、CrR₂、SiR₂、SnR₂、GeR₂、Si(OR)₂、Sn(OR)₂、Ge(OR)₂、Ti(OR)₂、Cr(OR)₂、Sn(SR)₂、Ge(SR)₂ [R は脂肪族基、芳香族基を表す]、VO、MnO、TiO であり、さらに好ましくは 2 個の水素原子、2 個の Li⁺、Na⁺、K⁺、および Be²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Ti²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Ru²⁺、Rh²⁺、Pd²⁺、Pt²⁺、Ba²⁺、Sn²⁺、Al-Cl、Ga-Cl、In-Cl、Tl-Cl、Mn-OH、Fe-Cl、Ru-Cl、CrCl₂、SiCl₂、ZrCl₂、GeCl₂、TiCl₂、Si(OH)₂、Ge(OH)₂、Zr(OH)₂、Mn(OH)₂、TiR₂、CrR₂、SiR₂、GeR₂、Si(OR)₂、Ge(OR)₂、Ti(OR)₂、Cr(OR)₂ [R は脂肪族基、芳香族基を表す]、VO、MnO、TiO である。またさらに好ましい M¹ は 2 個の水素原子または Cu²⁺ であり、最も好ましくは Cu²⁺ である。

30

40

50

【 0 0 3 1 】

R^{111} 、 R^{121} 、 R^{131} および R^{141} は各々独立に前記一般式(II)で表される基を表す。一般式(II)において R^{211} として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基であり、さらに好ましくは水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20のアリール基であり、さらに好ましくは水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数6~10のアリール基であり、さらに好ましくは水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~8のアリール基であり、さらに好ましくは水素原子、炭素数1~4のアルキル基であり、最も好ましくは水素原子である。

【 0 0 3 2 】

R^{212} および R^{213} として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基であり、さらに好ましくは炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20のアリール基であり、さらに好ましくは炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数6~10のアリール基であり、さらに好ましくは炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~8のアリール基であり、さらに好ましくは炭素数1~4のアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1~3のアルキル基である。

【 0 0 3 3 】

L^{211} の炭素数2以上(好ましくは炭素数2~20)の炭素鎖のみからなる2価の基として好ましくは、置換および無置換のエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基およびフェニレン基であり、より好ましい L^{211} は単結合および無置換のエチレン基、無置換のトリメチレン基、無置換のペンタメチレン基および無置換のヘキサメチレン基であり、さらに好ましくは単結合、無置換のエチレン基および無置換のトリメチレン基であり、さらに好ましくは単結合、無置換のエチレン基であり、最も好ましくは単結合である。

【 0 0 3 4 】

以下に一般式(I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明で採用することができる化合物はこれらに限定されるものではない。

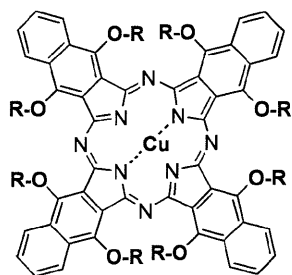
【 0 0 3 5 】

10

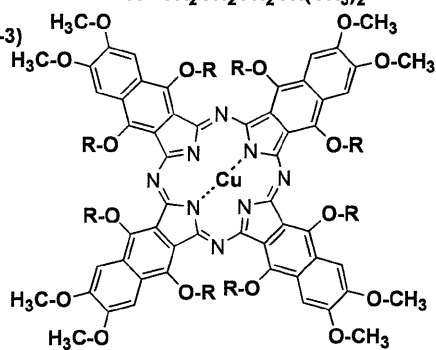
20

【化 5】

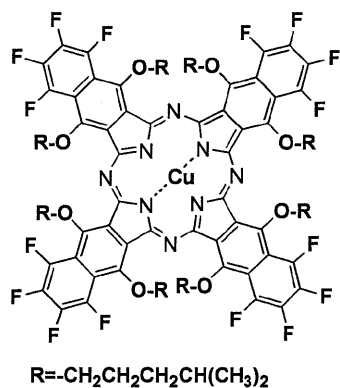
(I-1)



