(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 3 月 3 日(03.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/024774 A1

(51) 国際特許分類:
C09B 23/00 (2006.01) *G02F 1/361* (2006.01)
C09B 62/002 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064216

(22) 国際出願日: 2010 年 8 月 24 日(24.08.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-192738 2009 年 8 月 24 日(24.08.2009) JP
特願 2010-104951 2010 年 4 月 30 日(30.04.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人情報通信研究機構 **(NATIONAL INSTITUTE OF INFORMATION AND COMMUNICATIONS TECHNOLOGY)** [JP/JP]; 〒1848795 東京都小金井市貫井北町４－２－１ Tokyo (JP). 住友電気工業株式会社 **(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.)** [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP). 国立大学法人九州大学 **(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION)** [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目１０番１号 Fukuoka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大友 明 **(OTOMO, Akira)** [JP/JP]; 〒1848795 東京都小金井市貫井北町４－２－１ 独立行政法人情報通信研究機構内 Tokyo (JP). 青木 勲 **(AOKI, Isao)** [JP/JP]; 〒1848795 東京都小金井市貫井北町４－２－１ 独立行政法人情報通信研究機構内 Tokyo (JP). 三木 秀樹 **(MIKI, Hideki)** [JP/JP]; 〒1848795 東京都小金井市貫井北町４－２－１ 独立行政法人情報通信研究機構内 Tokyo (JP). 田澤 英久 **(TAZAWA, Hidehisa)** [JP/JP]; 〒2448588 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 Kanagawa (JP). 横山 士吉 **(YOKOYAMA, Shiyoshi)** [JP/JP]; 〒8128581 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 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 岩谷 龍 **(IWATANI, Ryo)**; 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島２丁目１番３１号 京阪堂島ビル３階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2011/024774 A1

(54) **Title**: SECOND-ORDER NON-LINEAR OPTICAL COMPOUND AND NON-LINEAR OPTICAL ELEMENT COMPRISING SAME

(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) **Abstract**: Disclosed are: a chromophore having a dramatically superior non-linear optical activity compared to conventional chromophores; and a non-linear optical element comprising the chromophore. Specifically disclosed are: a chromophore comprising a donor structure moiety (D), a π-conjugated bridge structure moiety (B) and an acceptor structure moiety (A), wherein the donor structure moiety (D) contains an aryl group substituted by a substituted oxy group; and a non-linear optical element comprising the chromophore.

(57) 要約: 課題：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、当該発色団を含む非線形光学素子を提供する。 解決手段：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む発色団、及び、当該発色団を含む非線形光学素子。

明　細　書

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

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

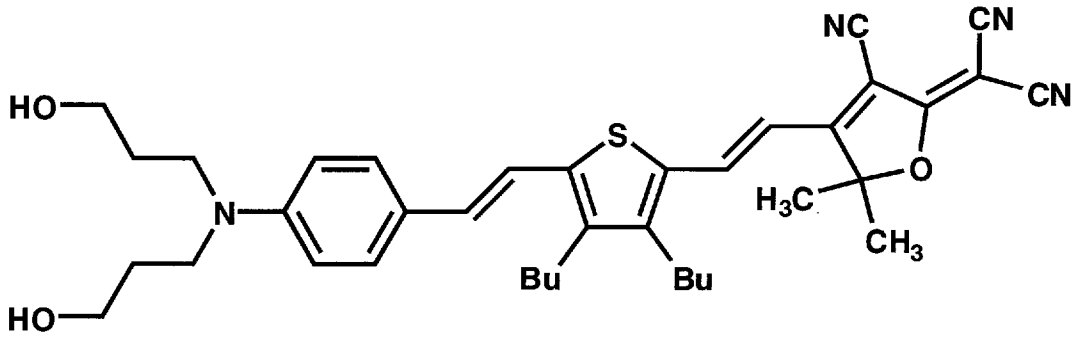
[0002] 非線形光学材料は、電場や磁場などの外場により光の強度や位相を変化させることができることから、光通信機器やレーザー機器における光制御素子として実用化されている。なかでも光変調器、光スイッチ、光メモリーなどのデバイスは、非線形光学材料の電気光学効果を利用したものである。

[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] 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]



[0006] 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６０６７１８６号明細書

特許文献2：特表２００４－５０１１５９号公報

非特許文献

[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-βNonlinear Optical Chromophores.” Y.-J. Cheng, et. al., Chem. Mater. Vol.19, 1154 (2009)

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] 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。

[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、

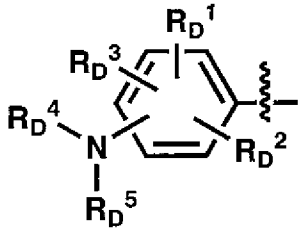
＜３＞当該アリール基がさらに置換基を有していてもよいアミノ基で置換されていてもよい、上記＜１＞又は＜２＞項に記載の発色団、

＜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]



(D-1)

（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なって、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なって、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

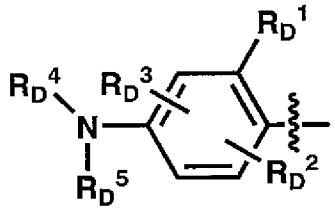
R_D^4及びR_D^5は結合する窒素原子と一緒になって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

（ａ）R_D^2及び－Ｎ$R_D^4R_D^5$、並びに、（ｂ）R_D^3及び－Ｎ$R_D^4R_D^5$はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒になって、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]



(D-1-1)

（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なって、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

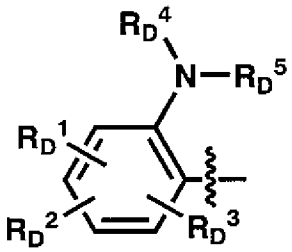
R_D^4及びR_D^5は結合する窒素原子と一緒になって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

（ａ）R_D^2及び－$NR_D^4R_D^5$、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なって、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]



(D-1-2)

（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なって、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なって、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

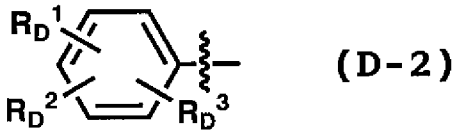
R_D^4及びR_D^5は、結合する窒素原子と一緒になって、置換基を有していてもよい飽和複素環を形成する、又は

