

(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2016-6079

(P2016-6079A)

(43) 公開日 平成28年1月14日 (2016. 1. 14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 255/30 (2006.01)	C O 7 C 255/30	C S P
C07F 7/18 (2006.01)	C O 7 F 7/18	S
C09B 23/00 (2006.01)	C O 9 B 23/00	M
G02F 1/061 (2006.01)	C O 9 B 23/00	K
	C O 9 B 23/00	J
審査請求 有 請求項の数 19 O L (全 209 頁) 最終頁に続く		

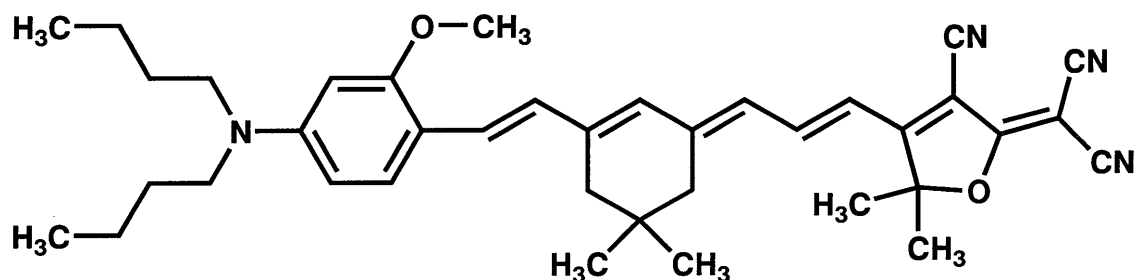
(21) 出願番号	特願2015-148928 (P2015-148928)	(71) 出願人	301022471
(22) 出願日	平成27年7月28日 (2015. 7. 28)		国立研究開発法人情報通信研究機構
(62) 分割の表示	特願2011-528785 (P2011-528785)		東京都小金井市貫井北町4-2-1
原出願日	平成22年8月24日 (2010. 8. 24)	(71) 出願人	000002130
(31) 優先権主張番号	特願2009-192738 (P2009-192738)		住友電気工業株式会社
(32) 優先日	平成21年8月24日 (2009. 8. 24)		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(71) 出願人	504145342
(31) 優先権主張番号	特願2010-104951 (P2010-104951)		国立大学法人九州大学
(32) 優先日	平成22年4月30日 (2010. 4. 30)		福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100077012
			弁理士 岩谷 龍
		(72) 発明者	大友 明
			東京都小金井市貫井北町4-2-1 国立研究開発法人情報通信研究機構内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 2次非線形光学化合物及びそれを含む非線形光学素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐熱性を有意に損なうことなく非線形光学特性を向上させるドナー構造部を有し、かつ非線形光学特性及び耐熱性の両方を十分高水準に達成できる非線形光学化合物、及び、該化合物を含む非線形光学素子の提供。

【解決手段】式D-B-A (Dはドナー構造部；Bはπ共役ブリッジ構造部；Aはアクセプター構造部) で表わされる、例えば、ドナー構造部がジブチルアミノ基とメトキシ基を有すフェニレン部位である下式のような化合物、及び、該化合物を含む非線形光学素子。



【選択図】 なし

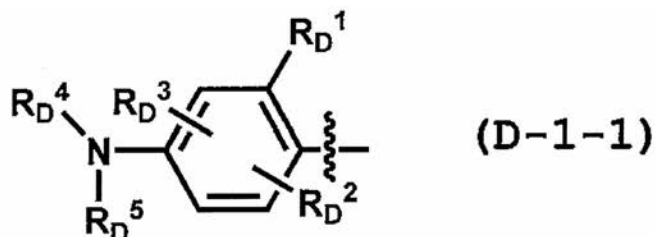
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 $D-B-A$ （ここで、 D はドナー構造部 D を示す； B は π 共役ブリッジ構造部 B を示す； A はアクセプター構造部 A を示す）で表わされ、

ドナー構造部 D が、式 $D-1-1$

【化 1】



10

（ここで、

R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、メタクリル基、ヒドロキシ基、エポキシ基及びプロモ基からなる群から選択される 1 以上の置換基を有していてもよい；

R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、

20

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリーの隣接する炭素原子に結合するとき、 R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、環を形成してもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、又は

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、又は

(a) R_D^2 及び $-NR_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4 R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し)

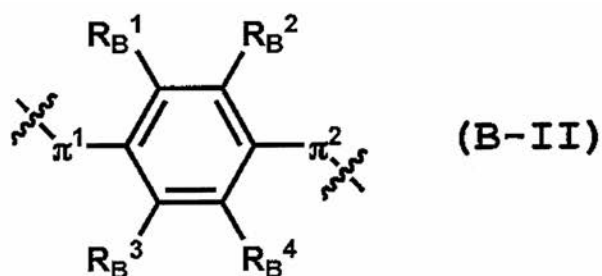
30

で表わされ、

炭素-炭素共役ブリッジ構造部 B が、

式 $B-I I$

【化 2】



40

（ここで、

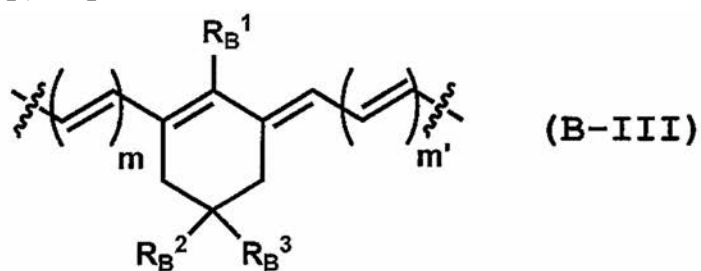
π^1 及び π^2 はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素-炭素共役 π 結合を示し；

R_B^1 、 R_B^2 、 R_B^3 及び R_B^4 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し）、

式 $B-I I I$

50

【化 3】



(ここで、

10

m 及び m' はそれぞれ独立して、0 ～ 3 の整数を示す；

R_{B1} 、 R_{B2} 及び R_{B3} はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し)

又は

式 B - I V

【化 4】



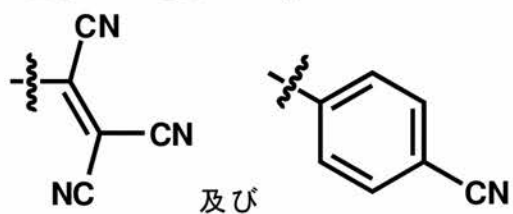
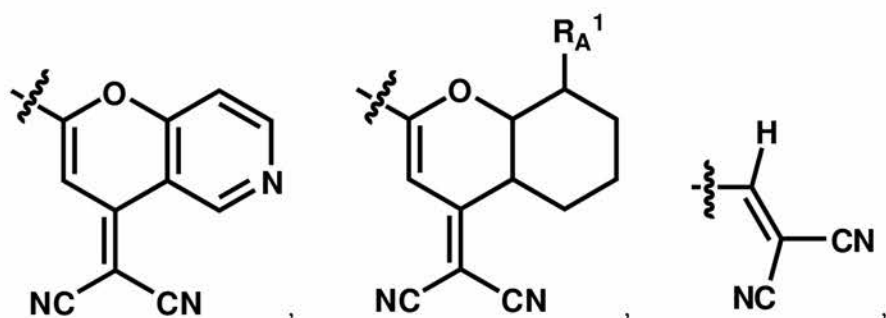
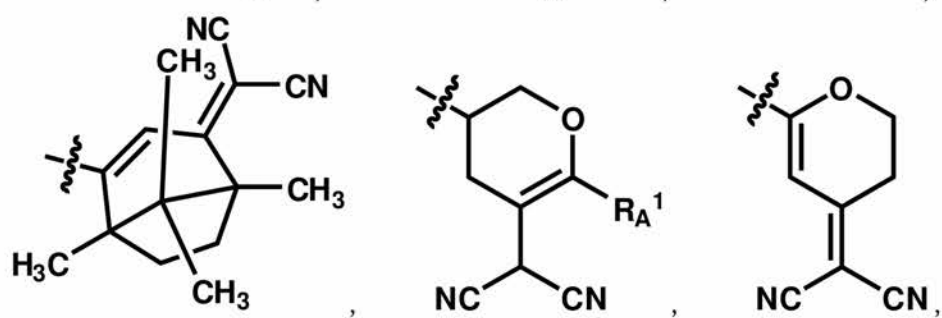
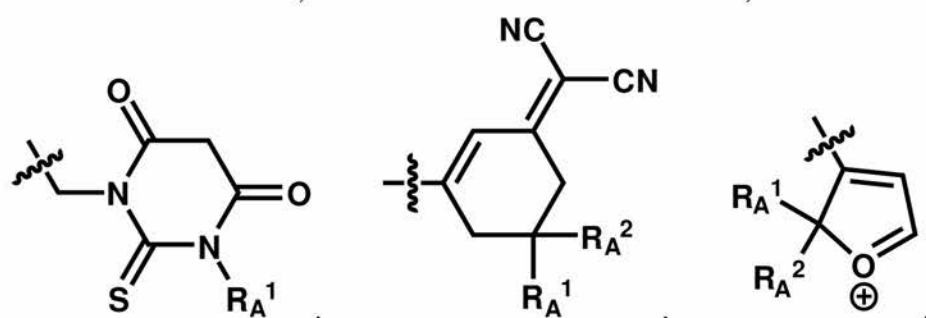
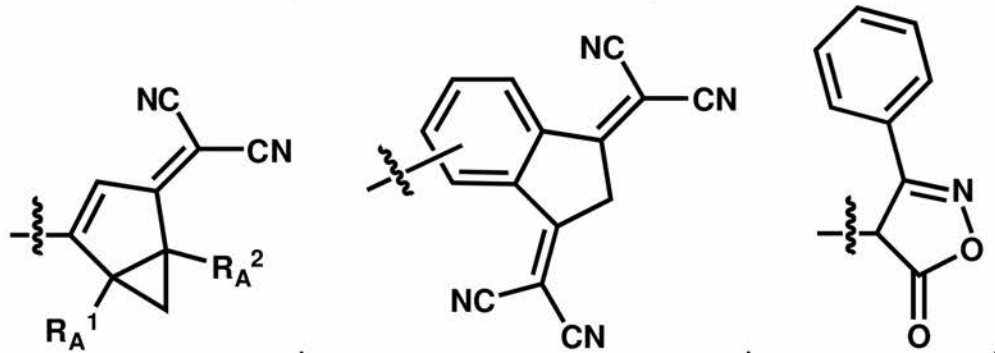
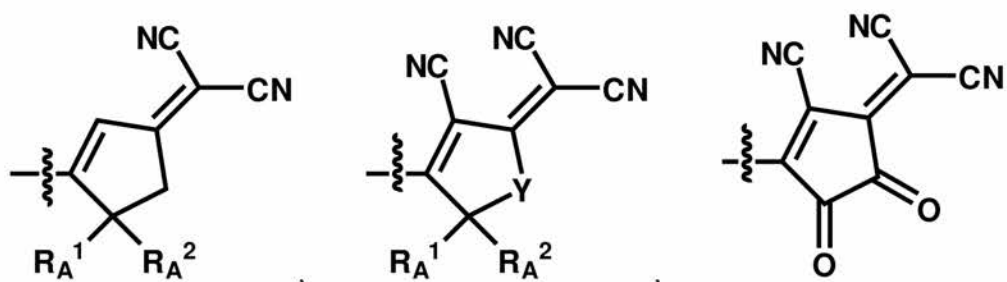
20

(ここで、n は 1 ～ 5 の整数を示す)

で表わされ、

アクセプター構造部 A が $-SO_2-$ を含まない

【化 5】



(ここで、

10

20

30

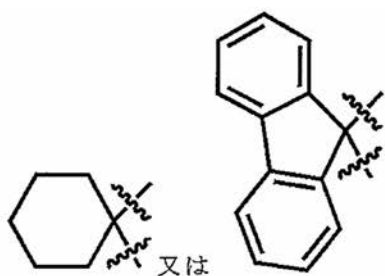
40

50

Yは、 $-C R_A^1 R_A^2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-Si R_A^1 R_A^2-$ 、 $-N R-$ （ここで、Rは水素原子又はアルキル基を示す）又は $-C(=CH_2)-$ を示す；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、又は

R_A^1 及び R_A^2 は結合する炭素原子と一緒にあって、
【化 6】



10

を形成する)

からなる群より選択される式で表されることを特徴とする化合物。

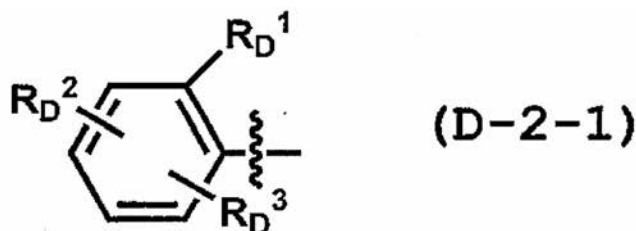
【請求項 2】

式 $D-B-A$ （ここで、Dはドナー構造部 Dを示す；Bは π 共役ブリッジ構造部 Bを示す；Aはアクセプター構造部 Aを示す）で表わされ、

20

ドナー構造部 Dが、式 $D-2-1$

【化 7】



（ここで、

30

R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、；

R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 Dのアリールの隣接する炭素原子に結合するとき、 R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2つの炭素原子と一緒にあって、環を形成してもよい)

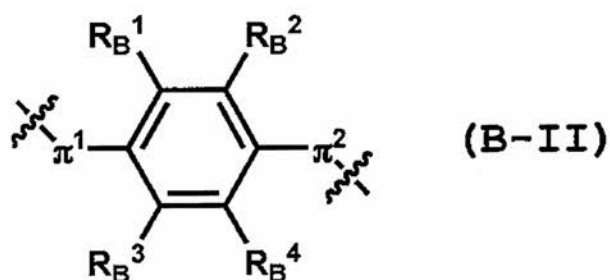
で表わされ、

40

炭素－炭素共役ブリッジ構造部 Bが、

式 $B-I I$

【化 8】



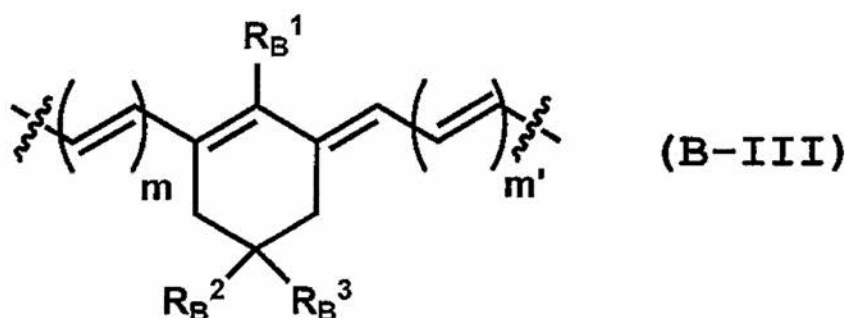
(ここで、

π^1 及び π^2 はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素－炭素共役 π 結合を示し；

R_B^1 、 R_B^2 、 R_B^3 及び R_B^4 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し)、

式 B-I I I

【化 9】



(ここで、

m 及び m' はそれぞれ独立して、0～3の整数を示す；

R_B^1 、 R_B^2 及び R_B^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し)

又は

式 B-I V

【化 10】

(ここで、 n は 1～5 の整数を示す)

で表わされ、

アクセプター構造部 A が $-SO_2-$ を含まない

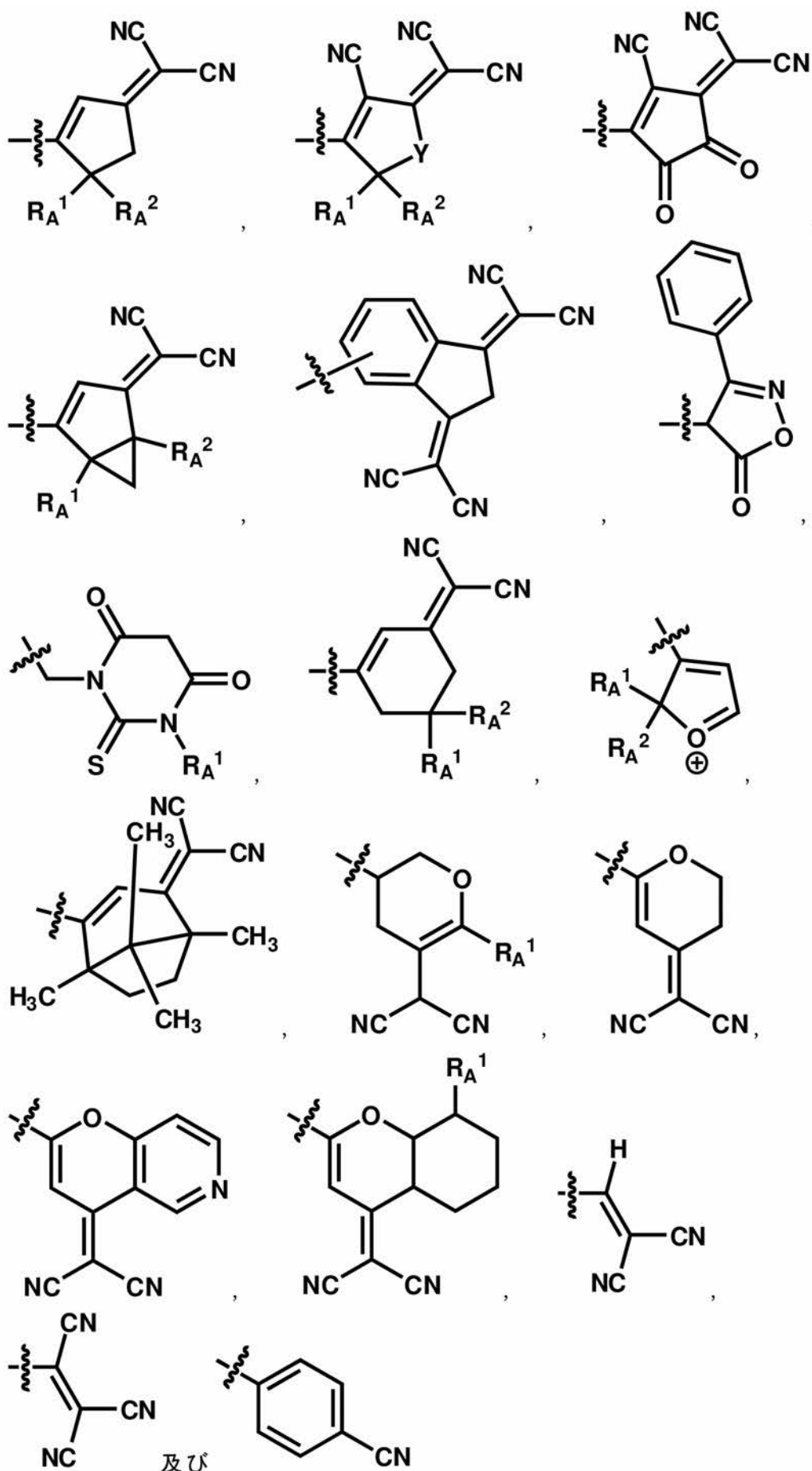
10

20

30

40

【化 1 1】



10

20

30

40

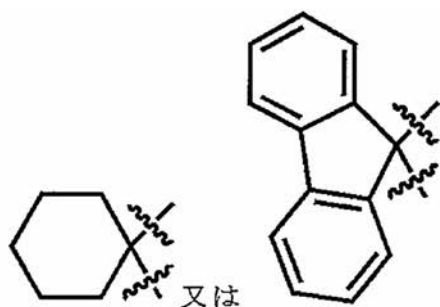
50

(ここで、

Yは、 $-C R_A^1 R_A^2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-Si R_A^1 R_A^2-$ 、 $-N R-$ （ここで、Rは水素原子又はアルキル基を示す）又は $-C(=CH_2)-$ を示す；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、又は

R_A^1 及び R_A^2 は結合する炭素原子と一緒にあって、
【化 1 2】



10

を形成する)

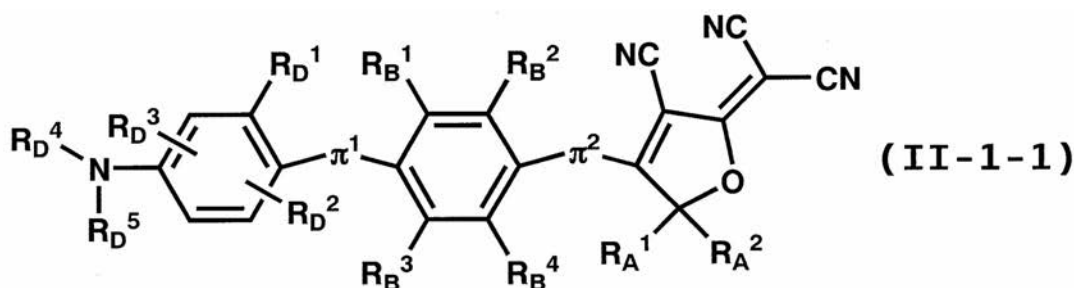
からなる群より選択される式で表されることを特徴とする化合物。

【請求項 3】

式 I I - 1 - 1

【化 1 3】

20



(ここで、

π^1 及び π^2 はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素-炭素共役 π 結合を示し；

30

R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し；

R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリールの隣接する炭素原子に結合するとき、 R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、環を形成してもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、又は

40

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、又は

(a) R_D^2 及び $-N R_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-N R_D^4 R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し；

R_B^1 、 R_B^2 、 R_B^3 及び R_B^4 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、；

50

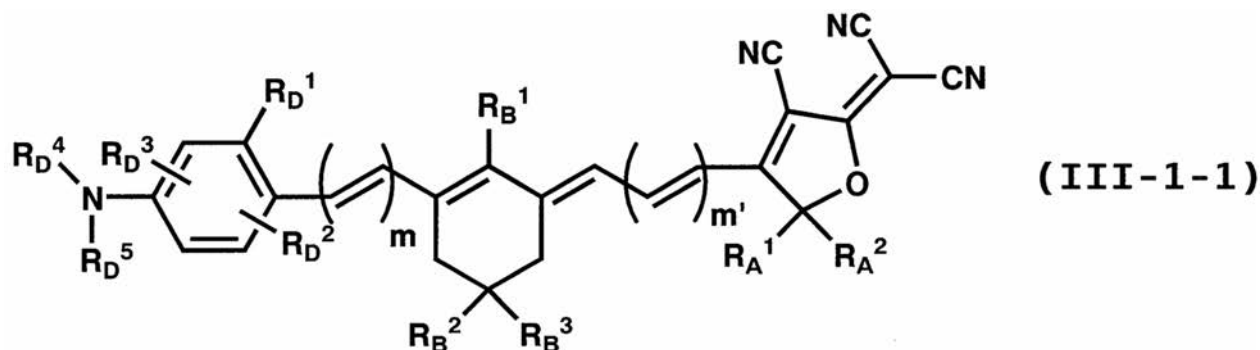
R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し)

で表される、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4】

式 III-1-1

【化 14】



10

(ここで、

m 及び m' はそれぞれ独立して、0～3の整数を示す；

R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し；

20

R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部Dのアリール基の隣接する炭素原子に結合するとき、 R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、環を形成してもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、又は

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、又は

30

(a) R_D^2 及び $-NR_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4 R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し；

R_B^1 、 R_B^2 、 R_B^3 及び R_B^4 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し)

で表される、請求項 1 に記載の化合物。

40

【請求項 5】

R_D^1 はC1～6アルコキシ基、ベンジルオキシ基、シリルオキシ基、C2～6アルケニルオキシ基、C2～6アルケニルカルボニルオキシ基、C3～6アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し；

R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ独立して、水素原子、C1～6アルコキシ基、ベンジルオキシ基、シリルオキシ基、C2～6アルケニルオキシ基、C2～6アルケニルカルボニルオキシ基、C3～6アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示す、請求項 1～4のいずれかに記載の化合物。

【請求項 6】

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はシリル

50

オキシアルキル基を示す、請求項 1 及び 3 ～ 4 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 7】

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、メチル基、トリフルオロメチル基又はフェニル基を示す、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 8】

π^1 及び π^2 はそれぞれ独立して、式

【化 1 5】



10

で表わされる、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 9】

π^1 及び π^2 は、式

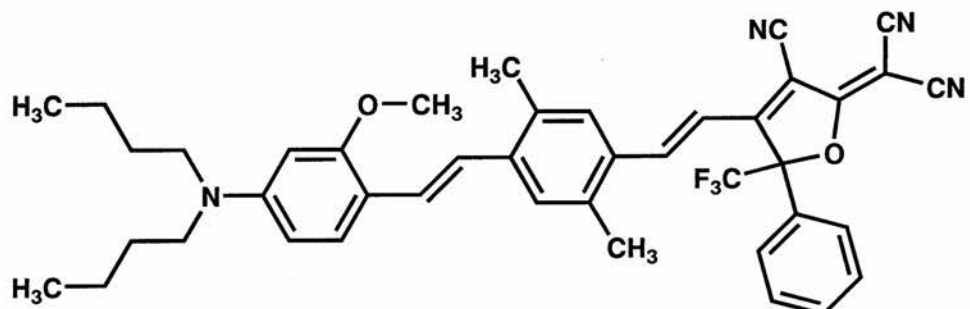
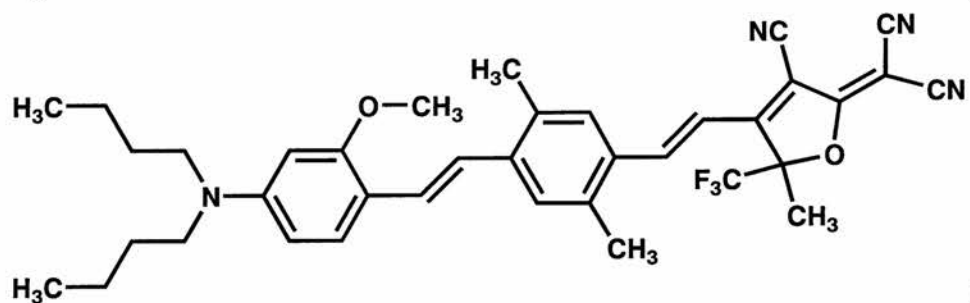
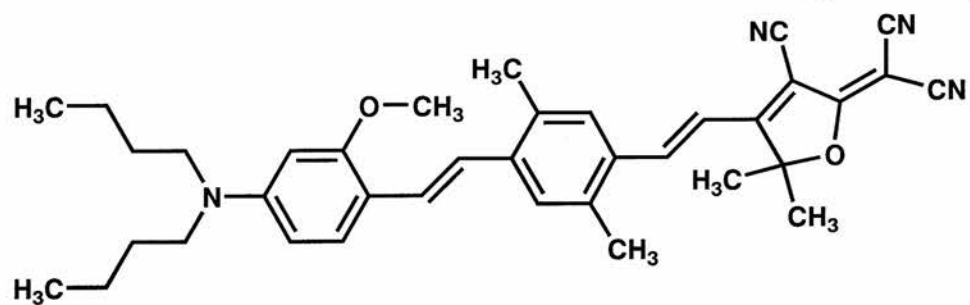
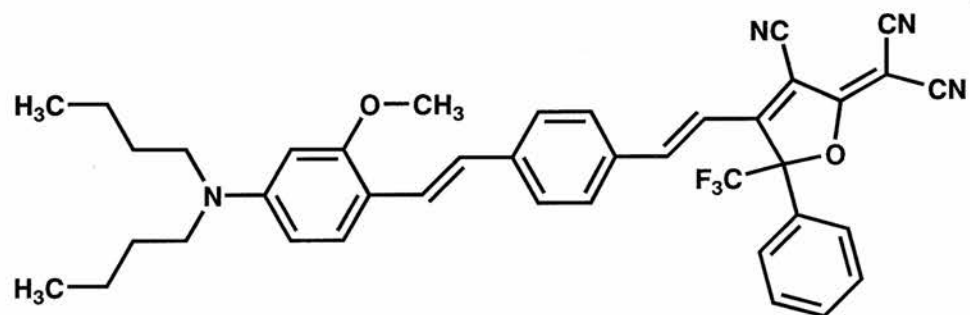
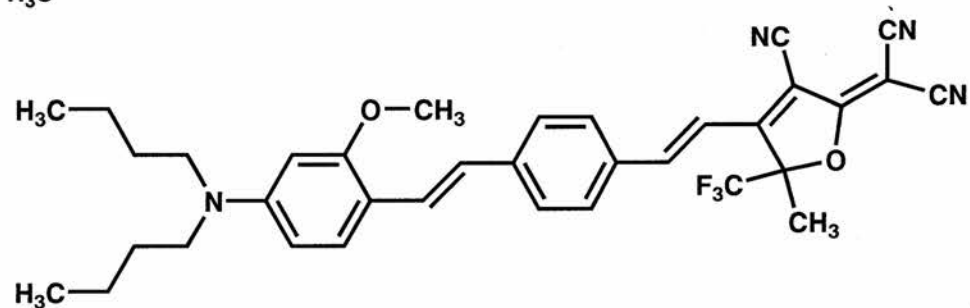
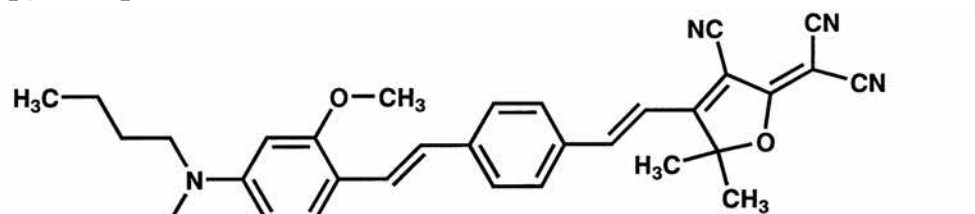
【化 1 6】



で表わされる、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 10】

【化 17】



及び

からなる群より選択される式で表わされる、請求項 1、3 及び 5～9 のいずれかに記載の

10

20

30

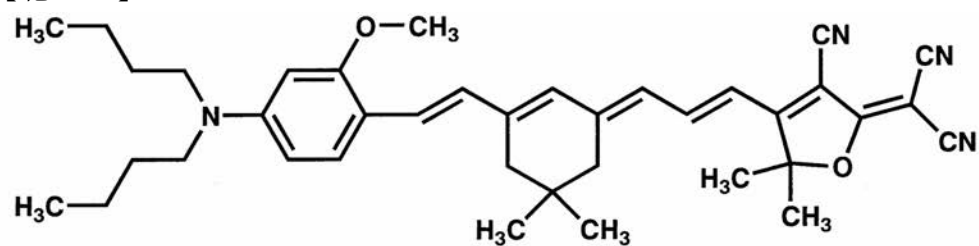
40

50

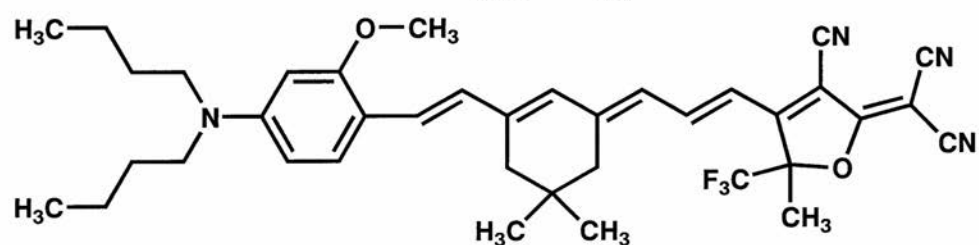
化合物。

【請求項 1 1】

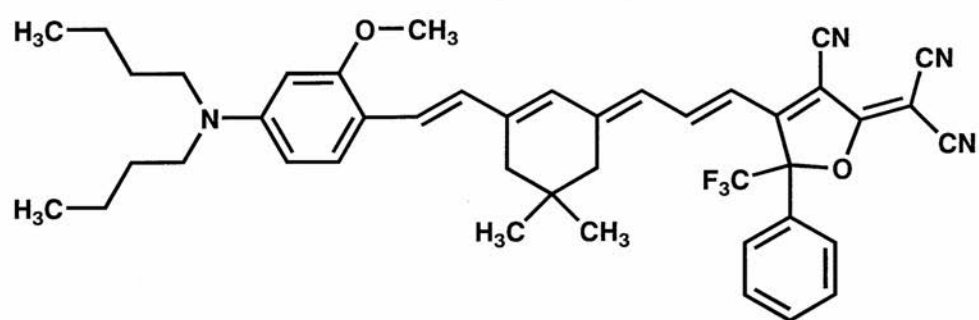
【化 1 8】



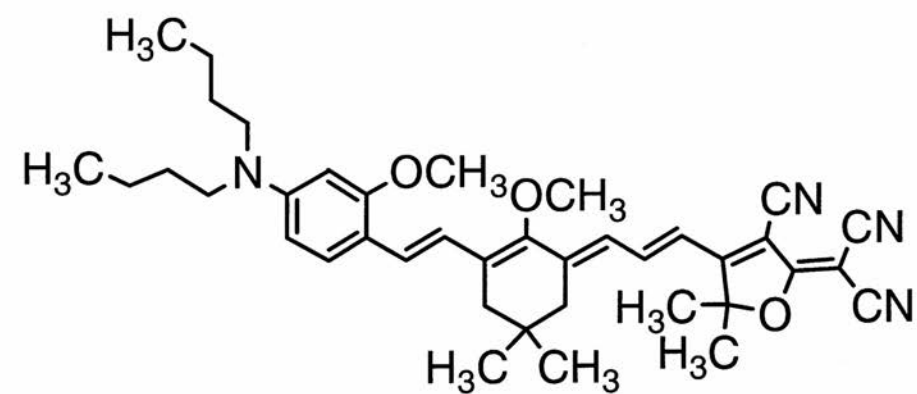
10



20

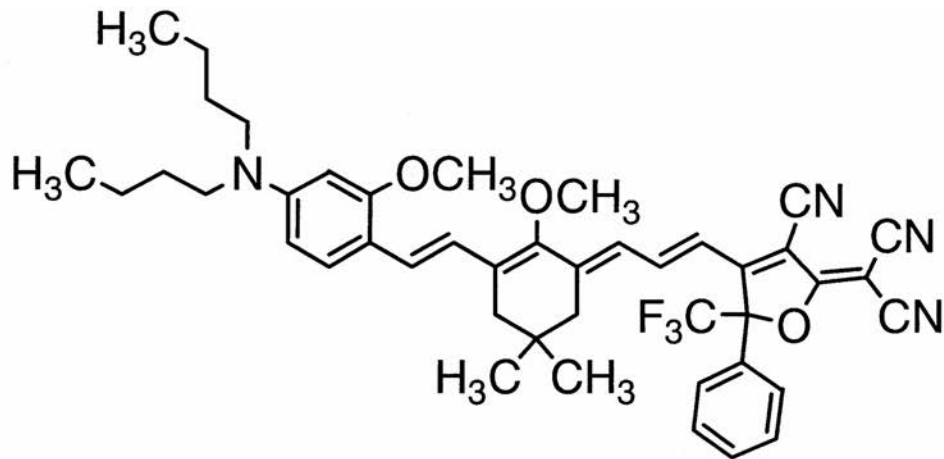


30



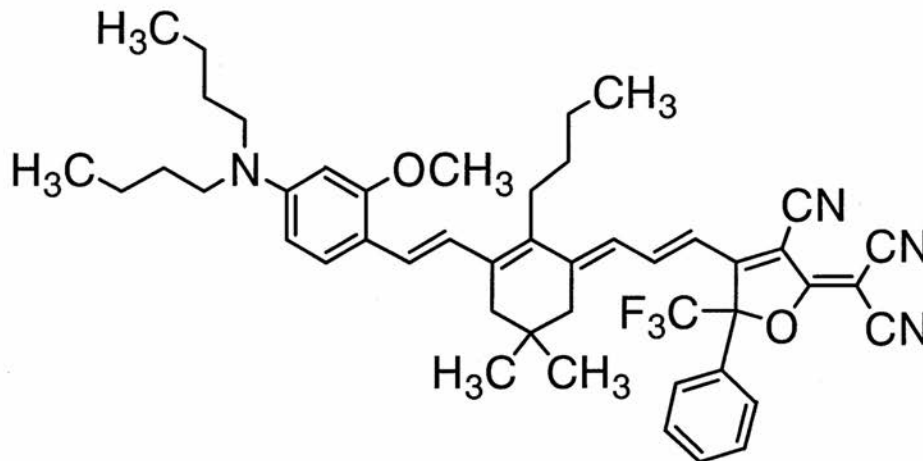
40

【化 19】



10

及び



20

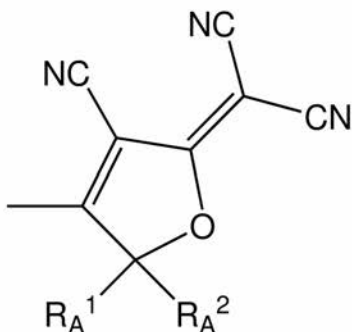
からなる群より選択される式で表わされる、請求項 1 及び 4～7 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 12】

炭素－炭素共役ブリッジ構造部 B が、前記式 B－I V で表され、
アクセプター構造部 A が、式

30

【化 20】



40

(ここで、 R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示す) で表される、請求項 1 又は 2 に記載の化合物。

【請求項 13】

請求項 1～12 のいずれかに記載の化合物と、当該化合物が分散されるホスト材料とを含有する非線形光学材料。

【請求項 14】

前記ホスト材料は、前記化合物との間に共有結合を形成し得る反応性官能基を有する樹脂を含有し、前記化合物の少なくとも一部は、当該樹脂と結合している請求項 13 に記載の非線形光学材料。

50

【請求項 15】

請求項 1～12 のいずれかに記載の化合物又は請求項 13 若しくは 14 に記載の非線形光学材料によって形成される膜を有する非線形光学素子。

【請求項 16】

請求項 1～12 のいずれかに記載の化合物又は請求項 13 若しくは 14 に記載の非線形光学材料によって形成される光導波路を有する非線形光学素子。

【請求項 17】

請求項 1～12 のいずれかに記載の化合物を含む非線形光学素子。

【請求項 18】

請求項 1～12 のいずれかに記載の化合物の、非線形光学材料製造のための使用。

10

【請求項 19】

請求項 1～12 に記載の化合物を使用することを特徴とする、非線形光学効果を奏する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非線形光学化合物、並びにそれを含む非線形光学材料及び非線形光学素子に関する。

【背景技術】

【0002】

20

非線形光学材料は、電場や磁場などの外場により光の強度や位相を変化させることができることから、光通信機器やレーザー機器における光制御素子として実用化されている。なかでも光変調器、光スイッチ、光メモリーなどのデバイスは、非線形光学材料の電気光学効果を利用したものである。

【0003】

従来、非線形光学材料として、ニオブ酸リチウム、リン酸二水素カリウムなどの無機材料が広く用いられてきたが、下記非特許文献 1～3 に記載されているように、より高度な非線形光学性能、製造コスト低減及び電子集積回路との複合化などの要求を満たすため、有機非線形光学材料が注目を集め、その実用化に向けた種々の検討がなされている。

【0004】

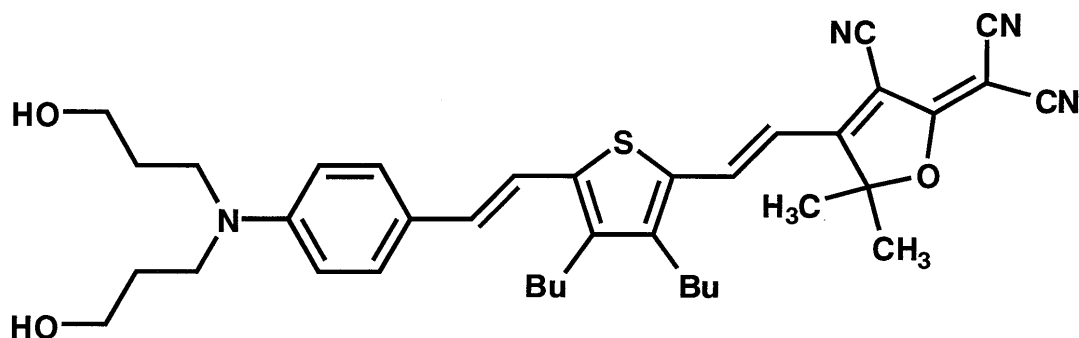
30

有機非線形光学材料は、非線形光学活性を有する化合物（以下に単に「非線形光学化合物」という）を高分子材料等のホスト材料に分散又は結合させることによって得られる。電気光学効果を示す非線形光学化合物としては、分子構造の両端にそれぞれ位置する電子供与基（ドナー構造部 D）及び電子受容基（アクセプター構造部 A）と、これらを連結する π 共役鎖（ π 共役ブリッジ構造部 B）とを有するプッシュ－プル型の π 共役系化合物が知られている。例えば下記特許文献 1 には、下記式で表される、 π 共役ブリッジ構造部 B 中にチオフェン環を有する非線形光学化合物が記載されている。

【0005】

【化 1】

40



【0006】

50

また、下記特許文献 2 には、アクセプター構造部 A として所定のものを採用し、非線形光学化合物の性能を向上させる取り組みが記載されている。さらに、下記非特許文献 4 にはドナー構造部 D として所定のものを採用し、非線形光学化合物の性能を向上させる取り組みが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】米国特許 6 0 6 7 1 8 6 号明細書

【特許文献 2】特表 2 0 0 4 - 5 0 1 1 5 9 号公報

【非特許文献】

10

【0008】

【非特許文献 1】「非線形光学のための有機材料」、日本化学会編、季刊化学総説 No. 15 (1992)

【非特許文献 2】“Organic Nonlinear Optical Materials”, Ch. Bosshard, et. al., Gordon and Breach Publishers (1995)

【非特許文献 3】「情報・通信用光有機材料の最新技術」、戒能俊邦監修、シーエムシー出版、2007 年

【非特許文献 4】“Large Electro-optic Activity and Enhanced Thermal Stability from Diarylaminophenyl-Containing High- β Nonlinear Optical Chromophores.” Y.-J. Cheng, et. al., Chem. Mater. Vol.19, 1154 (2009)

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

非線形光学材料によって光導波路が形成された光学素子を作製する際、非線形光学材料の 2 次の非線形光学活性を生じさせるのに、非線形光学化合物の配向処理を施す場合がある。非線形光学化合物を配向させる方法としては、一般に電界ポーリング法が用いられる。電界ポーリング法は、非線形光学材料に電界を印加し、非線形光学化合物の双極子モーメントと印加電界とのクーロン力によって、非線形光学化合物を印加電界方向に配向させる方法である。

【0010】

30

上記電界ポーリング法は、通常、ホスト材料のガラス転移温度付近の温度まで加熱し、非線形光学化合物の分子運動を促進した状態で電界の印加がなされる。したがって、優れた非線形光学性能を発揮する非線形光学素子を得るには、非線形光学化合物が優れた非線形光学特性を有することに加え、非線形光学化合物が配向処理における加熱によって変質しない耐熱性を有することが要求される。

【0011】

さらに、電子回路の高速性の要求から電子回路間を光回路で接続することにより信号伝達の速度を向上させる取り組みが行われており、非線形光学材料を用いた電気光学素子を電気信号と光信号の変換に用いることが検討されている。このとき、高速で動作する電子回路は高温となることから、非線形光学化合物の分子運動が盛んになり、配向が緩和してしまう恐れがある。このため、ホスト材料のガラス転移温度は、より高い温度が要求され、それに伴い非線形光学化合物もより高い温度での耐熱性が求められる。

40

【0012】

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、耐熱性を有意に損なうことなく非線形光学特性を向上させるドナー構造部 D を用いることにより、非線形光学特性及び耐熱性の両方を十分高水準に達成できる非線形光学化合物を提供することを目的とする。

また、本発明は、当該非線形光学化合物を用いた非線形光学材料及び非線形光学素子を提供することも目的とする。

【0013】

本発明は、従来の発色団よりも格段に優れた非線形光学活性を有する発色団、及び、当

50

該発色団を含む非線形光学素子を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは上記の課題に鑑み鋭意検討した結果、ドナー構造部Dと π 共役ブリッジ構造部Bとアクセプター構造部Aを含む発色団において、当該ドナー構造部Dが置換オキシアリールを含むことにより、従来の発色団よりも格段に優れた非線形光学活性を有する発色団となることを見出し、本発明を完成した。

【0015】

すなわち、本発明は、

<1>ドナー構造部Dと π 共役ブリッジ構造部Bとアクセプター構造部Aを含む発色団において、当該ドナー構造部Dが置換オキシ基で置換されたアリール基を含み、当該アクセプター構造部Aが $-SO_2-$ を含まないことを特徴とする発色団、

<2>当該置換オキシ基が当該アリール基のオルト位の炭素原子に結合している、又は、オルト位及びパラ位の炭素原子に結合している、上記<1>項に記載の発色団、

<3>当該アリール基がさらに置換基を有していてもよいアミノ基で置換されていてもよい、上記<1>又は<2>項に記載の発色団、

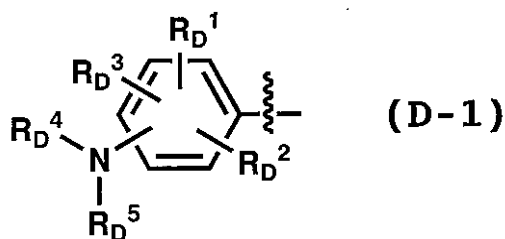
<4>当該 π 共役ブリッジ構造部Bの π 共役が炭素-炭素共役である、上記<1>~<3>項のいずれかに記載の発色団、

<5>式D-B-A（ここで、Dはドナー構造部Dを示す；Bは π 共役ブリッジ構造部Bを示す；Aはアクセプター構造部Aを示す）で表わされる、上記<1>~<4>項のいずれかに記載の発色団、

【0016】

<6>ドナー構造部Dが、式D-1

【化2】



（ここで、

R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち少なくとも1つはそれぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それ以外はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部Dのアリールの隣接する炭素原子に結合するとき、

(1) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このとき R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい

又は、

(2) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含

む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

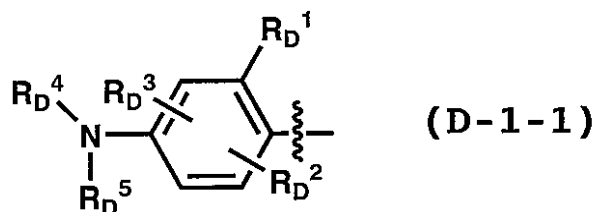
(a) R_D^2 及び $-NR_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4 R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい)

で表わされる、上記<1>～<5>項のいずれかに記載の発色団、

【0017】

<7>ドナー構造部 D が、式 D-1-1

【化3】



10

(ここで、

R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい；

R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

20

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリーの隣接する炭素原子に結合するとき、 R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

30

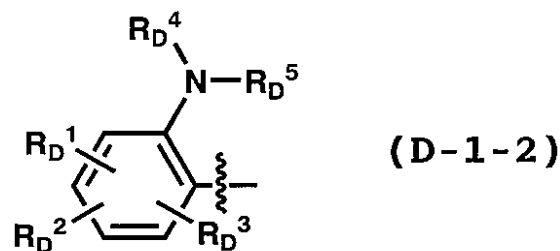
(a) R_D^2 及び $-NR_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4 R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい)

で表わされる、上記<1>～<6>項のいずれかに記載の発色団、

【0018】

<8>ドナー構造部 D が、式 D-1-2

【化4】



40

(ここで、

R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち少なくとも 1 つはそれぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それ以外はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

50

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリーの隣接する炭素原子に結合するとき、

(1) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このとき R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、若しくは、

(2) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

R_D^4 及び R_D^5 は、結合する窒素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい飽和複素環を形成する、又は

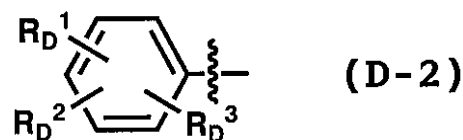
R_D^4 及び R_D^5 は、結合する窒素原子、当該窒素原子が結合するアリーの炭素原子及び当該炭素原子に隣接するアリーの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含み、置換基を有していてもよい複素環を形成する)

で表わされる、上記 < 1 > ~ < 6 > 項のいずれかに記載の発色団、

【0019】

< 9 > ドナー構造部 D が、式 D-2

【化 5】



(ここで、

R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち少なくとも 1 つはそれぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それ以外はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリーの隣接する炭素原子に結合するとき、

(1) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このとき R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、又は、

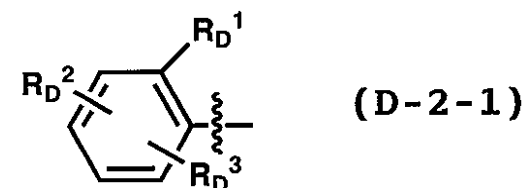
(2) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい)

で表わされる、上記 < 1 >、< 2 >、< 4 > 及び < 5 > 項のいずれかに記載の発色団、

【0020】

< 10 > ドナー構造部 D が、式 D-2-1

【化 6】



(ここで、

R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、ア

ルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい；

R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

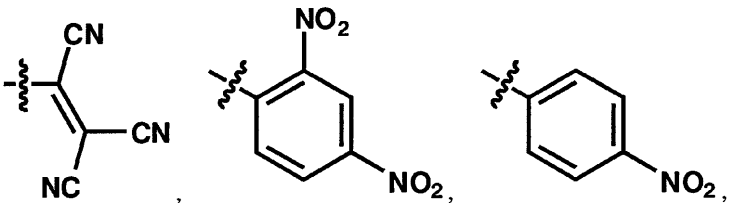
ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリーの隣接する炭素原子に結合するとき、 R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよい)

で表わされる、上記 < 1 >、< 2 >、< 4 >、< 5 > 及び < 9 > 項のいずれかに記載の発色団、

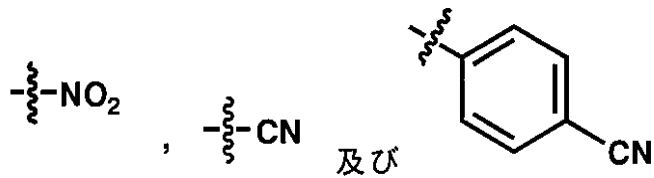
【 0 0 2 1 】

< 1 1 > アクセプター構造部 A が、

10



【化 8】



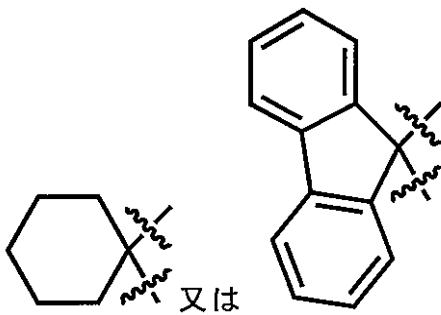
(ここで、

Yは、 $-\text{C R}_A^1 \text{R}_A^2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{Si R}_A^1 \text{R}_A^2-$ 、 $-\text{N R}-$ （ここで、Rは水素原子又はアルキル基を示す）又は $-\text{C}(=\text{CH}_2)-$ を示す；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

R_A^1 及び R_A^2 は結合する炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい

【化 9】



を形成する)

からなる群より選択される式で表される、上記<1>～<10>項のいずれかに記載の発色団、

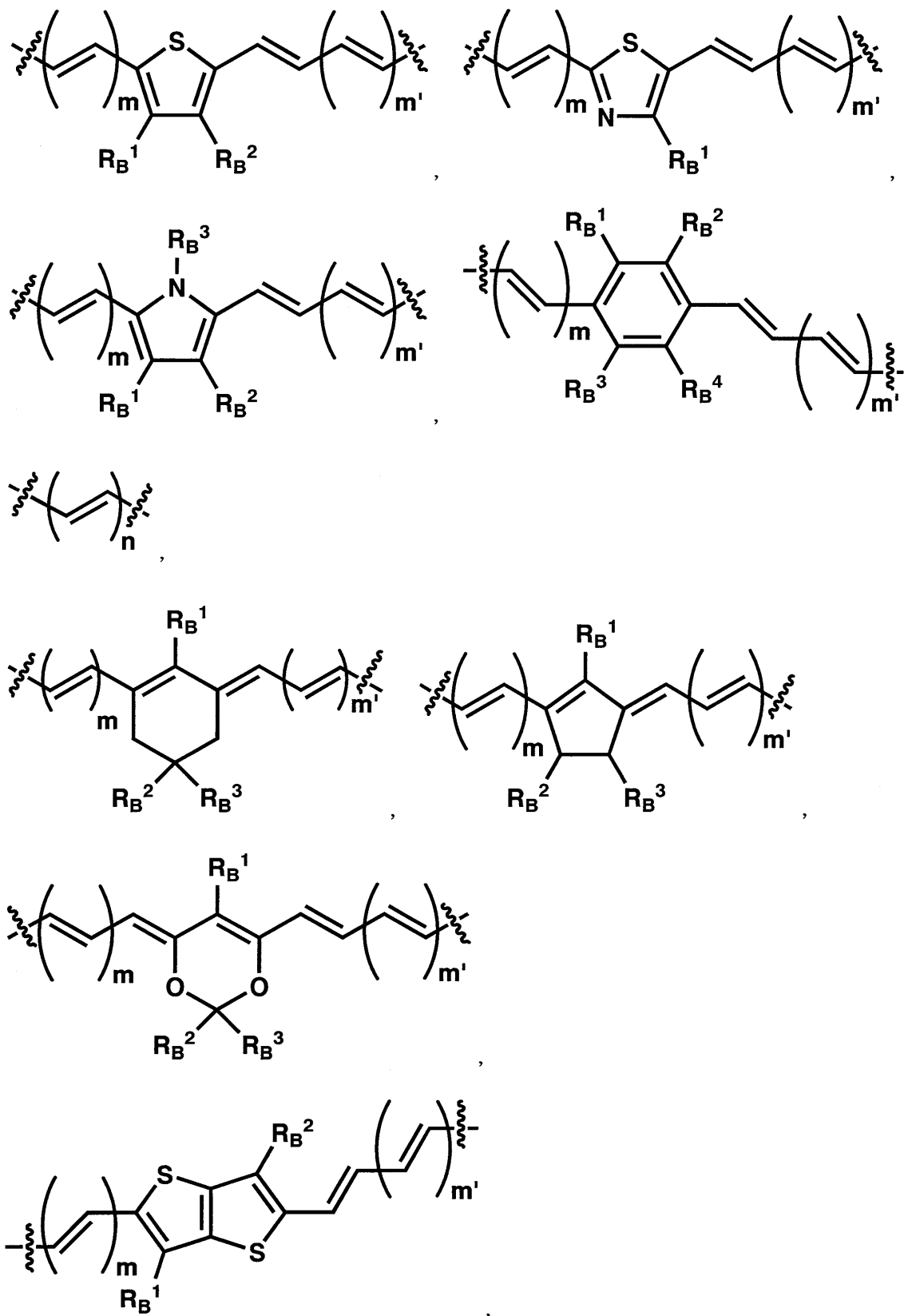
【0022】

<12>炭素-炭素共役ブリッジ構造部Bが、

10

20

【化 10】



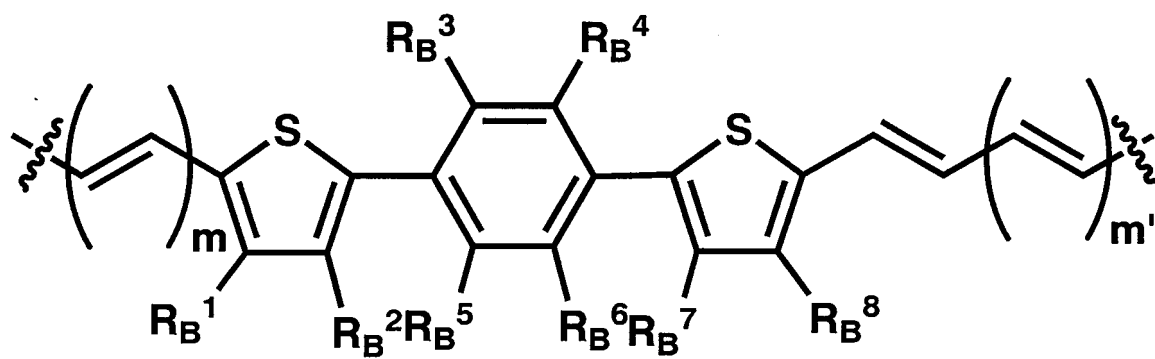
10

20

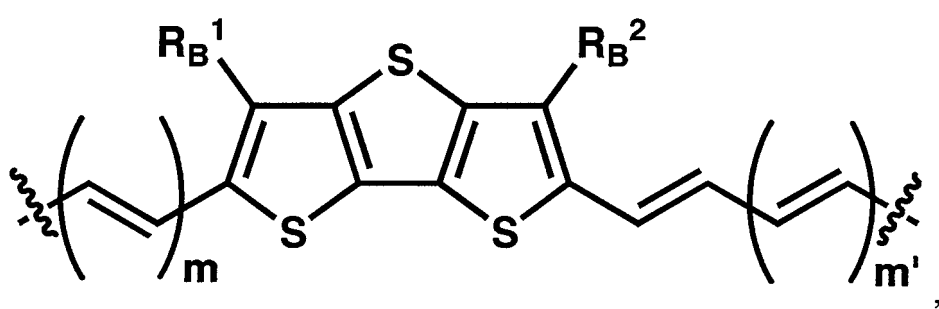
30

40

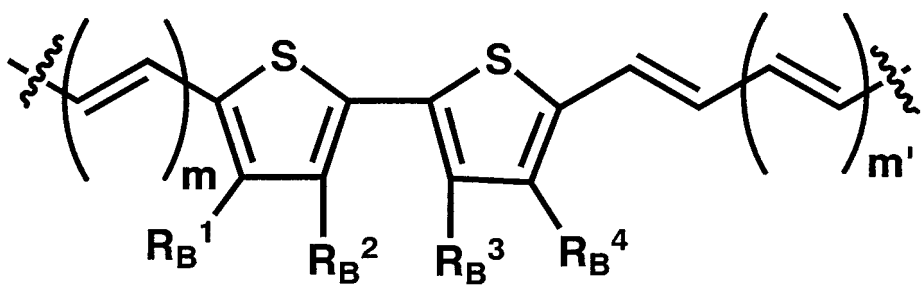
【化 1 1】



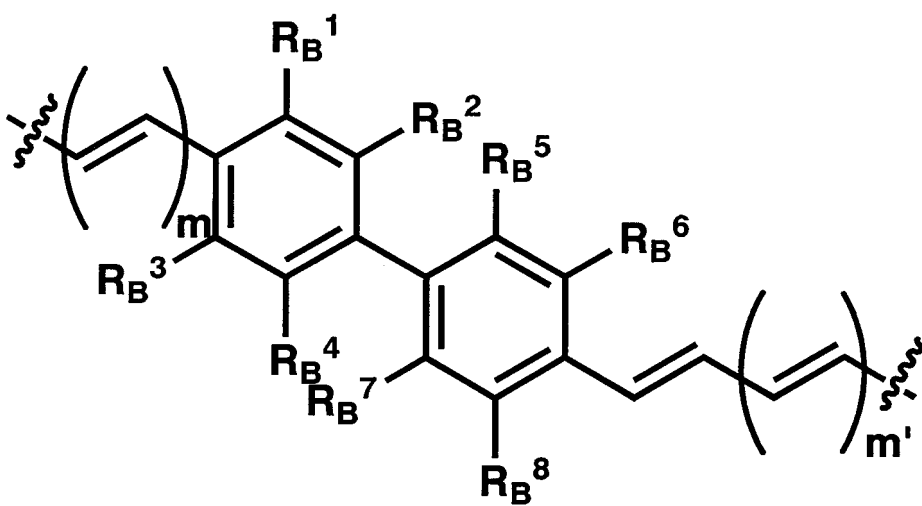
10



20

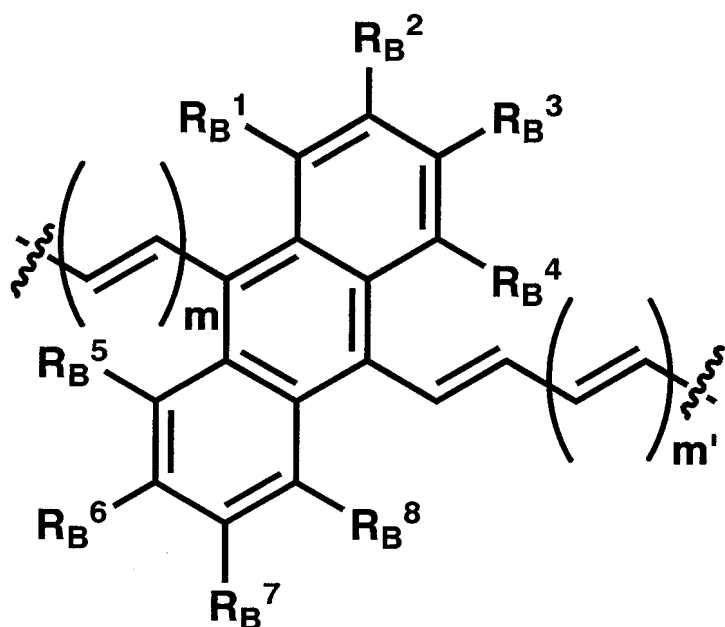


30

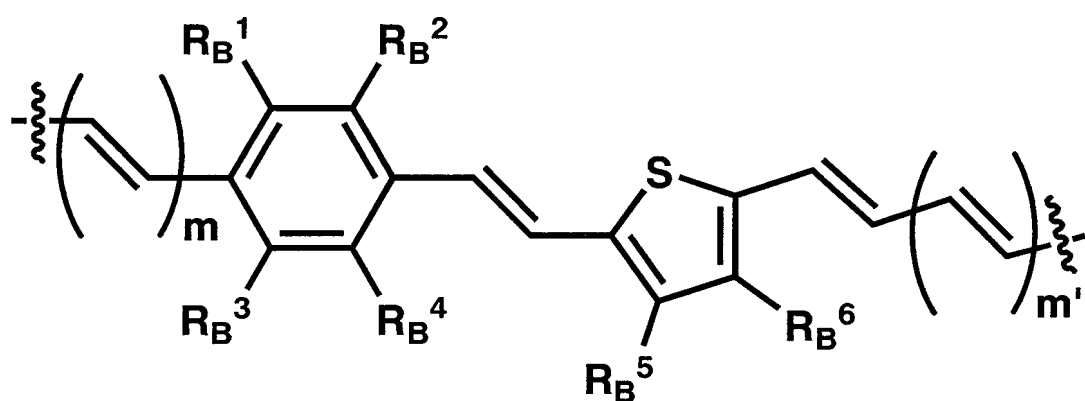


40

【化 1 2】



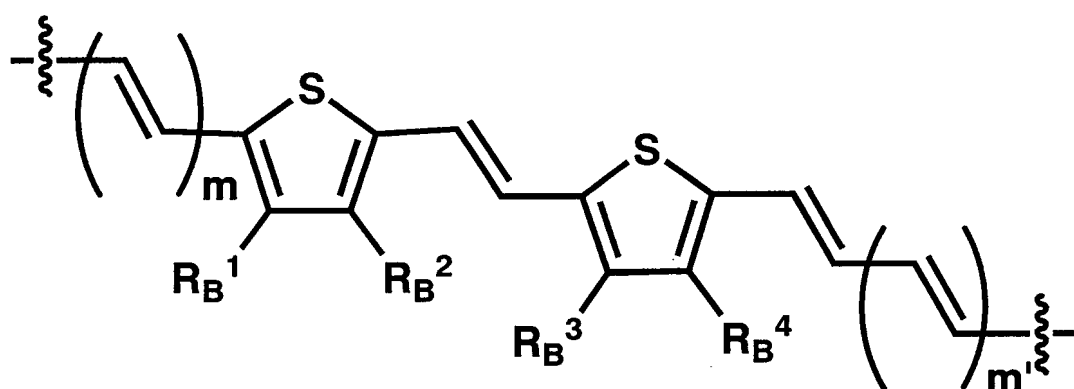
10



20

及び

30



40

(ここで、

$R_B^1 \sim R_B^8$ はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

n は 1 ～ 5 の整数を示す；

m 及び m' はそれぞれ独立して、0 ～ 3 の整数を示す)

からなる群より選択される式で表され、置換基を有していてもよい、上記<1>～<11

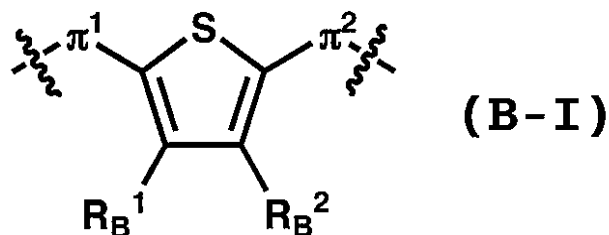
50

> 項のいずれかに記載の発色団、

【0023】

< 13 > 炭素－炭素共役ブリッジ構造部 B が、式 B-I

【化13】



10

(ここで、

π^1 及び π^2 はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素－炭素共役 π 結合を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_B^1 及び R_B^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

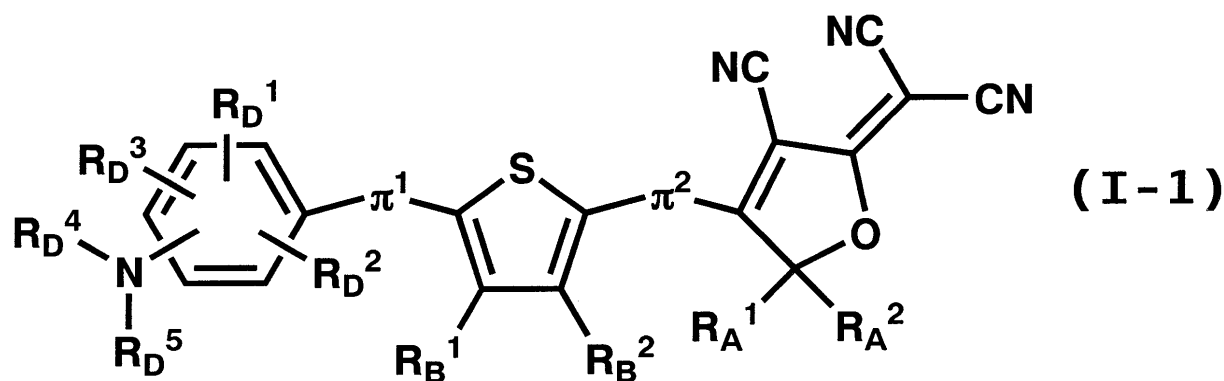
で表わされる、上記 < 1 > ~ < 12 > 項のいずれかに記載の発色団、

【0024】

20

< 14 > 式 I-1

【化14】



30

(ここで、

π^1 及び π^2 はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素－炭素共役 π 結合を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち少なくとも1つはそれぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それ以外はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

40

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリールの隣接する炭素原子に結合するとき、

(1) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このとき R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、若しくは、

(2) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒド

50

ロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

(a) R_D^2 及び $-NR_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4 R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

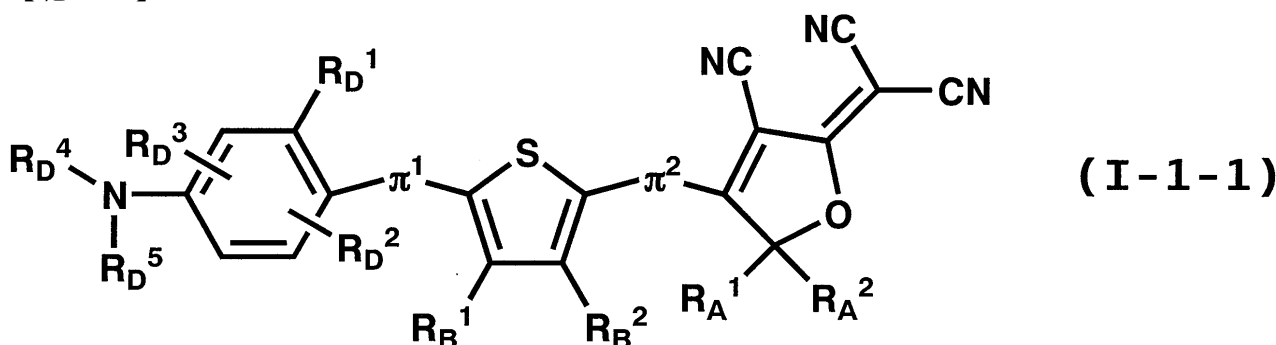
R_B^1 及び R_B^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

で表される、上記<1>～<6>及び<11>～<13>項のいずれかに記載の発色団、
【0025】

<15>式 I-1-1

【化15】



(ここで、

π^1 及び π^2 はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素-炭素共役 π 結合を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい；

R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部Dのアリールの隣接する炭素原子に結合するとき、 R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

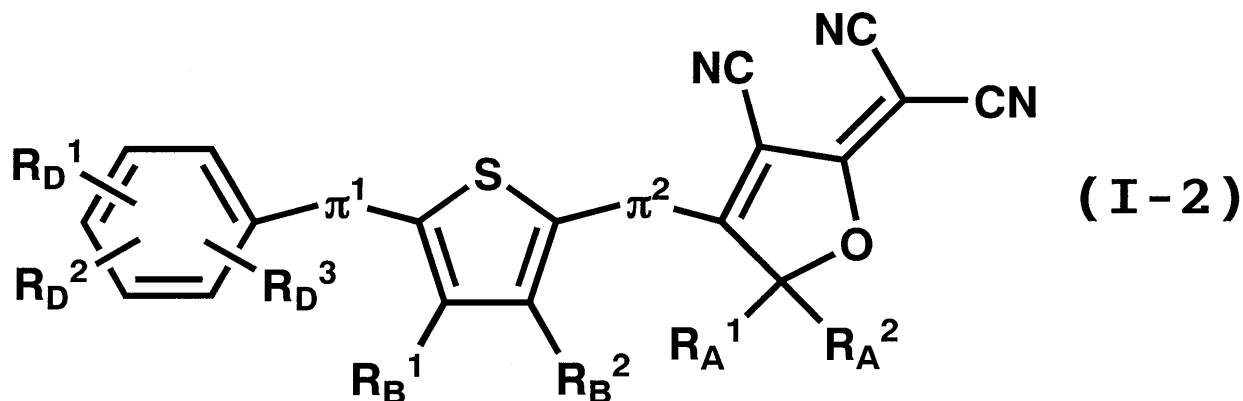
R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい複素環を形成する、又は

(a) R_D^2 及び $-NR_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4 R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_B^1 及び R_B^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はア

リール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)
 で表される、上記<1>～<7>及び<11>～<14>項のいずれかに記載の発色団、
 【0026】
 <16>式 I-2
 【化16】



10

(ここで、

π^1 及び π^2 はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素-炭素共役 π 結合を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち少なくとも1つはそれぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それ以外はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

20

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリーの隣接する炭素原子に結合するとき、

(1) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このとき R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、又は、

30

(2) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_B^1 及び R_B^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

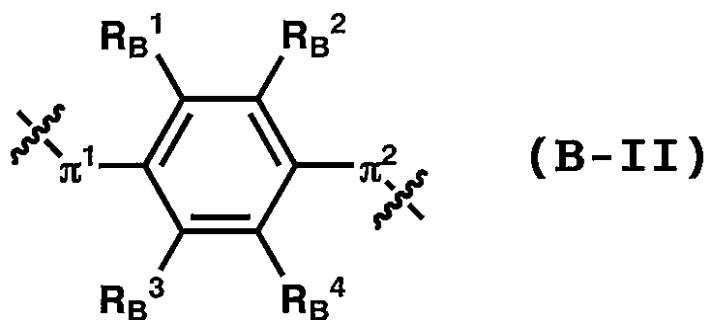
で表される、上記<1>、<2>、<4>、<5>、<9>及び<11>～<13>項のいずれかに記載の発色団、

40

【0027】

<17>炭素-炭素共役ブリッジ構造部 B が、式 B-I I

【化 17】



10

(ここで、

π^1 及び π^2 はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素－炭素共役 π 結合を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_B^1 、 R_B^2 、 R_B^3 及び R_B^4 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

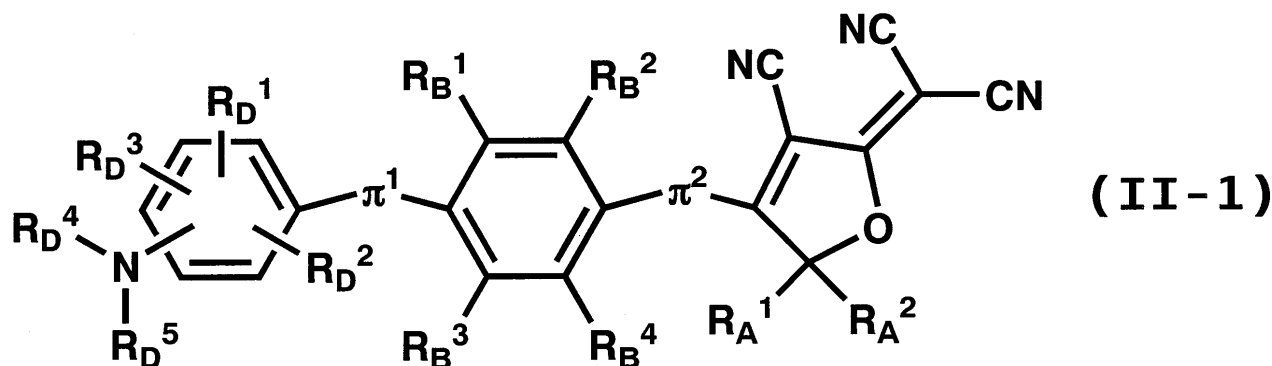
で表わされる、上記<1>～<12>項のいずれかに記載の発色団、

【0028】

<18>式 I I - 1

20

【化 18】



30

(ここで、

π^1 及び π^2 はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素－炭素共役 π 結合を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち少なくとも1つはそれぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それ以外はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

40

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリール基の隣接する炭素原子に結合するとき、

(1) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このとき R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、又は、

(2) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル

50

基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

(a) R_D^2 及び $-NR_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4 R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_B^1 、 R_B^2 、 R_B^3 及び R_B^4 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

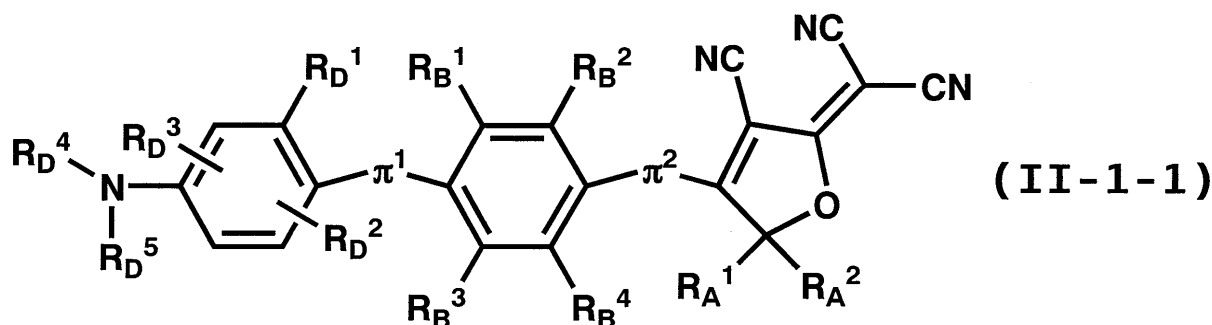
R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

で表される、上記<1>～<6>、<11>、<12>及び<17>項のいずれかに記載の発色団、

【0029】

<19>式 II-1-1

【化19】



(ここで、

π^1 及び π^2 はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素-炭素共役 π 結合を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい；

R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部Dのアリールの隣接する炭素原子に結合するとき、 R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

(a) R_D^2 及び $-NR_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4 R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_B^1 、 R_B^2 、 R_B^3 及び R_B^4 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

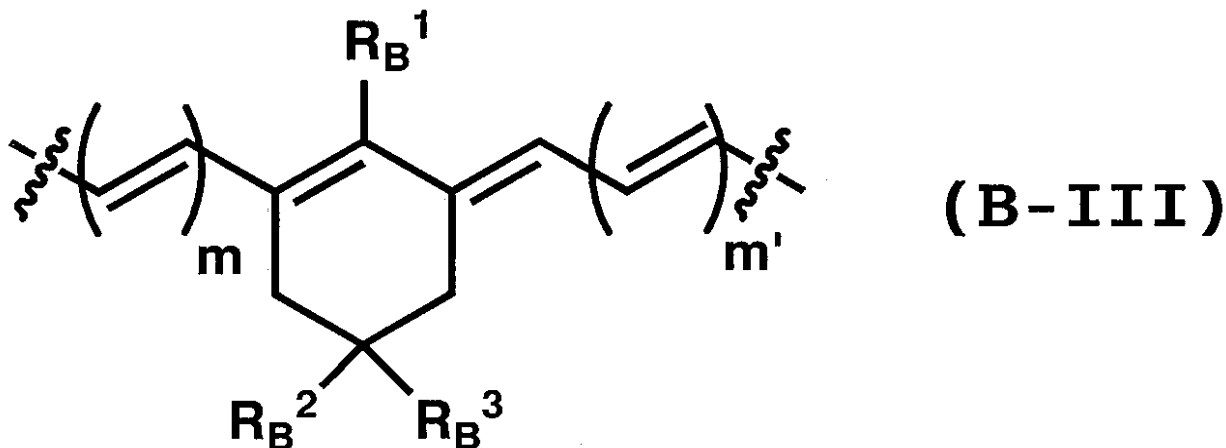
R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はア

リール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)
で表される、上記<1>～<7>、<11>、<12>、<17>及び<18>項のいずれかに記載の発色団、

【0030】

<20>炭素－炭素共役ブリッジ構造部Bが、式B－III

【化20】



10

(ここで、

m及びm'はそれぞれ独立して、0～3の整数を示す；

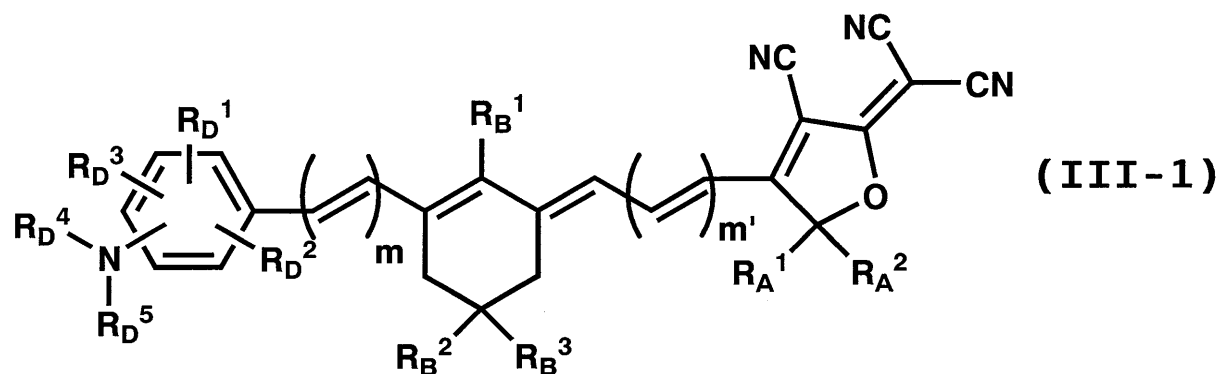
R_B¹、R_B²及びR_B³はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

で表わされる、上記<1>～<12>項のいずれかに記載の発色団、

【0031】

<21>式III-1

【化21】



30

(ここで、

m及びm'はそれぞれ独立して、0～3の整数を示す；

R_D¹、R_D²及びR_D³のうち少なくとも1つはそれぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それ以外はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

ここで、R_D²及びR_D³がそれぞれドナー構造部Dのアリール基の隣接する炭素原子に結合するとき、

(1) R_D²及びR_D³は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このときR_D¹はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラル

40

50

キルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、又は、

(2) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

(a) R_D^2 及び $-NR_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4 R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_B^1 、 R_B^2 及び R_B^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

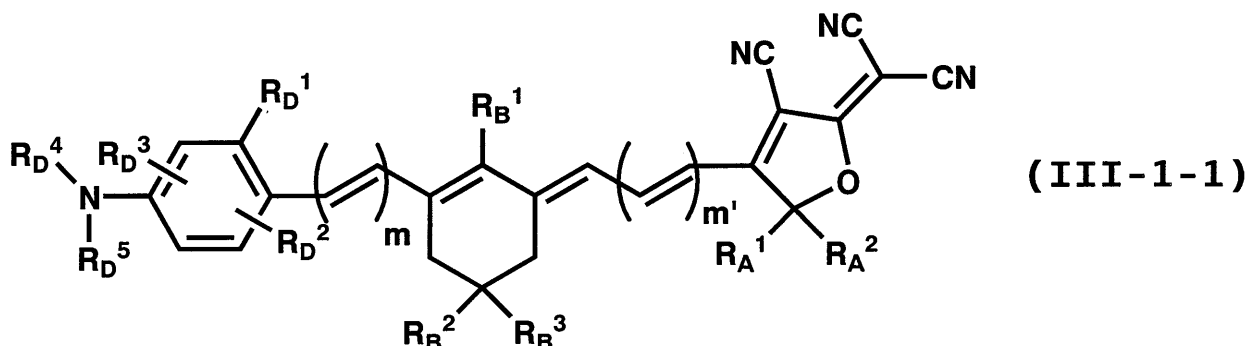
R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

で表される、上記<1>～<6>、<11>、<12>及び<20>項のいずれかに記載の発色団、

【0032】

<22>式 III-1-1

【化22】



(ここで、

m 及び m' はそれぞれ独立して、0～3の整数を示す；

R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい；

R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部Dのアリール基の隣接する炭素原子に結合するとき、 R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

(a) R_D^2 及び $-NR_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4 R_D^5$ はそ

れぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_B^1 、 R_B^2 及び R_B^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい）

で表される、上記＜1＞～＜7＞、＜11＞、＜12＞、＜20＞及び＜21＞項のいずれかに記載の発色団、

【0033】

＜23＞炭素－炭素共役ブリッジ構造部 B が、式 B－IV

【化23】



10

20

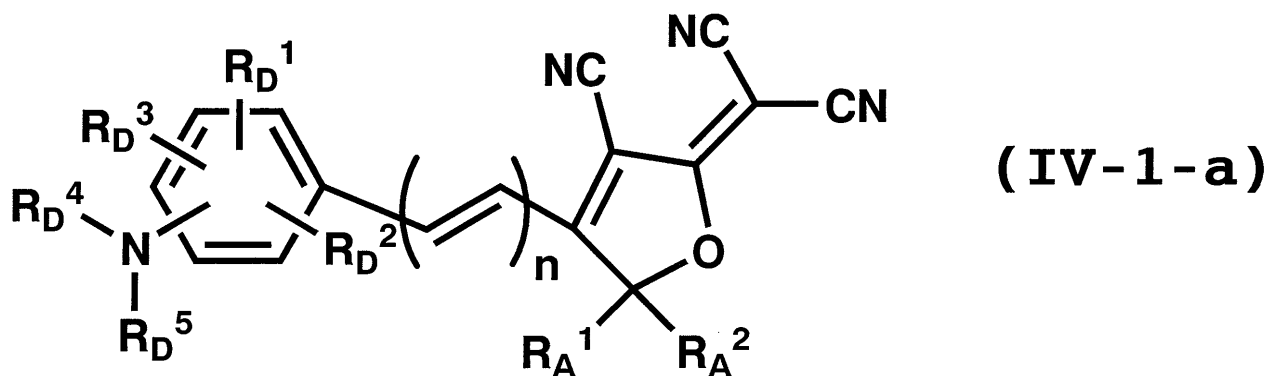
（ここで、 n は 1～5 の整数を示す）

で表される、上記＜1＞～＜12＞項のいずれかに記載の発色団、

【0034】

＜24＞式 IV－1－a

【化24】



30

（ここで、

n は 1～5 の整数を示す；

R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい；

40

R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリール基の隣接する炭素原子に結合するとき、 R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

50

R_{D^4} 及び R_{D^5} は結合する窒素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

(a) R_{D^2} 及び $-NR_{D^4}R_{D^5}$ 、並びに、(b) R_{D^3} 及び $-NR_{D^4}R_{D^5}$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

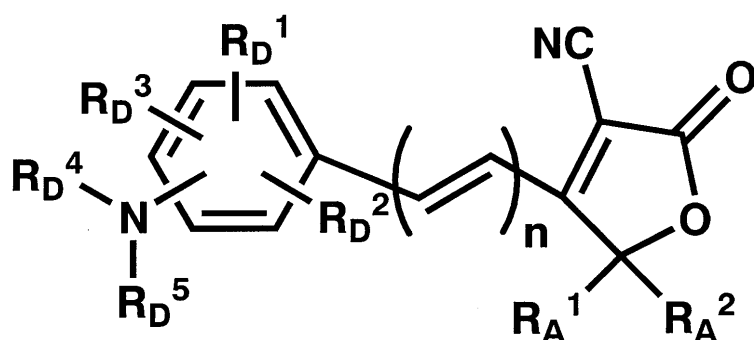
R_{A^1} 及び R_{A^2} はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

で表される、上記<1>～<6>、<11>、<12>及び<23>項のいずれかに記載の発色団、

【0035】

<25>式IV-1-b

【化25】



(IV-1-b)

(ここで、 n は1～5の整数を示す；

R_{D^1} はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい；

R_{D^2} 及び R_{D^3} はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

ここで、 R_{D^2} 及び R_{D^3} がそれぞれドナー構造部Dのアリール基の隣接する炭素原子に結合するとき、 R_{D^2} 及び R_{D^3} は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよい；

R_{D^4} 及び R_{D^5} はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

R_{D^4} 及び R_{D^5} は結合する窒素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

(a) R_{D^2} 及び $-NR_{D^4}R_{D^5}$ 、並びに、(b) R_{D^3} 及び $-NR_{D^4}R_{D^5}$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_{A^1} 及び R_{A^2} はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

で表される、上記<1>～<6>、<11>、<12>及び<23>項のいずれかに記載の発色団、

【0036】

<26>式IV-2-a

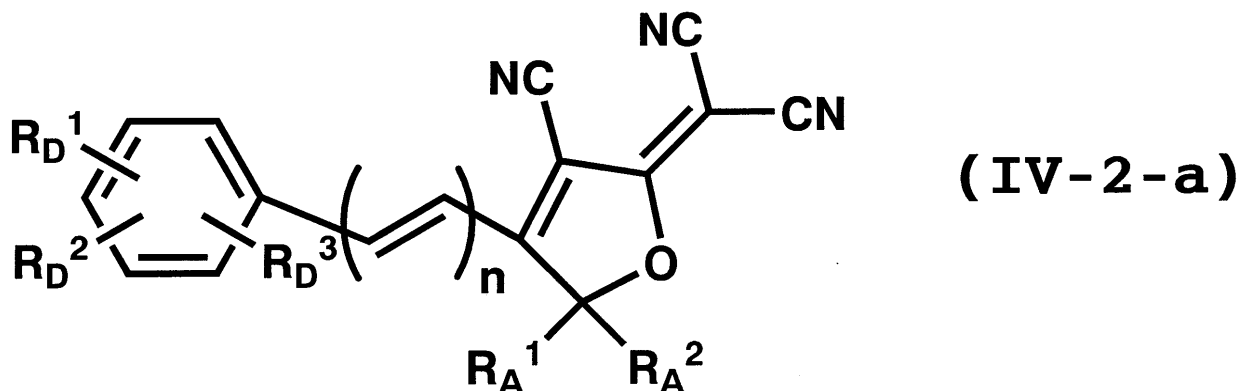
10

20

30

40

【化 2 6】



10

(ここで、

 n は 1 ～ 5 の整数を示す；

R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち少なくとも 1 つはそれぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それ以外はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリーの隣接する炭素原子に結合するとき、

20

(1) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このとき R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、又は、

(2) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

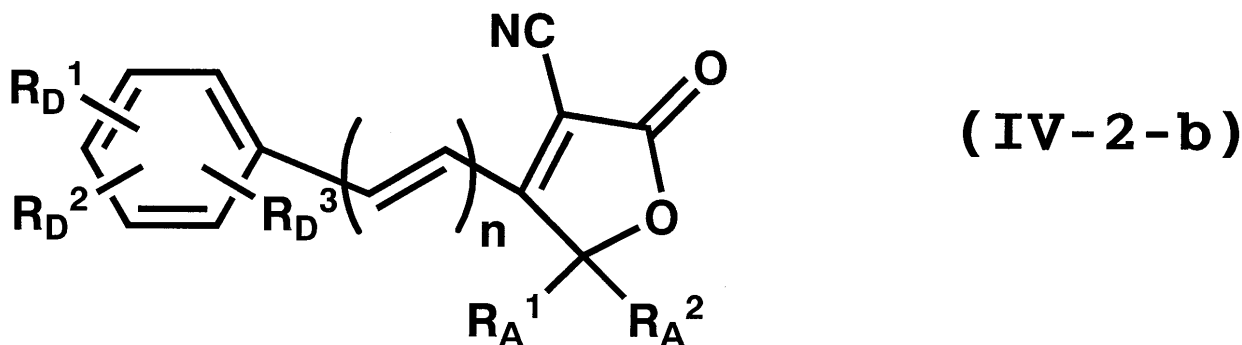
で表される、上記< 1 >、< 2 >、< 4 >、< 5 >、< 9 >、< 1 1 >、< 1 2 > 及び< 2 3 > 項のいずれかに記載の発色団、

30

【0 0 3 7】

< 2 7 > 式 I V - 2 - b

【化 2 7】



40

(ここで、

 n は 1 ～ 5 の整数を示す；

R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち少なくとも 1 つはそれぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それ以外はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有して

50

いてもよい、

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリーの隣接する炭素原子に結合するとき、

(1) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このとき R_D^1 はアルコキシ基、アリーロキシ基、アラールキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、又は、

(2) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

で表される、上記<1>、<2>、<4>、<5>、<9>、<11>、<12>及び<23>項のいずれかに記載の発色団、

【0038】

<28> R_D^1 は C1～6 アルコキシ基、ベンジルオキシ基、シリルオキシ基、C2～6 アルケニルオキシ基、C2～6 アルケニルカルボニルオキシ基、C3～6 アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい；

R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ独立して、水素原子、C1～6 アルコキシ基、ベンジルオキシ基、シリルオキシ基、C2～6 アルケニルオキシ基、C2～6 アルケニルカルボニルオキシ基、C3～6 アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、上記<6>～<10>、<14>～<16>、<18>、<19>、<21>、<22>及び<24>～<27>項のいずれかに記載の発色団、

【0039】

<29> R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又はシリルオキシアルキル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、上記<6>～<8>、<14>、<15>、<18>、<19>、<21>、<22>、<24>及び<25>項のいずれかに記載の発色団、

【0040】

<30> R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、メチル基、トリフルオロメチル基又はフェニル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、上記<11>、<14>～<16>、<18>、<19>、<21>、<22>、<24>、<25>、<26>及び<27>項のいずれかに記載の発色団、

【0041】

<31> π^1 及び π^2 はそれぞれ独立して、式

【化28】

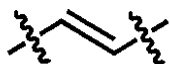


で表わされ、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、上記<13>～<19>項のいずれかに記載の発色団、

【0042】

<32> π^1 及び π^2 は、式

【化29】



で表わされ、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、上記<13>～<19>項のいずれかに記載の発色団、