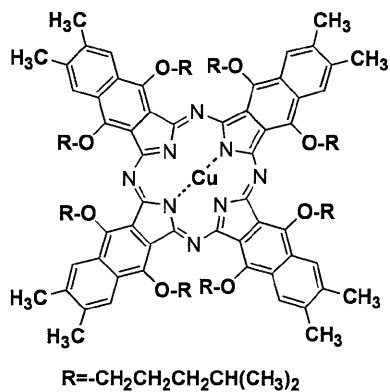
(I-3)



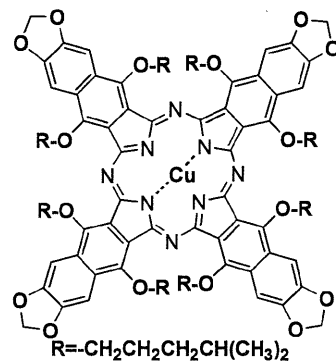
(I-5)



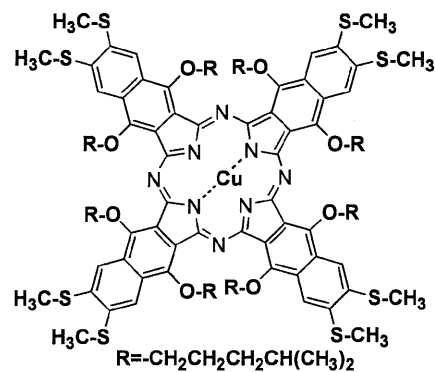
(I-7)



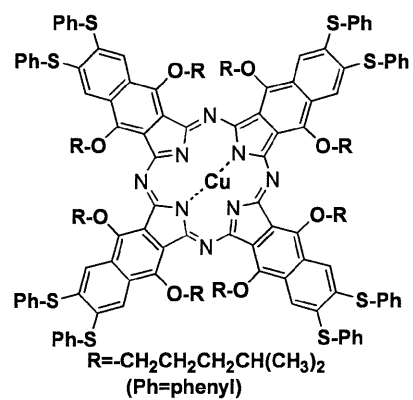
(I-2)



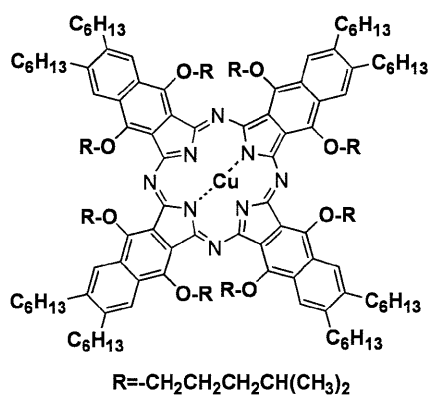
(I-4)



(I-6)



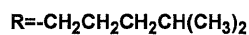
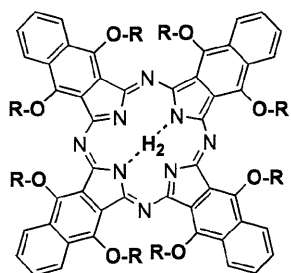
(I-8)



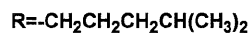
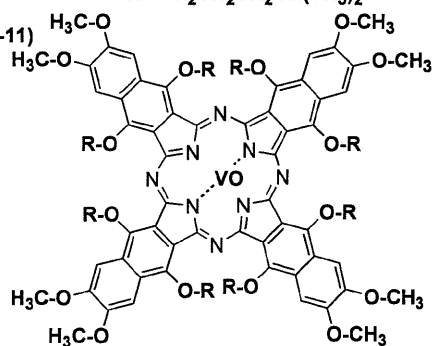
【 0 0 3 6 】

【化 6】

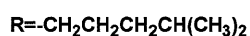
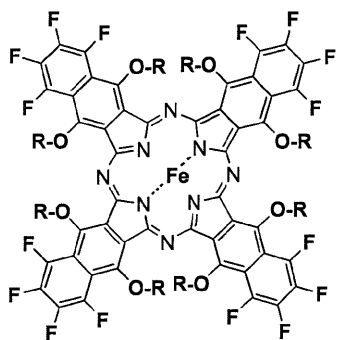
(I-9)