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なって、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]



(D-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、

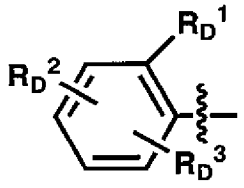
（１）R_D^2及びR_D^3は隣接する２つの炭素原子と一緒になって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このときR_D^1はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、又は、

（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なって、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]



(D-2-1)

（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；

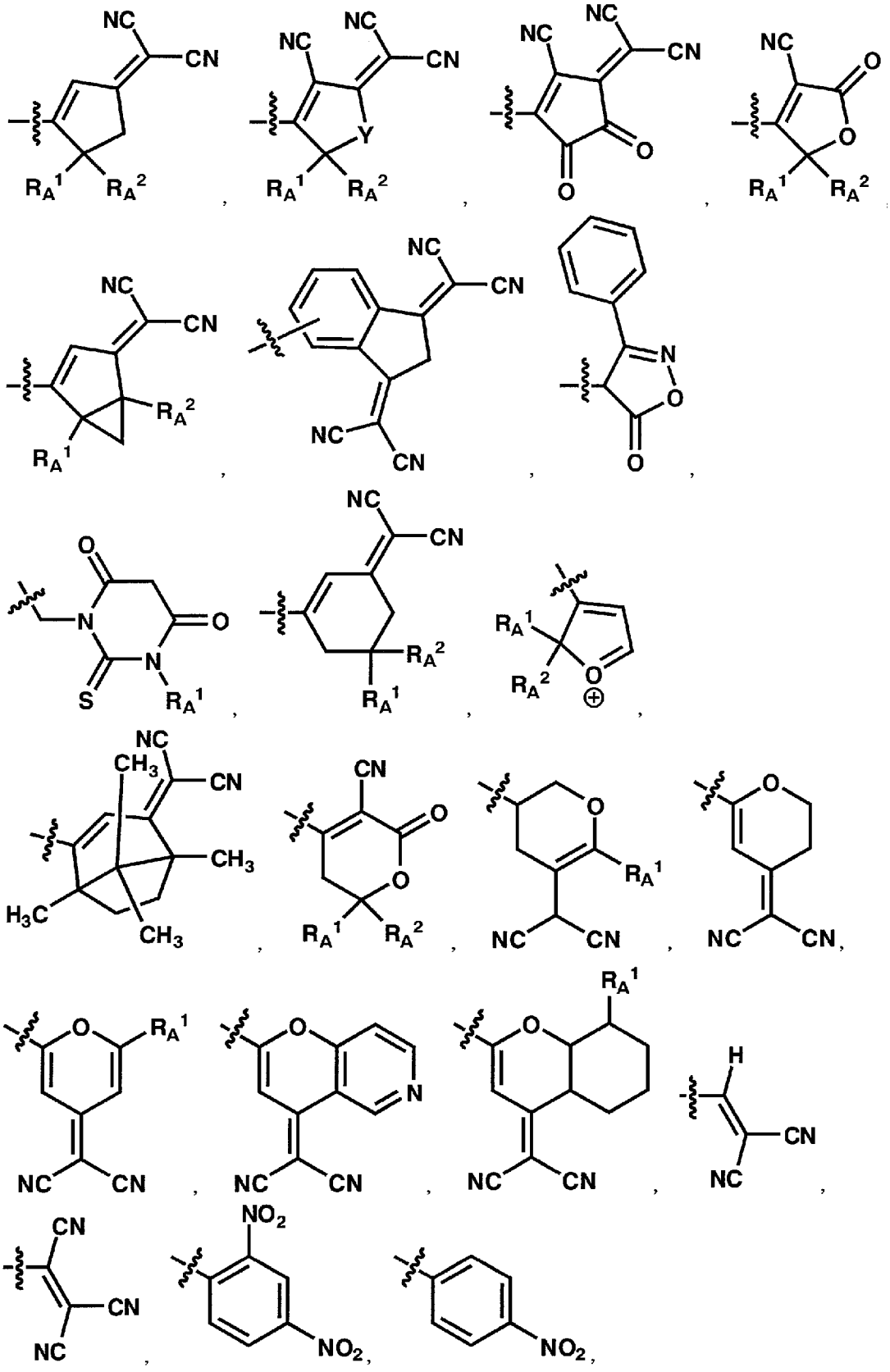
R_D^2及びR_D^3はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

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なって、置換基を有していてもよい環を形成してもよい）

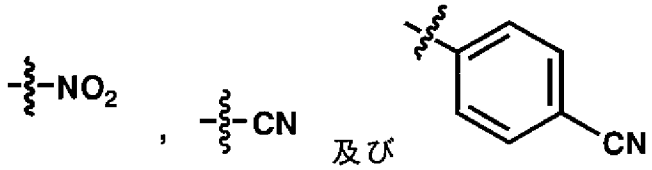
で表わされる、上記＜１＞、＜２＞、＜４＞、＜５＞及び＜９＞項のいずれかに記載の発色団、

[0021] ＜１１＞アクセプター構造部Ａが、

[化7]



[化8]



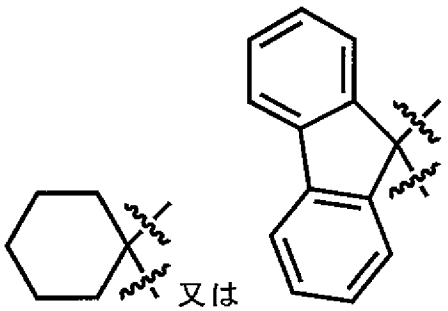
（ここで、

Ｙは、－ＣＲ$_{A}^{1}$Ｒ$_{A}^{2}$－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－ＳｉＲ$_{A}^{1}$Ｒ$_{A}^{2}$－、－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；

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なって、置換基を有していてもよい

[化9]