【0043】

10

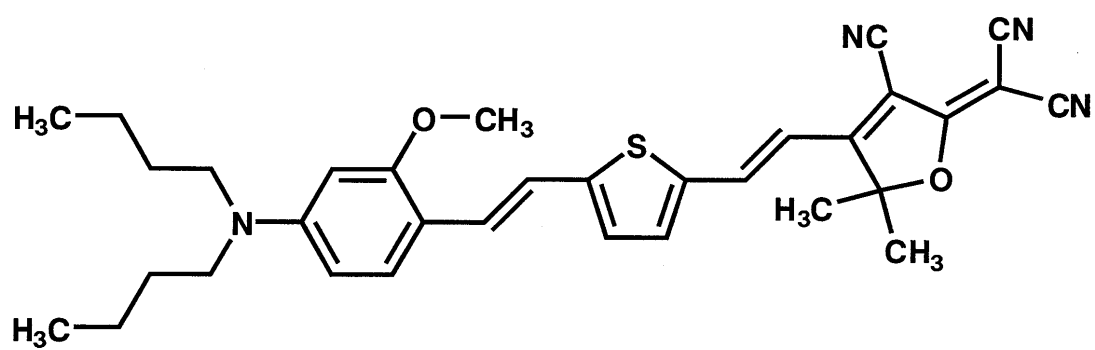
20

30

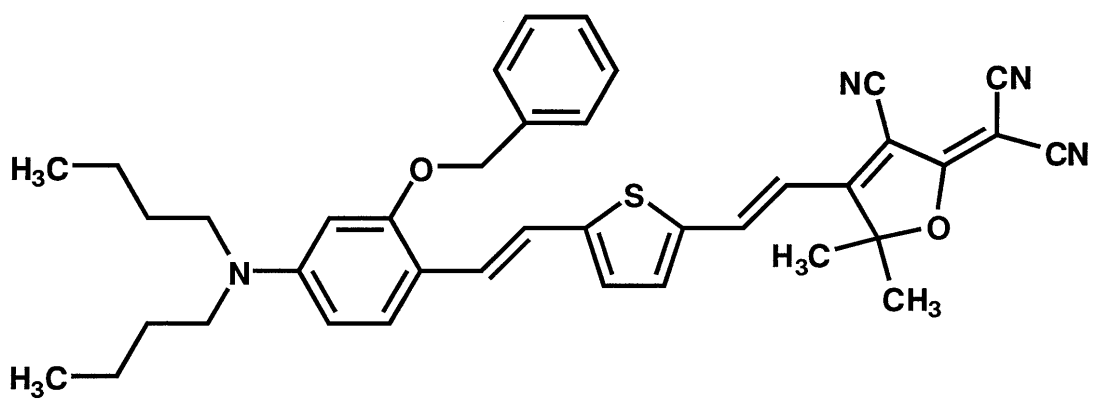
40

50

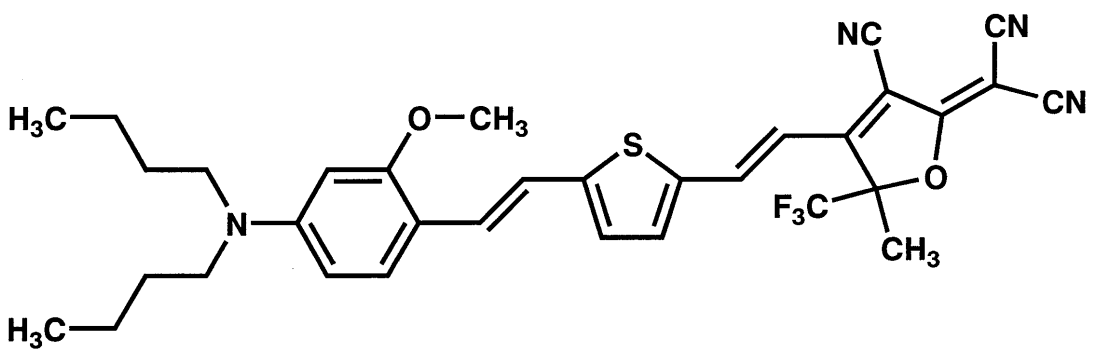
< 3 3 >
【化 3 0】



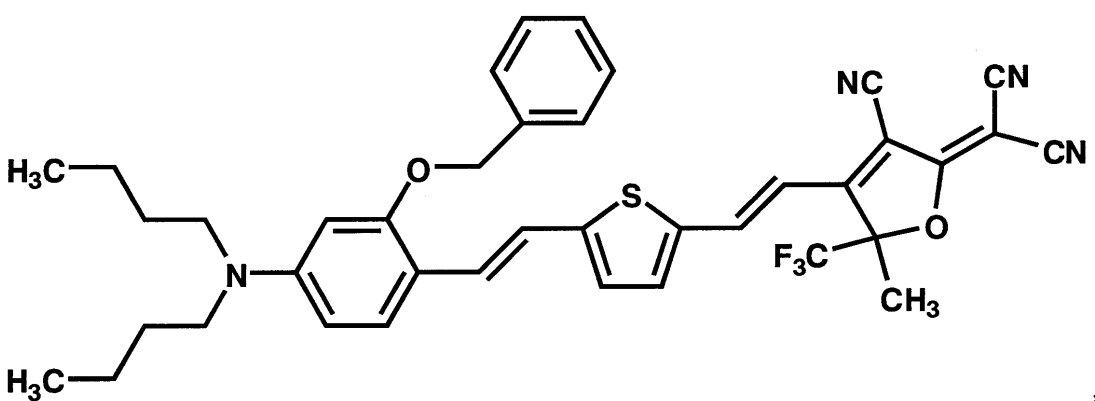
10



20

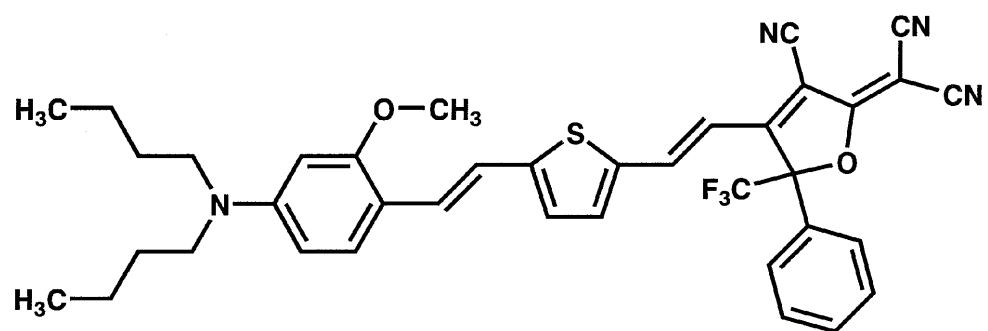


30

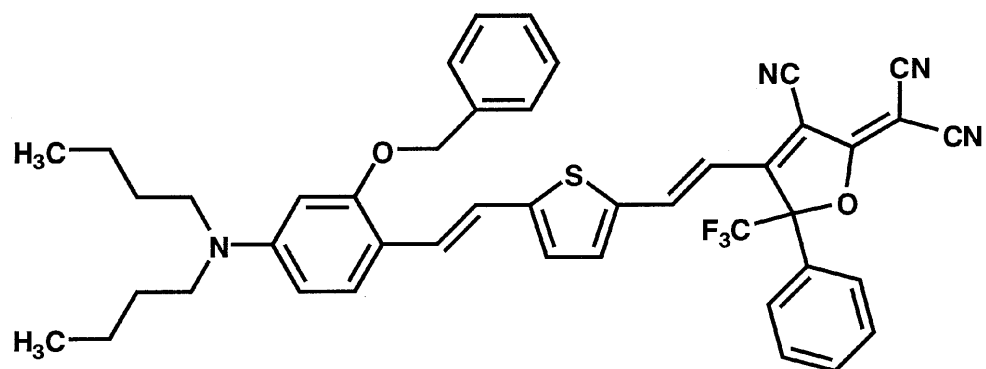


40

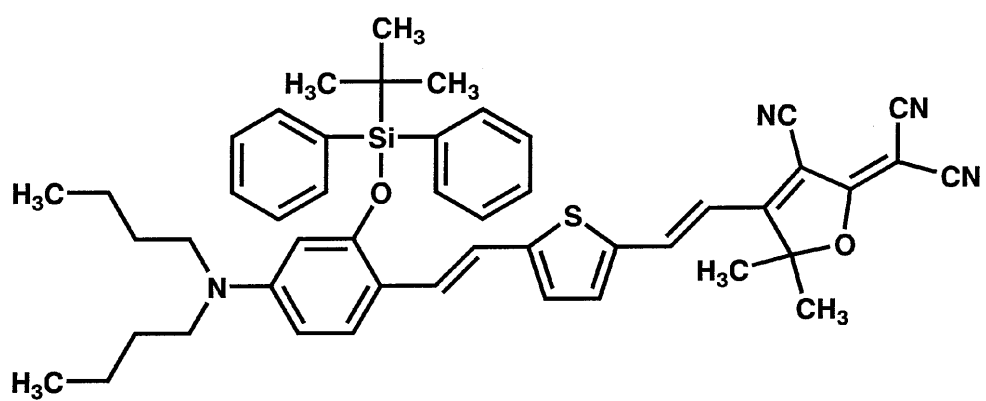
【化 3 1】



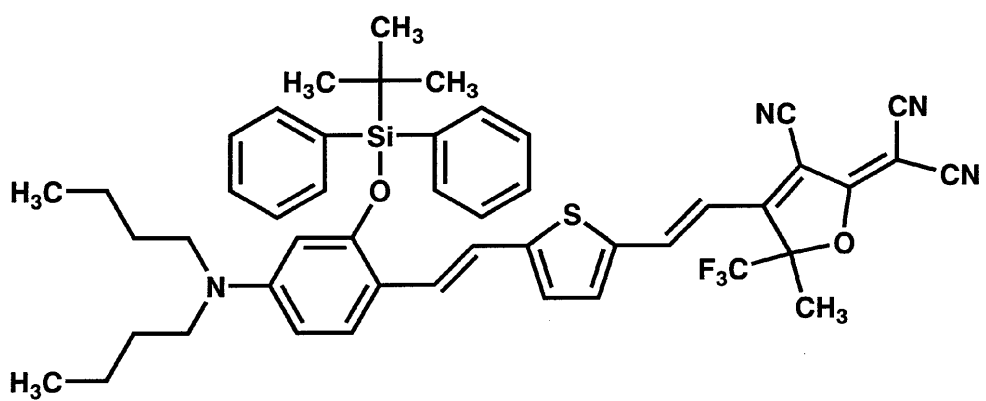
10



20

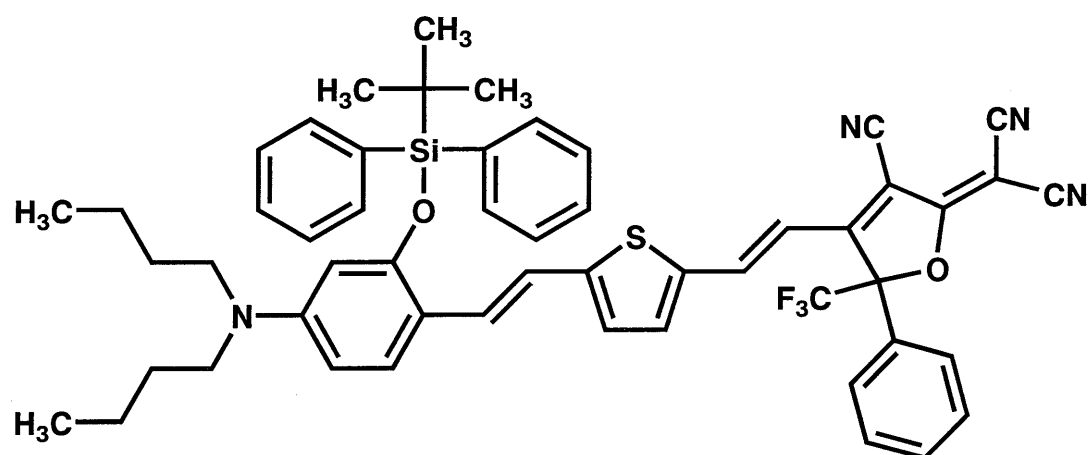


30

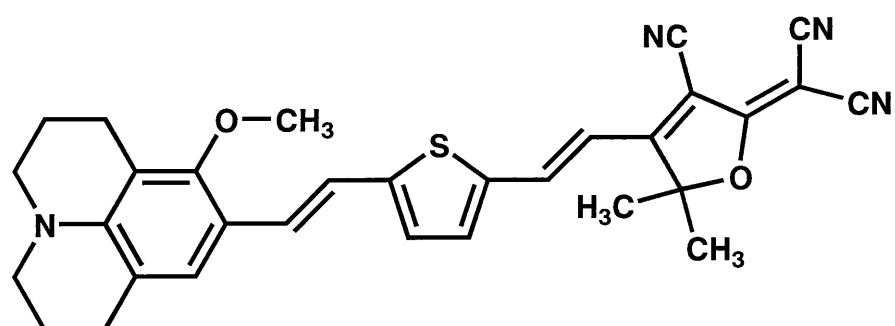


40

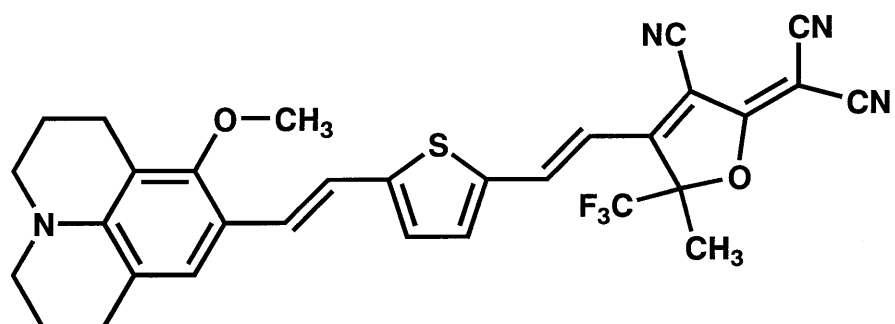
【化 3 2】



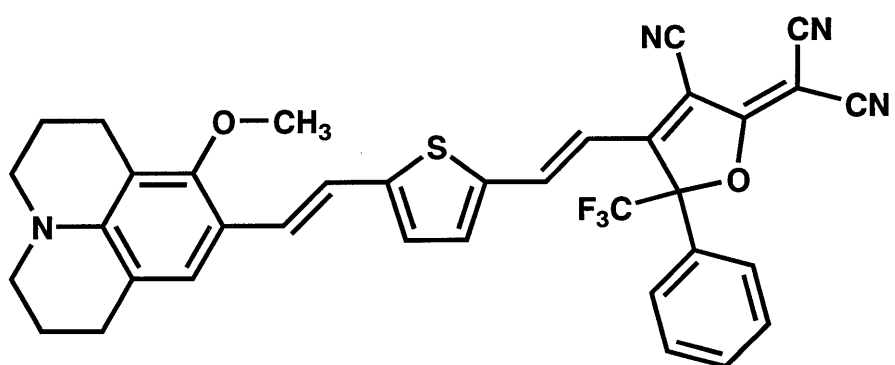
10



20

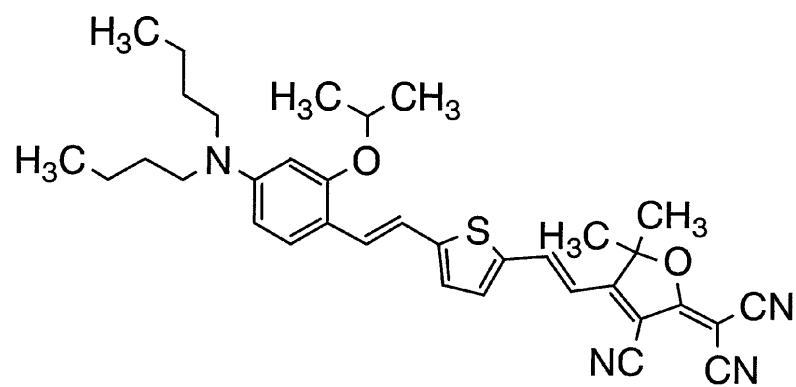


30

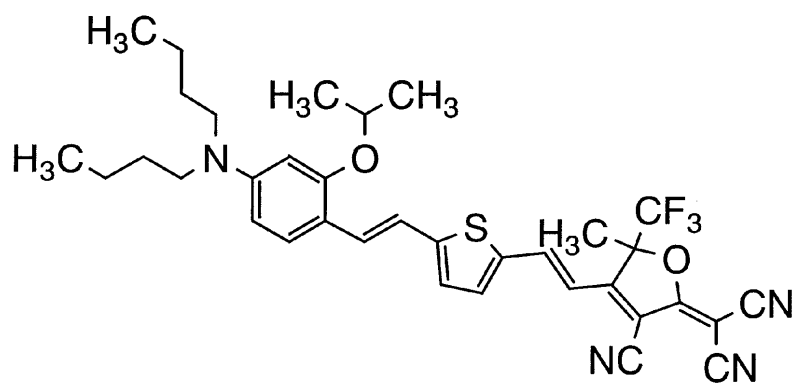


40

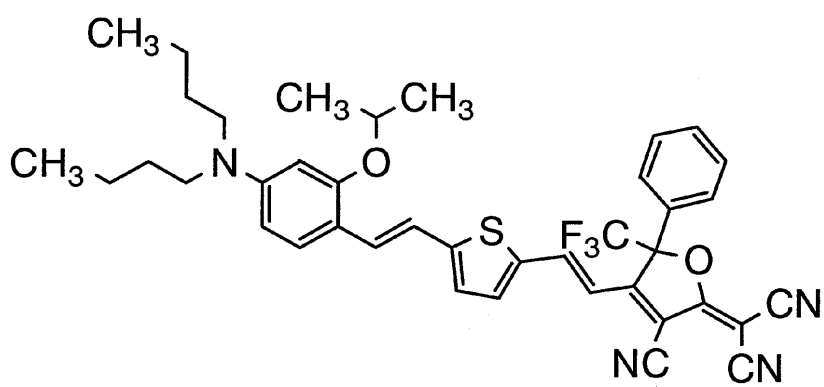
【化 3 3】



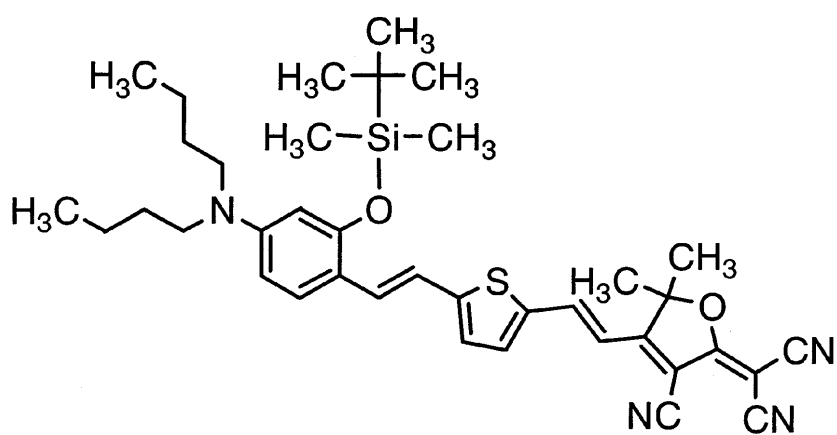
10



20

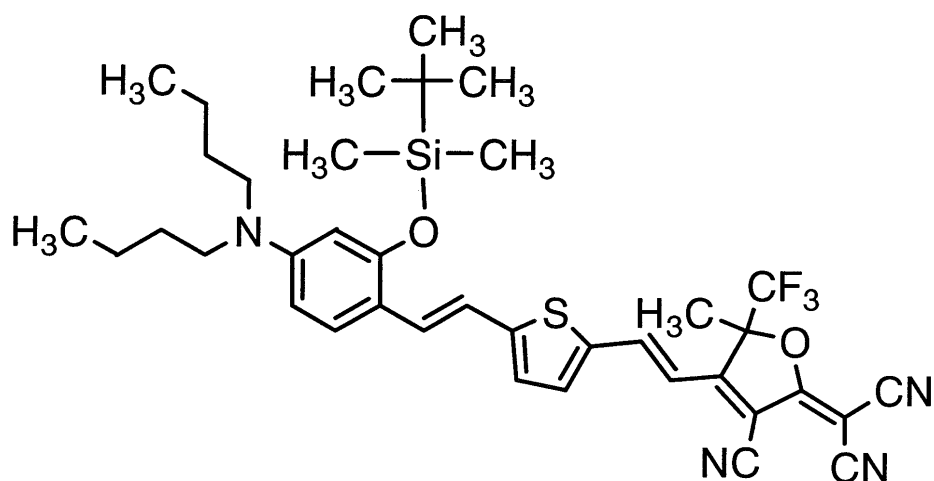


30

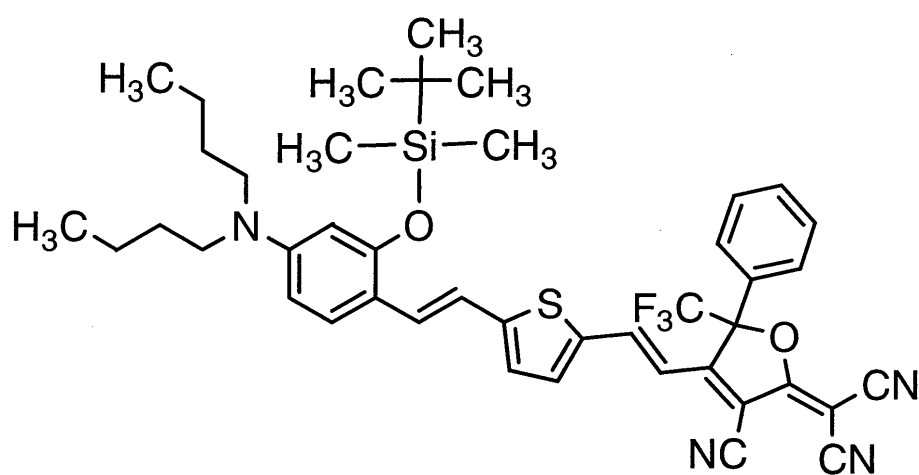


40

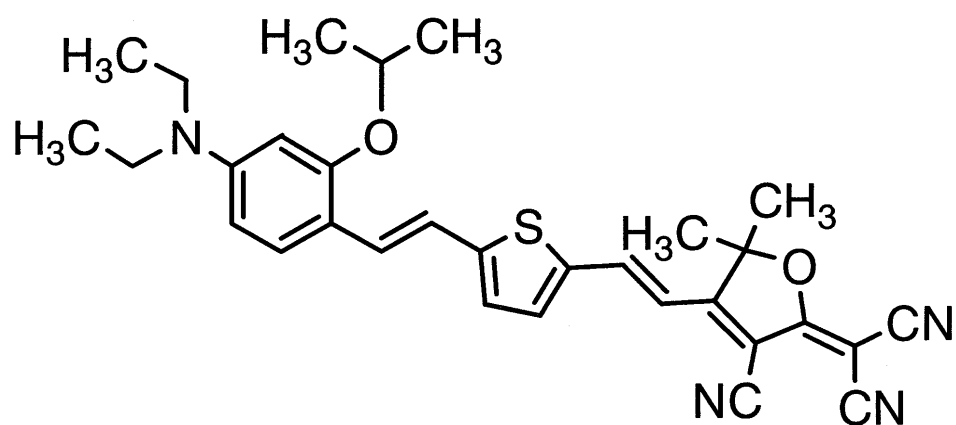
【化 3 4】



10



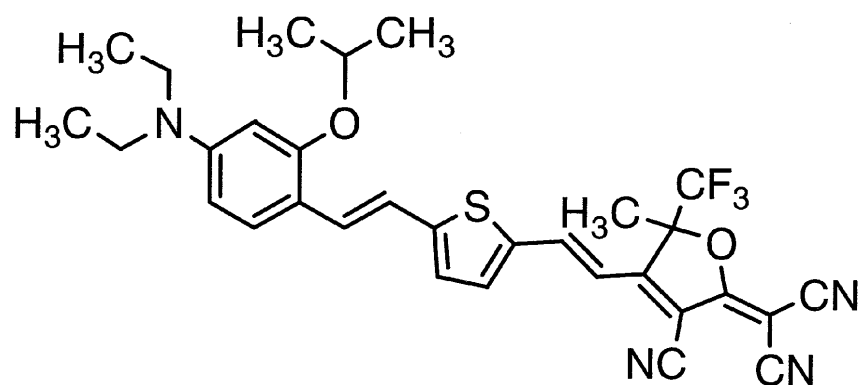
20



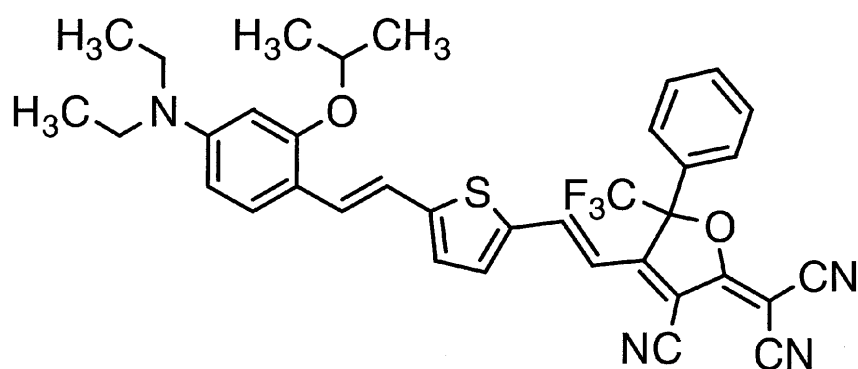
30

40

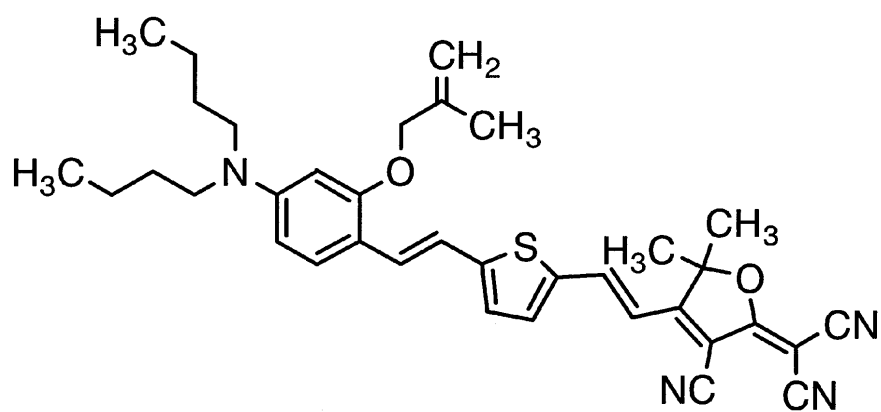
【化 3 5】



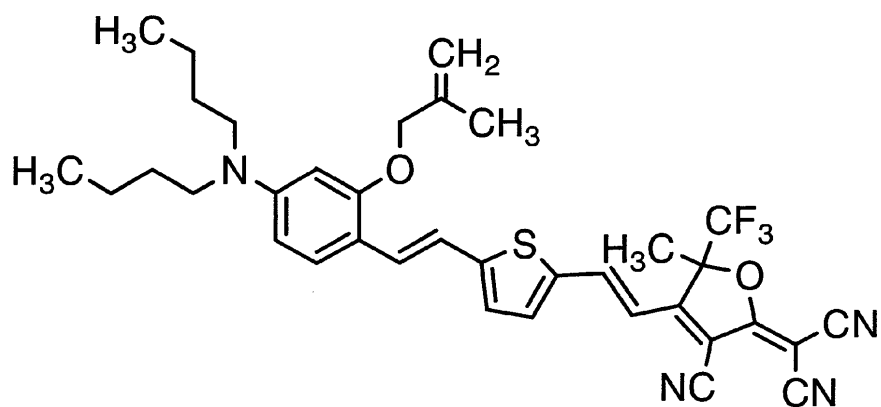
10



20

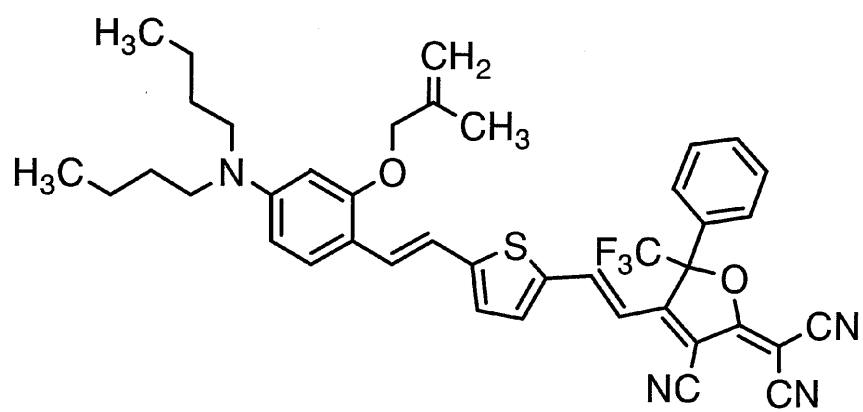


30

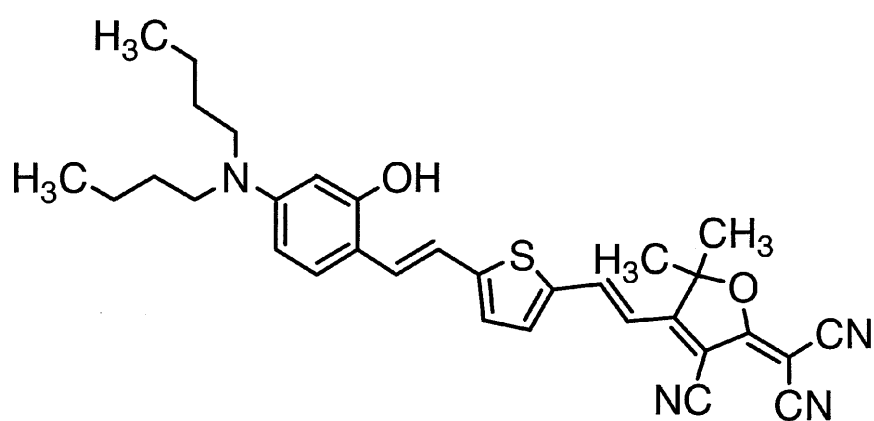


40

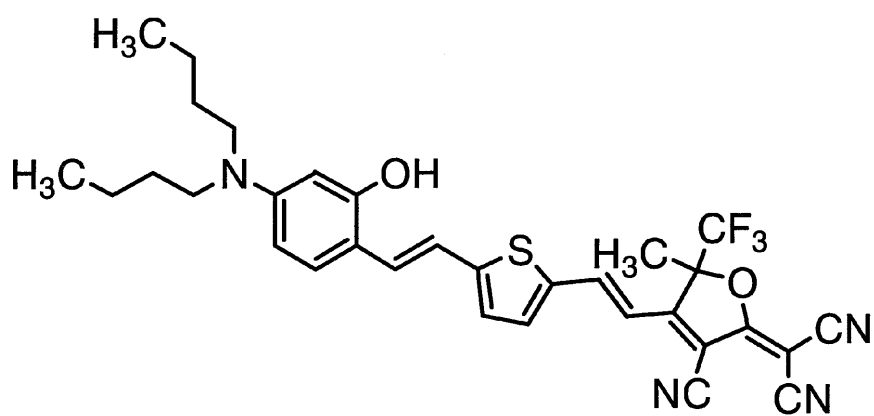
【化 3 6】



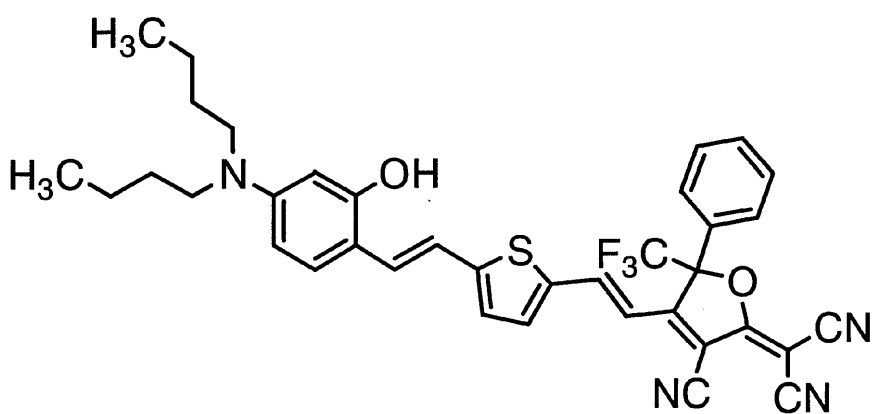
10



20

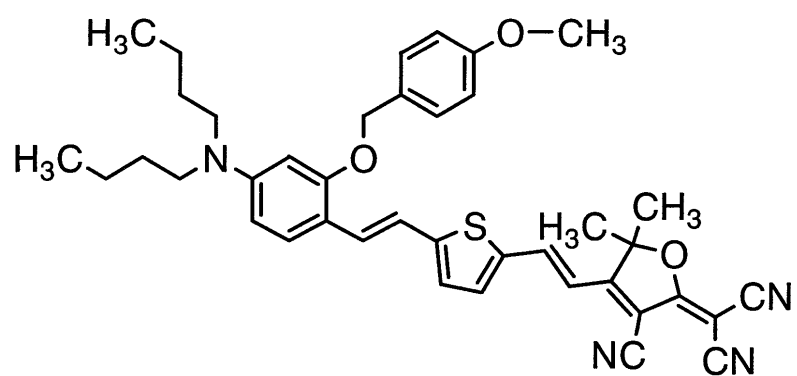


30

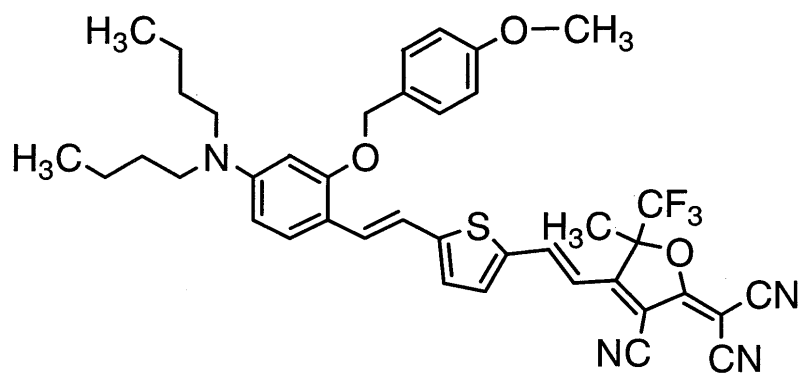


40

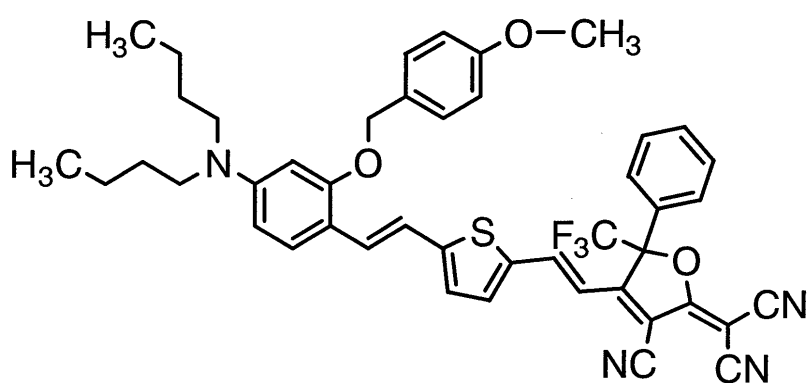
【化 3 7】



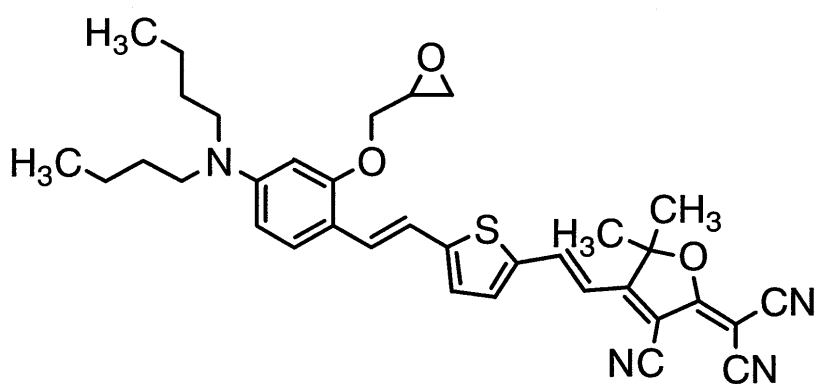
10



20



30

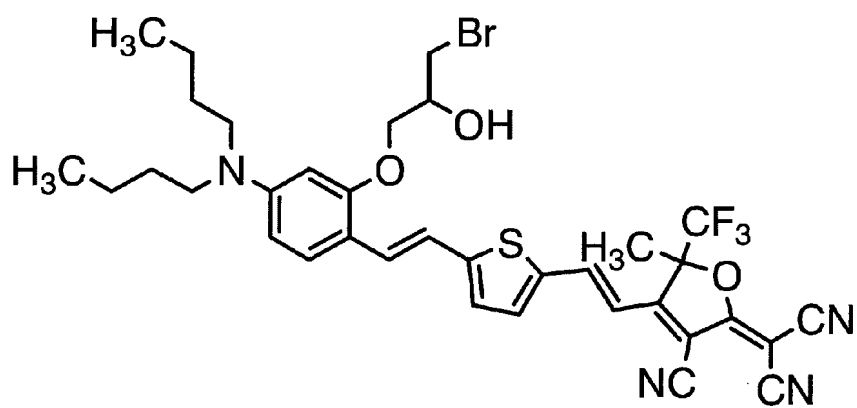


40

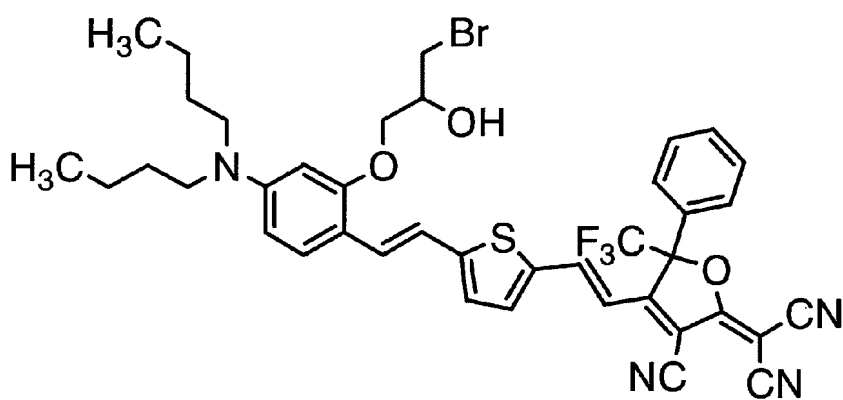
CCCCN(CC)Cc1ccc(cc1)OCC2OC2/C=C/c3ccsc3C=C4C(C)(C(F)(F)F)OC(=C5C#N)C(=C5C#N)C#NCCCCN(CCC)C1=CC=C(C=C1)/C=C/c2ccsc2C#CC3(C(F)(F)F)C(=C(C#N)C(=C(C#N)C#N)O3)c4ccccc4CCCCN(CCC)C1=CC=C(C=C1)OC(CO)CBr/C=C/c2ccsc2/C=C/C3=C(C)OC(=C3)C(=N)C#N

30

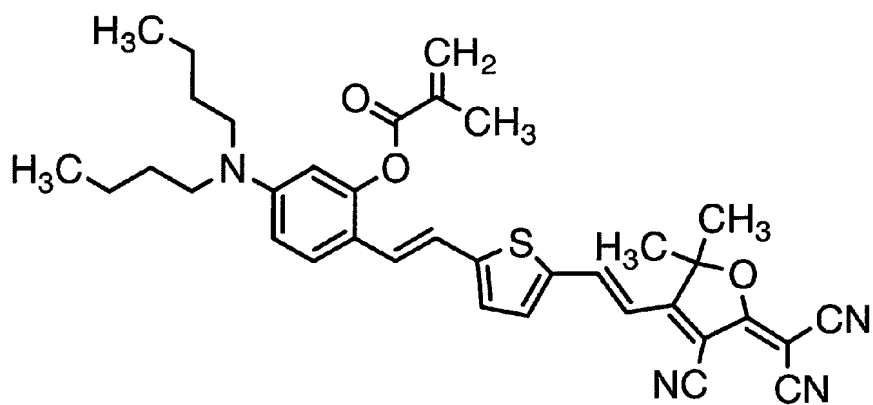
【化 3 9】



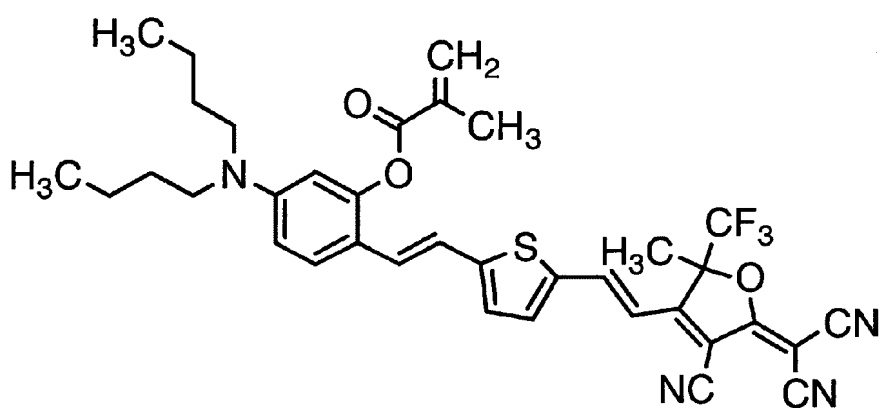
10



20

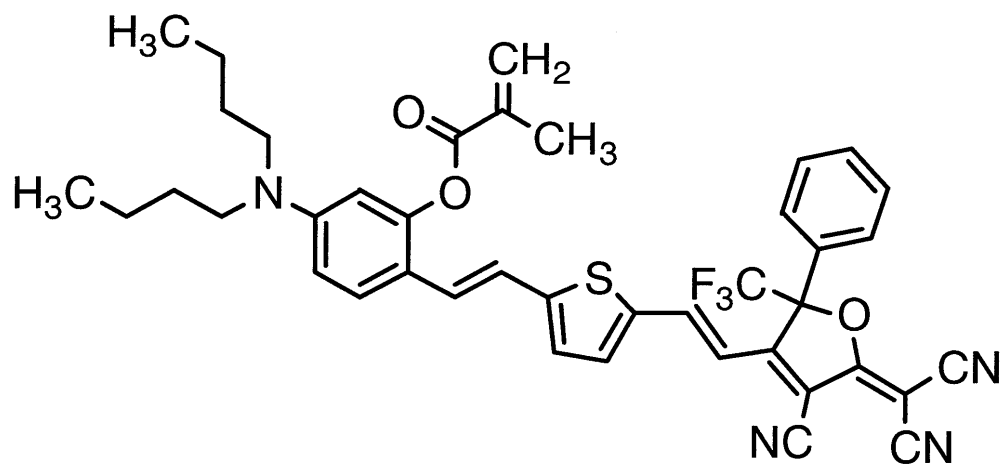


30

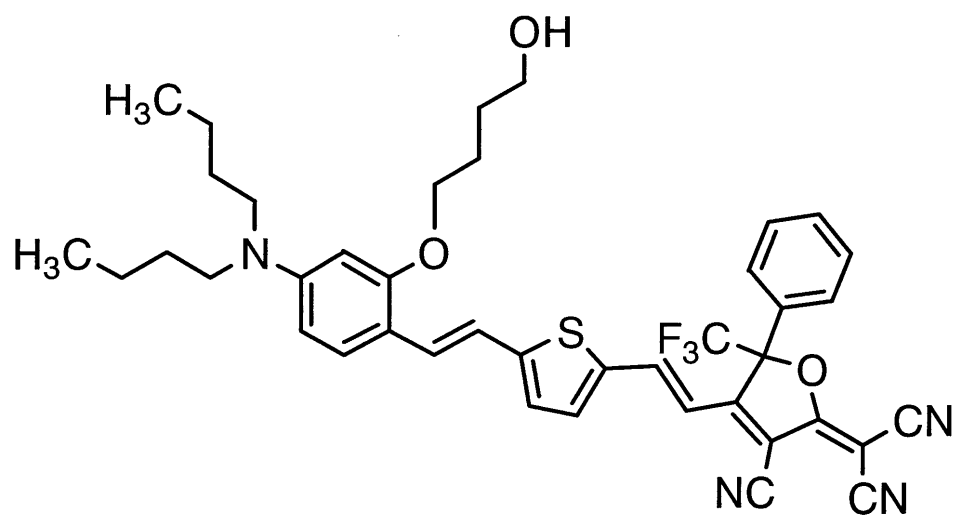


40

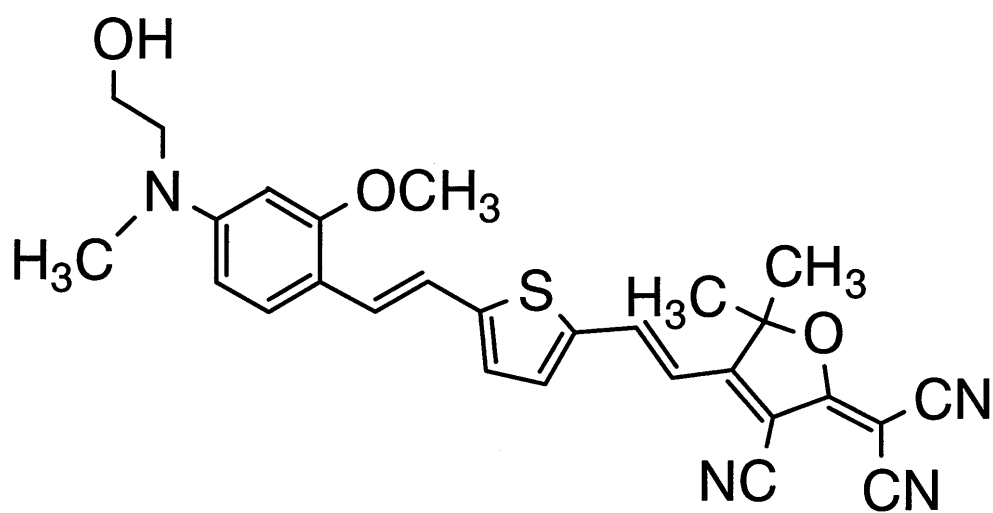
【化 40】



10



20



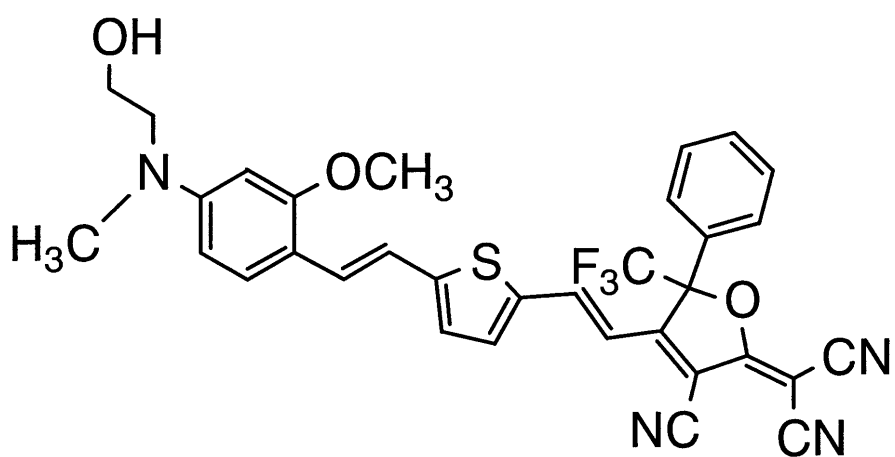
30



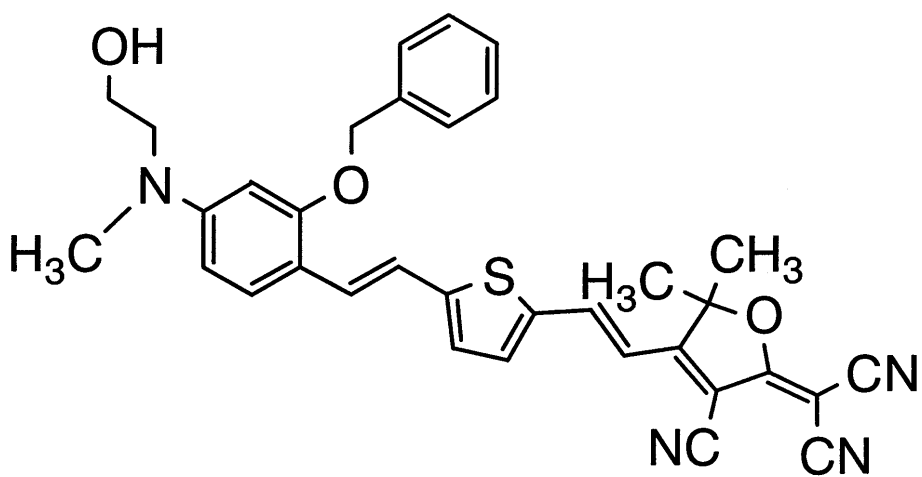
40

CN(CO)c1ccc(OC)cc1/C=C/c2cc(sc2C(F)(F)F)C(F)(F)F=C3C(C)(O)C(=C(C#N)C(=O)C#N)C3#N

10



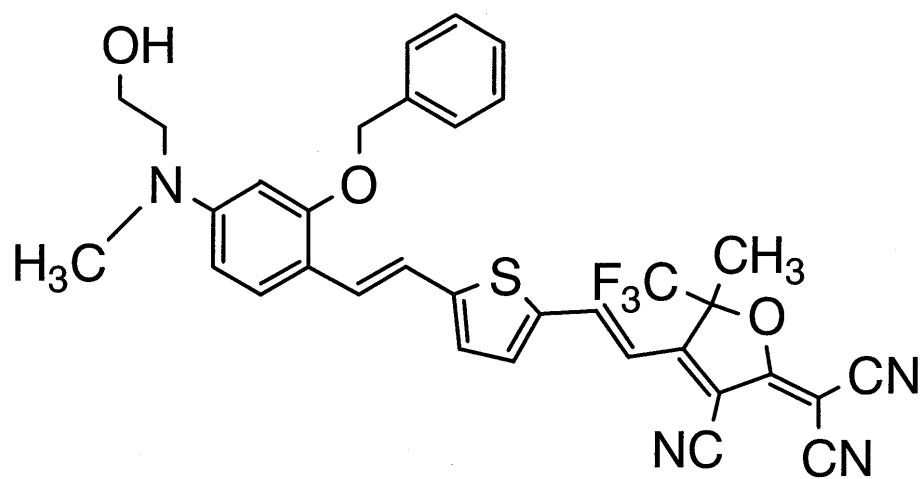
20



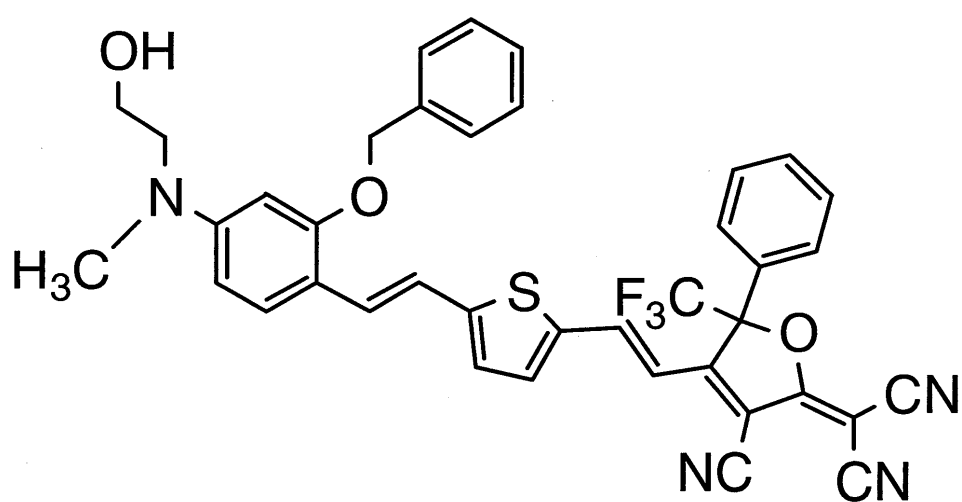
30

40

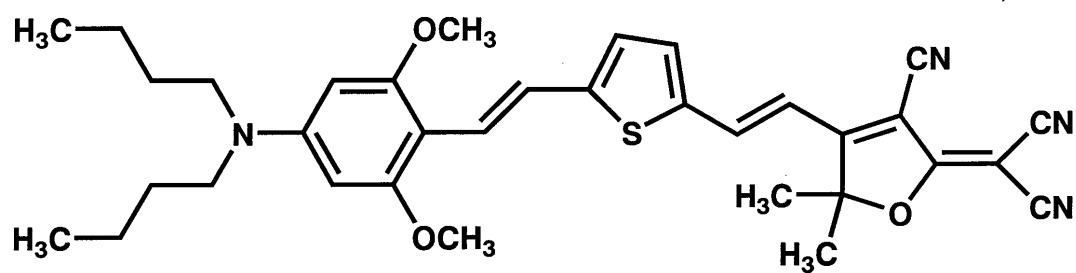
【化 4 2】



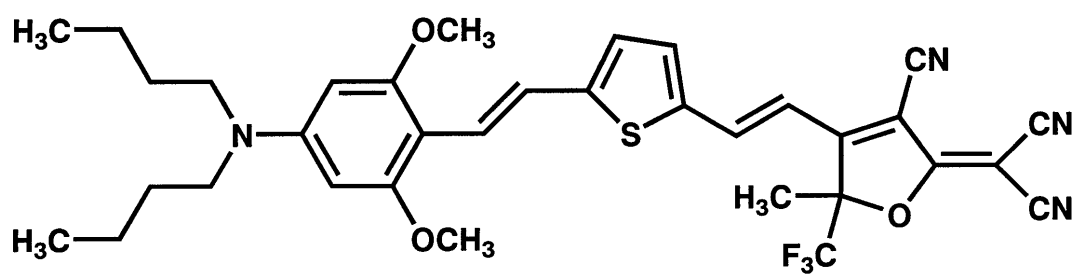
10



20

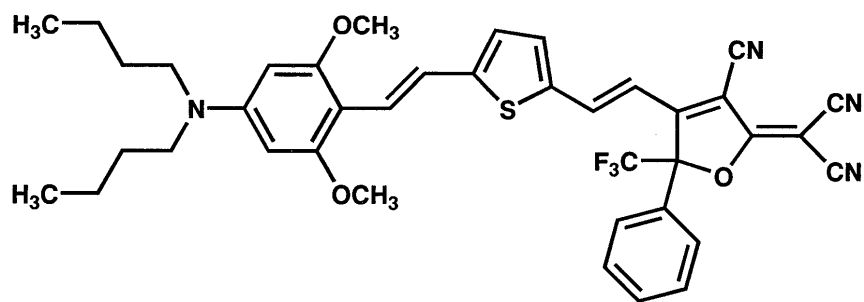


30

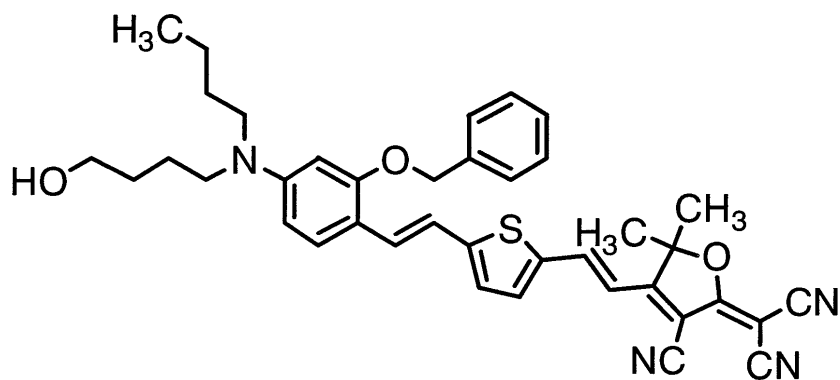


40

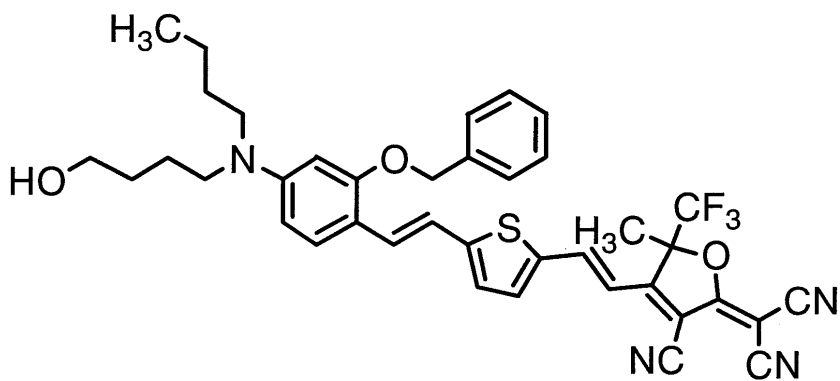
【化 4 3】



10

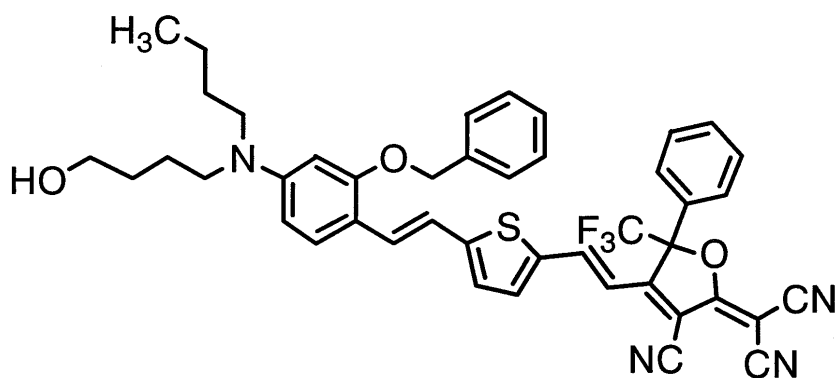


20



30

及び



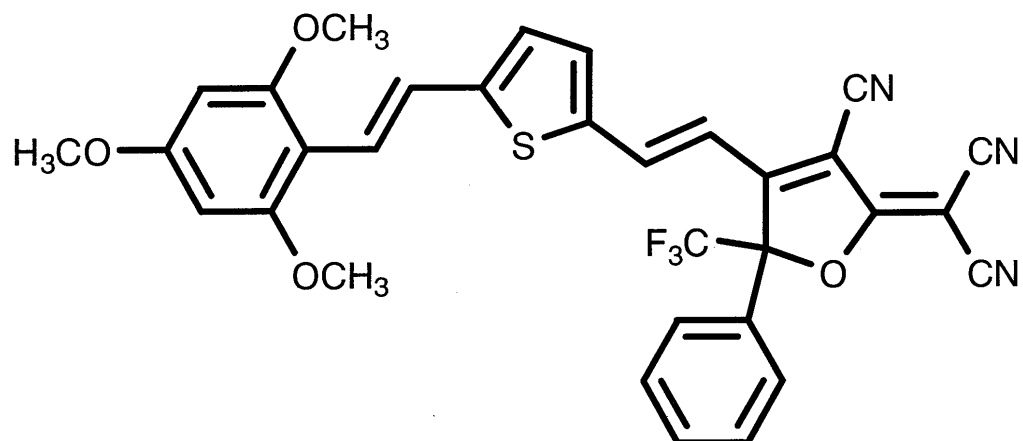
40

からなる群より選択される式で表わされる、上記<1>～<7>、<11>～<15>及び<28>～<32>項のいずれかに記載の発色団、

【0044】

<34>式

【化 4 4】



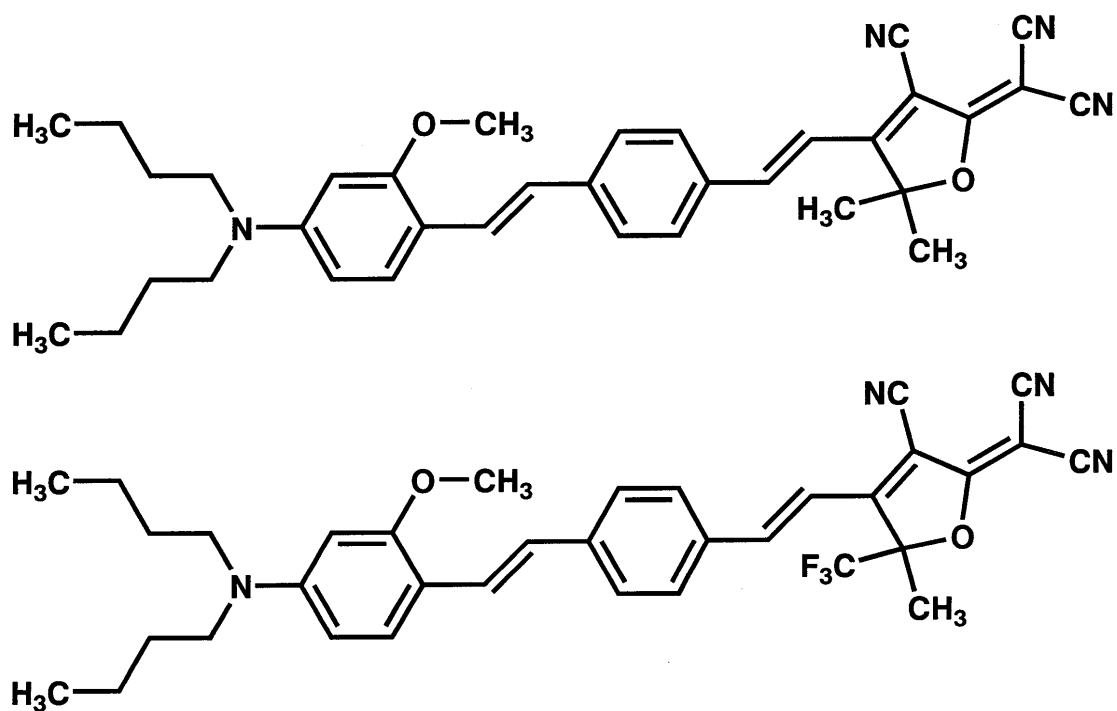
10

で表わされる、上記<1>、<2>、<4>、<5>、<9>～<13>、<16>及び
<28>～<32>項のいずれかに記載の発色団、

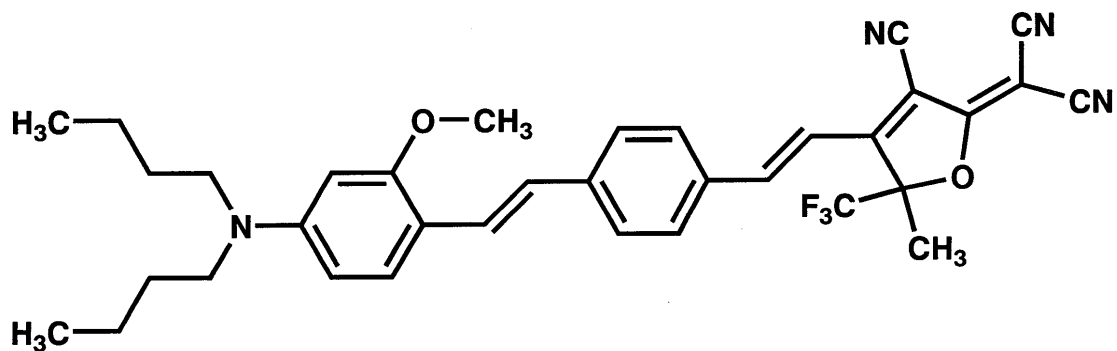
【0045】

<35>

【化 4 5】

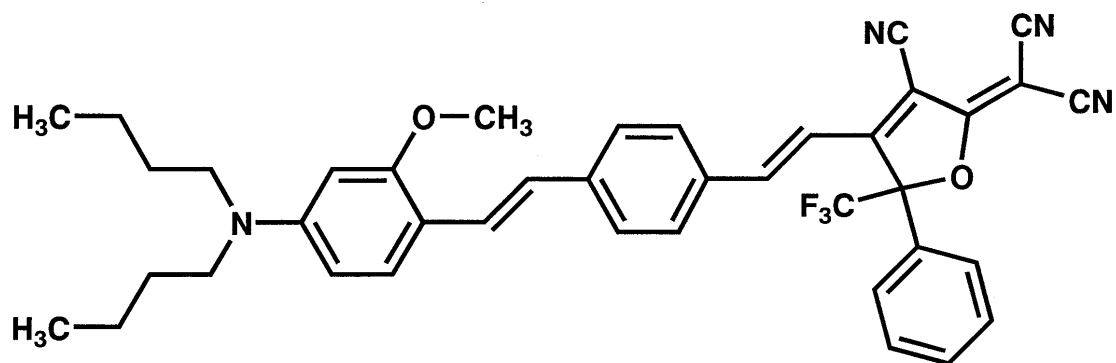


20

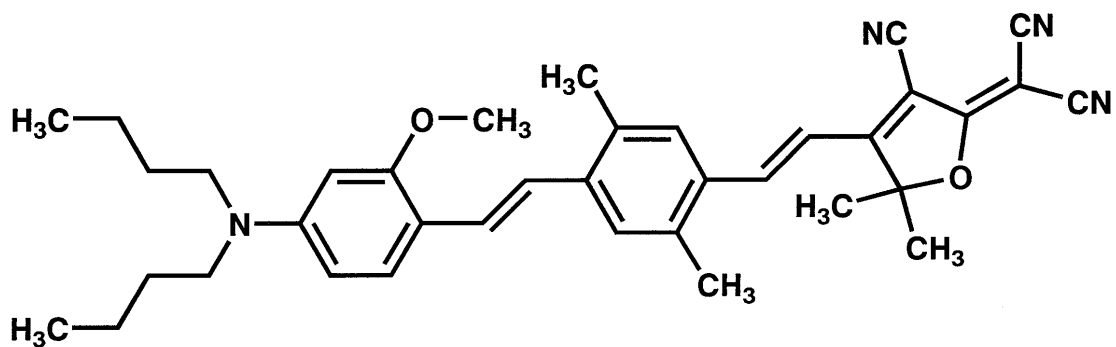


30

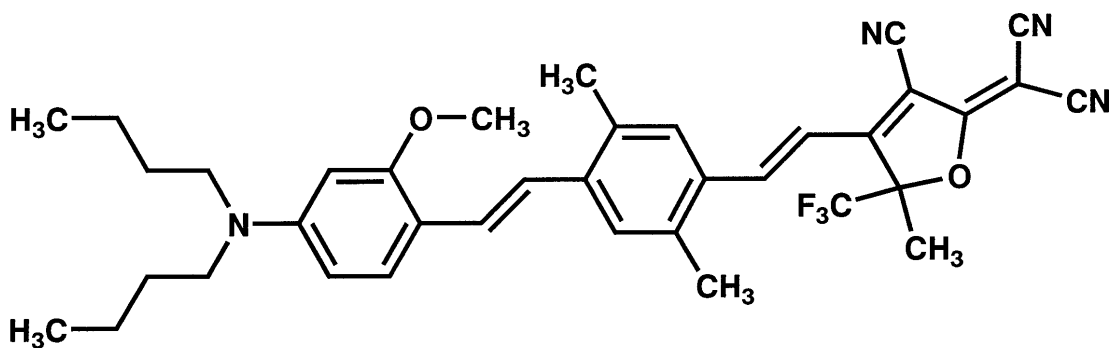
【化 4 6】



10

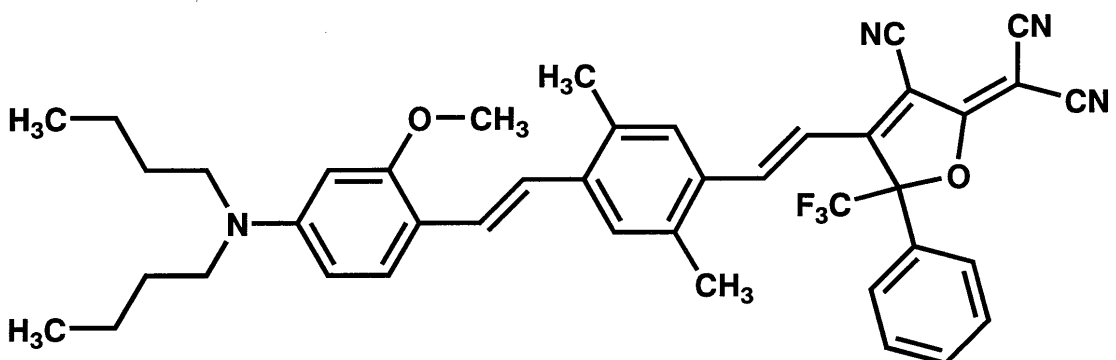


20



及び

30



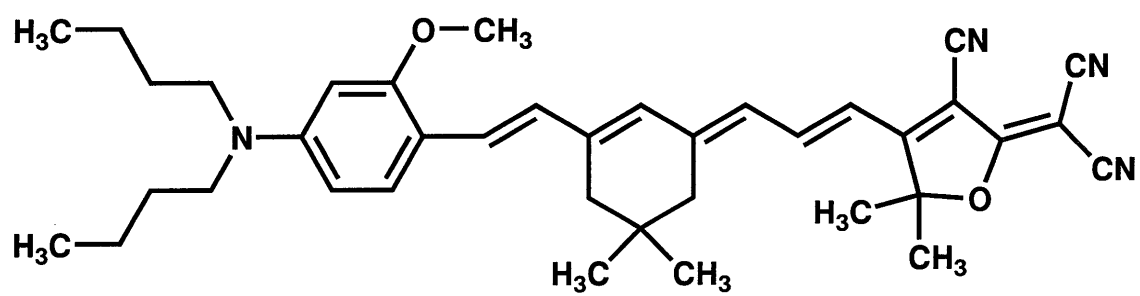
からなる群より選択される式で表わされる、上記<1>~<7>、<11>、<12>、
<17>~<19>及び<28>~<32>項のいずれかに記載の発色団、

40

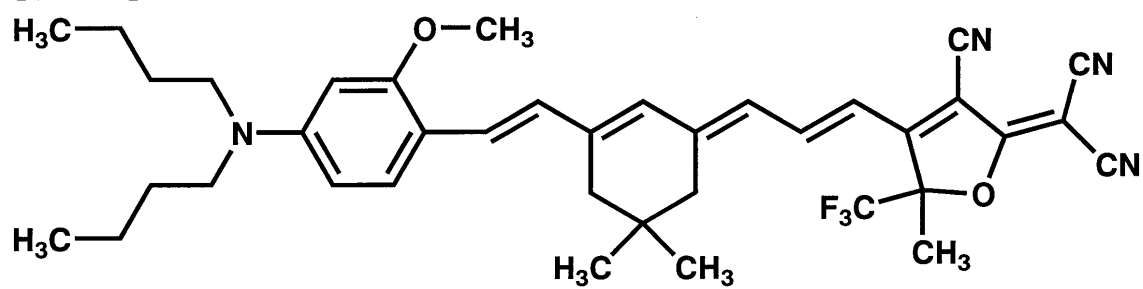
【0046】

<36>

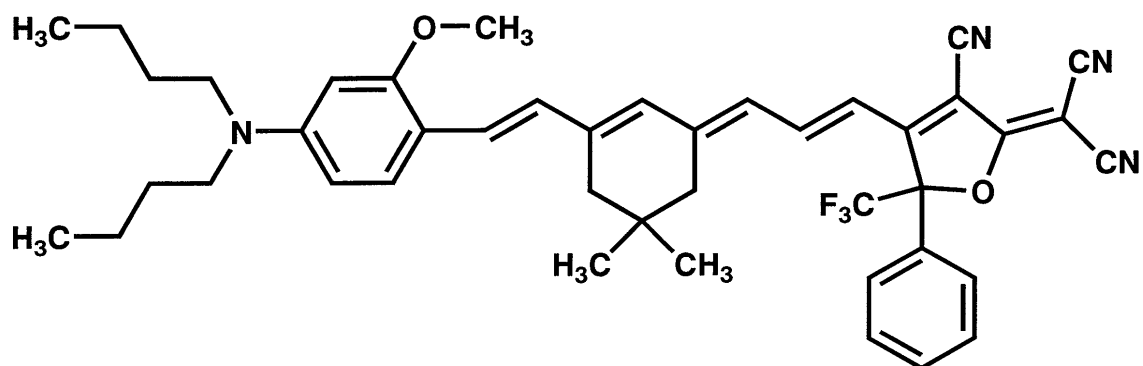
【化 4 7】



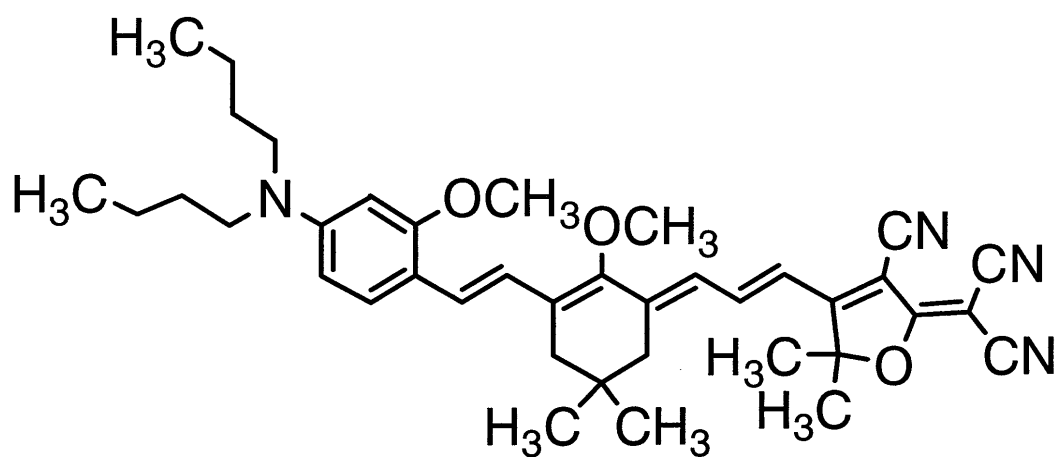
【化 4 8】



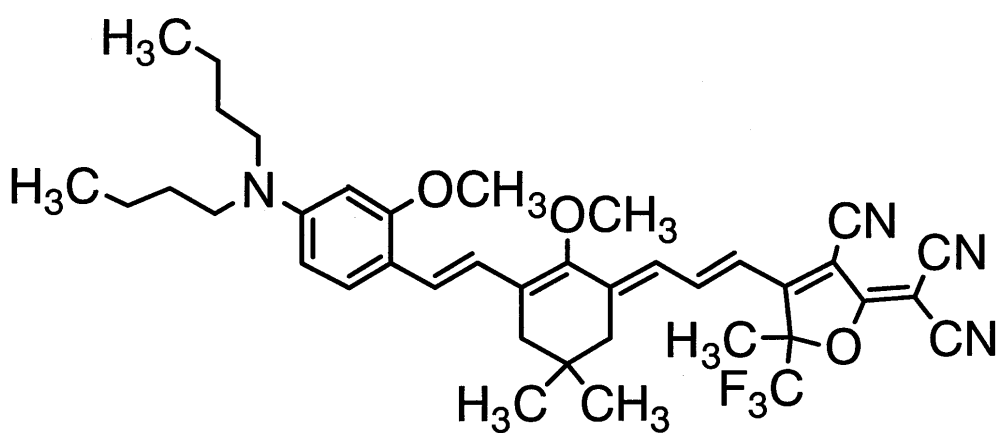
10



20

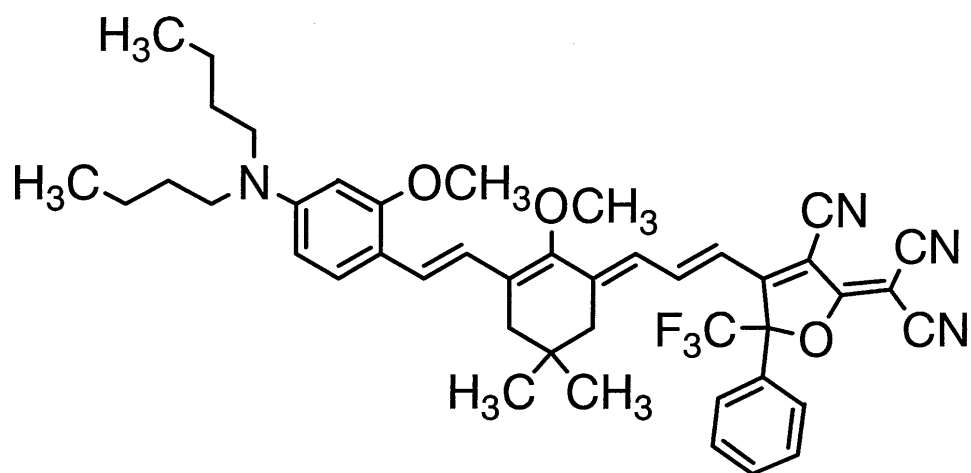


30



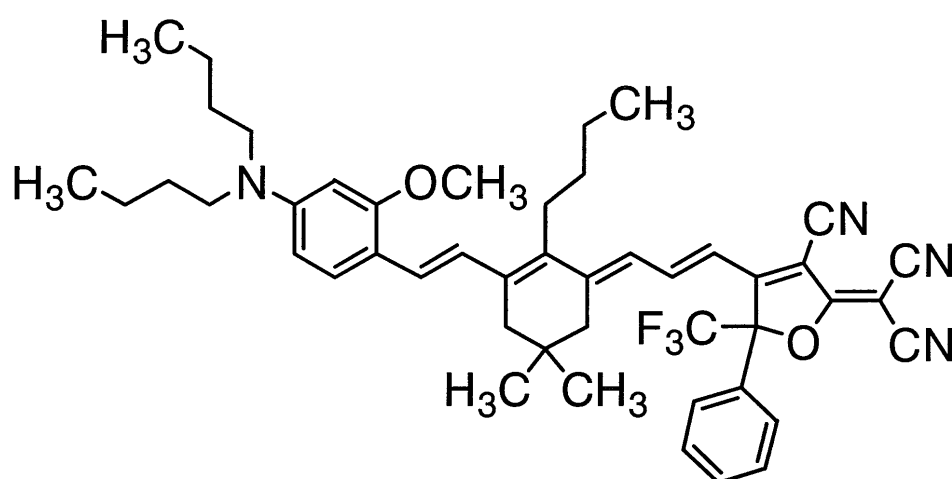
40

【化 4 9】



10

及び



20

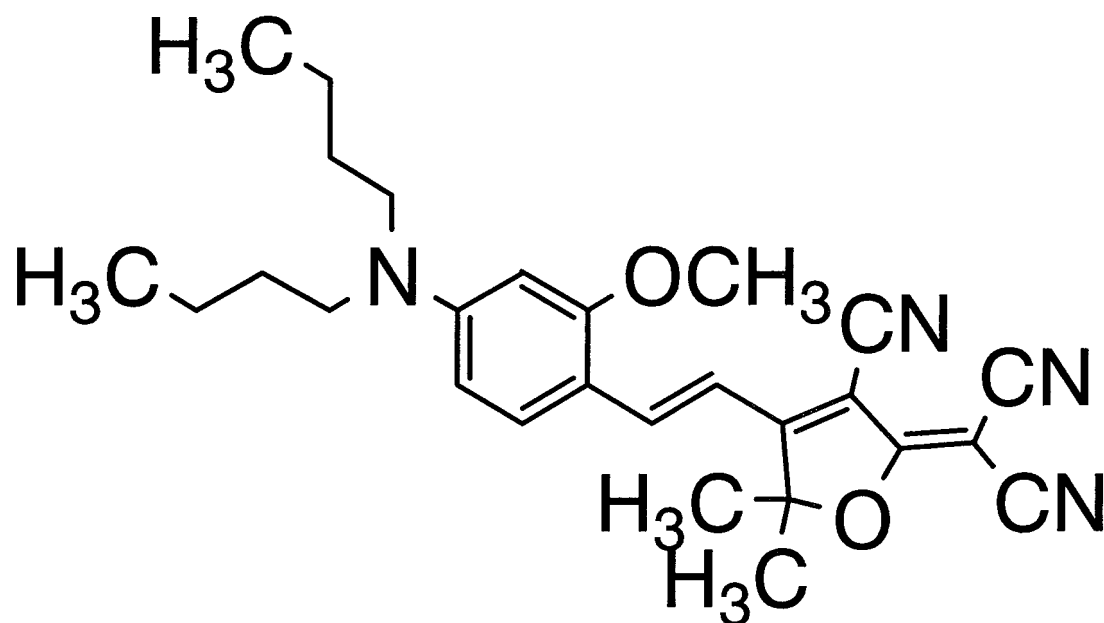
からなる群より選択される式で表わされる、上記<1>～<7>、<11>、<12>、
<20>～<22>及び<28>～<30>項のいずれかに記載の発色団、

30

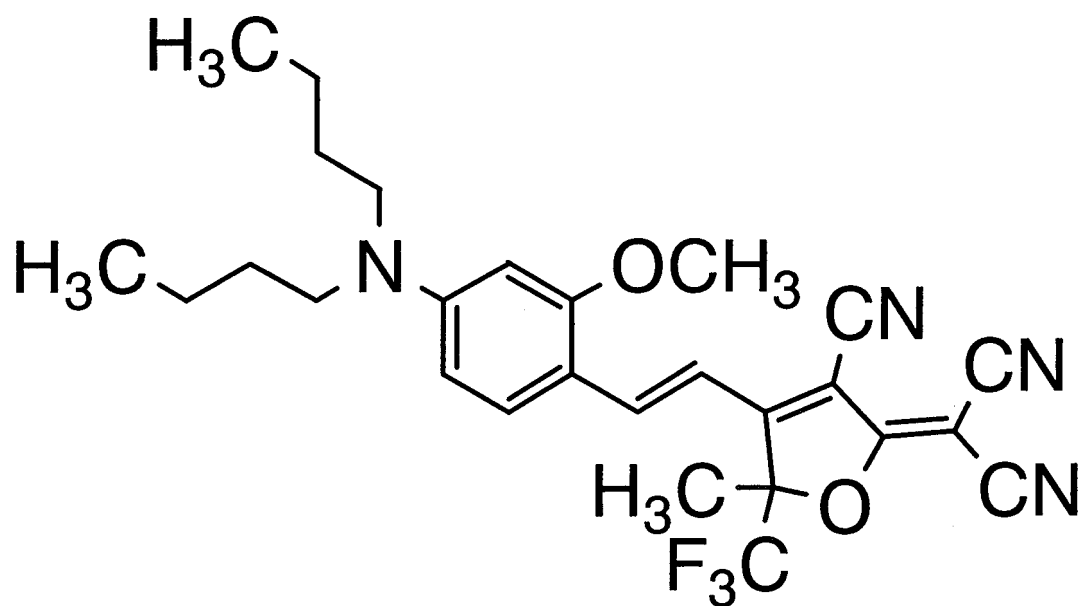
【0047】

<37>

【化 5 0】



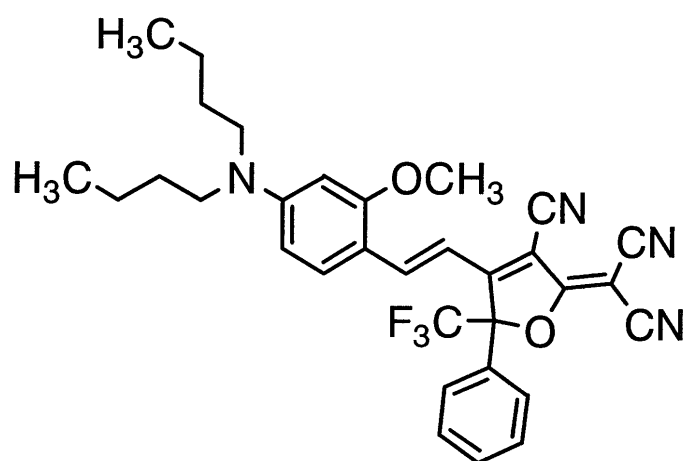
10



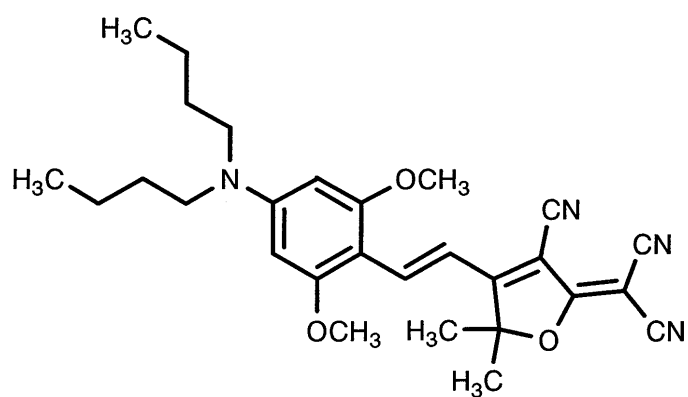
20

30

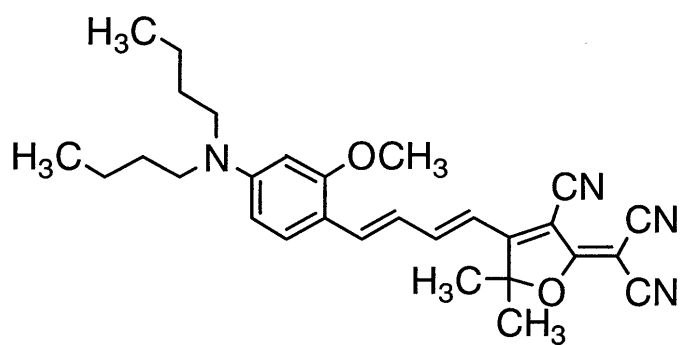
【化 5 1】



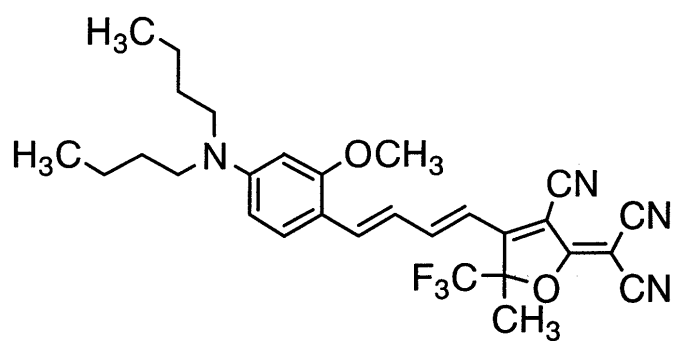
10



20

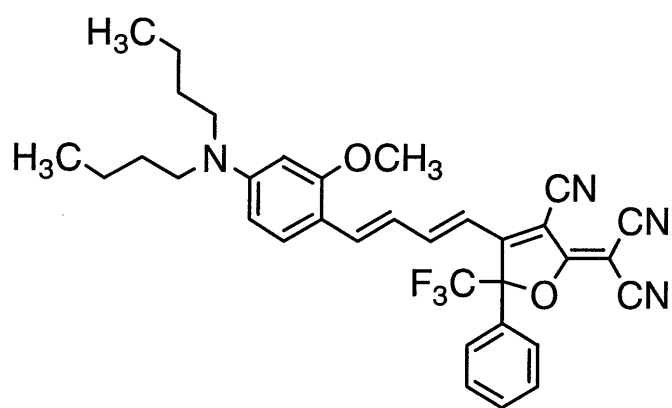


30

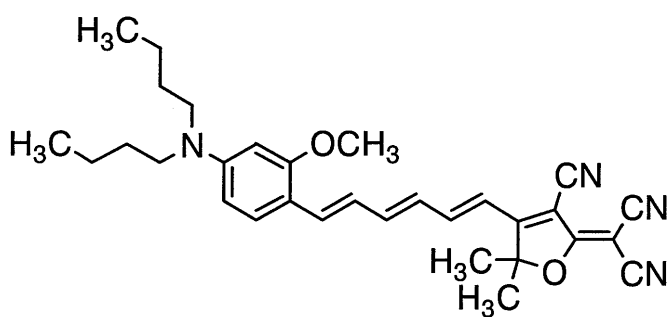


40

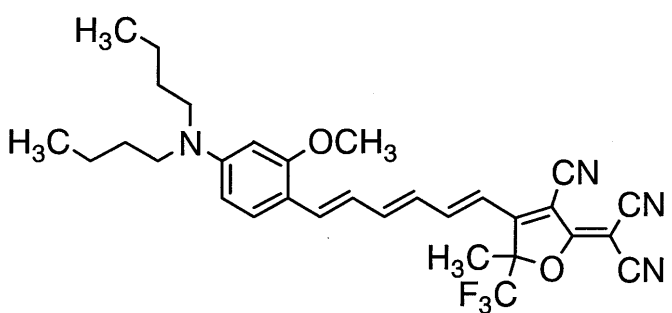
【化 5 2】



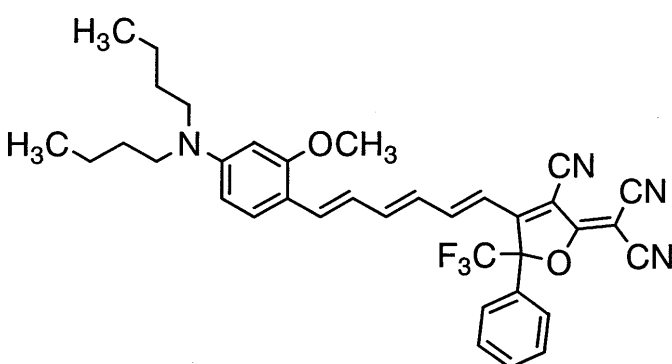
10



20

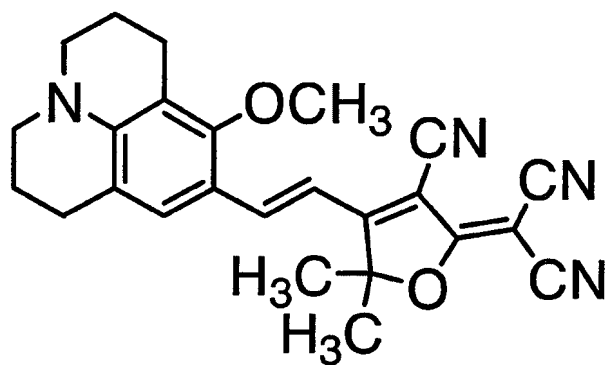


30

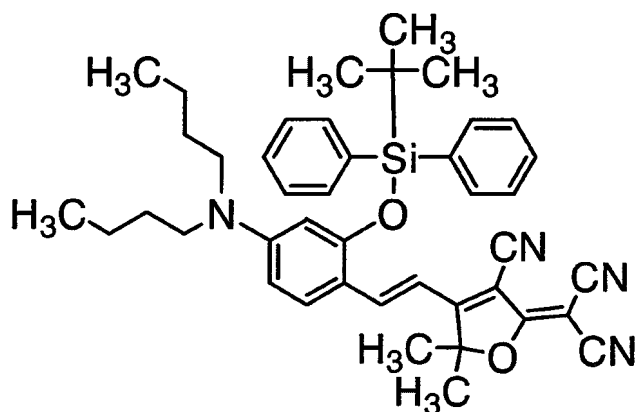


40

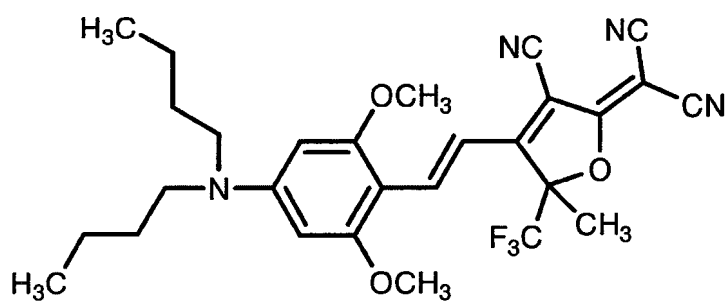
【化 5 3】



10

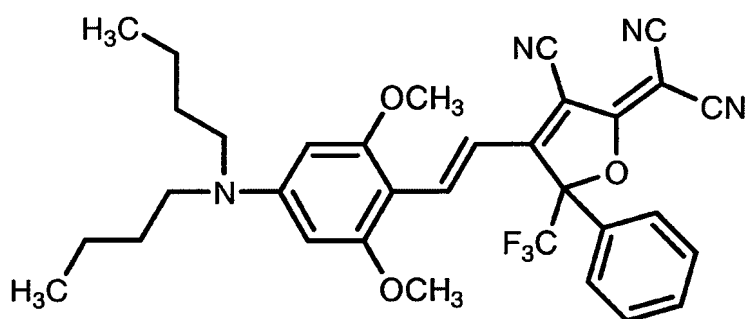


20



30

及び



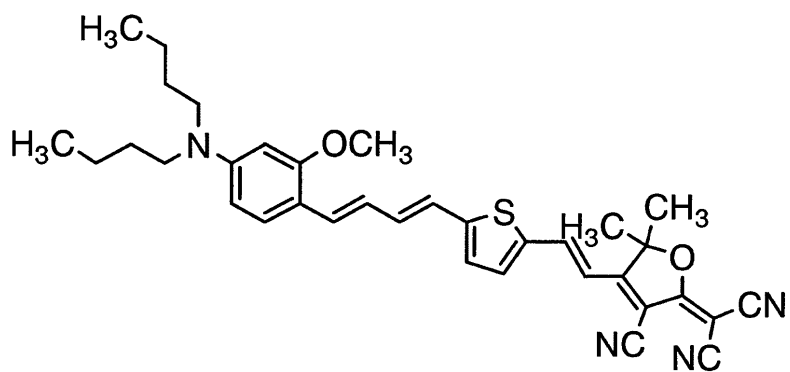
40

からなる群より選択される式で表わされる、上記<1>~<7>、<11>、<12>、
<23>、<24>、<28>~<30>項のいずれかに記載の発色団、

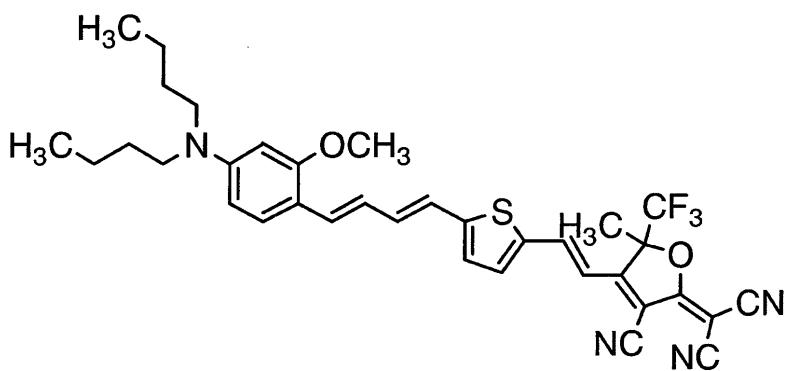
【0048】

<38>

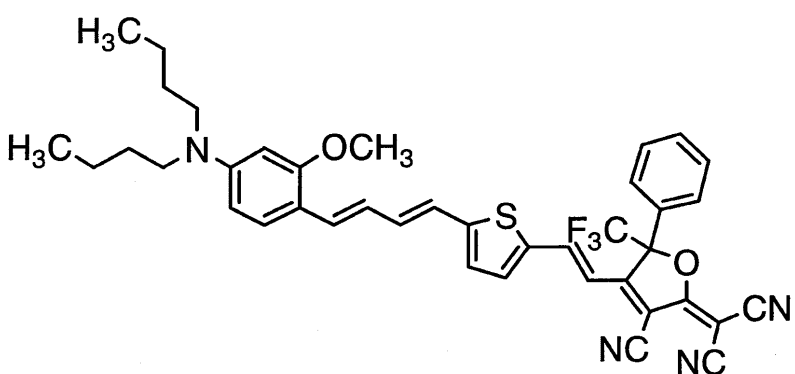
【化 5 4】



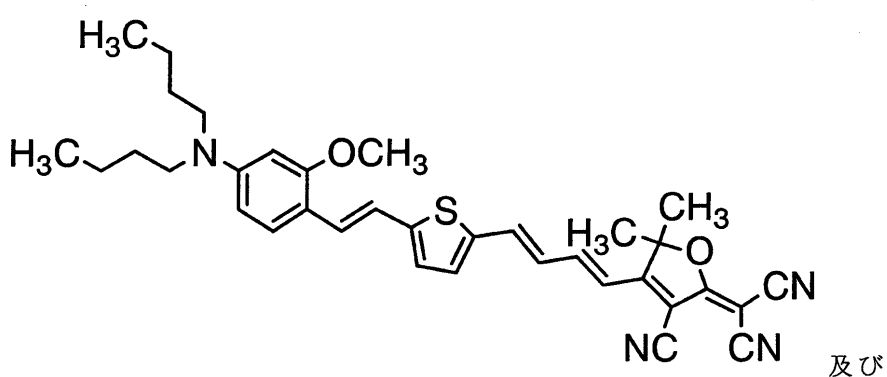
10



20



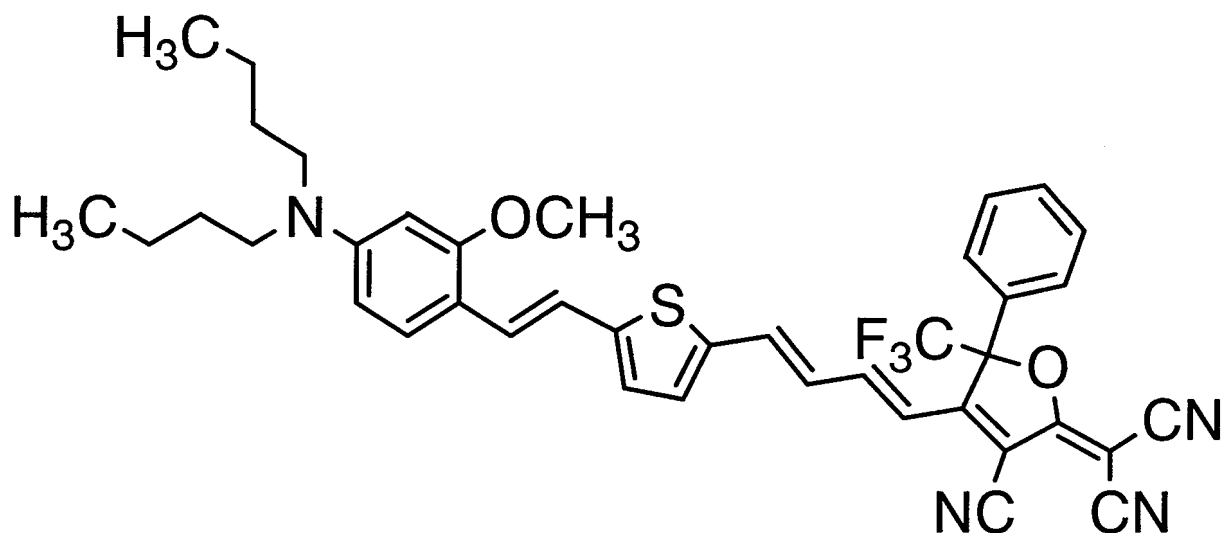
30



40

及び

【化 5 5】



10

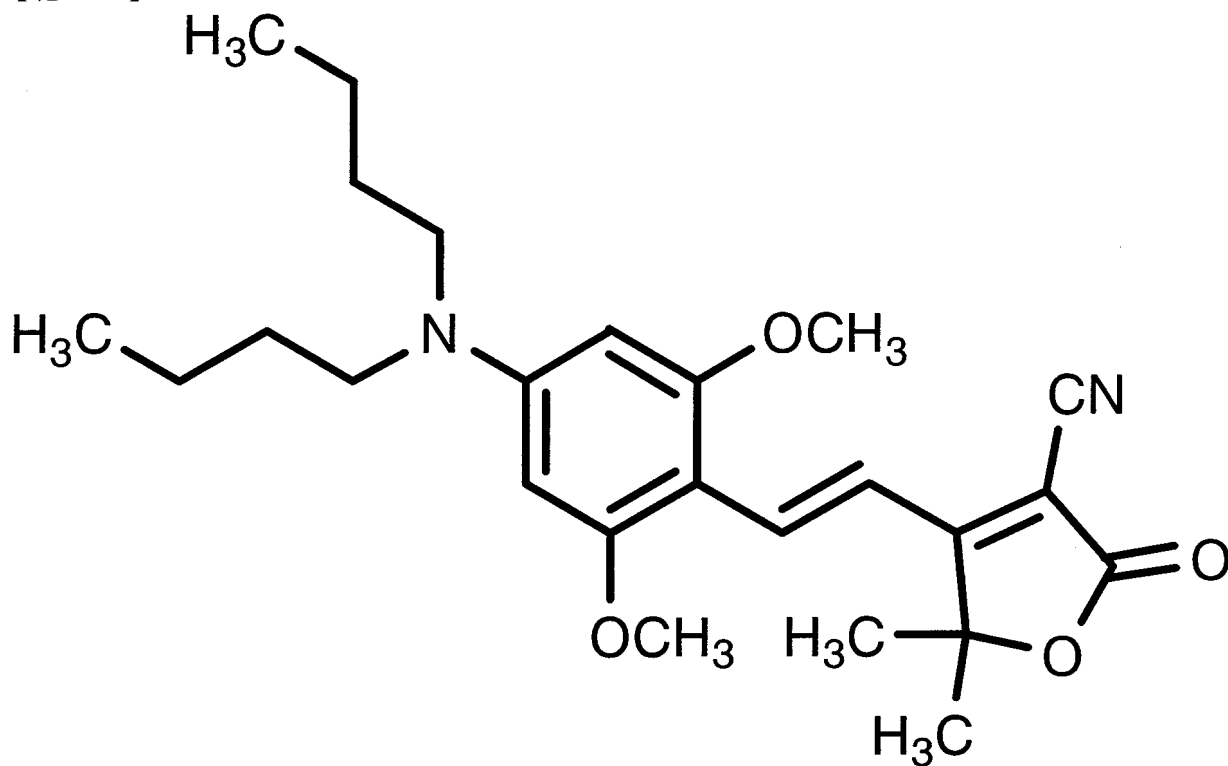
からなる群より選択される式で表わされる、上記<1>～<7>、<11>～<15>及び<28>～<31>項のいずれかに記載の発色団、