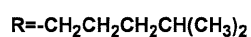
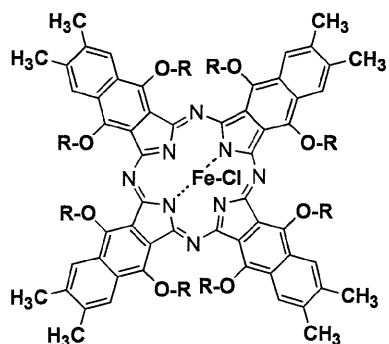
(I-11)



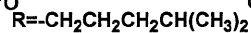
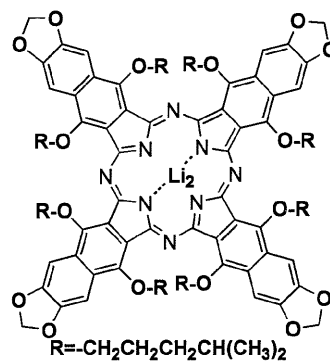
(I-13)



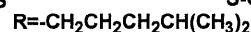
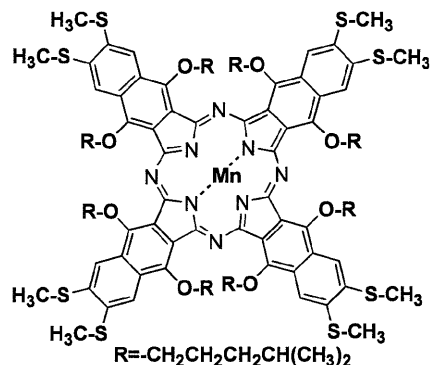
(I-15)



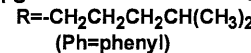
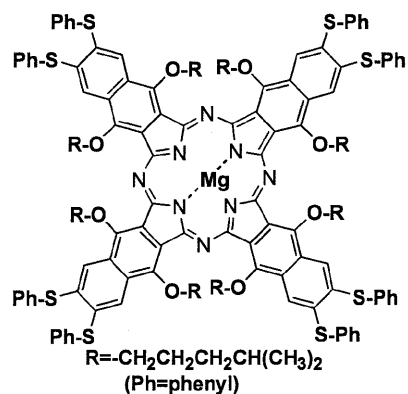
(I-10)



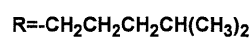
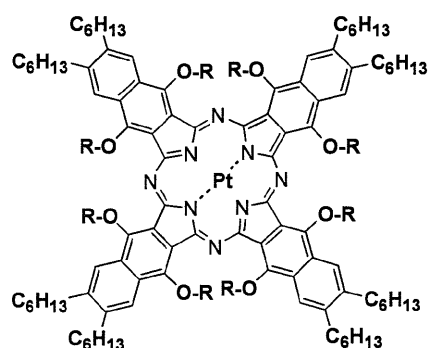
(I-12)



(I-14)



(I-16)



10

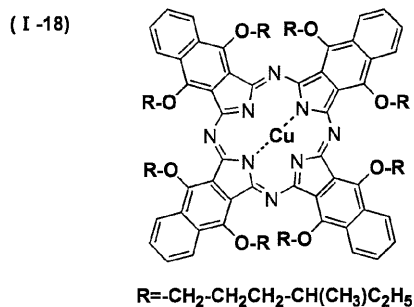
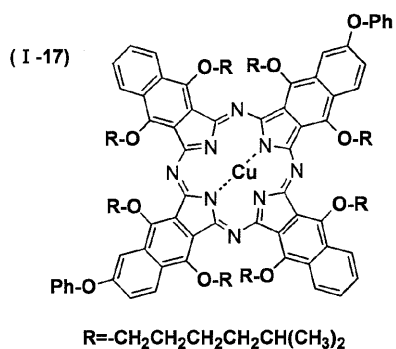
20