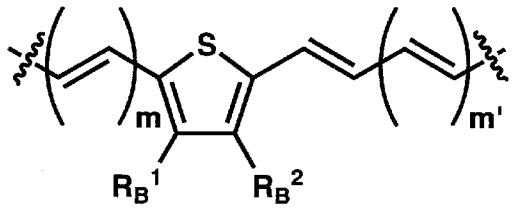


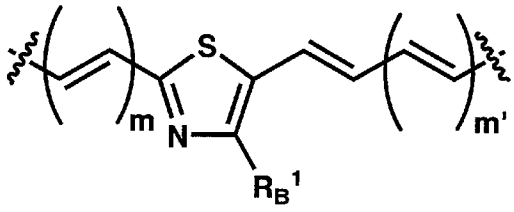
を形成する）

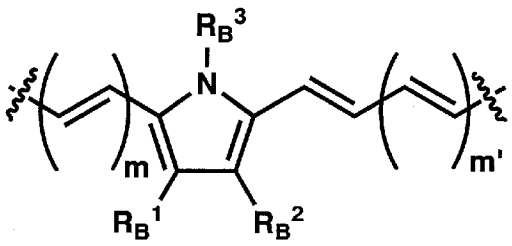
からなる群より選択される式で表される、上記＜１＞～＜１０＞項のいずれかに記載の発色団、

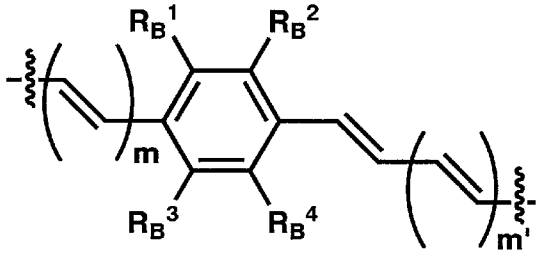
[0022] ＜１２＞炭素－炭素共役ブリッジ構造部Ｂが、

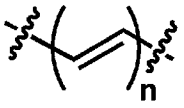
[化10]

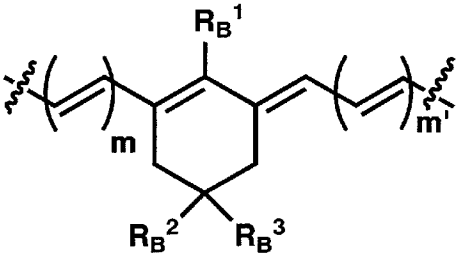

,

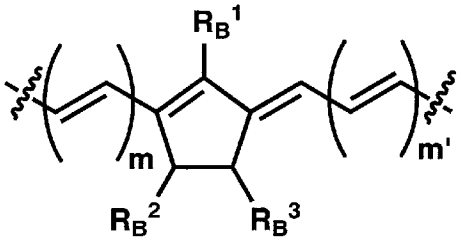

,

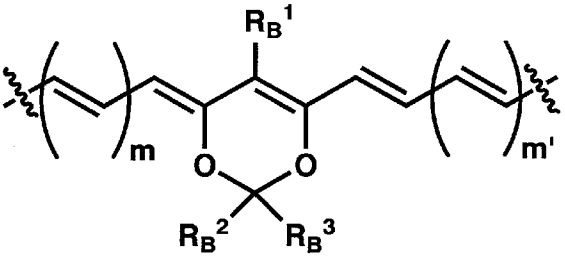

,

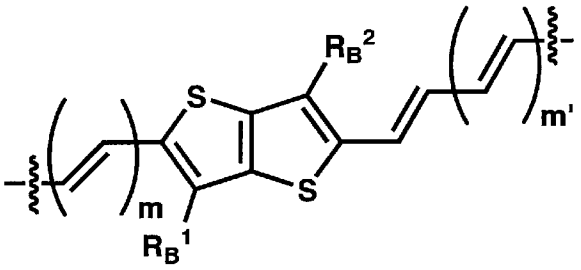

,


,

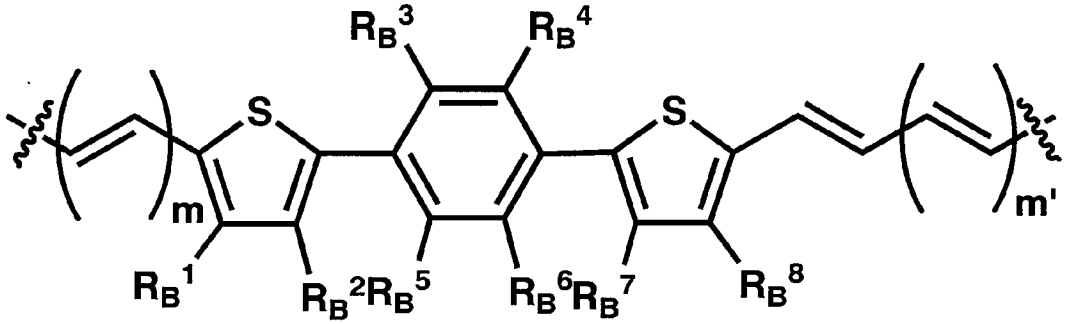

,


,

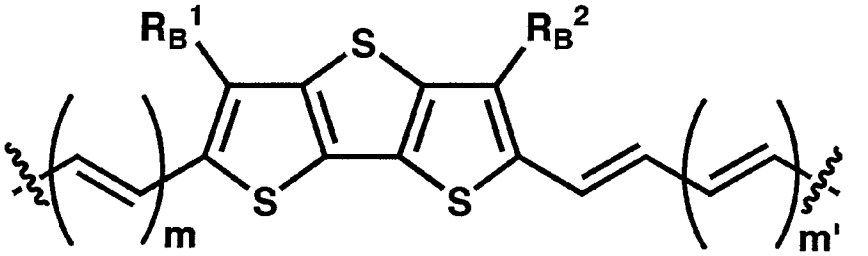

,


,

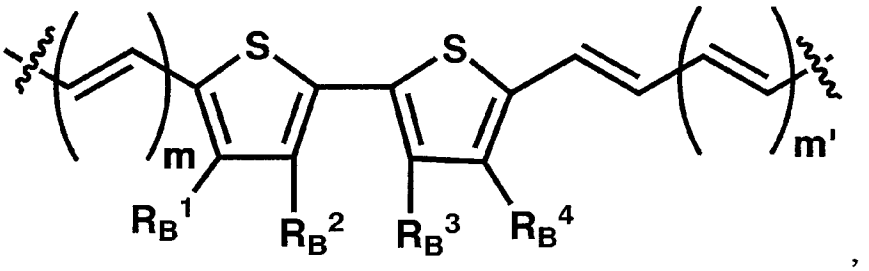
[化11]