【0049】

<39>式

【化 5 6】

20



30

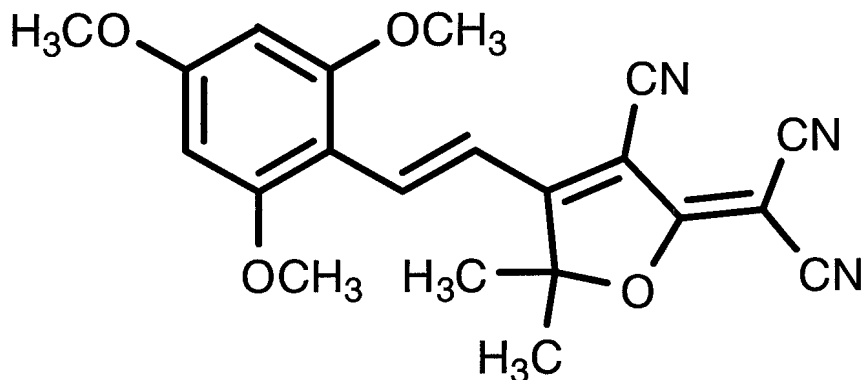
40

で表わされる、上記<1>～<7>、<11>、<12>、<25>及び<28>～<30>のいずれかに記載の発色団、

【0050】

<40>式

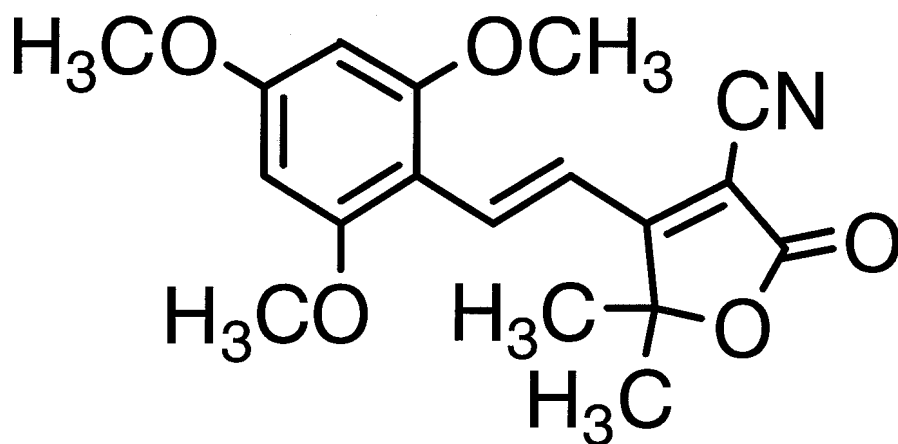
【化 5 7】



10

で表わされる、上記<1>、<2>、<4>、<5>、<9>～<12>、<26>、<28>及び<30>項のいずれかに記載の発色団、及び
<41>式

【化 5 8】



20

で表わされる、上記<1>、<2>、<4>、<5>、<9>～<12>、<27>、<28>及び<30>項のいずれかに記載の発色団
に関する。

30

【0051】

また、本発明は、

<42>上記<1>～<41>項のいずれかに記載の発色団と、当該発色団が分散される
ホスト材料とを含有する非線形光学材料、及び

<43>前記ホスト材料は、前記発色団との間に共有結合を形成し得る反応性官能基を有
する樹脂を含有し、前記発色団の少なくとも一部は、当該樹脂と結合している上記<42>
項に記載の非線形光学材料

に関する。

40

【0052】

また、本発明は、

<44>上記<1>～<41>項のいずれかに記載の発色団又は上記<42>若しくは<
43>項に記載の非線形光学材料によって形成される膜を有する非線形光学素子、

<45>上記<1>～<41>項のいずれかに記載の発色団又は上記<42>若しくは<
43>に記載の非線形光学材料によって形成される光導波路を有する非線形光学素子、及
び

<46>上記<1>～<41>項のいずれかに記載の発色団を含む非線形光学素子
に関する。

【発明の効果】

50

【0053】

本発明に基づく非線形光学化合物は、ドナー構造部Dに置換オキシ基で置換されたアリール基を含むことで、有意に耐熱性を損なうことなく、非線形光学特性を向上させる効果を有する。このような大きな非線形光学効果を示す非線形光学化合物を含む材料により非線形光学素子を作製することにより、より小さな外場の印加により光の強度や位相を変化させることが可能となる。

【0054】

例えば、電気光学効果を用いた光変調器においては、より低い電力で光変調器を駆動することが可能となり、省エネルギー化が図れるとともに、小型化が可能となる。また、大きな非線形光学効果は、弱い電場でも光の強度や位相が変化することから、電子集積回路の漏洩電界を測定する電界センサーや、テラヘルツ電磁波のセンサーなどにも用いることが可能となる。さらには、電子回路との組み合わせにより電子回路間の光による信号伝達などにも用いることができるようになる（例えば、“Low (Sub<ETH>1-Volt) Halfwave Voltage Polymeric Electro-optic Modulators Achieved by Controlling Chromophore Shape.” Y. Shi, et. Al., Science, vol.288, 119 (2000)参照）。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】本発明に係る非線形光学素子の実施形態の一例である光導波路の模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0056】

以下に、本明細書において用いられる用語の意味を記載し、本発明について更に詳細に説明する。

【0057】

ドナー構造部D

【0058】

本発明において、「ドナー構造部D」は、置換オキシ基で置換されたアリール基を含むものであれば、特に限定されない。

【0059】

本発明において「置換オキシ基」とは、ヒドロキシ基（-OH）又はヒドロキシ基の水素原子が置換基で置換された構造を意味する。

【0060】

上記「置換オキシ基で置換されたアリール基」における「アリール基」としては、単環式芳香族炭化水素基（以下、単環式アリール基という）又は多環式芳香族炭化水素基（以下、多環式アリール基という）等が挙げられる。

「単環式アリール基」としては、例えば、好ましくはC5～10環基、より好ましくはC5～7環基、さらにより好ましくはC5～6環基、最も好ましくは、C6環基（すなわち、フェニル基）等が挙げられる。ここで、例えば、C5～10環とは、環を形成する炭素原子が5～10個であることを意味し、以下同様である。

「多環式アリール基」としては、例えば、二環が縮合したアリール基及び三環が縮合したアリール基等が挙げられる。二環が縮合したアリール基としては、例えば、好ましくはC8～12環基等、より好ましくはC9～10環基等、最も好ましくはC10環基（すなわち、ナフチル基）等が挙げられる。

【0061】

上記「置換オキシ基」における「置換基」としては、例えば、(1)置換基を有していてもよいアルキル基、(2)置換基を有していてもよいハロアルキル基、(3)置換基を有していてもよいアリール基、(4)置換基を有していてもよいヘテロアリール基、(5)置換基を有していてもよいアラルキル基、(6)置換基を有していてもよいシリル基、(7)置換基を有していてもよいアルケニル基、(8)置換基を有していてもよいアルキニル基、(9)置換基を有していてもよいアシル基、(10)置換基を有していてもよいアルケニルカルボニル基等が挙げ

られる。

【0062】

上記「(1)置換基を有していてもよいアルキル基」における「アルキル基」としては、直鎖状または分枝鎖状のC1～20アルキル基等が挙げられる。ここで、「C1～20のアルキル基」とは、当該アルキル基を構成する炭素原子の数が1～20であるアルキル基を意味し、以下同様である。当該アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等が挙げられる。当該アルキル基としては、好ましくは、C1～6アルキル基等が挙げられる。より好ましくは、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられる。

10

【0063】

上記「(2)置換基を有していてもよいハロアルキル基」における「ハロアルキル基」としては、少なくとも1つの同一又は異なるハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）で置換された直鎖状または分枝鎖状のC1～20アルキル基等が挙げられる。当該ハロアルキル基としては、好ましくは、例えばハロC1～6アルキル基等が挙げられる。より好ましくは、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、1,2-ジフルオロエチル基、クロロメチル基、2-クロロエチル基、1,2-ジクロロエチル基、ブロモメチル基、2-ブロモエチル基、1-ブロモプロピル基、2-ブロモプロピル基、3-ブロモプロピル基、ヨードメチル基等が挙げられる。

20

【0064】

上記「(3)置換基を有していてもよいアリール基」における「アリール基」としては、上記置換オキシアリールにおける「アリール基」と同一のアリール基等が挙げられる。当該アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0065】

上記「(4)置換基を有していてもよいヘテロアリール基」における「ヘテロアリール基」としては、(a)酸素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群より、同一又は異なって選択される1若しくは2以上、好ましくは1～3のヘテロ原子を含む5員若しくは6員の単環式芳香族複素環基、(b)当該単環式芳香族複素環基とアリール基（置換オキシアリールにおける「アリール基」と同一のアリール基等）が縮合した縮合環式芳香族複素環基、及び、(c)同一又は異なる当該単環式芳香族複素環基が互いに縮合した縮合環式芳香族複素環基等が挙げられる。当該ヘテロアリール基としては、例えば、ピロリル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾル基、オキサゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリル基、ベンゾフラニル基、インドリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイソオキサゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基、ベンゾイソチアジアゾリル基、インダゾリル基、インダゾリル基、プリニル基、キノリル基、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、キナゾリル基、シンノリニル基、プテリジニル基、ピリド[3,2-b]ピリジル基等が挙げられる。

30

40

【0066】

上記「(5)置換基を有していてもよいアラルキル基」における「アラルキル基」としては、少なくとも1つのアリール基で置換されたアルキル基等が挙げられる。当該アリール基としては、上記置換オキシアリールにおける「アリール基」等が挙げられる。当該「アルキル基」としては「(1)置換基を有していてもよいアルキル基」における「アルキル基

50

」等が挙げられる。当該アラルキル基としては、例えばベンジル基、1-フェニルエチル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等が挙げられる。

【0067】

上記「(7)置換基を有していてもよいアルケニル基」における「アルケニル基」としては、直鎖状または分枝鎖状のC2～20アルケニル基等が挙げられる。当該「アルケニル基」としては、好ましくは、例えば、C2～6アルケニル基等が挙げられる。より好ましくは、例えば、エテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチルエテニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基等が挙げられる。

10

【0068】

上記「(8)置換基を有していてもよいアルキニル基」における「アルキニル基」としては直鎖状または分枝鎖状のC3～20アルキニル基等が挙げられる。当該「アルキニル基」としては、好ましくは、例えば、C3～6アルキニル基等が挙げられる。より好ましくは、例えば、2-プロピニル基、1-メチル-2-プロピニル基、1,1-ジメチル-2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-ペンチニル基、2-ペンチニル基、3-ペンチニル基、4-ペンチニル基等が挙げられる。

【0069】

上記「(9)置換基を有していてもよいアシル基」における「アシル基」としては、直鎖状または分枝鎖状のC1～20アシル基等が挙げられる。当該「アシル基」としては、好ましくは、例えば、C1～6アシル基等が挙げられる。より好ましくは、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基等が挙げられる。

20

【0070】

上記「(10)置換基を有していてもよいアルケニルカルボニル基」における「アルケニル」としては、例えば、上記「(7)置換基を有していてもよいアルケニル基」における「アルケニル基」等が挙げられる。

【0071】

上記「(1)置換基を有していてもよいアルキル基」、「(2)置換基を有していてもよいハロアルキル基」、「(3)置換基を有していてもよいアリール基」、「(4)置換基を有していてもよいヘテロアリール基」、「(5)置換基を有していてもよいアラルキル基」、「(6)置換基を有していてもよいシリル基」、「(7)置換基を有していてもよいアルケニル基」、「(8)置換基を有していてもよいアルキニル基」、「(9)置換基を有していてもよいアシル基」及び「(10)置換基を有していてもよいアルケニルカルボニル基」における「置換基」としては、特に限定されないが、例えば、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、オキシラニル基、メルカプト基、アミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、スルフィノ基、ホスホノ基、ニトロ基、シアノ基、アミジノ基、イミノ基、ジヒドロボロノ基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子等）、スルフィニル基、スルホニル基、アシル基、オキソ基、チオキソ基等が挙げられる。当該置換基は、1つの置換基であってもよいし、同一又は異なる2以上の置換基であってもよい。

30

40

【0072】

上記「置換基」としての「アルキル基」、「ハロアルキル基」、「アリール基」、「アルケニル基」、「アルキニル基」、「アシル基」としては、例えば、それぞれ、「(1)置換基を有していてもよいアルキル基」における「アルキル基」、「(2)置換基を有していてもよいハロアルキル基」における「ハロアルキル基」、「(3)置換基を有していてもよいアリール基」における「アリール基」、「(7)置換基を有していてもよいアルケニル基」における「アルケニル基」、「(8)置換基を有していてもよいアルキニル基」における「アルキニル基」、「(9)置換基を有していてもよいアシル基」における「アシル基」等

50

が挙げられる。

【0073】

本発明における「置換オキシ基」としては、好ましくは、例えば、(a)置換基を有していてもよいアルコキシ基、(b)置換基を有していてもよいアリールオキシ基、(c)置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、(d)置換基を有していてもよいシリルオキシ基、(e)置換基を有していてもよいアルケニルオキシ基、(f)置換基を有していてもよいアルケニルカルボニルオキシ基、(g)置換基を有していてもよいアルキニルオキシ基、(h)ヒドロキシ基等が挙げられる。

【0074】

上記「(a)置換基を有していてもよいアルコキシ基」における「アルコキシ基」としては、例えば、直鎖状または分枝鎖状のC1～20アルコキシ基等が挙げられる。好ましくは、例えば、C1～6アルコキシ基等が挙げられる。より好ましくは、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられる。

【0075】

上記「(b)置換基を有していてもよいアリールオキシ基」における「アリールオキシ基」としては、例えば、C5～10単環式アリールオキシ基、C8～12二環式アリールオキシ基等が挙げられる。好ましくは、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられ、より好ましくは、例えば、フェノキシ基等が挙げられる。

【0076】

上記「(c)置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基」における「アラルキルオキシ基」としては、例えば、上記「(5)置換基を有していてもよいアラルキル基」における「アラルキル基」にオキシ基が結合した基等が挙げられる。好ましくは、例えば、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基、1-ナフチルメトキシ基、2-ナフチルメトキシ基等が挙げられる。より好ましくは、例えば、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

【0077】

上記「(d)置換基を有していてもよいシリルオキシ基」としては、好ましくは、例えば、tert-ブチルジフェニルシロキシ基、tert-ブチルジメチルシロキシ基等が挙げられる。

【0078】

上記「(e)置換基を有していてもよいアルケニルオキシ基」における「アルケニルオキシ基」としては、例えば、直鎖状または分枝鎖状のC2～20アルケニルオキシ基等が挙げられる。好ましくは、例えば、C2～6アルケニルオキシ基等が挙げられる。より好ましくは、例えば、エテニルオキシ基、1-プロペニルオキシ基、2-プロペニルオキシ基、1-メチルエテニルオキシ基、1-ブテニルオキシ基、2-ブテニルオキシ基、3-ブテニルオキシ基、1-メチル-1-プロペニルオキシ基、1-メチル-2-プロペニルオキシ基、2-メチル-1-プロペニルオキシ基、2-メチル-2-プロペニルオキシ基等が挙げられる。

【0079】

上記「(f)置換基を有していてもよいアルケニルカルボニルオキシ基」における「アルケニルカルボニルオキシ基」としては、例えば、直鎖状または分枝鎖状のC2～20アルケニルカルボニルオキシ基等が挙げられる。好ましくは、例えば、C2～6アルケニルカルボニルオキシ基等が挙げられる。より好ましくは、例えば、エテニルカルボニルオキシ基、1-プロペニルカルボニルオキシ基、2-プロペニルカルボニルオキシ基、1-メチルエテニルカルボニルオキシ基、1-ブテニルカルボニルオキシ基、2-ブテニルカルボニルオキシ基、3-ブテニルカルボニルオキシ基、1-メチル-1-プロペニルカルボニルオキシ基、1-メチル-2-プロペニルカルボニルオキシ基、2-メチル-1-プロペニルカルボニルオキシ基、2-メチル-2-プロペニルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0080】

上記「(g)置換基を有していてもよいアルキニルオキシ基」における「アルキニルオキシ基」としては、例えば、直鎖状または分枝鎖状のC2～20アルキニルオキシ基等が挙げられる。好ましくは、例えば、C3～6アルキニルオキシ基等が挙げられる。より好ましくは、例えば、2-プロピニルオキシ基、1-メチル-2-プロピニルオキシ基、1,1-ジメチル-2-プロピニルオキシ基、2-ブチニルオキシ基、3-ブチニルオキシ基、1-ペンチニルオキシ基、2-ペンチニルオキシ基、3-ペンチニルオキシ基、4-ペンチニルオキシ基等が挙げられる。

【0081】

上記(a)置換基を有していてもよいアルコキシ基、(b)置換基を有していてもよいアリーロキシ基、(c)置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、(d)置換基を有していてもよいシリルオキシ基、(e)置換基を有していてもよいアルケニルオキシ基、(f)置換基を有していてもよいアルケニルカルボニルオキシ基、及び、(g)置換基を有していてもよいアルキニルオキシ基における「置換基」としては、例えば、上記「(1)置換基を有していてもよいアルキル基」、「(2)置換基を有していてもよいハロアルキル基」、「(3)置換基を有していてもよいアリール基」、「(4)置換基を有していてもよいヘテロアリール基」、「(5)置換基を有していてもよいアラルキル基」、「(6)置換基を有していてもよいシリル基」、「(7)置換基を有していてもよいアルケニル基」、「(8)置換基を有していてもよいアルキニル基」、「(9)置換基を有していてもよいアシル基」及び「(10)置換基を有していてもよいアルケニルカルボニル基」における「置換基」等が挙げられる。

【0082】

本発明におけるさらに好ましい「置換オキシ基」としては、例えば、メトキシ基、オキシラニルメトキシ基、イソプロポキシ基、ヒドロキシブトキシ基、3-ブロモ-2-ヒドロキシプロポキシ基、ベンジルオキシ基、メトキシベンジルオキシ基、tert-ブチルジフェニルシロキシ基、tert-ブチルジメチルシロキシ基、2-メチル-2-プロポキシ基、1-メチルエテニルカルボニルオキシ基、ヒドロキシ基等が挙げられる。

【0083】

本発明に係る発色団のドナー構造部Dにおいて、置換オキシ基がアリール基のオルト位、メタ位及びパラ位のいずれの炭素原子に結合していてもよく、同一又は異なる置換オキシ基がアリール基のオルト位、メタ位又は／及びパラ位の複数の炭素原子に結合していてもよい。例えば、少なくとも1つの置換オキシ基がアリール基のオルト位の炭素原子に結合している態様等が好ましく、置換オキシ基がアリール基のオルト位の炭素原子に結合している、又は、アリール基のオルト位及びパラ位の2つ以上の炭素原子に結合している態様等がより好ましい。

【0084】

本発明に係る発色団において、ドナー構造部Dにおける置換オキシ基は、当該置換オキシ基が結合するアリール基の炭素原子及び当該炭素原子に隣接する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよい。当該複素環は置換基を有していてもよい。当該複素環としては、例えば5～7員環の複素環等が挙げられ、脂肪族環でも芳香族環でもよい。

【0085】

本発明に係る発色団において、ドナー構造部Dにおけるアリール基は、さらに置換基を有していてもよいアミノ基で置換されていることが好ましい。

【0086】

上記「置換基を有していてもよいアミノ基」における「置換基」としては、例えば、(α)アルキル基、(β)ハロアルキル基、(γ)ヒドロキシアルキル基、(δ)アシルオキシアルキル基、(ε)シリルオキシアルキル基、(ζ)アミノアルキル基、(η)アリール基等が挙げられる。当該置換基がアミノ基に置換する態様は、モノ置換でもジ置換でもよいが、ジ置換が好ましい。

【0087】

上記「置換基を有していてもよいアミノ基」における「置換基」としての「(α)アルキ

ル基」としては、例えば、上記「(1)置換基を有していてもよいアルキル基」における「アルキル基」等が挙げられる。好ましくは、例えば、C 1～6 アルキル基等が挙げられ、より好ましくは、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

【0088】

上記「置換基を有していてもよいアミノ基」における「置換基」としての「(β) ハロアルキル基」としては、例えば、上記「(2)置換基を有していてもよいハロアルキル基」における「ハロアルキル基」等が挙げられる。

【0089】

上記「置換基を有していてもよいアミノ基」における「置換基」としての「(γ) ヒドロキシアルキル基」としては、例えば、少なくとも1つのヒドロキシ基で置換された直鎖状または分枝鎖状のC 1～20 アルキル基等が挙げられる。当該ヒドロキシアルキル基としては、例えばヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基等のヒドロキシC 1～6 アルキル基等が挙げられる。

10

【0090】

上記「置換基を有していてもよいアミノ基」における「置換基」としての「(δ) アシルオキシアルキル基」としては、例えば、少なくとも1つの同一又は異なるアシルオキシ基で置換された直鎖状または分枝鎖状のC 1～20 アルキル基等が挙げられる。

【0091】

上記「置換基を有していてもよいアミノ基」における「置換基」としての「(ε) シリルオキシアルキル基」としては、例えば、少なくとも1つのシリルオキシ基で置換された直鎖状または分枝鎖状のC 1～20 アルキル基等が挙げられる。

20

【0092】

上記「置換基を有していてもよいアミノ基」における「置換基」としての「(ζ) アミノアルキル基」としては、例えば、少なくとも1つのアミノ基で置換された直鎖状または分枝鎖状のC 1～20 アルキル基等が挙げられる。

【0093】

上記「置換基を有していてもよいアミノ基」における「置換基」としての「(η) アリール基」としては、例えば、上記置換オキシアリールにおける「アリール基」等が挙げられ、好ましくはフェニル基、ナフチル基等である。

30

【0094】

上記アミノ基が置換基を有するとき、当該置換基は結合する窒素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成してもよい。当該複素環は置換基を有していてもよい。当該複素環としては、例えば5～7員環の複素環等が挙げられ、脂肪族環でも芳香族環でもよい。

【0095】

また、上記アミノ基が置換基を有するとき、当該置換基を有するアミノ基は、結合するアリール基の炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成してもよい。当該複素環は置換基を有していてもよい。当該複素環としては、例えば5～7員環の複素環等が挙げられ、脂肪族環でも芳香族環でもよい。アミノ基がジ置換されているときは、それぞれの置換基がヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成してもよい。

40

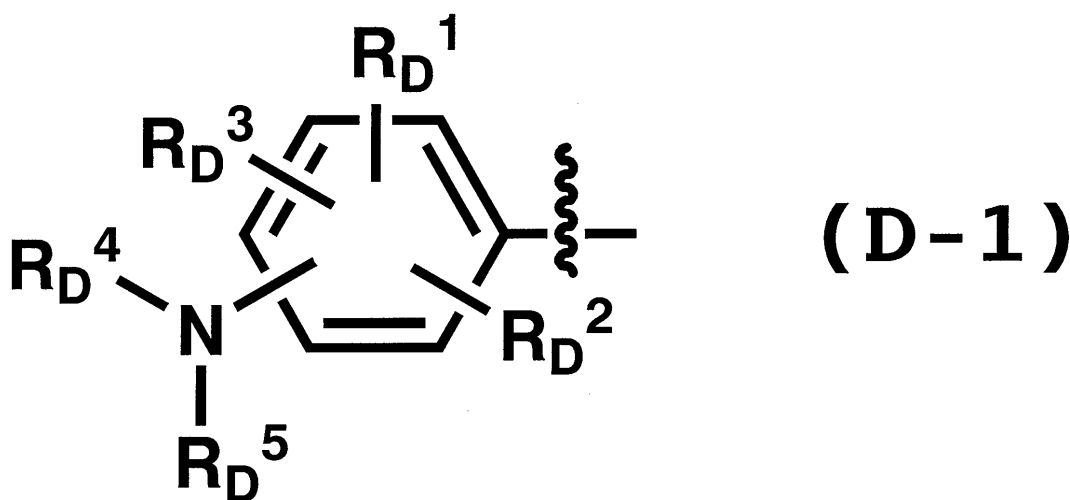
【0096】

本発明に係る発色団において、好ましいドナー構造部Dを以下に述べる。

【0097】

好ましいドナー構造部Dの具体的な態様としては、例えば、式D-1

【化 5 9】



10

(ここで、

R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち少なくとも 1 つはそれぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それ以外はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示し、 R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

20

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリール基の隣接する炭素原子に結合するとき、

(1) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このとき R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、又は、

(2) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

30

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい飽和複素環を形成する、又は

(a) R_D^2 及び $-NR_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4 R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含み、置換基を有していてもよい複素環を形成する)

で表わされる構造部等が挙げられる。

【0098】

本発明において、「 R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち少なくとも 1 つはそれぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示す」とは、(1) R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のいずれか 1 つがアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示してもよく、(2) R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち 2 つがそれぞれ独立してアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示してもよく、(3) R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のすべてがそれぞれ独立してアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示してもよいことを意味する。

40

50

【0099】

上記「それ以外はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示す」とは、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示さない R_D^1 、 R_D^2 又は $\diagup$ 及び R_D^3 は、それぞれ独立して水素原子又はアルキル基を示すことを意味する。

【0100】

本発明において、 R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 が示す「アルコキシ基」、「アリールオキシ基」、「アラルキルオキシ基」、「シリルオキシ基」、「アルケニルオキシ基」、「アルケニルカルボニルオキシ基」及び「アルキニルオキシ基」としては、例えば、上記「置換オキシ基」としての「(a)置換基を有していてもよいアルコキシ基」における「アルコキシ基」、「(b)置換基を有していてもよいアリールオキシ基」における「アリールオキシ基」、「(c)置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基」における「アラルキルオキシ基」、「(d)置換基を有していてもよいシリルオキシ基」における「シリルオキシ基」、「(e)置換基を有していてもよいアルケニルオキシ基」における「アルケニルオキシ基」、「(f)置換基を有していてもよいアルケニルカルボニルオキシ基」における「アルケニルカルボニルオキシ基」、及び「(g)置換基を有していてもよいアルキニルオキシ基」における「アルキニルオキシ基」等が挙げられる。

10

【0101】

本発明において、 R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 が示す「アルキル基」としては、例えば、上記「(1)置換基を有していてもよいアルキル基」における「アルキル基」等が挙げられる。

20

【0102】

本発明において、「 R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい」とは、 R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のそれぞれが独立して、1つの置換基又は2以上の同一又は異なる置換基で置換されていてもよいことを意味する。当該置換基としては、例えば、上記「(1)置換基を有していてもよいアルキル基」、「(2)置換基を有していてもよいハロアルキル基」、「(3)置換基を有していてもよいアリール基」、「(4)置換基を有していてもよいヘテロアリール基」、「(5)置換基を有していてもよいアラルキル基」、「(6)置換基を有していてもよいシリル基」、「(7)置換基を有していてもよいアルケニル基」、「(8)置換基を有していてもよいアルキニル基」、「(9)置換基を有していてもよいアシル基」及び「(10)置換基を有していてもよいアルケニルカルボニル基」における「置換基」等が挙げられる。

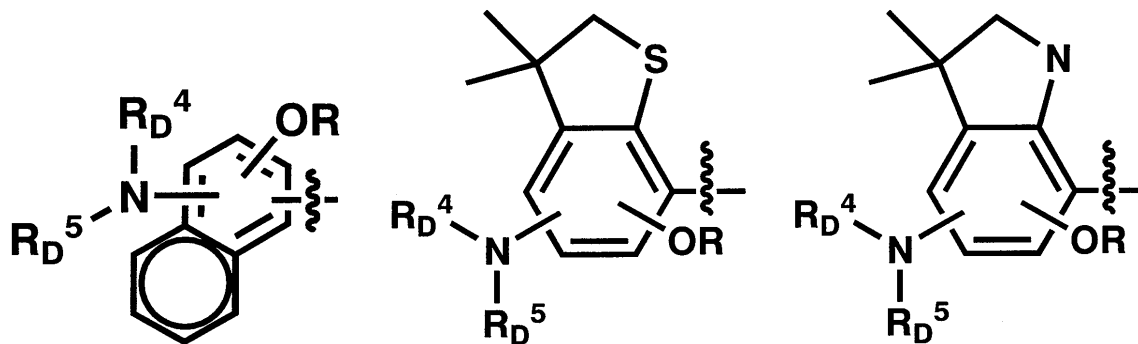
30

【0103】

本発明において、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部Dのアリールの隣接する炭素原子に結合するとき、 R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよい。このとき R_D^1 は置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基、置換基を有していてもよいシリルオキシ基、置換基を有していてもよいアルケニルオキシ基、置換基を有していてもよいアルケニルカルボニルオキシ基、置換基を有していてもよいアルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示す。 R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって形成する、置換基を有していてもよい当該環は脂肪族又は芳香族炭素環であってもよく、脂肪族又は芳香族複素環であってもよい。例えば、式

40

【化 6 0】



10

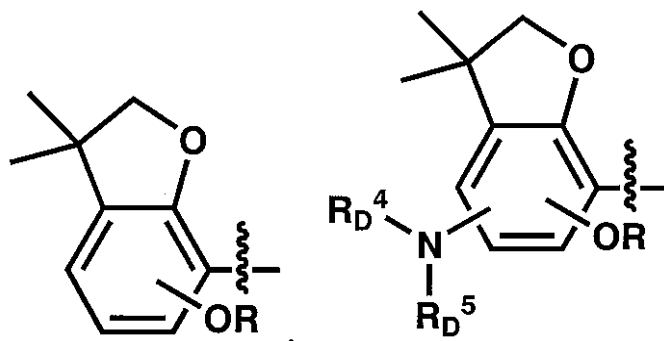
(ここで、Rはアルキル基、アリール基、アラルキル基、シリル基、アルケニル基、アルケニルカルボニル基、アルキニル基又は水素原子を示し、置換基を有していてもよい； R_D^4 及び R_D^5 は、上記式D-1における定義と同じ意味を有する)等で表わされるドナー構造部Dも本発明に含まれる。

【0104】

本発明において、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部Dのアリールの隣接する炭素原子に結合するとき、 R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよい。例えば、式

【化 6 1】

20



30

(ここで、Rはアルキル基、アリール基、アラルキル基、シリル基、アルケニル基、アルケニルカルボニル基、アルキニル基又は水素原子を示し、置換基を有していてもよい； R_D^4 及び R_D^5 は、上記式D-1における定義と同じ意味を有する)等で表わされるドナー構造部Dも本発明に含まれる。

【0105】

R_D^4 及び R_D^5 が示す「アルキル基」、「ハロアルキル基」、「ヒドロキシアルキル基」、「アシルオキシアルキル基」、「シリルオキシアルキル基」、「アミノアルキル基」又は「アリール基」としては、例えば、上記「置換基を有していてもよいアミノ基」における「置換基」としての(α)アルキル基、(β)ハロアルキル基、(γ)ヒドロキシアルキル基、(δ)アシルオキシアルキル基、(ϵ)シリルオキシアルキル基、(ζ)アミノアルキル基、(η)アリール基等がそれぞれ挙げられる。

40

【0106】

本発明において、 R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい複素環を形成してもよい。当該複素環は置換基を有していてもよい。当該複素環としては、例えば5～7員環の複素環等が挙げられ、脂肪族環でも芳香族環でもよい。

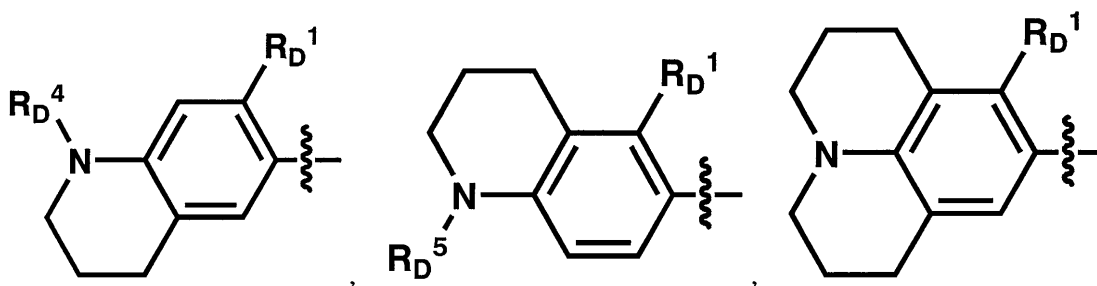
【0107】

本発明において(a) R_D^2 及び $-NR_D^4R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成してもよい。当該複素環は置換基を有していてもよい。当該複

50

素環としては、例えば 5～7 員環の複素環等が挙げられ、脂肪族環でも芳香族環でもよい。例えば、式

【化 6 2】



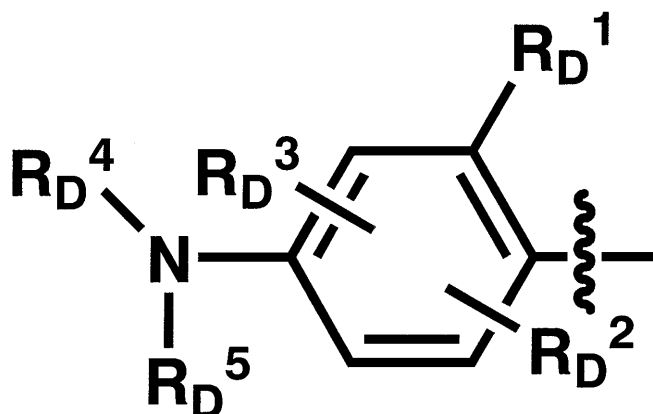
10

(ここで、 R_D^1 、 R_D^4 及び R_D^5 は、上記式 D-1 における定義と同じ意味を有する) 等で表わされるドナー構造部 D も本発明に含まれる。

【0108】

より好ましいドナー構造部 D の具体的な態様としては、例えば、式 D-1-1

【化 6 3】



(D-1-1)

20

(ここで、

R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい；

30

R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリールの隣接する炭素原子に結合するとき、 R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

40

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい飽和複素環を形成する、又は

(a) R_D^2 及び $-NR_D^4R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含み、置換基を有していてもよい複素環を形成する)

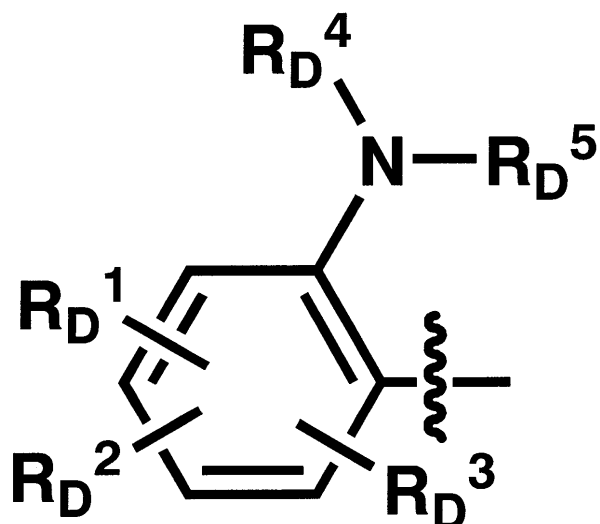
等が挙げられる。

【0109】

より好ましいドナー構造部 D の別の具体的な態様としては、例えば、式 D-1-2

50

【化 6 4】

**(D-1-2)**

10

(ここで、

R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち少なくとも 1 つはそれぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それ以外はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示し、 R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

20

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリール基の隣接する炭素原子に結合するとき、

(1) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このとき R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、又は、

(2) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

30

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

R_D^4 及び R_D^5 は、結合する窒素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい飽和複素環を形成する、又は

R_D^4 及び R_D^5 は、結合する窒素原子、当該窒素原子が結合するアリールの炭素原子及び当該炭素原子に隣接するアリールの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含み、置換基を有していてもよい複素環を形成する)

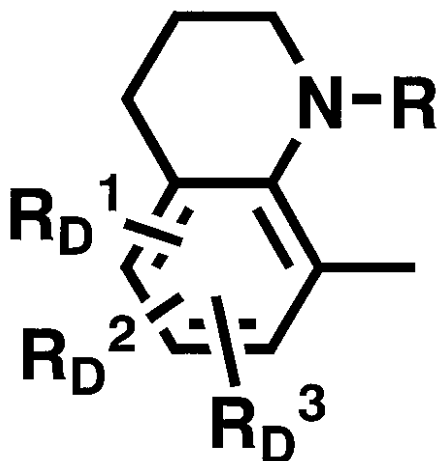
等が挙げられる。

【0110】

40

本発明において、ドナー構造部 D は、「 R_D^4 及び R_D^5 は、結合する窒素原子、当該窒素原子が結合するアリールの炭素原子及び当該炭素原子に隣接するアリールの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含み、置換基を有していてもよい複素環を形成する」ことにより、例えば、式

【化 6 5】



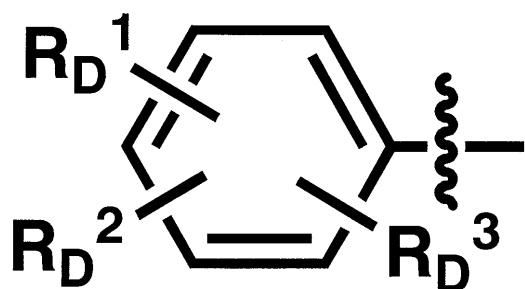
10

(ここで、 R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 は、上記式 D-1-2 における定義と同じ意味を有する；Rは置換基を示す) 等で表わされる構造であってもよい。

【0 1 1 1】

好ましいドナー構造部 D の別の具体的な態様としては、例えば、式 D-2

【化 6 6】



(D-2)

20

(ここで、

R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち少なくとも1つはそれぞれ独立して、アルコキシ基、アリーロキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それ以外はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

30

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリールの隣接する炭素原子に結合するとき、

(1) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このとき R_D^1 はアルコキシ基、アリーロキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、若しくは、

40

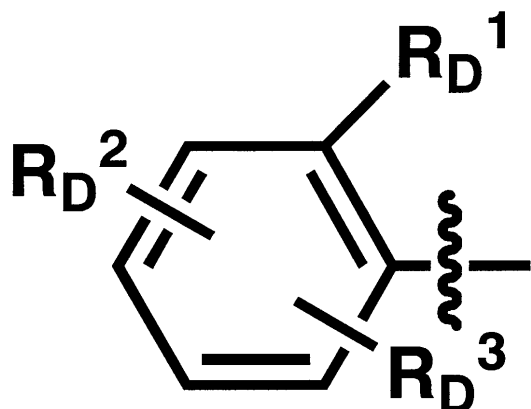
(2) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい)

で表される構造等が挙げられる。

【0 1 1 2】

より好ましいドナー構造部 D の具体的な態様としては、例えば、式 D-2-1

【化 6 7】

**(D-2-1)**

10

(ここで、

R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい；

R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

20

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリールの隣接する炭素原子に結合するとき、 R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよい)

で表される構造等が挙げられる。

【0113】

上記ドナー構造部 D の好ましい具体的態様において、例えば、 R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち少なくとも 1 つは C 1～6 アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等）、ベンジルオキシ基、tert-ブチルジフェニルシロキシ基、tert-ブチルジメチルシロキシ基、C 2～6 アルケニルオキシ基（例えば、2-メチル-2-プロペニル基等）を示し、その他は水素原子を示し、それぞれ同一又は異なる置換基（例えば、メトキシ基、ヒドロキシ基、オキシラニル基、臭素原子等）を有していてもよい態様等がさらに好ましい。

30

【0114】

上記ドナー構造部 D の好ましい具体的態様において、例えば、 R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の C 1～6 アルキル基等）、ヒドロキシアルキル基（例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基等のヒドロキシ C 1～6 アルキル基等）、又は、シリルオキシアルキル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい態様等がさらに好ましい。

【0115】

40

アクセプター構造部 A

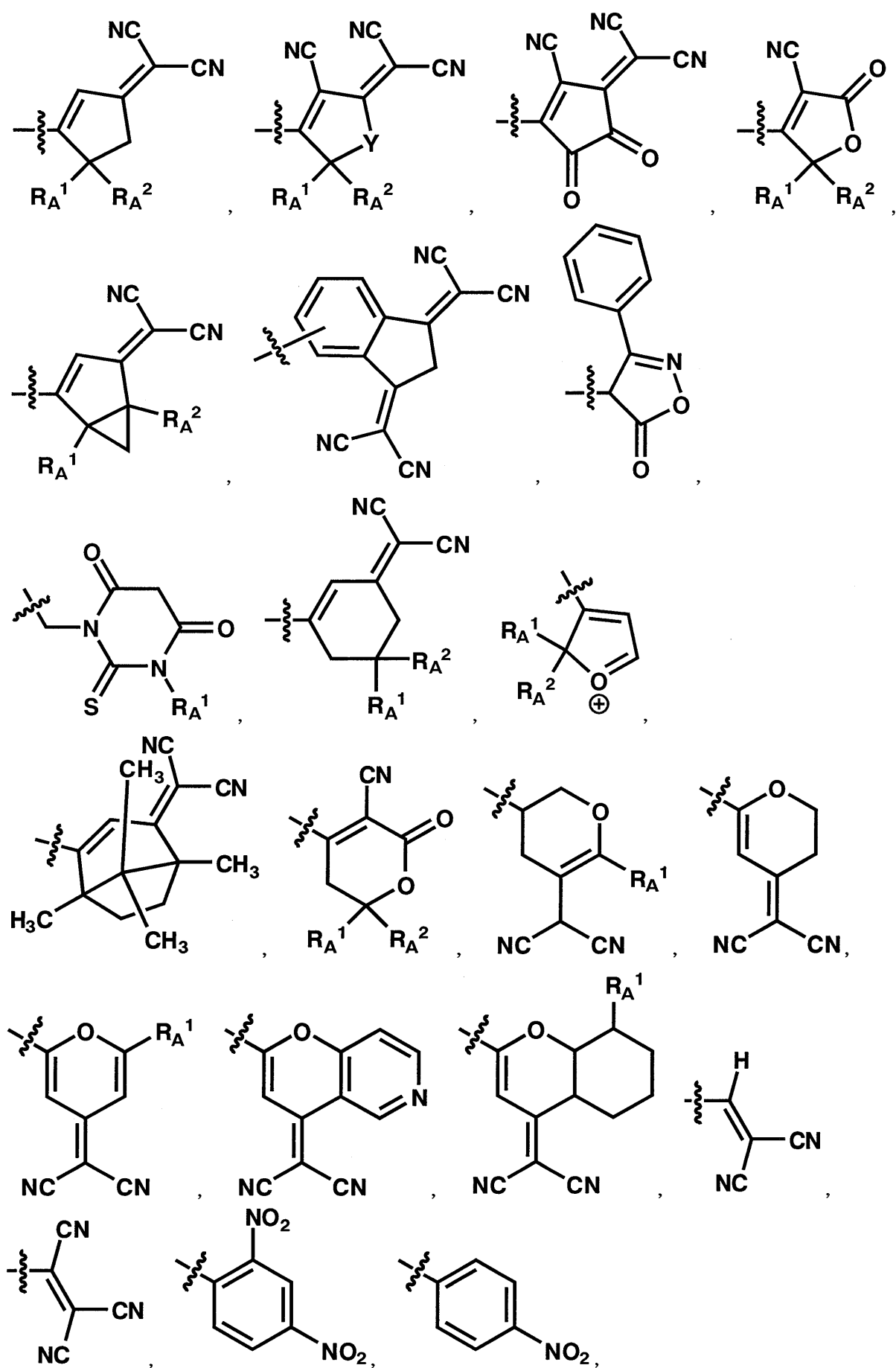
【0116】

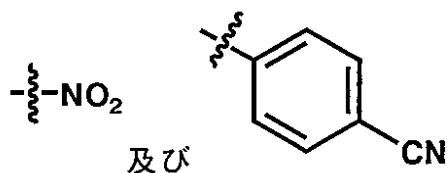
本発明におけるアクセプター構造部 A は、電子受容基であり、かつ、 $-SO_2-$ を含まないものであれば、特に限定されない。

【0117】

好ましいアクセプター構造部 A の具体的態様としては、例えば、式

【化 6 8】





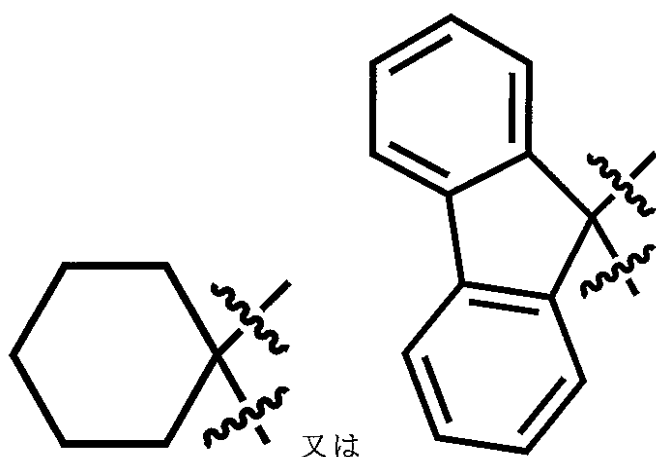
(ここで、

Yは、 $-\text{C R}_A^1 \text{R}_A^2 -$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{Si R}_A^1 \text{R}_A^2 -$ 、 $-\text{N R}-$ (ここで、Rは水素原子又はアルキル基を示す) 又は $-\text{C}(=\text{CH}_2)-$ を示す；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

10

R_A^1 及び R_A^2 は結合する炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい
【化69】



20

を形成する)

等で表される構造が挙げられる。

【0118】

30

R_A^1 及び R_A^2 が示す「アルキル基」としては、例えば、上記「(1)置換基を有していてもよいアルキル基」における「アルキル基」等が挙げられる。当該アルキル基としては、好ましくは、例えば、メチル基、イソプロピル基等が挙げられる。

R_A^1 及び R_A^2 が示す「アルケニル基」としては、例えば、上記「(7)置換基を有していてもよいアルケニル基」における「アルケニル基」等が挙げられる。

R_A^1 及び R_A^2 が示す「シクロアルキル基」としては、例えば、C3～15の単環式又は多環式の飽和脂肪族環基等が挙げられる。当該シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基等が挙げられ、より好ましくは、シクロヘキシル基等が挙げられる。

40

R_A^1 及び R_A^2 が示す「シクロアルケニル基」としては、例えば、C3～15の単環式又は多環式の不飽和脂肪族環基等が挙げられる。当該シクロアルケニル基としては、例えば、シクロプロペニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプテニル基、シクロオクテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキサジエニル基、シクロヘプタジエニル基、シクロオクタジエニル基等が挙げられる。

R_A^1 及び R_A^2 が示す「アルコキシ基」としては、例えば、上記「(a)置換基を有していてもよいアルコキシ基」における「アルコキシ基」等が挙げられる。当該アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられる。

R_A^1 及び R_A^2 が示す「ハロアルキル基」としては、例えば、上記「(2)置換基を有

50

していてもよいハロアルキル基」における「ハロアルキル基」等が挙げられる。当該ハロアルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、1, 2-ジフルオロエチル基、クロロメチル、2-クロロエチル基、1, 2-ジクロロエチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基等が挙げられ、好ましくは、例えば、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

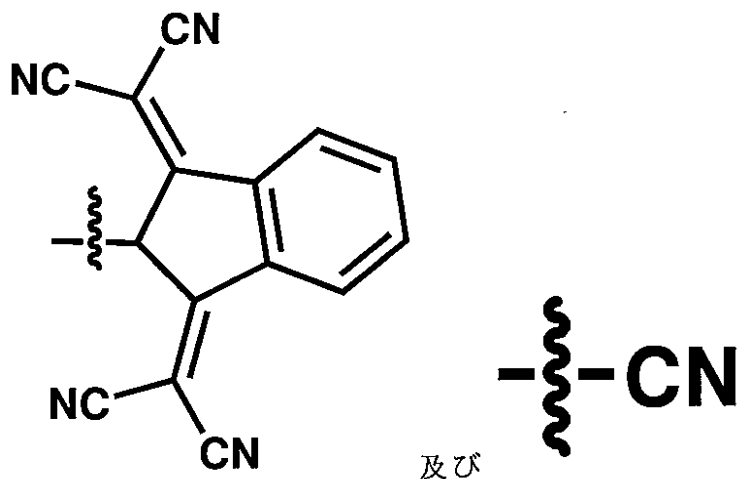
R_A^1 及び R_A^2 が示す「アリール基」としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、好ましくはフェニル基等が挙げられる。

【0119】

好ましいアクセプター構造部 A の別の具体的態様としては、例えば、式

【化70】

10



20

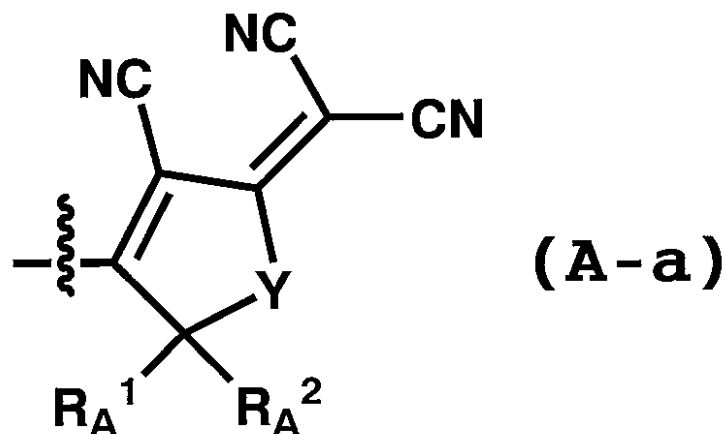
で表される構造等が挙げられる。

【0120】

より好ましいアクセプター構造部 A の具体的な態様としては、例えば、式 A-a

【化71】

30



40

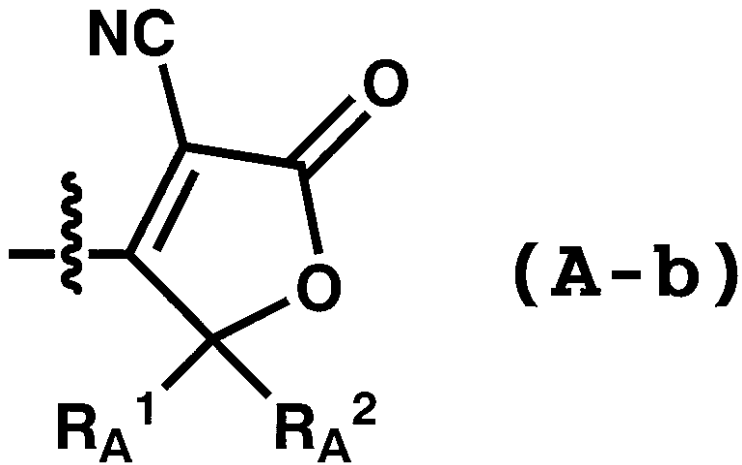
(ここで、

Yは、 $-C R_A^1 R_A^2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-Si R_A^1 R_A^2-$ 、 $-N R-$ (ここで、Rは水素原子又はアルキル基を示す) 又は $-C(=CH_2)-$ を示す；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

で表される構造、式 A-b

【化 7 2】



10

(ここで、

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

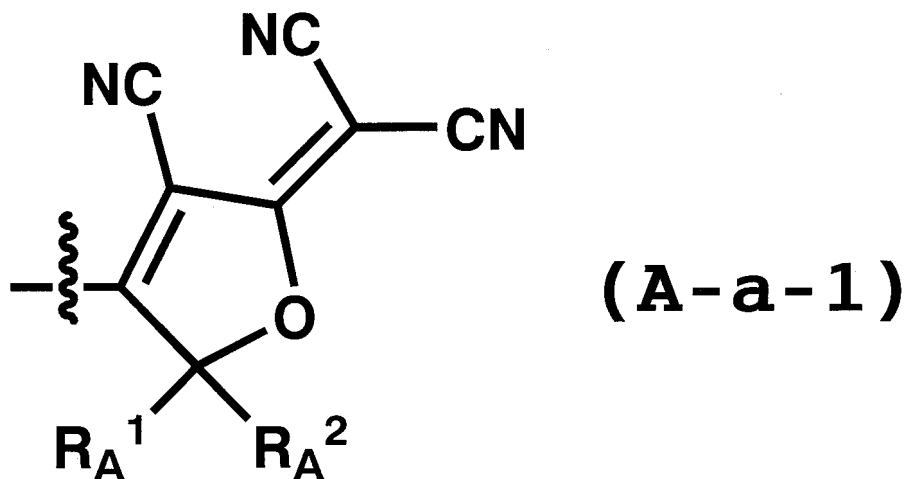
で表される構造等が挙げられる。

【0 1 2 1】

20

さらに好ましいアクセプター構造部 A の具体的態様としては、例えば、式 A-a-1

【化 7 3】



30

(ここで、 R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

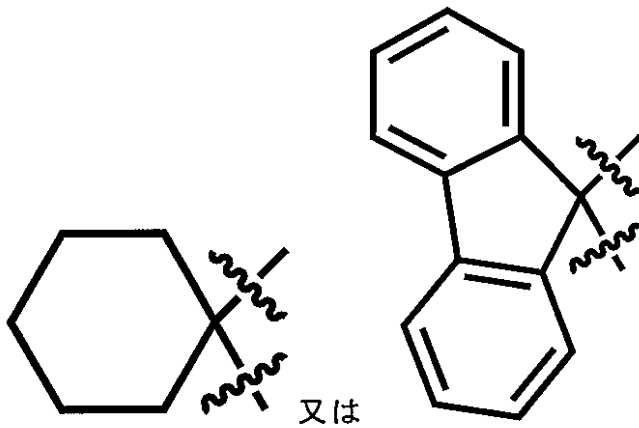
で表される構造等が挙げられる。

【0 1 2 2】

本発明に係る発色団のアクセプター構造部 A の上記具体的態様における R_A^1 及び R_A^2 は結合する炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい、式

40

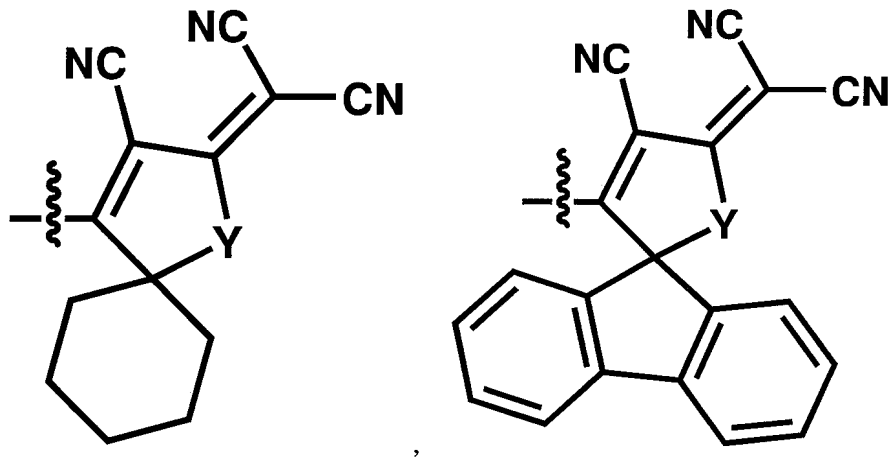
【化 7 4】



10

で表される構造を形成してもよい。すなわち、例えば、式

【化 7 5】



20

(ここで、Yは、 $-CR_A^1R_A^2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SiR_A^1R_A^2-$ 、 $-NR-$ (ここで、Rは水素原子又はアルキル基を示す) 又は $-C(=CH_2)-$ を示す) 等で表される構造も本発明に係る発色団のアクセプター構造部Aに含まれる。

30

【0123】

 π 共役ブリッジ構造部 B

【0124】

本発明における π 共役ブリッジ構造部 B は、共役した多重結合をもつ共役系を有し、ブリッジ (架橋) 内の電子軌道を通して、ドナー構造部 D からアクセプター構造部 A へと π 電子が非局在化されるものであれば、特に限定されない。

【0125】

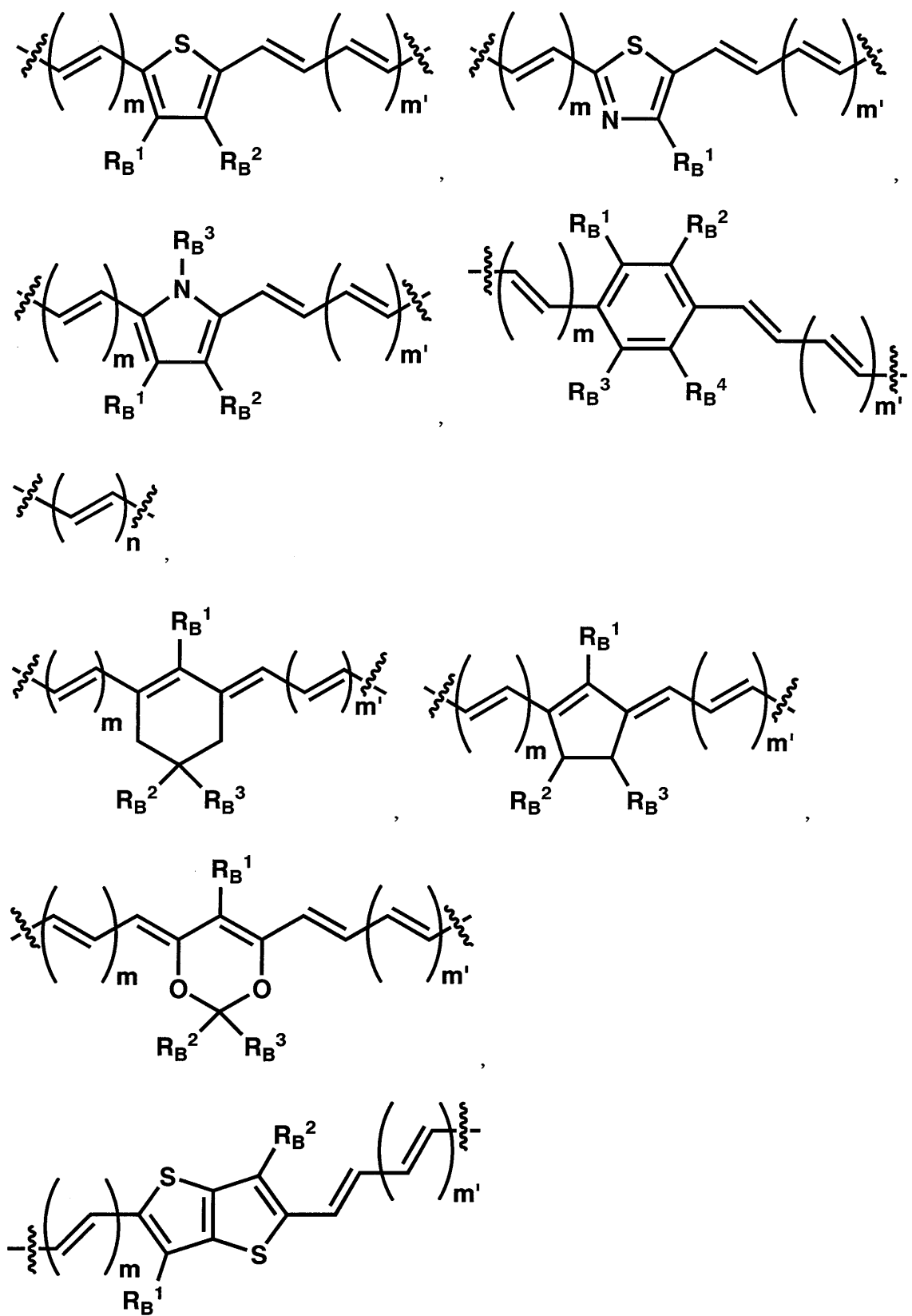
前記 π 共役ブリッジ構造部 B の共役した多重結合としては、二重結合又は三重結合のいずれでもよく、好ましくは二重結合である。前記 π 共役としては、例えば、炭素-炭素共役、窒素を含む共役等が挙げられる。本発明の発色団における好ましい共役は、炭素-炭素共役等である。

40

【0126】

好ましい π 共役ブリッジ構造部 B としては、例えば、式

【化 7 6】



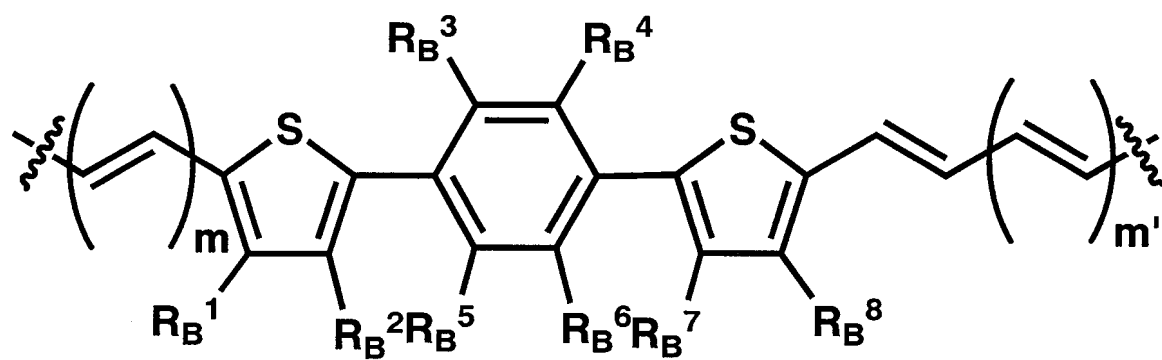
10

20

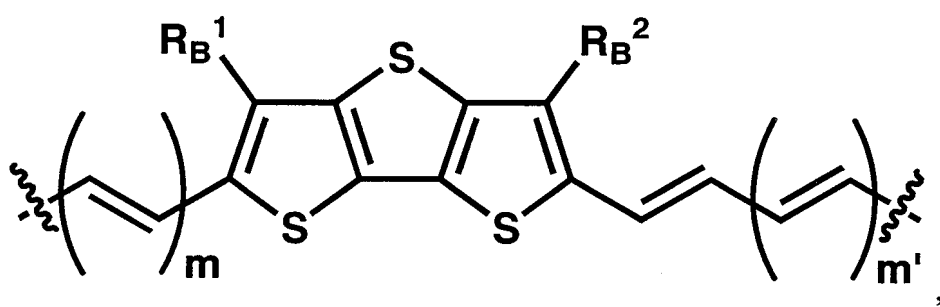
30

40

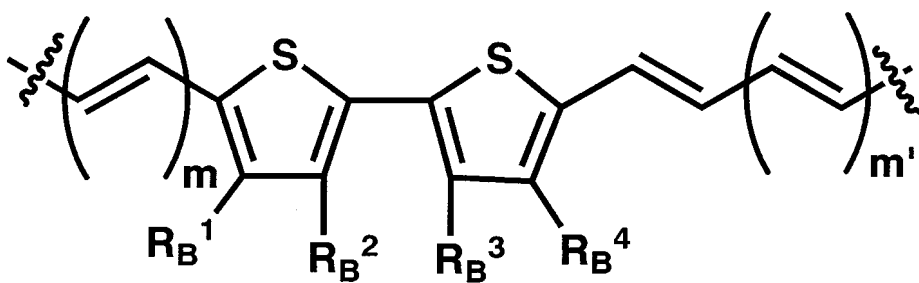
【化 7 7】



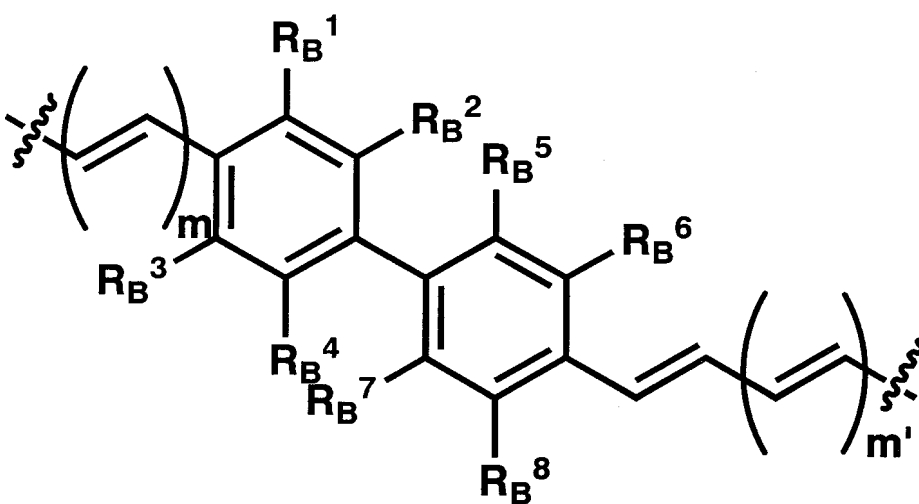
10



20

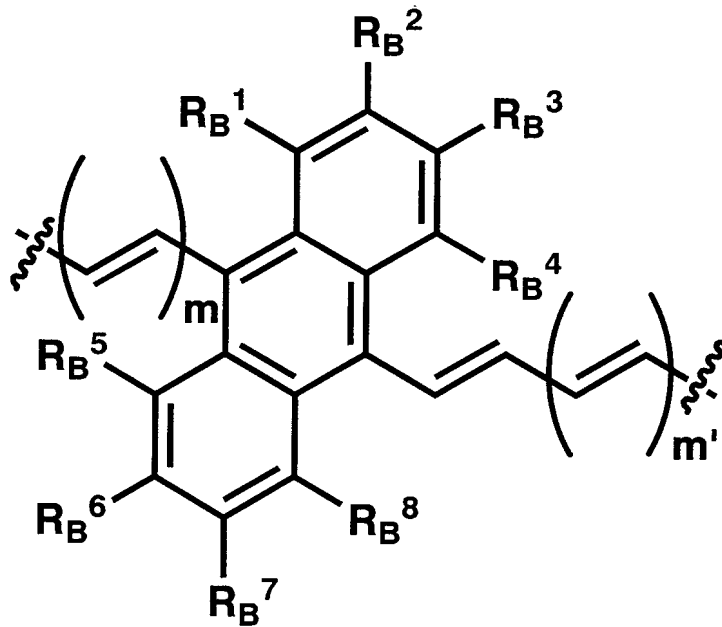


30

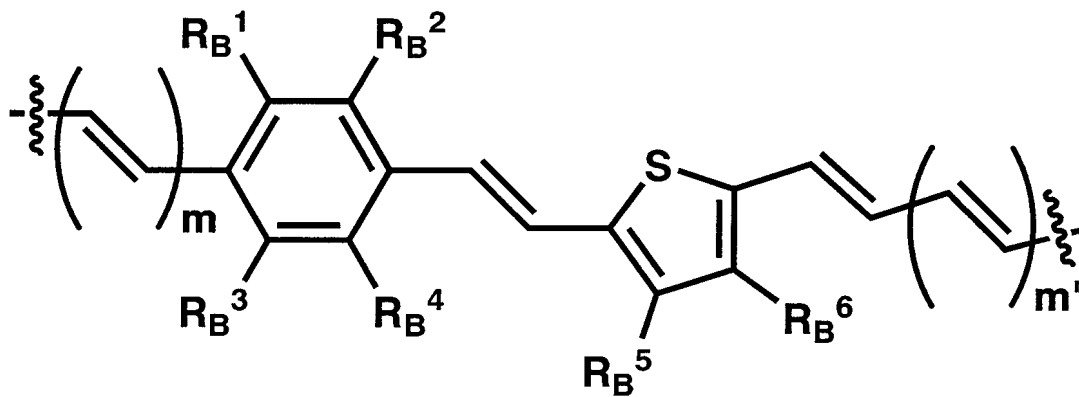


40

【化 7 8】



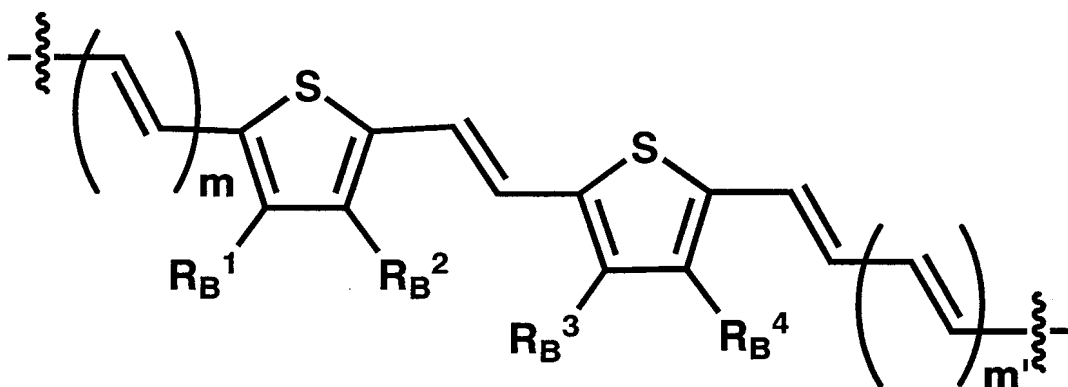
10



20

及び

30



40

(ここで、

$R_B^1 \sim R_B^8$ はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

n は 1 ～ 5 の整数を示す；

m 及び m' はそれぞれ独立して、0 ～ 3 の整数を示す)

等で表される構造が挙げられる。

50

【0127】

$R_B^1 \sim R_B^8$ が示す「アルキル基」としては、例えば、上記「(1)置換基を有していてもよいアルキル基」における「アルキル基」等が挙げられる。当該アルキル基としては、好ましくは、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基等が挙げられる。

$R_B^1 \sim R_B^8$ が示す「アルコキシ基」としては、例えば、上記「(a)置換基を有していてもよいアルコキシ基」における「アルコキシ基」等が挙げられる。当該アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基等が挙げられ、好ましくはメトキシ基等が挙げられる。

$R_B^1 \sim R_B^8$ が示す「アリール基」としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、好ましくはフェニル基等が挙げられる。

$R_B^1 \sim R_B^8$ が示す「アルケニル基」としては、例えば、直鎖状または分岐鎖状の $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基等が挙げられる、当該アルケニル基としては、例えば、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。

$R_B^1 \sim R_B^8$ が示す「シクロアルキル基」としては、例えば、 $C_3 \sim C_{15}$ の単環式又は多環式の飽和脂肪族環基等が挙げられる。当該シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基等が挙げられ、より好ましくは、シクロヘキシル基等が挙げられる。

$R_B^1 \sim R_B^8$ が示す「シクロアルケニル基」としては、例えば、 $C_3 \sim C_{15}$ の単環式又は多環式の不飽和脂肪族環基等が挙げられる。当該シクロアルケニル基としては、例えば、シクロプロペニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘプチニル基、シクロオクテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキサジエニル基、シクロヘプタジエニル基、シクロオクタジエニル基等が挙げられる。

$R_B^1 \sim R_B^8$ が示す「ハロアルキル基」としては、例えば、上記「(2)置換基を有していてもよいハロアルキル基」における「ハロアルキル基」等が挙げられる。当該ハロアルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、1, 2-ジフルオロエチル基、クロロメチル、2-クロロエチル基、1, 2-ジクロロエチル基、ブromoメチル基、ヨードメチル基等が挙げられ、好ましくは、例えば、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

$R_B^1 \sim R_B^8$ が示す「アラルキル基」としては、例えば、上記「(5)置換基を有していてもよいアラルキル基」における「アラルキル基」等が挙げられる。当該アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、1-フェニルエチル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、1-ナフチルエチル基、2-ナフチルエチル基等が挙げられ、好ましくは、ベンジル基等が挙げられる。

$R_B^1 \sim R_B^8$ が示す「アリールオキシ基」としては、例えば、上記「(b)置換基を有していてもよいアリールオキシ基」における「アリールオキシ基」等が挙げられる。当該アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられ、好ましくはフェノキシ基等が挙げられる。

$R_B^1 \sim R_B^8$ が示す「アラルキルオキシ基」としては、上記「(c)置換基を有していてもよいアラルキルオキシ基」における「アラルキルオキシ基」等が挙げられる。当該アラルキルオキシ基としては、例えば、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基、1-ナフチルメトキシ基、2-ナフチルメトキシ基等が挙げられ、好ましくは、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

【0128】

別の好ましい π 共役ブリッジ構造部 B としては、例えば、式

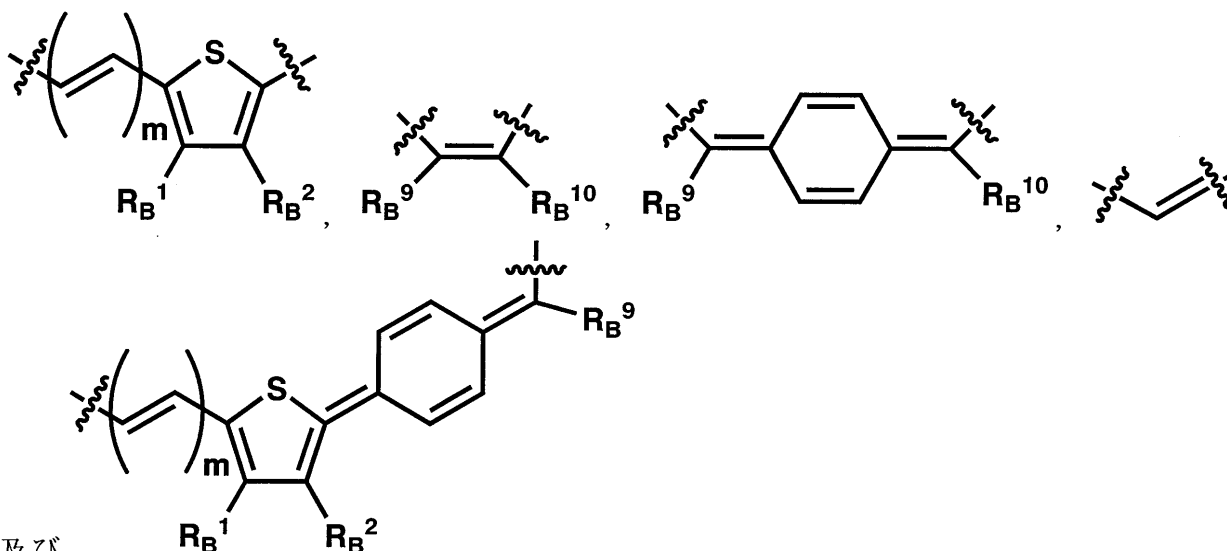
10

20

30

40

【化 7 9】



10

及び

(ここで、

R_B^1 及び R_B^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリー
ル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、ハロアルキル基、アラル
キル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換
基を有していてもよい；

20

R_B^9 及び R_B^{10} はそれぞれ独立して、水素原子又はシアノ基 ($-CN$) を示す；

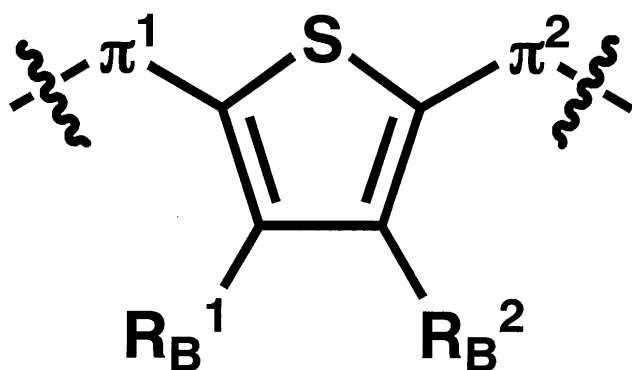
m は、0 ~ 3 の整数を示す)

等で表される構造が挙げられる。

【0129】

π 共役ブリッジ構造部 B のより好ましい具体的態様としては、例えば、式 B-I

【化 8 0】



(B-I)

30

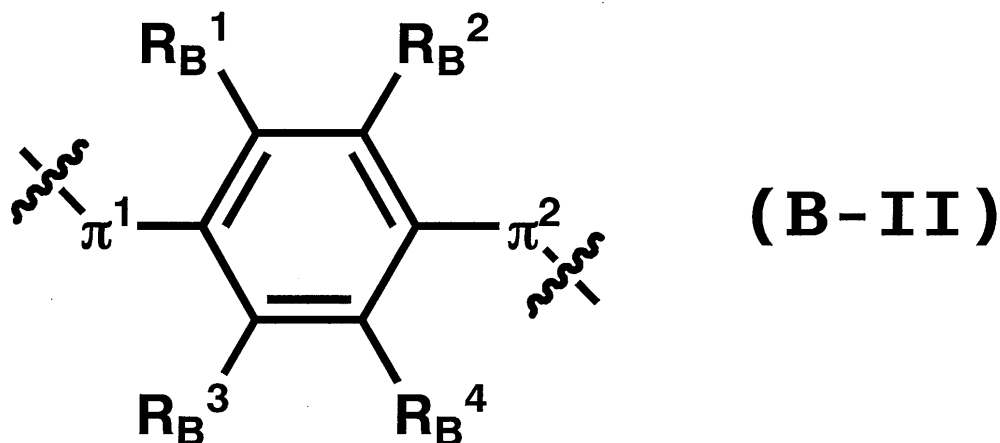
(ここで、

π^1 及び π^2 はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素-炭素共役 π 結合を示し、それ
ぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

40

R_B^1 及び R_B^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリー
ル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、ハロアルキル基、アラル
キル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換
基を有していてもよい)、式 B-I I

【化 8 1】



10

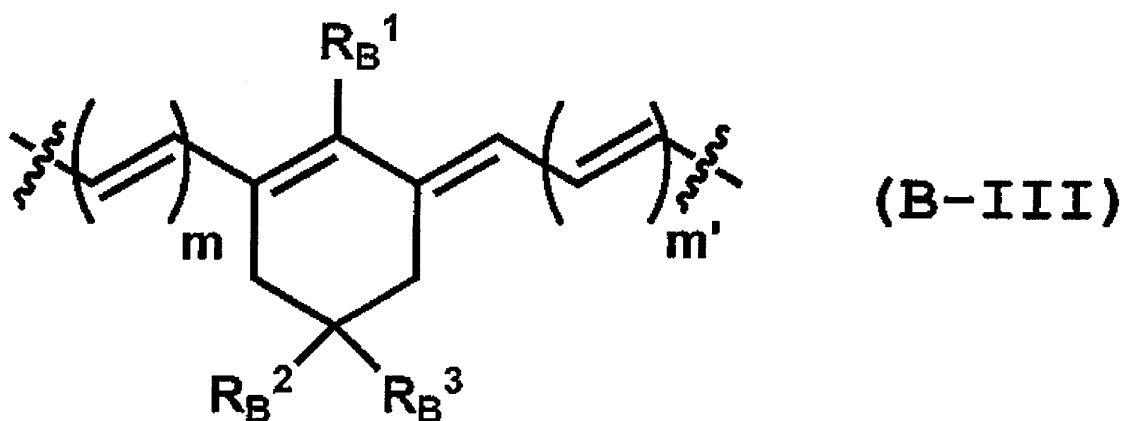
(ここで、

π^1 及び π^2 はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素－炭素共役 π 結合を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_B^1 、 R_B^2 、 R_B^3 及び R_B^4 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい）、式 B-I I I

20

【化 8 2】



30

(ここで、

m 及び m' はそれぞれ独立して、0～3の整数を示す；

R_B^1 、 R_B^2 及び R_B^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、ハロアルキル基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい）、及び、式 B-I V

40

【化 8 3】



50

(ここで、 n は 1 ～ 5 の整数を示す)
 等で表される構造が挙げられる。

【0130】

本発明において、「同一又は異なる炭素－炭素共役 π 結合」としては、好ましくは、例えば、式

【化84】



等で表される構造が挙げられ、より好ましくは、式

【化85】



等で表される構造が挙げられる。

【0131】

本発明に係る発色団の好ましい具体的態様

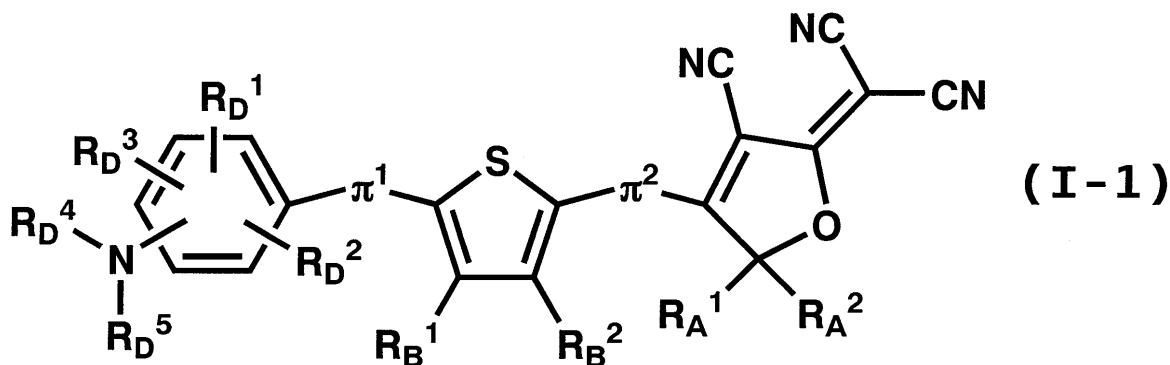
【0132】

本発明に係る発色団は、例えば、式 $D-B-A$ (ここで、 D はドナー構造部 D を示す； B は π 共役ブリッジ構造部 B を示す； A はアクセプター構造部 A を示す) 等で表わされる。

【0133】

本発明に係る発色団の好ましい具体的な態様としては、例えば、式 $I-1$

【化86】



(ここで、

π^1 及び π^2 はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素－炭素共役 π 結合を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち少なくとも 1 つはそれぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それ以外はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリーの隣接する炭素原子に結合するとき、

(1) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このとき R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、若しくは、

(2) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸

素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒に、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

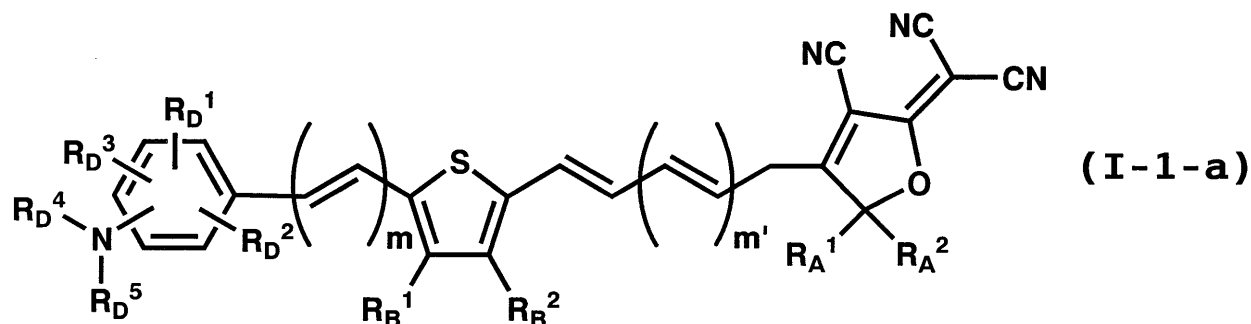
(a) R_D^2 及び $-NR_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4 R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒に、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_B^1 及び R_B^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

で表わされる化合物、式 I-1-a

【化 87】



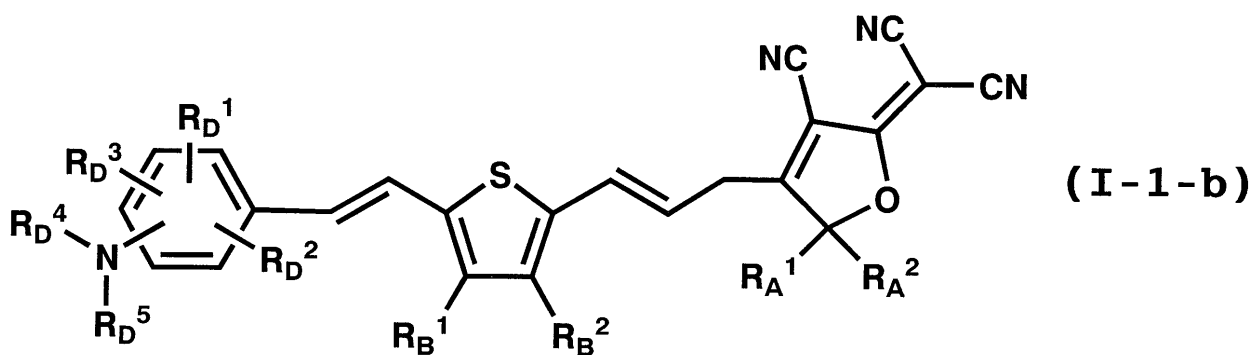
(ここで、

m 及び m' はそれぞれ独立して、0～3の整数を示す；

$R_D^1 \sim R_D^5$ 、 R_B^1 、 R_B^2 、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I-1 で表される化合物における定義と同一の意味を有する)

で表わされる化合物、式 I-1-b

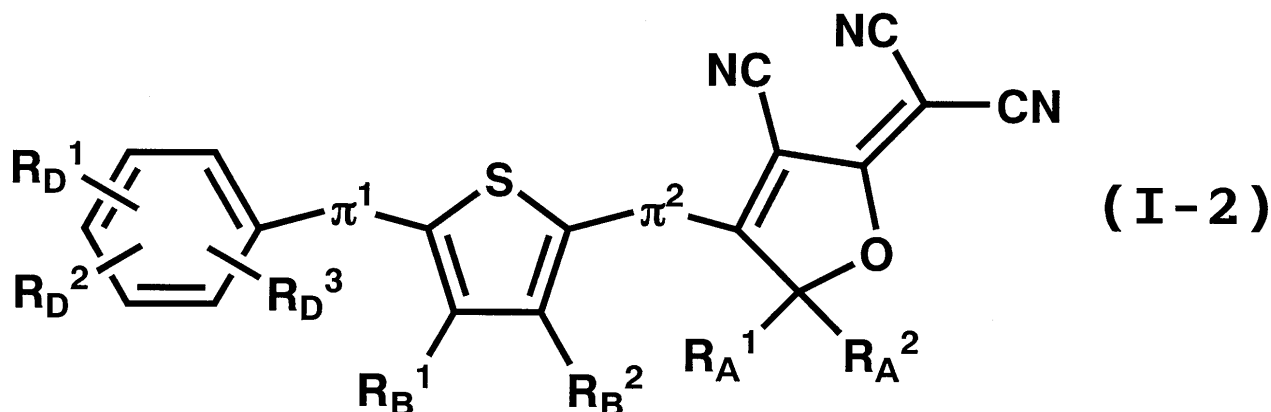
【化 88】



(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 、 R_B^1 、 R_B^2 、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I-1 で表される化合物における定義と同一の意味を有する)

で表わされる化合物、式 I-2

【化 8 9】



10

(ここで、

R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち少なくとも 1 つはそれぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それ以外はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリールの隣接する炭素原子に結合するとき、

20

(1) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このとき R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、又は、

(2) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

π^1 、 π^2 、 R_B^1 、 R_B^2 、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I-1 で表される化合物における定義と同一の意味を有する)

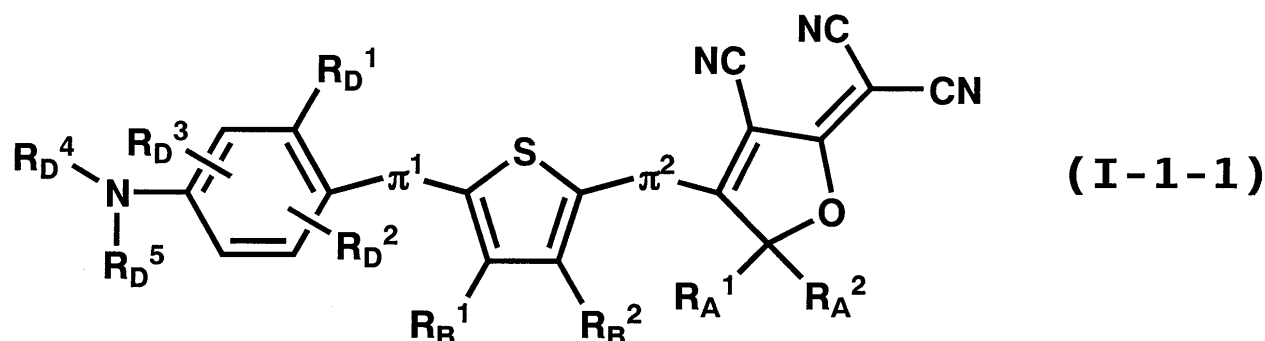
で表される化合物等が挙げられる。

30

【0134】

本発明に係る発色団のより好ましい具体的な態様としては、例えば、式 I-1-1

【化 9 0】



40

(ここで、

π^1 及び π^2 はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素-炭素共役 π 結合を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい；

R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカ

50

ルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリーの隣接する炭素原子に結合するとき、

(1) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このとき R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、若しくは、

(2) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい飽和複素環を形成する、又は

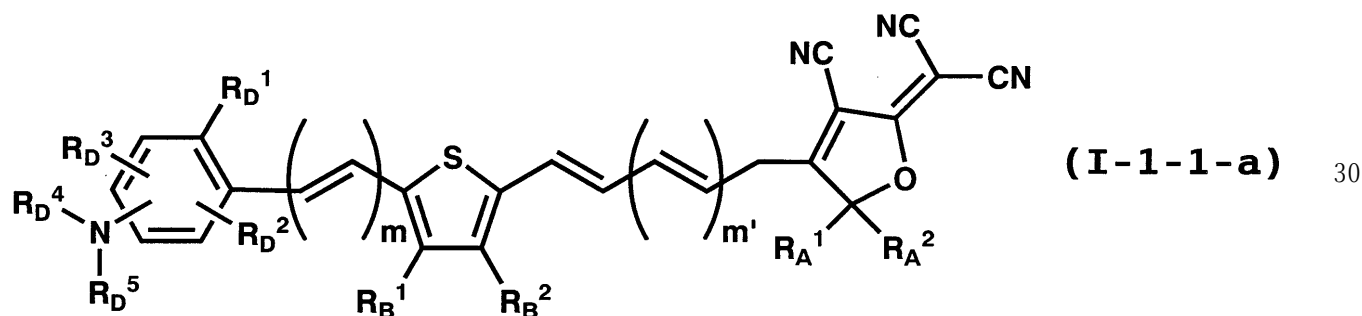
(a) R_D^2 及び $-NR_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4 R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_B^1 及び R_B^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

で表わされる化合物、式 I-1-1-a

【化 9 1】



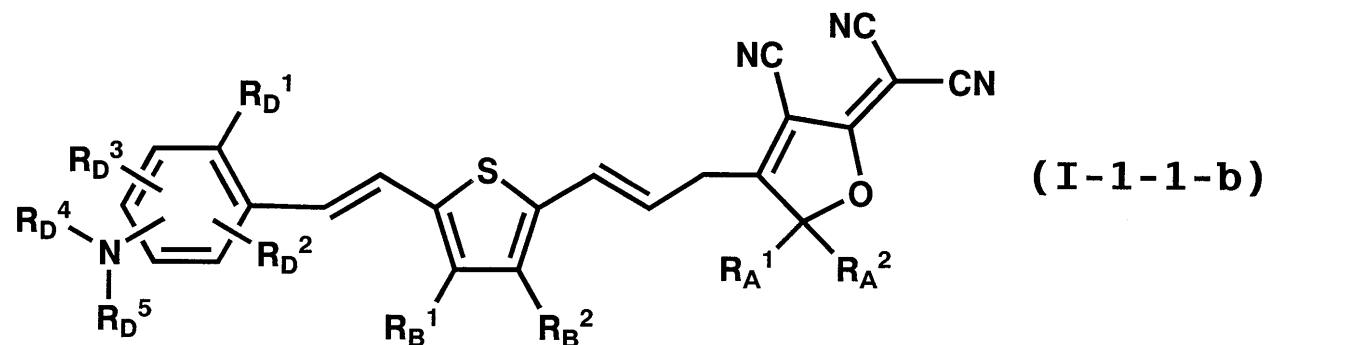
(ここで、

m 及び m' はそれぞれ独立して、0～3の整数を示す；

$R_D^1 \sim R_D^5$ 、 R_B^1 、 R_B^2 、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I-1-1 で表される化合物における定義と同一の意味を有する)

で表わされる化合物、式 I-1-1-b

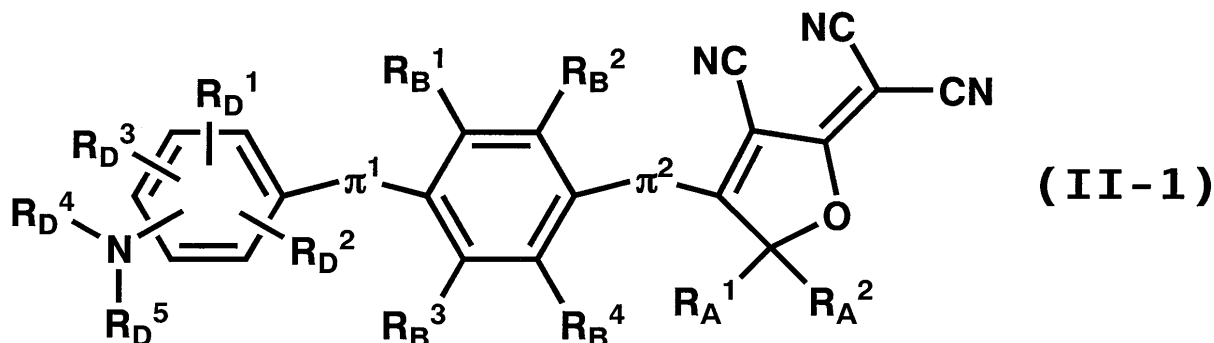
【化 9 2】



(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 、 R_B^1 、 R_B^2 、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I-1-1 で表される化合物における定義と同一の意味を有する) で表わされる化合物等が挙げられる。

【0135】

本発明に係る発色団の好ましい別の具体的な態様としては、例えば、式 II-1
【化93】



10

(ここで、

π^1 及び π^2 はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素-炭素共役 π 結合を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち少なくとも1つはそれぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それ以外はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

20

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリーの隣接する炭素原子に結合するとき、

(1) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このとき R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、若しくは、

30

(2) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

(a) R_D^2 及び $-NR_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4 R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

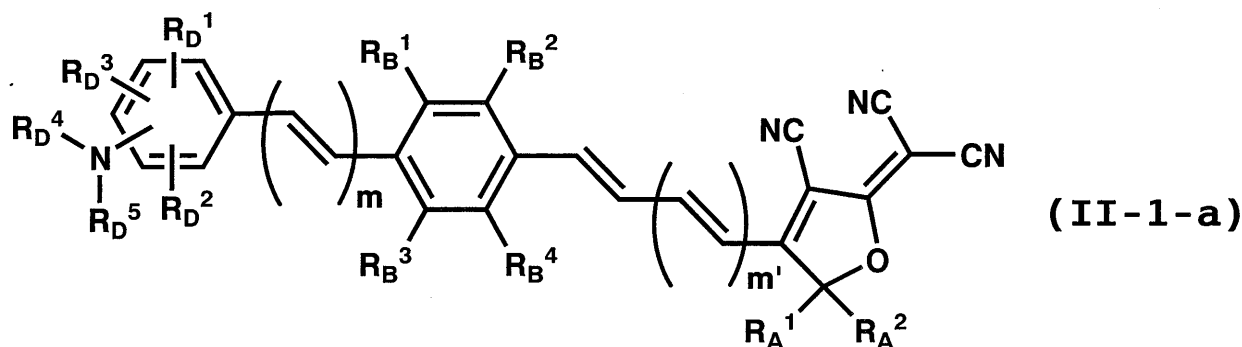
40

R_B^1 、 R_B^2 、 R_B^3 及び R_B^4 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