30

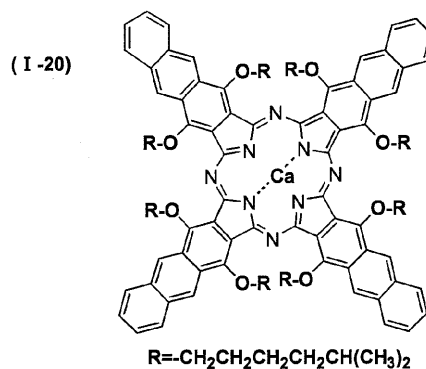
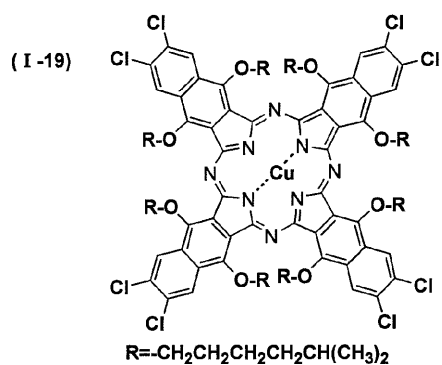
40

【 0 0 3 7 】

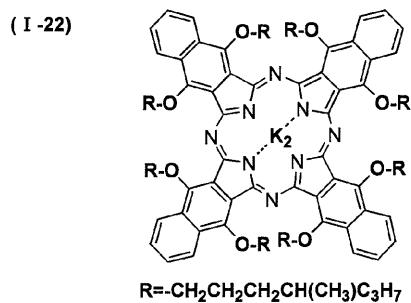
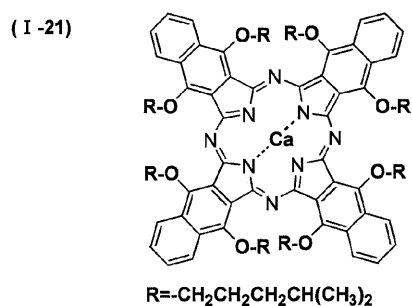
【化 7】



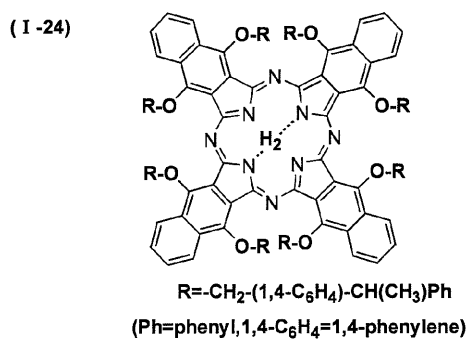
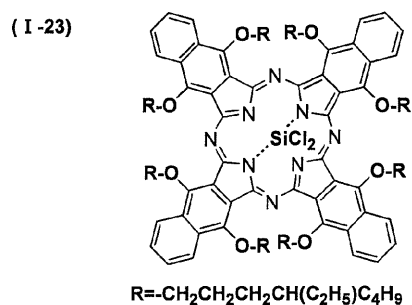
10



20



30

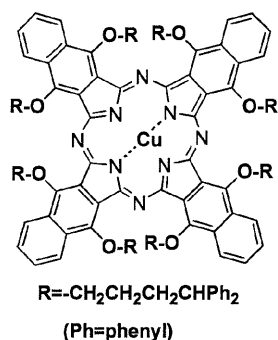


40

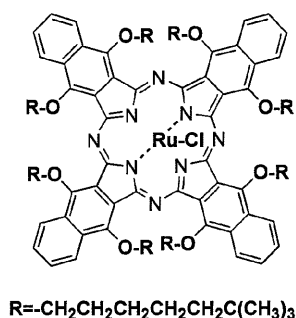
【 0 0 3 8 】

【化 8】

(I-25)

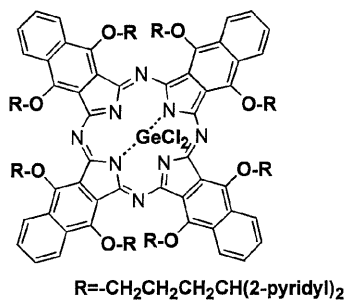


(I-26)