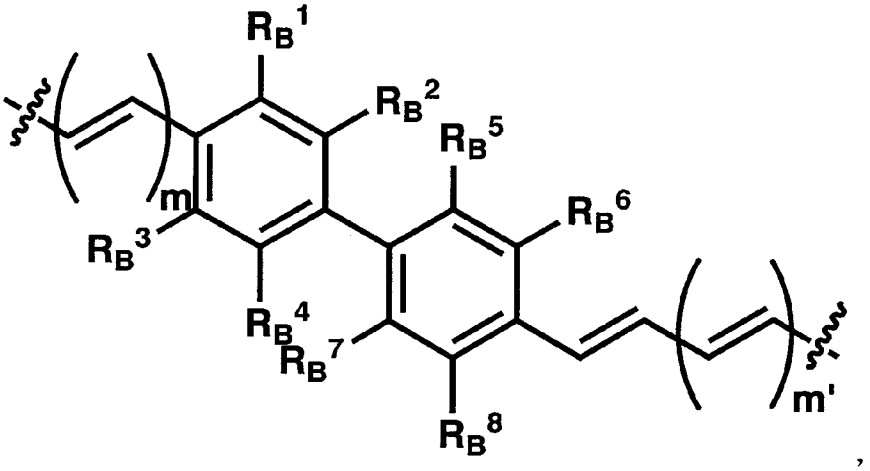
,



,

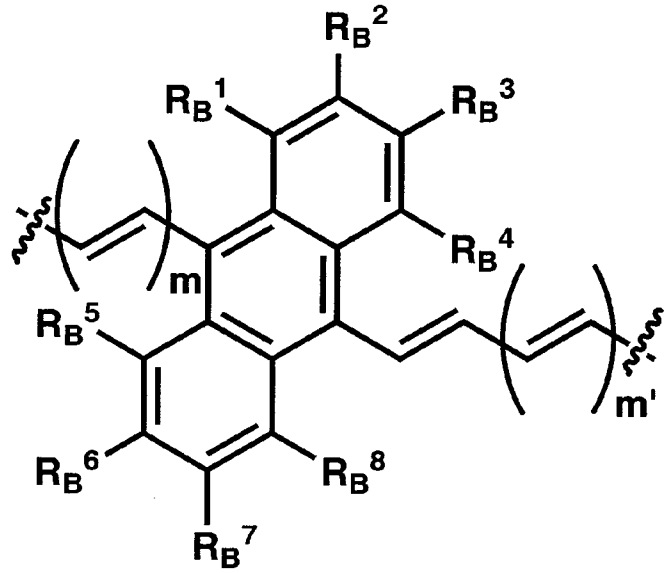


,

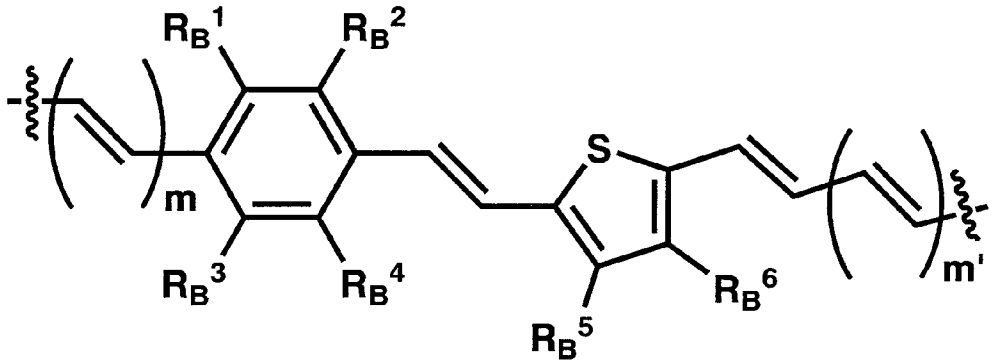


,

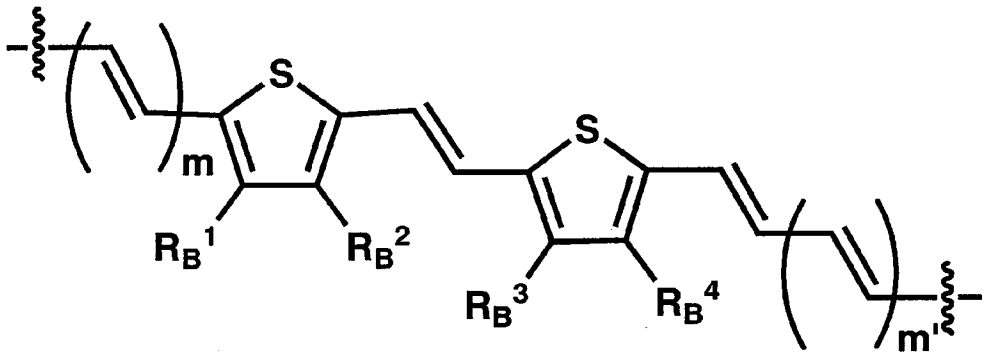
[化12]



,



及び



（ここで、

R_B^1～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；

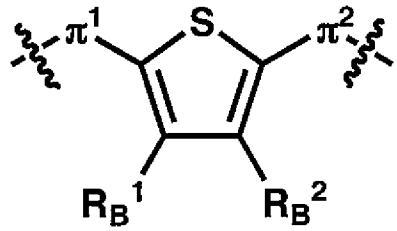
ｎは１～５の整数を示す；

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＞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]



(B-I)