で表わされる化合物、式 II-1-a

【化 9 4】



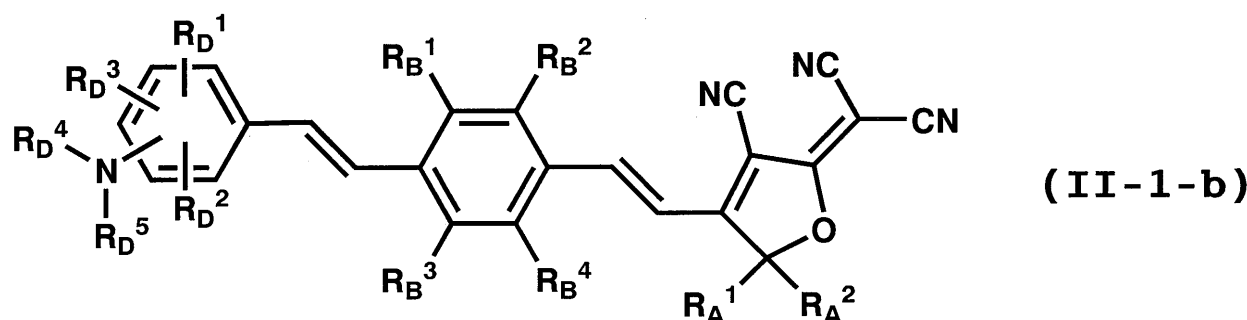
(ここで、

m 及び m' はそれぞれ独立して、0 ~ 3 の整数を示す；

R_D¹ ~ R_D⁵、R_B¹ ~ R_B⁴、R_A¹ 及び R_A² は、上記式 II-1 で表される化合物における定義と同一の意味を有する)

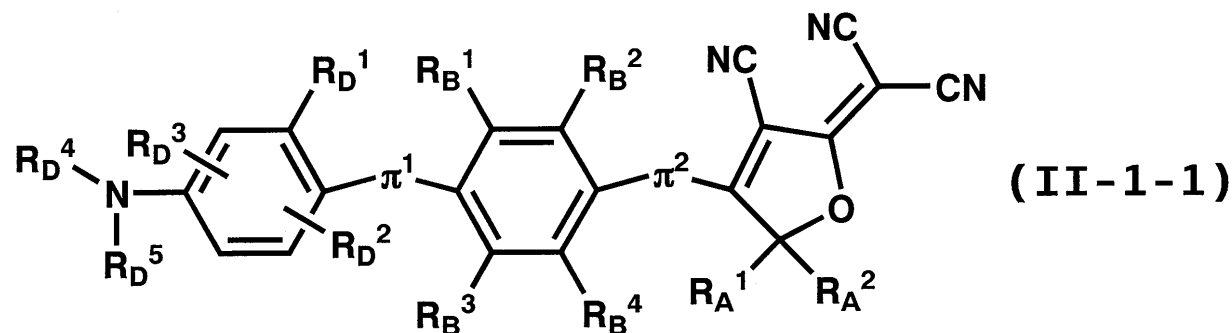
で表わされる化合物、式 II-1-b

【化 9 5】

(ここで、R_D¹ ~ R_D⁵、R_B¹ ~ R_B⁴、R_A¹ 及び R_A² は、上記式 II-1 で表される化合物における定義と同一の意味を有する)

で表わされる化合物等が挙げられ、より好ましくは、式 II-1-1

【化 9 6】



(ここで、

π¹ 及び π² はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素-炭素共役 π 結合を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；R_D¹ はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい；R_D² 及び R_D³ はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、ここで、R_D² 及び R_D³ がそれぞれドナー構造部 D のアリールの隣接する炭素原子に

10

20

30

40

50

結合するとき、 R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい飽和複素環を形成する、又は

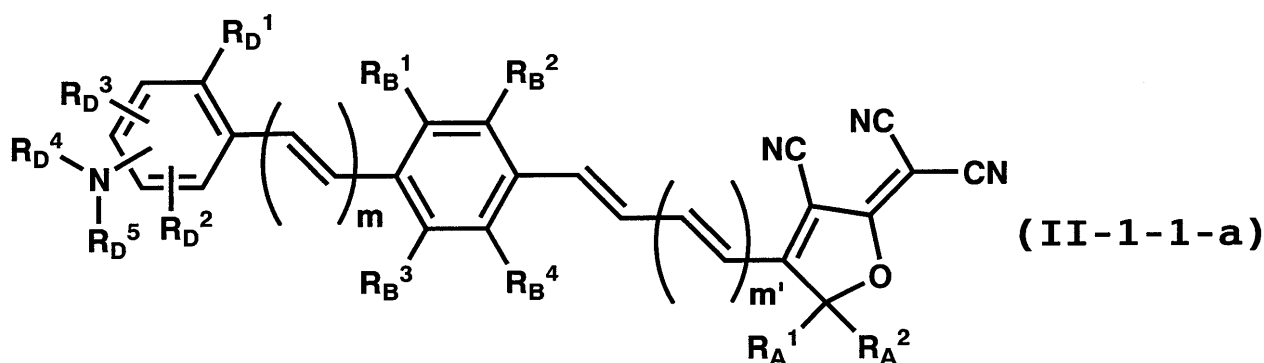
(a) R_D^2 及び $-NR_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4 R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含み、置換基を有していてもよい複素環を形成する；

R_B^1 、 R_B^2 、 R_B^3 及び R_B^4 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

で表わされる化合物、式 I I - 1 - 1 - a

【化 9 7】



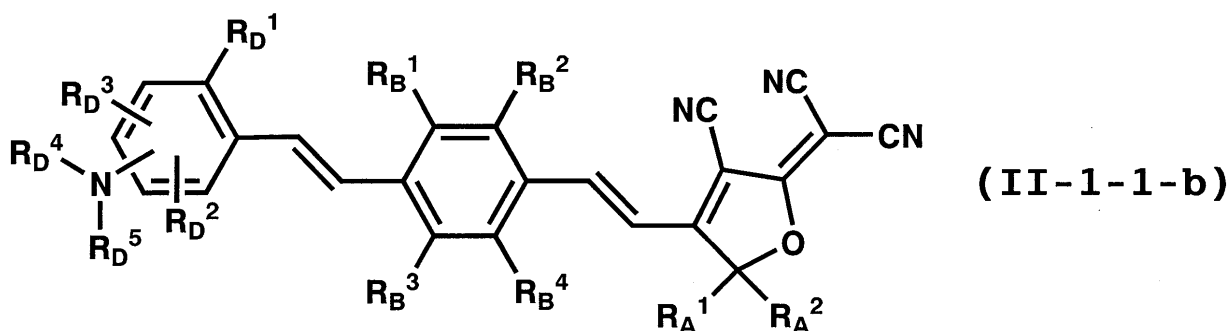
(ここで、

m 及び m' はそれぞれ独立して、0 ~ 3 の整数を示す；

$R_D^1 \sim R_D^5$ 、 $R_B^1 \sim R_B^4$ 、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I I - 1 - 1 で表される化合物における定義と同一の意味を有する)

で表わされる化合物、式 I I - 1 - 1 - b

【化 9 8】



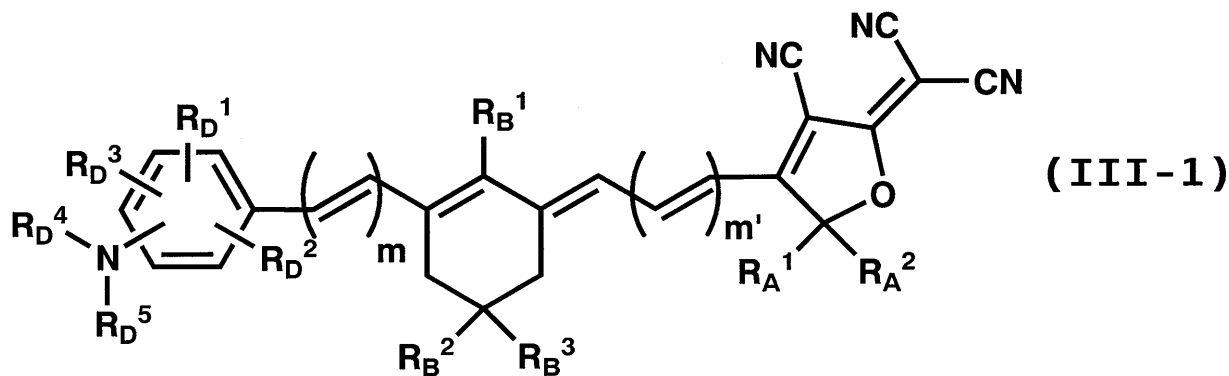
(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 、 $R_B^1 \sim R_B^4$ 、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I I - 1 - 1 で表される化合物における定義と同一の意味を有する)

で表わされる化合物等が挙げられる。

【0 1 3 6】

本発明に係る発色団の好ましいまた別の具体的な態様としては、例えば、式 I I I - 1

【化 9 9】



10

(ここで、

m 及び m' はそれぞれ独立して、0～3の整数を示す；

R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち少なくとも1つはそれぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それ以外はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部Dのアリールの隣接する炭素原子に結合するとき、

20

(1) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このとき R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、若しくは、

(2) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する2つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

30

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

(a) R_D^2 及び $-NR_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4 R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

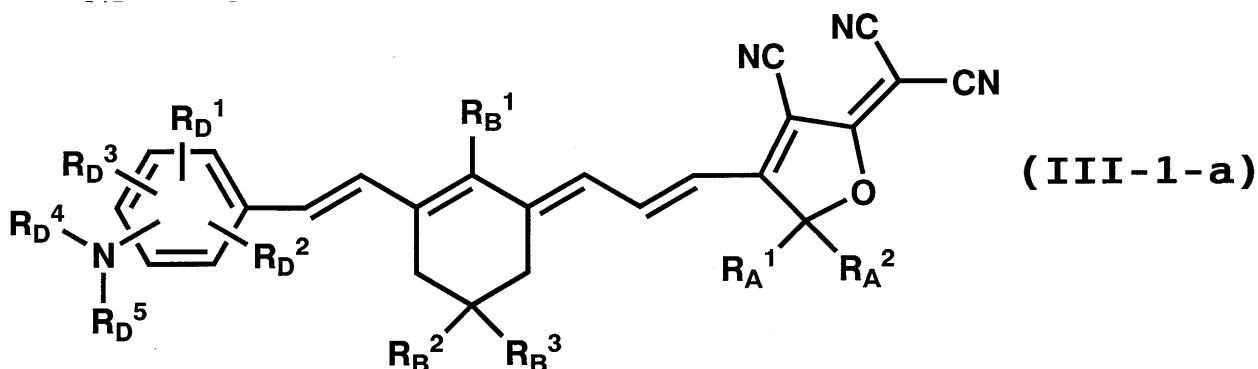
R_B^1 、 R_B^2 及び R_B^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

40

で表わされる化合物、式 III-1-a

【化 100】

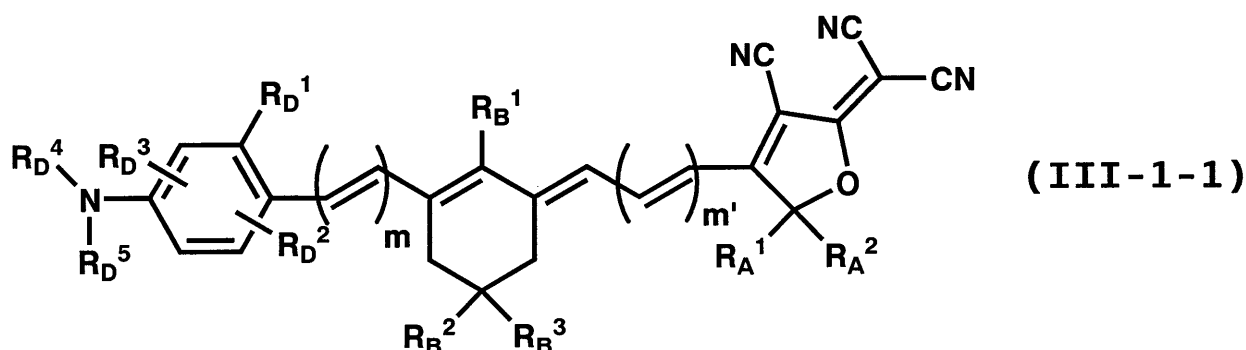


10

(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 、 $R_B^1 \sim R_B^3$ 、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 III-1 で表される化合物における定義と同一の意味を有する)

で表わされる化合物等が挙げられ、より好ましくは、式 III-1-1

【化 101】



20

(ここで、

m 及び m' はそれぞれ独立して、0～3の整数を示す；

R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい；

30

R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリールの隣接する炭素原子に結合するとき、 R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよい；

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

40

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

(a) R_D^2 及び $-NR_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4 R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

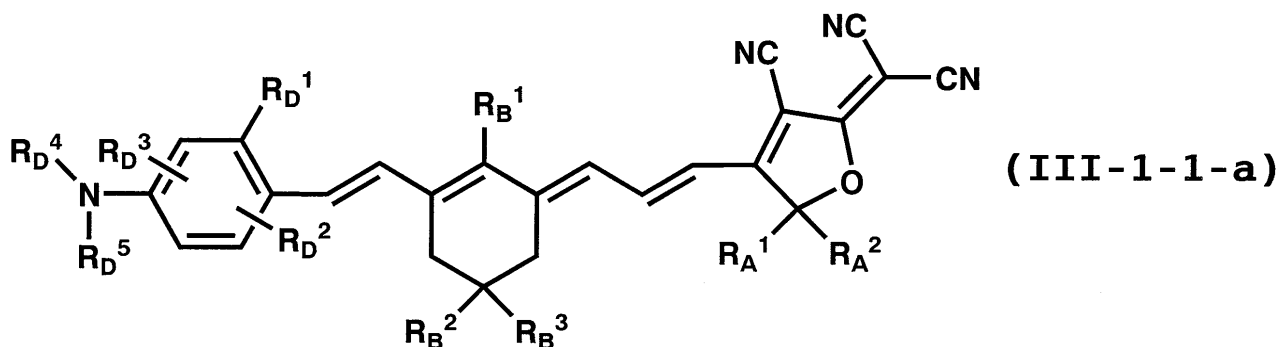
R_B^1 、 R_B^2 、 R_B^3 及び R_B^4 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい) で表わされる化合

50

物、式 I I I - 1 - 1 - a

【化 1 0 2】



10

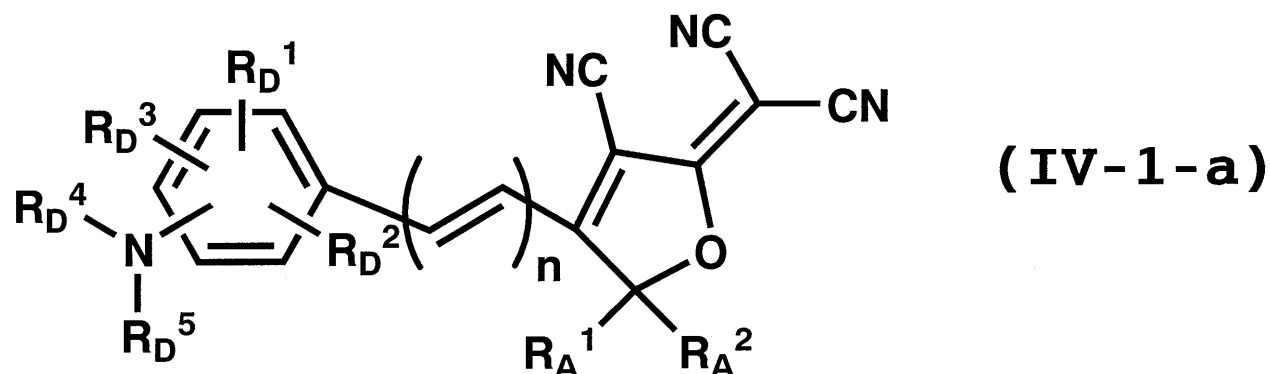
(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 、 $R_B^1 \sim R_B^3$ 、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I I I - 1 - 1 で表される化合物における定義と同一の意味を有する)

で表わされる化合物等が挙げられる。

【0 1 3 7】

本発明に係る発色団の好ましいまた別の具体的な態様としては、例えば、式 I V - 1 - a

【化 1 0 3】



20

(ここで、

n は 1 ~ 5 の整数を示す；

30

R_D^1 はアルコキシ基、アリーールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい；

R_D^2 及び R_D^3 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリーールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリーール基の隣接する炭素原子に結合するとき、 R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒に、置換基を有していてもよい環を形成してもよい；

40

R_D^4 及び R_D^5 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アシルオキシアルキル基、シリルオキシアルキル基、アミノアルキル基又はアリーール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、又は

R_D^4 及び R_D^5 は結合する窒素原子と一緒に、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

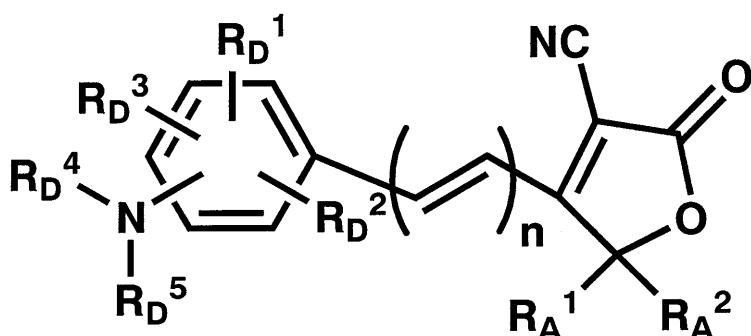
(a) R_D^2 及び $-NR_D^4 R_D^5$ 、並びに、(b) R_D^3 及び $-NR_D^4 R_D^5$ はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒に、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリーール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

50

で表される化合物、式 I V - 1 - b

【化 1 0 4】



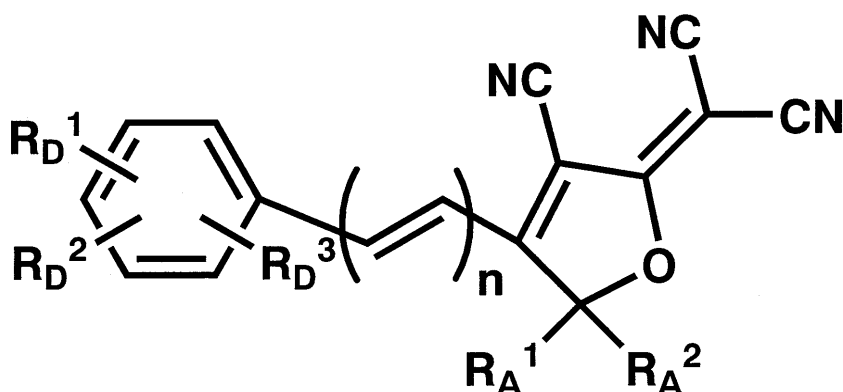
(IV-1-b)

10

(ここで、 n 、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I V - 1 - a で表される化合物における定義と同一の意味を有する)

で表される化合物、式 I V - 2 - a

【化 1 0 5】



(IV-2-a)

20

(ここで、

n は 1 ~ 5 の整数を示す；

R_D^1 、 R_D^2 及び R_D^3 のうち少なくとも 1 つはそれぞれ独立して、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それ以外はそれぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

30

ここで、 R_D^2 及び R_D^3 がそれぞれドナー構造部 D のアリールの隣接する炭素原子に結合するとき、

(1) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このとき R_D^1 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、又は、

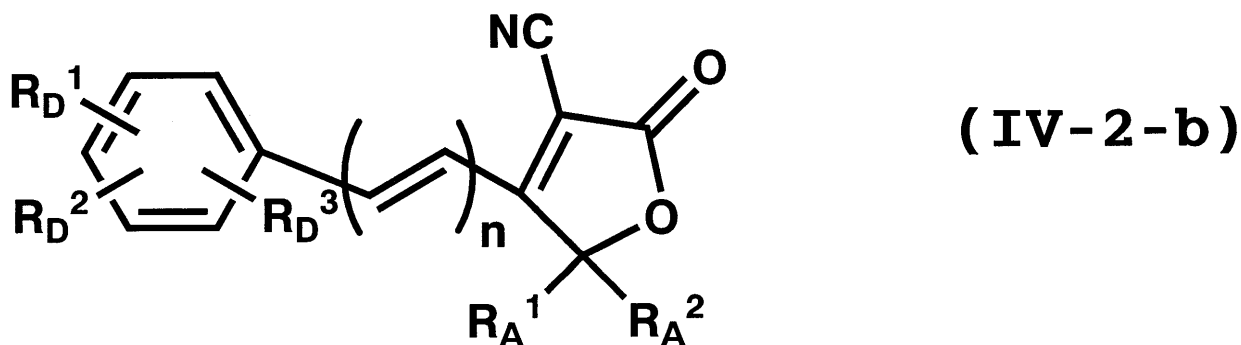
(2) R_D^2 及び R_D^3 は隣接する 2 つの炭素原子と一緒にあって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

40

R_A^1 及び R_A^2 はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基又はアリール基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい)

で表される化合物、式 I V - 2 - b

【化 1 0 6】



10

(ここで、 n 、 $R_D^1 \sim R_D^3$ 、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 IV-2-a で表される化合物における定義と同一の意味を有する)

で表される化合物等が挙げられる。

【0138】

本発明に係る発色団の製造方法

【0139】

本発明に係る発色団は、自体公知の方法によって製造することができる。例えば、Ann., 580, 44 (1953)、Angew.Chem., 92, 671 (1980)、Chem. Ber., 95, 581 (1962)、Macromolecules, 2001, 34, 253、Chem. Mater., 2007, 19, 1154、Org. Synth., VI, 901 (1980)、Chem. Mater., 2002, 14, 2393、J. Mater. Sci., 39, 2335 (2004)、“Preparative Organic Chemistry”, John Wiley (1975), p.217、J. Org. Chem., 42, 353 (1977)、J. Org. Chem., 33, 3382 (1968)、Synthesis, 1981, 165等に記載された方法及びそれらの方法を適宜改良した方法、それらの方法を組み合わせた方法、並びに、下記実施例に記載された方法等種々の方法により、本発明に係る発色団を製造することができる。

20

【0140】

例えば、以下に示す製造法等によって、本発明に係る発色団を製造することができる。ただし、本発明の発色団の製造方法はこれら反応例に限定されるものではない。

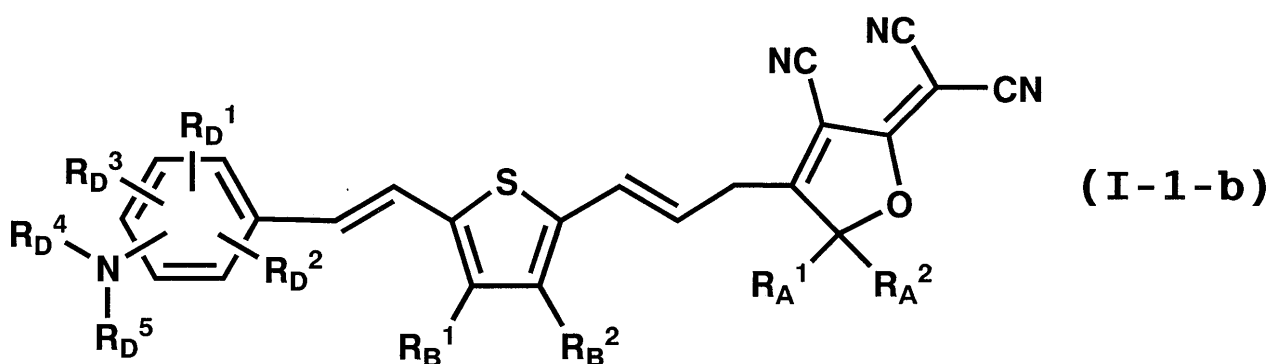
【0141】

製造法 A

本発明の発色団のうち、式 I-1-b

30

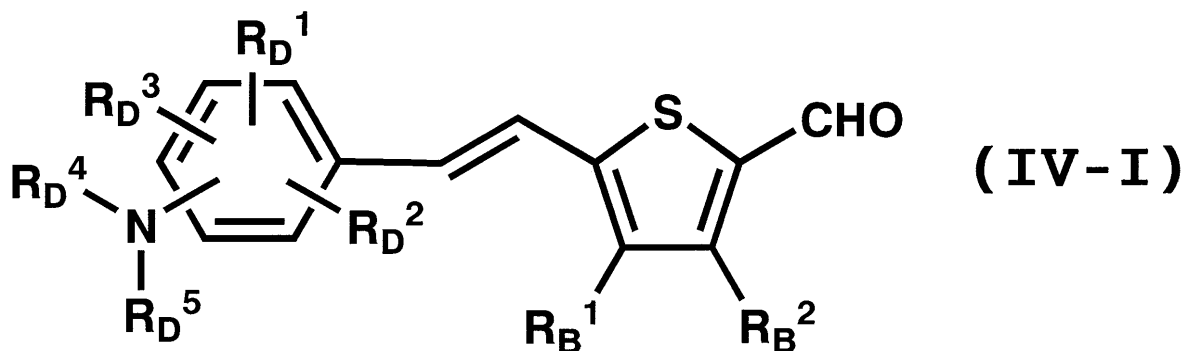
【化 1 0 7】



40

(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 、 R_B^1 及び R_B^2 並びに R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I-1-b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる発色団は、例えば、式 IV-I

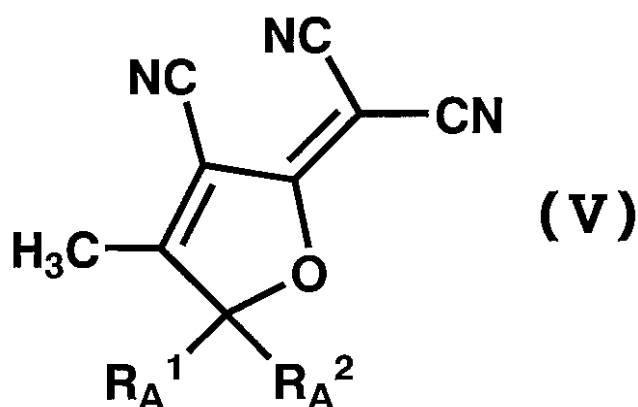
【化 1 0 8】



10

(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 並びに R_B^1 及び R_B^2 は、上記式 I-1-b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる化合物と、式 V

【化 1 0 9】



20

(ここで、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I-1-b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) を反応させることによって、式 I-1-b で表わされる発色団を製造することができる。

【0 1 4 2】

式 IV-I で表わされる化合物と式 V で表わされる化合物との反応は、通常、極性溶媒中で行われる。当該極性溶媒はプロトン性極性溶媒でも非プロトン性極性溶媒でもよく、それらを混合した極性溶媒でもよい。プロトン性極性溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、酢酸、蟻酸等又はそれらを混合した溶媒等が挙げられる。非プロトン性極性溶媒としては、テトラヒドロフラン (THF)、アセトン、アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、塩化メチレン、クロロホルム、ジオキサン、N-メチルピロリドン等又はそれらを混合した溶媒等が挙げられる。

30

反応温度は、通常約 0°C ~ 約 150°C 等であり、好ましくは約 20°C ~ 約 80°C 等である。

反応時間は、反応温度に影響されるが通常約 1 時間 ~ 約 3 日等である。

40

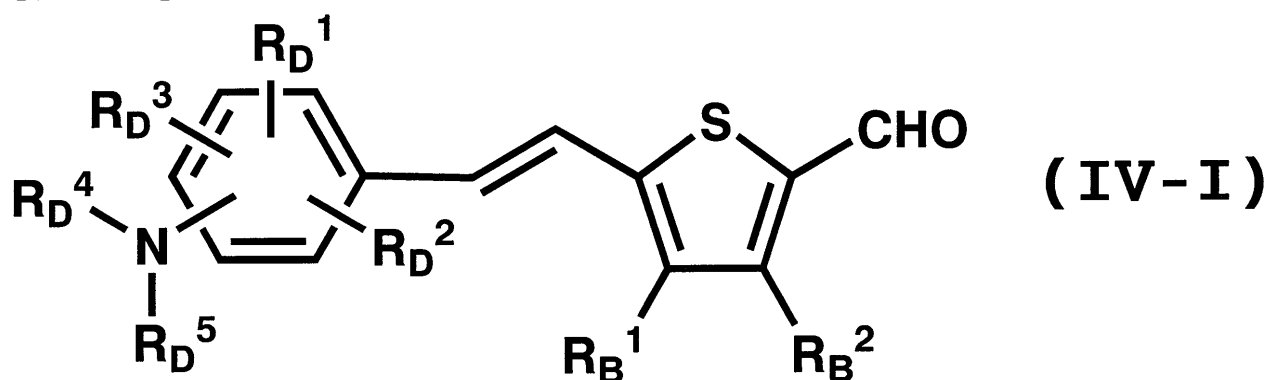
反応雰囲気は、通常大気中で行われる。

反応終了後、通常の処理を行い得られた粗生成物を、通常の方法に従って精製することにより、又は、精製することなく、式 I-1-b で表わされる化合物を得ることができる。

【0 1 4 3】

式 I-1-b で表わされる化合物の製造原料である式 IV-I

【化 1 1 0】



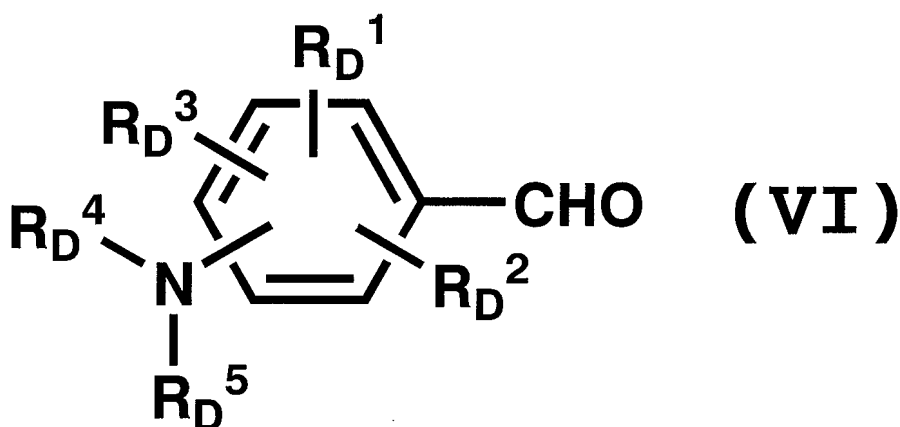
10

(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 並びに R_B^1 及び R_B^2 は、上記式 I-1-b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる化合物は、例えば次に述べる方法等によって製造することができる。

【0 1 4 4】

例えば、式 V I

【化 1 1 1】

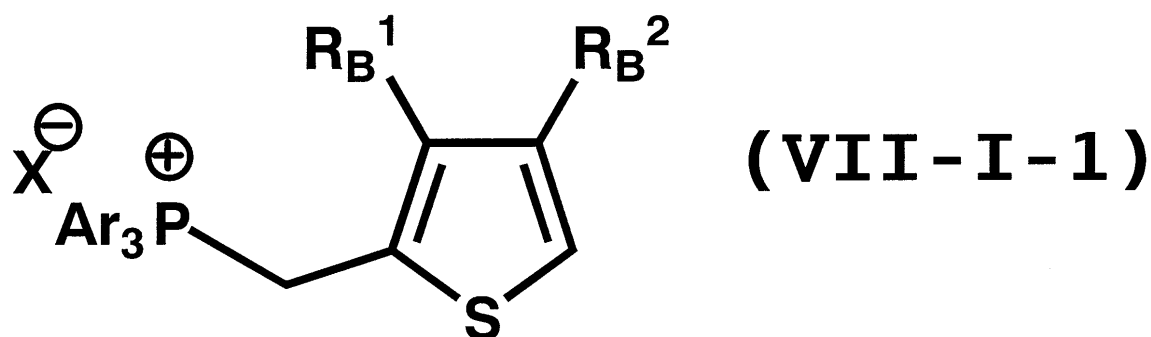


20

30

(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ は、上記式 I-1-b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる化合物と、式 V I I-I-1

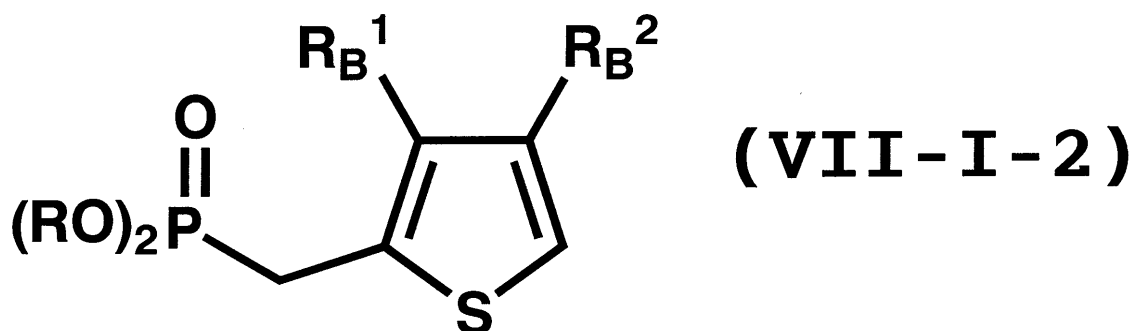
【化 1 1 2】



40

(ここで、 R_B^1 及び R_B^2 は、上記式 I-1-b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する；Ar はアリール基を示す；X はハロゲン原子を示す)、又は、式 V I I-I-2

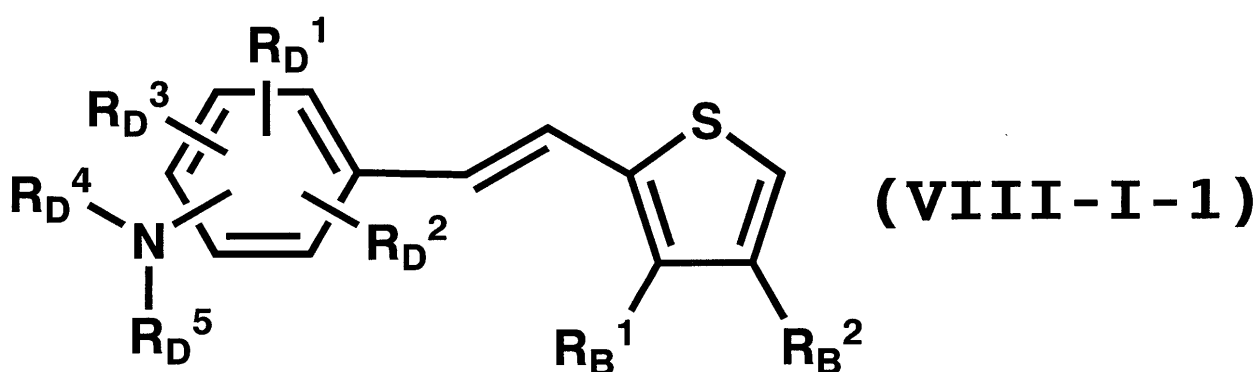
【化 1 1 3】



10

(ここで、 R_B^1 及び R_B^2 は、上記式 I-1-b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する；R はアルキル基を示す) で表わされる化合物を、塩基の存在下で反応させることにより、式 VII-I-1

【化 1 1 4】



20

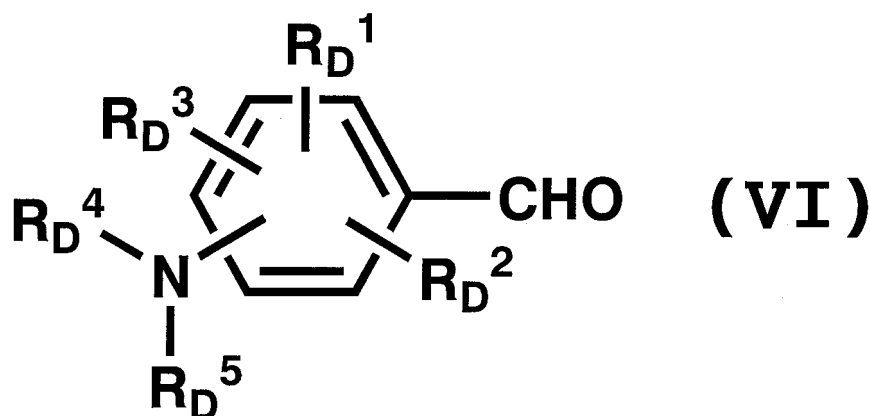
(ここで、 R_B^1 及び R_B^2 は、上記式 I-1-b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる化合物を得た後に、有機溶媒 (例えば、テトラヒドロフラン等) 中、アルキルリチウム (例えば、n-ブチルリチウム等) 等と反応させ、次いで N, N-ジメチルホルムアミド、或いは N-ホルミルピペリジン等と反応させることにより、式 IV-1 で表わされる化合物を得ることができる。

【0 1 4 5】

30

他にも、例えば、式 VI

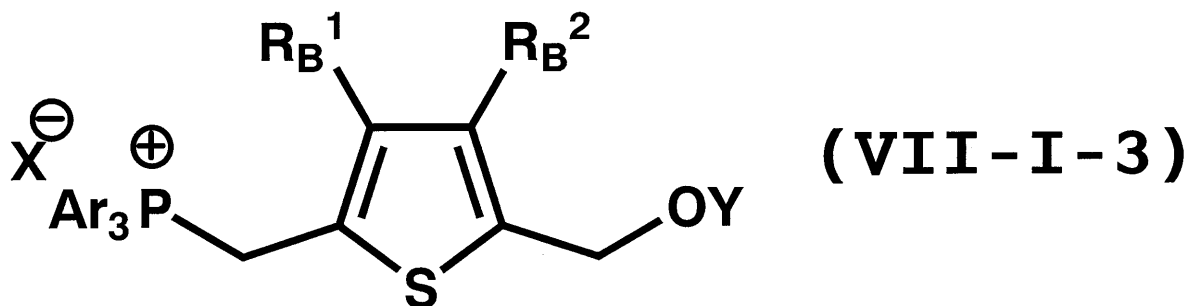
【化 1 1 5】



40

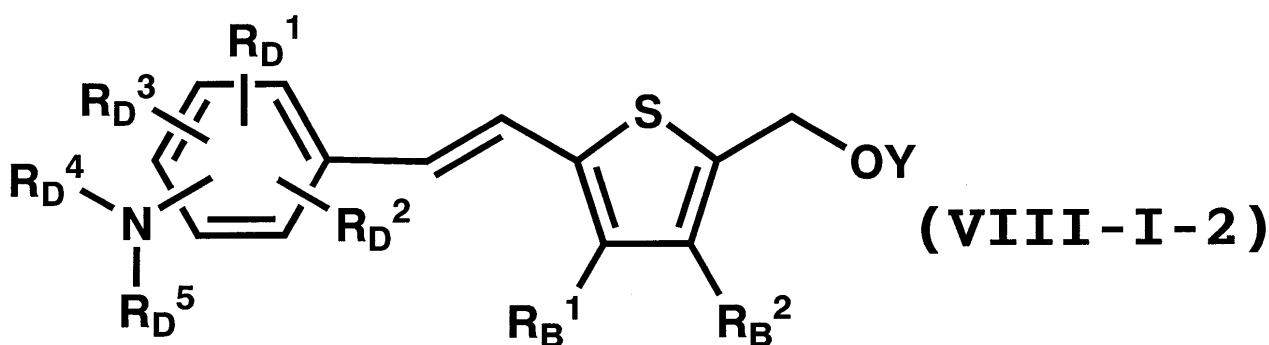
(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ は、上記式 I-1-b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる化合物と、式 VII-I-3

【化 1 1 6】



(ここで、 R_B^1 、 R_B^2 及び R_B^3 は、上記式 I-1-b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する；A r はアリール基を示す；X はハロゲン原子を示す；Y は、水素原子又はヒドロキシ基の保護基を示す) で表わされる化合物を、塩基の存在下で反応させることにより、式 VII-I-2

【化 1 1 7】



(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 並びに R_B^1 及び R_B^2 は、上記式 I-1-b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する；Y は、水素原子又はヒドロキシ基の保護基を示す) で表わされる化合物を得た後に、酸化反応に付し、Y がヒドロキシ基の保護基を示すときは、ヒドロキシ基の保護基の脱保護反応の後に酸化反応に付すことにより、式 I V-1 で表わされる化合物を得ることもできる。

【0 1 4 6】

上記 A r が示す「置換基を有していてもよいアリール基」のアリール基としては、例えばフェニル基等が挙げられる。

上記 X が示す「ハロゲン原子」としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

上記 Y が示す「ヒドロキシ基の保護基」としては、保護基としての機能を有するものであれば、特に限定されないが、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基等）、アルキルシリル基（例えば、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基等）、アルコキシメチル基（例えば、メトキシメチル基、2-メトキシエトキシメチル基等）、テトラヒドロピラニル基、トリエチルシリルエトキシメチル基、アラルキル基（例えば、ベンジル基、p-メトキシベンジル基、2,3-ジメトキシベンジル基、o-ニトロベンジル基、p-ニトロベンジル基、トリチル基等）、アシル基（例えば、ホルミル基、アセチル基等）等が挙げられる。

【0 1 4 7】

脱保護反応の方法としては、自体公知の方法を用いることができる。例えば、T.W.Green, Protective Groups in Organic Synthesis, John Wiley & Sons, 1981等の文献に記載の方法又はそれに準じる方法に従って行うことができる。

【0 1 4 8】

製造法 B

本発明の発色団のうち、式 I I-1-b

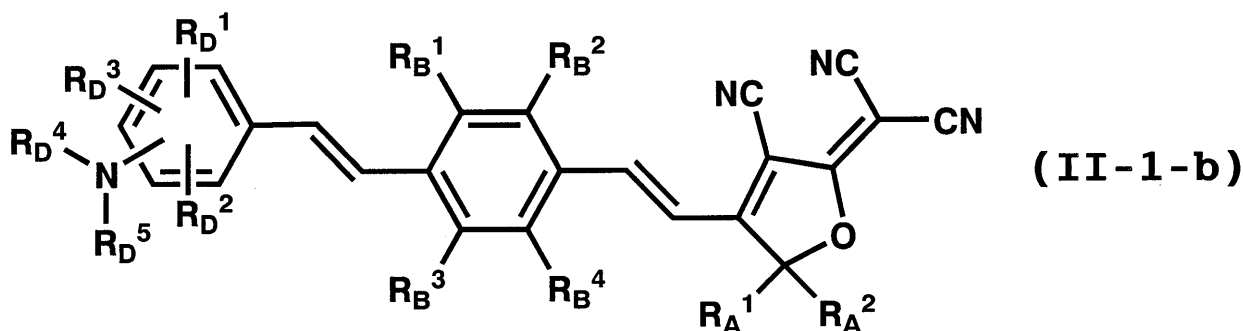
10

20

30

40

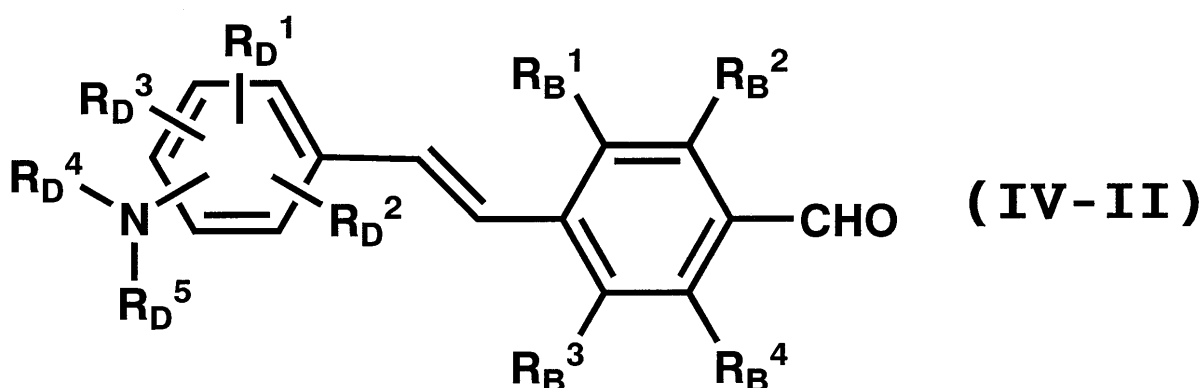
【化 1 1 8】



10

(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 、 $R_B^1 \sim R_B^4$ 、並びに、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I I - 1 - b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる発色団は、例えば、式 I V - I I

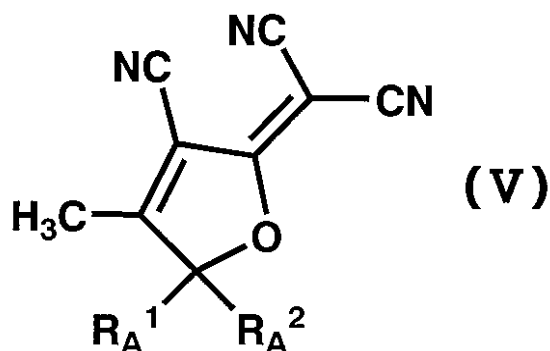
【化 1 1 9】



20

(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 及び $R_B^1 \sim R_B^4$ は、上記式 I I - 1 - b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる化合物と、式 V

【化 1 2 0】



30

(ここで、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I I - 1 - b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる化合物を反応させることによって、式 I I - 1 - b で表わされる発色団を製造することができる。

40

【0 1 4 9】

式 I V - I I で表わされる化合物と式 V で表わされる化合物との反応は、通常、上記式 I V - I I で表わされる化合物と式 V で表わされる化合物との反応に用いられる条件等で行うことができる。

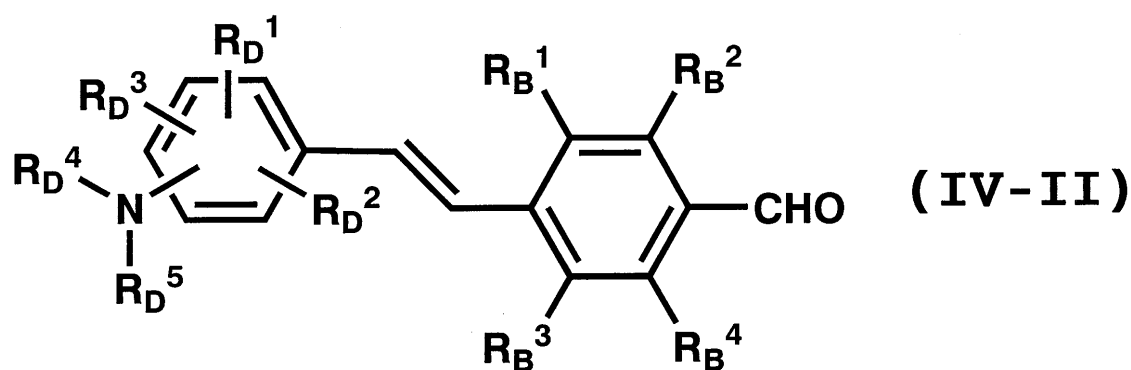
反応終了後、通常の処理を行い得られた粗生成物を、通常の方法に従って精製することにより、又は、精製することなく、式 I I - 1 - b で表わされる化合物を得ることができる。

【0 1 5 0】

式 I I - 1 - b で表わされる化合物の製造原料である式 I V - I I

50

【化 1 2 1】



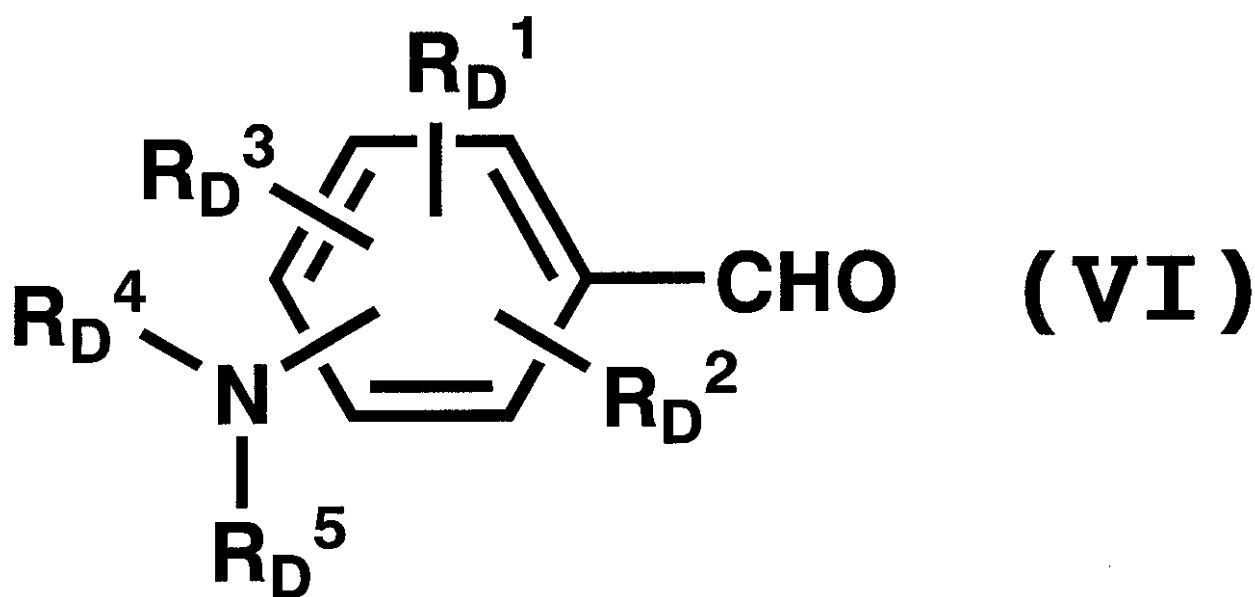
10

(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 及び $R_B^1 \sim R_B^4$ は、上記式 I I - 1 - b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる化合物は、例えば次に述べる方法等によって製造することができる。

【0 1 5 1】

例えば、式 V I

【化 1 2 2】

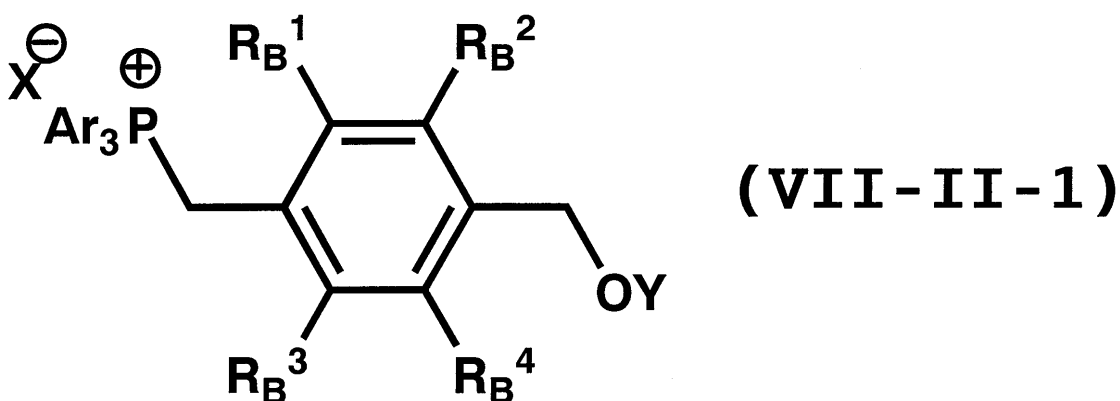


20

30

(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ は、上記式 I I - 1 - b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる化合物と、式 V I I - I I - 1

【化 1 2 3】



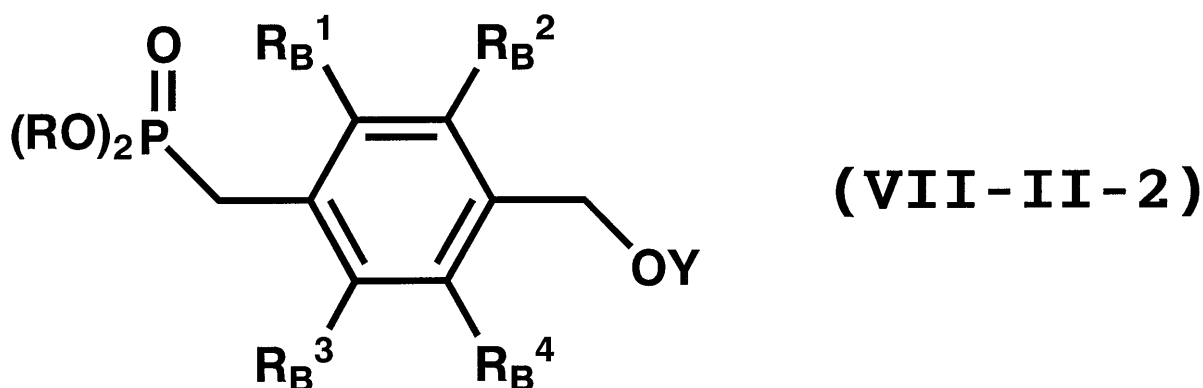
40

(ここで、 $R_B^1 \sim R_B^4$ は、上記式 I I - 1 - b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する；A r はアリール基を示す；X はハロゲン原子を示す；Y は水素原子又

50

はヒドロキシ基の保護基を示す)、又は、式VII-II-2

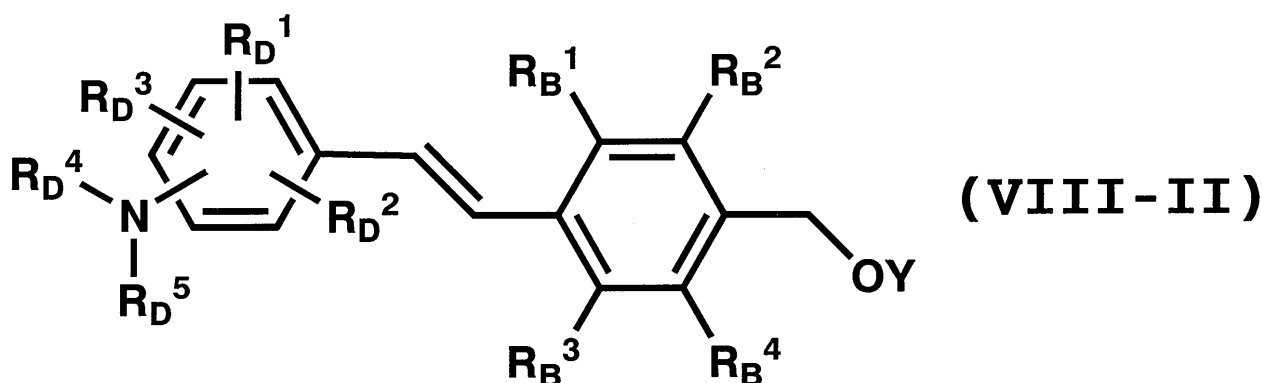
【化124】



10

(ここで、 $R_B^1 \sim R_B^4$ は、上記式II-1-bで表わされる発色団における定義と同一の意味を有する；Rは、アルキル基を示す)で表わされる化合物を、塩基の存在下で反応させることにより、式VIIII-II

【化125】



20

(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 及び $R_B^1 \sim R_B^4$ は、上記式II-1-bで表わされる発色団における定義と同一の意味を有する；Yは水素原子又はヒドロキシ基の保護基を示す)で表わされる化合物を得た後に酸化反応に付し、Yがヒドロキシ基の保護基を示すときは、ヒドロキシ基の保護基の脱保護反応の後に酸化反応に付することにより、式IV-IIで表わされる化合物を得ることができる。

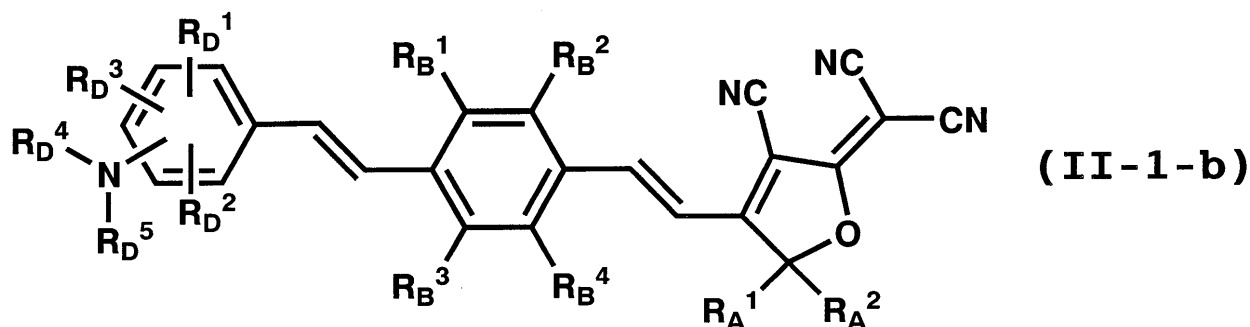
30

【0152】

製造法C

上記に述べた製造法B以外にも、式II-1-b

【化126】



40

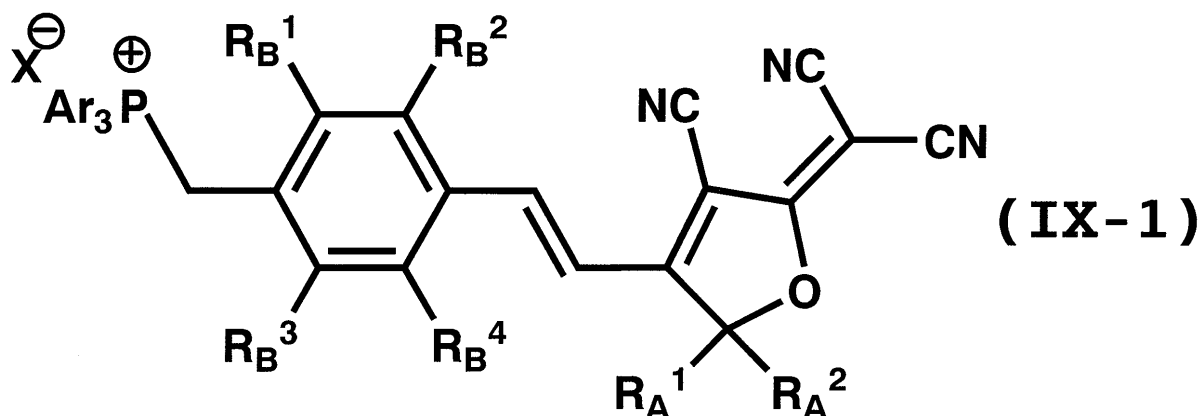
(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 、 $R_B^1 \sim R_B^4$ 、並びに、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式II-1-bで表わされる発色団における定義と同一の意味を有する)で表わされる発色団を、例えば以下に述べる方法によっても製造することができる。

50

【0153】

例えば、式IX-1

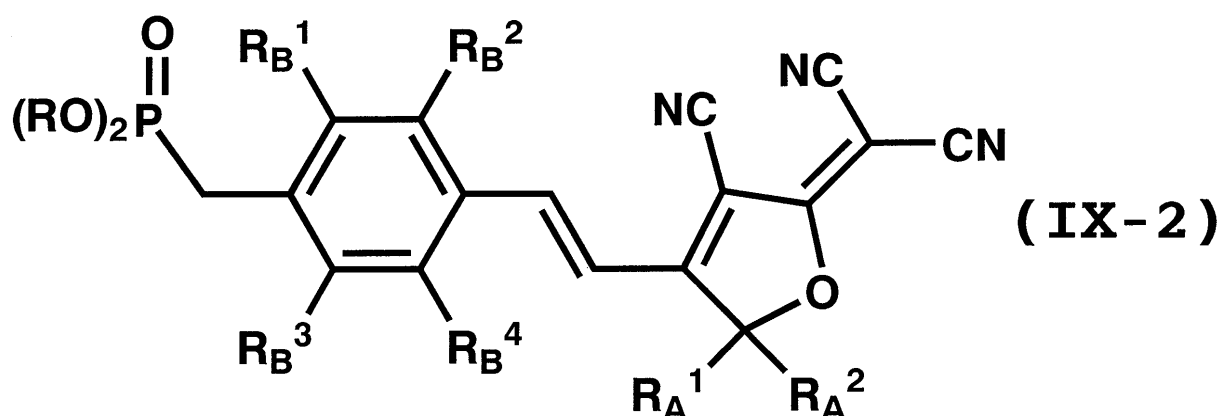
【化127】



10

(ここで、 $R_B^1 \sim R_B^4$ 、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I I - 1 - b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する；Ar はアリール基を示す；X はハロゲン原子を示す) で表わされる化合物、又は、式 IX-2

【化128】

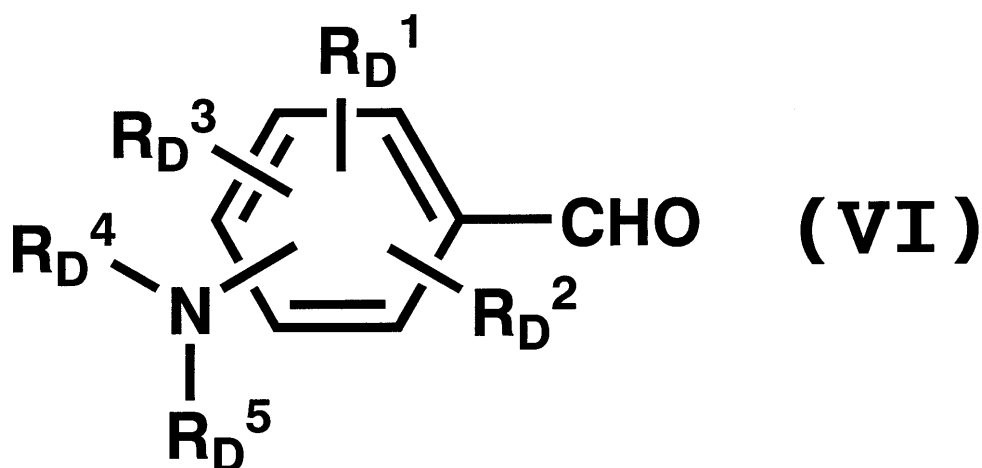


20

30

(ここで、 $R_B^1 \sim R_B^4$ 、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I I - 1 - b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する；R はアルキル基を示す) で表わされる化合物と、式 VI

【化129】



40

(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ は、上記式 I I - 1 - b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる化合物を、塩基の存在下で反応させることによって、式 I I - 1 - b で表わされる発色団を製造することができる。

50

【0154】

式IX-1で表わされる化合物又は式IX-2で表わされる化合物と式VIで表わされる化合物との反応は、通常、極性溶媒又は非極性溶媒中、アルカリ金属アルコキシド、アルカリ金属水素化物、n-ブチルリチウム、フェニルリチウム等の塩基の存在下で行われる。

反応温度は、通常約-30℃～約100℃等であり、好ましくは約-10℃～約50℃等である。

反応時間は、通常数分～約5時間等であるが、反応の進行を薄層クロマトグラフィー等で確認しつつ適宜決定される。

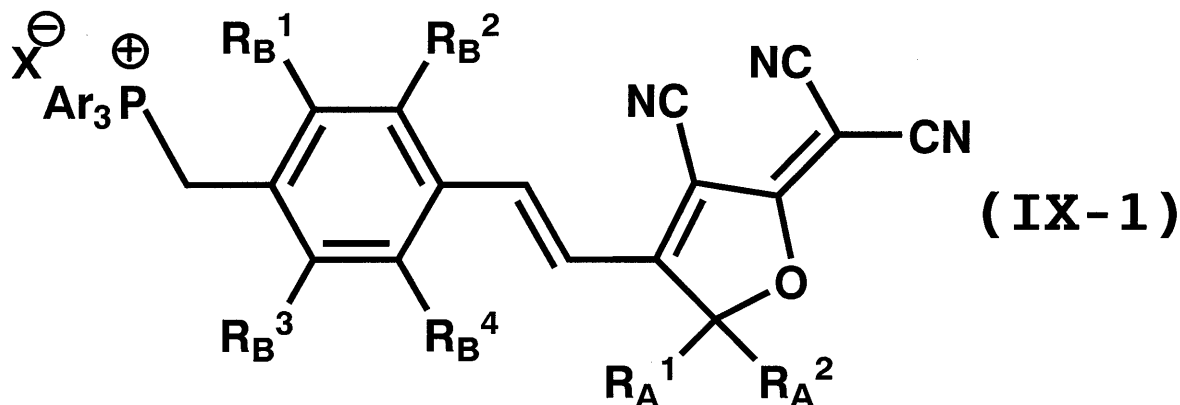
反応雰囲気は、通常防湿下窒素又はアルゴン等不活性気体下等で行うのが好ましい。

反応終了後、通常処理を行い得られた粗生成物を、通常の方法に従って精製することにより、又は、精製することなく、式II-1-bで表わされる化合物を得ることができる。

【0155】

式II-1-bで表わされる化合物の製造原料である式IX-1

【化130】

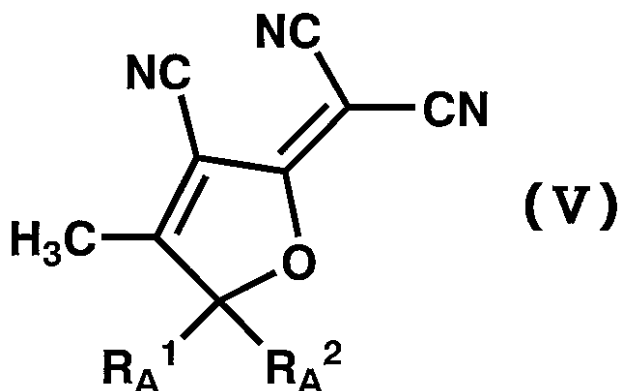


(ここで、 $R_B^1 \sim R_B^4$ 、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式II-1-bで表わされる発色団における定義と同一の意味を有する；Arはアリール基を示す；Xはハロゲン原子を示す) で表わされる化合物は、例えば次に述べる方法等によって製造することができる。

【0156】

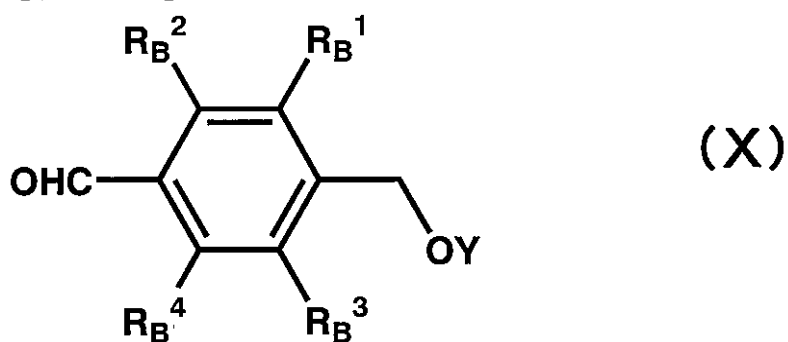
例えば、式V

【化131】



(ここで、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式II-1-bで表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる化合物と、式X

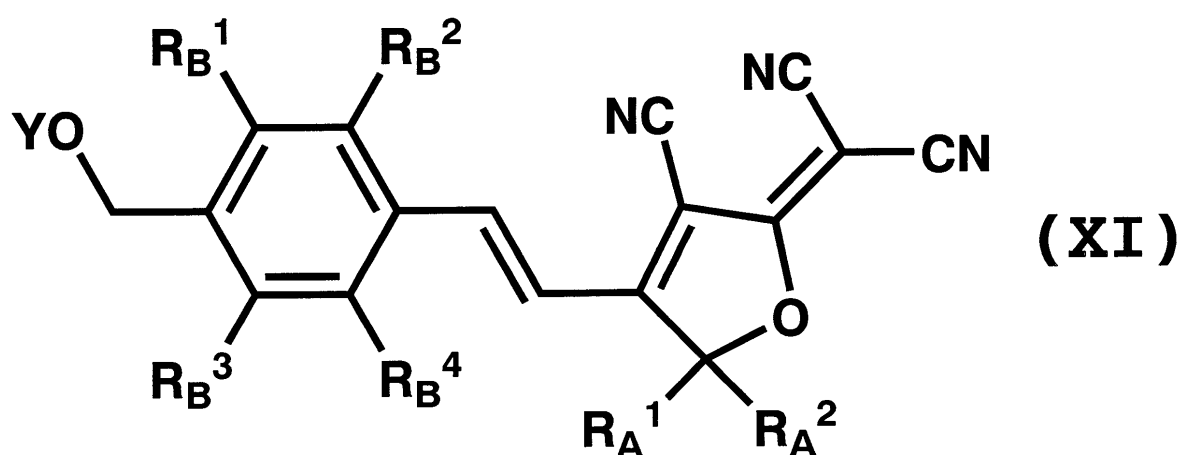
【化 1 3 2】



10

(ここで、 $R_B^1 \sim R_B^4$ は、上記式 I I - 1 - b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する；Y は水素原子又はヒドロキシ基の保護基を示す) で表わされる化合物を反応させることにより得られる式 X I

【化 1 3 3】

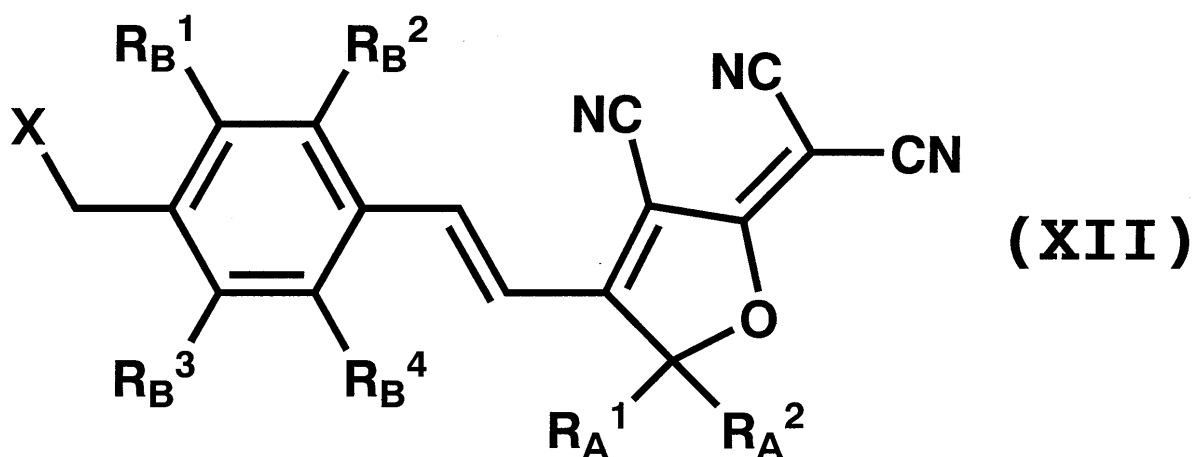


20

(ここで、 $R_B^1 \sim R_B^4$ 、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I I - 1 - b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する；Y は水素原子又はヒドロキシ基の保護基を示す) で表わされる化合物を、ハロゲン化反応に付し、Y がヒドロキシ基の保護基を示すときは保護基の脱保護反応の後にハロゲン化反応に付すことにより、式 X I I

30

【化 1 3 4】



40

(ここで、 $R_B^1 \sim R_B^4$ 並びに R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I I - 1 - b で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する；X はハロゲン原子を示す) で表わされる化合物を得た後に、 PAr_3 (ここで、Ar はアリール基を示す) 又は $P(OR)_3$ (ここで、R はアルキル基を示す) と反応させることにより、式 I X - 1 で表わされる化合物又は式 I X - 2 で表わされる化合物を得ることができる。

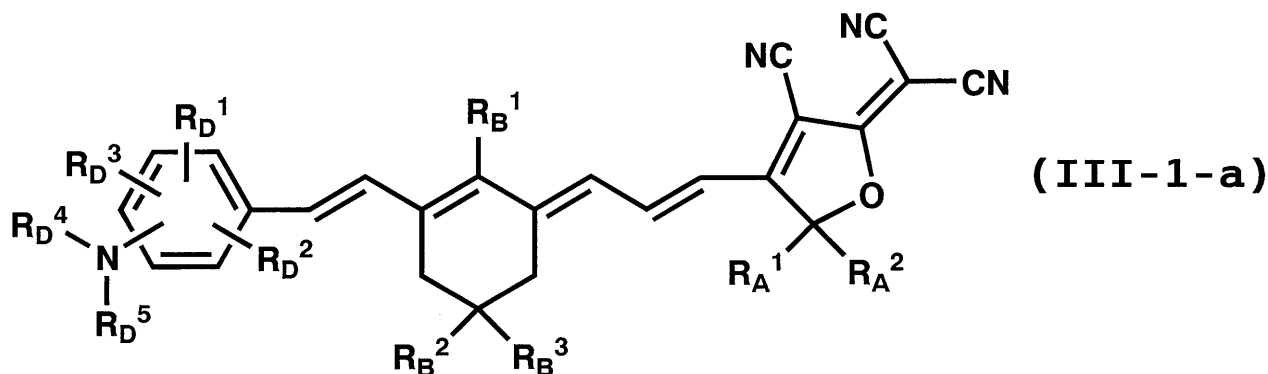
50

【 0 1 5 7 】

製造法 D

本発明の発色団のうち、式 I I I - 1 - a

【化 1 3 5】

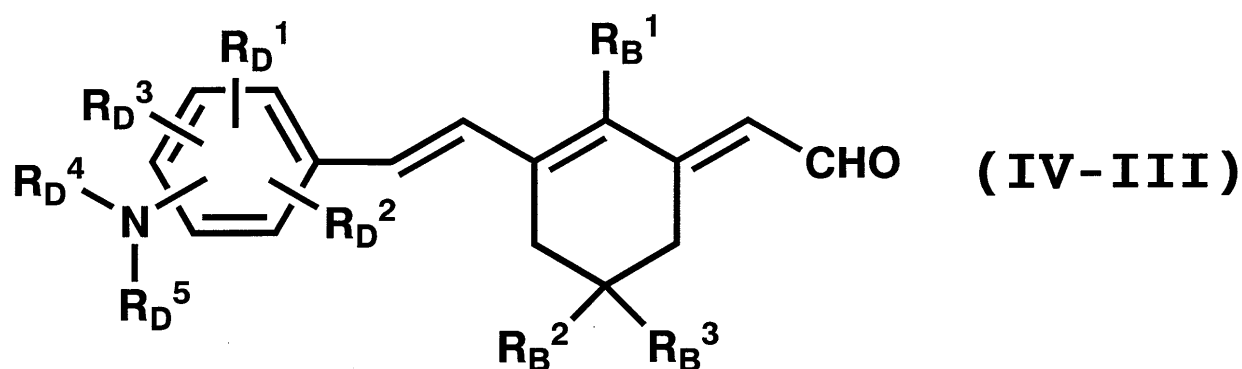


10

(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 、 $R_B^1 \sim R_B^4$ 、並びに、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I I I - 1 - a で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる発色団は、例えば、

式 I V - I I I

【化 1 3 6】

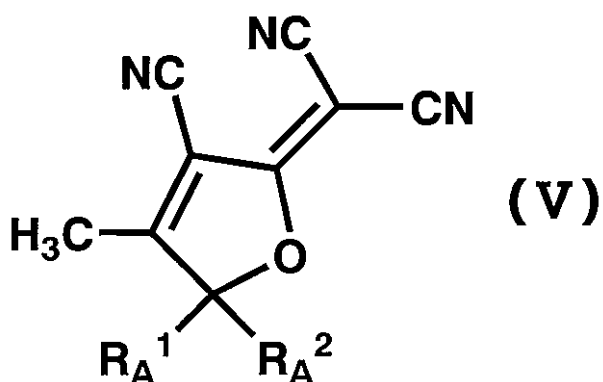


20

(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 及び $R_B^1 \sim R_B^3$ は、上記式 I I I - 1 - a で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる化合物と、式 V

30

【化 1 3 7】



40

(ここで、 R_A^1 及び R_A^2 は、上記式 I I I - 1 - a で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる化合物を反応させることによって、式 I I I - 1 - a で表わされる発色団を製造することができる。

【 0 1 5 8 】

式 I V - I I I で表わされる化合物と式 V で表わされる化合物との上記反応は、通常、極性溶媒中で行われる。

反応温度は、通常約 0°C ~ 約 150°C 等であり、好ましくは約 20°C ~ 約 80°C 等である。

50

反応時間は、反応温度に影響されるが通常約 1 時間～約 3 日等である。

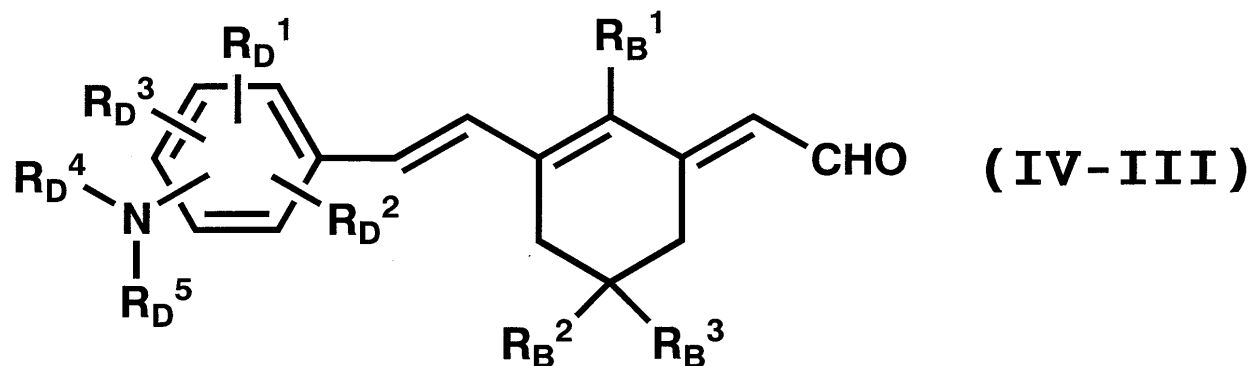
反応雰囲気は、通常大気中で行われる。

反応終了後、通常の処理を行い得られた粗生成物を、通常の方法に従って精製することにより、又は、精製することなく、式 I I I - 1 - a で表わされる化合物を得ることができる。

【0159】

式 I I I - 1 - a で表わされる化合物の製造原料である式 I V - I I I

【化138】



10

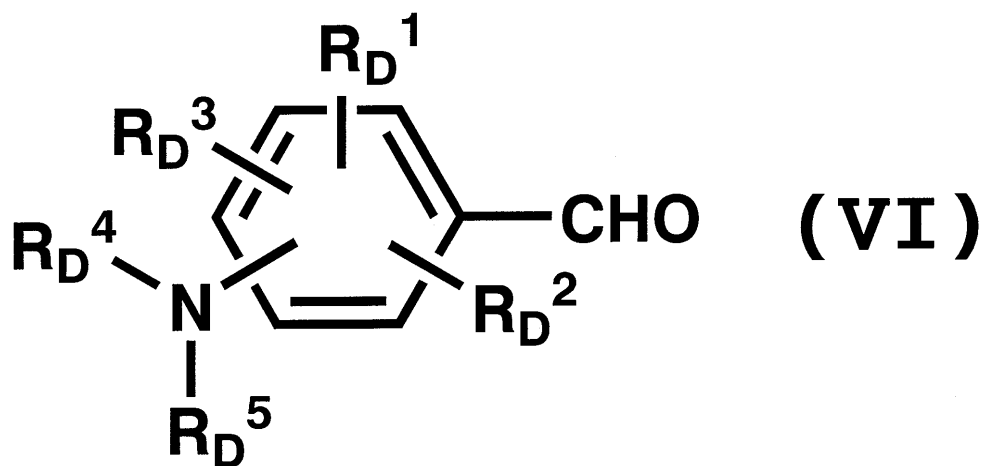
(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 及び $R_B^1 \sim R_B^3$ は、上記式 I I I - 1 - a で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる化合物は、例えば次に述べる方法等によって製造することができる。

20

【0160】

例えば、式 V I

【化139】

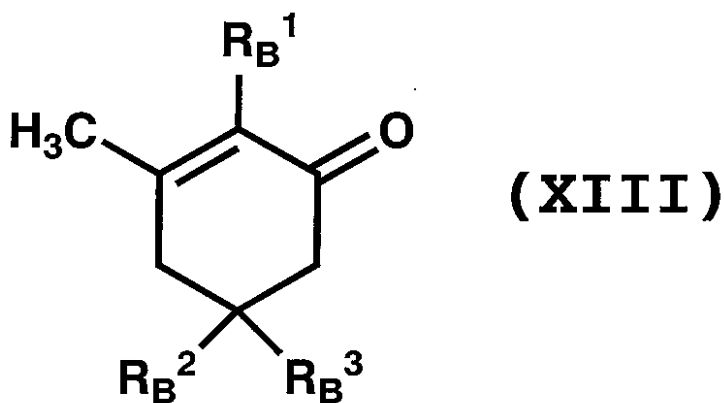


30

(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ は、上記式 I I I - 1 - a で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる化合物と、式 X I I I

40

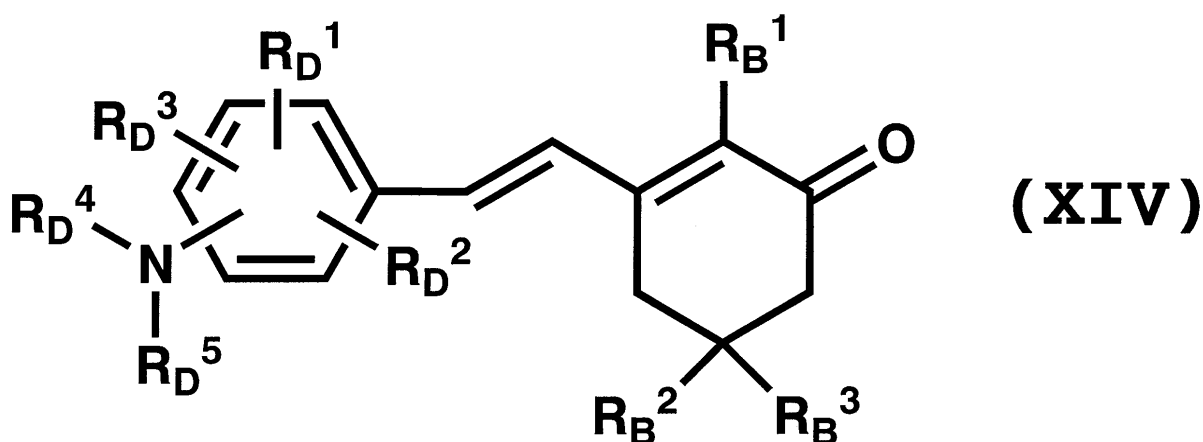
【化 1 4 0】



10

(ここで、 $R_B^1 \sim R_B^3$ は、上記式 I I I - 1 - a で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる化合物を反応させることにより得られる式 X I V

【化 1 4 1】



20

(ここで、 $R_D^1 \sim R_D^5$ 及び $R_B^1 \sim R_B^3$ は、上記式 I I I - 1 - a で表わされる発色団における定義と同一の意味を有する) で表わされる化合物を、例えば $C_6H_{11}N = CHCH_2Li$ 等のアルキリデンイミンと反応させた後、水で処理することにより、式 I V - I I I で表わされる化合物を製造することができる。

30

【0 1 6 1】

以上、本発明に係る発色団の製造方法について述べたが、アルケンを構築する工程では、反応を選ぶことにより立体選択的にシス体またはトランス体を得ることができるが、通常これらの混合物として得られる場合が多い。所望の立体異性体が要求される場合は、クロマトグラフィー、分別再結晶、蒸留、あるいは異性化反応など自体公知の手法を用いてその目的が達せられる。

【0 1 6 2】

本発明に係る非線形光学材料及び非線形光学素子

【0 1 6 3】

40

本発明に係る非線形光学材料及び非線形光学素子は、公知の方法 (例えば、Oh et al., IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics, Vol.7, No.5, pp.826-835, Sept./Oct. 2001; Dalton et al., Journal of Materials Chemistry, 1999, 9, pp.1905-1920; 戒能、電子情報通信学会論文誌, C Vol.J84-C, No.9, pp.744-755, 2001年9月; Ma et al., Advanced Materials, 2002, 14, No.19, 2002, pp.1339-1365に記載の方法等) によって製造することができる。

本発明に係る非線形光学材料は、本発明に係る発色団と、当該発色団が分散されるホスト材料とを含有する。本発明に係る非線形光学材料が優れた非線形性を有するためには、本発明に係る発色団が当該ホスト材料中に高濃度で均一に分散されていることが好ましい。この観点からは、当該ホスト材料は、本発明に係る発色団と高い相溶性を示すことが好

50

ましい。

【0164】

上記ホスト材料としては、例えば、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のポリメタクリレート、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、シリコン系樹脂、エポキシ系樹脂等の樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、本発明に係る発色団との相溶性に優れており、非線形光学素子として用いる場合には透明性や成形性に優れるため、好ましく用いられる。

【0165】

本発明に係る発色団を上記ホスト材料に分散させる方法としては、例えば、当該発色団と当該ホスト材料とを適切な混合比で有機溶媒中に溶解した後、スピンコートにより基板上に塗布し、加熱処理を行うことにより非線形光学材料の薄膜を得る方法等が挙げられる。

10

【0166】

本発明に係る非線形光学材料においては、当該ホスト材料は、本発明に係る発色団との間に共有結合を形成し得る反応性官能基を有する樹脂を含有することが好ましい。さらに、本発明に係る発色団の少なくとも一部が、当該反応性官能基を有する樹脂と結合していることが好ましい。このような非線形光学材料は、発色団を高密度でホスト材料中に分散させることが可能であり、高い非線形性を達成することができる。

【0167】

上記反応性官能基としては、例えば、ハロアルキル基、ハロゲン化アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、カルボキシ基等が挙げられる。当該反応性官能基は、本発明に係る発色団中の例えばヒドロキシ基、アミノ基、アルコキシカルボニル基等と反応して共有結合を形成することができる。

20

【0168】

本発明に係る非線形光学素子は、本発明に係る非線形光学材料を用いて製造することができる。本発明に係る非線形光学材料は非線形性及び耐熱性に優れるため、優れた光学性能と長期間の使用に耐えうる優れた耐久性を有する非線形光学素子を得ることができる。

【0169】

図1に本発明に係る非線形光学素子の具体的な実施形態の一例であるマッハツェンダー変調器のアームを構成する光導波路の模式断面図を示すが、本発明はこれに限定されない。

30

【0170】

図1に示す光導波路10は、基板1側から下部電極2、第1クラッド層3、コア層4、第2クラッド層6及び上部電極8がこの順序で積層されている。この光導波路10は、コア層4が、電界ポーリング処理が施された上記非線形光学材料によって形成されており、光導波路コア9が反応性イオンエッチング等により形成され、マッハツェンダー干渉計を構成している。下部電極2及び上部電極8によって電界が印加されると、これらの電極の間に位置するコア層4の屈折率が変化することにより、マッハツェンダー両アーム間の位相差が変化し、伝搬光の強度を変調することができる。

40

【0171】

第1クラッド層3及び第2クラッド層6は、コア層4よりも屈折率が低いものであれば特に限定されないが、例えば、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂等の紫外線硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂、ポリイミド、ガラス等の有機又は無機複合ゾルゲル硬化系材料、酸化ケイ素等が好ましく用いられる。下部電極2は、例えば、金属、導電性酸化物膜、導電性有機高分子等の導電性膜等であって、ポーリング時や素子としての動作時に電極として利用される。上部電極8は、入力電気シグナルを付与するための電極である。

【0172】

なお、ここでは光導波路10がマッハツェンダー変調器を構成する一例を説明したが、

50

本発明に係る非線形光学素子は、マッハツェンダー型に限定されず、その他の型（例えば、方向性結合器型等）であってもよい。

【0173】

本発明に係る非線形光学素子の用途は、本発明に係る発色団又は本発明に係る非線形光学材料によって形成される膜又は光導波路等を有するものであれば、光変調器に限定されない。本発明に係る非線形光学素子は、光変調器（超高速用途、光インターコネクト用途、光信号処理用途等）に加えて、例えば、光スイッチ、光メモリー、波長変換器、マイクロ波、ミリ波、テラヘルツ波等の電界センサー、筋電や脳波などの生体電位センサー、光空間変調器、光スキャナ等に用いることができ、さらには、電子回路との組み合わせにより電子回路間の光による信号伝達等にも用いることができる。

10

【実施例】

【0174】

以下、実施例によって本発明を述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0175】

以下の実施例において、融点は柳本製作所製Micro Melting Point Apparatus を用いて測定し、補正していない数値を示した。核磁気共鳴スペクトル (^1H -NMRおよび ^{13}C -NMR) は日本電子製JNM-EC600を用いて測定し、 CDCl_3 、 THF-d_8 または DMSO-d_6 を溶媒として用い、内部標準のテトラメチルシランからのケミカルシフト値 δ をppmで示した。用いた記号は以下の意味を示す。

s : シングレット、d : ダブルレット、dd : ダブルダブルレット、t : トリプレット、m : マルチプレット、b: ブロード、J : 結合定数

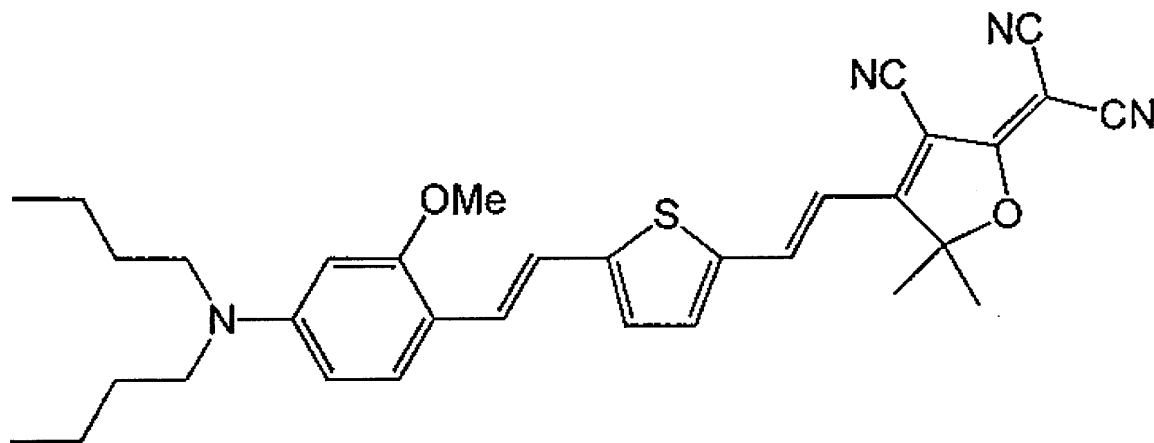
20

【0176】

実施例 1

2-[4-2-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化142】



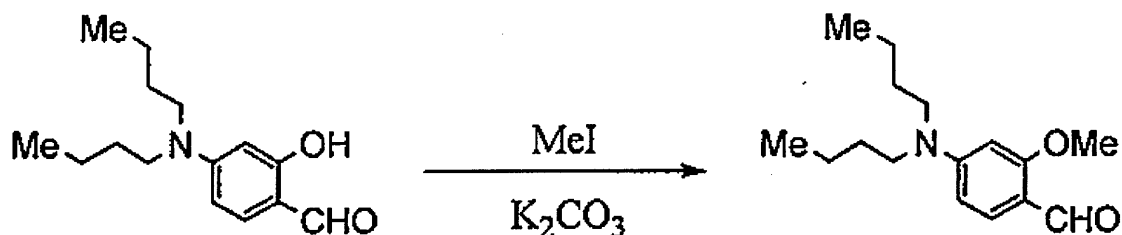
30

【0177】

(1-1) 4-ジブチルアミノ-2-メトキシベンズアルデヒド

40

【化143】



4-ジブチルアミノ-2-ヒドロキシベンズアルデヒド2.49 g (9.9 mmol) および沃化メチ

50

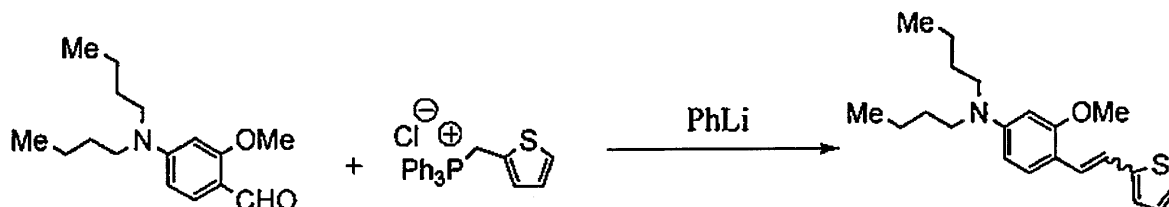
ル3.5 g (24.6 mmol) を20 mlの1-メチル-2-ピロリドンに溶解した。これに無水炭酸カリウム4.1 g (29.7 mmol) を加えて50℃に加熱しながら2時間攪拌した。反応液を水に加え、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して無色油状物を2.58 g得た。(収率98.1%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.98 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.59-1.63 (4H, m), 3.34 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.88 (3H, s), 6.02 (1H, s), 6.26 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.69 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 10.12 (1H, s)

【0178】

(1-2) ジブチル[3-メトキシ-4-[2-(チオフェン-2-イル)ビニル]フェニル]アミン
【化144】

10



アルゴン気流下テトラヒドロフラン20 mlにフェニルリチウム (19%ジブチルエーテル溶液) 2.4 g (5.43 mmol) を加え、氷冷しながら塩化2-テニル トリフェニルホスホニウム1.95 g (4.94 mmol) を添加した。次いで4-ジブチルアミノ-2-メトキシベンズアルデヒド1.3 g (4.94 mmol) をテトラヒドロフランに溶解して滴下した。氷冷下1.5時間攪拌した後水に注いで酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、橙色油状物を1.51 g得た。(収率89.2%)

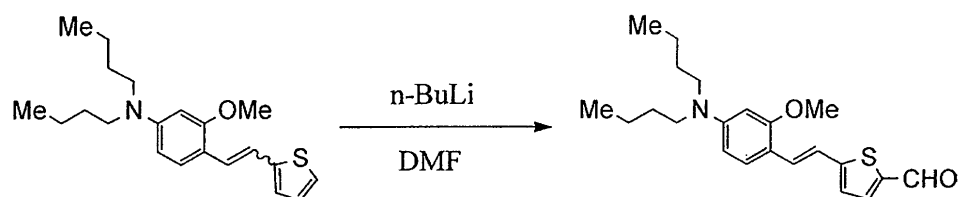
20

【0179】

(1-3) 5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド

【化145】

30



アルゴン気流下テトラヒドロフラン25 mlにジブチル[3-メトキシ-4-[2-(チオフェン-2-イル)ビニル]フェニル]アミン1.5 g (4.37 mmol) を溶解し、 $-70 \sim -73^\circ\text{C}$ に冷却下n-ブチルリチウム (1.6 molヘキサン溶液) 4.1 ml (6.56 mmol) を滴下した。1時間攪拌後N,N-ジメチルホルムアミド0.43 ml (5.54 mmol) を滴下した。1時間攪拌後浴を外して昇温し、水10 mlを滴下した。反応液を水に注いで酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留液をエーテル200 mlに溶解し、これに沃素片70 mgを添加した。室温下攪拌した後5%亜硫酸水素ナトリウム水、次いで飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。赤橙色結晶を1.27 g得た。(収率79.2%)

40

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.57-1.63 (4H, m), 3.31 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.88 (3H, s), 6.12 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.25 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 7.02 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.06 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.35 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.41 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.61 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 9.79 (1H, s)

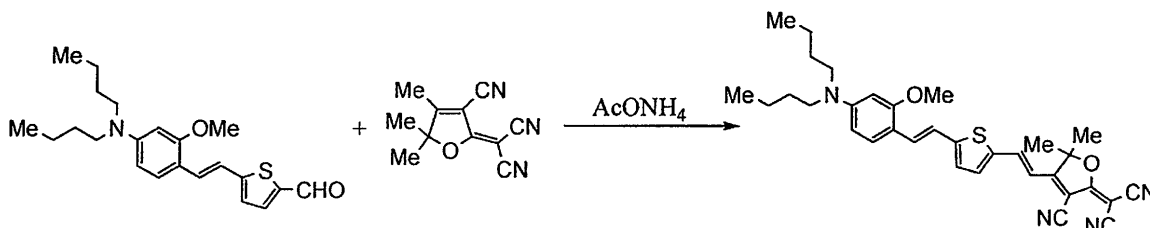
50

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 29.5, 50.9, 55.2, 94.4, 104.6, 112.4, 116.0, 124.3, 128.7, 129.2, 137.7, 139.6, 150.1, 155.8, 159.1, 182.2