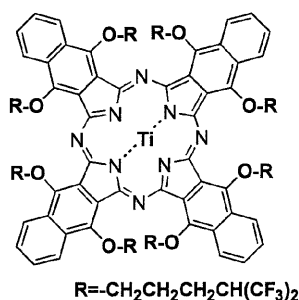


10

(I-27)

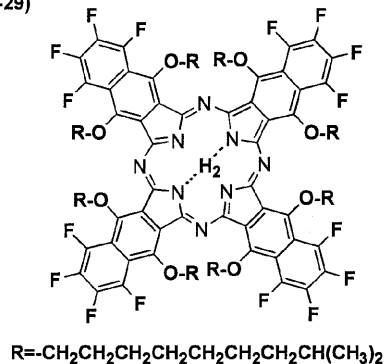


(I-28)

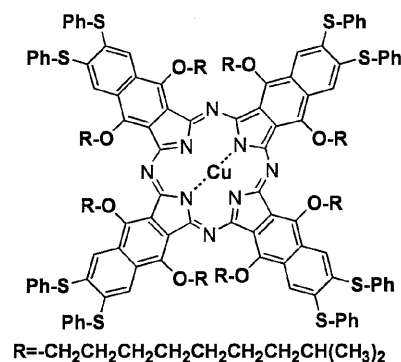


20

(I-29)

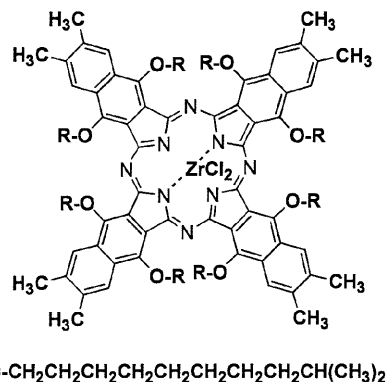


(I-30)

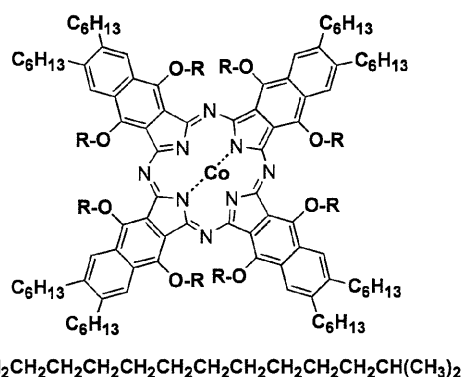


30

(I-31)



(I-32)



40

【0039】

次に一般式(I)で表される化合物の製造方法について説明する。

一般式(I)で表される化合物は、対応する2,3-ナフタレンジカルボン酸またはその誘導体(酸無水物、ジアミド、ジニトリル等)から金属化合物との共存下にて中心に金属を有する一般式(I)で表される化合物を直接合成することができる。例えば、ケミストリー: A・ヨーロピアン・ジャーナル, 9巻, 5123~5134頁(2003年)を参照して合成することができる。あるいは、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサエティ,

50

パーキン・トランザクション, I, 2453 ~ 2458 頁 (1988 年) に記載されているように、リチウム化合物を用いて一度ナフトロシアニンの無金属体である前記一般式 (III) で表される化合物を合成した後、後述のとおり金属化合物を用いて合成することもでき、この方法がより好ましい。

【0040】

一般式 (III) で表される化合物と金属化合物を用いて一般式 (I) で表される化合物を合成する場合、1 モルの一般式 (III) で表される化合物に対して、好ましい金属化合物の量は 0.1 ~ 10 モルであり、さらに好ましくは 0.5 ~ 5 モルであり、さらに好ましくは 1 ~ 3 モルである。金属化合物としては無機および有機金属化合物を用いることができ、例えばハロゲン化物 (例えば塩素化物、臭素化物)、硫酸塩、硝酸塩、シアン化物、酢酸塩、金属のアセチルアセトナート体等を挙げることができる。好ましくは塩化物、硫酸塩、シアン化物、酢酸塩であり、さらに好ましくは塩化物、酢酸塩であり、最も好ましくは酢酸塩である。