（ここで、

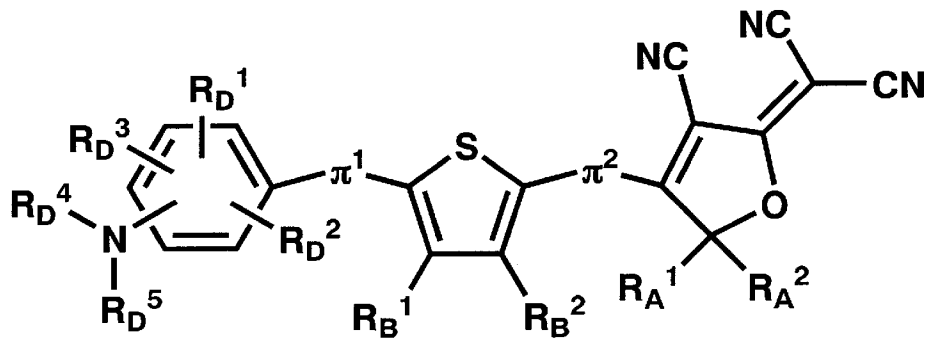
π^1及びπ^2はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素－炭素共役π結合を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

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] ＜１４＞式Ｉ－１

[化14]



(I-1)

（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なって、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なって、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なって、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－$NR_D^4R_D^5$、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なって、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

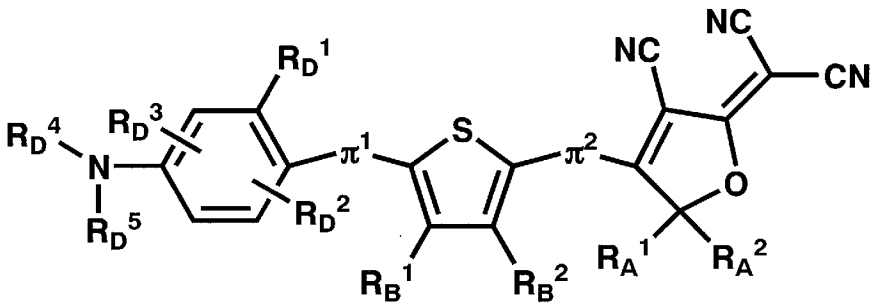
示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

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]



(I-1-1)

（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なって、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なって、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－$NR_D^4R_D^5$、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なって、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；

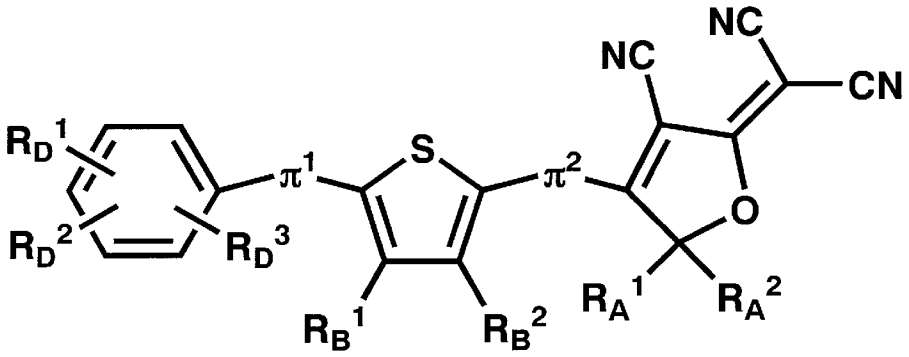
R_B^1及びR_B^2はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

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]



(I-2)

（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なって、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なって、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；

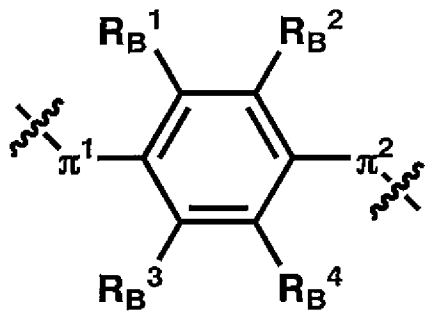
R_B^1及びR_B^2はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

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、

[0027] ＜１７＞炭素－炭素共役ブリッジ構造部Bが、式Ｂ－ＩＩ

[化17]



(B-II)

（ここで、

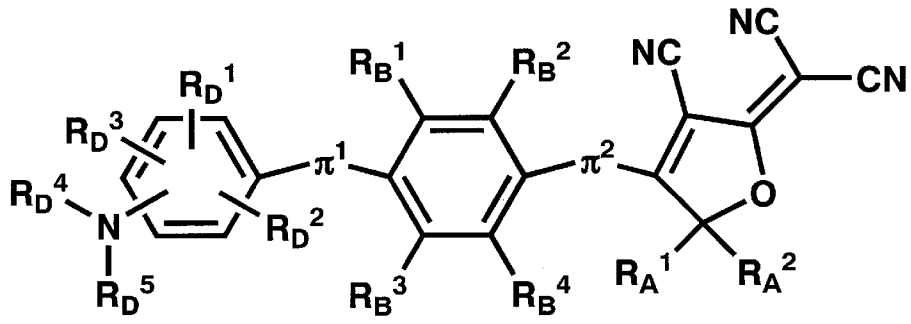
π¹及びπ²はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素－炭素共役π結合を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

R_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ＩＩ－１

[化18]



(II-1)

（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_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なって、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なって、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なって、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－$NR_D^4R_D^5$、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なって、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；

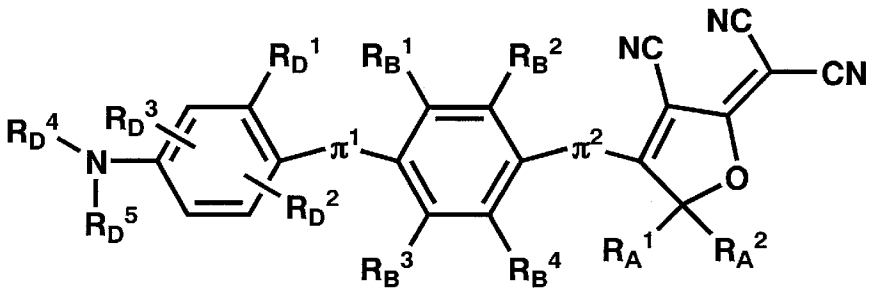
R_B^1、R_B^2、R_B^3及びR_B^4はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