【0180】

(1-4) 2-[4-[2-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化146】



10

エタノール10 mlおよびテトラヒドロフラン3 mlに5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド300 mg (0.81 mmol) および2-(3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル177 mg (0.89 mmol) を溶解した。これに酢酸アンモニウム63 mgを加えて室温下24時間、さらに50℃で2.5時間攪拌した。溶媒を留去し、残渣をエタノールで洗浄して褐色粉末状結晶を335 mg得た。(収率75.1%) mp191-192℃

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.98 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.59-1.64 (4H, m), 1.74 (6H, s), 3.33 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.91 (3H, s), 6.11 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.28 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.53 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 6.99 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 7.08 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.34 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 7.37 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.44 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.75 (1H, d, $J = 15.4$ Hz)

20

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 26.6, 29.6, 50.9, 55.2, 55.3, 94.2, 96.7, 104.9, 111.1, 111.3, 111.7, 112.4, 115.7, 126.5, 129.0, 130.8, 137.0, 138.1, 139.4, 150.7, 156.6, 159.6, 172.8, 175.9

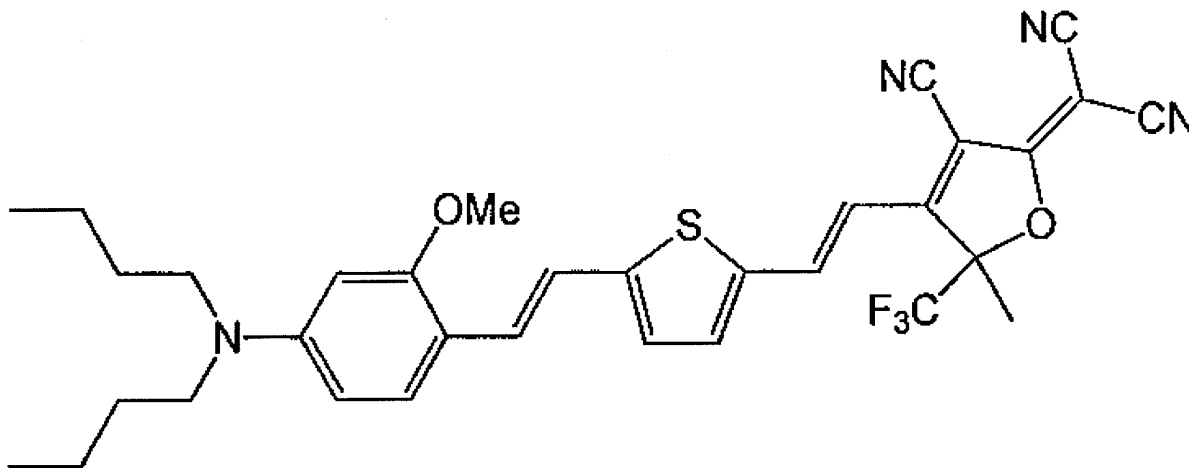
【0181】

実施例 2

2-[4-[2-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5-メチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

30

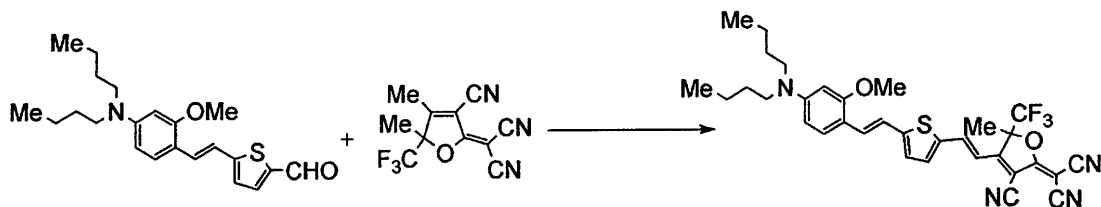
【化147】



40

【0182】

【化 1 4 8】



エタノール4 mlおよびテトラヒドロフラン 1.5 mlに5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド100 mg (0.27 mmol) および2-(3-シアノ-4,5-ジメチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル75 mg (0.3 mmol) を溶解した。50℃で2時間攪拌後溶媒を留去し、残渣をエタノールで洗浄した。褐色粉末状結晶を120 mg得た。(収率73.5%) mp191-193℃

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ: 0.93 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.31-1.37 (4H, m), 1.52-1.57 (4H, m), 2.09 (3H, s), 3.38 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.88 (3H, s), 6.17 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.35 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.65 (1H, d, J = 14.8 Hz), 7.30 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.34 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.47 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.50 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.87 (1H, d, J = 3.8 Hz), 8.22 (1H, d, J = 14.8 Hz)

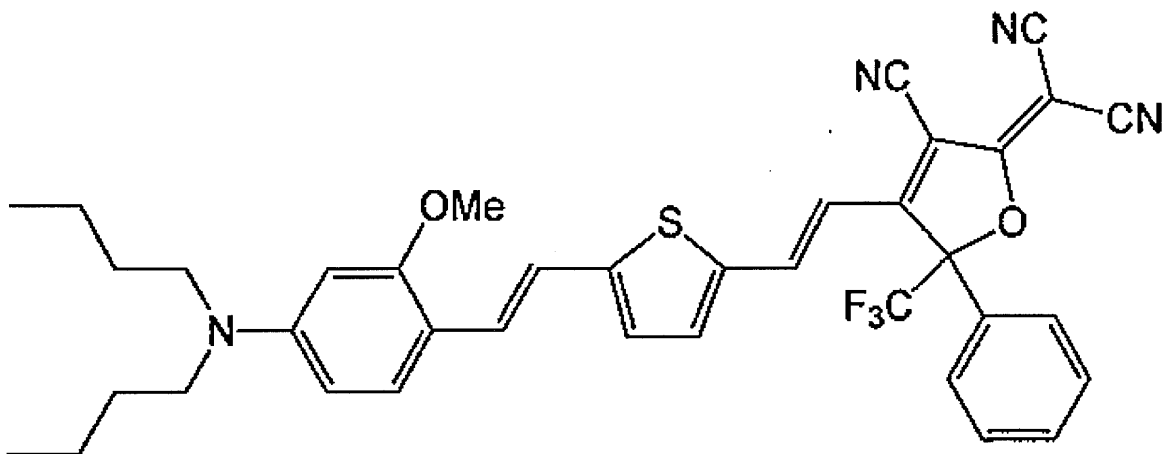
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆) δ: 13.7, 17.9, 19.5, 29.1, 49.9, 54.3, 55.2, 94.0, 94.7, 105.1, 110.2, 111.25, 111.34, 111.8, 112.0, 115.7, 120.8, 128.3, 129.7, 131.6, 137.5, 141.1, 141.6, 150.9, 158.7, 159.5, 161.9, 176.1

【0 1 8 3】

実施例 3

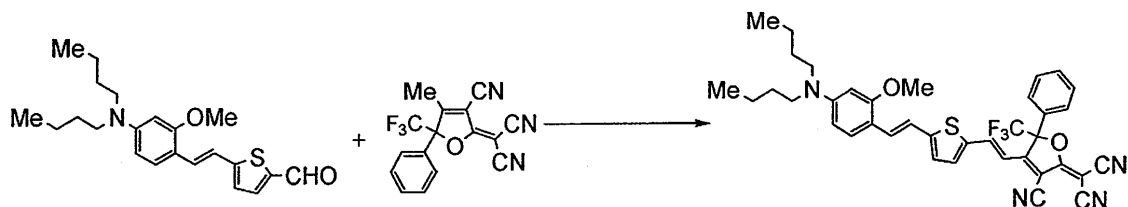
2-[4-[2-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化 1 4 9】



【0 1 8 4】

【化 1 5 0】



エタノール8 mlおよびテトラヒドロフラン2.5 mlに5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド 226 mg (0.61 mmol) および2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル210 mg (0.62 mmol) を溶解し、70℃に加熱下4時間攪拌した。溶媒を留去し、残渣をエタノールで洗浄した。次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、さらにエタノールで洗浄した。暗褐色粉末状結晶を378 mg得た。(収率92.9%) mp203-204℃

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.98 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.59-1.64 (4H, m), 3.34 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.90 (3H, s), 6.09 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.27 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.56 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 6.99 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 7.09 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 7.29 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 7.37 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.49 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.51-7.56 (5H, m), 7.76 (1H, d, $J = 15.9$ Hz)

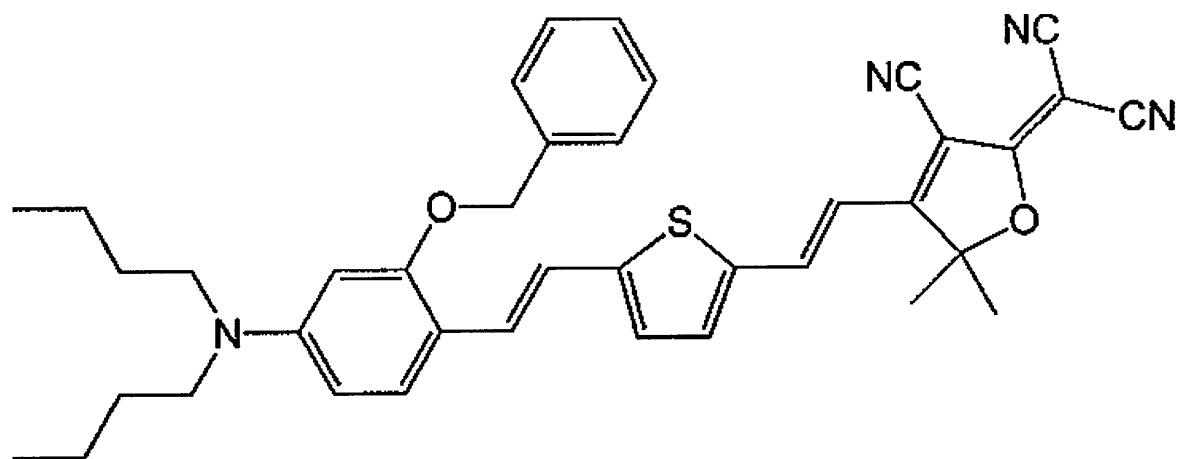
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 29.6, 51.0, 55.2, 57.4, 94.0, 105.2, 110.9, 111.1, 111.3, 111.4, 112.5, 115.7, 126.9, 127.3, 129.6, 129.7, 129.9, 131.4, 132.6, 137.7, 140.2, 141.6, 151.2, 159.7, 160.1, 161.7, 175.5

【0 1 8 5】

実施例 4

2-[4-[2-[5-[2-(2-ベンジルオキシ-4-ジブチルアミノフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

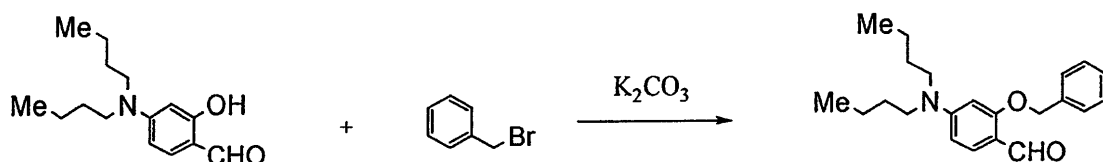
【化 1 5 1】



【0 1 8 6】

(4-1) 2-ベンジルオキシ-4-ジブチルアミノベンズアルデヒド

【化 1 5 2】



10

20

30

40

50

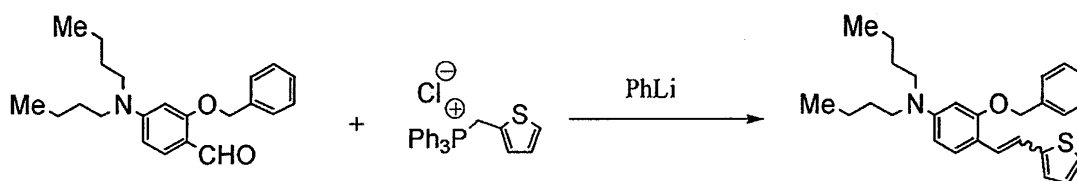
4-ジブチルアミノ-2-ヒドロキシベンズアルデヒド1.86 g (7.46 mmol) および臭化ベンジル1.66 g (9.71 mmol) を1-メチル-2-ピロリドン20 mlに溶解した。これに無水炭酸カリウム2.06 g (14.9 mmol)を加えて50℃に加熱しながら2時間攪拌した。反応液を水に加え、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、微黄色結晶を2.31 g得た。(収率91.3%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.94 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.29-1.34 (4H, m), 1.49-1.54 (4H, m), 3.27 (4H, t, $J = 7.1$ Hz), 5.18 (2H, s), 6.02 (1H, s), 6.26 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.31 (1H, m), 7.37-7.40 (2H, m), 7.40-7.44 (2H, m), 7.72 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 10.24 (1H, s)

【0187】

(4-2) [3-ベンジルオキシ-4-[2-(チオフェン-2-イル)ビニル]フェニル]ジブチルアミン

【化153】

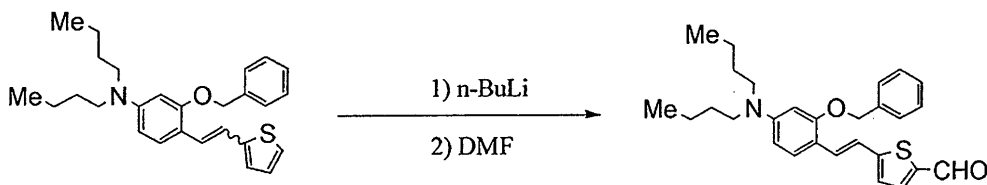


アルゴン気流下テトラヒドロフラン25 mlにフェニルリチウム (19% ジブチルエーテル溶液) 3.3 g (7.46 mmol)を加え、氷冷しながら塩化2-テニル トリフェニルホスホニウム2.68 g (6.79 mmol)を添加した。次いで2-ベンジルオキシ-4-ジブチルアミノベンズアルデヒド2.3 g (6.78 mmol)をテトラヒドロフランに溶解して滴下した。氷冷下2時間攪拌した後水に注いで酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物に酢酸エチル/ヘキサン (4/1) 40 mlを加え、析出した結晶をろ去した。ろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、黄色油状物を2.64 g得た。(収率92.9%)

【0188】

(4-3) 5-[2-(2-ベンジルオキシ-4-ジブチルアミノフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド

【化154】



アルゴン気流下テトラヒドロフラン 35 mlに[3-ベンジルオキシ-4-[2-(チオフェン-2-イル)ビニル]フェニル]ジブチルアミン2.6 g (6.2 mmol)を溶解し、 $-71 \sim -74^\circ\text{C}$ に冷却下n-ブチルリチウム (1.6 mol ヘキサン溶液) 5.8 ml (9.28 mmol)を滴下して1時間攪拌した。次いでN,N-ジメチルホルムアミド 0.59 g (8.07 mmol)を滴下して1時間攪拌後昇温し、水10 mlを滴下した。反応液を水に注いで酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留液をエーテル300 mlに溶解し、これに沃素片130 mgを添加した。室温下攪拌した後5%亜硫酸水素ナトリウム水、次いで飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで脱水後濃縮し、残留物を酢酸エチル/ヘキサン (1/6) から晶出させ、これをろ取した。赤橙色結晶を1.76 g得た。母液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後同様にして結晶化させ、さらに0.12 gを得た。合計1.88 g (収率67.8%)

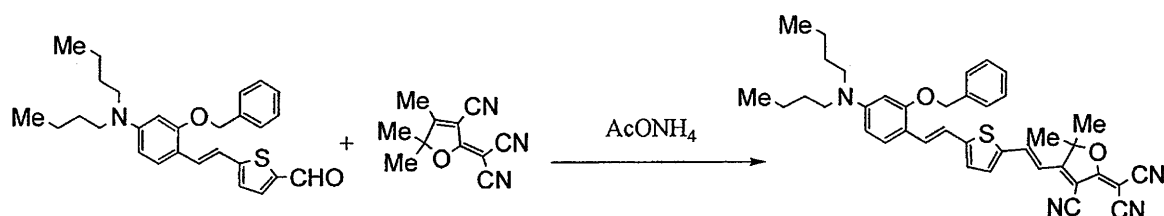
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.94 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.28-1.34 (4H, m), 1.48-1.53 (4H, m), 3.23 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 5.16 (2H, s), 6.12 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.26 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.98 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.11 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.32-7.48 (7H, m), 7.60 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 9.79 (1H, s)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.1, 20.4, 29.6, 51.0, 70.5, 96.5, 105.0, 112.8, 116.0, 116.3, 127.1, 128.0, 128.8, 129.0, 129.4, 137.3, 137.8, 139.8, 150.0, 155.8, 158.4, 182.3

【0189】

(4-4) 2-[4-[2-[5-[2-(2-ベンジルオキシ-4-ジブチルアミノフェニル)ビニル]チオフエン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル
【化155】

10



エタノール10 mlおよびテトラヒドロフラン 5 mlに5-[2-(2-ベンジルオキシ-4-ジブチルアミノフェニル)ビニル]チオフエン-2-カルボアルデヒド300 mg (0.67 mmol) および2-(3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル 147 mg (0.74 mmol) を溶解した。これに酢酸アンモニウム52 mgを加えて室温下18時間、さらに50℃加熱下7時間攪拌した。溶媒を留去後エタノールで洗浄し、暗褐色結晶を246 mg得た。(収率58.4%) mp.218-219℃

20

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6) δ : 0.89 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.25-1.311 (4H, m), 1.40-1.45 (4H, m), 1.78 (6H, s), 3.27 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 5.27 (2H, s), 6.18 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.29 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.63 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 7.15 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.30 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.32-7.35 (1H, m), 7.41-7.48 (5H, m), 7.43 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.73 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 8.09 (1H, d, $J = 15.4$ Hz)

30

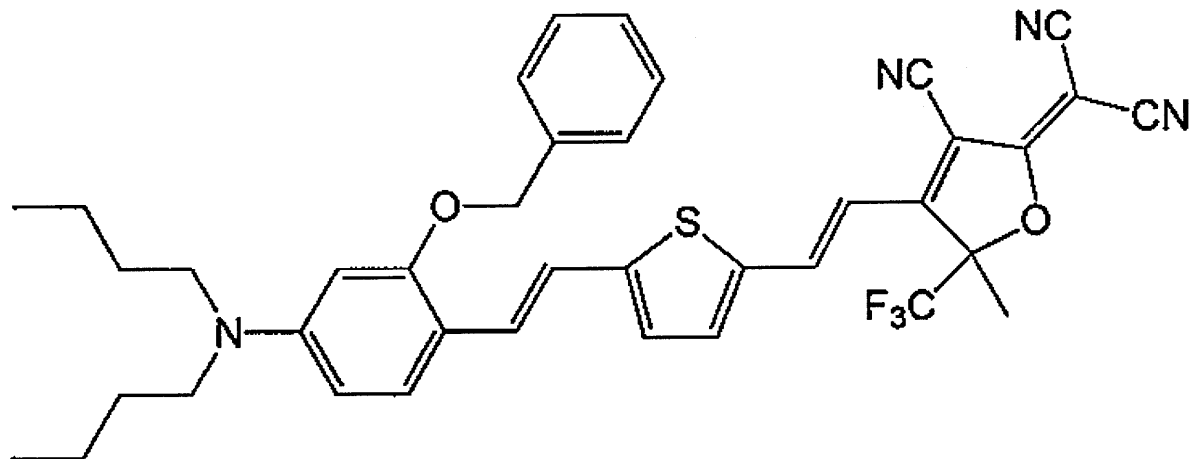
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO-d_6) δ : 13.7, 19.5, 25.5, 29.0, 49.9, 52.3, 69.3, 95.5, 96.0, 98.3, 104.9, 111.25, 111.33, 111.9, 112.3, 113.0, 115.9, 126.9, 127.2, 127.6, 128.4, 129.1, 137.0, 137.3, 139.1, 140.2, 150.0, 154.7, 157.9, 174.3, 176.8

【0190】

実施例 5

2-[4-[2-[5-[2-(2-ベンジルオキシ-4-ジブチルアミノフェニル)ビニル]チオフエン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5-メチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

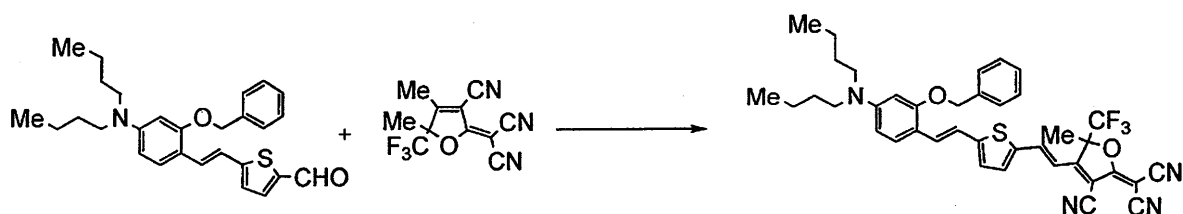
【化 1 5 6】



10

【0 1 9 1】

【化 1 5 7】



20

エタノール10 mlおよびテトラヒドロフラン2 mlに5-[2-(2-ベンジルオキシ-4-ジブチルアミノフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド730 mg (1.63 mmol) および2-(3-シアノ-4,5-ジメチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル380 mg (1.5 mmol) を溶解した。これを室温下19時間、さらに50℃に加熱下6時間攪拌した。溶媒を留去後エタノールで洗浄して暗赤褐色結晶を860 mg得た。(収率94.0%) mp.184-185℃

30

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.94 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.28-1.35 (4H, m), 1.49-1.54 (4H, m), 1.90 (3H, s), 3.26 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 5.21 (2H, s), 6.09 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.28 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.43 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 7.00 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.17 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.34-7.46 (6H, m), 7.38 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.56 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 8.15 (1H, d, $J = 15.4$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 19.3, 20.3, 29.5, 51.0, 70.4, 96.1, 105.4, 109.9, 110.8, 111.4, 112.8, 116.0, 122.4, 126.9, 127.4, 128.1, 128.8, 129.9, 132.7, 136.9, 137.7, 140.2, 141.1, 151.0, 159.2, 159.4, 161.7, 174.9, 175.5

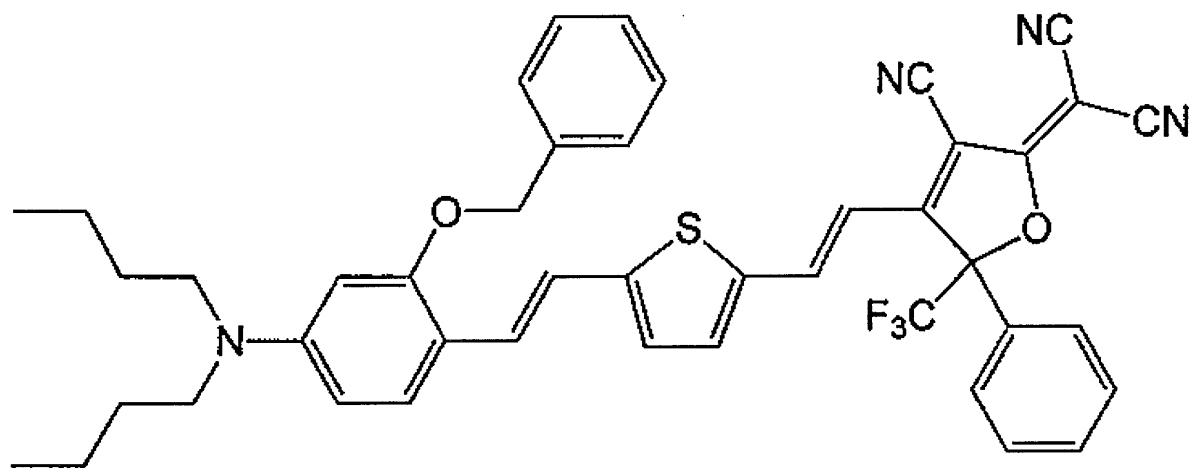
【0 1 9 2】

実施例 6

40

2-[4-[2-[5-[2-(2-ベンジルオキシ-4-ジブチルアミノフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

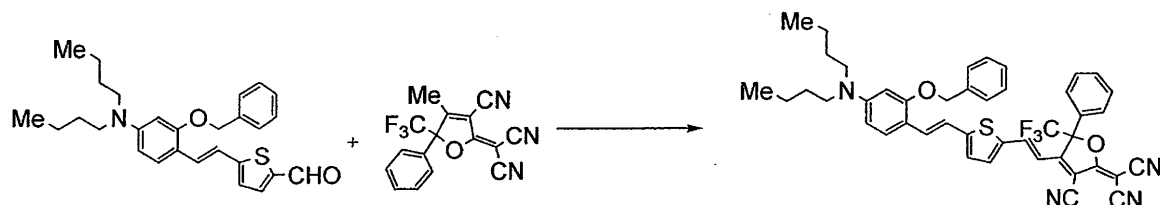
【化 1 5 8】



10

【0 1 9 3】

【化 1 5 9】



20

エタノール15 mlおよびテトラヒドロフラン5 mlに5-[2-(2-ベンジルオキシ-4-ジブチルアミノフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド730 mg (1.63 mmol) および2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル573 mg (1.82 mmol)を溶解した。これを室温下21時間、さらに50℃に加熱下3時間攪拌した。溶媒を留去後エタノールで洗浄して暗赤褐色結晶を1.15 g得た。(収率94.7%) mp.196-197℃

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.94 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.28-1.34 (4H, m), 1.48-1.53 (4H, m), 3.25 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 5.20 (2H, s), 6.08 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.27 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.55 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 6.93 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.13 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.28 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.33-7.45 (6H, m), 7.50-7.56 (6H, m), 7.79 (1H, d, $J = 15.4$ Hz)

30

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.9, 20.3, 29.5, 51.0, 57.5, 70.4, 96.1, 105.4, 110.9, 111.1, 111.2, 111.3, 112.8, 116.0, 126.8, 126.9, 127.3, 128.1, 128.7, 129.7, 129.9, 131.4, 132.7, 136.9, 137.8, 140.1, 141.6, 151.0, 159.2, 159.6, 161.7, 175.5

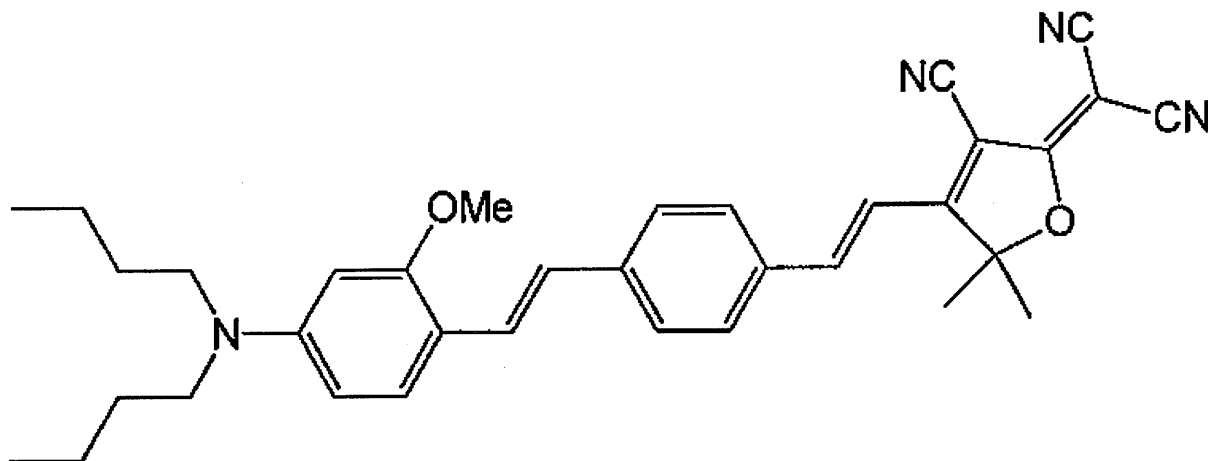
【0 1 9 4】

実施例 7

40

2-[4-[2-[4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]フェニル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化 1 6 0】



10

【0 1 9 5】

(7-1) ジブチル[4-[2-[4-(tert-ブチルジフェニルシロキシメチル)フェニル]ビニル]-3-メトキシフェニル]アミン

【化 1 6 1】



20

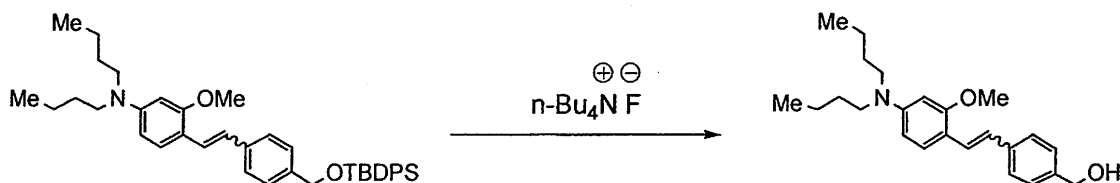
アルゴン気流下テトラヒドロフラン35 mlにフェニルリチウム（19%ジブチルエーテル溶液）3.33 g（7.53 mmol）を加え、氷冷しながら臭化4-(tert-ブチルジフェニルシロキシメチル)ベンジルトリフェニルホスホニウム4.8 g（6.84 mmol）を添加した。次いで4-ジブチルアミノ-2-メトキシベンズアルデヒド1.8 g（6.838 mmol）をテトラヒドロフランに溶解して滴下した。1.5時間攪拌した後水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗

30

【0 1 9 6】

(7-2) [4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]フェニル]メタノール

【化 1 6 2】



40

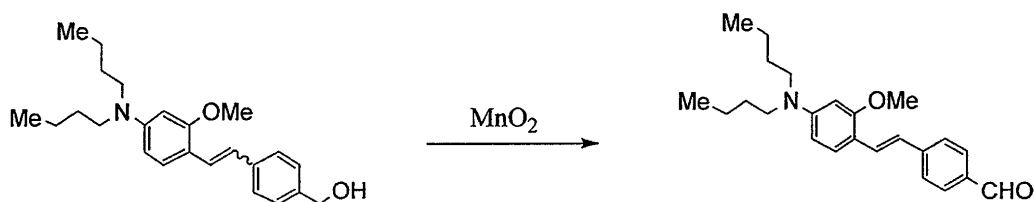
ジブチル[4-[2-[4-(tert-ブチルジフェニルシロキシメチル)フェニル]ビニル]-3-メトキシフェニル]アミン 3.9 g（6.44 mmol）をテトラヒドロフラン50 mlに溶解し、室温下攪拌しながらフッ化テトラブチルアンモニウム（1 mol テトラヒドロフラン溶液）20 mlを滴下した。2.5時間攪拌した後水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗淨後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、黄色液を2.28 g得た。（収率96.4%）

50

【0197】

(7-3) 4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]ベンズアルデヒド

【化163】



10

ジクロロメタン60 mlに[4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]フェニル]メタノール2.28 g (6.2 mmol)を溶解し、活性二酸化マンガン10.8 gを加えて室温下18時間攪拌した。反応液をろ過、濃縮後残留物をエーテル170 mlに溶解し、沃素片80 mgを加えて攪拌した。5% 亜硫酸水素ナトリウム水、次いで飽和食塩水で洗浄した後無水硫酸マグネシウムで脱水した。エーテルを留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、橙色油状物を1.54 g得た。(収率67.9%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 3.31 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.88 (3H, s), 6.15 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.28 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.95 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.45 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.56 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.60 (2H, d, $J = 8.2$ Hz), 7.80 (2H, d, $J = 8.2$ Hz), 9.94 (1H, s)

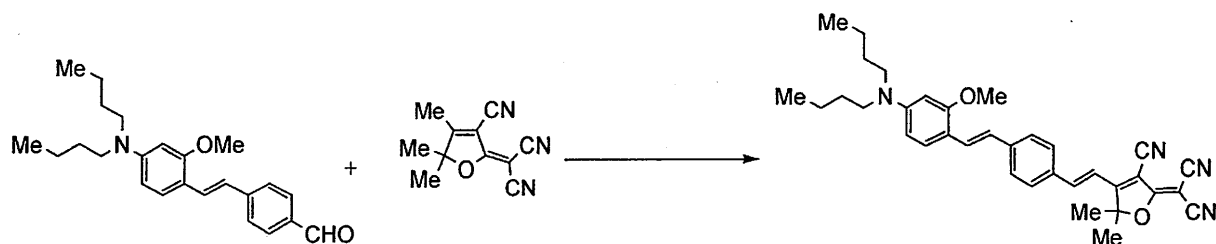
20

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.4, 29.6, 50.9, 55.3, 94.6, 104.6, 113.2, 122.3, 126.1, 127.6, 128.0, 130.2, 134.1, 145.6, 149.9, 158.8, 191.7

【0198】

(7-4) 2-[4-[2-[4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]フェニル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化164】



30

エタノール15 mlおよびテトラヒドロフラン5 mlに4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]ベンズアルデヒド500 mg (1.37 mmol)および2-(3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル300 mg (1.51 mmol)を溶解した。これに酢酸アンモニウム106 mgを加え、室温下23時間攪拌した。減圧下溶媒を留去し、残渣をエタノールで洗浄した後シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。得られた結晶をさらにエタノールで洗浄し、黒色粉末を693 mg得た。(収率92.6%) mp. 258-260°C

40

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.98 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.59-1.64 (4H, m), 1.80 (6H, s), 3.33 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.90 (3H, s), 6.14 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.29 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.94 (1H, d, $J = 16.5$ Hz), 6.98 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.45 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.54 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.56 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.58 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.59 (1H, d, $J = 16.5$ Hz)

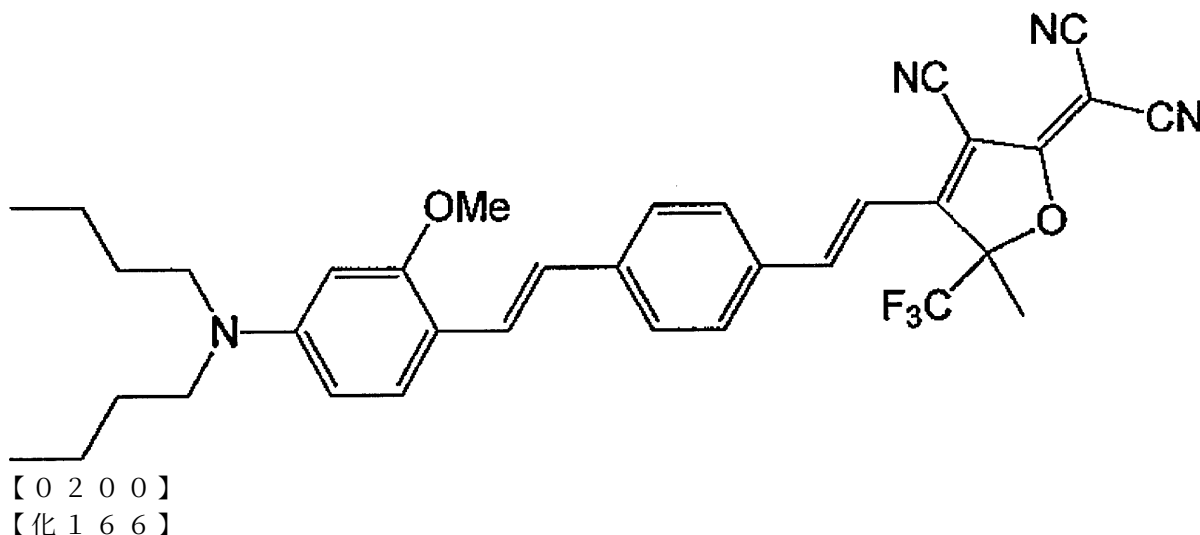
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.4, 26.6, 29.6, 50.9, 55.3, 57.0, 94.4, 97.3, 98.4, 104.8, 110.6, 111.2, 111.9, 113.0, 122.0, 126.7, 128.0, 128.2, 129.8, 131.3, 144.7, 147.3, 150.1, 159.0, 173.8, 175.5

【0199】

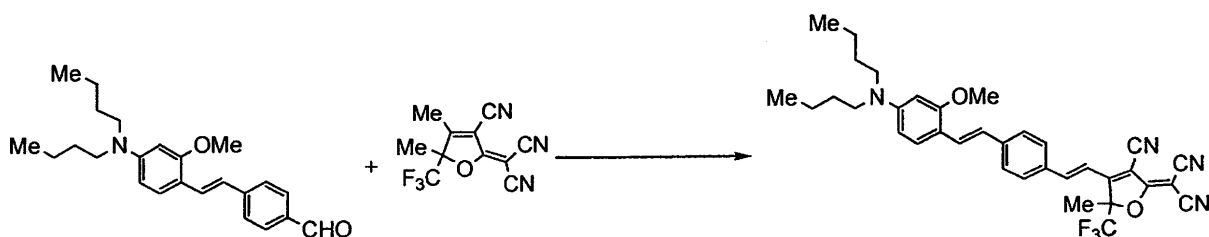
実施例 8

50

2-[4-[2-[4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]フェニル]ビニル]-3-シアノ-5-メチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル
【化165】



10



20

エタノール15 mlおよびテトラヒドロフラン5 mlに4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]ベンズアルデヒド500 mg (1.37 mmol) および2-(3-シアノ-4,5-ジメチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル380 mg (1.50 mmol)を溶解した。50℃で9時間攪拌後溶媒を留去し、残渣をエタノールで洗浄した。次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、さらにエタノールで洗浄した。黒色粉末を320 mg得た。(収率38.9%) mp175-177℃

30

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.98 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.35-1.42 (4H, m), 1.59-1.64 (4H, m), 1.97 (3H, s), 3.33 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.90 (3H, s), 6.14 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.29 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.91 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 6.96 (1H, d, $J = 16.5$ Hz), 7.46 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.55 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.58 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.63 (1H, d, $J = 16.5$ Hz), 8.00 (1H, d, $J = 15.9$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 19.2, 20.3, 29.6, 50.9, 55.3, 59.8, 94.3, 99.3, 104.8, 110.0, 110.4, 110.6, 111.9, 113.0, 121.9, 126.8, 128.4, 128.9, 130.5, 131.4, 145.8, 149.6, 150.3, 159.2, 163.3, 174.8, 186.4

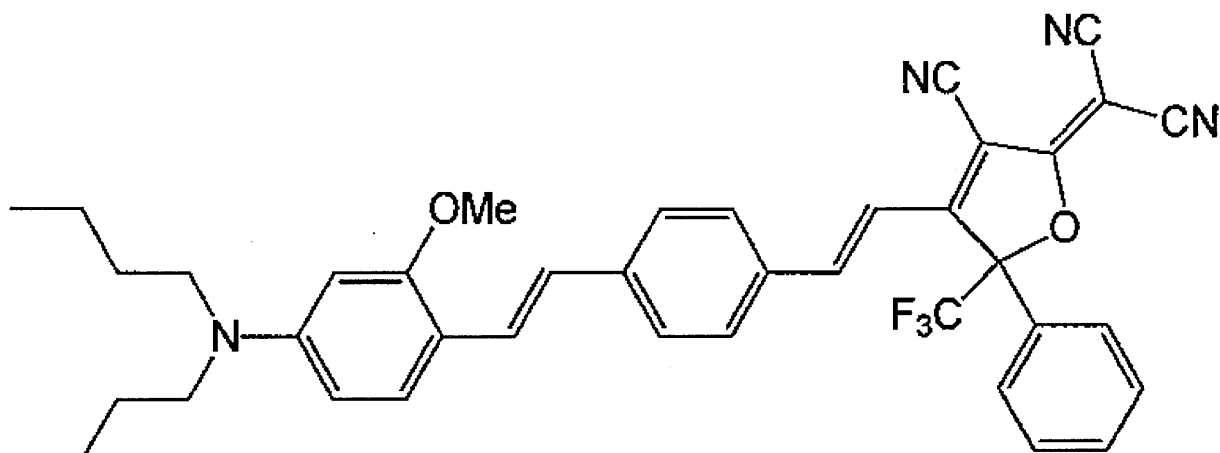
40

【0201】

実施例 9

2-[4-[2-[4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]フェニル]ビニル]-3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

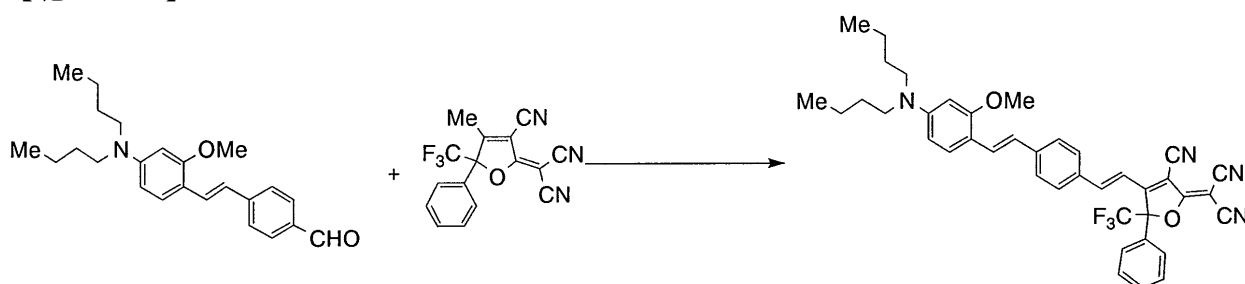
【化 1 6 7】



10

【 0 2 0 2】

【化 1 6 8】



20

エタノール15 mlおよびテトラヒドロフラン5 mlに4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]ベンズアルデヒド540 mg (1.48 mmol) および2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル500 mg(1.59 mmol)を溶解した。50℃で4時間攪拌後溶媒を留去し、残渣をエタノールで洗浄した。次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、さらにエタノールで洗浄した。黒色粉末を160 mg得た。(収率17.7%) mp 176-178℃

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 3.32 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.89 (3H, s), 6.12 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.27 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.92 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.00 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.43-7.59 (10H, m), 7.59 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.66 (1H, d, $J = 15.9$ Hz)

30

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 29.6, 50.9, 55.3, 60.0, 94.3, 99.9, 104.8, 110.1, 110.3, 110.6, 112.9, 113.1, 121.9, 126.7, 126.9, 128.4, 128.9, 129.3, 129.9, 130.5, 131.4, 131.7, 145.8, 150.3, 150.4, 159.2, 163.5, 175.0

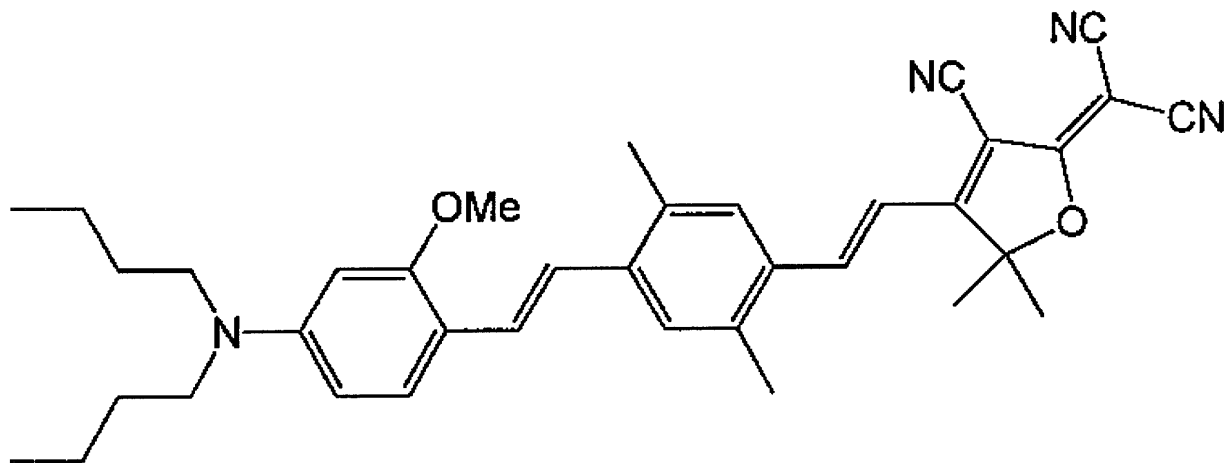
【 0 2 0 3】

実施例 10

2-[4-[2-[4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2,5-ジメチルフェニル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

40

【化 1 6 9】

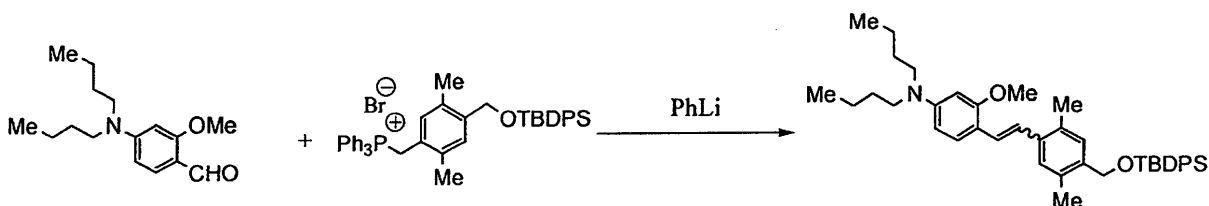


10

【 0 2 0 4】

(10-1) ジブチル[4-[2-[4-(tert-ブチルジフェニルシロキシメチル)-2,5-ジメチルフェニル]ビニル]-3-メトキシフェニル]アミン

【化 1 7 0】



20

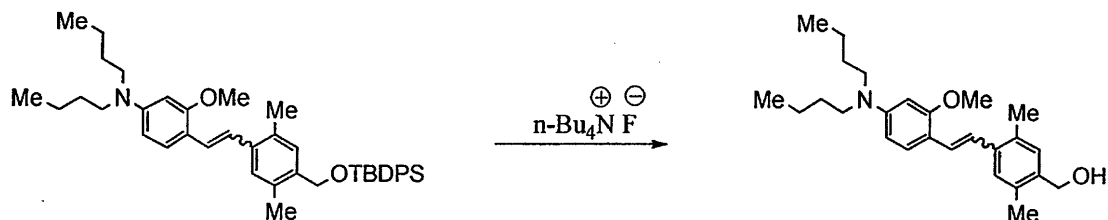
アルゴン気流下テトラヒドロフラン20 mlにフェニルリチウム（19% ジブチルエーテル溶液）2.54 g（5.74 mmol）を加え、氷冷しながら臭化4-(tert-ブチルジフェニルシロキシメチル)-2,5-ジメチルベンジルトリフェニルホスホニウム3.57 g（4.89 mmol）を添加した。次いで4-ジブチルアミノ-2-メトキシベンズアルデヒド1.26 g（4.78 mmol）をテトラヒドロフランに溶解して滴下した。1.5時間攪拌した後水に注いで酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、橙色液を2.7 g得た。（収率89.1%）

30

【 0 2 0 5】

(10-2) [4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2,5-ジメチルフェニル]メタノール

【化 1 7 1】



40

ジブチル[4-[2-[4-(tert-ブチルジフェニルシロキシメチル)-2,5-ジメチルフェニル]ビニル]-3-メトキシフェニル]アミン2.7 g（4.26 mmol）をテトラヒドロフラン30 mlに溶解し、室温下攪拌しながらフッ化テトラブチルアンモニウム（1 mol テトラヒドロフラン溶液）13.0 mlを滴下した。3時間攪拌した後水に注いで酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、黄色液を1.57 g得た。（収率93.5%）

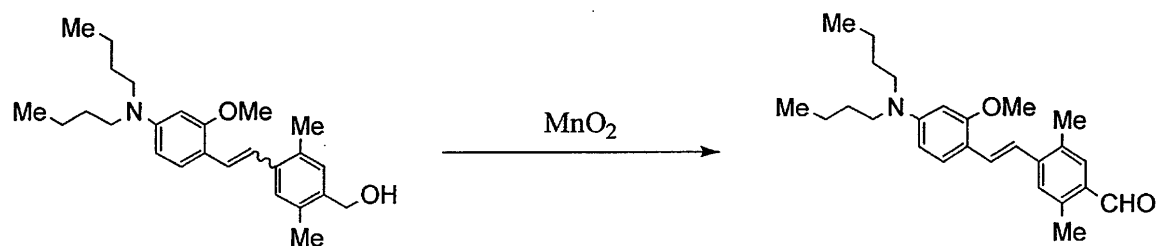
【 0 2 0 6】

(10-3) 4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2,5-ジメチルベンズア

50

ルデヒド

【化172】



ジクロロメタン50 mlに[4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2,5-ジメチルフェニル]メタノール1.5 g (3.79 mmol)を溶解し、活性二酸化マンガン6.6 gを加えて室温下21時間攪拌した。反応液をろ過、濃縮後残留物をエーテル50 mlに溶解し、沃素片60 mgを加えて攪拌した。5%亜硫酸水素ナトリウム水、次いで飽和食塩水で洗浄した後無水硫酸マグネシウムで脱水した。エーテルを留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、赤橙色結晶を1.09 g得た。(収率72.4%)

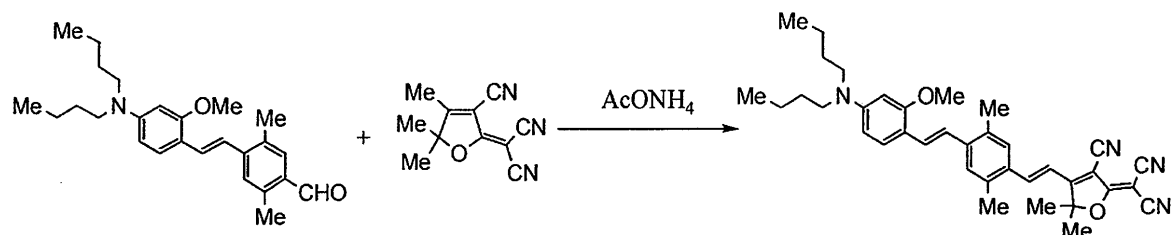
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 2.41 (3H, s), 2.65 (3H, s), 3.32 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.89 (3H, s), 6.16 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.29 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 7.10 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.44 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.46 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.49 (1H, s), 7.56 (1H, s), 10.17 (1H, s)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 19.3, 19.4, 20.4, 29.5, 50.9, 55.3, 94.7, 104.6, 113.7, 120.1, 127.5, 128.0, 131.8, 132.8, 134.0, 134.8, 138.1, 143.4, 149.7, 158.7, 192.2

【0207】

(10-4) 2-[4-[2-[4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2,5-ジメチルフェニル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化173】



エタノール6 mlおよびテトラヒドロフラン2 mlに4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2,5-ジメチルベンズアルデヒド250 mg (0.64 mmol)および2-(3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル140 mg (0.70 mmol)を溶解した。酢酸アンモニウム49 mgを加えて70°Cで4時間攪拌した。溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、さらにエタノールで洗浄して黒色粉末を205 mg得た。(収率56.2%) mp242-244°C

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.98 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.36-1.42 (4H, m), 1.59-1.64 (4H, m), 1.79 (6H, s), 2.42 (3H, s), 2.47 (3H, s), 3.33 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.90 (3H, s), 6.15 (1H, s), 6.30 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.89 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.10 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.47 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.49 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.50 (1H, s), 7.53 (1H, s), 8.03 (1H, d, $J = 15.9$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 19.4, 19.6, 20.4, 26.6, 29.6, 50.9, 55.3, 56.6, 94.5, 97.3, 104.7, 111.0, 111.3, 112.1, 112.9, 113.5, 119.6, 126.8, 128.2, 128.25, 128.28, 130.0, 133.8, 137.7, 143.4, 144.8, 150.1, 159.0, 174.2, 175.8

【0208】

10

20

30

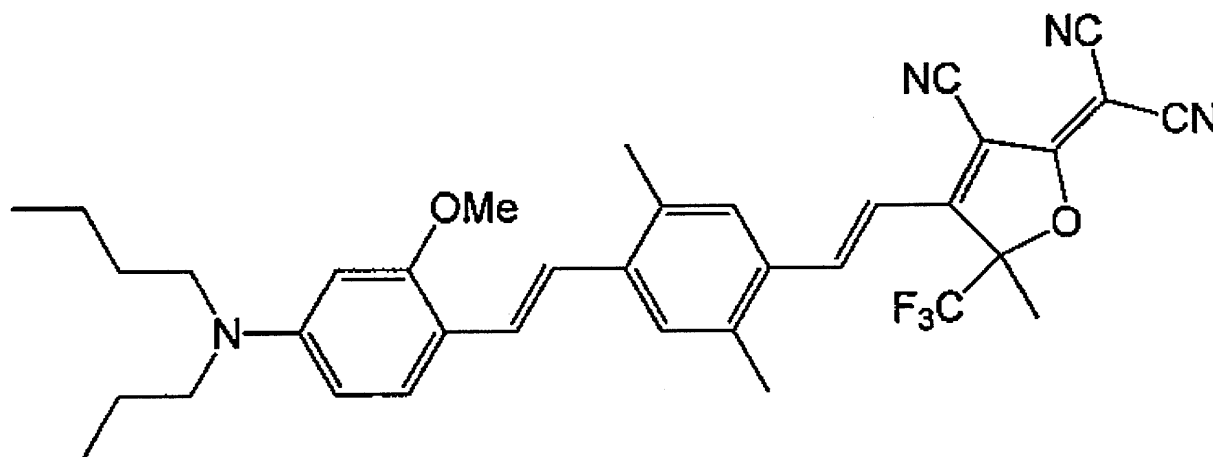
40

50

実施例 1 1

2-[4-[2-[4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2,5-ジメチルフェニル]ビニル]-3-シアノ-5-メチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化 1 7 4】

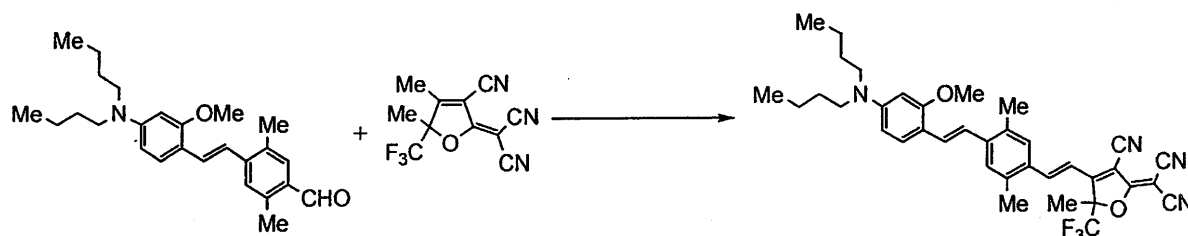


10

【 0 2 0 9】

【化 1 7 5】

20



エタノール 9 ml および テトラヒドロフラン 3 ml に 4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2,5-ジメチルベンズアルデヒド 440 mg (1.12 mmol) および 2-(3-シアノ-4,5-ジメチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル 310 mg (1.22 mmol) を溶解した。70℃で6時間攪拌後溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、さらにエタノールで洗浄して黒色粉末を522 mg得た。(収率74.3%) mp205-207℃

30

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.98 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.36-1.42 (4H, m), 1.60-1.65 (4H, m), 1.96 (3H, s), 2.42 (3H, s), 2.48 (3H, s), 3.33 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.90 (3H, s), 6.15 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.30 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.84 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.11 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.48 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.50 (1H, s), 7.55 (1H, s), 7.55 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 8.43 (1H, d, $J = 15.9$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 19.2, 19.4, 19.7, 20.3, 29.6, 50.9, 55.3, 59.3, 94.4, 98.1, 104.8, 110.2, 110.8, 110.9, 111.5, 119.3, 126.8, 128.4, 128.6, 129.2, 130.1, 134.0, 139.3, 144.7, 147.0, 150.3, 159.2, 163.7, 175.0

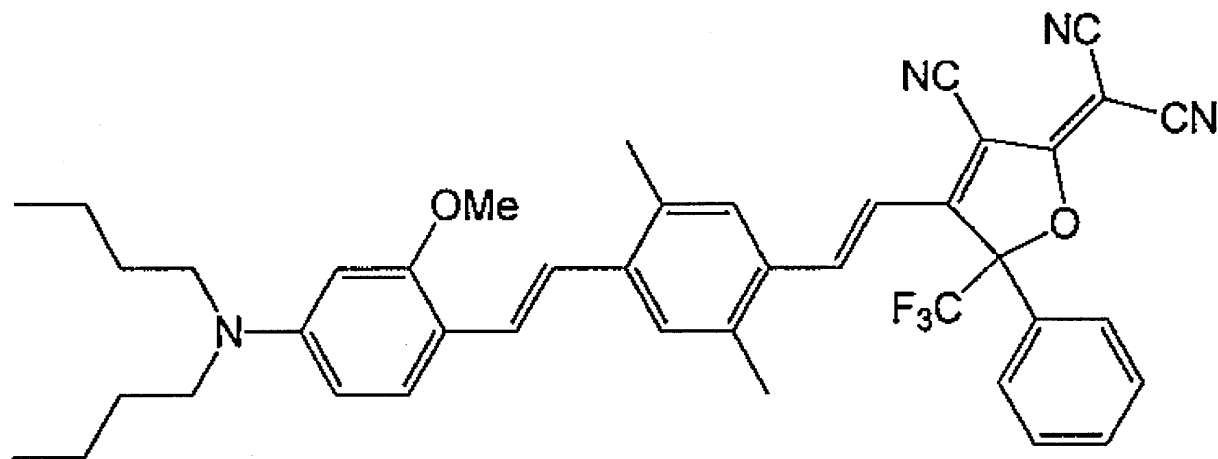
40

【 0 2 1 0】

実施例 1 2

2-[4-[2-[4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2,5-ジメチルフェニル]ビニル]-3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

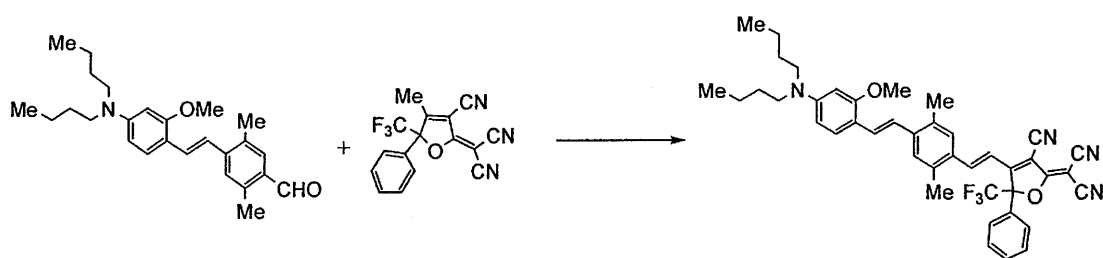
【化 1 7 6】



10

【 0 2 1 1】

【化 1 7 7】



20

エタノール 9 ml および テトラヒドロフラン 3 ml に 4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2,5-ジメチルベンズアルデヒド 400 mg (1.02 mmol) および 2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル 360 mg (1.14 mmol) を溶解した。70℃で2時間攪拌後溶媒を留去し、残渣をエタノールで洗浄した。次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、黒色粉末を 441 mg 得た。(収率 62.8%) mp 177-179℃

30

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 2.14 (3H, s), 2.38 (3H, s), 3.32 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.88 (3H, s), 6.13 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.29 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, $J = 8.8$ Hz), 7.00 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 7.08 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.45-7.59 (9H, m), 7.86 (1H, d, $J = 15.4$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 19.1, 19.6, 20.3, 29.5, 50.9, 55.3, 59.6, 94.3, 99.5, 104.8, 110.3, 110.4, 110.7, 112.7, 113.5, 119.4, 126.7, 126.9, 128.4, 128.6, 129.1, 129.6, 129.9, 130.1, 131.7, 134.0, 139.1, 144.7, 148.1, 150.2, 159.1, 164.2, 175.1

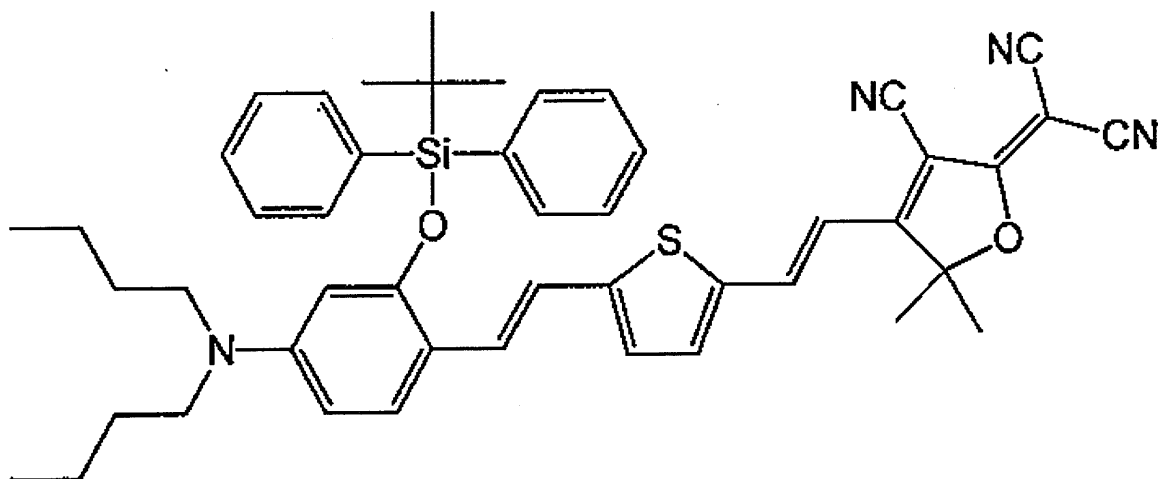
【 0 2 1 2】

40

実施例 1 3

2-[4-[2-[5-[2-[4-ジブチルアミノ-2-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)フェニル)ビニル]チオフエン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化 1 7 8】

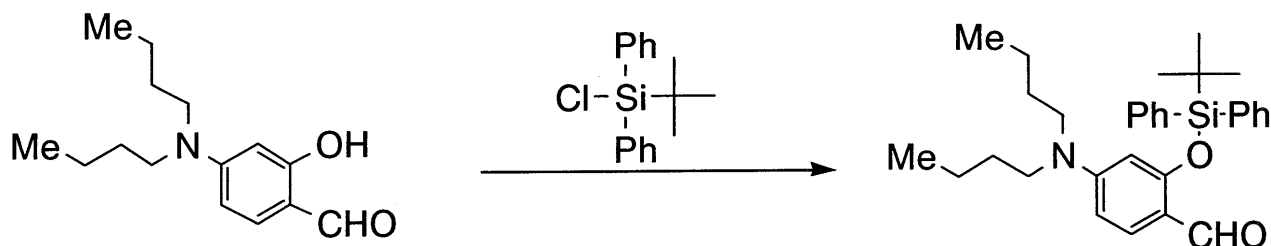


10

【 0 2 1 3】

(13-1) 4-ジブチルアミノ-2-tert-ブチルジフェニルシロキシベンズアルデヒド

【化 1 7 9】



20

4-ジブチルアミノ-2-ヒドロキシベンズアルデヒド5.39 g (21.6 mmol) およびイミダゾール4.08 g (60.0 mmol) をN,N-ジメチルホルムアミド40 mlに溶解した。室温下攪拌しながらtert-ブチルクロルジフェニルシラン6.13 g (22.3 mmol) を滴下した。3.5時間攪拌した後反応液を水に加え、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、無色油状物を10.3 g得た。(収率97.7%)

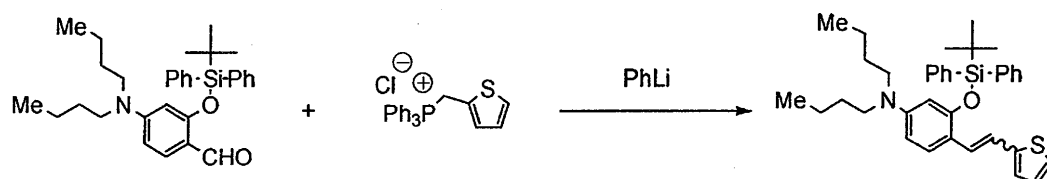
30

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.74 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 0.97-1.03 (4H, m), 1.10 (9H, s), 1.13-1.18 (4H, m), 2.84 (4H, t, $J = 7.1$ Hz), 5.56 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.18 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 9.3 Hz), 7.37-7.40 (4H, m), 7.41-7.45 (2H, m), 7.69-7.76 (5H, m), 10.48 (1H, s)

【 0 2 1 4】

(13-2) ジブチル[3-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)-4-[2-(チオフェン-2-イル)ビニル]フェニル]アミン

【化 1 8 0】



40

アルゴン気流下テトラヒドロフラン30 mlにフェニルリチウム(19% ジブチルエーテル溶液)3.17 g (7.16 mmol) を加え、氷冷下塩化2-テニル トリフェニルホスホニウム2.57 g (6.5 mmol) を添加した。次いで4-ジブチルアミノ-2-tert-ブチルジフェニルシロキシベンズアルデヒド3.17 g (6.5 mmol) をテトラヒドロフランに溶解して滴下した。3時間攪拌した後水に注ぎ酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、黄褐色油状物

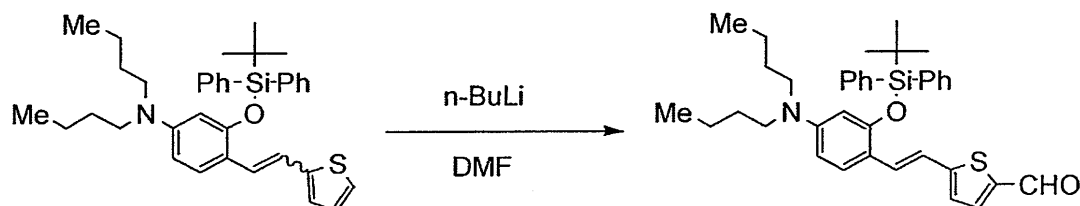
50

を2.32 g得た。(収率62.9%)

【0215】

(13-3) 5-[2-[4-ジブチルアミノ-2-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)フェニル]ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド

【化181】



10

アルゴン気流下テトラヒドロフラン25 mlにジブチル[3-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)-4-[2-(チオフェン-2-イル)ビニル]フェニル]アミン2.32 g (4.09 mmol)を溶解し、 $-70 \sim -73^\circ\text{C}$ に冷却下n-ブチルリチウム(1.6 mol ヘキサン溶液)3.8 ml (6.08 mmol)を滴下した。1時間攪拌後N,N-ジメチルホルムアミド0.4 ml (5.77 mmol)を滴下した。1時間攪拌後昇温し、水10 mlを滴下した。反応液を水に注いで酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留液をエーテル200 mlに溶解し、これに沃素片100 mgを添加した。室温下攪拌した後5%亜硫酸水素ナトリウム水、次いで飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、暗赤色油状物を1.99 g得た。(収率81.9%)

20

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.74 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 0.97-1.03 (4H, m), 1.06-1.21 (4H, m), 1.17 (9H, s), 2.82 (4H, t, $J = 7.1$ Hz), 5.70 (1H, s), 6.18 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.02 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.06 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.37-7.43 (7H, m), 7.63 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.75-7.78 (5H, m), 9.81 (1H, s)

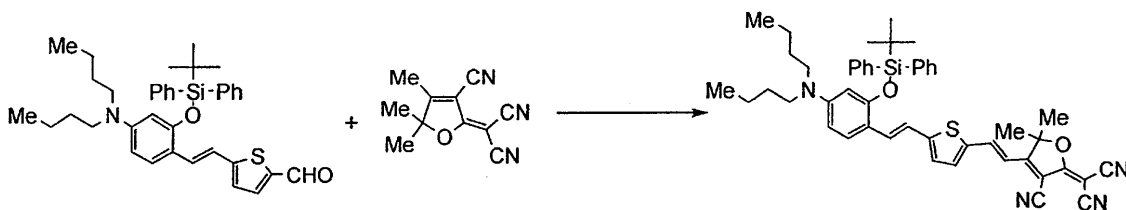
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.8, 19.6, 20.0, 26.6, 26.6, 29.2, 50.7, 102.8, 105.5, 113.8, 115.1, 124.4, 127.1, 127.8, 129.0, 129.9, 132.7, 135.4, 137.9, 139.6, 149.4, 155.1, 155.8, 182.2

【0216】

(13-4) 2-[4-[2-[5-[2-[4-ジブチルアミノ-2-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)フェニル]ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

30

【化182】



エタノール12 mlおよびテトラヒドロフラン4 mlに5-[2-[4-ジブチルアミノ-2-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)フェニル]ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド500 mg (0.84 mmol)および2-(3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル185 mg (0.93 mmol)を溶解した。これに酢酸アンモニウム65 mgを加え室温下47時間攪拌した。溶媒を留去し、エタノールで洗浄後シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。さらにエタノールで洗浄し、暗緑褐色結晶を369 mg得た。(収率56.6%) mp. $218-219^\circ\text{C}$

40

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.75 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 0.98-1.04 (4H, m), 1.14-1.21 (4H, m), 1.19 (9H, s), 1.74 (6H, s), 2.84 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 5.71 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.21 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.52 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 7.01 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.09 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.38-7.45 (8H, m), 7.75-7.79 (5H,

50

m), 7.82 (1H, d, J = 15.9 Hz)

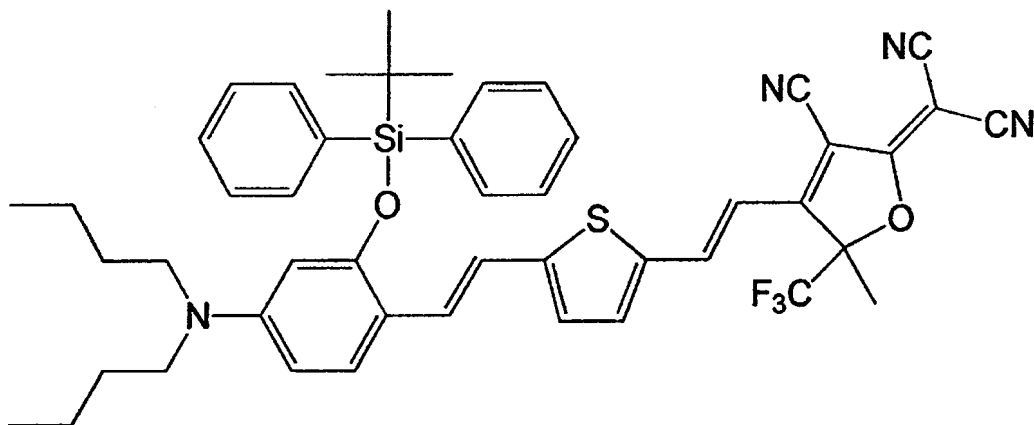
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.8, 19.7, 20.0, 26.6, 26.7, 29.3, 50.7, 55.5, 95.2, 96.7, 102.7, 105.9, 111.1, 111.2, 111.7, 112.5, 113.9, 114.8, 126.3, 127.7, 127.9, 130.1, 130.9, 132.5, 135.4, 136.9, 138.0, 139.3, 150.0, 155.7, 156.5, 172.7, 176.0

【0217】

実施例 14

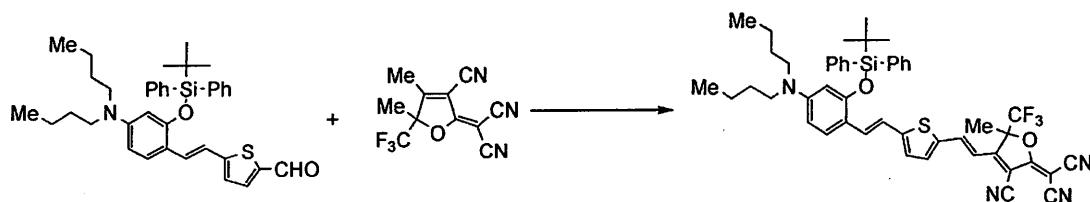
2-[4-[2-[5-[2-[4-ジブチルアミノ-2-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)フェニル]ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5-メチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化183】



【0218】

【化184】



エタノール12 mlおよびテトラヒドロフラン4 mlに5-[2-[4-ジブチルアミノ-2-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)フェニル]ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド500 mg (0.84 mmol) および2-(3-シアノ-4,5-ジメチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル234 mg (0.92 mmol) を溶解した。60℃に加熱下4.5時間攪拌した後溶媒を留去し、エタノールで洗浄した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、さらにエタノールで洗浄して暗赤褐色結晶を576 mg得た。(収率82.6%) mp.186-187℃

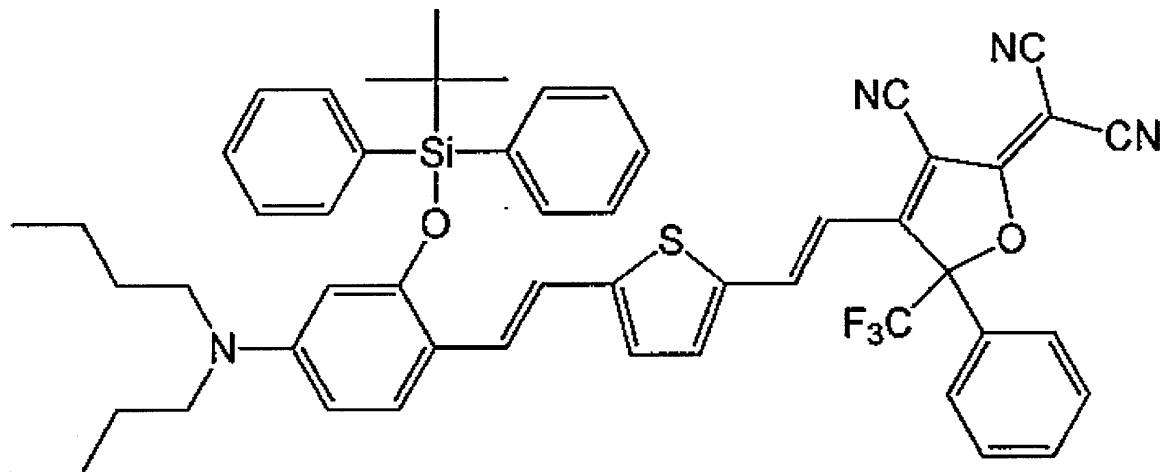
^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.76 (6H, t, J = 7.1 Hz), 0.98-1.04 (4H, m), 1.08-1.21 (4H, m), 1.19 (9H), 1.89 (3H, s), 2.86 (4H, t, J = 7.1 Hz), 5.70 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.22 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.42 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.05 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.10 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.38-7.46 (7H, m), 7.48 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.74-7.76 (4H, m), 7.93 (1H, d, J = 15.4 Hz), 8.18 (1H, d, J = 15.4 Hz)
 ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.8, 19.3, 19.7, 20.0, 26.7, 29.3, 50.8, 57.3, 93.3, 102.6, 106.2, 109.8, 110.8, 111.4, 114.0, 114.7, 121.2, 127.2, 128.0, 130.1, 132.3, 132.4, 132.6, 135.4, 137.6, 140.3, 141.0, 150.6, 156.2, 159.5, 161.5, 175.5

【0219】

実施例 15

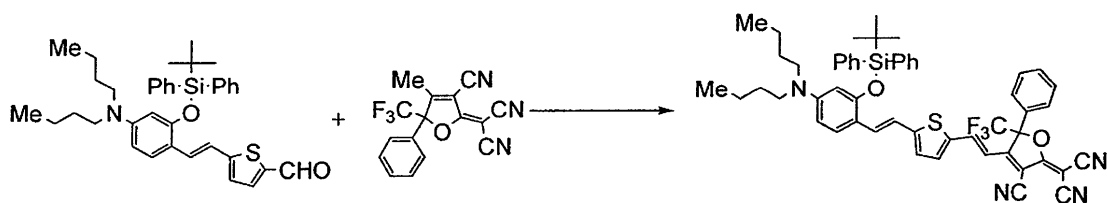
2-[4-[2-[5-[2-[4-ジブチルアミノ-2-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)フェニル]ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化185】



【0220】

【化186】



エタノール12 mlおよびテトラヒドロフラン4 mlに5-[2-[4-ジブチルアミノ-2-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)フェニル]ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド500 mg (0.84 mmol) および2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル290 mg (0.92 mmol)を溶解した。60℃に加熱下3時間攪拌した後溶媒を留去し、エタノールで洗浄した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、さらにエタノールで洗浄して暗赤褐色結晶を604 mg得た。(収率80.6%) mp.188-200℃

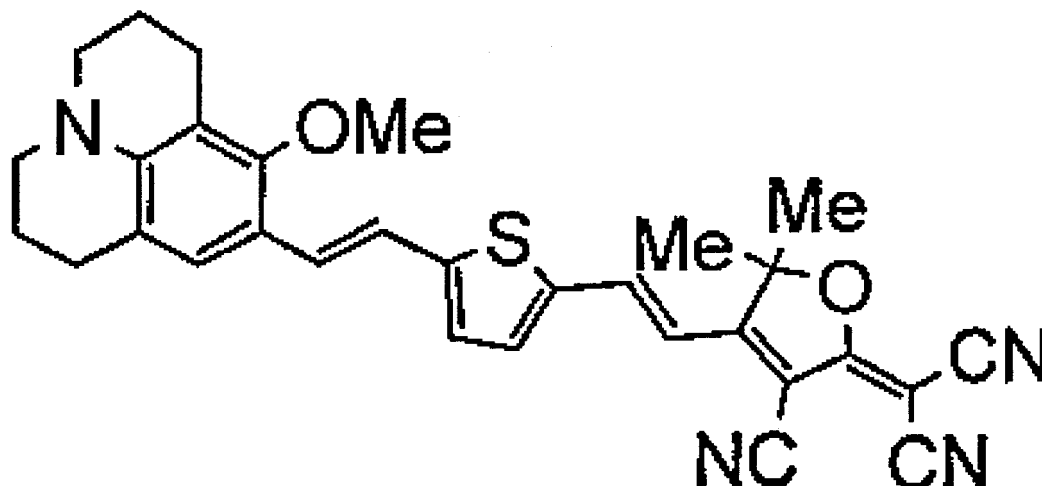
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.75 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 0.98-1.04 (4H, m), 1.10-1.21 (4H, m), 1.17 (9H, s), 2.85 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 5.69 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.21 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.52 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 6.98 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 7.06 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.33 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 7.37-7.45 (7H, m), 7.50-7.55 (5H, m), 7.73-7.75 (4H, m), 7.88-7.90 (1H, m), 7.90 (1H, d, $J = 15.9$ Hz)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.8, 19.7, 20.0, 26.6, 29.3, 50.8, 57.5, 95.9, 102.6, 106.2, 110.9, 111.1, 111.3, 114.0, 114.6, 121.2, 123.1, 126.7, 127.2, 127.86, 127.95, 129.7, 129.9, 130.4, 131.4, 132.3, 132.6, 135.4, 137.7, 140.3, 141.4, 150.6, 156.2, 159.6, 161.4, 175.6

【0221】

実施例16

2-[3-シアノ-4-[2-[5-[2-(8-メトキシ-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化 1 8 7】



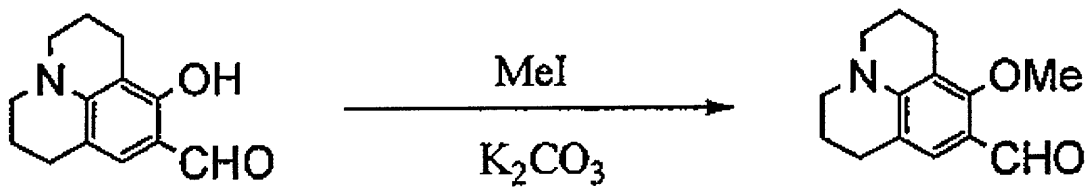
10

【 0 2 2 2】

(16-1) 8-メトキシ-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-カルボアルデヒド

【化 1 8 8】

20



1-メチル-2-ピロリドン20 mlに8-ヒドロキシ-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-カルボアルデヒド2.5 g (11.5 mmol)を溶解し、沃化メチル4.1 g (28.9 mmol) および無水炭酸カリウム4.8 g (34.7 mmol)を加えて50℃で4時間攪拌した。反応液を水に加えて酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、黄色結晶を2.63 g得た。(収率99.0%)

30

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.91-1.96 (4H, m), 2.71 (2H, t, $J = 6.6$ Hz), 2.75 (2H, t, $J = 6.6$ Hz), 3.26-3.28 (4H, m), 3.81 (3H, s), 7.33 (1H, s), 10.00 (1H, s)

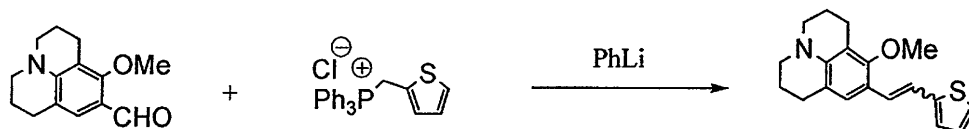
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 20.8, 21.4, 27.3, 49.8, 50.1, 62.8, 112.3, 116.8, 117.2, 127.0, 149.0, 160.7, 187.6

【 0 2 2 3】

(16-2) 8-メトキシ-9-[2-(チオフェン-2-イル)ビニル]-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン

【化 1 8 9】

40



アルゴン気流下テトラヒドロフラン30 mlにフェニルリチウム(19%ジブチルエーテル溶液) 3.2 g (7.23 mmol)を加え、氷冷下塩化2-テニル トリフェニルホスホニウム2.6 g (6.58 mmol)を添加した。次いで8-メトキシ-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-カルボアルデヒド 1.5 g (6.49 mmol)をテトラヒドロフランに溶解して滴下した。1.5時間攪拌した後水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精

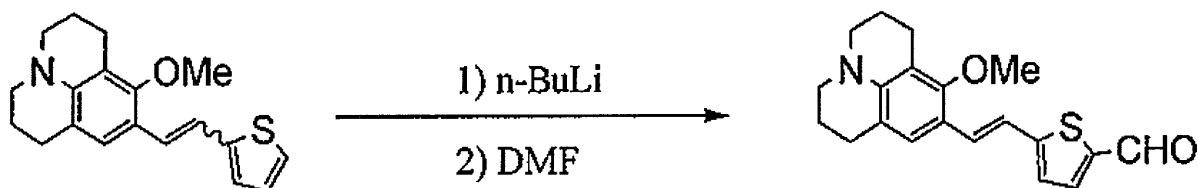
50

製し、橙色油状物を1.29 g得た。(収率63.9%)

【0224】

(16-3) 5-[2-(8-メトキシ-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド

【化190】



10

アルゴン気流下テトラヒドロフラン25 mlに8-メトキシ-9-[2-(チオフェン-2-イル)ビニル]-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン1.29 g (4.14 mmol)を溶解し、 -70°C に冷却下n-ブチルリチウム(1.6 molヘキサン溶液)3.9 ml (6.24 mmol)を滴下した。1時間攪拌後N,N-ジメチルホルムアミド 0.43 g (5.88 mmol)を滴下した。1時間攪拌後昇温し、水10 mlを滴下した。反応液を水に加え、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留液をエーテル300 mlに溶解し、これに沃素片50 mgを添加した。室温下攪拌した後5%亜硫酸水素ナトリウム水、次いで飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、暗赤褐色油状物を496 mg得た。(収率35.5%)

20

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.93-1.98 (4H, m), 2.73 (2H, t, $J = 6.6$ Hz), 2.77 (2H, t, $J = 6.6$ Hz), 3.18-3.12 (4H, m), 3.72 (3H, s), 7.02 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.04 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.06 (1H, s), 7.34 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.62 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 9.80 (1H, s)

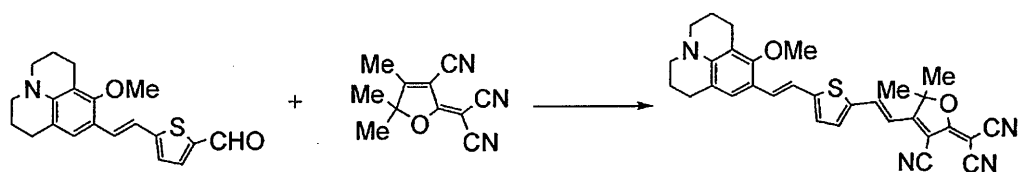
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 21.3, 21.4, 21.9, 27.5, 49.6, 49.9, 61.1, 116.1, 124.6, 128.8, 137.6, 139.9, 155.3, 155.5, 182.3

【0225】

(16-4) 2-[3-シアノ-4-[2-[5-[2-(8-メトキシ-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

30

【化191】



エタノール5 mlおよびテトラヒドロフラン1.5 mlに5-[2-(8-メトキシ-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド158 mg (0.47 mmol)および2-(3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル102 mg (0.51 mmol)を溶解した。これに酢酸アンモニウム36 mgを加えて室温下42時間攪拌した。結晶をろ過し、エタノールで洗浄後シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。さらにエタノールで洗浄し、黒色粉末晶を150 mg得た。(収率62.0%) mp. 201-204 $^{\circ}\text{C}$

40

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.75 (6H, s), 1.93-1.99 (4H, m), 2.74 (2H, t, $J = 6.6$ Hz), 2.77 (2H, t, $J = 6.6$ Hz), 3.22-3.25 (4H, m), 3.76 (3H, s), 6.53 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 7.01 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.03 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.08 (1H, s), 7.35 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.36 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.77 (1H, d, $J = 15.9$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 21.2, 21.3, 21.8, 26.6, 27.6, 49.7, 50.0, 55.6, 61.