10

【0041】

反応に用いる溶媒としては、例えばアミド系溶媒 (例えば N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、1 - メチル - 2 - ピロリドン)、スルホン系溶媒 (例えばスルホラン)、スルホキシド系溶媒 (例えばジメチルスルホキシド)、エーテル系溶媒 (例えばジオキサン、シクロペンチルメチルエーテル)、ケトン系溶媒 (例えばアセトン、シクロヘキサノン)、炭化水素系溶媒 (例えばトルエン、キシレン)、ハロゲン系溶媒 (例えばテトラクロロエタン、クロロベンゼン)、アルコール系溶媒 (例えば 1 - ブタノール、エチレングリコール、シクロヘキサノール)、ピリジン系溶媒 (例えばピリジン、 γ - ピコリン、2, 6 - ルチジン) を単独或いは混合して用いることができる。このうち好ましくはアミド系溶媒、スルホン系溶媒、エーテル系溶媒、炭化水素系溶媒、ハロゲン系溶媒、ピリジン系溶媒であり、さらに好ましくはスルホン系溶媒、エーテル系溶媒、炭化水素系溶媒、ハロゲン系溶媒であり、さらに好ましくはエーテル系溶媒、炭化水素系溶媒、ハロゲン系溶媒であり、さらに好ましくはハロゲン系溶媒であり、クロロベンゼンが最も好ましい。

20

【0042】

反応温度は、好ましくは -30 ~ 250、より好ましくは 0 ~ 200、さらに好ましくは 20 ~ 150、さらに好ましくは 50 ~ 100 であり、反応時間は通常 5 分 ~ 30 時間の範囲で行う。

30

【実施例】

【0043】

以下に実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0044】

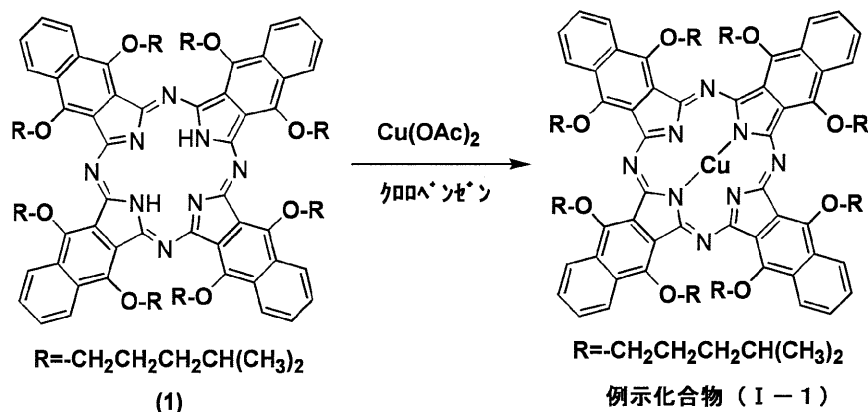
実施例 1 (例示化合物 (I - 1) の合成)

下記スキームに従い、例示化合物 (I - 1) を合成した。

40

【0045】

【化 9】



10

【0046】

3ツ口フラスコに化合物(1) 45.5 g、無水酢酸銅(II) 21.8 g、クロロベンゼン 2000 ml を入れ内温 85 で 20 時間加熱攪拌した後、内温 20 まで冷却し、ここへ水 2000 ml を添加して抽出操作を行った。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで濃縮して得られた残留物にアセトニトリル 600 ml を添加して攪拌し、得られた結晶を濾取し、乾燥して目的の例示化合物(I-1) を 46.4 g 得た(収率 98%)。このもののマスペクトルを測定したところ $M^+ =$

20

【0047】

実施例 2 (例示化合物(I-1)の合成)

実施例 1 において、無水酢酸銅(II)を塩化銅(II) 12.1 g に変更する以外は同様に反応を行い、目的の例示化合物(I-1) 36.4 g を得た(収率 77%)。