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]



(II-1-1)

（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なって、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なって、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－$NR_D^4R_D^5$、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なって、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；

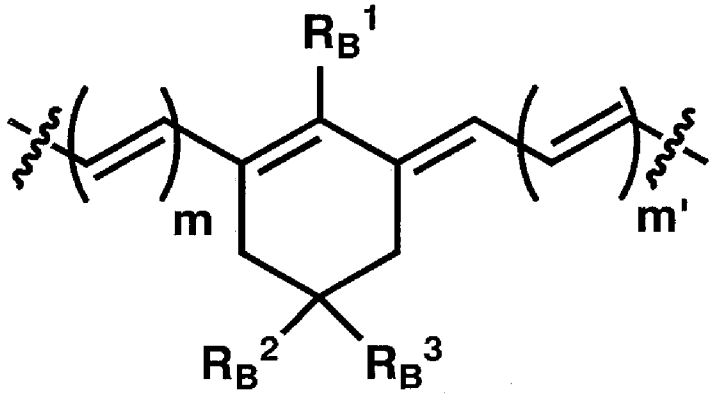
R_B^1、R_B^2、R_B^3及びR_B^4はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

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]



(B-III)

（ここで、

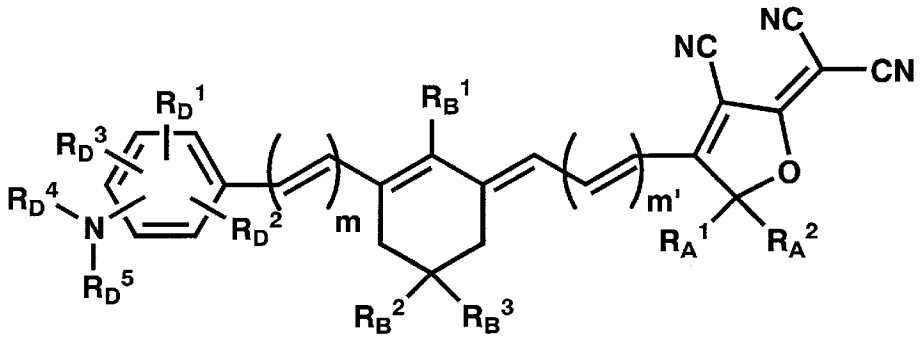
ｍ及びｍ’はそれぞれ独立して、０～３の整数を示す；

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）

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]



(III-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、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なって、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なって、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なって、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－$NR_D^4R_D^5$、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なって、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；

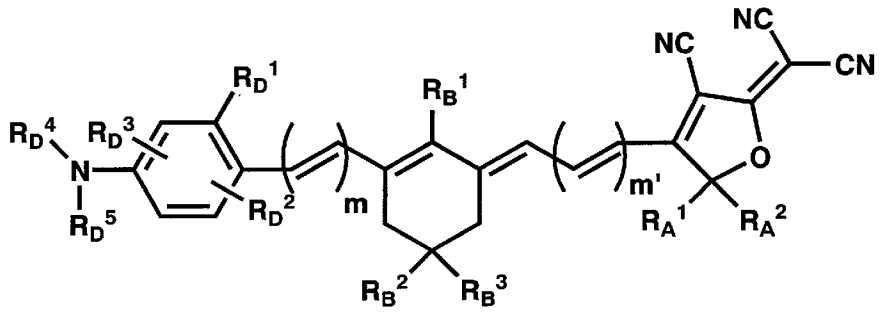
R_B^1、R_B^2及びR_B^3はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

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]



(III-1-1)

（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なって、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なって、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－$NR_D^4R_D^5$、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なって、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；

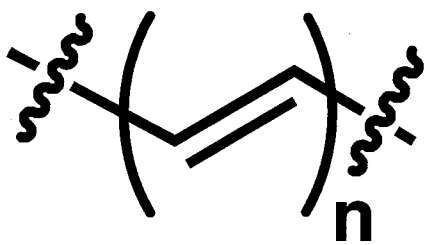
R_B^1、R_B^2及びR_B^3はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

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]



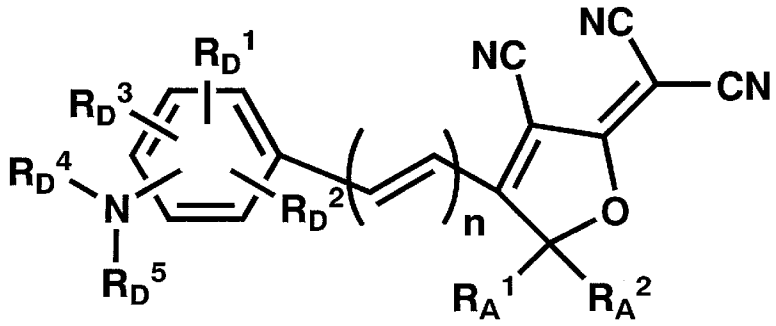
(B-IV)

（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]



(IV-1-a)

（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なって、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なって、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

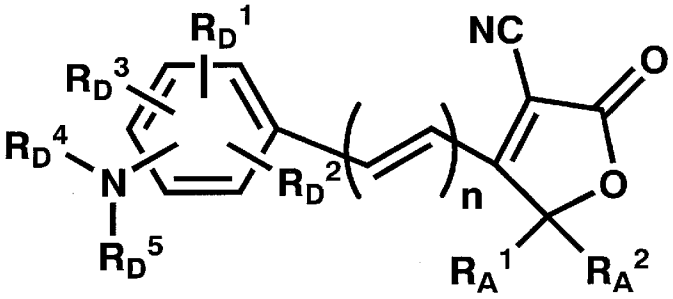
（ａ）R_D^2及び－$NR_D^4R_D^5$、並びに、（ｂ）R_D^3及び－$NR_D^4R_D^5$はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒になって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

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なって、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なって、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