50

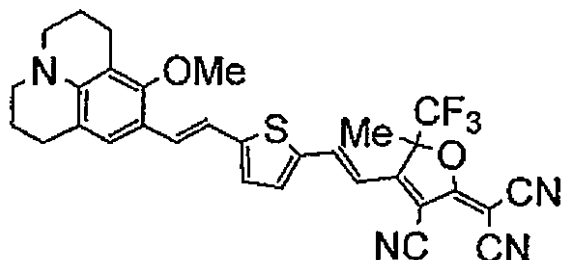
3, 95.3, 96.8, 111.2, 111.6, 112.4, 113.9, 115.7, 115.8, 117.9, 124.8, 126.7, 130.4, 137.1, 138.0, 139.4, 145.3, 155.9, 156.0, 172.8, 175.9

【0226】

実施例 17

2-[3-シアノ-4-[2-[5-[2-(8-メトキシ-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-5-メチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

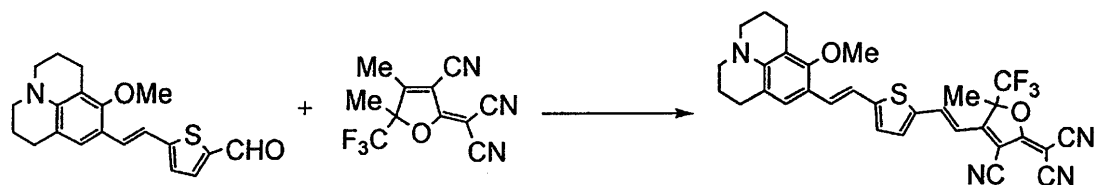
【化192】



10

【0227】

【化193】



20

エタノール5 mlおよびテトラヒドロフラン 1.5 mlに5-[2-(8-メトキシ-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド 135 mg (0.40 mmol) および2-(3-シアノ-4,5-ジメチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル110 mg (0.43 mmol)を溶解した。60℃に加熱下3.5時間攪拌した後溶媒を留去し、エタノールで洗浄した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、さらにメタノールで洗浄して暗褐色結晶を178 mg得た。(収率78.1%) mp.159-161℃

30

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.91 (3H, s), 1.94-1.99 (4H, m), 2.74 (2H, t, $J = 6.0$ Hz), 2.77 (2H, t, $J = 6.6$ Hz), 3.25-3.28 (4H, m), 3.76 (3H, s), 6.43 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 7.05 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 7.06 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.10 (1H, s), 7.42 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.45 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 8.15 (1H, d, $J = 15.4$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 19.4, 21.1, 21.4, 21.8, 27.7, 49.8, 50.1, 57.5, 61.5, 93.5, 93.7, 94.9, 110.1, 110.9, 111.4, 114.0, 115.7, 118.2, 122.5, 125.4, 127.6, 132.1, 137.9, 140.3, 141.1, 146.0, 156.5, 158.9, 161.8, 175.5

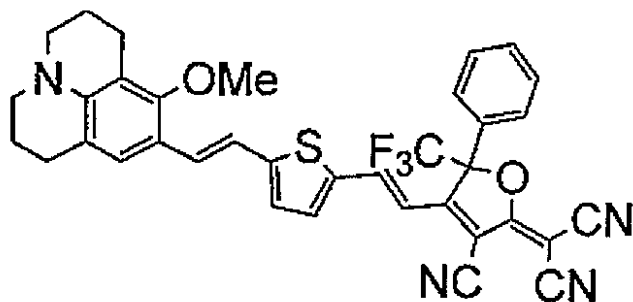
40

【0228】

実施例 18

2-[3-シアノ-4-[2-[5-[2-(8-メトキシ-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

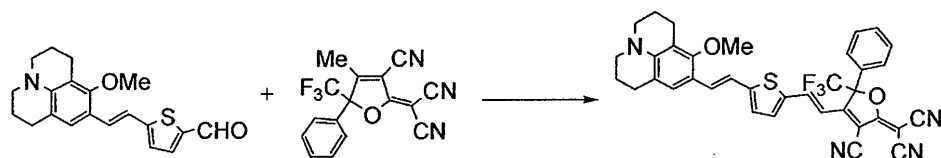
【化 1 9 4】



10

【 0 2 2 9】

【化 1 9 5】



20

エタノール5 mlおよびテトラヒドロフラン1.5 mlに5-[2-(8-メトキシ-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド120 mg (0.35 mmol) および2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル123 mg (0.39 mmol)を溶解した。60℃に加熱下3時間攪拌した後溶媒を留去し、エタノールで洗浄した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、さらにエタノールで洗浄して暗褐色結晶を100 mg得た。(収率44.4%) mp.156-160℃

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.93-1.98 (4H, m), 2.72 (2H, t, $J = 6.0$ Hz), 2.77 (2H, t, $J = 6.6$ Hz), 3.24-3.27 (4H, m), 3.75 (3H, s), 6.57 (1H, d, $J = 14.9$ Hz), 6.99 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.03 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.07 (1H, s), 7.29 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.39 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.51-7.57 (5H, m), 7.77 (1H, d, $J = 14.9$ Hz)

30

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 21.1, 21.3, 21.7, 27.6, 49.7, 50.0, 57.7, 61.5, 95.8, 104.3, 110.8, 111.3, 113.9, 115.7, 118.1, 125.3, 126.8, 127.4, 129.76, 129.83, 131.5, 132.0, 137.8, 134.0, 141.6, 145.9, 156.4, 158.8, 161.8, 175.5

【 0 2 3 0】

実施例 1 9

実施例1-1、4-1、13-1および16-1と同様にして表1に示した2-置換オキシベンズアルデヒド化合物19-1~19-4を合成した。

【 0 2 3 1】

【表 1】

実施例 No.	構造式	¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃) δ ppm
		¹³ C-NMR (150 MHz, CDCl ₃) δ ppm
19-1		0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.34–1.40 (4H, m), 1.39 (6H, d, J = 6.0Hz), 1.57–1.63 (4H, m), 3.32 (4H, t, J = 7.7 Hz), 4.56–4.60 (1H, m), 6.02 (1H, s), 6.25 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 7.70 (1H, d, J = 8.8 Hz), 10.15 (1H, s)
		13.9, 20.3, 22.1, 29.4, 51.0, 70.8, 95.2, 99.9, 104.7, 130.0, 154.0, 162.7, 187.5
19-2		0.27 (6H, s), 0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.02 (9H, s), 1.33–1.40 (4H, m), 1.56–1.62 (4H, m), 3.29 (4H, t, J = 7.7 Hz), 5.94 (1H, s), 6.30 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 7.68 (1H, d, J = 8.8 Hz), 10.13 (1H, s)
		-4.23, 13.9, 18.4, 20.3, 25.7, 29.4, 51.1, 100.9, 105.8, 129.9, 161.0 187.5
19-3		1.21 (6H, t, J = 7.1 Hz), 1.40 (6H, d, J = 6.0Hz), 3.41 (4H, q, J = 7.1 Hz), 4.60–4.64 (1H, m), 6.06 (1H, d, J = 7.7 Hz), 6.29 (1H, d, J = 7.7 Hz), 7.72 (1H, d, J = 8.8 Hz), 10.16 (1H, s)
		12.6, 22.1, 45.0, 71.0, 104.7, 130.2, 162.8, 187.6
19-4		0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.34–1.40 (4H, m), 1.57–1.62 (4H, m), 1.85 (3H, s), 3.31 (4H, t, J = 7.7 Hz), 4.52 (2H, s), 5.02 (1H, s), 5.11 (1H, s), 6.01 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.25 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 7.71 (1H, d, J = 8.8 Hz), 10.20 (1H, s)
		13.9, 19.3, 20.3, 29.4, 51.0, 71.8, 93.9, 104.6, 112.8, 130.2, 140.8, 154.1, 163.3, 187.0

10

20

30

【0232】

実施例 20

実施例1-2、4-2、13-2および16-2と同様にして表2に示したジブチル[3-置換オキシ-4-[2-(チオフェン-2-イル)ビニル]フェニル]アミン化合物20-1～20-4を合成した。

【0233】

【表 2】

実施例 No.	構造式
20-1	
20-2	
20-3	
20-4	

10

20

【0234】

実施例 21

実施例1-3、4-3、13-3および16-3と同様にして表3に示した5-[2-[2,4-ジ置換フェニル]ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド化合物21-1~21-4を合成した。

【0235】

30

【表 3】

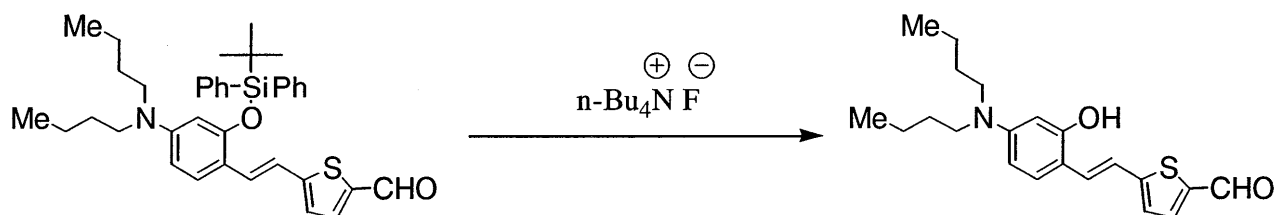
実施例 No.	構造式	$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ ppm
		$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ ppm
21-1		0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.34–1.40 (4H, m), 1.41 (6H, d, $J = 6.0$ Hz), 1.56–1.62 (4H, m), 3.29 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 4.50–4.55 (1H, m), 6.13 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.26 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 7.01 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.06 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.37 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.44 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.61 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 9.79 (1H, s)
		14.0, 20.3, 22.3, 29.6, 50.9, 71.1, 97.5, 105.0, 113.6, 115.7, 124.4, 128.5, 129.6, 137.8, 139.6, 150.0, 156.0, 157.5, 182.3
21-2		0.25 (6H, s), 0.96 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.07 (9H, s), 1.33–1.39 (4H, m), 1.56–1.60 (4H, m), 3.26 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 6.05 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.29 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.96 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 6.99 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.40 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.47 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.61 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 9.79 (1H, s)
		–4.1, 14.0, 18.4, 20.4, 25.9, 29.6, 51.0, 102.4, 106.0, 114.6, 115.1, 124.4, 127.3, 129.1, 137.9, 139.6, 149.8, 155.3, 155.7, 182.3
21-3		1.19 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.40 (6H, d, $J = 6.0$ Hz), 3.38 (4H, q, $J = 7.1$ Hz), 4.52–4.58 (1H, m), 6.16 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.30 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 7.01 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.06 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.39 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.45 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.61 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 9.79 (1H, s)
		12.8, 22.3, 44.6, 71.2, 97.6, 105.0, 113.9, 115.7, 124.4, 128.5, 129.5, 137.7, 139.6, 149.5, 155.9, 157.6, 182.3
21-4		0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.33–1.39 (4H, m), 1.56–1.61 (4H, m), 1.88 (3H, s), 3.28 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 4.50 (2H, s), 5.04 (1H, s), 5.13 (1H, s), 6.12 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.26 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 7.01 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 7.07 (1H, d, $J = 16.5$ Hz), 7.37 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.47 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.61 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 9.79 (1H, s)
		14.0, 19.5, 20.4, 29.6, 50.9, 72.2, 95.9, 104.8, 112.6, 112.7, 115.9, 124.4, 128.4, 129.1, 137.7, 139.6, 141.2, 150.0, 155.8, 158.3, 182.3

【0236】

実施例 22

5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-ヒドロキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド

【化196】



5-[2-[4-ジブチルアミノ-2-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)フェニル]ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド 488 mg (0.82 mmol) をテトラヒドロフラン 10 ml に溶解し、室

温下攪拌しながらフッ化テトラブチルアンモニウム (1 mol テトラヒドロフラン溶液) 2.5 mlを滴下した。35分間攪拌した後水に注いで酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、黒褐色結晶を274 mg得た。(収率93.6%)

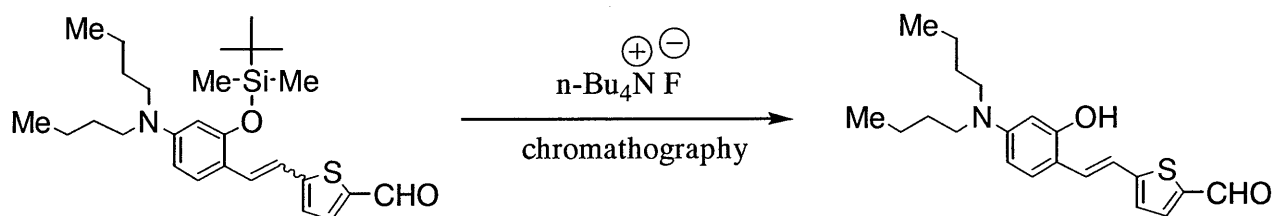
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.96 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.33-1.39 (4H, m), 1.53-1.58 (4H, m), 3.26 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 5.07 (1H, s), 6.01 (1H, s), 6.26 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.04 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.08 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.32 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.35 (1H, d, $J = 16.5$ Hz), 7.62 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 9.80 (1H, s)

【0237】

実施例 23

5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-ヒドロキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド

【化197】



10

20

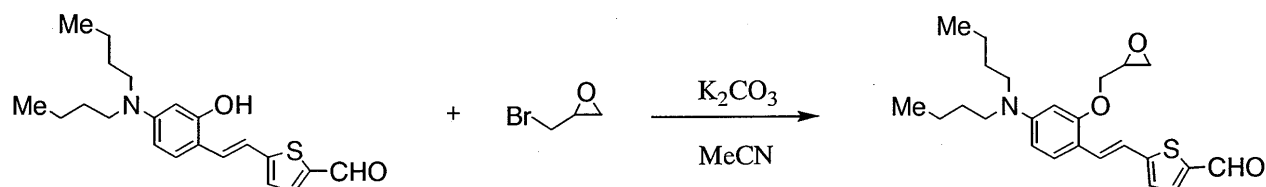
5-[2-[4-ジブチルアミノ-2-(tert-ブチルジメチルシロキシ)フェニル]ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド4.02 g (8.52 mmol)をテトラヒドロフラン75 mlに溶解し、室温下攪拌しながらフッ化テトラブチルアンモニウム (1 mol テトラヒドロフラン溶液) 25.5 mlを滴下した。1.5時間攪拌した後水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、黒褐色結晶を2.74 g得た。(収率89.9%)

【0238】

実施例 24

5-[2-[4-ジブチルアミノ-2-(オキシラニルメトキシ)フェニル]ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド

【化198】



30

5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-ヒドロキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド390 mg (1.09 mmol) およびエピブロモヒドリン0.22 g (1.61 mmol)をアセトニトリル10 mlに溶解した。これに無水炭酸カリウム0.3 g (2.17 mmol) およびヨウ化テトラブチルアンモニウム40 mgを加えて60℃に加熱下4時間攪拌した。反応液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して得られた油状物をエーテル50 mlに溶解し、沃素10 mgを加えて1時間攪拌した。5%亜硫酸水素ナトリウム水、次いで飽和食塩水で洗浄後無水硫酸マグネシウムで脱水し、濃縮した。残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗赤褐色油状物を264 mg得た。(収率58.5%)

40

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.34-1.39 (4H, m), 1.56-1.61 (4H, m), 2.81 (1H, dd, $J = 2.5$ Hz, 4.6 Hz), 2.96 (1H, t, $J = 4.6$ Hz), 3.30 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.40-3.43 (1H, m), 4.05 (1H, dd, $J = 5.5$ Hz, 11.0 Hz), 4.26 (2H, dd, $J = 3.3$ Hz, 11.5 Hz), 6.16 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.28 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz,

50

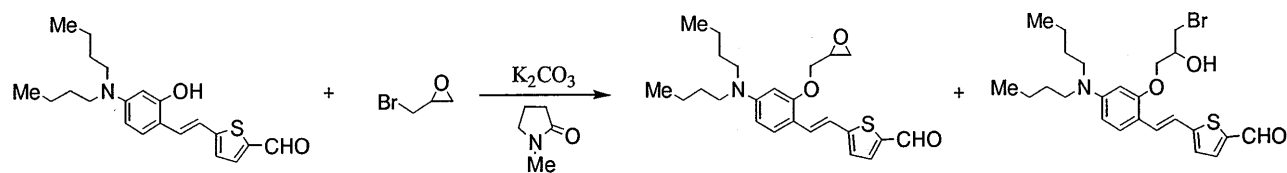
8.8 Hz), 7.04 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.07 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.37 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.43 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.62 (1H, d, J = 3.8 Hz), 9.80 (1H, s)

【0239】

実施例 25

5-[2-[2-(3-ブロム-2-ヒドロキシプロポキシ)-4-ジブチルアミノフェニル]ビニル]チオフエン-2-カルボアルデヒド

【化199】



10

5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-ヒドロキシフェニル)ビニル]チオフエン-2-カルボアルデヒド 0.76 g (2.13 mmol) およびエピブロモヒドリン 0.8 g (5.84 mmol) を1-メチル-2-ピロリドン 15 ml に溶解した。これに無水炭酸カリウム 0.59 g (4.27 mmol) を加えて 60℃ に加熱下 4 時間攪拌した。反応液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後濃縮した。残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、先の分画から 5-[2-[4-ジブチルアミノ-2-(オキシラニルメトキシ)フェニル]ビニル]チオフエン-2-カルボアルデヒドを 0.31 g 得た。後の分画から 5-[2-[2-(3-ブロム-2-ヒドロキシプロポキシ)-4-ジブチルアミノフェニル]ビニル]チオフエン-2-カルボアルデヒドを 0.45 g 得た。

20

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.56-1.60 (4H, m), 3.30 (4H, t, J = 7.7 Hz), 4.19 (1H, dd, J = 3.3 Hz, 10.5 Hz), 4.30 (1H, dd, J = 3.8 Hz, 10.4 Hz), 4.61-4.63 (1H, m), 4.69 (1H, t, J = 8.5 Hz), 5.09-5.12 (1H, m), 6.08 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.32 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 7.00 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.13 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.31 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.37 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.63 (1H, d, J = 3.8 Hz), 9.80 (1H, s)

【0240】

実施例 26

実施例 24 および 25 と同様にして表 4 に示した 5-[2-[2,4-ジ置換フェニル]ビニル]チオフエン-2-カルボアルデヒド化合物 26-1~26-3 を合成した。

30

【0241】

【表 4】

実施例 No.	構造式	$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ ppm
		$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ ppm
26-1		0.95 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.30–1.36 (4H, m), 1.50–1.55 (4H, m), 3.25 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.83 (3H, s), 5.08 (2H, s), 6.15 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.25 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.94 (2H, d, J = 8.8 Hz), 6.97 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.09 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.35 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.37 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.43 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.59 (1H, d, J = 3.8 Hz), 9.78 (1H, s) 14.1, 20.4, 29.6, 51.0, 55.4, 70.4, 96.6, 105.0, 112.9, 114.2, 116.3, 124.5, 128.8, 129.0, 129.3, 129.4, 137.8, 139.7, 150.0, 155.9, 158.5, 159.5, 182.3
26-2		0.96 (6H, t, J = 7.1 Hz), 1.33–1.39 (4H, m), 1.56–1.60 (4H, m), 2.13 (3H, s), 3.28 (4H, t, J = 7.7 Hz), 5.85 (1H, m), 6.31 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.44 (1H, s), 6.53 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.97 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.00 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.087 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.49 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.61 (1H, d, J = 3.8 Hz), 9.80 (1H, s) 14.0, 18.6, 20.3, 29.4, 50.8, 105.1, 109.9, 115.0, 117.1, 125.3, 126.9, 127.4, 127.6, 135.8, 137.6, 140.3, 149.6, 150.5, 154.4, 156.7, 182.4
26-3		0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.34–1.40 (4H, m), 1.57–1.62 (4H, m), 1.81–1.85 (2H, m), 1.97–2.10 (2H, m), 3.30 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.78 (2H, t, J = 6.6 Hz), 4.05 (2H, t, J = 6.0 Hz), 6.11 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.26 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 7.01 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.08 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.36 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.43 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.61 (1H, d, J = 3.8 Hz), 9.79 (1H, s) 14.0, 20.3, 25.9, 29.55, 29.61, 50.9, 62.6, 68.0, 95.5, 104.8, 112.5, 115.9, 124.4, 128.6, 129.2, 137.8, 139.6, 150.1, 155.8, 158.5, 182.3

10

20

30

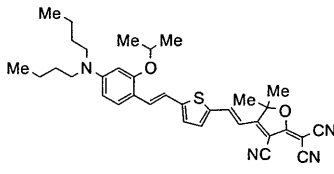
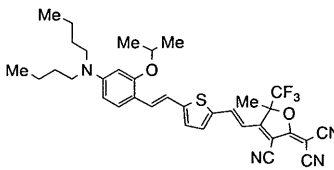
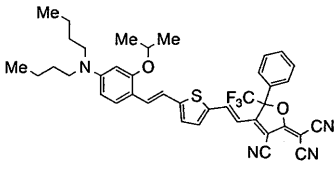
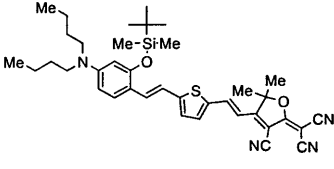
【0242】

実施例 27

実施例1-4、2、および3と同様にして表5に示した2次非線形光学化合物27-1～27-29を合成した。

【0243】

【表 5 - 1】

実施例 No.	構造式 融点	¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃) δ ppm
		¹³ C-NMR (150 MHz, CDCl ₃) δ ppm
27-1	 mp 222-223°C	0.98 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.44 (6H, d, J = 6.0 Hz), 1.58-1.63 (4H, m), 1.75 (6H, s), 3.31 (4H, t, J = 7.7 Hz), 4.55-4.56 (1H, m), 6.11 (1H, s), 6.27 (1H, d, J = 8.8 Hz), 6.52 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.00 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.12 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.36 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.37 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.42 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.77 (1H, d, J = 15.9 Hz)
		14.0, 20.3, 22.3, 26.6, 29.6, 50.9, 55.4, 70.8, 96.75, 96.82, 105.1, 110.9, 111.3, 111.7, 112.5, 113.5, 115.7, 126.5, 129.3, 131.3, 136.9, 138.2, 139.5, 150.5, 156.7, 158.1, 172.9, 176.0
27-2	 mp 197-198°C	0.98 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.45 (6H, d, J = 6.0 Hz), 1.59-1.64 (4H, m), 1.91 (3H, s), 3.33 (4H, t, J = 7.7 Hz), 4.57-4.61 (1H, m), 6.10 (1H, s), 6.28 (1H, d, J = 8.8 Hz), 6.43 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.05 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.16 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.37 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.46 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.50 (1H, d, J = 15.9 Hz), 8.15 (1H, d, J = 15.9 Hz)
		14.0, 19.4, 20.3, 22.3, 29.6, 51.0, 57.2, 70.9, 96.5, 105.3, 109.7, 110.9, 111.5, 113.5, 115.7, 121.2, 127.3, 129.9, 133.2, 137.6, 140.4, 141.1, 151.1, 158.5, 159.8, 161.6, 164.3, 175.5
27-3	 mp 184-186°C	0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.44 (6H, d, J = 6.0 Hz), 1.56-1.63 (4H, m), 3.32 (4H, t, J = 7.7 Hz), 4.56 (1H, m), 6.09 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.27 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.57 (1H, d, J = 14.8 Hz), 6.99 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.12 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.29 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.35 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.46 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.51-7.57 (5H, m), 7.75 (1H, d, J = 14.8 Hz)
		14.0, 20.3, 22.2, 29.6, 51.0, 57.4, 70.8, 95.3, 96.5, 105.3, 110.9, 111.0, 111.3, 111.4, 113.5, 115.7, 126.9, 127.2, 129.7, 130.0, 131.4, 133.2, 137.7, 140.2, 151.0, 158.6, 159.9, 161.7, 175.5
27-4	 mp 242-243°C	0.27 (6H, s), 0.97 (6H, t, J = 7.1 Hz), 1.09 (9H, s), 1.34-1.40 (4H, m), 1.56-1.62 (4H, m), 1.74 (6H, s), 3.28 (4H, t, J = 7.1 Hz), 6.05 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.31 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.51 (1H, d, J = 15.4 Hz), 6.98 (1H, d, J = 3.8 Hz), 6.99 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.36 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.40 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.50 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.76 (1H, d, J = 15.4 Hz)
		-4.1, 14.0, 18.5, 20.3, 25.9, 26.6, 29.6, 51.0, 55.5, 95.3, 96.8, 102.1, 106.2, 111.2, 111.6, 112.4, 114.7, 114.9, 126.2, 127.8, 130.9, 136.9, 137.8, 139.3, 150.4, 155.9, 156.3, 172.7, 175.9

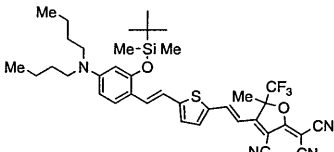
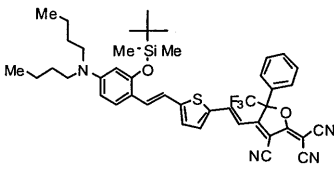
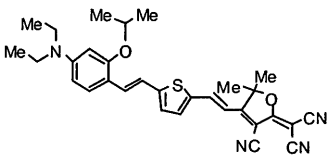
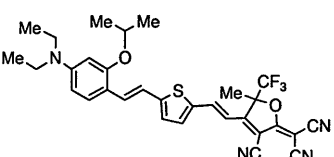
10

20

30

40

【表 5 - 2】

実施例 No.	構造式 融点	¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃) δ ppm
		¹³ C-NMR (150 MHz, CDCl ₃) δ ppm
27-5	 mp 199-201°C	0.28 (6H, s), 0.97 (6H, t, <i>J</i> = 7.1 Hz), 1.09 (9H, s), 1.34-1.40 (4H, m), 1.57-1.62 (4H, m), 1.90 (3H, s), 3.29 (4H, t, <i>J</i> = 7.1 Hz), 6.04 (1H, d, <i>J</i> = 2.2 Hz), 6.32 (1H, dd, <i>J</i> = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.42 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz), 7.01 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.02 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.42 (1H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 7.45 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.59 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 8.15 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz) -4.1, 14.0, 18.5, 19.3, 20.3, 25.8, 29.6, 51.1, 57.4, 93.3, 93.6, 94.8, 102.0, 106.5, 109.9, 110.8, 111.3, 111.4, 114.7, 123.1, 127.1, 128.2, 132.6, 137.6, 140.1, 141.0, 150.9, 156.4, 159.2, 161.6, 175.4
27-6	 mp 215-216°C	0.27 (6H, s), 0.97 (6H, t, <i>J</i> = 7.7 Hz), 1.08 (9H, s), 1.34-1.40 (4H, m), 1.56-1.62 (4H, m), 3.28 (4H, t, <i>J</i> = 7.7 Hz), 6.03 (1H, d, <i>J</i> = 2.2 Hz), 6.31 (1H, dd, <i>J</i> = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.53 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz), 6.96 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 6.97 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.31 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.40 (1H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 7.50-7.56 (6H, m), 7.84 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz) -4.1, 14.0, 18.4, 20.3, 25.7, 25.8, 29.6, 51.1, 57.6, 95.3, 96.1, 101.9, 106.5, 110.8, 111.2, 111.3, 114.66, 114.73, 123.1, 126.7, 127.1, 128.1, 129.7, 129.9, 131.4, 132.6, 137.7, 140.1, 141.4, 150.9, 156.4, 159.3, 161.6, 175.6
27-7	 mp 246-248°C	1.21 (6H, t, <i>J</i> = 7.1 Hz), 1.44 (6H, d, <i>J</i> = 6.0 Hz), 1.74 (6H, s), 3.40 (4H, q, <i>J</i> = 7.1 Hz), 4.58-4.64 (1H, m), 6.15 (1H, d, <i>J</i> = 2.2 Hz), 6.31 (1H, dd, <i>J</i> = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.52 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz), 7.00 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.12 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz), 7.36 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.38 (1H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 7.43 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.76 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz) 12.8, 22.3, 26.6, 44.7, 55.4, 70.9, 95.0, 96.77, 96.84, 105.1, 110.9, 111.3, 111.7, 112.5, 113.7, 115.8, 126.5, 129.3, 131.3, 136.9, 138.1, 139.5, 150.1, 156.6, 158.1, 172.9, 176.0
27-8	 mp 205-208°C	1.22 (6H, t, <i>J</i> = 7.1 Hz), 1.45 (6H, d, <i>J</i> = 6.0 Hz), 1.91 (3H, s), 3.42 (4H, q, <i>J</i> = 7.1 Hz), 4.59-4.66 (1H, m), 6.14 (1H, d, <i>J</i> = 2.2 Hz), 6.32 (1H, dd, <i>J</i> = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.43 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz), 7.05 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.16 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz), 7.39 (1H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 7.45 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.50 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz), 8.14 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz) 12.8, 19.3, 22.3, 44.8, 57.2, 70.9, 93.3, 93.5, 94.5, 96.5, 105.3, 109.7, 110.9, 111.4, 113.7, 115.8, 122.1, 127.3, 130.0, 133.1, 137.6, 140.3, 141.1, 150.7, 158.6, 159.7, 161.7, 175.5

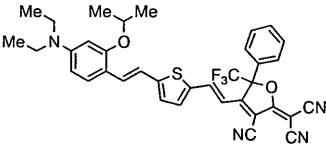
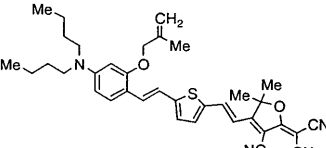
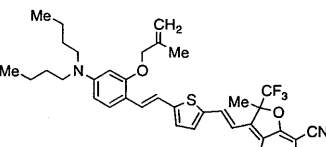
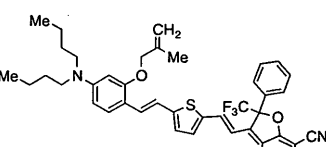
10

20

30

40

【表 5 - 3】

実施例 No.	構造式 融点	¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃) δ ppm
		¹³ C-NMR (150 MHz, CDCl ₃) δ ppm
27-9	 mp 118-123°C	1.22 (6H, t, J = 7.1 Hz), 1.44 (6H, d, J = 6.0 Hz), 3.41 (4H, q, J = 7.1 Hz), 4.58-4.64 (1H, m), 6.13 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.30 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.57 (1H, d, J = 15.4 Hz), 6.99 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.13 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.29 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.36 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.47 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.51-7.57 (5H, m), 7.76 (1H, d, J = 15.4 Hz)
		12.8, 22.3, 44.8, 57.4, 70.9, 95.3, 96.5, 105.3, 110.9, 111.0, 111.3, 111.4, 113.7, 115.8, 122.2, 126.9, 127.2, 129.7, 129.9, 130.0, 131.5, 133.2, 137.7, 140.2, 141.7, 150.6, 158.7, 159.8, 161.7, 175.5
27-10	 mp 207-208°C	0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.56-1.62 (4H, m), 1.74 (6H, s), 1.88 (3H, s), 3.30 (4H, t, J = 7.7 Hz), 4.56 (2H, s), 5.06 (1H, s), 5.13 (1H, s), 6.12 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.27 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.52 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.00 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.11 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.36 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.37 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.47 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.77 (1H, d, J = 15.9 Hz)
		14.0, 19.4, 20.3, 26.6, 29.6, 51.0, 55.4, 72.1, 95.1, 95.7, 96.8, 105.1, 111.0, 111.2, 111.7, 112.5, 112.66, 112.74, 115.8, 126.5, 129.1, 130.9, 136.9, 138.1, 139.4, 141.1, 150.5, 156.5, 158.8, 172.8, 176.0
27-11	 mp 191-193°C	0.98 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.57-1.62 (4H, m), 1.88 (3H, s), 1.91 (3H, s), 3.31 (4H, t, J = 7.7 Hz), 4.56 (2H, s), 5.06 (1H, s), 5.13 (1H, s), 6.11 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.29 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.43 (1H, d, J = 14.8 Hz), 7.05 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.15 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.38 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.45 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.55 (1H, d, J = 15.9 Hz), 8.14 (1H, d, J = 14.8 Hz)
		14.0, 19.3, 19.4, 20.3, 29.6, 51.1, 57.2, 72.2, 93.3, 93.5, 94.6, 95.6, 105.4, 109.8, 110.9, 111.4, 112.7, 112.8, 115.8, 121.2, 127.3, 129.7, 132.6, 137.7, 140.3, 141.0, 141.1, 151.0, 159.2, 159.5, 161.7, 175.5
27-12	 mp 199-202°C	0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.33-1.40 (4H, m), 1.56-1.61 (4H, m), 1.87 (3H, s), 3.30 (4H, t, J = 7.7 Hz), 4.55 (2H, s), 5.06 (1H, s), 5.12 (1H, s), 6.10 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.27 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.56 (1H, d, J = 15.4 Hz), 6.99 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.11 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.29 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.36 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.51-7.56 (6H, m), 7.77 (1H, d, J = 15.4 Hz)
		14.0, 19.4, 20.3, 29.6, 51.0, 57.4, 72.1, 95.3, 95.6, 105.3, 110.9, 111.1, 111.2, 111.4, 112.7, 112.8, 115.8, 121.2, 126.9, 127.2, 129.68, 129.73, 129.9, 131.4, 132.7, 137.7, 140.2, 140.9, 141.6, 151.0, 159.2, 159.6, 161.7, 175.5

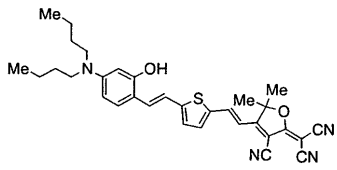
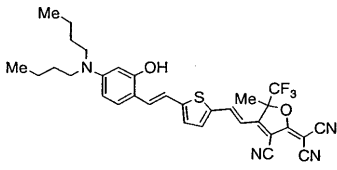
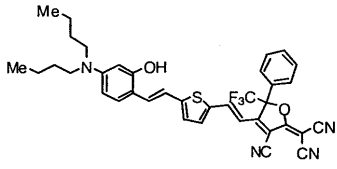
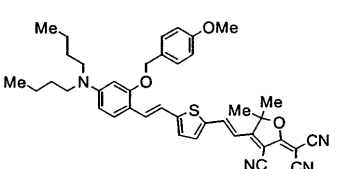
10

20

30

40

【表 5 - 4】

実施例 No.	構造式 融点	$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ ppm
		$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ ppm
27-13	 mp 210-211°C	0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.56-1.60 (4H, m), 1.73 (6H, s), 3.28 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 5.29 (1H, s), 6.01 (1H, s), 6.28 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.50 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.00 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.10 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.33 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.35 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.38 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.77 (1H, d, $J = 15.9$ Hz)
		14.0, 20.3, 26.6, 29.5, 50.9, 55.3, 95.1, 96.9, 98.2, 105.8, 111.0, 111.1, 111.3, 111.7, 112.5, 116.0, 126.6, 129.3, 130.5, 137.1, 138.1, 139.5, 150.5, 155.8, 156.3, 172.9, 176.0
27-14	 mp 210-211°C	0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.57-1.62 (4H, m), 1.90 (3H, s), 3.30 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 5.36 (1H, s), 6.00 (1H, s), 6.29 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.43 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 7.06 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.14 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.35 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.45 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.46 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 8.15 (1H, d, $J = 15.4$ Hz)
		14.0, 19.3, 20.7, 29.5, 50.9, 57.0, 94.8, 98.1, 106.1, 109.9, 110.8, 111.0, 111.4, 116.0, 127.4, 129.8, 132.2, 137.8, 140.3, 141.2, 150.9, 156.3, 159.3, 161.7, 175.5
27-15	 mp 198-200°C	0.96 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.33-1.40 (4H, m), 1.56-1.61 (4H, m), 3.29 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 5.30 (1H, s), 5.99 (1H, s), 6.28 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.54 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 7.00 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 7.11 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.30 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.32 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.43 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.50-7.53 (5H, m), 7.80 (1H, d, $J = 15.4$ Hz)
		14.0, 20.3, 29.6, 50.9, 57.4, 95.3, 98.1, 106.1, 110.9, 111.1, 111.27, 111.33, 116.0, 126.8, 127.4, 129.7, 129.8, 131.5, 132.3, 137.8, 140.2, 141.6, 150.9, 156.3, 159.4, 161.7, 175.6
27-16	 mp 162-165°C	0.95 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.30-1.36 (4H, m), 1.50-1.56 (4H, m), 1.74 (6H, s), 3.26 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.83 (3H, s), 5.13 (2H, s), 6.13 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.27 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.50 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 6.94 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 6.94 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.13 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.33 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.36 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.38 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.44 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.76 (1H, d, $J = 15.9$ Hz)
		14.0, 20.3, 26.6, 29.6, 51.0, 55.4, 70.2, 95.0, 96.3, 96.8, 105.2, 111.0, 111.3, 111.7, 112.5, 112.8, 114.1, 116.1, 126.5, 128.7, 129.1, 129.5, 131.1, 137.0, 138.1, 139.4, 150.5, 156.6, 158.9, 159.5, 172.8, 176.0

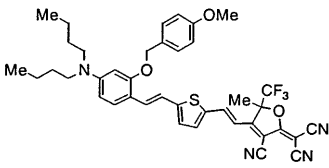
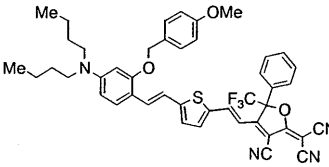
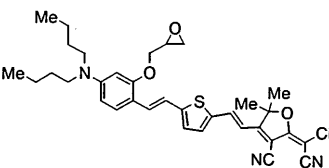
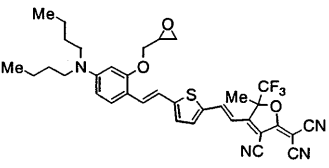
10

20

30

40

【表 5 - 5】

実施例 No.	構造式 融点	¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃) δ ppm
		¹³ C-NMR (150 MHz, CDCl ₃) δ ppm
27-17	 mp 175-178°C	0.95 (6H, t, <i>J</i> = 7.7 Hz), 1.30-1.37 (4H, m), 1.51-1.56 (4H, m), 1.89 (3H, s), 3.28 (4H, t, <i>J</i> = 7.7 Hz), 3.83 (3H, s), 5.13 (2H, s), 6.12 (1H, d, <i>J</i> = 2.2 Hz), 6.28 (1H, dd, <i>J</i> = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.41 (1H, d, <i>J</i> = 14.8 Hz), 6.94 (2H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 6.98 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.16 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.37 (1H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 7.38 (2H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 7.43 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.52 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 8.14 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz)
		13.9, 20.3, 29.6, 51.0, 55.3, 57.4, 70.2, 96.1, 105.4, 110.9, 111.1, 111.3, 111.4, 112.9, 114.1, 116.1, 121.2, 126.8, 127.3, 128.6, 128.8, 129.7, 129.9, 130.1, 131.4, 132.9, 137.7, 140.1, 141.6, 151.0, 159.5, 159.7, 161.6, 168.3, 175.5
27-18	 mp 182-183°C	0.95 (6H, t, <i>J</i> = 7.7 Hz), 1.30-1.36 (4H, m), 1.50-1.55 (4H, m), 3.27 (4H, t, <i>J</i> = 7.7 Hz), 3.82 (3H, s), 5.11 (2H, s), 6.11 (1H, d, <i>J</i> = 2.2 Hz), 6.26 (1H, dd, <i>J</i> = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.54 (1H, d, <i>J</i> = 14.8 Hz), 6.92 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 6.93 (2H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 7.13 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz), 7.28 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.34 (1H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 7.38 (2H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 7.47-7.56 (6H, m), 7.79 (1H, d, <i>J</i> = 14.3 Hz)
		14.0, 19.3, 20.3, 29.6, 51.0, 55.3, 57.2, 70.3, 93.3, 93.5, 94.5, 96.1, 105.4, 109.8, 110.9, 111.4, 112.9, 114.1, 116.0, 123.1, 127.4, 128.7, 128.9, 130.1, 132.9, 137.7, 140.3, 141.1, 151.0, 159.3, 159.5, 159.6, 161.6, 175.5
27-19	 mp 151-154°C	0.97 (6H, t, <i>J</i> = 7.1 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 1.74 (6H, s), 2.81 (1H, dd, <i>J</i> = 2.6 Hz, 4.9 Hz), 2.98 (1H, t, <i>J</i> = 4.4 Hz), 3.32 (4H, t, <i>J</i> = 7.1 Hz), 3.44-3.46 (1H, m), 4.00 (1H, dd, <i>J</i> = 6.0 Hz, 11.5 Hz), 4.38 (1H, dd, <i>J</i> = 2.7 Hz, 11.5 Hz), 6.17 (1H, d, <i>J</i> = 2.2 Hz), 6.30 (1H, dd, <i>J</i> = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.52 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.01 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.11 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.36 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.38 (1H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 7.44 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.78 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz)
		14.0, 20.3, 26.6, 29.5, 44.7, 50.4, 50.9, 55.5, 69.5, 95.1, 95.8, 96.8, 105.6, 111.1, 111.3, 111.7, 112.5, 112.7, 116.0, 126.6, 129.1, 130.5, 137.1, 138.1, 139.5, 150.6, 156.2, 158.5, 172.9, 176.0
27-20	 mp 127-130°C	0.98 (12H, t, <i>J</i> = 7.7 Hz), 1.35-1.41 (8H, m), 1.58-1.63 (8H, m), 1.91 (6H, s), 2.79-2.82 (2H, m), 2.98 (2H, t, <i>J</i> = 4.4 Hz), 3.33 (8H, t, <i>J</i> = 7.7 Hz), 3.44-3.46 (2H, m), 3.97-4.02 (2H, m), 4.41 (2H, dd, <i>J</i> = 2.7 Hz, 11.4 Hz), 6.17 (2H, s), 6.31 (2H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 6.42 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 6.43 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.01 (2H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.14 (2H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.38 (1H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 7.39 (1H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 7.45 (2H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.50 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.51 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 8.14 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz), 8.15 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz)
		14.0, 19.3, 20.3, 29.6, 44.6, 50.4, 51.0, 57.4, 69.5, 93.4, 95.6, 105.8, 109.9, 110.8, 111.4, 112.7, 116.0, 121.2, 123.1, 127.4, 129.59, 129.63, 132.2, 137.8, 140.2, 141.1, 151.1, 158.9, 159.2, 161.7, 175.4

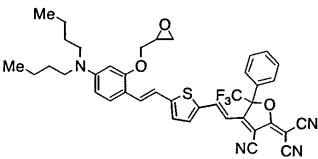
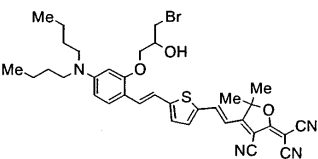
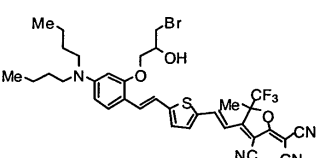
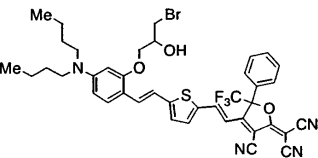
10

20

30

40

【表 5 - 6】

実施例 No.	構造式 融点	¹ H-NMR (600 MHz, CDCl ₃) δ ppm
		¹³ C-NMR (150 MHz, CDCl ₃) δ ppm
27-21	 mp 176-179°C	0.97 (6H, t, <i>J</i> = 7.1 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.56-1.63 (4H, m), 2.79-2.80 (1H, m), 2.97-2.98 (1H, m), 3.33 (4H, t, <i>J</i> = 7.1 Hz), 3.43 (1H, bs), 3.98-4.02 (1H, m), 4.39 (1H, dd, <i>J</i> = 3.3 Hz, 11.5 Hz), 6.17 (1H, s), 6.30 (1H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 6.58 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz), 7.01 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.11 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.29 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.36 (1H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 7.48 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz), 7.51-7.57 (5H, m), 7.77 (1H, d, <i>J</i> = 14.8 Hz)
		14.0, 20.3, 29.6, 44.7, 50.3, 51.0, 57.6, 69.5, 95.7, 105.8, 110.9, 111.2, 111.3, 112.8, 116.0, 123.1, 126.9, 127.4, 129.7, 129.8, 129.9, 131.5, 132.3, 137.8, 140.1, 141.7, 151.1, 159.0, 159.3, 161.8, 175.5
27-22	 mp 239-241°C	0.98 (6H, t, <i>J</i> = 7.1 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 1.72 (6H, s), 3.33 (4H, t, <i>J</i> = 7.1 Hz), 4.20 (1H, dd, <i>J</i> = 2.7 Hz, 10.4 Hz), 4.38 (1H, dd, <i>J</i> = 2.7 Hz, 10.4 Hz), 4.67-4.71 (2H, m), 5.13-5.16 (1H, m), 6.08 (1H, d, <i>J</i> = 2.2 Hz), 6.34 (1H, dd, <i>J</i> = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.53 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz), 7.00 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.05 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.32 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.38 (1H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 7.38 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.85 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz)
		14.0, 20.3, 26.3, 29.5, 50.9, 55.3, 65.9, 67.3, 74.3, 94.6, 95.4, 97.2, 106.3, 111.5, 111.8, 112.5, 112.6, 116.2, 126.8, 128.9, 129.3, 137.6, 138.0, 139.7, 150.4, 154.7, 155.7, 157.5, 173.1, 176.1
27-23	 mp 188-181°C	0.98 (12H, t, <i>J</i> = 7.7 Hz), 1.36-1.42 (8H, m), 1.59-1.64 (8H, m), 1.91 (6H, s), 3.34 (8H, t, <i>J</i> = 7.7 Hz), 4.18-4.21 (2H, m), 4.37-4.40 (2H, m), 4.69 (4H, t, <i>J</i> = 4.7 Hz), 5.13-5.14 (2H, m), 6.07 (1H, d, <i>J</i> = 2.2 Hz), 6.08 (1H, d, <i>J</i> = 2.2 Hz), 6.35 (2H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 6.46 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz), 6.47 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz), 7.02 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.04 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.11 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.13 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.38 (2H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 7.39 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.40 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.44 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.47 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 8.12 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 8.17 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz)
		14.0, 19.0, 19.1, 20.3, 29.5, 51.0, 57.2, 65.9, 67.2, 67.5, 74.2, 95.1, 95.3, 106.37, 106.42, 110.1, 110.9, 111.4, 112.46, 112.57, 115.9, 116.1, 121.2, 127.6, 129.2, 129.5, 130.9, 131.0, 138.2, 138.3, 140.2, 141.2, 150.9, 154.6, 154.6, 157.8, 157.9, 158.7, 158.8, 161.8, 175.5, 175.6
27-24	 mp 187-189°C	0.98 (12H, t, <i>J</i> = 7.7 Hz), 1.35-1.41 (8H, m), 1.58-1.63 (8H, m), 3.33 (8H, t, <i>J</i> = 7.7 Hz), 4.17-4.20 (2H, m), 4.36-4.39 (2H, m), 4.67-4.70 (4H, m), 5.12-5.15 (2H, m), 6.05 (1H, d, <i>J</i> = 2.2 Hz), 6.06 (1H, d, <i>J</i> = 2.2 Hz), 6.32 (1H, d, 8.8 Hz), 6.33 (1H, d, 8.8 Hz), 6.60 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz), 6.63 (1H, d, <i>J</i> = 15.4 Hz), 6.99 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.00 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.09 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.10 (1H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.27 (2H, d, <i>J</i> = 3.8 Hz), 7.30 (1H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 7.31 (1H, d, <i>J</i> = 8.8 Hz), 7.39 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.42 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.52-7.57 (10H, m), 7.82 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz), 7.85 (1H, d, <i>J</i> = 15.9 Hz)
		14.0, 20.3, 29.5, 51.0, 57.5, 66.0, 67.38, 67.43, 74.1, 95.0, 95.2, 106.3, 110.9, 111.3, 111.4, 112.6, 116.2, 116.3, 121.1, 123.0, 126.65, 126.73, 127.6, 129.6, 129.72, 129.75, 131.2, 131.4, 138.21, 138.24, 141.7, 150.8, 154.5, 158.0, 158.86, 158.93, 161.8, 175.56, 175.59

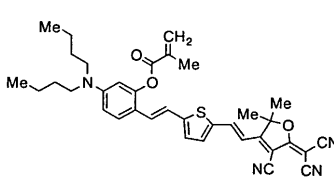
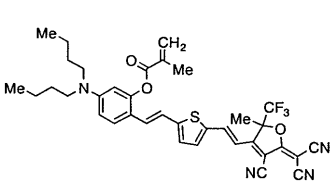
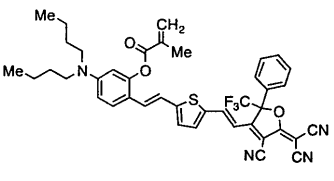
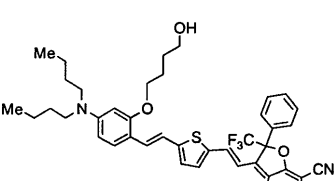
10

20

30

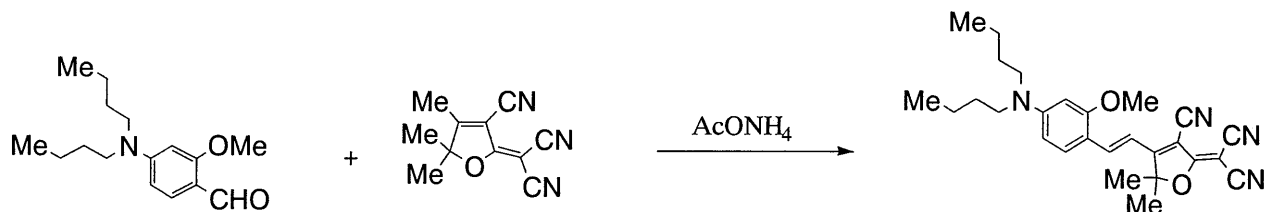
40

【表 5 - 7】

実施例 No.	構造式 融点	$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ ppm
		$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ ppm
27-25	 mp 247-250°C	0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.33-1.40 (4H, m), 1.56-1.61 (4H, m), 1.75 (6H, s), 2.14 (3H, s), 3.30 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 5.89 (1H, m), 6.31 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.47 (1H, s), 6.54 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.57 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 6.99 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.00 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.07 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.35 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.49 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.72 (1H, d, $J = 15.9$ Hz)
		14.0, 18.5, 20.3, 26.6, 29.4, 50.9, 56.1, 96.3, 96.9, 105.2, 110.0, 111.0, 111.4, 111.8, 112.2, 115.1, 117.0, 127.0, 127.7, 128.0, 128.2, 135.8, 137.4, 137.5, 139.3, 145.0, 150.8, 154.4, 165.7, 172.9, 175.7
27-26	 mp 213-215°C	0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.56-1.62 (4H, m), 1.92 (3H, s), 2.14 (3H, s), 3.31 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 5.89 (1H, m), 6.32 (1H, d, $J = 2.7$ Hz), 6.47 (1H, s), 6.49 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 6.54 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 7.01 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 7.04 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.14 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.45 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.50 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 8.10 (1H, d, $J = 15.4$ Hz)
		14.0, 18.6, 19.3, 20.3, 29.4, 50.9, 58.4, 93.6, 93.8, 96.5, 105.2, 110.2, 110.4, 110.7, 110.9, 111.0, 115.0, 116.8, 123.0, 127.6, 127.8, 128.2, 129.5, 135.8, 138.0, 139.3, 141.2, 150.3, 151.1, 156.9, 162.1, 165.6, 175.1
27-27	 mp 174-176°C	0.96 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.33-1.39 (4H, m), 1.55-1.61 (4H, m), 2.13 (3H, s), 3.30 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 5.88 (1H, m), 6.31 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.46 (1H, s), 6.53 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.62 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 6.97 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 6.97 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.11 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.27 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 7.48 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.49-7.58 (5H, m), 7.70 (1H, d, $J = 15.9$ Hz)
		13.9, 18.5, 20.3, 29.4, 50.9, 58.7, 97.3, 105.2, 110.0, 110.5, 110.7, 111.0, 111.9, 115.0, 116.8, 126.9, 127.5, 127.8, 128.2, 129.6, 129.8, 131.6, 135.8, 138.1, 139.2, 141.8, 150.3, 151.1, 156.9, 162.1, 165.6, 175.2
27-28	 mp 187°C	0.98 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.57-1.63 (4H, m), 1.82-1.86 (2H, m), 1.98-2.03 (2H, m), 3.33 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.79 (2H, t, $J = 6.6$ Hz), 4.08 (2H, t, $J = 6.0$ Hz), 6.09 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.27 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.60 (1H, d, $J = 14.9$ Hz), 6.97 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 7.11 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.27 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 7.35 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.49-7.57 (6H, m), 7.67 (1H, d, $J = 14.9$ Hz)
		14.0, 20.3, 25.8, 29.5, 29.6, 50.9, 57.4, 62.5, 68.1, 95.0, 95.5, 105.3, 110.9, 111.2, 111.4, 112.7, 115.6, 121.2, 123.1, 126.9, 127.3, 129.7, 129.9, 131.5, 132.8, 137.7, 140.3, 141.6, 151.2, 159.5, 159.8, 161.7, 175.4

実施例 2 8

2-[4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル
【化 2 0 0】



10

エタノール5 mlに4-ジブチルアミノ-2-メトキシベンズアルデヒド170 mg (0.65 mmol) および2-(3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル141 mg (0.71 mmol) を溶解した。これに酢酸アンモニウム50 mgを加えて50℃で4時間攪拌した。エタノールを留去してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗褐色結晶を273 mg得た。(収率95.1%) mp 222-226℃

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.99 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.37-1.43 (4H, m), 1.62-1.67 (4H, m), 1.74 (6H, s), 3.41 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.91 (3H, s), 6.05 (1H, s), 6.35 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.82 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.53 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.95 (1H, d, J = 15.9 Hz)

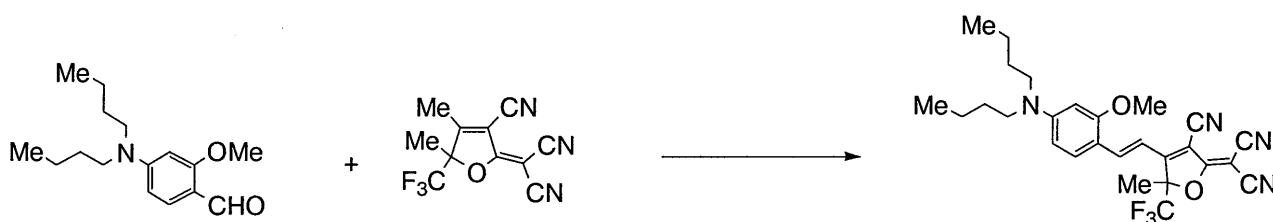
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 13.9, 20.3, 27.1, 29.6, 51.2, 53.1, 55.5, 93.3, 96.4, 106.5, 108.1, 111.8, 112.2, 112.4, 113.3, 131.4, 143.4, 154.2, 162.4, 175.0, 176.6

20

【 0 2 4 5】

実施例 2 9

2-[4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-3-シアノ-5-メチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル
【化 2 0 1】



30

エタノール5 mlに4-ジブチルアミノ-2-メトキシベンズアルデヒド149 mg (0.57 mmol) および2-(3-シアノ-4,5-ジメチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル158 mg (0.62 mmol) を溶解した。50℃で2時間攪拌後エタノールを留去してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗褐色結晶を262 mg得た。(収率92.9%) mp 211-213℃

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 1.00 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.38-1.44 (4H, m), 1.63-1.69 (4H, m), 1.89 (3H, s), 3.44 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.93 (3H, s), 6.03 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.39 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.76 (1H, b), 7.51 (1H, d, J = 8.8 Hz), 8.43 (1H, b)

40

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 13.9, 19.7, 20.2, 29.6, 51.5, 54.6, 55.6, 93.2, 93.4, 107.4, 111.6, 112.2, 112.3, 113.7, 121.4, 123.3, 145.7, 146.0, 155.3, 155.4, 163.5, 163.6, 176.3

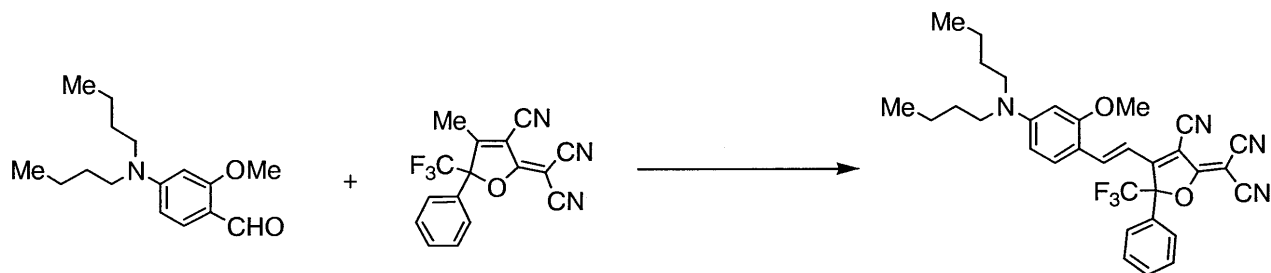
【 0 2 4 6】

実施例 3 0

2-[4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

50

【化 2 0 2】



エタノール5 mlに4-ジブチルアミノ-2-メトキシベンズアルデヒド150 mg (0.57 mmol) および2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリ197 mg (0.63 mmol)を溶解した。50℃で2時間攪拌後エタノールを留去してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗褐色結晶を272 mg得た。(収率85.2%) mp 191-194℃

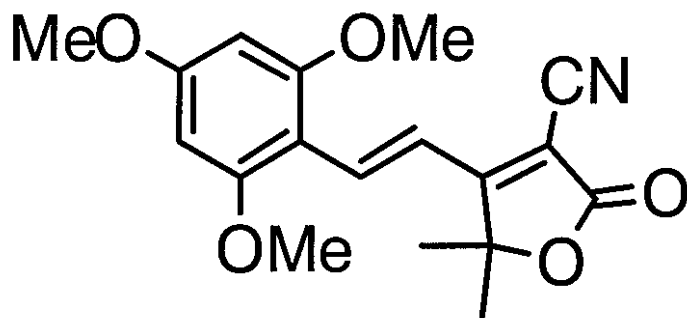
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.98 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.60-1.65 (4H, m), 3.40 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.83 (3H, s), 5.96 (1H, s), 6.32 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.87 (1H, b), 7.37 (1H, b), 7.46-7.52 (5H, m), 8.12 (1H, b)
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 13.8, 20.2, 29.6, 51.5, 54.9, 55.5, 93.2, 95.7, 107.2, 111.6, 112.0, 112.1, 113.8, 121.3, 123.2, 126.8, 129.4, 130.8, 131.0, 146.8, 155.3, 163.5, 163.6, 176.5

【 0 2 4 7】

実施例 3 1

5,5-ジメチル-2-オキソ-4-[2-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ビニル]-2,5-ジヒドロフラン-3-カルボニトリル

【化 2 0 3】



実施例30と同様の操作で合成した。融点186℃

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 1.67 (6H, s), 3.91 (3H, s), 3.92 (6H, s), 6.12 (2H, s), 7.36 (1H, d, J=18Hz), 8.12 (1H, d, J=18Hz)

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 26.4, 55.5, 56.0, 86.7, 90.7, 94.8, 106.0, 112.8, 114.7, 137.9, 162.0, 164.7, 167.2, 179.4

【 0 2 4 8】

実施例 3 2

2-{3-シアノ-4-[2-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ビニル]-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン}プロパンジニトリル

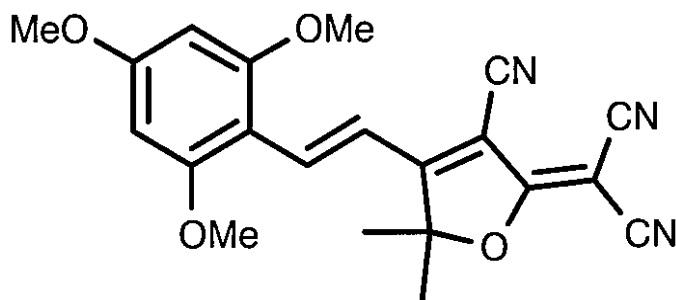
10

20

30

40

【化 2 0 4】



10

実施例30と同様の操作で合成した。融点250℃

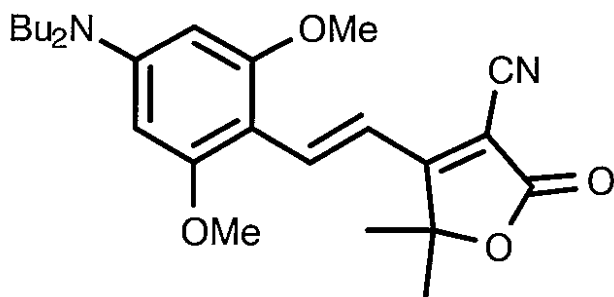
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.77 (6H, s), 3.93 (3H, s), 3.94 (6H, s), 6.12 (2H, s), 7.34 (1H, d, $J=18\text{Hz}$), 8.09 (1H, d, $J=18\text{Hz}$)

【 0 2 4 9】

実施例 3 3

4-[2-(4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシフェニル)ビニル]-5,5-ジメチル-2-オキソ-2,5-ジヒドロフラン-3-カルボニトリル

【化 2 0 5】



20

実施例30と同様の操作で合成した。融点119~120℃

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.00 (6H, t, $J=7\text{Hz}$), 1.40 (4H, m), 1.64 (6H, s), 1.67 (4H, m), 3.38 (4H, t, $J=8\text{Hz}$), 3.90 (6H, s), 5.78 (2H, s), 7.18 (1H, d, $J=16\text{Hz}$), 8.17 (1H, d, $J=16\text{Hz}$)

30

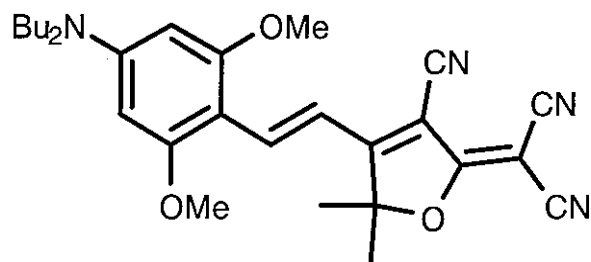
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.9, 20.2, 26.7, 29.5, 50.9, 55.6, 86.4, 87.6, 90.8, 102.4, 111.0, 113.8, 138.7, 152.9, 162.6, 168.3, 179.6

【 0 2 5 0】

実施例 3 4

2-{4-[2-(4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシフェニル)ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン}プロパンジニトリル

【化 2 0 6】



40

実施例30と同様の操作で合成した。融点216℃

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.00 (6H, t, $J=7\text{Hz}$), 1.41 (4H, m), 1.68 (4H, m), 1.73 (6H, s), 3.42 (4H, t, $J=8\text{Hz}$), 3.92 (6H, s), 5.78 (2H, s), 7.26 (1H, d, $J=16\text{Hz}$), 8.14 (1H, d, $J=16\text{Hz}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.8, 20.2, 27.2, 29.6, 51.2, 55.7, 87.9, 96.1, 103.9, 110.2, 112.0, 112.9, 113.8, 140.8, 154.7, 163.6, 177.0, 177.1

50

【0251】

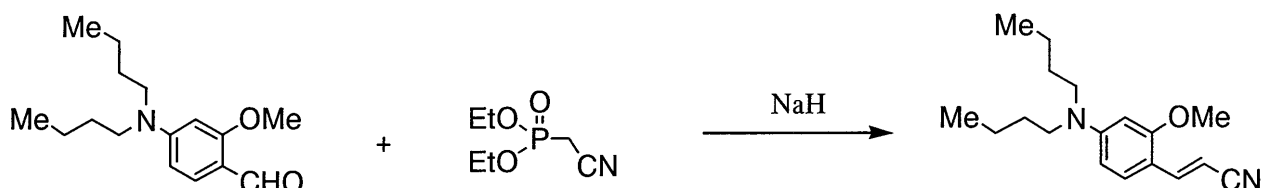
実施例 35

2-[4-[4-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【0252】

(35-1) 3-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)アクリロニトリル

【化207】



10

水素化ナトリウム0.52 g (21.7 mmol) にテトラヒドロフラン20 mlを加えた。氷冷下ジエチルシアノメチルホスホネート3.87 g (21.4 mmol) を滴下し、25分間攪拌した。次いで4-ジブチルアミノ-2-メトキシベンズアルデヒド2.8 g (10.6 mmol) をテトラヒドロフラン溶液として滴下し、1時間攪拌した。水を加えて酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄した後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、橙色油状物を3.04 g得た。(収率100%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.56-1.60 (4H, m), 3.31 (4H, t, $J = 7.1$ Hz), 3.85 (3H, s), 5.74 (1H, d, $J = 16.5$ Hz), 6.06 (1H, s), 6.21 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.18 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.46 (1H, d, $J = 16.5$ Hz)

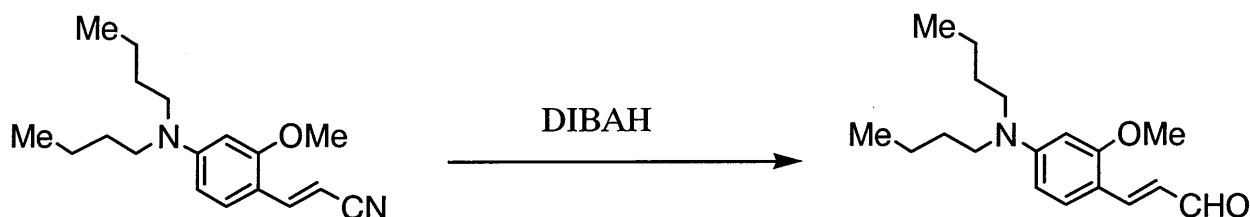
20

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.9, 20.3, 29.4, 50.9, 55.1, 89.2, 93.8, 104.3, 110.5, 120.9, 130.6, 146.4, 151.5, 160.2

【0253】

(35-2) 3-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)プロペナール

【化208】



30

3-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)アクリロニトリル3.0 g (10.5 mmol) をトルエン40 mlに溶解した。アルゴン雰囲気下 $-68 \sim -72^\circ\text{C}$ に冷却しながら水素化ジイソブチルアルミニウム (1.5 mol トルエン溶液) 10.4 ml (15.6 mmol) を滴下した。2時間攪拌後昇温し、5%塩化アンモニウム水50 mlを滴下した。30分攪拌後ろ過、分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、橙色結晶を2.51 g得た。(収率82.8%)

40

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.98 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 3.33 (4H, t, $J = 7.1$ Hz), 3.87 (3H, s), 6.08 (1H, s), 6.26 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.61 (1H, dd, $J = 8.2$ Hz, 15.4 Hz), 7.39 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.70 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 9.55 (1H, d, $J = 8.2$ Hz)

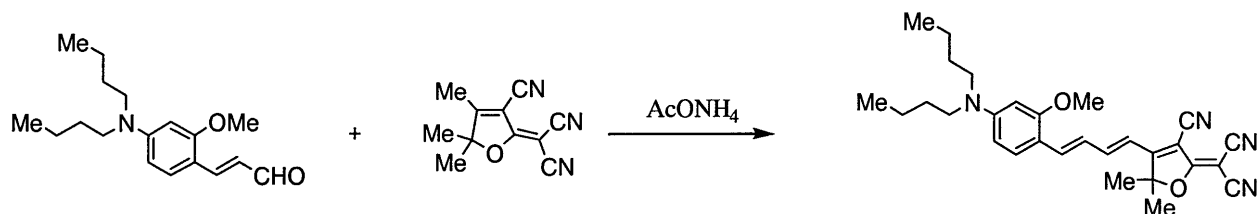
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.9, 20.3, 29.4, 50.9, 55.1, 93.7, 104.8, 110.9, 123.6, 130.8, 149.4, 152.3, 160.5

【0254】

(35-3) 2-[4-[4-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

50

【化 2 0 9】



エタノール5 mlに3-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)プロペナル170 mg (0.59 mmol) および2-(3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル129 mg (0.65 mmol) を溶解した。これに酢酸アンモニウム46 mgを加えて50℃に加熱下2時間攪拌した。溶媒を留去してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗緑褐色結晶を206 mg得た。(収率74.5%) mp181-184℃

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.99 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.37-1.42 (4H, m), 1.61-1.66 (4H, m), 1.69 (6H, s), 3.37 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.91 (3H, s), 6.06 (1H, b), 6.30 (1H, d, $J = 14.8$ Hz), 6.32 (1H, b), 6.94 (1H, dd, $J = 14.9$ Hz, 11.5Hz), 7.40 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.46 (1H, d, $J = 14.8$ Hz), 7.63 (1H, dd, $J = 13.7$ Hz, 13.2 Hz)

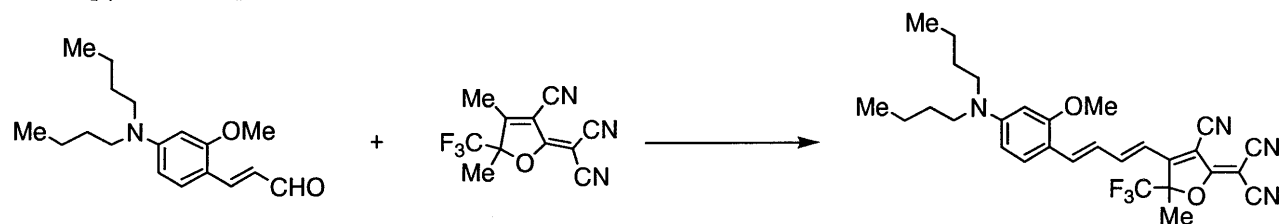
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.9, 20.3, 26.7, 29.6, 51.2, 54.0, 55.3, 96.4, 105.9, 111.9, 112.2, 113.0, 113.3, 122.9, 131.4, 145.3, 151.7, 161.4, 173.4, 176.5

【 0 2 5 5】

実施例 3 6

2-[4-[4-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル]-3-シアノ-5-メチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化 2 1 0】



エタノール5 mlに3-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)プロペナル145 mg (0.50 mmol) および2-(3-シアノ-4,5-ジメチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル140 mg (0.55 mmol) を溶解した。50℃に加熱下2時間攪拌後溶媒を留去してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗緑褐色結晶を242 mg得た。(収率92.1%) mp 169-170℃

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.00 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.37-1.44 (4H, m), 1.62-1.68 (4H, m), 1.83 (3H, s), 3.41 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.92 (3H, s), 6.04 (1H, s), 6.18 (1H, d, $J = 14.8$ Hz), 6.34 (1H, dd, $J = 13.7$ Hz, 13.2 Hz), 6.35 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 7.44 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.63 (1H, d, $J = 14.8$ Hz), 8.09 (1H, b)

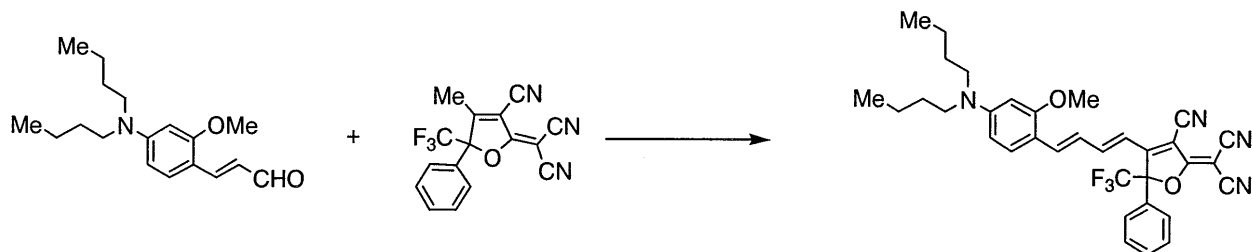
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.9, 19.4, 20.3, 29.6, 51.3, 54.5, 55.3, 92.7, 93.4, 106.7, 111.7, 112.0, 112.3, 112.5, 114.3, 121.4, 123.3, 123.7, 132.5, 148.7, 154.0, 154.2, 161.2, 162.6, 176.2

【 0 2 5 6】

実施例 3 7

2-[4-[4-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル]-3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化 2 1 1】



エタノール5 mlに3-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)プロペナル130 mg (0.45 mmol)および2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル156 mg (0.50 mmol)を溶解した。50℃に加熱下2時間攪拌後溶媒を留去してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗緑褐色結晶を229 mg得た。(収率86.9%) mp 190-192℃

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.99 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.36-1.43 (4H, m), 1.60-1.66 (4H, m), 3.40 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.89 (3H, s), 6.01 (1H, s), 6.26 (1H, d, J = 13.7 Hz), 6.31 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.92 (1H, dd, J = 14.3 Hz, 13.2 Hz), 7.38 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.48-7.52 (6H, m), 7.90 (1H, b)

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 13.9, 20.3, 29.6, 51.3, 55.0, 55.3, 93.4, 106.7, 111.7, 112.2, 112.4, 113.4, 114.4, 123.9, 126.8, 129.5, 130.6, 131.0, 148.7, 154.17, 154.24, 161.1, 162.6, 176.3

【0 2 5 7】

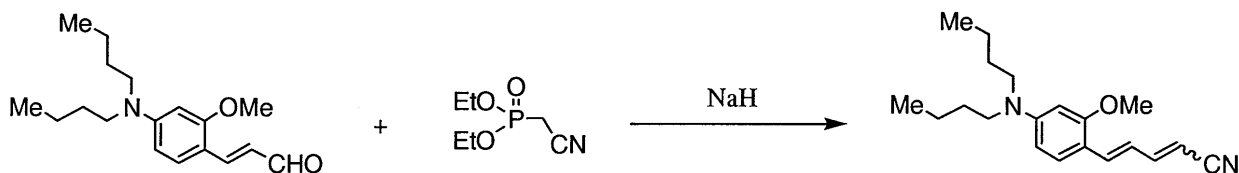
実施例 3 8

2-[4-[6-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-1,3,5-ヘキサトリエニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【0 2 5 8】

(38-1) 5-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-2,4-ペンタジエンニトリル

【化 2 1 2】



水素化ナトリウム 200 mg (8.3 mmol) にテトラヒドロフラン14 mlを加えた。氷冷下ジエチルシアノメチルホスホネート1.47 g (8.3 mmol)を滴下し、20分間攪拌した。次いで3-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)プロペナル1.02 g (3.52 mmol)をテトラヒドロフラン溶液として滴下した。30分攪拌した後水100 mlに加えて酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、橙色油状物を1.0 g得た。(収率91.2%)

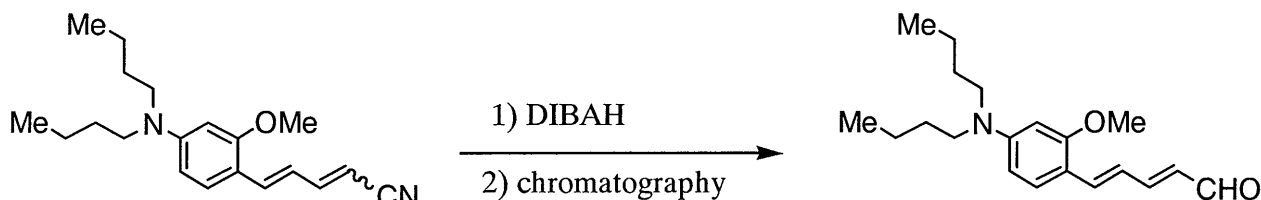
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.35-1.40 (4H, m), 1.55-1.60 (4H, m), 3.31 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.85 (3H, s), 4.97 and 5.20 (1H, d, J = 15.4 Hz), 6.04 (1H, s), 6.22-6.26 (1H, m), 6.71 and 6.73 (1H, dd, J = 0.7 Hz, 15.4 Hz), 7.07-7.18 (2H, m), 7.29 and 7.42 (1H, d, J = 8.8 Hz)

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 14.0, 20.3, 29.5, 50.8, 55.2, 92.8, 94.1, 104.6, 104.7, 111.9, 119.8, 128.0, 129.2, 129.3, 137.4, 137.6, 150.7, 152.6, 159.6

【0 2 5 9】

(38-2) 5-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-2,4-ペンタジエナール

【化 2 1 3】



5-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-2,4-ペンタジエンニトリル1.0 g (3.2 mmol) をトルエン25 mlに溶解した。アルゴン雰囲気下 $-73 \sim -76^{\circ}\text{C}$ に冷却しながら水素化ジイソブチルアルミニウム (1.5 mol トルエン溶液) 3.2 ml (4.8 mmol) を滴下した。1時間攪拌後昇温し、5%塩化アンモニウム水30 mlを滴下した。30分攪拌後ろ過、分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、濃赤色結晶を383 mg得た。(収率37.9%)

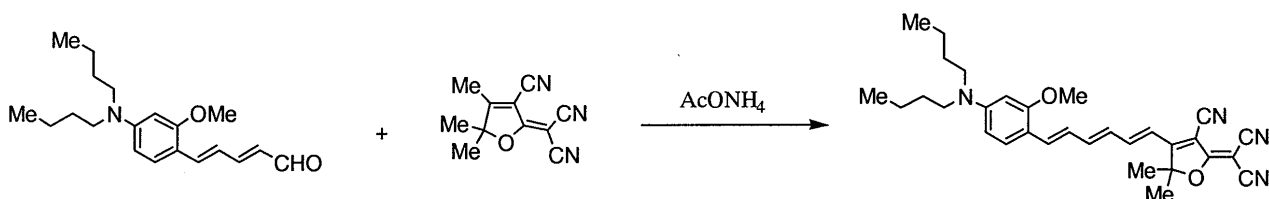
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 3.32 (4H, t, $J = 7.1$ Hz), 3.86 (3H, s), 6.09 (1H, s), 6.14 (1H, dd, $J = 15.4$ Hz, 8.2 Hz), 6.25 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.87 (1H, dd, $J = 15.4$ Hz, 11.5 Hz), 7.26 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 7.28 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 7.37 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 9.53 (1H, d, $J = 8.2$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.9, 20.3, 29.5, 50.9, 55.2, 94.1, 104.7, 121.4, 128.0, 129.4, 139.1, 150.9, 155.4, 159.7

【0 2 6 0】

(38-3) 2-[4-[6-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-1,3,5-ヘキサトリエニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化 2 1 4】



エタノール3 ml及びテトラヒドロフラン1 mlに5-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-2,4-ペンタジエンアル146 mg (0.46 mmol) および2-(3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル101 mg (0.51 mmol) を溶解した。これに酢酸アンモニウム36 mgを加えて室温下19時間攪拌した。析出結晶をろ取し、エタノールで洗浄した後シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗緑褐色結晶を140 mg得た。(収率60.9%) mp $156-160^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.98 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.60-1.63 (4H, m), 1.68 (6H, s), 3.35 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.88 (3H, s), 6.07 (1H, s), 6.26 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.27 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 6.45 (1H, dd, $J = 13.2$ Hz, 12.1 Hz), 6.90 (1H, dd, $J = 14.8$ Hz, 11.5 Hz), 7.08 (1H, dd, $J = 14.3$ Hz, 11.5 Hz), 7.27 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 7.31 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.52 (1H, dd, $J = 14.8$ Hz, 11.5 Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.9, 20.3, 26.6, 29.6, 51.0, 55.3, 93.9, 96.6, 105.3, 111.6, 112.0, 112.8, 113.3, 114.4, 123.3, 127.8, 130.1, 140.5, 149.4, 151.9, 160.4, 173.0, 176.2

【0 2 6 1】

実施例 3 9

2-[4-[6-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-1,3,5-ヘキサトリエニル]-3-シアノ-5-メチル5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

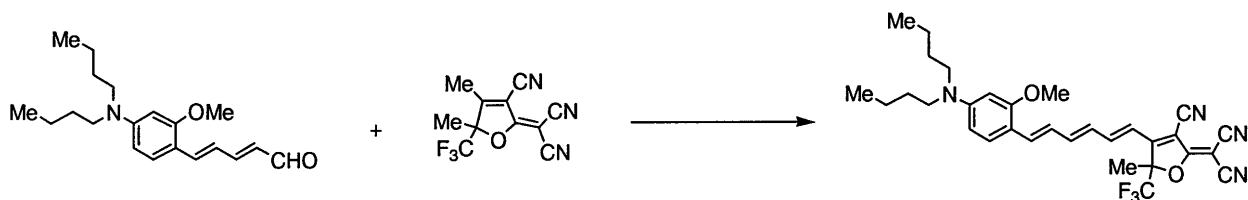
10

20

30

40

【化 2 1 5】



エタノール5 mlに5-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-2,4-ペンタジエナル 130 mg (0.41 mmol) および2-(3-シアノ-4,5-ジメチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル115 mg (0.45 mmol) を加えて50℃に加熱下2時間攪拌した。析出結晶をろ取してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、緑褐色結晶を187 mg得た。(収率82.5%) mp 168-172℃

10

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.99 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.36-1.42 (4H, m), 1.61-1.66 (4H, m), 1.82 (3H, s), 3.38 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.90 (3H, s), 6.05 (1H, s), 6.15 (1H, d, J = 14.3 Hz), 6.32 (1H, d, J = 8.8 Hz), 6.49 (1H, dd, J = 13.2 Hz, 12.6 Hz), 6.97 (1H, dd, J = 14.7 Hz, 11.5 Hz), 7.23 (1H, d, J = 13.2 Hz), 7.42 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.43 (1H, d, J = 13.7 Hz), 7.97 (1H, bt)

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 13.9, 19.3, 20.3, 29.6, 51.16, 51.21, 55.3, 93.1, 93.6, 106.1, 111.5, 112.1, 113.0, 114.1, 121.3, 123.2, 123.8, 128.6, 131.1, 144.2, 151.5, 155.4, 160.9, 161.4, 175.9

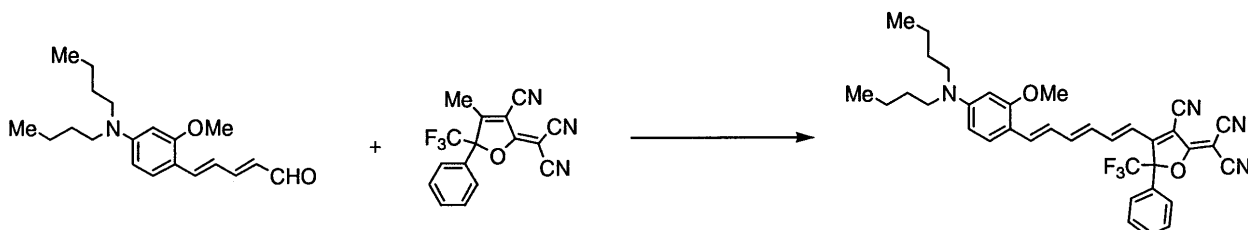
20

【 0 2 6 2 】

実施例 4 0

2-[4-[6-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-1,3,5-ヘキサトリエニル]-3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化 2 1 6】



30

エタノール5 mlに5-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-2,4-ペンタジエナル100 mg (0.32 mmol) および2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル110 mg (0.35 mmol) を加えて50℃に加熱下2.5時間攪拌した。析出結晶をろ取してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、黄褐色結晶を173 mg得た。(収率89.1%) mp 208-210℃

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.98 (6H, t, J = 7.1 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.60-1.63 (4H, m), 3.37 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.87 (3H, s), 6.03 (1H, s), 6.25 (1H, d, J = 14.3 Hz), 6.30 (1H, d, 8.8 Hz), 6.42 (1H, dd, J = 13.2 Hz, 12.1 Hz), 6.91 (1H, dd, J = 14.8 Hz, 12.1 Hz), 7.10 (1H, dd, J = 12.6 Hz, 12.3 Hz), 7.36 (1H, d, J = 13.7 Hz), 7.39 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.48-7.53 (5H, m), 7.71 (1H, b)

40

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 13.9, 20.3, 29.6, 51.2, 55.3, 93.6, 106.1, 111.5, 112.0, 112.1, 114.4, 121.3, 123.2, 123.7, 126.6, 126.8, 128.7, 129.5, 130.4, 131.1, 144.2, 151.9, 152.8, 154.2, 155.3, 160.8, 161.4, 176.0

【 0 2 6 3 】

実施例 4 1

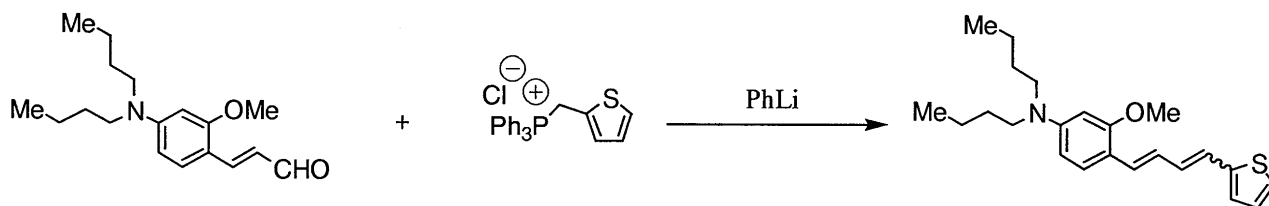
2-[4-[2-[5-[4-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【 0 2 6 4 】

50

(41-1) ジブチル [3-メトキシ-4-[4-(チオフェン-2-イル)-1,3-ブタジエニル]フェニル]アミン

【化 2 1 7】

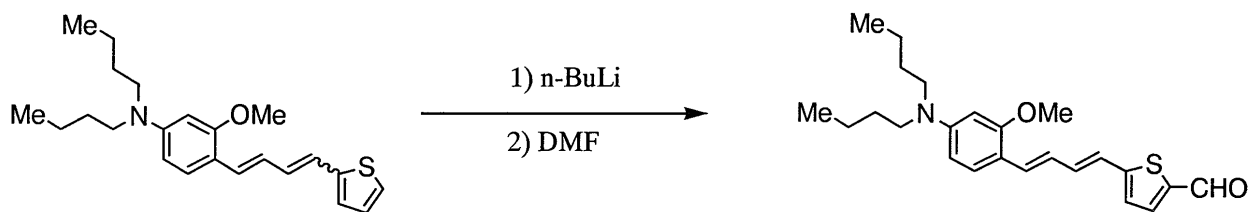


アルゴン気流下テトラヒドロフラン15 mlにフェニルリチウム（19% ジブチルエーテル溶液）1.68 g（3.8 mmol）を加え、氷冷下塩化2-テニルトリフェニルホスホニウム1.37 g（3.5 mmol）を添加した。次いで3-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)プロペナール1.0 g（3.5 mmol）をテトラヒドロフランに溶解して滴下した。氷冷下2時間攪拌した後水に注いで酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、橙色油状物を0.92 g得た。（収率72.0%）

【0 2 6 5】

(41-2) 5-[4-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド

【化 2 1 8】



アルゴン気流下テトラヒドロフラン13 mlにジブチル[3-メトキシ-4-[4-(チオフェン-2-イル)-1,3-ブタジエニル]フェニル]アミン0.83 g（2.25 mmol）を溶解し、 $-68 \sim -70^\circ\text{C}$ に冷却下n-ブチルリチウム（1.6 molヘキサン溶液）2.1 ml（3.36 mmol）を滴下した。30分攪拌後N,N-ジメチルホルムアミド0.21 ml（2.87 mmol）を滴下した。1.5時間攪拌後昇温し、水5 mlを滴下した。次いで50 mlの水に注いで酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗赤褐色油状物を得た。これをエーテル100 mlに溶解し、沃素600 mgを添加して攪拌した後5%亜硫酸水素ナトリウム水、さらに飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗赤褐色液を715 mg得た。（収率80.1%）

$^1\text{H-NMR}$ （600 MHz, CDCl_3 ） δ ：0.97（6H, t, $J = 7.7$ Hz），1.34-1.40（4H, m），1.57-1.62（4H, m），3.30（4H, t, $J = 7.7$ Hz），3.86（3H, s），6.11（1H, d, $J = 2.2$ Hz），6.25（1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz），6.62（1H, d, $J = 15.4$ Hz），6.78（1H, dd, $J = 15.4$ Hz, 11.0 Hz），6.99（1H, d, $J = 3.8$ Hz），7.01（1H, dd, $J = 15.4$ Hz, 12.7 Hz），7.02（1H, d, $J = 15.4$ Hz），7.34（1H, d, $J = 8.8$ Hz），7.60（1H, d, $J = 3.8$ Hz），9.80（1H, s）

$^{13}\text{C-NMR}$ （150 MHz, CDCl_3 ） δ ：14.0, 20.3, 29.6, 50.9, 55.3, 94.5, 104.6, 113.4, 120.7, 123.4, 124.9, 128.2, 132.2, 136.1, 137.6, 140.3, 149.7, 154.2, 158.8, 182.3

【0 2 6 6】

(41-3) 2-[4-[2-[5-[4-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

10

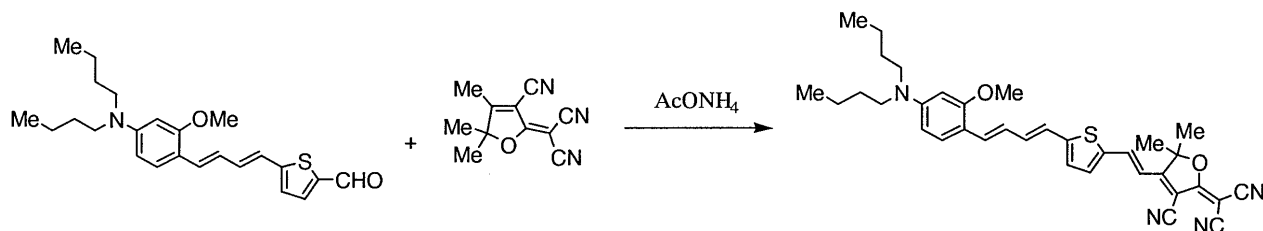
20

30

40

50

【化 2 1 9】



5-[4-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド 248 mg (0.62 mmol) および 2-(3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル 137 mg (0.61 mmol) をエタノール 7 ml および テトラヒドロフラン 2 ml に溶解した。これに酢酸アンモニウム 50 mg を加えて 50℃ に加熱下 4 時間攪拌した。生成物をろ取り、エタノールで洗浄した後シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗褐色結晶を 241 mg 得た。(収率 66.8%) mp 185-187℃

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.34-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 1.74 (6H, s), 3.32 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.87 (3H, s), 6.11 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.26 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.51 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 6.62 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 6.81 (1H, dd, $J = 14.8$ Hz, 11.0 Hz), 6.96 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.02 (1H, dd, $J = 14.8$ Hz, 11.0 Hz), 7.07 (1H, d, $J = 14.8$ Hz), 7.34 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.35 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.76 (1H, d, $J = 15.4$ Hz)

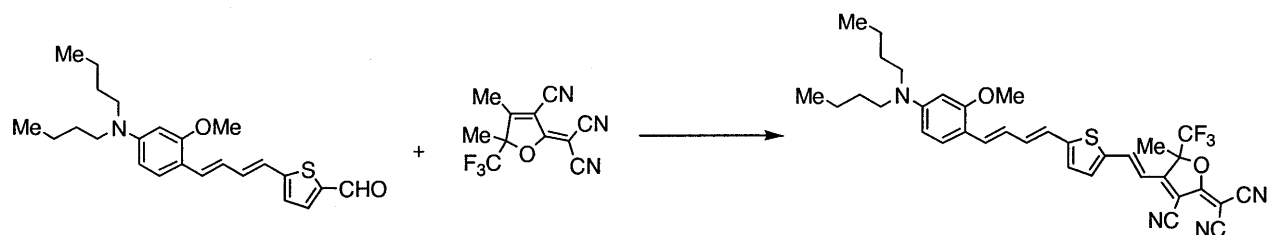
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.9, 20.3, 26.5, 29.6, 50.9, 55.2, 55.7, 94.3, 95.6, 96.9, 104.8, 111.2, 111.5, 112.4, 113.3, 120.4, 123.3, 126.9, 128.6, 133.9, 137.6, 137.7, 137.8, 139.2, 150.2, 154.5, 159.1, 172.7, 175.8

【0 2 6 7】

実施例 4 2

2-[4-[2-[5-[4-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5-メチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化 2 2 0】



5-[4-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド 230 mg (0.58 mmol) および 2-(3-シアノ-4,5-ジメチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル 160 mg (0.63 mmol) をエタノール 8 ml に溶解した。50℃ に加熱下 2 時間攪拌した後生成物をろ取り、エタノールで洗浄した。次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、黒色結晶を 279 mg 得た。(収率 76.2%) mp 161-162℃

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.98 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.58-1.64 (4H, m), 1.91 (3H, s), 3.33 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.87 (3H, s), 6.10 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.27 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.43 (1H, d, $J = 14.8$ Hz), 6.64 (1H, d, $J = 14.8$ Hz), 6.84 (1H, dd, $J = 14.8$ Hz, 11.0 Hz), 7.00 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.09 (1H, dd, $J = 14.8$ Hz, 11.0 Hz), 7.14 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 7.36 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.43 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 8.13 (1H, d, $J = 14.8$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 19.2, 20.3, 29.6, 50.9, 55.2, 57.8, 94.2, 104.9, 110.4, 110.7, 111.2, 113.3, 120.4, 121.1, 123.0, 123.3, 127.7, 128.9, 135.4,

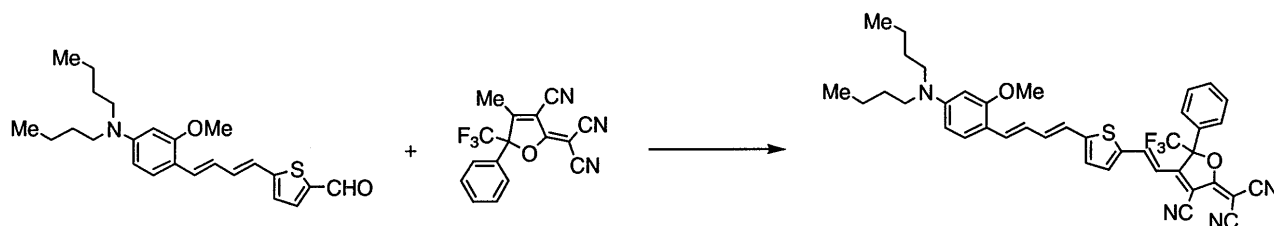
138.3, 139.5, 139.8, 140.9, 150.6, 157.1, 159.4, 161.7, 175.3

【0268】

実施例 4 3

2-[4-[2-[5-[4-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化221】



10

5-[4-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド 220 mg (0.55 mmol) および 2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル 192 mg (0.61 mmol) をエタノール 8 ml に溶解した。50℃ に加熱下 2.5 時間攪拌した後生成物をろ取り、エタノールで洗浄した。次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、黒色結晶を 300 mg 得た。(収率 78.1%) mp 125-140℃

20

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.34-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 3.32 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.87 (3H, s), 6.09 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.25 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.55 (1H, d, J = 14.8 Hz), 6.61 (1H, d, J = 14.8 Hz), 6.83 (1H, dd, J = 14.8 Hz, 11.0 Hz), 6.95 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.07 (1H, dd, J = 14.8 Hz, 11.0 Hz), 7.13 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.28 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.34 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.50-7.57 (5H, m), 7.79 (1H, d, J = 14.8 Hz)

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 14.0, 20.3, 29.6, 50.9, 55.2, 58.0, 94.2, 104.9, 110.7, 111.1, 111.2, 111.6, 113.4, 120.4, 121.1, 123.3, 126.8, 127.6, 128.9, 129.8, 131.5, 135.4, 138.4, 139.5, 139.7, 141.4, 150.5, 157.2, 159.4, 161.7, 175.4

30

【0269】

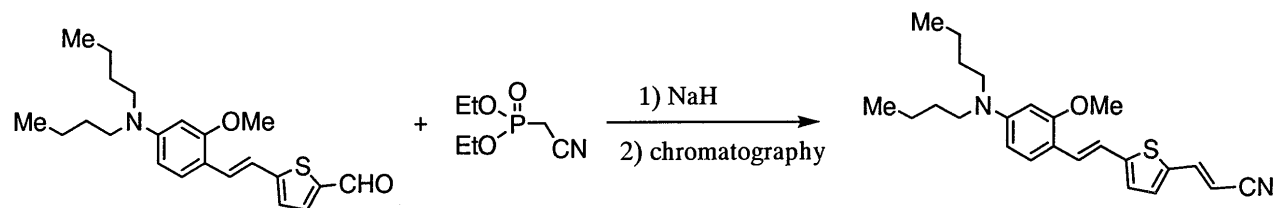
実施例 4 4

2-[4-[4-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]-1,3-ブタジエニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【0270】

(44-1) 3-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]アクリロニトリル

【化222】



40

水素化ナトリウム 111 mg (4.63 mmol) にテトラヒドロフラン 8 ml を加えた。氷冷下ジエチルシアノメチルホスホネート 820 mg (4.63 mmol) を滴下して 30 分間攪拌した。次いで 5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド 860 mg (2.31 mmol) をテトラヒドロフラン溶液として滴下し、1 時間攪拌した。反応液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、濃赤色油状物を 828 mg 得た。(収率 90.7%)

50

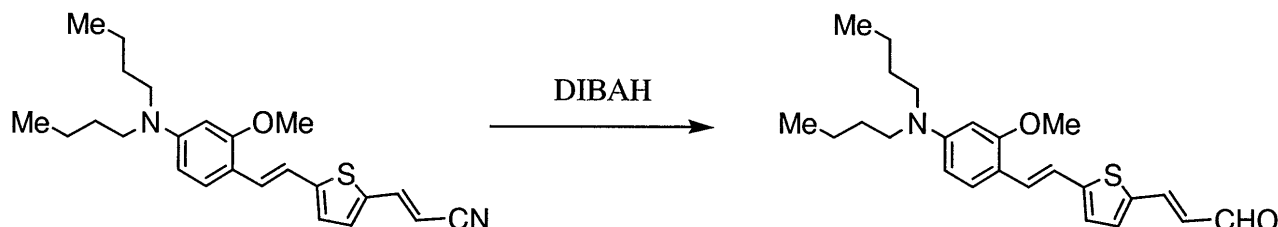
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.57-1.62 (4H, m), 3.30 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.87 (3H, s), 5.48 (1H, d, $J = 16.5$ Hz), 6.12 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.25 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.87 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.01 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.07 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.24 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.33 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.38 (1H, d, $J = 15.9$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 29.5, 50.9, 55.2, 91.8, 94.5, 104.6, 112.7, 116.2, 118.8, 124.8, 127.5, 128.3, 132.9, 134.9, 142.8, 149.8, 149.9, 158.8

【0271】

(44-2) 3-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]プロペナール

【化223】



10

3-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]アクリロニトリル820 mg (2.08 mmol) をトルエン25 mlに溶解した。アルゴン雰囲気下 $-75 \sim -76^\circ\text{C}$ に冷却しながら水素化ジイソブチルアルミニウム (1.5 mol トルエン溶液) 2.1 ml (3.15 mmol) を滴下した。75分攪拌後昇温し、5%塩化アンモニウム水30 mlを滴下した。30分攪拌後ろ過、分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗赤褐色油状物を230 mg得た。(収率27.8%)

20

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.57-1.63 (4H, m), 3.31 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.88 (3H, s), 6.13 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.25 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.41 (1H, dd, $J = 15.4$ Hz, 7.7 Hz), 6.93 (1H, d, $J = 3.3$ Hz), 7.04 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.21 (1H, d, $J = 3.3$ Hz), 7.28 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.35 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.50 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 9.59 (1H, d, $J = 7.7$ Hz)

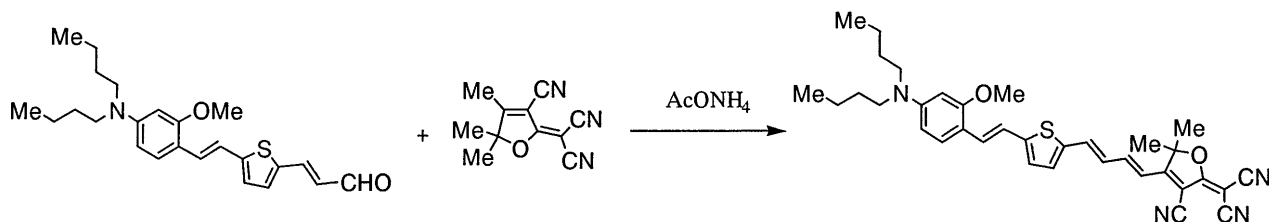
30

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 29.6, 50.9, 55.3, 94.5, 104.6, 112.7, 116.4, 125.2, 125.7, 127.6, 128.4, 134.0, 135.9, 144.8, 149.8, 151.3, 158.9, 192.8

【0272】

(44-3) 2-[4-[4-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]-1,3-ジブタエニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化224】



40

3-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]プロペナール130 mg (0.33 mmol) および2-(3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル72 mg (0.36 mmol) をエタノール3 mlおよびテトラヒドロフラン1 mlに溶解した。これに酢酸アンモニウム26 mgを添加して室温下20時間攪拌した。生成物をろ

50

取し、エタノールで洗浄後シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、黒色結晶を 87 mg 得た。(収率46.0%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.98 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 1.70 (6H, s), 3.32 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.89 (3H, s), 6.12 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.27 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.37 (1H, d, $J = 14.8$ Hz), 6.69 (1H, dd, $J = 14.8$ Hz, 11.5 Hz), 6.94 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.06 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.16 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.24 (1H, d, $J = 14.8$ Hz), 7.32 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.36 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.55 (1H, dd, $J = 14.8$ Hz, 11.5 Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 26.4, 29.6, 50.9, 55.3, 55.8, 94.4, 95.8, 96.9, 104.8, 111.2, 111.5, 112.4, 112.7, 116.0, 116.3, 125.5, 126.1, 128.6, 134.4, 138.1, 139.4, 148.1, 150.2, 152.5, 159.1, 172.9, 175.9

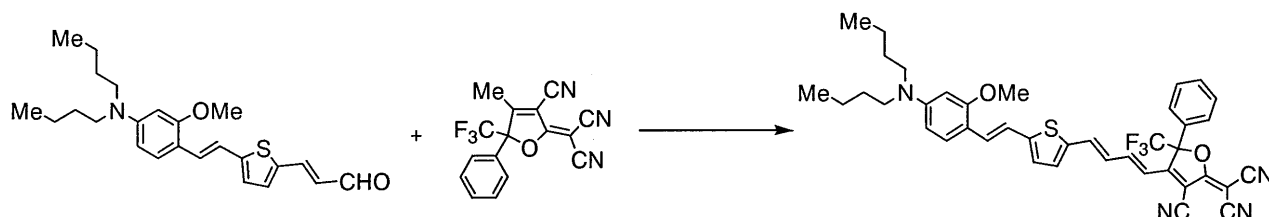
10

【0273】

実施例 4 5

2-[4-[4-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]-1,3-ブタジエニル]-3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化225】



20

3-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]プロペナール100 mg (0.25 mmol) および2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル87 mg (0.28 mmol) をエタノール4 mlに溶解した。50℃に加熱下4時間攪拌した後生成物をろ取し、エタノールで洗浄した。次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、黒色結晶を97 mg得た。(収率55.5%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 3.32 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.88 (3H, s), 6.10 (1H, s), 6.26 (1H, d, 8.8 Hz), 6.39 (1H, d, $J = 14.8$ Hz), 6.65 (1H, dd, $J = 14.3$ Hz, 11.5 Hz), 6.96 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.07 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.20 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.21 (1H, d, $J = 14.8$ Hz), 7.35 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.36 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.48-7.57 (5H, m), 7.69 (1H, bt)

30

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 29.6, 50.9, 55.2, 58.0, 94.2, 96.0, 104.9, 110.7, 111.2, 112.7, 116.1, 121.1, 123.0, 126.0, 126.67, 126.76, 128.9, 129.69, 129.75, 129.9, 131.4, 136.3, 138.4, 141.6, 150.5, 150.8, 155.0, 159.4, 161.8, 175.5

【0274】

40

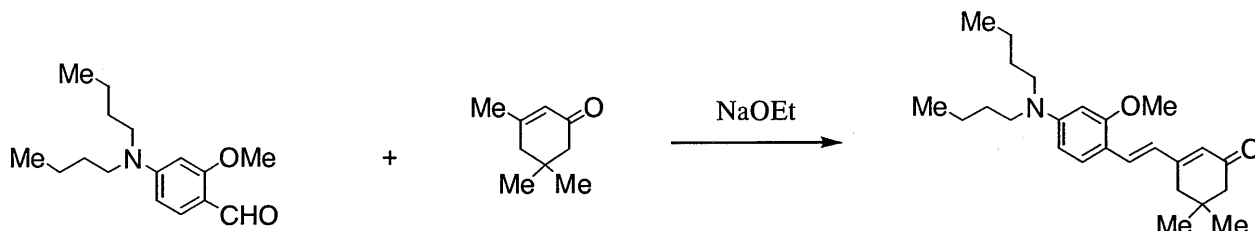
実施例 4 6

2-[4-[3-[3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]-1-プロペニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【0275】

(46-1) 3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセノン

【化 2 2 6】



イソホロン1.5 g (10.85 mmol) をテトラヒドロフラン15 mlに溶解し、ナトリウムエトキシド (20 % エタノール溶液) 3.4 g (10.0 mmol) を添加した。50℃に加熱下4-ジブチル

10

ルアミノ-2-メトキシベンズアルデヒド2.6 g (9.87 mmol) をテトラヒドロフラン溶液として滴下して4.5時間攪拌した。酢酸エチル100 mlを加えて飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、赤橙色油状物を1.7 g得た。(収率45.0%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.57-1.62 (4H, m), 2.28 (2H, s), 2.49 (2H, s), 3.31 (4H, t, $J = 7.1$ Hz), 3.87 (3H, s), 5.99 (1H, s), 6.10 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.26 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.75 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.31 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.42 (1H, d, $J = 8.8$ Hz)

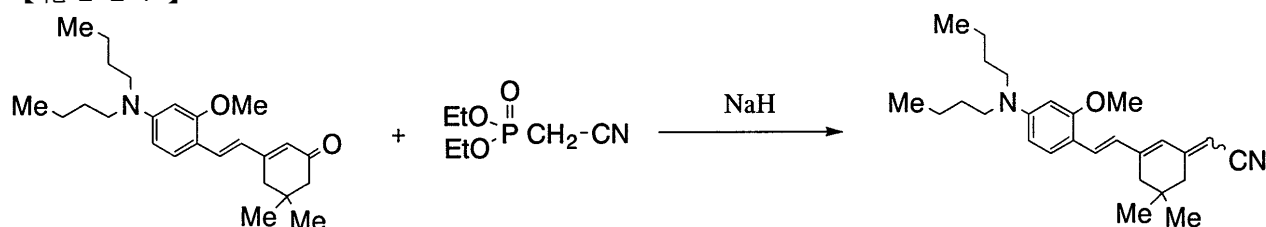
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 28.6, 29.5, 33.3, 39.1, 50.8, 51.5, 55.2, 94.2, 104.7, 112.5, 124.2, 124.3, 128.3, 130.5, 150.4, 157.1, 159.2, 200.2