【0048】

実施例 3 (例示化合物(I-1)の合成)

実施例 1 において、クロロベンゼンをトルエンに、85 で 20 時間を加熱還流で 27 時間に変更する以外は同様に反応を行い、目的の例示化合物(I-1) 41.6 g を得た(収率 88%)。

30

【0049】

実施例 4 (例示化合物(I-1)の合成)

実施例 1 において、クロロベンゼンを 1, 2 - ジクロロエタンに変更し、内温 85 で 20 時間加熱攪拌を加熱還流条件で 33 時間攪拌に変更する以外は同様に反応を行い、目的の例示化合物(I-1) 38.8 g を得た(収率 82%)。

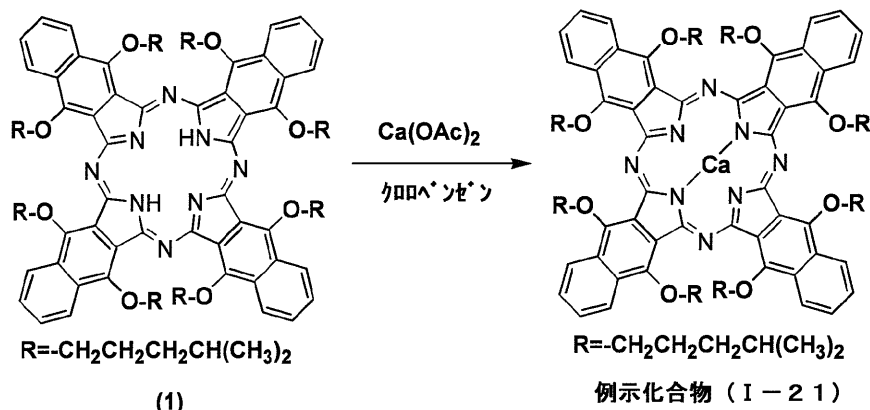
【0050】

実施例 5 (例示化合物(I-21)の合成)

下記スキームに従い、例示化合物(I-21)を合成した。

【0051】

【化 10】



10

【0052】

3ツ口フラスコに化合物(1) 45.5 g、酢酸カルシウム水和物(II) 21.8 g、クロロベンゼン 2000 ml を入れ内温 85 で 18 時間加熱攪拌した後、内温 20 まで冷却し、ここへ水 2000 ml を添加して抽出操作を行った。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで濃縮して得られた残留物にアセトニトリル 600 ml を添加して攪拌し、得られた結晶を濾取し、乾燥して目的の例示化合物(I-21)を 44.3 g 得た(収率 95%)。このもののマスペクトルを測定したところ $M^+ = 1,554$ (主ピーク)であった。

20

【0053】

実施例 6 (例示化合物(I-21)の合成)

実施例 5 において、クロロベンゼンをトルエンに、85 で 18 時間を加熱還流で 23 時間に変更する以外は同様に反応を行い、目的の例示化合物(I-21) 38.7 g を得た(収率 83%)。

【0054】

実施例 7 (例示化合物(I-21)の合成)

実施例 5 において、クロロベンゼンを 1,2-ジクロロエタンに変更し、内温 85 で 18 時間加熱攪拌を加熱還流条件で 28 時間攪拌に変更する以外は同様に反応を行い、目的の例示化合物(I-21) 37.3 g を得た(収率 80%)。

30

【0055】

実施例 8

特開平 9-316049 号公報に記載の実施例 22 のフタロシアニン化合物の代わりに本発明の例示化合物(I-1)、(I-9)および(I-21)を用いる以外は同様の操作を行い、樹脂成形物を得た。得られた樹脂成形物は 750 ~ 1100 nm の近赤外線を効果的に吸収することを確認した。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明の化合物は、画像形成材料、赤外線感熱型記録材料、光記録素子および光学フィルム材料等に有用であり、これらの材料や素子の製造に効果的に使用されうるものである。また、このような化合物は、本発明の製造方法を実施することにより簡便に製造することができる。したがって、本発明の産業上の利用可能性は高い。

40