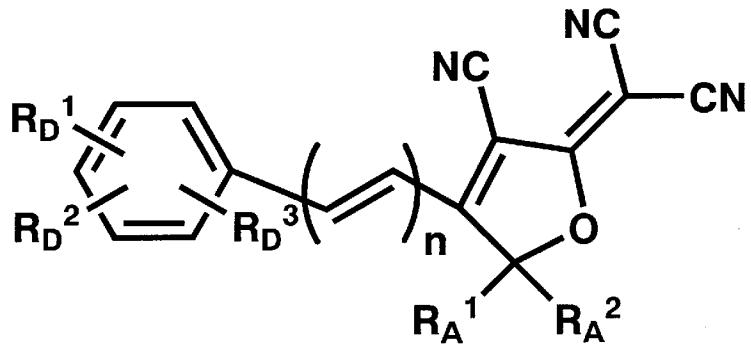
（ａ）R_D^2及び$-NR_D^4R_D^5$、並びに、（ｂ）R_D^3及び$-NR_D^4R_D^5$はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒になって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

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

[化26]



(IV-2-a)

（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なって、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、

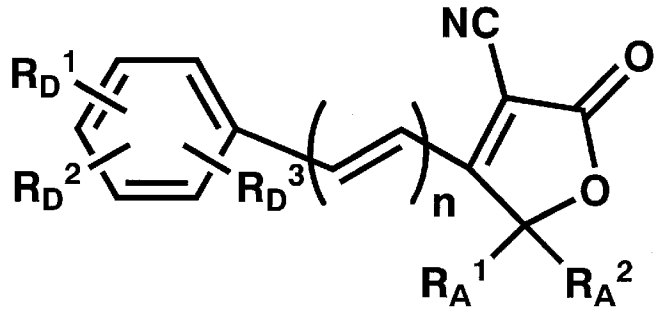
（２）R_D^2及びR_D^3は隣接する２つの炭素原子と一緒になって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

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、

[0037] ＜２７＞式ＩＶ－２－ｂ

[化27]



(IV-2-b)

（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なって、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なって、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

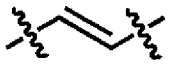
[化28]



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

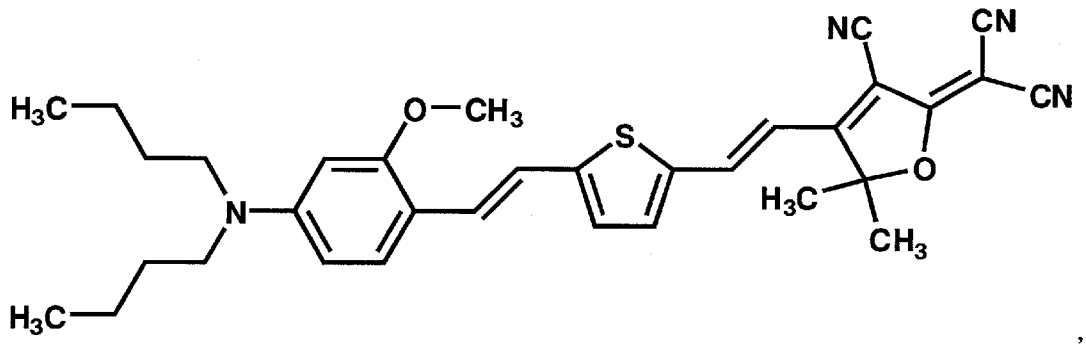
[化29]



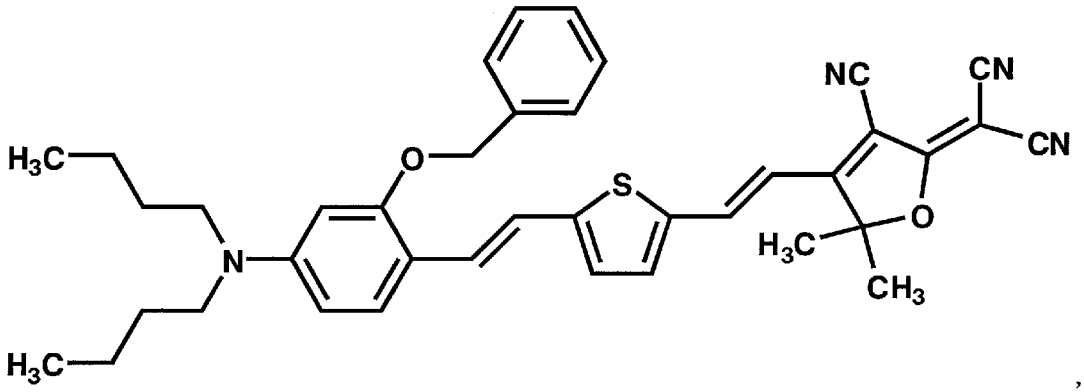
で表わされ、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、上記＜１３＞～＜１９＞項のいずれかに記載の発色団、

[0043] ＜３３＞

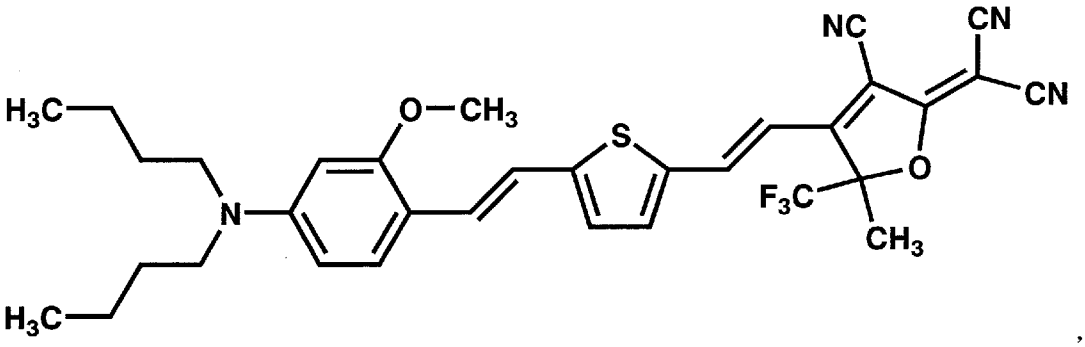
[化30]