20

【0 2 7 6】

(46-2) [3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]アセトニトリル

【化 2 2 7】



30

水素化ナトリウム0.23 g (9.6 mmol) にテトラヒドロフラン20 mlを加えた。氷冷下シアノメチルホスホン酸ジエチル1.39 g (7.85 mmol) を滴下し、次いで3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセノン1.21 g (3.15 mmol) をテトラヒドロフラン溶液として滴下した。50℃で一夜攪拌した後水を加えて酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、橙色油状物を1.05 g得た。(収率82.0%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.96 and 0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.00 and 1.03 (6H, s), 1.34-1.40 (4H, m), 1.56-1.62 (4H, m), 2.21 and 2.33 (2H, s), 2.33 and 2.45 (2H, s), 3.28-3.31 (4H, m), 3.856 and 3.864 (3H, s), 4.85 and 5.03 (1H, s), 6.11 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.19 and 6.64 (1H, s), 6.24 and 6.26 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.69 and 6.81 (1H, d, $J = 16.5$ Hz), 7.07 and 7.09 (1H, d, $J = 16.5$ Hz), 7.36 and 7.37 (1H, d, $J = 8.8$ Hz)

40

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 14.2, 20.3, 21.1, 28.159, 28.197, 29.6, 31.1, 31.3, 38.9, 42.2, 44.9, 50.9, 55.2, 60.4, 89.5, 91.1, 94.4, 104.67, 104.74, 113.1, 118.2, 119.0, 122.1, 124.2, 125.2, 125.6, 127.1, 127.4, 127.7, 128.0, 146.5, 146.9, 149.8, 158.4, 158.69, 158.73

【0 2 7 7】

(46-3) [3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]アセトアルデヒド

50

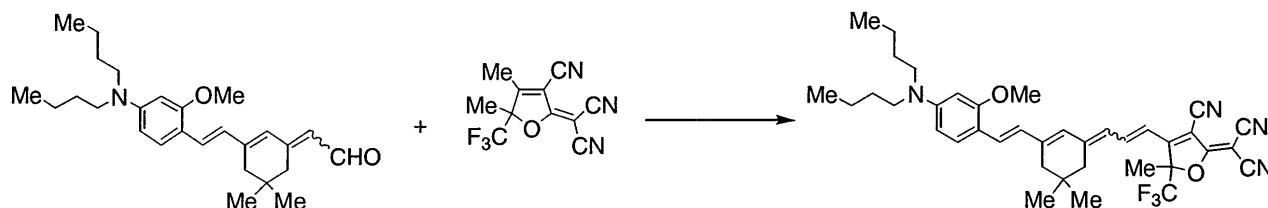
114.5, 125.5, 127.3, 128.3, 129.0, 129.8, 143.4, 144.1, 150.6, 150.8, 156.2, 159.4, 172.8, 176.4

【0279】

実施例 47

2-[4-[3-[3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]-1-プロペニル]-3-シアノ-5-メチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化230】



10

[3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]アセトアルデヒド 200 mg (0.49 mmol) および2-(3-シアノ-4,5-ジメチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル136 mg (0.54 mmol) をエタノール6 mlに溶解した。50℃に加熱下3.5時間攪拌した後溶媒を留去してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗褐色結晶を224 mg得た。(収率71.2%) mp 196-201℃

20

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.98 (6H, t, J = 7.1 Hz), 1.05 (6 H, s), 1.35-1.41 (4H, m), 1.61-1.63 (4H, m), 1.82 (3H, s), 2.49 (4 H, s), 3.35 (4H, t, J = 7.1 Hz), 3.89 (3H, s), 6.08 (1H, s), 6.12 (1H, b), 6.29 (1H, d, J = 8.2 Hz), 6.38 (1H, d, J = 12.6 Hz), 6.43 (1H, s), 6.89 (1 H, d, J = 15.9 Hz), 7.42 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.46 (1 H, d, J = 8.8 Hz), 8.39 (1 H, b)

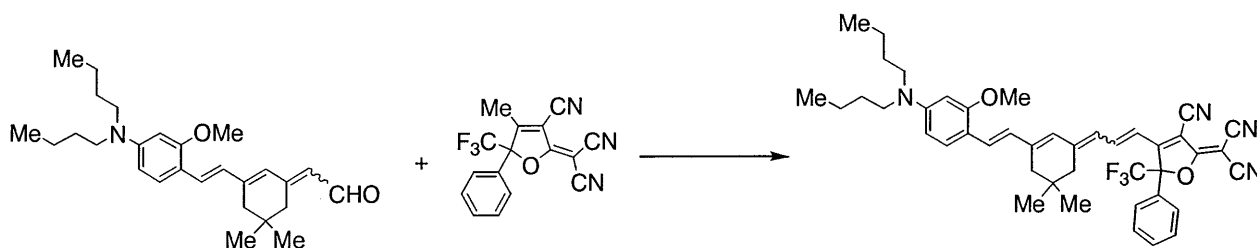
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 14.0, 14.2, 19.4, 20.3, 28.4, 29.6, 31.8, 39.8, 40.1, 51.0, 55.3, 60.4, 93.9, 105.5, 111.5, 112.2, 113.2, 125.3, 128.6, 129.1, 129.7, 132.8, 145.8, 151.5, 160.1, 171.2, 176.0

【0280】

実施例 48

2-[4-[3-[3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]-1-プロペニル]-3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化231】



40

[3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]アセトアルデヒド207 mg (0.51 mmol) および2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル175 mg (0.56 mmol) を溶解し、50℃に加熱下3時間攪拌した。析出した結晶をろ取り、エタノールで洗浄した。次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗褐色結晶を274 mg得た。(収率76.8%) mp 164-166℃

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.97 (3H, s), 0.98 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.01 (3H, s), 1.35-1.41 (4H, m), 1.59-1.64 (4H, m), 2.26-2.34 (2H, b), 2.44 (2H, s), 3.35 (4 H, t, J = 7.7 Hz), 3.88 (3H, s), 6.07 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.25 (2H, b), 6.29 (1

50

H, d, J = 8.8 Hz), 6.37 (1H, b), 6.85 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.40 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.45 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.48-7.53 (5H, m), 8.08 (1H, b)

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.9, 20.3, 28.1, 28.5, 29.6, 39.7, 39.8, 51.0, 55.2, 55.3, 93.9, 105.5, 111.6, 112.2, 113.6, 114.47, 114.52, 123.2, 125.3, 126.7, 128.5, 129.1, 129.5, 130.7, 131.0, 132.9, 151.5, 160.2, 176.2

【0281】

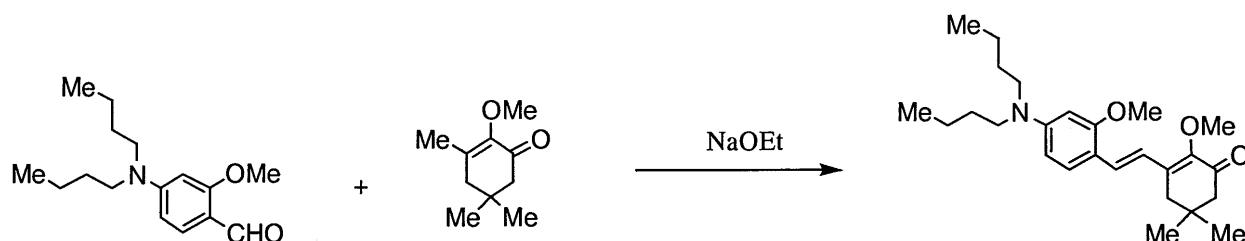
実施例 49

2-[4-[3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2-メトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]-1-プロペニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【0282】

(49-1) 3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2-メトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセノン

【化232】



エタノール10 mlにナトリウム0.32 g (13.9 mmol)を溶解し、これに4-ジブチルアミノ-2-メトキシベンズアルデヒド2.36 g (8.96 mmol) および2-メトキシ-3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキセノン1.58 g (9.39 mmol)をエタノールに溶解して添加した。60℃に加熱下17時間攪拌した後濃縮し、残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗赤色油状物を2.27 g得た。(収率61.2%)

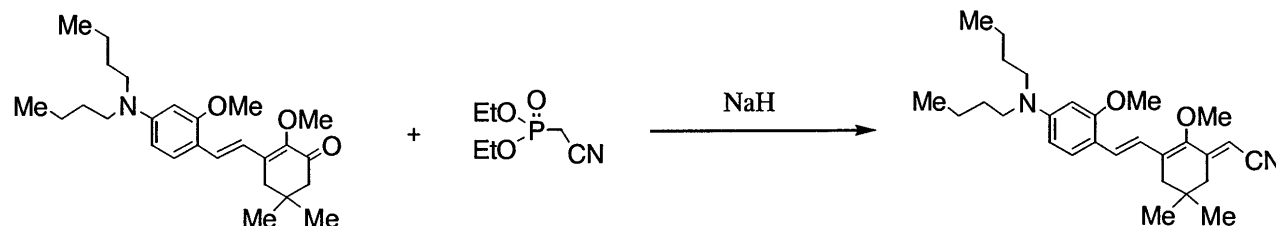
^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.11 (6H, s), 1.34-1.40 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 2.36 (2H, s), 2.56 (2H, s), 3.31 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.73 (3H, s), 3.87 (3H, s), 6.11 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.27 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 7.23 (1H, d, J = 16.5 Hz), 7.28 (1H, d, J = 16.5 Hz), 7.53 (1H, d, J = 8.8 Hz)

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 28.5, 29.5, 32.7, 38.8, 50.9, 52.1, 55.3, 60.5, 94.2, 104.8, 113.3, 118.1, 128.0, 129.6, 141.2, 147.2, 150.2, 159.0, 194.5

【0283】

(49-2) [3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2-メトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]アセトニトリル

【化233】



水素化ナトリウム0.18 g (7.5 mmol)にテトラヒドロフラン12 mlを加えた。氷冷下シアノメチルホスホン酸ジエチル 0.98g (5.5 mmol)を滴下し、次いで3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2-メトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセノン0.915 g (2.2 mmol)をテトラヒドロフラン溶液として滴下した。60℃で24時間攪拌した後水を加えて酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水

した後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、橙色油状物を0.51 g 得た。(収率52.9%)

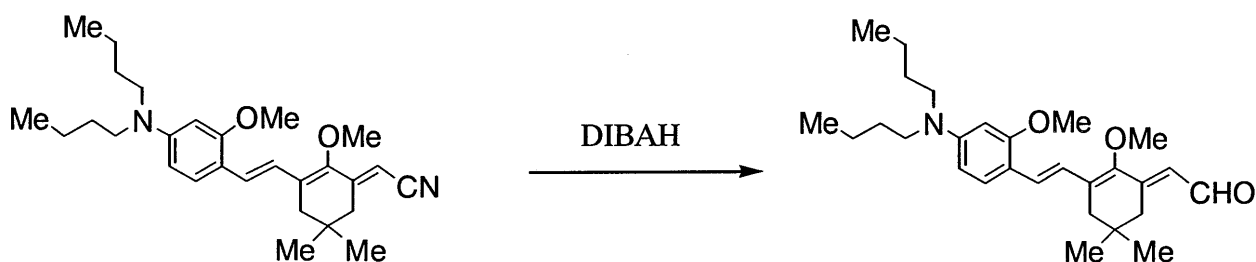
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.04 (6H, s), 1.34-1.40 (4H, m), 1.57-1.62 (4H, m), 2.39 (2H, s), 2.53 (2H, s), 3.30 (4H, m), 3.63 (3H, s), 3.86 (3H, s), 5.44 (1H, s), 6.11 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.26 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 7.05 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.15 (1H, d, $J = 16.5$ Hz), 7.46 (1H, d, $J = 8.8$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 28.1, 29.6, 30.8, 39.0, 42.7, 50.9, 55.3, 60.8, 88.7, 94.4, 104.7, 113.6, 118.6, 119.1, 127.3, 127.7, 131.7, 148.0, 149.8, 153.2, 158.7

【0284】

(49-3) [3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2-メトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]アセトアルデヒド

【化234】



[3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2-メトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]アセトニトリル1.08 g (2.47 mmol) をトルエン30 mlに溶解した。ドライアイス/アセトン冷却下水素化ジイソブチルアルミニウム(1.5 molトルエン溶液) 3.6 mlを滴下した。2時間攪拌後昇温し、5%塩化アンモニウム水を滴下した。有機層を分取し、無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗赤褐色結晶を612 mg得た。(収率56.3%)

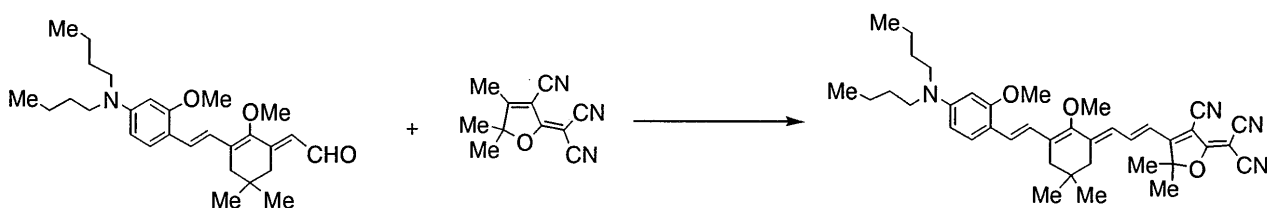
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.07 (6H, s), 1.34-1.40 (4H, m), 1.57-1.62 (4H, m), 2.43 (2H, s), 2.73 (2H, s), 3.31 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.64 (3H, s), 3.87 (3H, s), 6.12 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.27 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.30 (1H, d, $J = 8.2$ Hz), 7.09 (1H, d, $J = 16.5$ Hz), 7.24 (1H, d, $J = 16.5$ Hz), 7.48 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 10.07 (1H, d, $J = 8.2$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 28.3, 29.6, 30.7, 38.8, 39.2, 50.9, 55.3, 60.9, 94.4, 104.8, 113.7, 119.2, 121.2, 127.4, 127.7, 133.8, 149.0, 149.9, 151.6, 158.8, 191.1

【0285】

(49-4) 2-[4-[3-[3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2-メトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]-1-プロペニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化235】



[3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2-メトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]アセトアルデヒド239 mg (0.54 mmol) および2-(3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル120 mg (0.60 mmol) をエタノール6

mlおよびテトラヒドロフラン2 mlに溶解した。これに酢酸アンモニウム42 mgを加えて50℃に加熱下2.5時間攪拌した。溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗褐色結晶を279 mg得た。(収率82.7%) mp 244-246℃

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.98 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.06 (6H, s), 1.35-1.41 (4H, m), 1.59-1.63 (4H, m), 1.69 (6H, s), 2.27 (2H, s), 2.48 (2H, s), 3.33 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.69 (3H, s), 3.88 (3H, s), 6.10 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.29 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.33 (1H, d, $J = 14.9$ Hz), 6.76 (1H, d, $J = 14.9$ Hz), 7.21 (1H, d, $J = 14.9$ Hz), 7.29 (1H, d, $J = 16.5$ Hz), 7.51 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 8.00 (1H, t, $J = 13.9$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 26.5, 28.3, 29.6, 31.0, 39.1, 40.1, 50.9, 54.7, 55.3, 61.3, 93.5, 94.2, 96.6, 105.1, 111.9, 112.1, 112.8, 113.9, 115.8, 119.1, 122.4, 128.2, 129.6, 137.1, 144.2, 148.8, 150.5, 151.0, 159.3, 173.0, 176.3

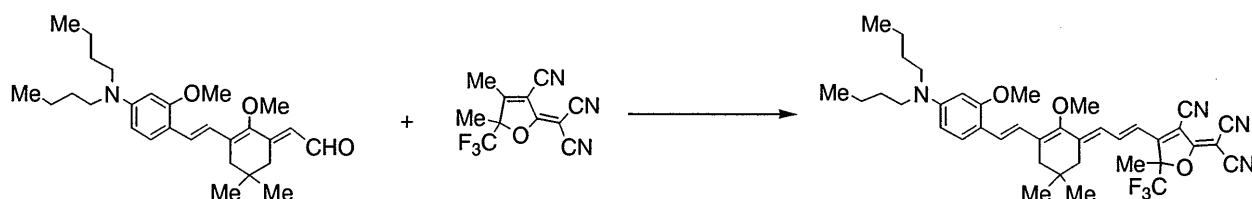
10

【0286】

実施例50

2-[4-[3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2-メトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]-1-プロペニル]-3-シアノ-5-メチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化236】



20

[3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2-メトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]アセトアルデヒド 200 mg (0.46 mmol) および2-(3-シアノ-4,5-ジメチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル127 mg (0.50 mmol)をエタノール5 mlに溶解した。60℃に加熱下2時間攪拌した後溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、褐色結晶を226 mg得た。(収率73.6%) mp 141-151℃

30

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.98 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.06 (3H, s), 1.07 (3H, s), 1.36-1.42 (4H, m), 1.60-1.65 (4H, m), 1.84 (3H, s), 2.53 (4H, s), 3.36 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.71 (3H, s), 3.90 (3H, s), 6.09 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.26 (1H, d, $J = 13.7$ Hz), 6.31 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.81 (1H, d, $J = 12.6$ Hz), 7.33 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.38 (1H, d, $J = 16.5$ Hz), 7.55 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 8.37 (1H, b)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 19.3, 20.3, 28.2, 29.6, 31.2, 39.4, 40.2, 51.0, 55.3, 55.7, 61.5, 92.9, 93.9, 105.5, 111.4, 112.0, 112.6, 114.1, 114.5, 119.0, 123.3, 128.9, 132.4, 141.7, 146.0, 151.3, 151.7, 151.9, 160.1, 161.1, 175.9

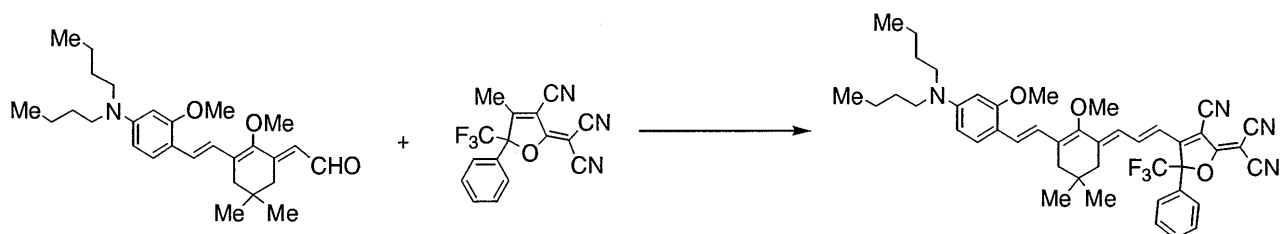
40

【0287】

実施例51

2-[4-[3-[3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2-メトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]-1-プロペニル]-3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化 2 3 7】



3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2-メトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]アセトアルデヒド185 mg (0.42 mmol) および2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル146 mg (0.46 mmol) を溶解し、60℃に加熱下2時間攪拌した。析出した結晶をろ取り、エタノールで洗浄した。次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、褐色結晶を172 mg得た。(収率55.5%) mp 153-158℃

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (3H, s), 0.98 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.02 (3H, s), 1.35-1.41 (4H, m), 1.59-1.64 (4H, m), 2.27 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 2.36 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 2.49 (2H, s), 3.35 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.66 (3H, s), 3.89 (3H, s), 6.08 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.30 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.37 (1H, d, $J = 13.8$ Hz), 6.72 (1H, d, $J = 12.6$ Hz), 7.30 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.36 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.50-7.54 (6H, m), 8.02 (1H, b)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 28.0, 28.4, 29.6, 31.2, 39.3, 51.0, 55.3, 55.9, 61.5, 91.9, 105.5, 111.4, 111.9, 114.2, 115.8, 119.0, 121.2, 123.2, 123.3, 126.8, 128.9, 129.5, 130.6, 131.1, 132.5, 141.7, 146.4, 151.4, 151.7, 151.8, 160.1, 161.2, 176.0

【 0 2 8 8 】

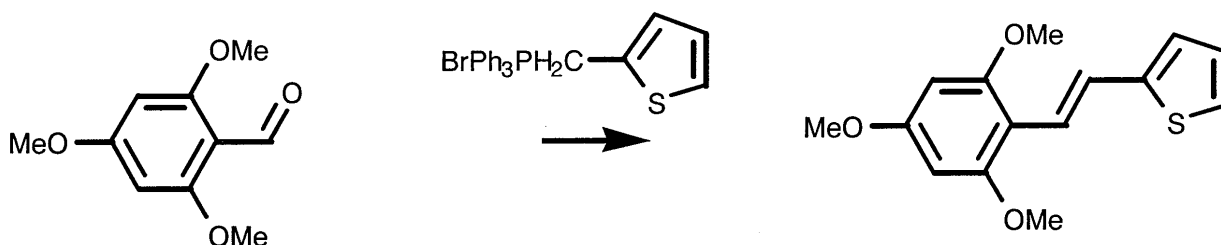
実施例 5 2

2-[3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-4-[2-[5-[2-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ビニル]-2-チエニル]ビニル]-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【 0 2 8 9 】

(52-1) 2-[2-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ビニル]チオフェン

【化 2 3 8】



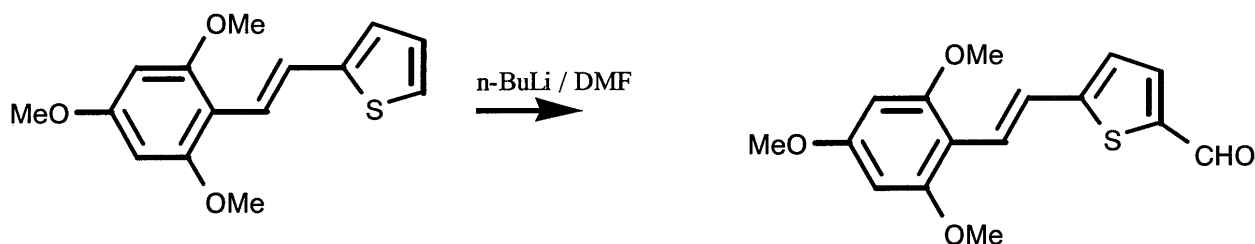
アルゴン気流下テトラヒドロフラン30 ml にフェニルリチウム0.95 g (2.15mmol; 19% ジブチルエーテル溶液) を加え、冷却しながら臭化チオフェン-2-イルメチルトリフェニルホスホニウム0.78 g (1.98 mmol) を加えた。十分に攪拌した後、2,4,6-トリメトキシベンズアルデヒド0.38 g (1.98 mmol) を3 mlのテトラヒドロフランに溶解して滴下した。1.5時間攪拌反応した後70 mlの水に注ぎクロロホルム200 mlで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸マグネシウムで脱水し、濃縮した。残渣はシリカゲルクロマトグラフィーにて精製すると、2-[2-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ビニル]チオフェンが508mg(収率92%)の無色結晶として得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) δ : 3.80(3H, s), 3.85(6H, s), 6.13(2H, s), 6.98(1H, d, $J=6\text{Hz}$), 7.29(1H, s), 7.10(1H, d, $J=6\text{Hz}$), 7.25(1H, d, $J=18\text{Hz}$), 7.58(1H, d, $J=18\text{Hz}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150MHz, CDCl_3) δ : 55.2, 55.7, 90.7, 107.6, 119.6, 122.9, 123.0, 124.3, 127.3, 145.6, 159.4, 160.1

【0290】

(52-2) 5-[2-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルバルデヒド
【化239】



10

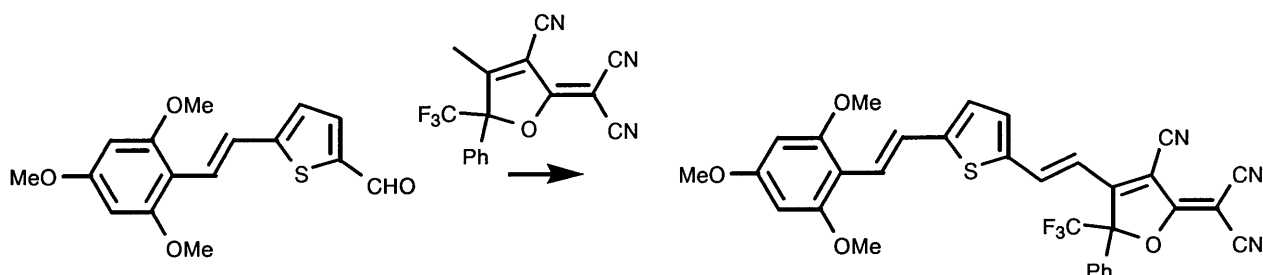
アルゴン気流下テトラヒドロフラン10mlに2-[2-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ビニル]チオフェン500mg (1.80mmol)を溶解し、冷却しながらn-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)1.27 ml (2.03 mmol)を滴下した。1時間攪拌後、N,N-ジメチルホルムアミド0.16 ml (2.00 mmol)を滴下・反応した。その後、徐々に温度を上げて反応後、室温で12時間攪拌し氷水50ml中に注ぎ込み、クロロホルム200 mlで3回抽出した。抽出液は、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで脱水し、濃縮した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製すると、5-[2-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルバルデヒドが淡黄色の結晶として380mg (収率69%)得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) δ : 3.74(3H, s), 3.79(6H, s), 6.03(2H, s), 6.98(1H, d, $J=3.8\text{Hz}$), 7.51(2H, s), 7.54(1H, d, $J=3.8\text{Hz}$), 9.70(1H, s)

20

【0291】

(52-3) 2-[3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-4-[2-[5-[2-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ビニル]-2-チエニル]ビニル]-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル
【化240】



30

アセトニトリル20 mlに5-[2-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルバルデヒド304 mg (1.00 mmol)、2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル315 mg (1.00 mmol)及び触媒量の酢酸アンモニウムを加えて一夜攪拌した。反応後、濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると目的化合物2-[3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-4-[2-[5-[2-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリルが黄色結晶として490mg (収率82%)得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) δ : 3.86(3H, s), 3.89(6H, s), 6.14(2H, s), 6.65(1H, d, $J=12\text{Hz}$), 7.04(1H, d, $J=4\text{Hz}$), 7.26(1H, s), 7.29(1H, d, $J=4\text{Hz}$), 7.49-7.56(5H, m), 7.61(1H, s), 7.75(1H, d, $J=12\text{Hz}$)

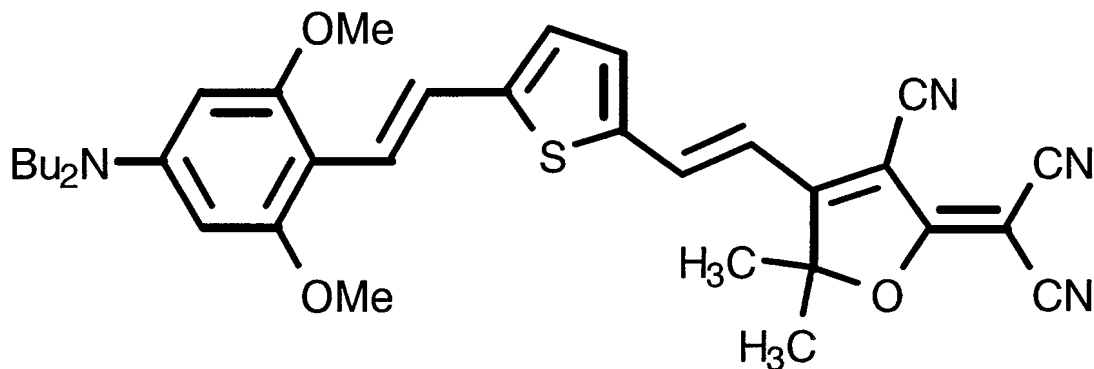
40

【0292】

実施例53

2-[3-シアノ-5,5-ジメチル-4-[2-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシフェニル)ビニル]-2-チエニル]ビニル]-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化 2 4 1】

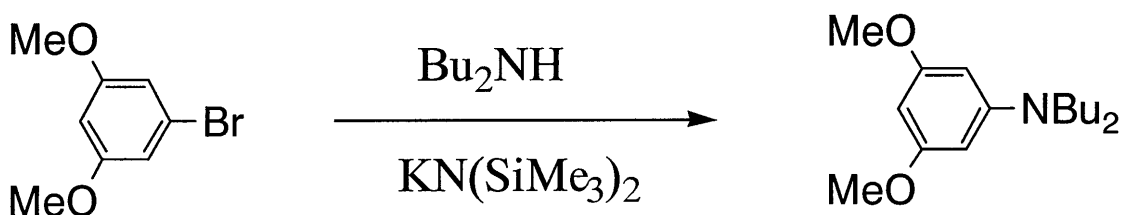


10

【0 2 9 3】

(53-1) 4-ジブチルアミノ-3,5-ジメトキシベンゼン

【化 2 4 2】



20

アルゴン気流下ジオキササン300m l に3,5-ジメトキシブロモベンゼン21.7 g (100 mmol) とジブチルアミン13.0 g (100mmol)を加え、攪拌しながらカリウムビストリメチルシリルアミド22.0 g (110mmol)を加えた。十分に攪拌した後、攪拌を続けながら一夜加熱還流した。反応物は、2 Lの水水に注入し、クロロホルム200 mlで3回抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸マグネシウムで脱水し、濃縮した。残渣はシリカゲルクロマトグラフィーにて精製すると、4-ジブチルアミノ-3,5-ジメトキシベンゼンが無色透明の油状物として23.4g(収率88%)得られた。

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) δ : 0.946(6H, t, $J=8\text{Hz}$), 1.40(4H, m), 1.56(4H, m), 3.22(4H, t, $J=7\text{Hz}$), 3.75(6H, s), 5.83(3H, s)

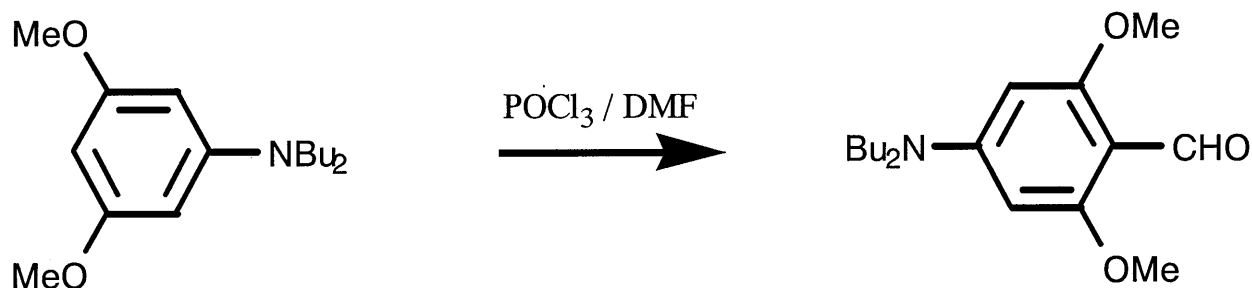
30

$^{13}\text{C-NMR}$ (150MHz, CDCl_3) δ : 13.8, 20.2, 29.4, 50.7, 54.8, 87.0, 91.0, 149.8, 161.6

【0 2 9 4】

(53-2) 4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシベンズアルデヒド

【化 2 4 3】



40

アルゴン気流下30mlのN,N-ジメチルホルムアミドを5~10℃で冷却・攪拌しながらオキシ塩化リン16.0 g (104mmol)を加えた。十分に攪拌した後、4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシベンゼン23.5 g (80.1mmol)をN,N-ジメチルホルムアミド10mlに溶解して滴下した。1.5時間攪拌反応した後70 mlの水水に注ぎ、クロロホルム200 mlで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸マグネシウムで脱水し、濃縮した。残渣はシリカゲルクロマトグラフィーにて精製すると、4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシベンズアルデヒドが暗紫色結晶として18.8g(収率80%)得られた。融点55~56℃

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) δ : 0.99(6H, t, $J=8\text{Hz}$), 1.39(4H, m), 1.62(4H, m), 3.34(4H,

50

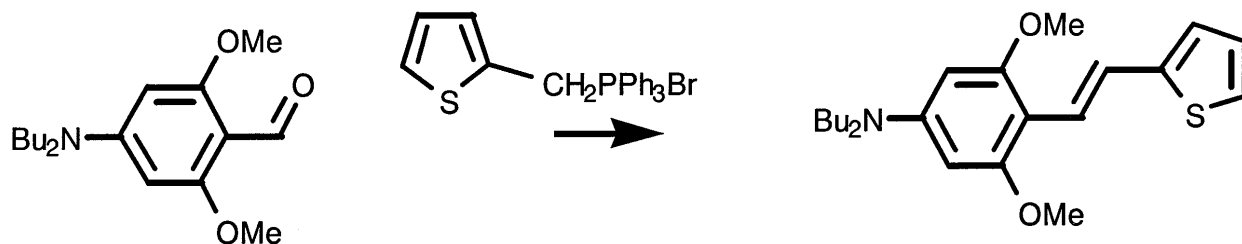
t, J=7Hz), 3.85(6H, s,), 5.71(2H, s), 9.98(1H, s)

¹³C-NMR(150MHz,CDCl₃) δ : 13.9, 20.2, 29.4, 50.8, 55.5, 86.8, 104.7, 153.8, 164.2, 186.2

【0295】

(53-3) 2-[2-(4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシフェニル)ビニル]チオフェン

【化244】



10

アルゴン気流下テトラヒドロフラン30 mlに19%フェニルリチウム溶液3.76 g (8.5 mmol)を加え、冷却しながらチオフェン-2-イルメチルトリフェニルホスホニウムブロマイド0.78 g (1.98 mmol)を加えた。十分に攪拌した後、4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシベンズアルデヒド0.58 g (1.98 mmol)を3 mlのテトラヒドロフランに溶解して滴下した。1.5時間攪拌した後70 mlの水に注ぎ、クロロホルム200 mlで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸マグネシウム脱水し、濃縮した。残渣はシリカゲルクロマトグラフィーにて精製すると、2-[2-(4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシフェニル)ビニル]チオフェンが暗紫色結晶として463mg(収率62%)得られた。融点90℃

20

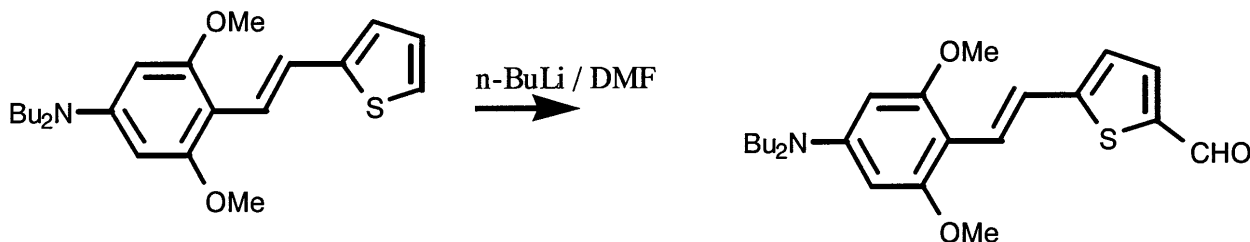
¹H-NMR(600MHz,CDCl₃) δ : 0.96(6H, t, J=8Hz), 1.35(4H, m), 1.57(4H, m), 3.27(4H, t, J=7Hz), 3.86(6H, s,), 5.84(2H, s), 6.92(2H, d, J=2Hz), 7.03(1H, d, J=2Hz), 7.26(1H, d, J=16Hz), 7.48(1H, d, J=16Hz)

¹³C-NMR(150MHz,CDCl₃) δ : 13.9, 20.3, 29.5, 50.7, 54.4, 88.5, 103.1, 120.3, 121.9, 123.2, 127.2, 146.5, 148.5, 159.7

【0296】

(53-4) 5-[2-(4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルバルデヒド

【化245】



30

アルゴン気流下テトラヒドロフラン10 mlに2-[2-(4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシフェニル)ビニル]チオフェン0.75g (2.00 mmol)を溶解し、冷却しながらn-ブチルリチウム(1.6Mヘキサン溶液)1.27 ml (2.03 mmol)を滴下した。1時間攪拌後、N,N-ジメチルホルムアミド0.20 ml (1.20 mmol)を滴下・反応した。その後、徐々に温度を上げ室温で12時間反応後、水100 ml中に注ぎ込み、クロロホルム200 mlで抽出した。飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで脱水し、濃縮した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製すると、5-[2-(4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒドが暗紫色結晶として482mg(収率60%)得られた。

40

融点105~106℃

¹H-NMR(600MHz,CDCl₃) δ : 0.96(6H, t, J=8Hz), 1.36(4H, m), 1.59(4H, m), 3.26(4H, t, J=7Hz), 3.84(6H, s,), 5.79(2H, s), 6.97(1H, d, J=4Hz), 7.46(1H, d, J=16Hz), 7.55(1H, d, J=4Hz), 7.60(1H, d, J=16Hz), 9.73(1H, s)

¹³C-NMR(150MHz,CDCl₃) δ : 13.9, 20.3, 29.6, 50.8, 55.4, 88.1, 101.6, 102.0, 118.

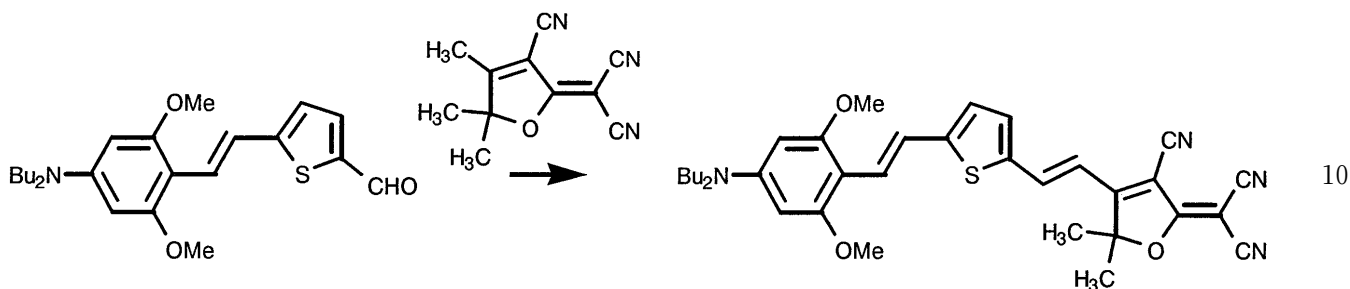
50

4, 123.8, 125.6, 137.8, 139.0, 149.6, 157.7, 160.5, 182.1

【0297】

(53-5) 2-[3-シアノ-5,5-ジメチル-4-[2-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシフェニル)ビニル]-2-チエニル]ビニル]-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化246】



アセトニトリル20 mlに5-[2-(4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルバルデヒド401 mg (1.00 mmol)、2-(3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル199 mg (1.00 mmol) 及び触媒量の酢酸アンモニウムを加えて一夜攪拌した。反応後、濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると目的化合物2-[3-シアノ-5,5-ジメチル-4-(2-{5-[2-(4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシフェニル)ビニル]-2-チエニル}ビニル)-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

20

が暗赤色結晶として280 mg (収率48%) 得られた。融点230°C
¹H-NMR(600MHz,CDCl₃) δ : 0.99(6H, t, J=8Hz), 1.39(4H, m), 1.63(4H, m), 1.72(6H, s), 3.35(4H, t, J=7Hz), 3.91(6H, s), 5.80(2H, s), 6.48(1H, d, J=17Hz), 6.96(1H, d, J=4Hz), 7.31(1H, d, J=4Hz), 7.49(1H, d, J=16Hz), 7.62(2H, d, J=16Hz), 7.70(1H, d, J=17Hz)

¹³C-NMR(150MHz,CDCl₃) δ : 13.9, 19.2, 20.3, 29.7, 51.0, 54.8, 88.0, 92.7, 103.2, 109.1, 111.2, 111.9, 118.0, 121.3, 123.2, 127.1, 129.7, 137.4, 140.6, 151.1, 161.1, 161.8, 162.8, 175.5

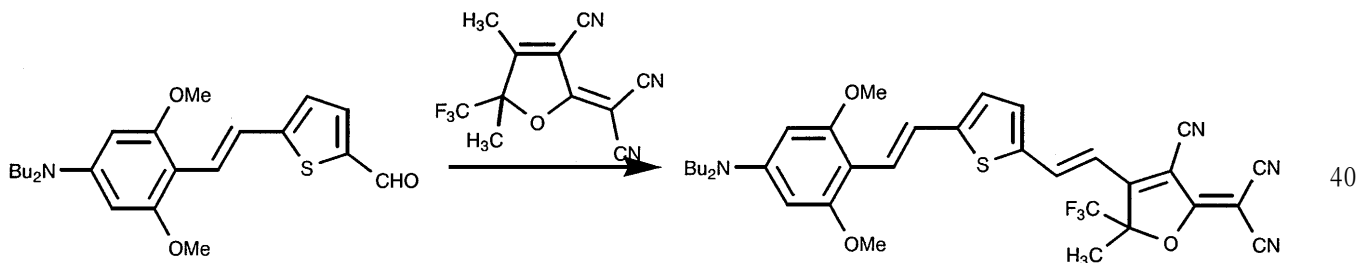
【0298】

実施例54

実施例53と同様の方法で、2-[3-シアノ-5-メチル-5-トリフルオロメチル-4-(2-{5-[2-(4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシフェニル)ビニル]-2-チエニル}ビニル)-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリルを合成した。

黒色結晶、280mg (収率40%) 融点203°C

【化247】



¹H-NMR(600MHz,CDCl₃) δ : 0.92(6H, t, J=8Hz), 1.33(4H, m), 1.57(4H, m), 1.82(3H, s), 3.30(4H, t, J=7Hz), 3.84(6H, s), 5.77(2H, s), 6.27(1H, d, J=15Hz), 6.96(1H, d, J=4Hz), 7.32(1H, d, J=4Hz), 7.47(1H, d, J=15Hz), 7.67(1H, d, J=15Hz), 7.99(1H, d, J=15Hz)

¹³C-NMR(150MHz,THF-d₈) δ : 14.3, 18.6, 21.0, 30.6, 51.4, 55.8, 89.1, 104.1, 110.3, 111.4, 112.0, 112.1, 119.0, 127.8, 129.5, 138.3, 141.7, 141.9, 152.0, 162.0, 162.2, 176.3

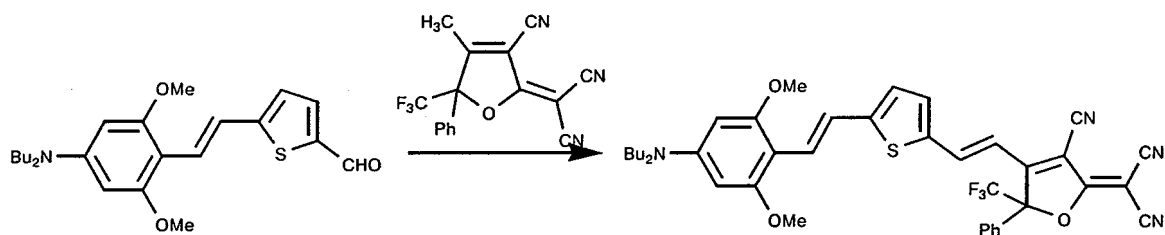
【0299】

実施例 5 5

実施例 5 3 と同様の方法で、2-[3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-4-[2-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシフェニル)ビニル]-2-チエニル]ビニル]-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリルを合成した。

暗赤色結晶、550mg (収率77%) 融点229~230℃

【化 2 4 8】



10

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) δ : 0.99(6H, t, $J=8\text{Hz}$), 1.40(4H, m), 1.63(4H, m), 3.35(4H, t, $J=7\text{Hz}$), 3.93(6H, s), 5.80(2H, s), 6.52(1H, d, $J=15\text{Hz}$), 6.98(1H, d, $J=4\text{Hz}$), 7.26(1H, d, $J=4\text{Hz}$), 7.49~7.52(6H, m), 7.72(2H, d, $J=15\text{Hz}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150MHz, CDCl_3) δ : 14.1, 20.3, 29.8, 51.1, 55.6, 56.2, 88.0, 103.6, 110.5, 111.2, 111.5, 111.6, 118.2, 123.0, 127.2, 127.5, 129.8, 130.3, 130.5, 131.2, 137.0, 141.2, 151.2, 161.0, 161.3, 163.0, 175.4

20

【0300】

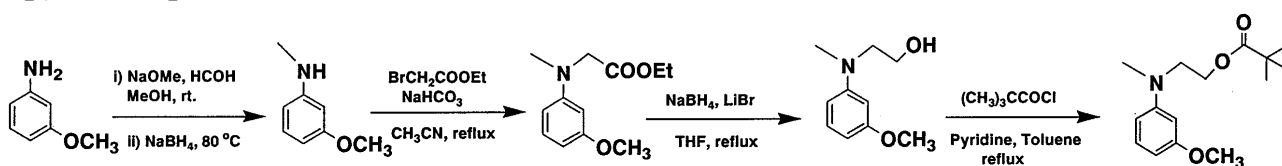
実施例 5 6

2-(4-{2-[5-(2-{2-ベンジロキシ-4-[(2-ヒドロキシエチル)-メチルアミノ]-フェニル}-ビニル)-チオフエン-2-イル]-ビニル}-3シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-5H-フラン-2-イルイデン)-マロノニトリル

【0301】

(56-1) 2,2-ジメチルプロピオン酸2-[(3-メトキシフェニル)メチルアミノ]エチルエステル

【化 2 4 9】



30

NaOMe(15.8 g, 0.29 mol)/メタノール(70 ml)溶液中に3-メトキシフェニルアミン(6.0 g, 48.7 mmol)を溶かし、ホルムアルデヒド(2.2 g, 73.8 mmol)/メタノール(25 ml)に加え、室温で12時間攪拌した。NaBH₄ (1.84 g, 48.6 mmol)を加え1時間攪拌後、80℃で2時間反応させた。KOH水溶液(1M, 200 ml)を滴下した後、生じたオイル状物をジクロロメタン50 mlで3回抽出した。Na₂SO₄で乾燥後、濃縮し粗成(3-メトキシフェニル)メチルアミンを得た(収量6.6 g, 99.9%)。

40

【0302】

引き続き、(3-メトキシフェニル)メチルアミン(6.6 g, 48.1 mmol)とエチルプロモアセテート(9.8 g, 58.4 mmol)をアセトニトリル(50 ml)に溶解し、NaHCO₃(6.1 g, 73 mmol)を加えた。90℃で2時間攪拌後、室温でトリエチルアミン(4 ml)を加えて室温で16時間攪拌した。溶媒を留去後、粗成物をジクロロメタン(100 ml)に溶解し、飽和食塩水で3回洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥後、濃縮し粗成[(3-メトキシフェニル)メチル-アミノ]酢酸エチルエステルを得た(収量7.4 g, 68.8%)。

【0303】

引き続き、THF(100 ml)中にNaBH₄(3.8 g, 100 mmol)とLiBr(8.7 g, 100 mmol)を加え、80℃で1時間攪拌した。室温でTHF(20 ml)に溶解した[(3-メトキシフェニル)メチルアミノ]

50

酢酸エチルエステル(7.4 g, 33.1 mmol)を滴下し、80℃で5時間攪拌し、さらに室温で16時間攪拌した。反応溶媒を半分程度留去した後、 KH_2PO_4 (1M, 200 ml)をゆっくり滴下した。ジクロロメタン(50 ml)で有機層を3回抽出した後、 Na_2SO_4 で乾燥し粗成2-[(3-メトキシフェニル)メチルアミノ]エタノールを得た(収量8.1 g)

【0304】

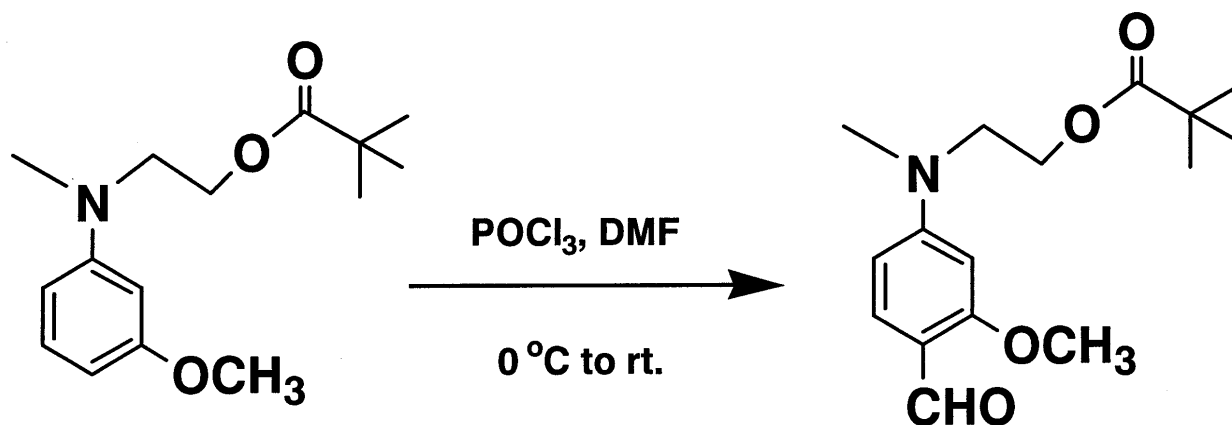
引き続き、トルエン(100 ml)に2-[(3-メトキシフェニル)メチルアミノ]エタノール(8.1 g)、塩化ピバロイル(10.8 g, 89.4 mmol)、およびピリジン(8.5 g, 107 mmol)を加え、室温で1時間、さらに85℃で2時間攪拌した。ピリジン塩酸塩をろ別後、濃縮し、生成物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し無色油状2,2-ジメチルプロピオン酸2-[(3-メトキシフェニル)メチルアミノ]エチルエステルを得た。収量10.4 g(78.4%)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3): δ 7.14 (m, 1H, benzene ring), 6.36 (d, 1H, benzene ring), 6.29-6.28 (m, 2H, benzene ring), 4.23 (t, 2H, CH_2), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 3.60 (t, 2H, CH_2), 2.97 (s, 3H, CH_3), 1.20 (m, 9H, t-Bu)

【0305】

(56-2) 2,2-ジメチルプロピオン酸2-[(4-ホルミル-3-メトキシフェニル)メチルアミノ]エチルエステル

【化250】



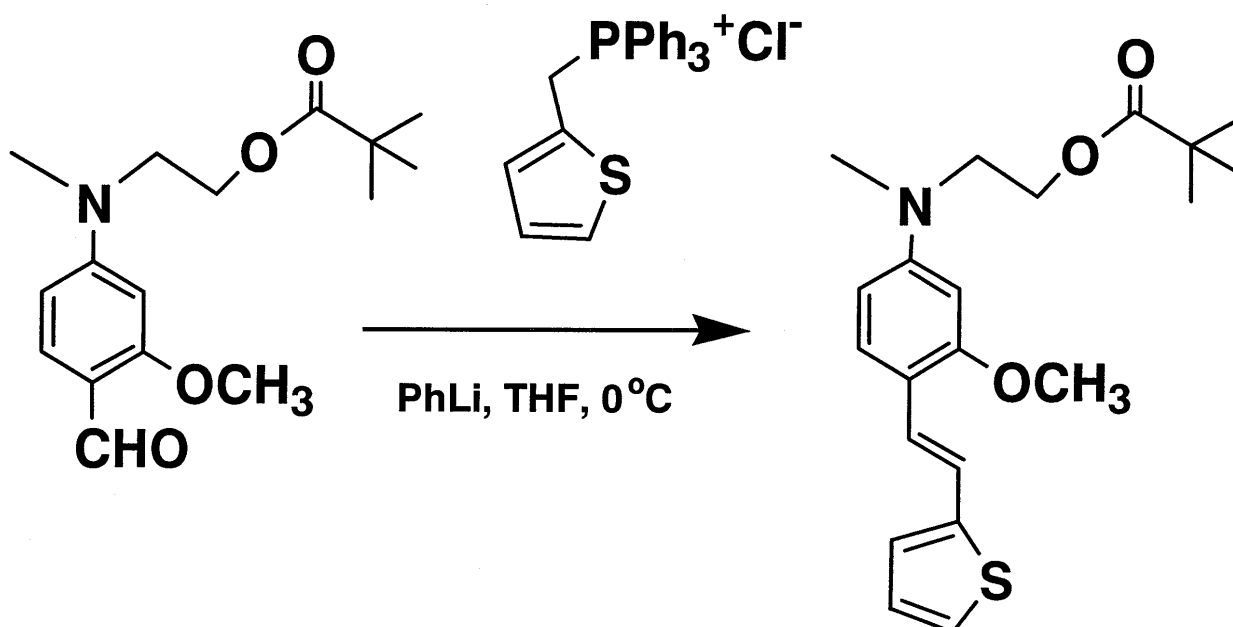
氷浴中でDMF 20 mlに POCl_3 (5.8 g, 37.7 mmol)を加えた。40分後、DMF(10 ml)に溶解した2,2-ジメチルプロピオン酸2-[(3-メトキシフェニル)メチルアミノ]エチルエステル(10 g, 37.7 mmol)を滴下した。16時間攪拌した後、酢酸ナトリウム水溶液(20%、100 ml)を滴下した。油状物を酢酸エチルで抽出し、飽和 NaHCO_3 水溶液(100ml)、次いで飽和食塩水(100ml)で洗浄した。 Na_2SO_4 で乾燥、濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し淡黄色結晶を得た。収量8.7 g(78.9%)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3): δ 10.16 (s, 1H, CHO), 7.71 (m, 1H, benzene ring), 6.34 (m, 1H, benzene ring), 6.13 (d, 1H, benzene ring), 4.26 (t, 2H, CH_2), 3.91 (s, 3H, OCH_3), 3.70 (t, 2H, CH_2), 3.10 (s, 3H, CH_3), 1.16 (m, 9H, t-Bu)

【0306】

(56-3) 2,2-ジメチルプロピオン酸2-[[3-メトキシ-4-(2-チオフェン-2-イルビニル)フェニル]メチルアミノ]エチルエステル

【化 2 5 1】



10

チオフェン-2-イルメチルトリフェニルホスホニウムクロリド(4.4 g, 16.3 mmol)をTHF(50 ml)に加え、氷浴中でPhLi(19%ヘキサン溶液8.6 g, 19.6 mmol)を滴下した。20分後、THF(15 ml)に溶解した2,2-ジメチルプロピオン酸2-[(4-ホルミル-3-メトキシフェニル)メチルアミノ]エチルエステル(4.0 g, 13.6 mmol)を滴下し、2時間反応させた。反応液を氷水300 mlに加え、油状物をジクロロメタン(50 ml)で3回抽出した。飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥、濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーで精製して黄色油状物を得た。収量4.0 g(79.3%)

20

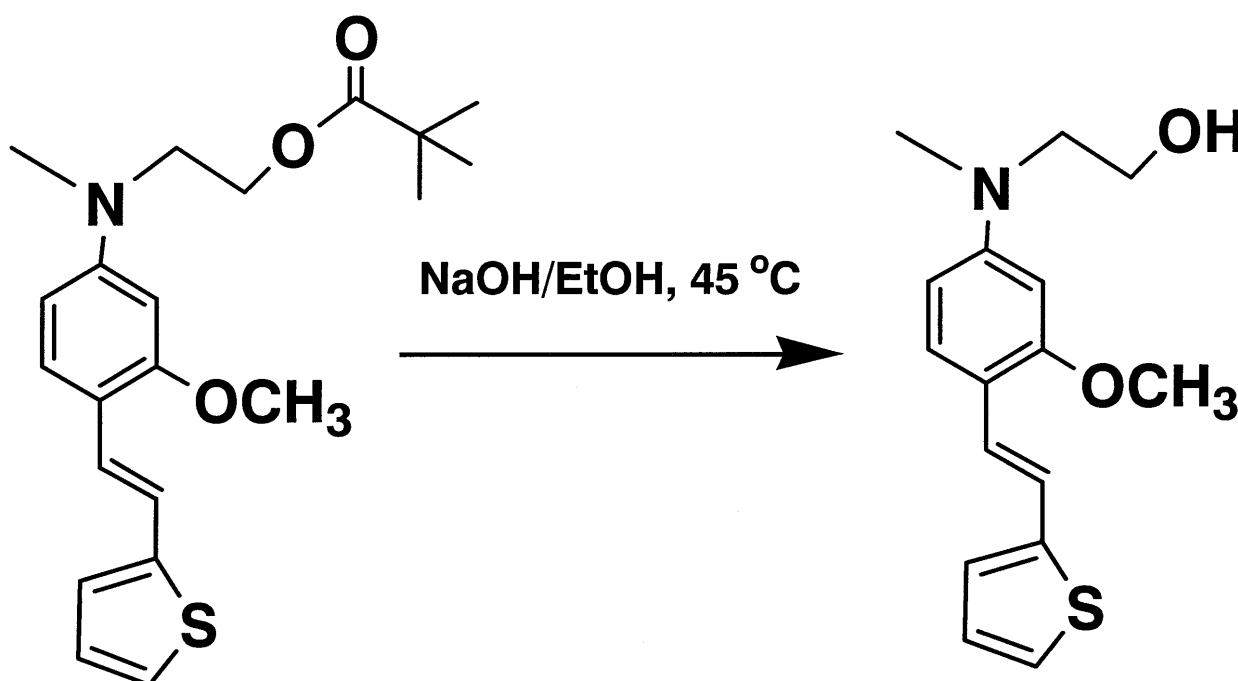
¹H NMR (396 MHz, CDCl₃): δ 7.38-6.85 (m, 5H, thiophene, CH=CH, benzene ring), 6.56 (dd, 1H, CH=CH), 6.34-6.24 (m, 2H, benzene ring), 4.22 (t, 2H, CH₂), 3.82 (d, 3H, OCH₃), 3.59 (t, 2H, CH₂), 2.99 (s, 3H, CH₃), 1.14 (m, 9H, t-Bu)

【0 3 0 7】

(56-4) 2-{[3-メトキシ-4-(2-チオフェン-2-イルビニル)フェニル]メチルアミノ}エタノール

30

【化 2 5 2】



40

50

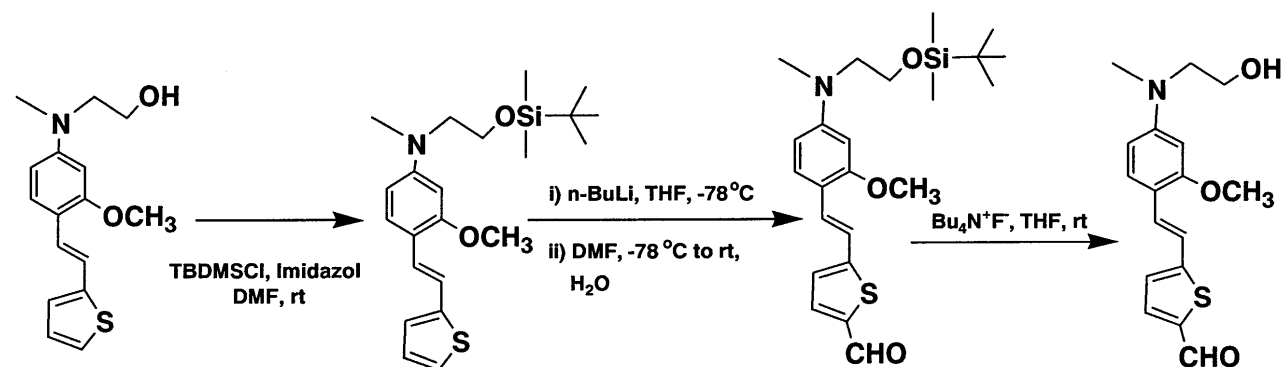
NaOH(4.3 g, 107 mmol)をエタノール(25 ml)に溶解し、水(7 ml)を加えた。2,2-ジメチルプロピオン酸2-{[3-メトキシ-4-(2-チオフェン-2-イルビニル)フェニル]メチルアミノ}エチルエステル(4.0 g, 10.7 mmol)をエタノール(8 ml)に溶解して滴下した。室温で2時間、さらに45℃で1時間攪拌後溶媒を留去し、水(100 ml)を加えて油状物を酢酸エチルで抽出した。2回水洗後、Na₂SO₄で乾燥、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製して黄色油状物を得た。収量3.1 g(100%)

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃): δ 7.34-6.83 (m, 5H, thiophene, CH=CH, benzene ring), 6.54 (dd, 1H, CH=CH), 6.33-6.23 (m, 2H, benzene ring), 3.83-3.75 (m, 5H, CH₂, OCH₃), 3.45 (m, 2H, CH₂), 3.40 (d, 3H, CH₃)

【0308】

(56-5) 5-(2-{4-[(2-ヒドロキシエチル)メチルアミノ]2-メトキシフェニル}ビニル)チオフェン-2-カルバアルデヒド

【化253】



DMF(8 ml)中に2-[[3-メトキシ-4-(2-チオフェン-2-イルビニル)フェニル]メチルアミノ}エタノール(3.1 g, 10.8 mmol)とイミダゾール(1.47 g, 21.6 mmol)を溶解し、室温でDMF(5 ml)に溶解したtert-ブチルジメチルシリルクロリド(2.4 g, 16.2 mmol)を滴下した。1時間攪拌後水300 mlを加え、油状物をジクロロメタンで抽出した。飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製して黄色油状物 ([2-(tert-ブチルジメチルシラニロキシ)エチル][3-メトキシ-4-(2-チオフェン-2-イルビニル)フェニル]メチルアミン)を得た。収量4.3 g(98.6%)

【0309】

引き続き、THF(30 ml)に[2-(tert-ブチルジメチルシラニロキシ)エチル][3-メトキシ-4-(2-チオフェン-2-イルビニル)フェニル]メチルアミン(4.3 g, 10.7 mmol)を溶解し、-78℃下でn-BuLi (1.57 mol/l, 10 ml, 15.7 mmol)を滴下した。1時間攪拌後、DMF(0.95 g, 12.3 mmol)を滴下し、1時間攪拌した。冷却浴をはずし水(10 ml)を滴下し、0℃でさらに水(100 ml)を加えた。有機層をジクロロメタンで抽出し、飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥、濃縮した。ヨウ素(200 mg)を溶解したトルエン500 mlに粗成物を溶解し、室温で30分攪拌した。亜硫酸水素ナトリウム水溶液(5%)で洗浄し、水洗した。Na₂SO₄で乾燥、濃縮後シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、赤褐色結晶 (5-[2-(4-{[2-(tert-ブチルジメチルシラニロキシ)エチル]メチルアミノ}-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルバアルデヒド)を得た。収量4.0 g(87.4%)

【0310】

引き続き、THF(100ml)に5-[2-(4-{[2-(tert-ブチルジメチルシラニロキシ)エチル]メチルアミノ}-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルバアルデヒド(4.0 g, 9.4 mmol)を溶解し、1N-Bu₄N F (THF溶液, 5 ml)を滴下した。室温で1時間攪拌後、濃縮後シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、赤褐色結晶 (5-(2-{4-[(2-ヒドロキシエチル)メチルアミノ]2-メトキシフェニル}ビニル)チオフェン-2-カルバアルデヒド)を得た。収量2.25 g(75.5%)

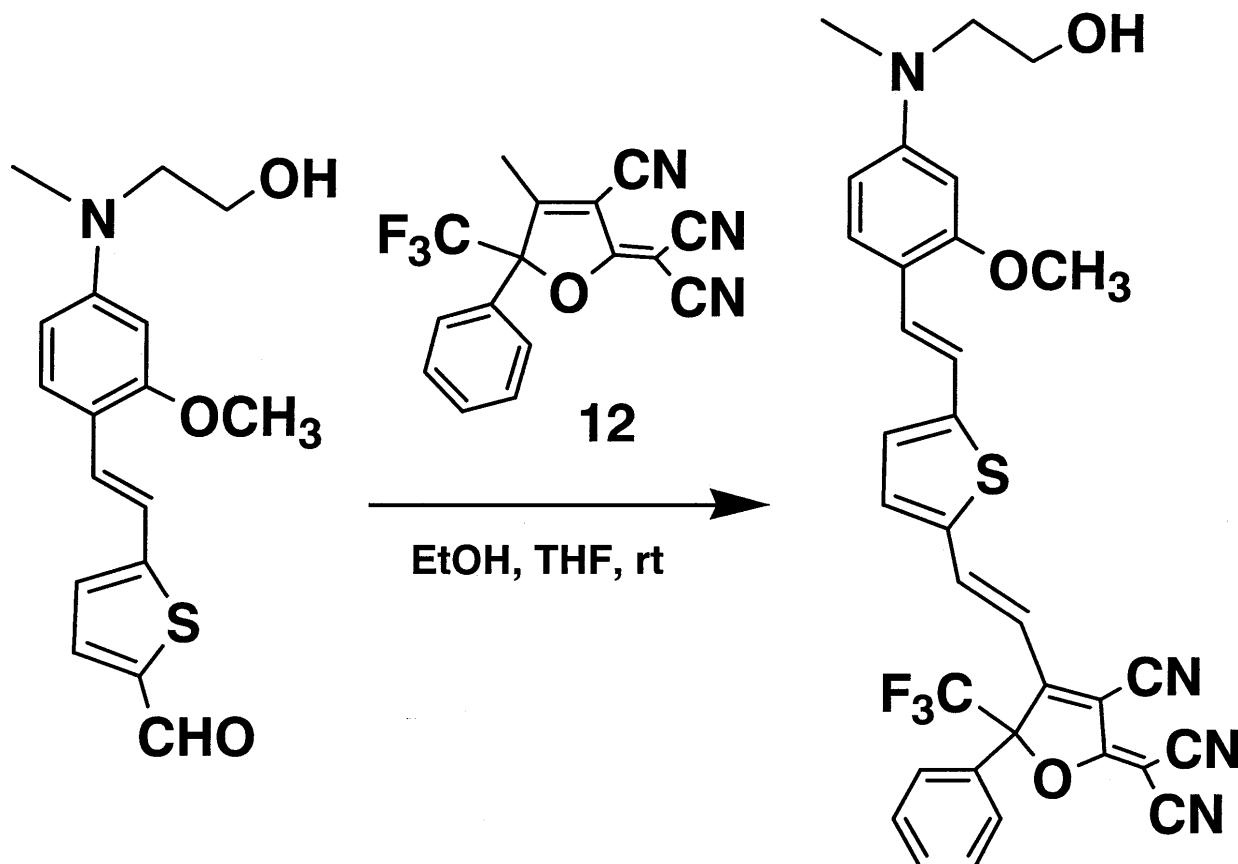
¹H NMR (396 MHz, CDCl₃): δ 9.80 (s, 1H, CHO), 7.62 (d, 1H, thiophene), 7.40 (t,

2H, thiophene, CH=CH), 7.08 (q, 2H, benzene ring, CH=CH), 6.39 (m, 1H, benzene ring), 6.27 (m, 1H, benzene ring), 3.90-3.84 (m, 5H, CH₂, OCH₃), 3.55 (t, 2H, CH₂), 3.06 (s, 3H, CH₃)

【0311】

(56-6) 2-(3-シアノ-4-{2-[5-(2-{4-[(2-ヒドロキシエチル)メチルアミノ]-2-メトキシフェニル}ビニル)チオフェン-2-イル]ビニル}-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-5H-フラン-2-イリデン)マロノニトリル

【化254】



10

20

30

エタノール(15 ml)とTHF(5 ml)の混合溶媒に5-(2-{4-[(2-ヒドロキシエチル)メチルアミノ]2-メトキシフェニル}ビニル)チオフェン-2-カルバアルデヒド(0.5 g, 1.58 mmol)と2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-5H-フラン-2-イリデン)-マロノニトリル(0.50 g, 1.58 g)を溶解し、室温で18時間攪拌した。さらに50℃で3時間攪拌後、冷却し、固体を回収した。冷エタノール(40 ml)で3回洗浄し、赤褐色結晶を得た。収量0.91g(93.8)

¹H NMR (270 MHz, DMSO-d₆): δ 7.75-7.61 (m, 7H, benzene ring, CH=CH), 7.51-7.26 (m, 4H, thiophene, benzene ring, CH=CH), 6.55-6.39 (m, 2H, CH=CH, benzene ring), 6.26 (s, 1H, benzene ring), 3.88 (s, 3H, OCH₃), 3.59-3.51 (m, 4H, CH₂), 3.06 (s, 3H, CH₃)

40

【0312】

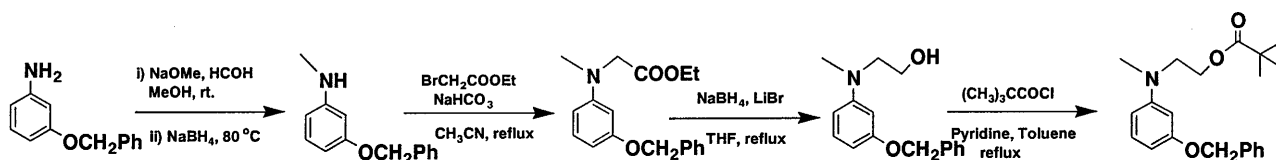
実施例 57

2-(4-{2-[5-(2-{2-ベンジロキシ-4-[(2-ヒドロキシエチル)-メチルアミノ]-フェニル}-ビニル)-チオフェン-2-イル]-ビニル}-3シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-5H-フラン-2-イリデン)-マロノニトリル

【0313】

(57-1) 2,2-ジメチルプロピオン酸2-[(3-ベンジロキシフェニル)メチルアミノ]エチルエステル

【化 2 5 5】



NaOMe(16 g, 0.96 mol)/メタノール(150 ml)溶液中に3-ベンジロキシフェニルアミン(10.0 g, 50.2 mmol)を溶かし、ホルムアルデヒド(2.04 g, 68.4 mmol)/メタノール(50 ml)に加え、室温で12時間攪拌した。NaBH₄(2.08 g, 55 mmol)を加え1時間攪拌後、80℃で2時間反応させた。KOH水溶液(1M, 200 ml)を滴下した後、生じたオイル状物をジクロロメタン50 mlで3回抽出した。Na₂SO₄で乾燥後、濃縮し粗成(3-ベンジロキシフェニル)メチルアミンを得た(収量9.6 g, 89.7%)

10

【0 3 1 4】

(3-ベンジロキシフェニル)メチルアミン(9.6 g)とエチルブromoアセテート(10.1 g, 60.2 mmol)をアセトニトリル(50 ml)に溶解し、NaHCO₃(6.3 g, 75.3 mmol)を加えた。90℃で2時間攪拌後、室温でトリエチルアミン(4 ml)を加えて室温で16時間攪拌した。溶媒を留去後、粗成物をジクロロメタン(100 ml)に溶解し、飽和食塩水で3回洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥後、濃縮し粗成[(3-ベンジロキシフェニル)メチル-アミノ]酢酸エチルエステルを得た(収量10.8g, 80.0%)。

【0 3 1 5】

THF(100 ml)中にNaBH₄(3.8 g, 100 mmol)とLiBr(8.7 g, 100 mmol)を加え、80℃で1時間攪拌した。室温でTHF(20 ml)に溶解した[(3-ベンジロキシフェニル)メチルアミノ]酢酸エチルエステル(10.8 g)を滴下し、80℃で5時間攪拌し、さらに室温で16時間攪拌した。反応溶媒を半分程度留去した後、KH₂PO₄(1M, 200 ml)をゆっくり滴下した。ジクロロメタン(50 ml)で有機層を3回抽出し、Na₂SO₄で乾燥、濃縮して粗成2-[(3-ベンジロキシフェニル)メチルアミノ]エタノールを得た(収量10.3 g, 90.4%)。

20

【0 3 1 6】

トルエン(50 ml)に2-[(3-ベンジロキシフェニル)メチルアミノ]エタノール(10.3 g, 39.9 mmol)、塩化ピバロイル(9.6 g, 79.8 mmol)、およびピリジン(7.6 g, 95.8 mmol)を加え、室温で1時間、さらに85℃で2時間攪拌した。ピリジン塩酸塩をろ別後、濃縮し、生成物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し無色油状2,2-ジメチルプロピオン酸2-[(3-ベンジロキシフェニル)メチルアミノ]エチルエステルを得た。収量8.9 g(65.1%)

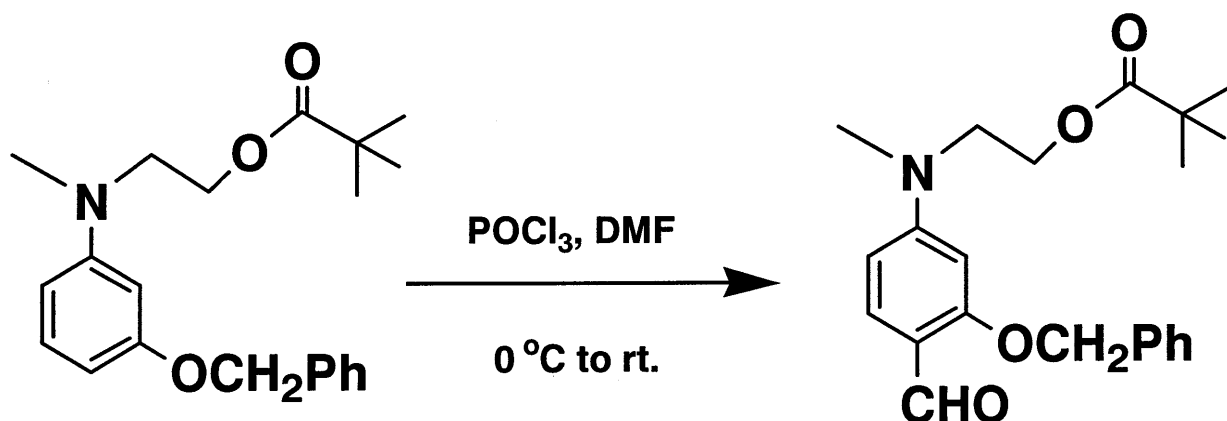
30

¹H NMR (396 MHz, CDCl₃): δ 7.54 (d, 1H, benzene ring), 7.50 (d, 2H, benzene ring), 7.43 (dd, 2H, benzene ring), 7.24 (t, 1H, benzene ring), 6.49-6.47 (m, 3H, benzene ring), 5.13 (s, 2H, OCH₂Ph), 4.31 (m, 2H, CH₂), 3.64 (t, 2H, CH₂), 3.00 (s, 3H, CH₃), 1.30 (s, 9H, t-Bu)

【0 3 1 7】

(57-2) 2,2-ジメチルプロピオン酸 2-[(3-ベンジロキシ-4-ホルミルフェニル)メチルアミノ]エチルエステル

【化 2 5 6】



10

氷浴中でDMF 20 mlに POCl_3 (3.6 g, 23.4 mmol)を加えた。40分後、DMF (10 ml)に溶解した2,2-ジメチルプロピオン酸2-[(3-ベンジロキシフェニル)メチルアミノ]エチルエステル (8.0 g, 23.4 mmol)を滴下した。16時間攪拌した後、酢酸ナトリウム水溶液(20%、100 ml)を滴下した。油状物を酢酸エチルで抽出し、飽和 NaHCO_3 水溶液(100 ml)、ついで飽和食塩水(100 ml)で洗浄した。 Na_2SO_4 で乾燥、濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し淡黄色結晶を得た。収量7.2 g (83.6%)

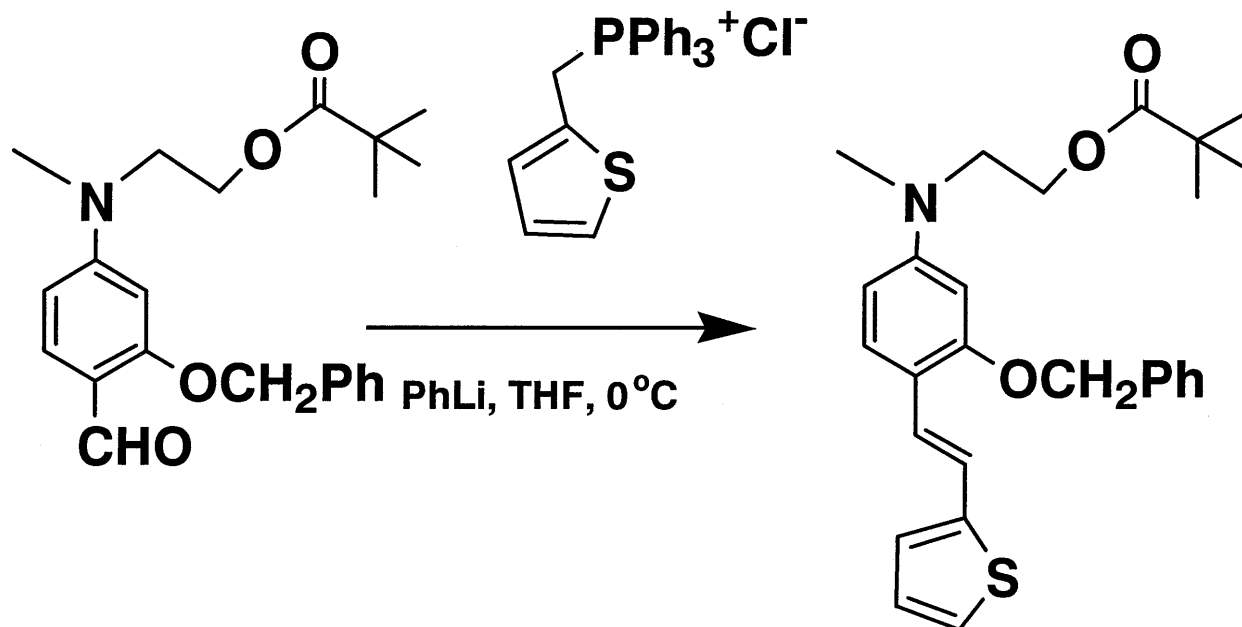
$^1\text{H NMR}$ (396Hz, CDCl_3): δ 10.28 (s, 1H, CHO), 7.73 (d, 1H, benzene ring), 7.44 (d, 1H, benzene ring), 7.40 (d, 2H, benzene ring), 7.40-7.27 (m, 2H, benzene ring), 6.33 (d, 1H, benzene ring), 6.19 (s, 1H, benzene ring), 5.17 (s, 2H, CH_2Ph), 4.20 (t, 2H, CH_2), 3.62 (t, 2H, CH_2), 3.04 (s, 3H, CH_3), 1.16 (m, 9H, t-Bu)

20

【0 3 1 8】

(57-3) 2,2-ジメチルプロピオン酸 2-{[3-ベンジロキシ-4-(2-チオフェン-2-イルビニル)-フェニル]メチルアミノ}エチルエステル

【化 2 5 7】



30

40

チオフェン-2-イルメチルトリフェニルホスホニウムクロリド (9.0 g, 22.7 mmol)をTHF (80 ml)に加え、氷浴中で PhLi (19%ヘキサン溶液12.0 g, 27.2 mmol)を滴下した。20分後、THF (20 ml)に溶解した2,2-ジメチルプロピオン酸 2-[(3-ベンジロキシ-4-ホルミルフェニル)メチルアミノ]エチルエステル (7.0 g, 18.9 mmol)を滴下し、2時間反応させた。氷水 300 mlに反応液を加え、油状物をジクロロメタン (50 ml)で3回抽出した。飽和食塩水で洗浄後、 Na_2SO_4 で乾燥、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製して黄色油状物を得た。収量7.15 g (84.5%)

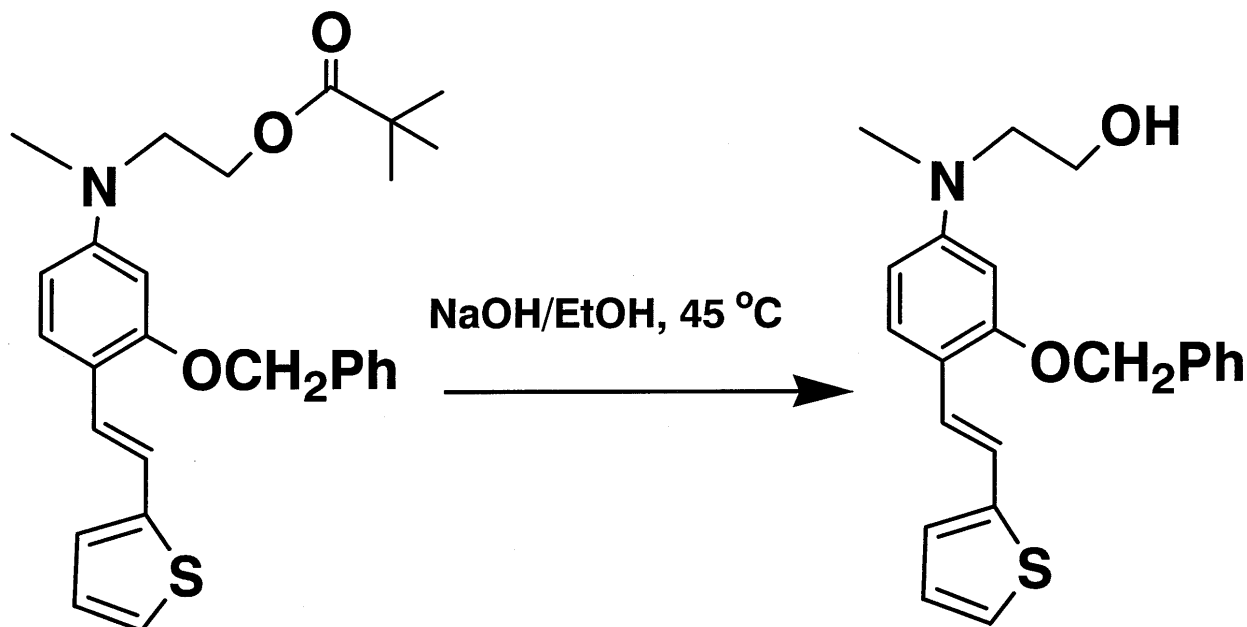
50

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3): δ 7.48 (d, 1H, thiophene), 7.40-6.93 (m, 8H, thiophene, benzene ring, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.88-6.86 (q, 1H, benzene ring), 6.59 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.35-6.26 (m, 2H, benzene ring), 5.11 (d, 2H, CH_2Ph), 4.19 (m, 2H, CH_2), 3.55 (m, 2H, CH_2), 2.97 (s, 3H, CH_3), 1.17 (s, 9H, t-Bu)

【0319】

(57-4) 2-[[3-ベンジロキシ-4-(2-チオフエン-2-イルビニル)-フェニル]-メチルアミノ}エタノール

【化258】



10

20

30

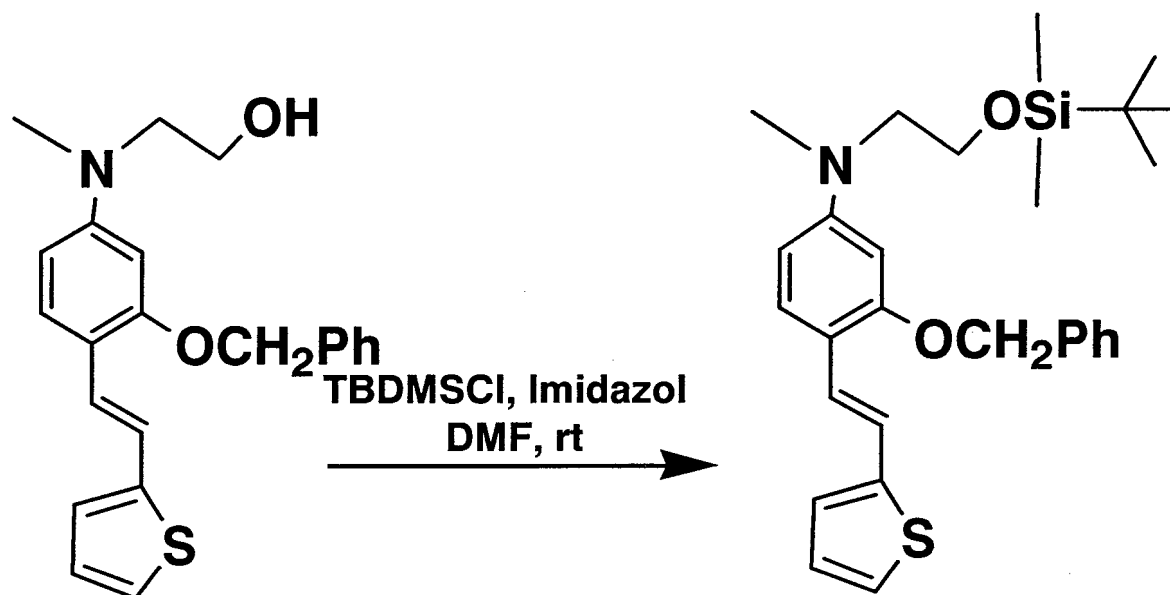
NaOH(6.2 g, 156 mmol)をエタノール(45 ml)に溶解し、水(10 ml)を加えた。2,2-ジメチルプロピオン酸 2-[[3-ベンジロキシ-4-(2-チオフエン-2-イルビニル)-フェニル]メチルアミノ}エチルエステル(7.0 g, 15.6 mmol)をTHF(20 ml)に溶解して滴下した。室温で2時間攪拌し、さらに45℃で1時間攪拌した後溶媒を留去し、水(100 ml)を加えて油状物を酢酸エチルで抽出した。2回水洗後 Na_2SO_4 で乾燥、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製して黄色油状物を得た。収量5.69 g(99.8%)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3): δ 7.48 (d, 1H, thiophene), 7.42-6.94 (m, 8H, thiophene, benzene ring, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.89 (q, 1H, benzene ring), 6.60 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.41-6.33 (m, 2H, benzene ring), 5.12 (d, 2H, CH_2Ph), 3.77 (m, 2H, CH_2), 3.46 (t, 2H, CH_2), 2.97 (s, 3H, CH_3)

【0320】

(57-5) [3-ベンジロキシ-4-(2-チオフエン-2-イルビニル)-フェニル]-[2-(tert-ブチルジメチルシラニロキシ)エチル]メチルアミン

【化 2 5 9】



10

20

DMF(15 ml)中に2-[[3-ベンジロキシ-4-(2-チオフエン-2-イルビニル)-フェニル]-メチルアミノ}エタノール(5.5 g, 15 mmol)とイミダゾール(2.0 g, 30 mmol)を溶解し、室温でDMF(10 ml)に溶解したtert-ブチルジメチルシリルクロリド(3.4 g, 22.5 mmol)を滴下した。1時間攪拌後、水300 mlを加え、油状物をジクロロメタンで抽出した。飽和食塩水で洗浄後、 Na_2SO_4 で乾燥、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製して黄色油状物を得た。収量6.05g(87.2%)

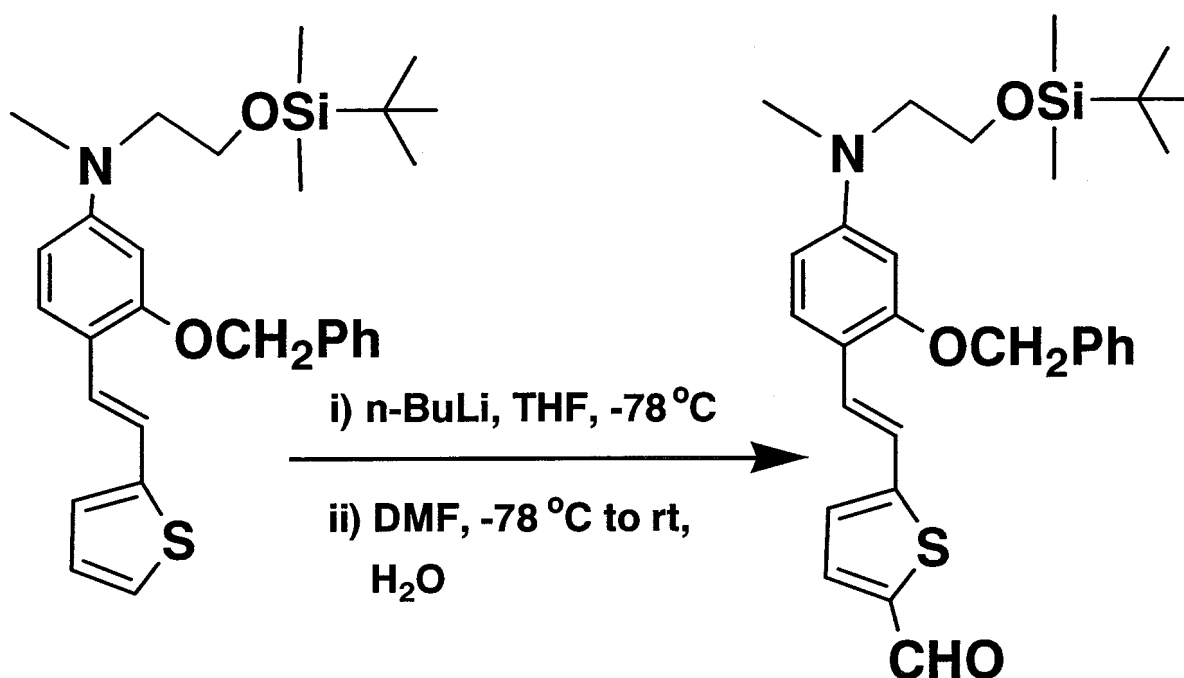
^1H NMR (396 MHz, CDCl_3): δ 7.46 (d, 1H, thiophene), 7.39-6.84 (m, 9H, thiophene, benzene ring, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.58 (dd, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.30-6.22 (m, 2H, benzene ring), 5.08 (d, 2H, CH_2Ph), 3.71 (t, 2H, CH_2), 3.42 (t, 2H, CH_2), 2.95 (d, 3H, CH_3), 0.86 (s, 9H, t-Bu), 0.00 (d, 6H, Si- CH_3)

【0 3 2 1】

(57-6) 5-[2-(2-ベンジロキシ-4-{[2-(tert-ブチルジメチルシラニロキシ)-エチル]メチルアミノ}フェニル)ビニル]チオフエン-2-カルバルデヒド

30

【化 2 6 0】



40

THF(50 ml)に[3-ベンジロキシ-4-(2-チオフエン-2-イルビニル)-フェニル]-[2-(tert-

50

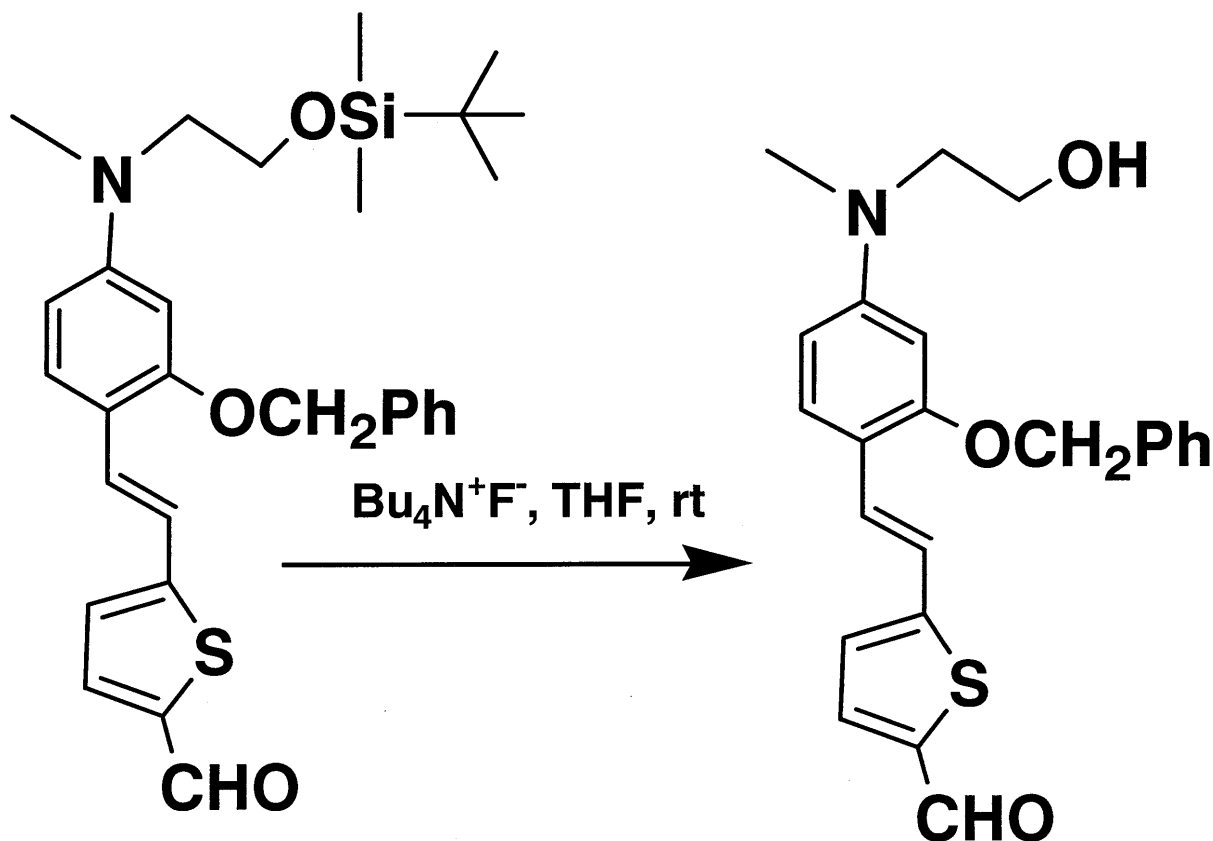
ブチルジメチルシラニロキシ)エチル]メチルアミン(5.9 g, 12.8 mmol)を溶解し、 -78°C 下でn-BuLi (1.57 mol/l, 12 ml, 18.9 mmol)を滴下した。1時間攪拌後、DMF(1.1 g, 15.6 mmol)を滴下し、1時間攪拌した。冷却浴をはずして水(10 ml)を滴下し、 0°C でさらに水(100 ml)を加えた。有機層をジクロロメタンで抽出し、飽和食塩水で洗浄後、 Na_2SO_4 で乾燥、濃縮した。ヨウ素(200 mg)を溶解したトルエン500 mlに粗生物を溶解し、室温で30分攪拌した。亜硫酸水素ナトリウム水溶液(5%)で洗浄し、水洗した。 Na_2SO_4 で乾燥、濃縮後シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、赤褐色結晶を得た。収量5.0 g(79.8%)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3): δ 9.77 (s, 1H, CHO), 7.58 (d, 1H, thiophene), 7.47-7.33 (m, 7H, benzene ring, CH=CH, thiophene), 7.40 (d, 1H, CH=CH), 6.96 (d, 1H, benzene ring), 6.31 (d, 1H, benzene ring), 6.21 (s, 1H, benzene ring), 5.13 (s, 2H, CH_2Ph), 3.72 (t, 2H, CH_2), 3.46 (t, 2H, CH_2), 3.00 (s, 3H, CH_3), 0.87 (t, 9H, t-Bu), 0.00 (m, 6H, Si- CH_3)

【0322】

(57-7) 5-(2-{2-ベンジロキシ-4-[(2-ヒドロキシエチル)-メチルアミノ]-フェニル}-ビニル)-チオフェン-2-カルバアルデヒド

【化261】



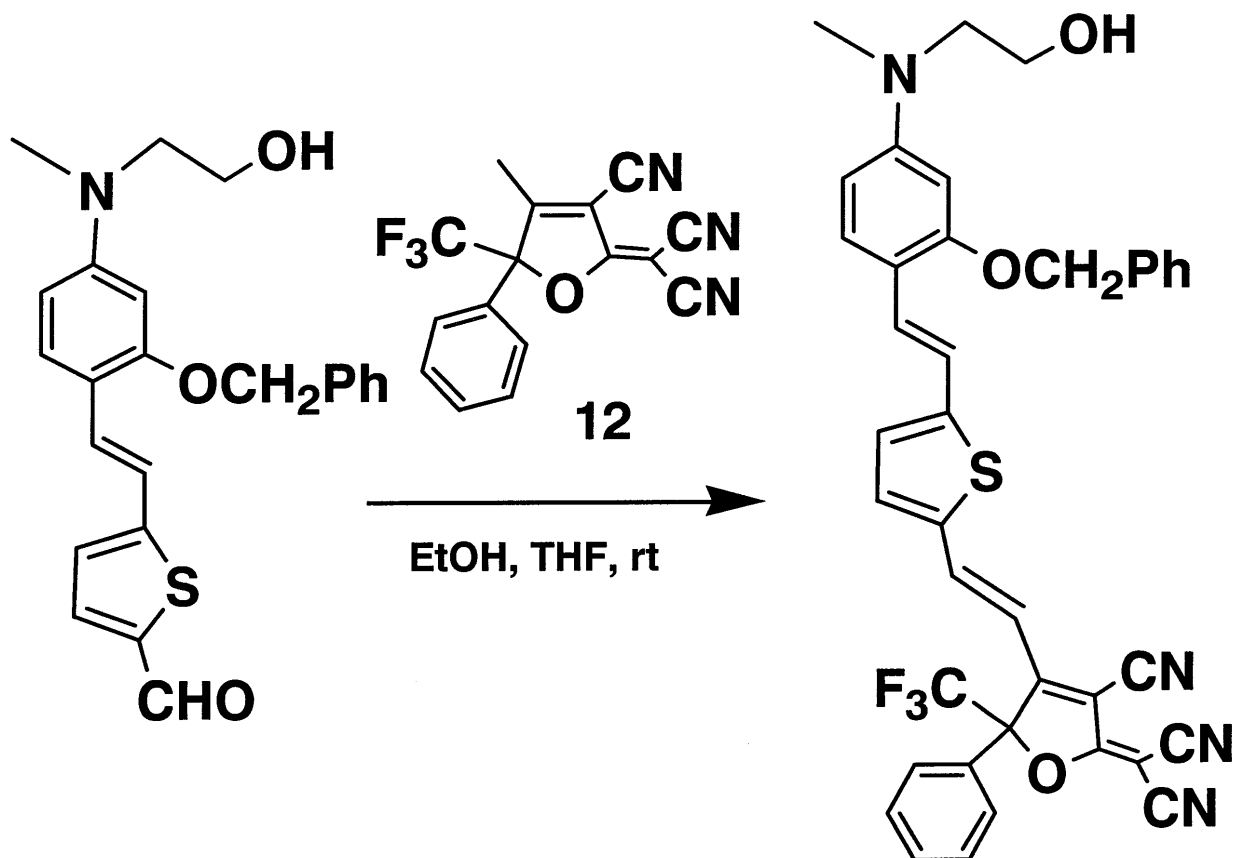
THF(100 ml)に5-[2-(2-ベンジロキシ-4-{[2-(tert-ブチルジメチルシラニロキシ)エチル]メチルアミノ}フェニル)ビニル]チオフェン-2-カルバアルデヒド(2.9 g, 5.9 mmol)を溶解し、NBu₄NF₄(THF溶液, 5 ml)を滴下した。室温で1時間攪拌後、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製して赤褐色結晶を得た。収量2.16g(93.5%)

^1H NMR (396 MHz, CDCl_3): δ 9.77 (s, 1H, CHO), 7.60 (d, 1H, thiophene), 7.46 (d, 2H, benzene ring), 7.43-7.39 (t, 3H, benzene ring, CH=CH), 7.37-7.32 (m, 2H, benzene ring), 7.13 (d, 1H, CH=CH), 6.98 (d, 1H, thiophene), 6.39-6.29 (m, 2H, benzene ring), 5.15 (s, 2H, CH_2Ph), 3.77 (t, 2H, CH_2), 3.49 (s, 2H, CH_2), 3.00 (s, 3H, CH_3)

【0323】

(57-8) 2-(4-{2-[5-(2-{2-ベンジロキシ-4-[(2-ヒドロキシエチル)メチルアミノ]フェニル

ル}ビニル)チオフェン-2-イル]ビニル}-3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-5H-フラン-2-イリデン)マロノニトリル
【化 2 6 2】



10

20

エタノール(40 ml)とTHF(10 ml)の混合溶媒に5-(2-{2-ベンジロキシ-4-[(2-ヒドロキシエチル)-メチルアミノ]-フェニル}-ビニル)-チオフェン-2-カルバアルデヒド(2.16 g, 5.49 mmol)と2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-5H-フラン-2-イリデン)-マロノニトリル(1.73 g, 5.49 mmol)を溶解し、室温で18時間攪拌した。さらに50

30

℃で3時間攪拌後、冷却し、固体を回収した。冷エタノール(40 ml)で3回洗浄し、赤褐色結晶を得た。収量3.72 g(98.2%)
¹H NMR (270 MHz, CDCl₃): δ 7.52-7.35 (m, 12H, benzene ring, thiophene, CH=CH), 7.47 (dd, 2H, CH=CH), 6.92 (d, 1H, thiophene), 6.58 (dd, 2H, CH=CH), 6.38 (d, 1H, benzene ring), 6.28 (m, 1H, benzene ring), 5.19 (s, 2H, CH₂Ph), 3.78 (t, 2H, CH₂), 3.52 (t, 2H, CH₂), 3.05 (s, 3H, CH₃)

【 0 3 2 4】

実施例 5 8

2-[3-シアノ-4-[2-(8-メトキシ-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)ビニル]-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

40

【化 2 6 3】



エタノール5 mlに8-メトキシ-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-カルボアルデヒド150 mg (0.65 mmol) および2-(3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル142 mg (0.71 mmol)を溶解した。室温下3時間、さらに50

50

ムクロマトグラフィーにて精製し、さらにメタノールで洗浄してmp 250-252℃の暗青色結晶を228 mg得た。(収率85.2%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.74 (6H, s), 1.94-2.01 (4H, m), 2.74-2.77 (4H, m), 3.36-3.39 (4H, m), 3.76 (3H, s), 6.70 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.24 (1H, s), 7.94 (1H, d, $J = 15.9$ Hz)

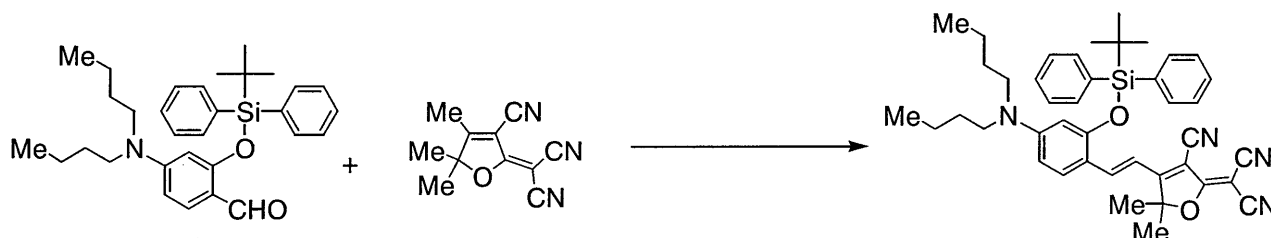
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 20.5, 21.0, 21.2, 24.4, 27.0, 27.4, 50.1, 50.5, 53.0, 61.9, 91.9, 96.3, 107.5, 112.1, 112.5, 113.3, 113.7, 114.8, 119.3, 126.5, 143.2, 149.7, 159.1, 174.4, 176.6

【0325】

実施例 5 9

2-[4-[2-[2-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)-4-ジブチルアミノフェニル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化264】



エタノール5 mlに2-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)-4-ジブチルアミノベンズアルデヒド200 mg (0.41 mmol) および2-(3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル90 mg (0.45 mmol) を溶解した。60℃に加熱下3時間攪拌後析出した結晶をろ取してメタノールで洗浄した。次いでシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、さらにメタノールで洗浄してmp 220-221℃の暗褐色結晶を199 mg得た。(収率72.6%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.75 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 0.99-1.03 (4H, m), 1.14 (13H, m), 1.79 (6H, s), 2.87 (4H, br), 5.64 (1H, s), 6.29 (1H, d, $J = 9.3$ Hz), 6.88 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.40-7.42 (4H, m), 7.46-7.49 (2H, m), 7.66 (1H, d, $J = 9.3$ Hz), 7.71-7.73 (4H, m), 8.15 (1H, d, $J = 15.9$ Hz)

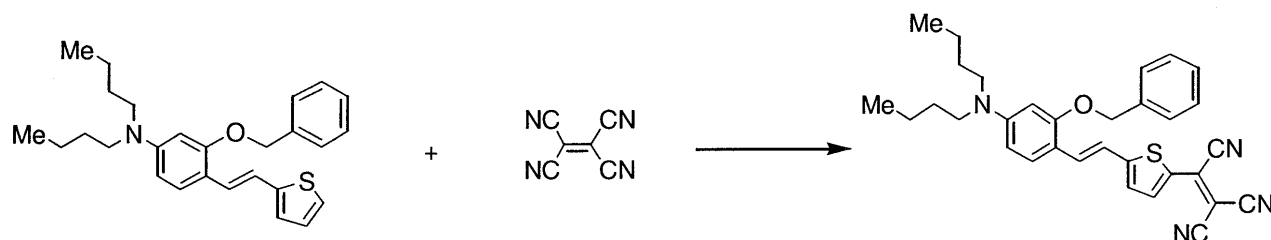
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.7, 19.5, 20.2, 26.5, 27.2, 29.2, 51.0, 53.4, 93.4, 96.2, 102.2, 107.6, 111.6, 112.4, 113.2, 113.7, 128.2, 129.3, 130.5, 131.4, 135.2, 142.0, 153.5, 158.7, 174.5, 176.4

【0326】

実施例 6 0

2-[5-[2-(2-ベンジルオキシ-4-ジブチルアミノフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]-3-シアノ-2-ブテンジニトリル

【化265】



テトラシアノエチレン0.13 g (1.01 mmol) をN,N-ジメチルホルムアミド3 mlに溶解し、氷冷下攪拌しながら[3-ベンジルオキシ-4-[2-(チオフェン-2-イル)ビニル]フェニル]ジブチルアミン0.4 g (0.95 mmol) をN,N-ジメチルホルムアミド1 mlに溶解して滴下した。40分攪拌した後、さらに40℃に加熱下一夜攪拌した。反応液を100 mlの水に加えてクロロホルムで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残渣をシ

10

20

30

40

50

リカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、さらにエタノールで洗浄した。mp125-130°Cの黒色結晶を157 mg得た。(収率31.7%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.95 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.29-1.35 (4H, m), 1.50-1.55 (4H, m), 3.27 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 5.21 (2H, s), 6.08 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.29 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 7.03 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 7.18 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.34-7.37 (1H, m), 7.36 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.41-7.46 (4H, m), 7.60 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.85 (1H, d, $J = 4.4$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.9, 20.3, 29.5, 51.0, 70.4, 75.4, 95.8, 105.6, 112.6, 113.3, 113.4, 113.8, 115.0, 126.1, 126.9, 128.2, 128.8, 129.4, 130.9, 131.3, 135.2, 136.7, 141.7, 151.6, 159.7, 162.7

10

【0327】

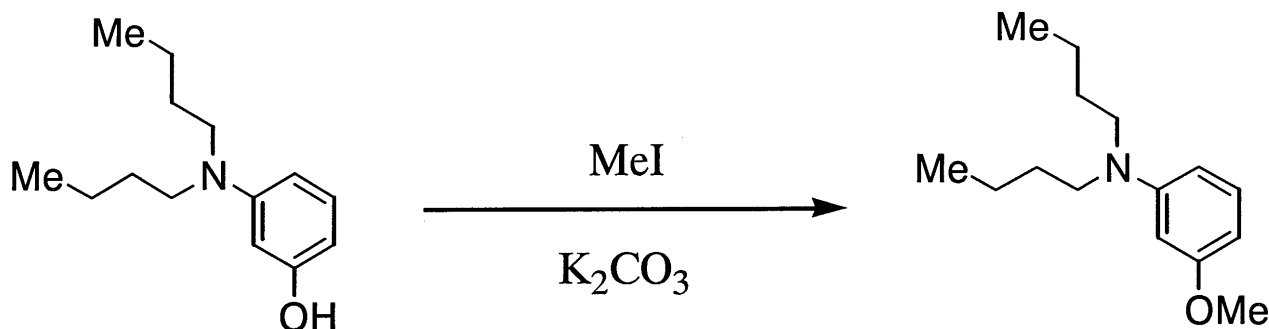
実施例 6 1

2-シアノ-3-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-2-ブテンジニトリル

【0328】

(61-1) ジブチル (3-メトキシフェニル)アミン

【化266】



20

3-(ジブチルアミノ)フェノール10.0 g (45.18 mmol)、ヨウ化メチル12.8 g (90.18 mmol)を1-メチル-2-ピロリドン70 mlに溶解した。これに無水炭酸カリウム18.7 g (135.3 mmol)を加えて60°Cに加熱下6時間攪拌した。反応液を350 mlの水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し無色油状物を5.2 g得た。(収率48.7%)

30

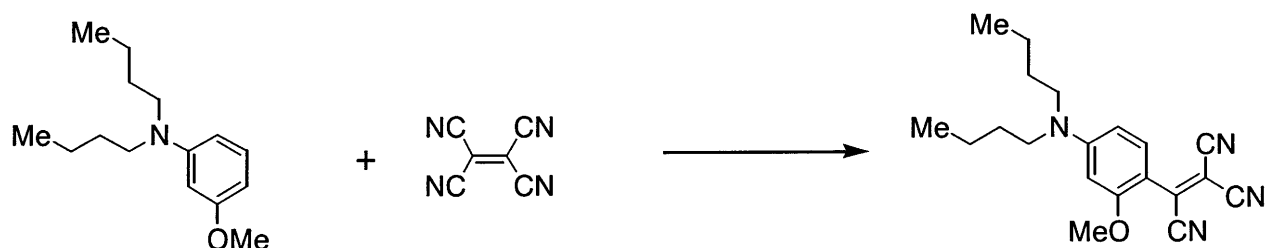
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.94 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.31-1.37 (4H, m), 1.55-1.59 (4H, m), 3.24 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.78 (3H, s), 6.18-6.21 (2H, m), 6.27 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 7.09-7.12 (1H, m)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 29.4, 50.8, 55.0, 98.3, 99.6, 105.0, 129.8, 149.6, 160.8

【0329】

(61-2) 2-シアノ-3-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-2-ブテンジニトリル

【化267】



40

テトラシアノエチレン0.5 g (3.9 mmol)をN,N-ジメチルホルムアミド8 mlに溶解した。氷冷下攪拌しながらジブチル(3-メトキシフェニル)アミン 0.8 g (3.4 mmol)をN,N-ジメチルホルムアミド2 mlに溶解して滴下し、さらに35分攪拌した。氷浴を外して2時間攪拌した後100 mlの水に加えてクロロホルムで抽出した。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後濃縮した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し

50

、さらにヘキサンで洗浄した。mp 86℃の黒色結晶を0.88 g得た。(収率77.2%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.99 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.37-1.43 (4H, m), 1.61-1.66 (4H, m), 3.40 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.94 (3H, s), 6.04 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.34 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 9.3 Hz), 7.61 (1H, d, $J = 9.3$ Hz)

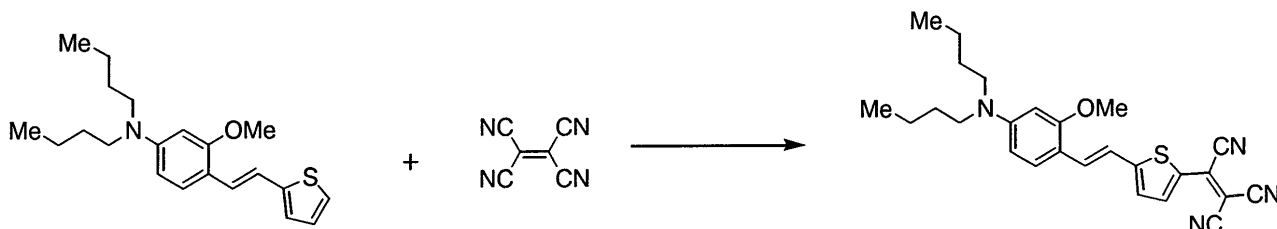
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.9, 20.3, 29.6, 51.4, 55.0, 81.7, 93.4, 106.2, 108.3, 113.8, 114.1, 115.0, 133.6, 135.4, 155.3, 161.4

【0330】

実施例 6 2

2-シアノ-3-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]-2-ブテンジニトリル

【化268】



テトラシアノエチレン235 mg (1.83 mmol) をN,N-ジメチルホルムアミド7 mlに溶解した。氷冷下攪拌しながらジブチル[3-メトキシ-4-[2-(チオフェン-2-イル)ビニル]フェニル]アミン600 mg (1.75 mmol) をN,N-ジメチルホルムアミド2 mlに溶解して滴下し、1.5時間攪拌した。氷浴を外して室温下1時間、さらに50℃に加熱下一夜攪拌した。反応液を80 mlの水に加えてクロロホルムで抽出した。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、さらにメタノールで洗浄した。mp189-192℃の暗赤褐色結晶を324 mg得た。(収率41.8%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.99 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.36-1.42 (4H, m), 1.60-1.66 (4H, m), 3.36 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.92 (3H, s), 6.09 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.29 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 7.11 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 7.12 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.36 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.55 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 7.44 (1H, d, $J = 4.4$ Hz)

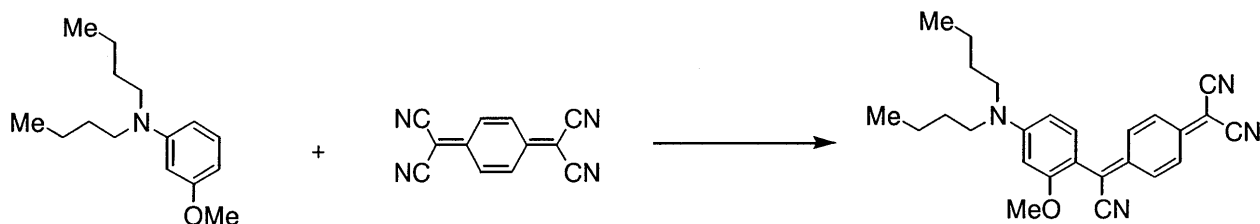
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.9, 20.3, 29.6, 51.0, 55.2, 76.8, 93.8, 105.4, 112.3, 113.3, 113.5, 113.9, 114.6, 126.0, 129.2, 130.6, 131.4, 135.0, 141.6, 151.9, 160.6, 162.7

【0331】

実施例 6 3

2-[4-[シアノ-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)メチレン]-2,5-シクロヘキサジエニリデン]マロンニトリル

【化269】



7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン460 mg (2.25 mmol) をN,N-ジメチルホルムアミド8 mlに溶解した。氷冷下攪拌しながらジブチル(3-メトキシフェニル)アミン500 mg (2.12 mmol) をN,N-ジメチルホルムアミド2 mlに溶解して滴下し、1.5時間攪拌した。さらに氷浴を外して3.5時間攪拌した後100 mlの水に加えて酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、次いでクロロホルムで洗浄した。mp 215-238℃の灰白色結晶を226

mg得た。(収率25.6%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, acetone- d_6) δ : 0.95 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.34-1.41 (4H, m), 1.57-1.62 (4H, m), 3.36 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.86 (3H, s), 6.24 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.36 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.71 (1H, d, J = 8.8 Hz), 6.96 (2H, d, J = 8.2 Hz), 7.15 (2H, d, J = 8.2 Hz)

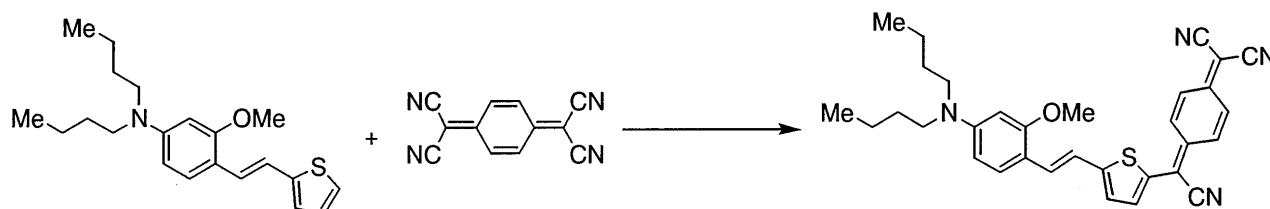
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, acetone- d_6) δ : 14.2, 20.8, 43.0, 51.3, 56.0, 96.7, 104.6, 109.2, 116.9, 119.4, 120.2, 126.1, 127.5, 129.4, 145.8, 151.9, 158.8

【0332】

実施例 6 4

2-[4-[シアノ-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]メチレン]-2,5-シクロヘキサジエニリデン]マロンニトリル

【化270】



7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン375 mg (1.84 mmol) をN,N-ジメチルホルムアミド8 mlに溶解した。氷冷下攪拌しながらジブチル[3-メトキシ-4-[2-(チオフェン-2-イル)ビニル]フェニル]アミン600 mg (1.75 mmol) をN,N-ジメチルホルムアミド2 mlに溶解して滴下し、1時間攪拌した。次いで50℃に加熱下一夜攪拌した。反応液を80 mlの水に加えて酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。次いでクロロホルムで洗浄してmp211-214℃の黄白色結晶を132 mg得た。(収率14.5%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, acetone- d_6) δ : 0.96 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.37-1.42 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 3.37 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.85 (3H, s), 6.24 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.30 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.94 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.11 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.10 (1H, d, J = 16.5 Hz), 7.14 (1H, d, J = 16.5 Hz), 7.19 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.25 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.38 (1H, d, J = 8.8 Hz)

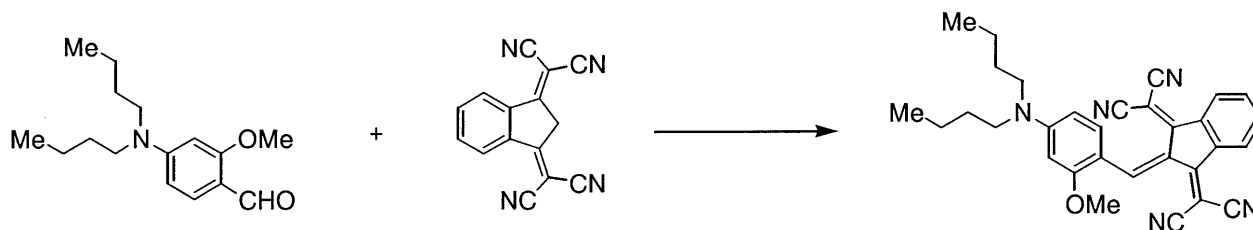
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, acetone- d_6) δ : 14.3, 20.9, 43.2, 51.3, 55.5, 95.5, 105.4, 111.3, 115.9, 116.7, 119.6, 119.7, 124.5, 125.5, 126.8, 127.0, 129.0, 129.5, 134.5, 147.3, 149.6, 150.7, 159.7

【0333】

実施例 6 5

2-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシベンジリデン)-3-ジシアノメチレンインダン-1-イルリデン]マロンニトリル

【化271】



4-(ジブチルアミノ)-2-メトキシベンズアルデヒド0.8 g (3.04 mmol) および1,3-ビス(ジシアノメチリデン)インダン0.73 g (3.01 mmol) を無水酢酸10 mlに溶解し、80℃に加熱下2時間攪拌した。反応液を200 mlの水に注ぎ、析出した結晶をろ取して水洗、乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、次いでメタノールで洗浄してmp195-198℃の黒色結晶を1.27 g得た。(収率86.4%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.01 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.39-1.45 (4H, m), 1.65-1.71 (4H, m), 3.45 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.97 (3H, s), 6.02 (1H, d, $J = 1.6$ Hz), 6.40 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.40 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.63-7.65 (2H, m), 8.54-8.56 (2H, m), 9.13 1H, b)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.8, 20.3, 29.7, 51.6, 55.9, 67.4, 92.9, 107.9, 114.8, 115.5, 115.8, 120.5, 124.8, 133.2, 137.9, 142.2, 156.5, 161.1, 164.4

【0334】

実施例 6 6

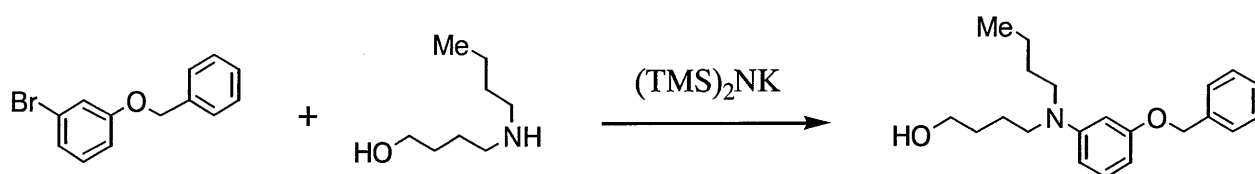
2-[4-[2-[5-[2-[2-ベンジルオキシ-4-[ブチル(4-ヒドロキシブチル)アミノ]フェニル]ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

10

【0335】

(66-1) 4-[(3-ベンジルオキシフェニル)ブチルアミノ]-1-ブタノール

【化272】



3-ベンジルオキシブロムベンゼン5.19 g (19.7 mmol)、4-ブチルアミノ-1-ブタノール 3.72 g (25.6 mmol) をジオキサン75 mlに溶解した。これにカリウム ヘキサメチルジシラジド5.89 g (29.5 mmol)を加えて100℃に加熱下22時間攪拌した。反応液を200 mlの水に注ぎ、クロロホルムで抽出した。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。淡褐色油状物を2.22 g得た。(収率34.4%)

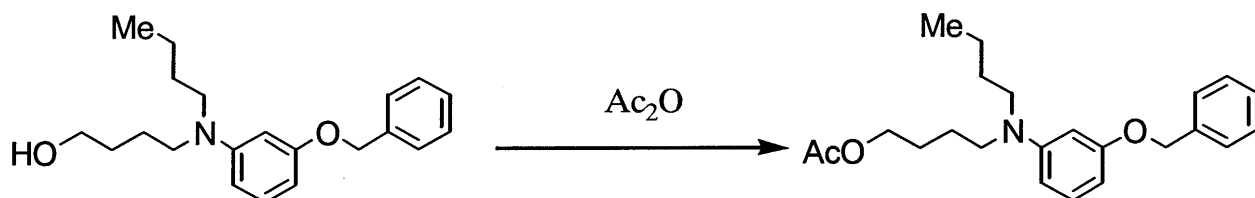
20

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.93 (3H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.29-1.35 (2H, m), 1.51-1.66 (6H, m), 3.22 (2H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.26 (2H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.66 (2H, t, $J = 6.9$ Hz), 5.05 (2H, s), 6.27-6.31 (3H, m), 7.11 (1H, t, $J = 8.2$ Hz), 7.30-7.33 (1H, m), 7.37-7.39 (2H, m), 7.43-7.45 (2H, m)

【0336】

(66-2) 4-[(3-ベンジルオキシフェニル)ブチルアミノ]ブチル アセテート

【化273】



無水酢酸10 mlに4-[(3-ベンジルオキシフェニル)ブチルアミノ]-1-ブタノール2.7 g (8.2 mmol)を加えて80℃に加熱下1時間攪拌した。反応液を150 mlの水に注いで酢酸エチルで抽出した。飽和炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水で順次洗浄した後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、無色油状物を2.68 g得た。(収率88.0%)

40

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.93 (3H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.29-1.35 (2H, m), 1.51-1.56 (2H, m), 1.62-1.63 (4H, m), 2.04 (3H, s), 3.22 (2H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.25 (2H, t, $J = 7.1$ Hz), 4.07 (2H, t, $J = 6.0$ Hz), 5.04 (2H, s), 6.25-6.30 (3H, m), 7.10 (1H, dt, $J = 1.1$ Hz, 8.2 Hz), 7.30-7.32 (1H, m), 7.36-7.39 (2H, m), 7.43-7.44 (2H, m)

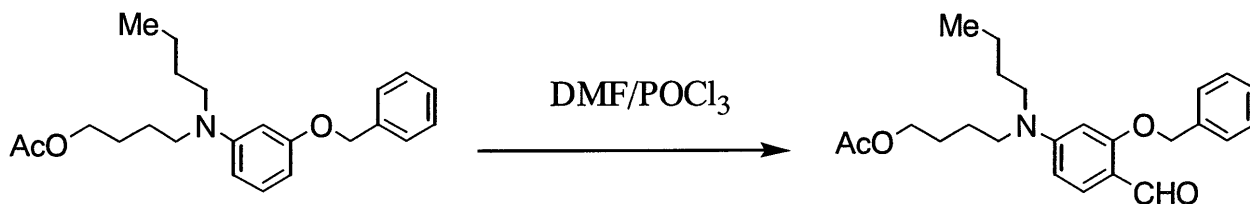
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.01, 20.3, 21.0, 23.8, 26.2, 29.4, 50.6, 50.9, 64.3, 69.9, 99.4, 101.1, 105.3, 127.5, 127.8, 128.6, 129.9, 137.5, 149.4, and 160.

50

2, 171.2

【0337】

(66-3) 4-[(3-ベンジルオキシ-4-ホルミルフェニル)ブチルアミノ]ブチルアセテート
【化274】



10

N,N-ジメチルホルムアミド 10 mlを氷冷下攪拌しながら塩化ホスホリル1.11 g (7.24 mmol)を8分間で滴下した。1時間攪拌した後4-[(3-ベンジルオキシフェニル)ブチルアミノ]ブチルアセテート2.67 g (7.23 mmol)を4 mlのN,N-ジメチルホルムアミドに溶解して滴下した。1時間攪拌後徐々に加熱して50℃で3時間さらに70℃で0.5時間攪拌した。氷浴で冷却しながら20%酢酸ナトリウム水20 mlを滴下し、1時間攪拌した。酢酸エチルで抽出し、飽和炭酸水素ナトリウム水、次いで飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、黄色油状物を2.14 g得た。(収率74.7%)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.94 (3H, t, J = 7.7 Hz), 1.29-1.35 (2H, m), 1.49-1.54 (2H, m), 1.58-1.64 (4H, m), 2.05 (3H, s), 3.26 (2H, t, J = 7.7 Hz), 3.31 (2H, t, J = 7.7 Hz), 4.07 (2H, t, J = 6.0 Hz), 5.18 (2H, s), 6.01 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.25 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 7.33 (1H, t, J = 7.1 Hz), 7.38-7.44 (4H, m), 7.73 (1H, d, J = 8.8 Hz), 10.25 (1H, s)

20

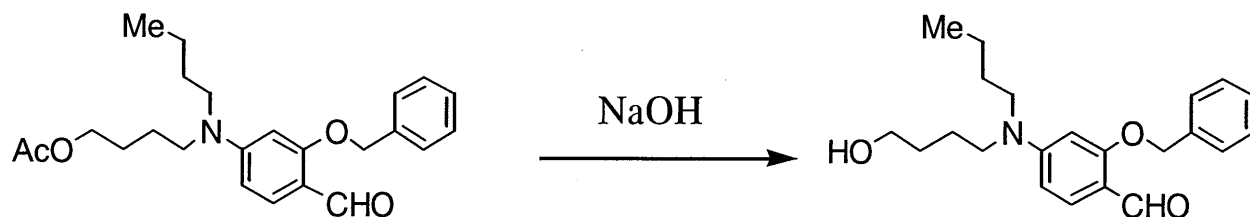
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 13.7, 20.0, 20.7, 23.6, 25.9, 29.1, 50.4, 50.7, 63.7, 69.9, 94.3, 104.5, 114.4, 126.6, 127.8, 128.5, 130.1, 136.5, 153.6, 162.9, 170.8, 186.9

【0338】

(66-4) 2-ベンジルオキシ-4-[ブチル(4-ヒドロキシブチル)アミノ]ベンズアルデヒド

【化275】

30



4-[(3-ベンジルオキシ-4-ホルミルフェニル)ブチルアミノ]ブチルアセテート2.14 g (5.38 mmol)をエタノール10 mlに溶解し、これに10%水酸化ナトリウム水8 mlを加えて室温下30分攪拌した。反応液を100 mlの水に注いでクロロホルムで抽出した。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮した。残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、黄色液を1.63 g得た。(収率85.2%)

40

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.94 (3H, t, J = 7.7 Hz), 1.29-1.35 (2H, m), 1.50-1.66 (6H, m), 3.27 (2H, t, J = 7.7 Hz), 3.32 (2H, t, J = 7.7 Hz), 3.66 (2H, t, J = 6.0 Hz), 5.18 (2H, s), 6.03 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.26 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 7.31-7.43 (6H, m), 7.72 (1H, d, J = 8.8 Hz), 10.24 (1H, s)

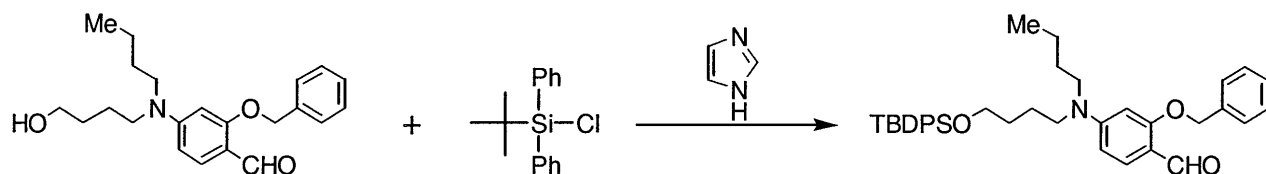
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 14.0, 20.3, 23.8, 29.5, 30.0, 51.0, 51.1, 62.5, 70.2, 94.6, 104.8, 114.6, 127.0, 128.1, 128.8, 130.4, 136.9, 154.16, 163.3, 187.2

【0339】

(66-5) 2-ベンジルオキシ-4-[ブチル[4-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)ブチル]ア

50

ミノ]ベンズアルデヒド
【化276】

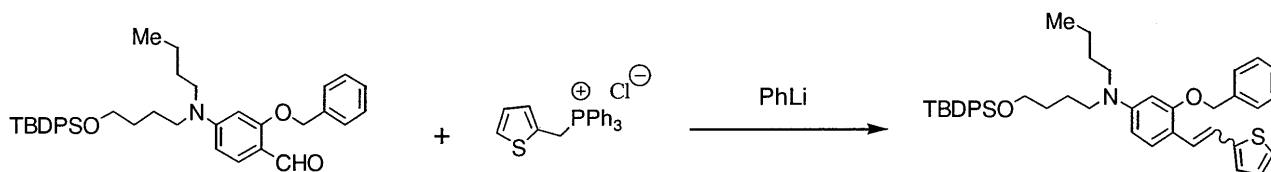


2-ベンジルオキシ-4-[ブチル(4-ヒドロキシブチル)アミノ]ベンズアルデヒド1.63 g (4.59 mmol) およびイミダゾール1.2 g (17.63 mmol) をN,N-ジメチルホルムアミド20 mlに溶解した。室温下攪拌しながらtert-ブチルクロルジフェニルシラン1.27 g (4.62 mmol)を滴下した。2時間攪拌後水に加えて酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。無色油状物を2.08 g得た。(収率76.5%)

【0340】

(66-6) [3-ベンジルオキシ-4-(2-チオフェン-2-イルビニル)フェニル]ブチル[4-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)ブチル]アミン

【化277】

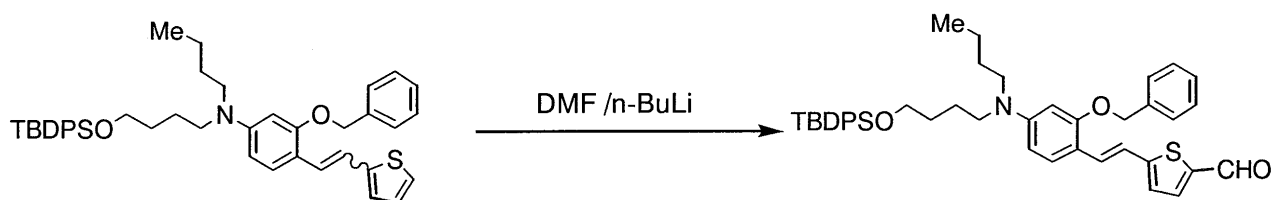


アルゴン気流下テトラヒドロフラン 20 mlにフェニルリチウム (19% ジブチルエーテル溶液) 1.7 g (3.83 mmol)を加え、氷冷下塩化2-テニル トリフェニルホスホニウム 1.38 g (3.49 mmol)を5分間で添加した。10分間攪拌した後2-ベンジルオキシ-4-[ブチル[4-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)ブチル]アミノ]ベンズアルデヒド2.07 g (3.49 mmol)を50 mlのテトラヒドロフランに溶解して8分間で滴下した。氷冷下2時間攪拌した後水に注いで酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、淡褐色油状物を2.03 g得た。(収率86.4%)

【0341】

(66-7) 5-[2-[2-ベンジルオキシ-4-[ブチル[4-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)ブチル]アミノ]フェニル]ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド

【化278】



アルゴン気流下テトラヒドロフラン20 mlに[3-ベンジルオキシ-4-(2-チオフェン-2-イルビニル)フェニル]ブチル[4-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)ブチル]アミン2.02 g (3.0 mmol)を溶解し、-66~-72℃に冷却下n-ブチルリチウム (1.6 molヘキサン溶液) 2.8 ml (4.48 mmol)を滴下した。35分攪拌後N,N-ジメチルホルムアミド0.3 ml (3.9 mmol)を滴下した。1.5時間攪拌後浴を外して昇温し、-10℃で水10 mlを滴下した。次いで100 mlの水に注いで酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。得られた赤橙色油状物1.43 gをエーテル150 mlに溶解し、これに沃素50 mgを添加した。室温下30

分攪拌した後5%亜硫酸水素ナトリウム水で洗浄した。さらに飽和食塩水で洗浄後無水硫酸マグネシウムで脱水し濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、赤色油状物を1.21 g得た。(収率57.6%)

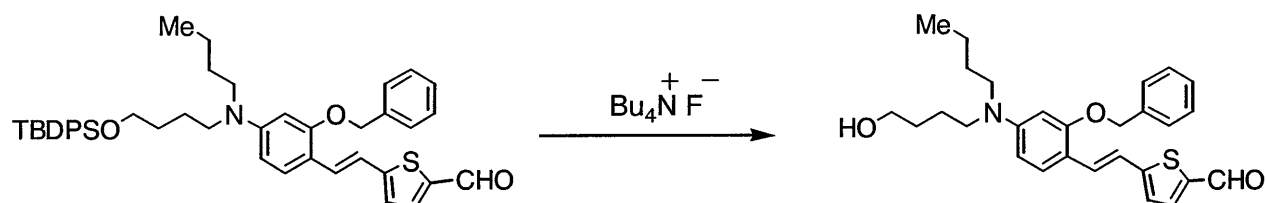
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.93 (3H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.04 (9H, s), 1.26-1.31 (2H, m), 1.47-1.55 (4H, m), 1.60-1.64 (2H, m), 3.21 (2H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.24 (2H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.67 (2H, t, $J = 6.0$ Hz), 5.13 (2H, s), 6.10 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.25 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.98 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.10 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.29-7.43 (12H, m), 7.46 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.60 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.65-7.66 (4H, m), 9.79 (1H, s)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 19.2, 20.3, 23.9, 26.9, 29.5, 30.0, 50.9, 51.0, 63.6, 70.4, 96.5, 105.0, 112.8, 116.3, 124.4, 127.0, 127.7, 127.9, 128.7, 128.9, 129.3, 129.6, 133.9, 135.6, 137.2, 137.7, 139.7, 149.8, 155.7, 158.3, 182.3

【0342】

(66-8) 5-[2-[2-ベンジルオキシ-4-[ブチル(4-ヒドロキシブチル)アミノ]フェニル]ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド

【化279】



5-[2-[2-ベンジルオキシ-4-[ブチル[4-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)ブチル]アミノ]フェニル]ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド1.2 g (1.71 mmol) をテトラヒドロフラン10 mlに溶解した。室温下攪拌しながらフッ化テトラブチルアンモニウム (1mol/L テトラヒドロフラン溶液) 7.6 ml (7.6 mmol) を滴下した。1.5時間攪拌した後水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、赤色結晶を554 mg得た。(収率70.1%)

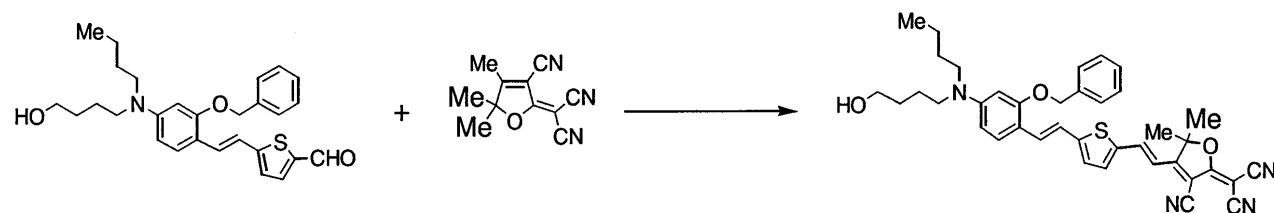
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.93 (3H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.28-1.34 (2H, m), 1.48-1.63 (6H, m), 3.24 (2H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.28 (2H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.65 (2H, t, $J = 6.0$ Hz), 5.17 (2H, s), 6.13 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.27 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.98 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.12 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.32-7.48 (7H, m), 7.60 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 9.79 (1H, s)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 23.8, 29.5, 30.1, 50.9, 51.0, 62.6, 70.4, 96.6, 105.1, 113.0, 116.4, 124.5, 127.0, 127.9, 128.7, 128.9, 129.2, 137.2, 137.7, 139.7, 149.8, 155.7, 158.3, 182.3

【0343】

(66-9) 2-[4-[2-[5-[2-[2-ベンジルオキシ-4-[ブチル(4-ヒドロキシブチル)アミノ]フェニル]ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化280】



エタノール7 mlおよびテトラヒドロフラン2 mlに5-[2-[2-ベンジルオキシ-4-[ブチル(4-ヒドロキシブチル)アミノ]フェニル]ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド218 mg (0.

47 mmol) および2-(3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル103 mg (0.52 mmol) を溶解した。これに酢酸アンモニウム40 mg (0.52 mmol) を加えて室温下90時間攪拌した。析出した結晶をろ取し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。さらにメタノールで洗浄してmp 216-217℃の暗褐色結晶を171 mg得た。(収率56.4%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.94 (3H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.28-1.34 (2H, m), 1.48-1.64 (6H, m), 1.73 (6H, s), 3.26 (2H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.30 (2H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.66 (2H, t, $J = 6.0$ Hz), 5.21 (2H, s), 6.12 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.29 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.50 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 6.94 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 7.14 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.31 (1H, d, $J = 4.4$ Hz), 7.34-7.49 (7H, m), 7.75 (1H, d, $J = 15.4$ Hz)

10

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 23.8, 26.6, 29.5, 30.0, 50.9, 51.0, 55.3, 62.6, 70.4, 95.2, 96.4, 96.8, 105.3, 111.1, 111.3, 111.7, 112.5, 112.9, 116.2, 126.6, 126.9, 128.0, 128.7, 129.4, 130.9, 137.0, 137.1, 138.0, 139.4, 150.4, 156.4, 158.7, 172.8, 175.9

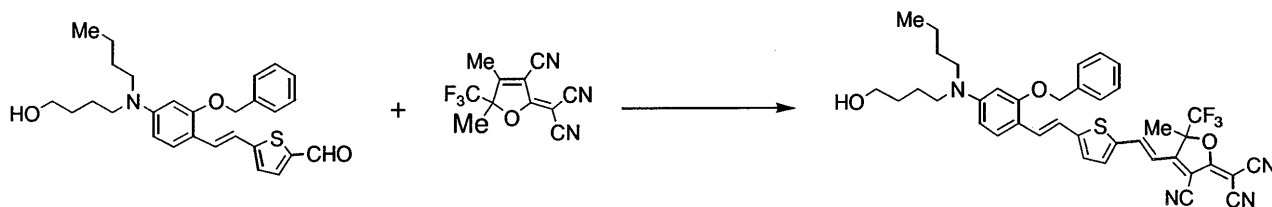
【0344】

実施例 67

2-[4-[2-[5-[2-[2-ベンジルオキシ-4-[ブチル(4-ヒドロキシブチル)アミノ]フェニル]ビニル]チオフエン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5-メチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

20

【化281】



エタノール8 mlに5-[2-[2-ベンジルオキシ-4-[ブチル(4-ヒドロキシブチル)アミノ]フェニル]ビニル]チオフエン-2-カルボアルデヒド 180 mg (0.39 mmol) および2-(3-シアノ-4,5-ジメチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル108 mg (0.43 mmol) を溶解して50℃に加熱下3時間攪拌した。析出した結晶をろ取し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。さらにメタノールで洗浄してmp 176-178℃の暗褐色結晶を200 mg得た。(収率73.8%)

30

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.94 (3H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.28-1.34 (2H, m), 1.49-1.66 (6H, m), 1.88 (3H, s), 3.27 (2H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.32 (2H, t, $J = 7.1$ Hz), 3.66 (2H, t, $J = 6.0$ Hz), 5.22 (2H, s), 6.12 (1H, s), 6.30 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.40 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 6.99 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.17 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 7.35-7.47 (7H, m), 7.54 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 8.12 (1H, d, $J = 15.4$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.9, 19.3, 20.3, 23.9, 29.5, 30.0, 50.99, 51.04, 57.2, 62.5, 70.4, 93.3, 93.5, 94.6, 96.2, 105.5, 109.9, 110.9, 111.4, 112.9, 116.1, 122.1, 127.0, 127.4, 128.1, 128.7, 130.0, 132.6, 137.0, 137.8, 140.3, 141.1, 150.9, 159.2, 159.4, 161.6, 175.4

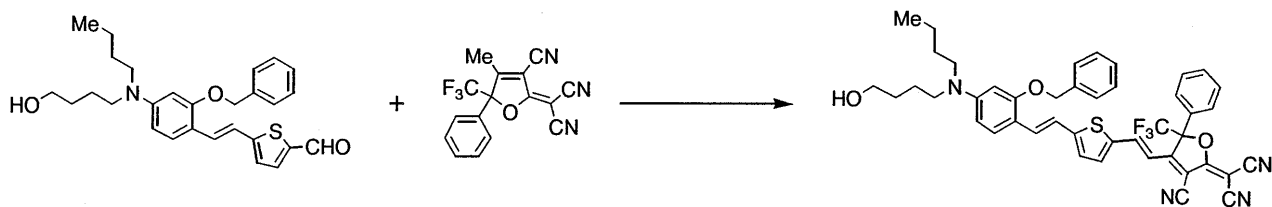
40

【0345】

実施例 68

2-[4-[2-[5-[2-[2-ベンジルオキシ-4-[ブチル(4-ヒドロキシブチル)アミノ]フェニル]ビニル]チオフエン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化 2 8 2】



エタノール 8 ml に 5-[2-[2-ベンジルオキシ-4-[ブチル(4-ヒドロキシブチル)アミノ]フェニル]ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド 155 mg (0.33 mmol) および 2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル 116 mg (0.37 mmol) を溶解して 65℃ に加熱下 1 時間攪拌した。タール様物を傾寫で採り、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。さらにメタノール中で結晶化後ろ取して mp 181-183℃ の暗褐色結晶を 153 mg 得た。(収率 60.2%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.93 (3H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.29-1.34 (2H, m), 1.48-1.64 (6H, m), 3.26 (2H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.31 (2H, t, $J = 7.1$ Hz), 3.66 (2H, t, $J = 6.0$ Hz), 5.21 (2H, s), 6.11 (1H, s), 6.28 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.55 (1H, d, $J = 14.9$ Hz), 6.94 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.14 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.20 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.33-7.56 (12H, m), 7.78 (1H, d, $J = 14.9$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 13.9, 20.3, 23.8, 29.5, 30.0, 51.0, 57.5, 62.5, 70.4, 96.2, 105.5, 110.9, 111.1, 111.2, 111.3, 113.0, 116.2, 122.3, 126.8, 126.9, 127.4, 128.1, 128.7, 129.7, 129.8, 129.9, 131.5, 132.6, 137.0, 137.8, 140.1, 141.6, 150.8, 159.2, 159.5, 161.7, 175.5

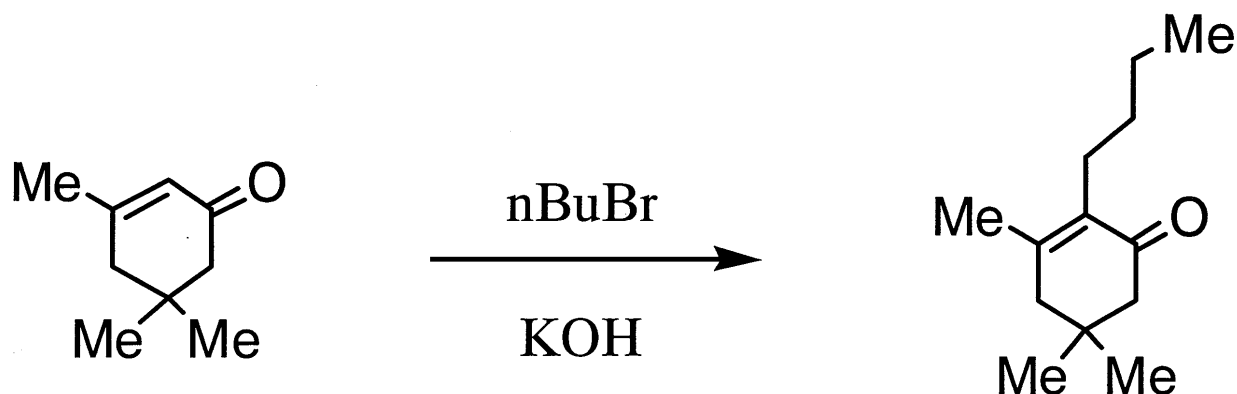
【0 3 4 6】

実施例 6 9

2-[4-[3-[2-ブチル-3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]-1-プロペニル]-3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

(69-1) 2-ブチル-3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキセノン

【化 2 8 3】



イソホロン 10.0 g (72.36 mmol) および 1-ブロモブタン 14.9 g (95.6 mmol) を 1-メチル-2-ピロリドン 60 ml に溶解した。これに粉末状水酸化カリウム 8.1 g (144.4 mmol) を加え、70℃ に加熱しながら 6 時間攪拌した。反応液を水に加えて酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮した。残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、黄色油状物を 6.31 g 得た。(収率 44.9%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.90 (3H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.00 (6H, s), 1.25-1.35 (4H, m), 1.91 (3H, s), 2.21 (2H, s), 2.23 (2H, s), 2.28 (2H, t, $J = 7.7$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 21.3, 22.9, 24.8, 28.2, 31.4, 32.7, 47.0, 51.4, 134.8, 152.3, 199.0

【0 3 4 7】

10

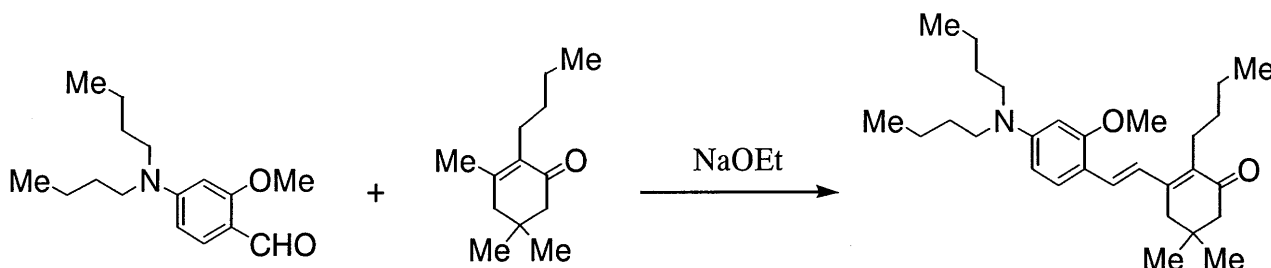
20

30

40

50

(69-2) 3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2-ブチル-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセノン
【化284】



10

エタノール15 mlにナトリウム0.3 g (13.0 mmol)を溶解し、これに4-ジブチルアミノ-2-メトキシベンズアルデヒド2.63 g (10.0 mmol)および2-ブチル-3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキセノン2.22 g (11.0 mmol)をエタノール5 mlに溶解して添加した。次いで酢酸アンモニウム0.36 gを添加し、60℃に加熱下22時間攪拌した。酢酸エチル100 mlを加えて飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮した。残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗赤色油状物を465 mg得た。(収率10.6%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.93 (3H, t, $J = 6.6$ Hz), 0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.05 (6H, s), 1.33-1.40 (8H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 2.29 (2H, s), 2.51 (2H, s), 2.51-2.53 (2H, m), 3.31 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.87 (3H, s), 6.13 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.28 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 7.20 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.24 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.41 (1H, d, $J = 8.8$ Hz,)

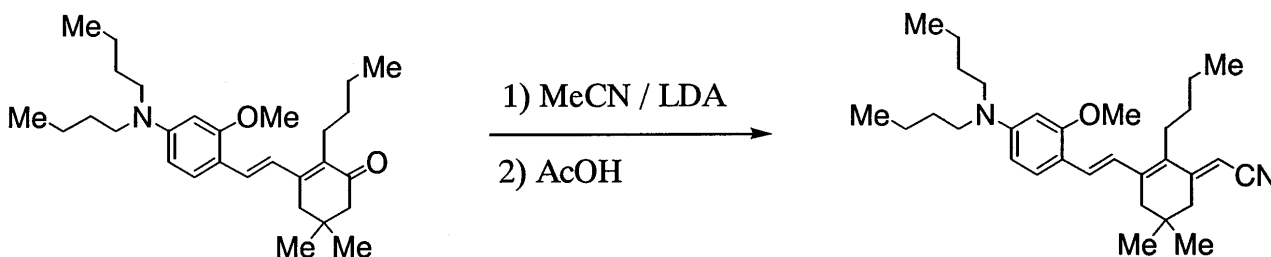
20

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 14.1, 20.4, 23.0, 24.3, 28.5, 29.5, 32.2, 32.4, 39.9, 50.8, 51.6, 55.3, 94.4, 104.7, 113.4, 122.0, 128.3, 129.6, 133.7, 149.0, 150.0, 159.0, 199.3

【0348】

(69-3) [2-ブチル-3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]アセトニトリル

【化285】



30

アルゴン気流下、テトラヒドロフラン2 mlにリチウムジイソプロピルアミド(2 mol/L溶液)3.8 mlを加えてドライアイス/アセトン浴で冷却した。アセトニトリル0.31 g (7.55 mmol)を4 mlのテトラヒドロフラン溶液として滴下した。続いて3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2-ブチル-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセノンを5 mlのテトラヒドロフラン溶液として滴下した。30分攪拌した後ゆっくり昇温し、0℃で水10 mlを滴下した。減圧下有機溶媒を留去した後酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮して赤橙色油状物を得た。これを酢酸4 mlに溶解して75℃に加熱下2時間攪拌した。冷後、ジクロロメタン100 mlを加えて飽和炭酸水素ナトリウム水で中和した。有機層を分取し、無水硫酸マグネシウムで脱水、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、橙色結晶を158 mg得た。(収率39.3%)

40

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.96 (3H, t, $J = 6.6$ Hz), 0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.00 (6H, s), 1.33-1.43 (8H, m), 1.55-1.62 (4H, m), 2.38 (2H, s), 2.44 (2H, t, $J = 7.7$ Hz), 2.50 (2H, s), 3.30 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.86 (3H, s), 6.13 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.27 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 7.09 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.15

50

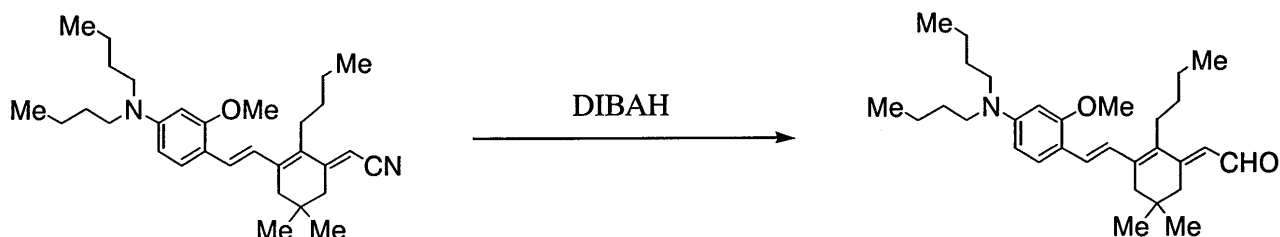
(1H, d, J = 15.9 Hz), 7.36 (1H, d, J = 8.8 Hz)

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 14.0, 20.4, 23.1, 26.9, 27.7, 28.1, 29.5, 30.4, 31.7, 40.4, 43.6, 50.9, 55.3, 89.5, 94.6, 104.7, 113.8, 119.7, 122.2, 127.7, 128.0, 130.6, 140.4, 149.7, 158.7, 159.3

【0349】

(69-4) [2-ブチル-3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]アセトアルデヒド

【化286】



10

[2-ブチル-3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]アセトニトリル158 mg (0.34 mmol) をトルエン5 mlに溶解し、アルゴン気流下ドライアイス/アセトン浴で冷却した。ジイソブチルアルミニウムヒドリド(1.5 mol トルエン溶液)0.46 ml (0.69 mmol) を滴下した。1.5時間攪拌した後昇温し、0℃にて5%塩化アンモニウム水5 mlを滴下した。30分攪拌後分液し、水層を酢酸エチルで洗浄した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後濃縮した。残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、赤色油状物を119 mg得た。(収率74.8%)

20

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 0.95 (3H, t, J = 7.1 Hz), 0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.02 (6H, s), 1.34-1.44 (8H, m), 1.56-1.63 (4H, m), 2.42 (2H, s), 2.51 (2H, t, J = 7.4 Hz), 2.69 (2H, s), 3.31 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.87 (3H, s), 6.13 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.19 (1H, d, J = 8.2 Hz), 6.28 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 7.11 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.23 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.38 (1H, d, J = 8.8 Hz), 10.13 (1H, d, J = 8.2 Hz)

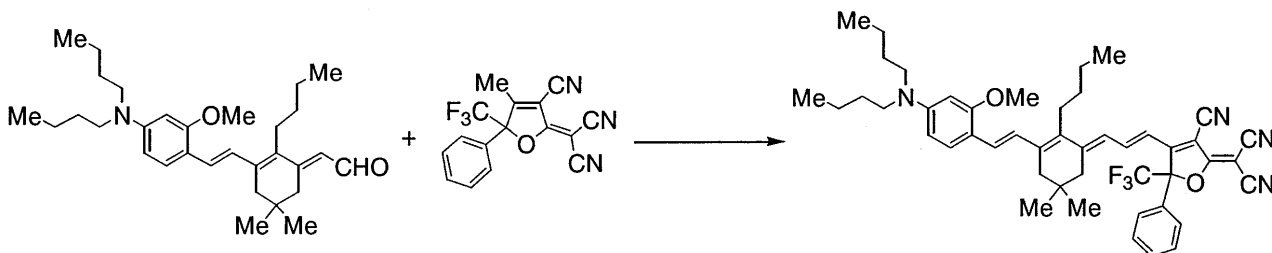
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 14.0, 20.4, 23.2, 27.2, 28.3, 29.6, 30.3, 32.0, 39.6, 40.4, 50.9, 55.3, 60.4, 94.5, 104.7, 113.9, 122.7, 123.2, 127.9, 128.1, 132.6, 141.9, 149.7, 158.1, 158.8, 191.8

30

【0350】

(69-5) 2-[4-[3-[2-ブチル-3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]-1-プロペニル]-3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化287】



40

[2-ブチル-3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]アセトアルデヒド118 mg (0.25 mmol) および2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル90 mg (0.29 mmol) を溶解し、50℃に加熱下40分間攪拌した。溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製後さらにメタノールで洗浄してmp109-113℃の黒色結晶を133 mg得た。(収率68.9%)

50

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.88 (3H, s), 0.97-1.00 (12H, m), 1.34-1.47 (8H, m), 1.59-1.64 (4H, m), 2.17 (1H, d, $J = 15.4$ Hz), 2.28 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 2.47 (2H, s), 2.25 (2H, b), 3.35 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 3.89 (3H, s), 6.09 (1H, d, $J = 2.2$ Hz), 6.30 (1H, dd, $J = 2.2$ Hz, 8.8 Hz), 6.37 (1H, d, $J = 13.7$ Hz), 6.58 (1H, d, $J = 12.6$ Hz), 7.32 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.40 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.41 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.51-7.54 (5H, m), 8.00 (1H, b)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 14.1, 20.3, 23.2, 27.0, 27.8, 28.5, 29.6, 30.7, 32.2, 40.6, 40.8, 55.3, 94.0, 95.2, 105.4, 111.6, 112.1, 114.1, 115.1, 121.3, 122.2, 123.2, 124.9, 126.9, 129.5, 130.8, 131.0, 133.5, 135.6, 147.5, 150.7, 151.3, 159.5, 160.2, 161.3, 176.0

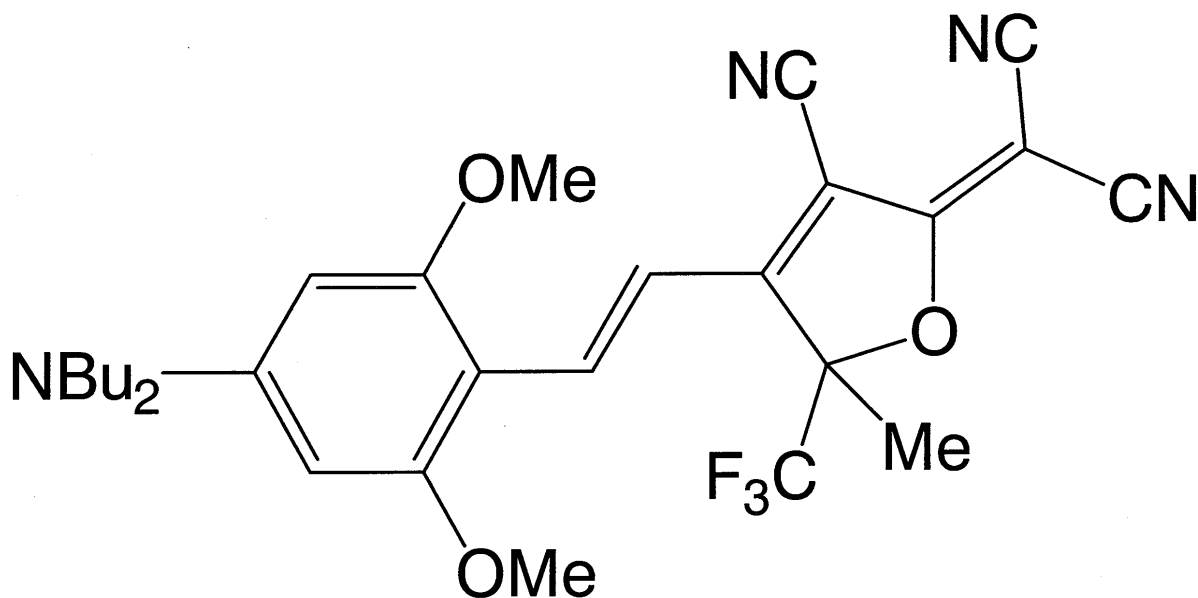
10

【0351】

実施例70

2-{3-シアノ-4-[2-(4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシフェニル)ビニル]-5-メチル-5-トリフルオロメチル-2 (5H)-フラニリデン}プロパンジニトリル

【化288】



20

30

実施例30と同様の操作で合成した。

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) δ : 1.00 (6H, t, $J=7.7\text{Hz}$), 1.42 (4H, m), 1.68 (4H, m), 1.86 (3H, s), 3.44 (4H, m), 3.92 (6H, s), 5.76 (2H, s), 7.17 (1H, d, $J=10.4\text{Hz}$), 8.70 (1H, d, $J=10.4\text{Hz}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150MHz, CDCl_3) δ : 13.8, 20.2, 27.2, 29.6, 51.2, 55.7, 87.8, 96.1, 104.0, 110.0, 112.1, 113.2, 114.1, 131.6, 14.07, 154.5, 163.4, 176.6, 176.9

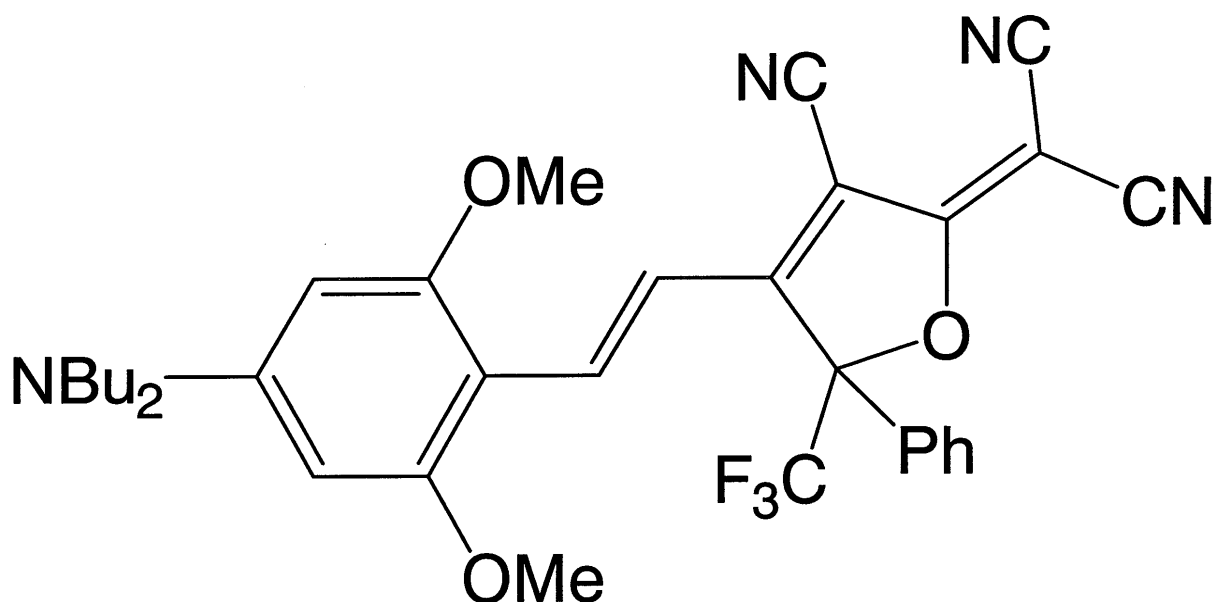
【0352】

実施例71

2-{3-シアノ-4-[2-(4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシフェニル)ビニル]-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2 (5H)-フラニリデン}プロパンジニトリル

40

【化 2 8 9】



10

実施例30と同様の操作で合成した。

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3) δ : 0.98 (6H, t, $J=7.7\text{Hz}$), 1.39 (4H, m), 1.64 (4H, m), 3.41 (4H, t, $J=7.7\text{Hz}$), 3.83 (6H, s), 5.69 (2H, s), 7.31 (1H, b), 7.46-7.48 (3H, m), 7.52-7.53 (2H, m), 8.42 (1H, b)

20

$^{13}\text{C-NMR}$ (150MHz, CDCl_3) δ : 13.8, 20.1, 29.7, 51.4, 55.7, 88.0, 105.3, 106.4, 110.8, 112.1, 113.0, 126.7, 129.1, 130.6, 131.5, 144.0, 155.9, 164.3, 177.0, 183.6

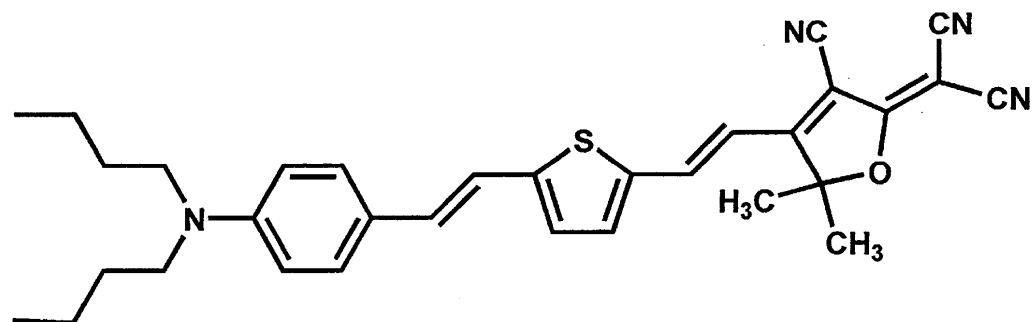
【0 3 5 3】

比較例 1

2-[4-[2-[5-[2-(4-ジブチルアミノフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化 2 9 0】

30

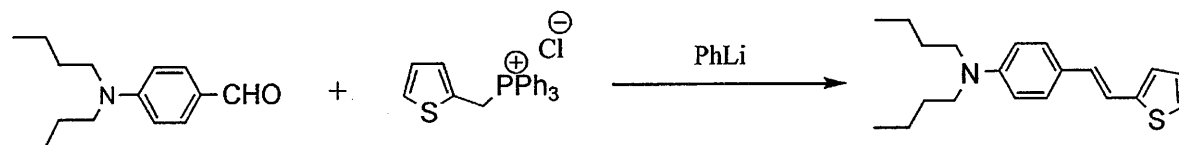


【0 3 5 4】

(1-1) ジブチル[4-[2-(チオフェン-2-イル)ビニル]フェニル]アミン

【化 2 9 1】

40



アルゴン気流下テトラヒドロフラン70 mlにフェニルリチウム(19% ジブチルエーテル溶液)10.45 g (23.6 mmol)を加え、冷却しながら塩化2-テニルトリフェニルホスホニウム8.09 g (20.5 mmol)を添加した。次いで4-(ジブチルアミノ)ベンズアルデヒド4.92 g (21.0 mmol)を滴下した。同温度で1時間攪拌した後水に注ぎトルエンで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマ

50

トグラフィーにて精製し、得られた橙色液をトルエン200 mlに溶解し、沃素200 mgを加えた。室温下15分攪拌後水に加えて分液した。有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、橙色油状物を6.09 g得た。(収率94.8%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.96 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.32-1.39 (4H, m), 1.55-1.60 (4H, m), 3.28 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 6.60 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.84 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 6.95 (1H, d, $J = 3.9$ Hz), 6.96 (1H, d, $J = 3.9$ Hz), 6.99 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.09 (1H, t, $J = 3.0$ Hz), 7.31 (2H, d, $J = 8.8$ Hz)

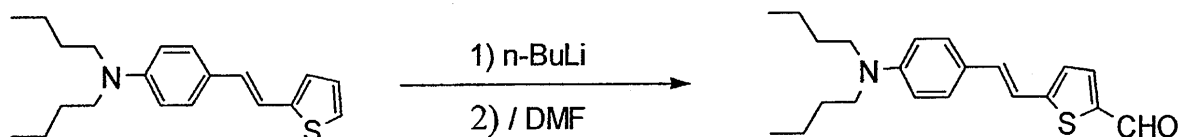
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 29.5, 50.8, 116.9, 128.8, 111.7, 122.7, 124.1, 124.2, 127.4, 127.6, 128.8, 144.2, 147.8

10

【0355】

(1-2) 5-[2-[4-(ジブチルアミノ)フェニル]ビニル]チオフエン-2-カルボアルデヒド

【化292】



アルゴン気流下ジブチル[4-[2-(チオフエン-2-イル)ビニル]フェニル]アミン3.0 g (0.97 mmol)をテトラヒドロフランに溶解した。冷却しながらn-ブチルリチウム (1.6 Mヘキサン溶液) 9.0 ml (14.4 mmol)を滴下した。1時間攪拌後N,N-ジメチルホルムアミド0.87 g (11.9 mmol)を滴下した。20分後昇温し、水30 mlを滴下した後テトラヒドロフランを留去し、クロロホルムで抽出した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。赤橙色油状物を3.12 g得た。(収率95.5%)

20

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.96 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.33-1.39 (4H, m), 1.55-1.61 (4H, m), 3.30 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 6.61 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.96 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.07 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.03 (1H, d, $J = 4.2$ Hz), 7.35 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.61 (1H, t, $J = 4.2$ Hz), 9.81 (1H, s)

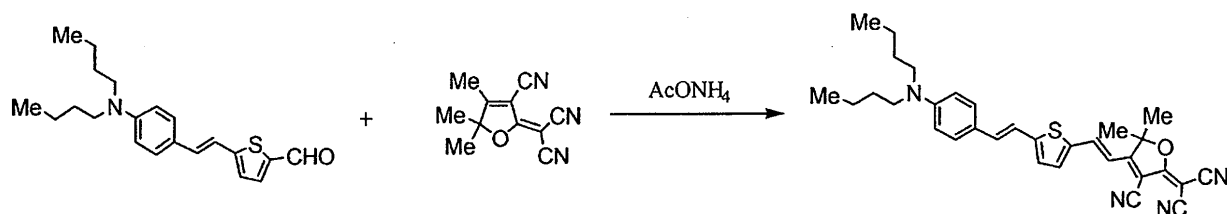
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 29.4, 50.7, 115.5, 133.7, 111.5, 122.8, 124.7, 128.5, 137.6, 140.0, 148.7, 154.5, 182.2

30

【0356】

(1-3) 2-[4-[2-[5-[2-(4-ジブチルアミノフェニル)ビニル]チオフエン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化293】



40

エタノール/テトラヒドロフラン混合溶媒に5-[2-[4-(ジブチルアミノ)フェニル]ビニル]チオフエン-2-カルボアルデヒド 170 mg (0.50 mmol)および2-(3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル110 mg (0.55 mmol)を溶解した。これに酢酸アンモニウム42 mgを加えて室温下攪拌した。溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。さらにエタノールで洗浄してmp 208-209°Cの黒色結晶を198 mg得た。(収率76.1%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.57-1.62 (4H, m), 1.75 (6H, s), 3.32 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 6.55 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 6.63 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.98 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.02 (1H, d, $J = 3.8$ Hz), 7.

50

08 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.36 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.37 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.77 (1H, d, J = 15.9 Hz)

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 26.6, 29.5, 50.8, 55.8, 95.8, 96.9, 111.1, 111.5, 111.7, 112.3, 115.3, 122.7, 126.7, 129.0, 135.1, 137.2, 137.8, 139.4, 149.2, 154.8, 172.9, 175.8

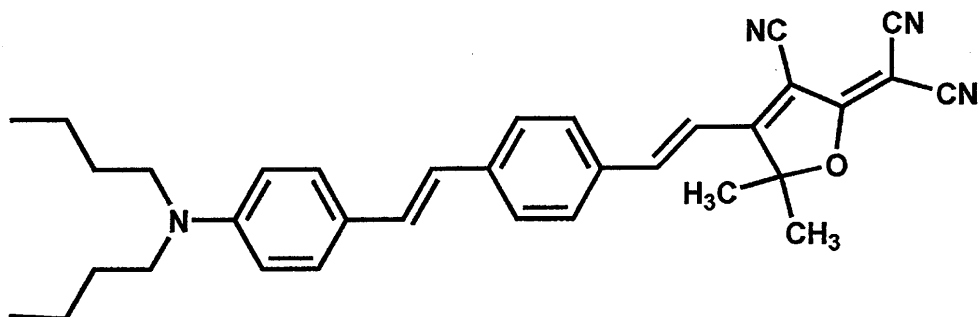
【0357】

比較例 2

2-[4-[2-[4-[2-(4-ジブチルアミノフェニル)ビニル]フェニル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化294】

10

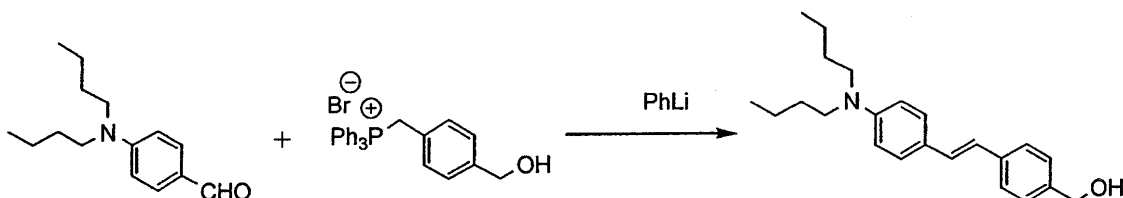


【0358】

20

(2-1) 4-[2-[4-(ジブチルアミノ)フェニル]ビニル]ベンジルアルコール

【化295】



アルゴン気流下テトラヒドロフラン40 mlにフェニルリチウム(19% ジブチルエーテル溶液)8.0 g (18.1 mmol)を加え、冷却しながら臭化4-(ヒドロキシメチル)ベンジルトリフェニルホスホニウム3.81 g (8.2 mmol)を添加した。同温度で攪拌した後4-(ジブチルアミノ)ベンズアルデヒド2.0 g (8.6 mmol)を加えた。同温度で1時間攪拌後水に加え、トルエンで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水した。トルエンを留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、黄色液を2.37 g得た。(収率85.5%)

30

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.96 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.33-1.39 (4H, m), 1.55-1.60 (4H, m), 3.28 (4H, t, J = 7.7 Hz), 4.66 (2H, d, J = 4.9 Hz), 6.62 (2H, d, J = 8.8 Hz), 6.86 (1H, d, J = 16.5 Hz), 7.02 (1H, d, J = 16.5 Hz), 7.31 (2H, d, J = 8.3 Hz), 7.37 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.45 (2H, d, J = 8.3 Hz)

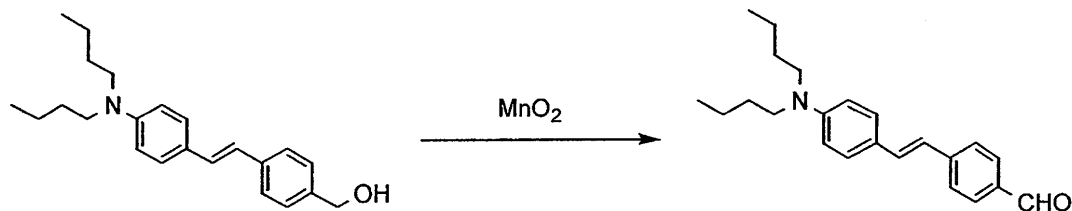
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 29.5, 50.8, 65.3, 111.6, 123.2, 124.1, 126.1, 127.4, 127.7, 129.0, 138.0, 139.2, 148.0

40

【0359】

(2-2) 4-[2-[4-(ジブチルアミノ)フェニル]ビニル]ベンズアルデヒド

【化 2 9 6】



活性二酸化マンガン 6.0 g (69.0 mmol)をジクロロメタン30 mlに懸濁させ、4-[2-[4-(ジブチルアミノ)フェニル]ビニル]ベンジルアルコール 1.17 g (3.45 mmol) をジクロロメタンに溶解して添加した。室温下20時間攪拌後ろ過し、溶媒を留去した後シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。黄色結晶を0.74 g得た。(収率64.1%)

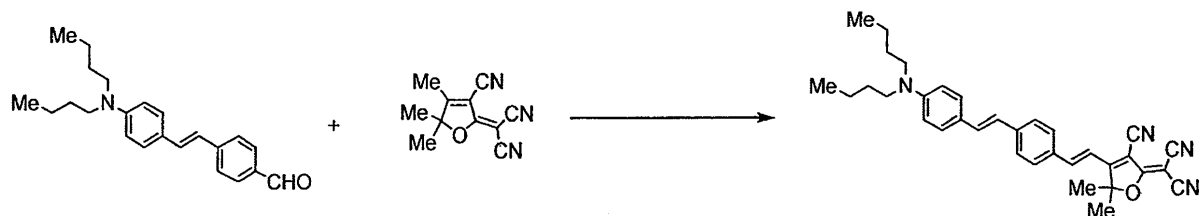
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, $J = 7.7$ Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.56-1.62 (4H, m), 3.30 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 6.63 (2H, d, $J = 8.2$ Hz), 6.89 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.19 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.40 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.59 (2H, d, $J = 8.3$ Hz), 7.82 (2H, d, $J = 8.3$ Hz), 9.95 (1H, s)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 29.5, 50.8, 111.6, 122.0, 123.5, 126.1, 128.4, 130.2, 132.7, 134.4, 144.8, 148.5, 191.6

【0 3 6 0】

(2-3) 2-[4-[2-[4-[2-(4-ジブチルアミノフェニル)ビニル]フェニル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

【化 2 9 7】



エタノール/テトラヒドロフラン混合溶媒に4-[2-(4-ジブチルアミノフェニル)ビニル]ベンズアルデヒド180 mg (0.54 mmol) および2-(3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル118 mg (0.59 mmol) を溶解した。これに酢酸アンモニウム 46 mg (0.60 mmol) を加えて室温下攪拌した。溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。さらにエタノールで洗浄し、mp 224-226℃の黒色結晶を245 mg 得た。(収率88.4%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.97 (6H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.34-1.41 (4H, m), 1.57-1.62 (4H, m), 1.80 (6H, s), 3.31 (4H, t, $J = 7.7$ Hz), 6.63 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 6.88 (1H, d, $J = 15.9$ Hz), 7.00 (1H, d, $J = 16.5$ Hz), 7.21 (1H, d, $J = 16.5$ Hz), 7.41 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.54 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.59 (2H, d, $J = 8.8$ Hz), 7.61 (1H, d, $J = 15.9$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.0, 20.3, 26.6, 29.5, 50.8, 57.2, 97.4, 98.7, 110.5, 111.1, 111.6, 111.9, 113.3, 121.7, 123.5, 126.7, 128.7, 129.8, 131.6, 132.9, 134.8, 147.1, 148.7, 173.7, 175.5

【0 3 6 1】

試験例 1

実施例 1～15 及び比較例 1～2 で得られた化合物について、以下のように熱分解開始温度 (Td)、最大吸収スペクトル (λ_{max})、超分極率 (β) を測定した。結果を表 6 及び表 7 に示す。

【0 3 6 2】

[熱分解開始温度 (Td) の測定]

熱分解開始温度 (Td) は、株式会社リガク製差動型示差熱天秤装置 TG8120 を使用し、測定試料 5 mg、基準試料は Al_2O_3 、窒素雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で測定を行った。

【0363】

[超分極率 (β) の測定]

超分極率 (β) は、参考論文 (“Intermolecular Coupling Enhancement of the Molecular Hyperpolarizability in Multichromophoric Dipolar Dendrons”, Shiyoshi Yokoyama, Tatsuo Nakahama, Akira Otomo, and Shinro Mashiko, Journal of the American Chemical Society, vol. 122, pages 3174–3181 (2000).) に記載の方法と同様に行った。レーザー光源は、アイシン精機株式会社製エルビウムドープファイバーレーザー (フェムトライト C-40-SP, BS-60、波長 $1.56\mu\text{m}$ 、パルス幅 100fs 、繰り返し 50MHz 、出力 60mW) を用いた。光検出器は、浜松ホトニクス株式会社製光電子増倍管 (R3896) を用いた。非線形光学化合物を $1,4$ -ジオキサンに $5\mu\text{mol}/\text{l}$ の濃度に調整し測定試料とした。参考論文に記載の方法でレーザー光を照射し、発生する第 2 光調波強度を光電子増倍管で検出し、参照試料の超分極率と比較することによって非線形光学化合物の超分極率 (β_r) を求めた。参照試料としては、溶媒として用いたクロロホルムの超分極率 ($-0.49 \times 10^{-30}\text{esu}$)、または参考論文 (“Pyrroline Chromophores for Electro-Optics”, Sei-Hum Jang, Jingdong Luo, Neil M. Tucker, Amalia Leclercq, Egbert Zojer, Marne A. Haller, Tae-Dong Kim, Jae-Wook Kang, Kimberly Firestone, Denise Bale, David Lao, Jason B. Benedict, Dawn Cohen, Werner Kaminsky, Bart Kahr, Jean-Juc Bredas, Philip Reid, Larry R. Dalton, and Alex K.-Y. Jen, Chemistry of Materials, 18(13), pages 2982–2988 (2006)) に記載の非線形光学化合物 (No. 5b) の超分極率を用いた。

【0364】

[極大吸収波長 (λ_{max}) の測定]

非線形光学化合物の極大吸収波長 (λ_{max}) は、 $1,4$ -ジオキサン中に非線形光学化合物を $5\mu\text{mol}/\text{l}$ の濃度で調整し、株式会社島津製作所製紫外可視分光光度計 (UVmini-1240) を用いて測定した。

【0365】

【表 6】

	T_d (°C)	$\lambda_{\max}$ (nm)	β $\times 10^{-30}(\text{esu})$	β_r
比較例 1	257.7	610	2179	1
実施例 1	247.0	643	7256	3.3
実施例 2	199.2	710	11309	5.2
実施例 3	206.5	726	12181	5.6
実施例 4	252.6	644	7539	3.5
実施例 5	193.7	713	11876	5.5
実施例 6	219.8	727	10916	4.8
実施例 13	283.3	648	8389	3.9
実施例 14	261.2	716	11875	5.5
実施例 15	230.3	731	10437	4.8

(β_r は、比較例 1 の超分極率に対する比を示す)

【0366】

【表 7】

	T_d (°C)	$\lambda_{\max}$ (nm)	β $\times 10^{-30}(\text{esu})$	β_r
比較例 2	258.4	550	653	1
実施例 7	271.1	573	1216	1.9
実施例 8	255.7	629	2694	4.1
実施例 9	235.9	637	2609	4.0
実施例 10	261.1	576	1654	2.5
実施例 11	256.5	637	3656	5.6
実施例 12	232.3	644	3394	5.2

(β_r は、比較例 2 の超分極率に対する比を示す)

【0367】

表 6 及び表 7 から明らかなように、本発明に係る非線形光学化合物（実施例 1～15）の熱分解開始温度（ T_d ）は、比較例 1～2 の非線形光学化合物に比べて、有意な差異はなかった。しかしながら、本発明に係る非線形光学化合物（実施例 1～15）の超分極率（ β ）は、比較例 1～2 の非線形光学化合物に比べて、格段に向上することが示された。

【0368】

10

20

30

40

50

本試験結果から、本発明に係る非線形光学化合物は、比較例 1～2 の非線形光学化合物に比べて、有意に耐熱性を損なうことなく、非線形光学特性が顕著に優れていることが判明した。

【0369】

試験例 2

実施例 1～6、13～18、27-1～27-28、28～30、35～57 及び比較例 1 で得られた化合物について、以下のように熱分解開始温度 (T_d)、最大吸収スペクトル (λ_{max})、超分極率 (β) を測定した。結果を表 8 に示す。

【0370】

[熱分解開始温度 (T_d) の測定]

10

熱分解開始温度 (T_d) は、株式会社リガク製差動型示差熱天秤装置 TG8120 を使用し、測定試料 5 mg、基準試料は Al_2O_3 、窒素雰囲気下、昇温速度 $10^\circ C / 分$ の条件で測定を行った。

【0371】

[超分極率 (β) の測定]

超分極率 (β) の測定および非共鳴超分極率 (β_0) の算出は、参考論文 (“Intermolecular Coupling Enhancement of the Molecular Hyperpolarizability in Multichromophoric Dipolar Dendron”, Shiyoshi Yokoyama, Tatsuo Nakahama, Akira Otomo, and Shinro Mashiko, Journal of the American Chemical Society, vol. 122, pages 3174–318 (2000).) に記載の方法と同様に行った。レーザー光源は、スペクトラフィジックス社製 Nd:YAG レーザー OPO システム (Quanta Ray Nd:YAG レーザー、OPO versaScan、波長 $1.90 \mu m$ 、パルス幅 20 nsec、繰り返し $10 Hz$ 、出力 90 mW) を用いた。光検出器は、浜松ホトニクス株式会社製光電子増倍管 (R2658) を用いた。非線形光学化合物をクロロホルムに $5 \mu mol / l$ の濃度に調整し測定試料とした。参考論文に記載の方法でレーザー光を照射し、発生する第 2 光調波強度を光電子増倍管で検出し、参照試料の超分極率と比較することによって非線形光学化合物の超分極率 (β) を求めた。参照試料としては、溶媒として用いたクロロホルムの超分極率 ($-0.49 \times 10^{-30} esu$)、または参考論文 (“Pyrroline Chromophores for Electro-Optics”, Sei-Hum Jang, Jingdong Luo, Neil M. Tucker, Amalia Leclercq, Egbert Zojer, Marnie A. Haller, Tae-Dong Kim, Jae-Wook Kang, Kimberly Firestone, Denise Bale, David Lao, Jason B. Benedict, Dawn Cohen, Werner Kaminsky, Bart Kahr, Jean-Juc Bredas, Philip Reid, Larry R. Dalton, and Alex K.-Y. Jen, Chemistry Materials, vol. 28, pages 2982–2988 (2006)) に記載の非線形光学化合物 (No. 5b) の超分極率を用いた。

20

30

40

【0372】

[極大吸収波長 (λ_{max}) の測定]

非線形光学化合物の極大吸収波長 (λ_{max}) は、クロロホルム中に非線形光学化合物を $10 \mu mol / l$ の濃度で調整し、株式会社日立製作所製紫外可視分光光度計 (U-4000) を用いて測定した。

【0373】

【表 8 - 1】

	T_d (°C)	$\lambda_{\max}$ (nm)	β $\times 10^{-30}(\text{esu})$	β_r	β_o $\times 10^{-30}(\text{esu})$	β_{or}
比較例 1	257.7	685	1498	1	627	1
実施例 1	247.0	719	2666	1.8	976	1.6
実施例 2	199.2	814	9551	6.4	2073	3.3
実施例 3	206.5	819	10856	7.2	2270	3.6
実施例 4	252.6	715	3161	2.1	1176	1.9
実施例 5	193.7	812	9491	6.3	2090	3.3
実施例 6	219.8	823	10203	6.8	2068	3.3
実施例 13	283.3	724	4434	3.0	1589	2.5
実施例 14	261.2	826	11864	7.9	2348	3.7
実施例 15	230.3	839	12911	8.6	2287	3.6
実施例 16	187.6	716	2913	1.9	1080	1.7
実施例 17	256.1	824	11535	7.7	2320	3.7
実施例 18	231.4	836	12538	8.4	2281	3.6
実施例 27-1	261.8	717	3490	2.3	1288	2.1
実施例 27-2	200.6	818	9906	6.6	2087	3.3
実施例 27-3	215.2	829	10856	7.2	2096	3.3
実施例 27-4	279.0	706	2589	1.7	999	1.6
実施例 27-5	237.1	810	8988	6.0	2008	3.2
実施例 27-6	226.4	818	10461	7.0	2204	3.5
実施例 27-7	259.9	710	3127	2.1	1188	1.9
実施例 27-8	251.3	812	8498	5.7	1871	3.0
実施例 27-9	231.1	816	7700	5.1	1647	2.6
実施例 27-10	251.3	713	2943	2.0	1104	1.8
実施例 27-11	224.1	813	8409	5.6	1838	2.9
実施例 27-12	202.4	821	8732	5.8	1798	2.9
実施例 27-13	250.4	713	2262	1.5	849	1.4
実施例 27-14	248.4	809	7830	5.2	1762	2.8
実施例 27-15	230.9	816	9432	6.3	2017	3.2

10

20

30

40

【表 8 - 2】

	T_d (°C)	$\lambda_{\max}$ (nm)	β $\times 10^{-30}(\text{esu})$	β_r	β_o $\times 10^{-30}(\text{esu})$	β_{or}
実施例 27-16	247.0	712	2506	1.7	944	1.5
実施例 27-17	183.1	814	6776	4.5	1470	2.3
実施例 27-18	187.6	823	8248	5.5	1672	2.7
実施例 27-19	296.5	701	3259	2.2	1282	2.0
実施例 27-20	258.0	806	6510	4.3	1496	2.4
実施例 27-21	253.3	808	7041	4.7	1595	2.5
実施例 27-22	267.6	676	2046	1.4	882	1.4
実施例 27-23	257.5	774	4743	3.2	1330	2.1
実施例 27-24	246.1	781	5865	3.9	1580	2.5
実施例 27-25	276.1	662	1459	1.0	659	1.1
実施例 27-26	235.4	742	4313	2.9	1425	2.3
実施例 27-27	208.7	756	5112	3.4	1578	2.5
実施例 27-28	191.6	826	7935	5.3	1570	2.5
実施例 28	261.3	592	1321	0.9	730	1.2
実施例 29	223.8	629	2658	1.8	1329	2.1
実施例 30	216.5	632	3435	2.3	1702	2.7
実施例 35	238.9	675	3356	2.2	1452	2.3
実施例 36	210.6	731	2786	1.9	968	1.5
実施例 37	211.0	737	3445	2.3	1165	1.9
実施例 38	216.8	696	1962	1.3	787	1.3
実施例 39	259.2	826	4810	3.2	952	1.5
実施例 40	205.4	833	6375	4.3	1190	1.9
実施例 41	265.3	721	3507	2.3	1273	2.0
実施例 42	257.5	819	4778	3.2	999	1.6
実施例 43	235.9	830	4366	2.9	836	1.3
実施例 44	251.5	717	4546	3.0	1678	2.7
実施例 45	245.9	830	4926	3.3	943	1.5
実施例 46	238.8	747	4299	2.9	1387	2.2

【表 8 - 3】

	T_d (°C)	$\lambda_{\max}$ (nm)	β $\times 10^{-30}(\text{esu})$	β_r	β_0 $\times 10^{-30}(\text{esu})$	β_{0r}
実施例 47	204.4	919	17572	11.7	-	-
実施例 48	216.4	927	21311	14.2	-	-
実施例 49	262.2	750	5254	3.5	1670	2.7
実施例 50	188.5	928	11432	7.6	-	-
実施例 51	211.8	933	11386	7.6	-	-
実施例 52	257.9	678	2362	1.6	1011	1.6
実施例 53	251.3	749	4360	3.2	1553	2.5
実施例 54	233.6	840	10124	6.8	1777	2.8
実施例 55	233.7	846	10718	7.2	1778	2.8
実施例 56	307	767	4374	2.9	1275	2.0
実施例 57	301	767	4603	3.1	1341	2.1

10

20

(β_r 及び β_{0r} は、それぞれ比較例 1 の超分極率及び非共鳴超分極率に対する比を示す)

【0374】

表 8 から明らかなように、本発明に係る非線形光学化合物（実施例 1～6、13～18、27-1～27-28、28～30、35～57）の熱分解開始温度（ T_d ）は、比較例 1 の非線形光学化合物に比べて、有意な差異はなかった。しかしながら、本発明に係る非線形光学化合物（実施例 1～6、13～18、27-1～27-28、28～30、35～57）の超分極率（ β ）は、比較例 1 の非線形光学化合物に比べて、格段に向上することが示された。

30

【0375】

本試験結果から、本発明に係る非線形光学化合物は、比較例 1 の非線形光学化合物に比べて、有意に耐熱性を損なうことなく、非線形光学特性が顕著に優れていることが判明した。

【産業上の利用可能性】

【0376】

本発明に基づく非線形光学化合物は、ドナー構造部 D に置換オキシ基で置換されたアリール基を含むことで、有意に耐熱性を損なうことなく、非線形光学特性を向上させる効果を有する。このような大きな非線形光学効果を示す非線形光学化合物を含む材料により非線形光学素子を作製することにより、より小さな外場の印加により光の強度や位相を変化させることが可能となる。

40

【0377】

例えば、電気光学効果を用いた光変調器においては、より低い電力で光変調器を駆動することが可能となり、省エネルギー化が図れるとともに、小型化が可能となる。また、大きな非線形光学効果は、弱い電場でも光の強度や位相が変化することから、電子集積回路の漏洩電界を測定する電界センサーや、テラヘルツ電磁波のセンサーなどにも用いることが可能となる。さらには、電子回路との組み合わせにより電子回路間の光による信号伝達などにも用いることができるようになる。

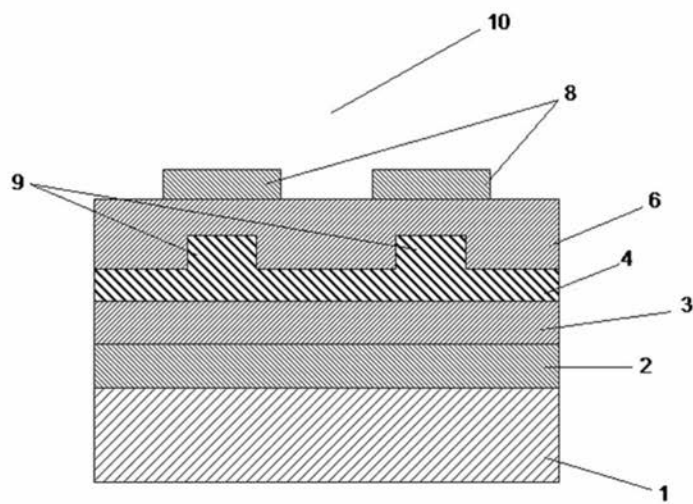
【符号の説明】

【0378】

50

1 …基板、2 …下部電極、3 …第1クラッド層、4 …コア層、6 …第2クラッド層、8 …上部電極、9 …光導波路コア、10 …光導波路（非線形光学素子）

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
G 0 2 F 1/061 5 0 1

- (72)発明者 青木 勲
東京都小金井市貫井北町4-2-1 国立研究開発法人情報通信研究機構内
- (72)発明者 三木 秀樹
東京都小金井市貫井北町4-2-1 国立研究開発法人情報通信研究機構内
- (72)発明者 田澤 英久
神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内
- (72)発明者 横山 士吉
福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内