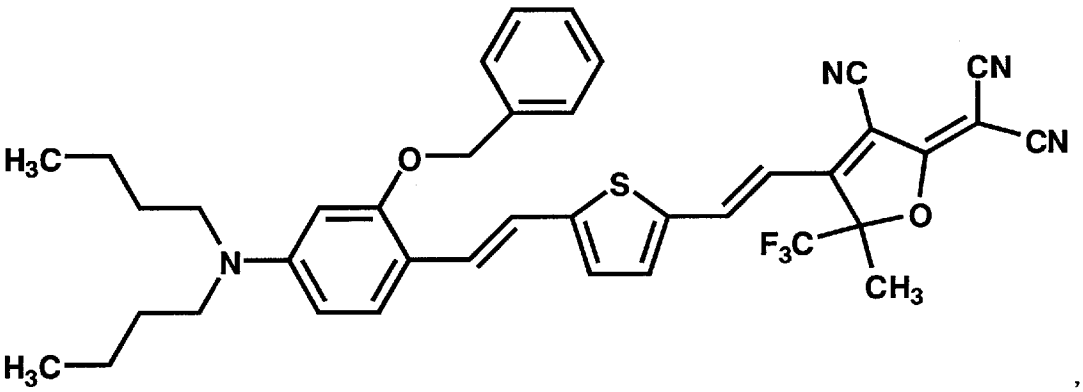
,



,

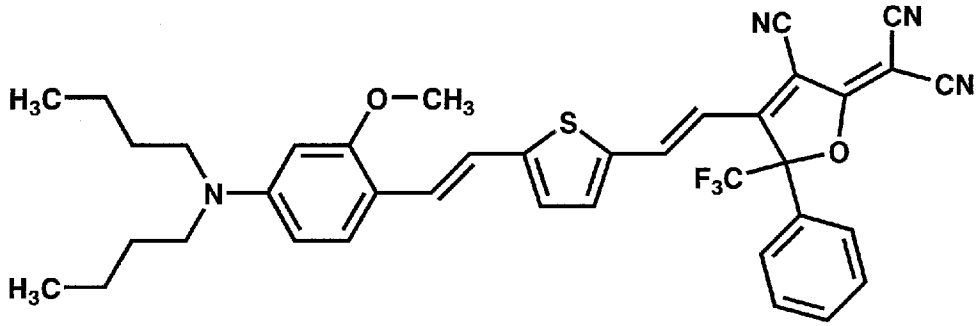


,

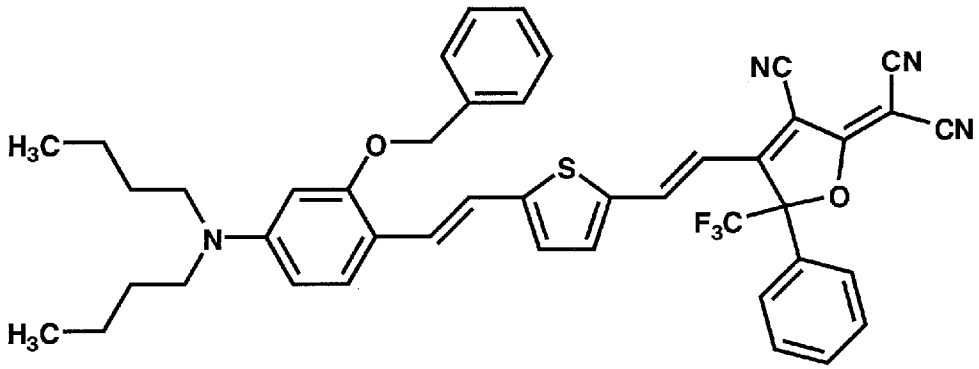


,

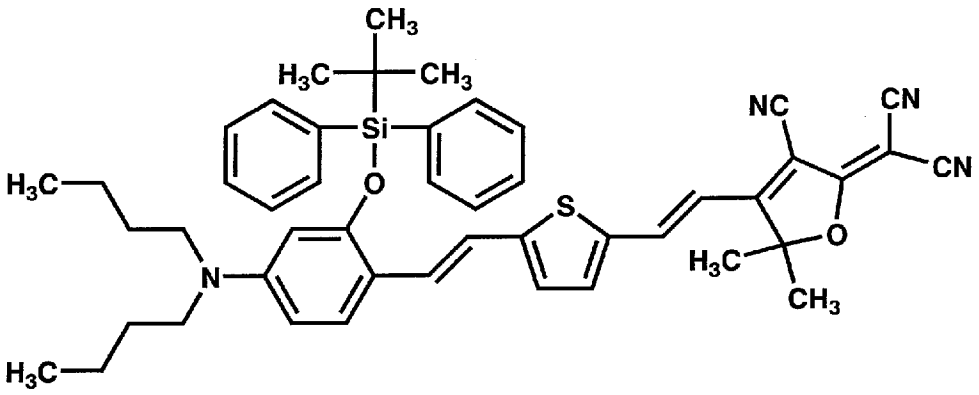
[化31]



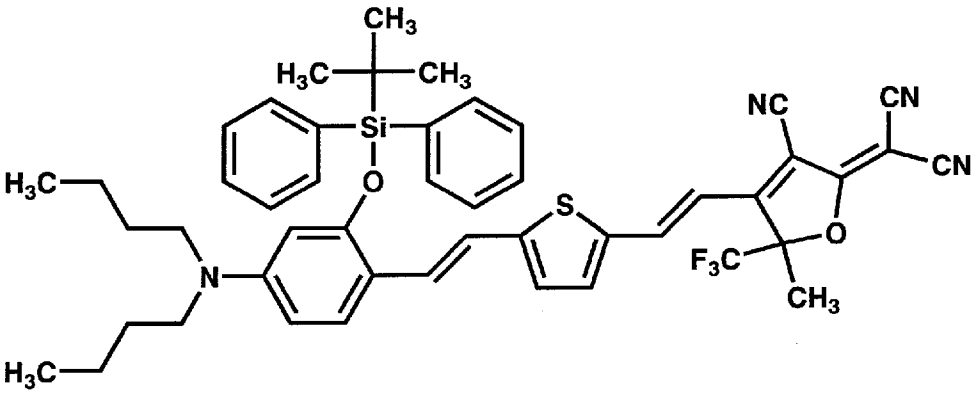
,



,

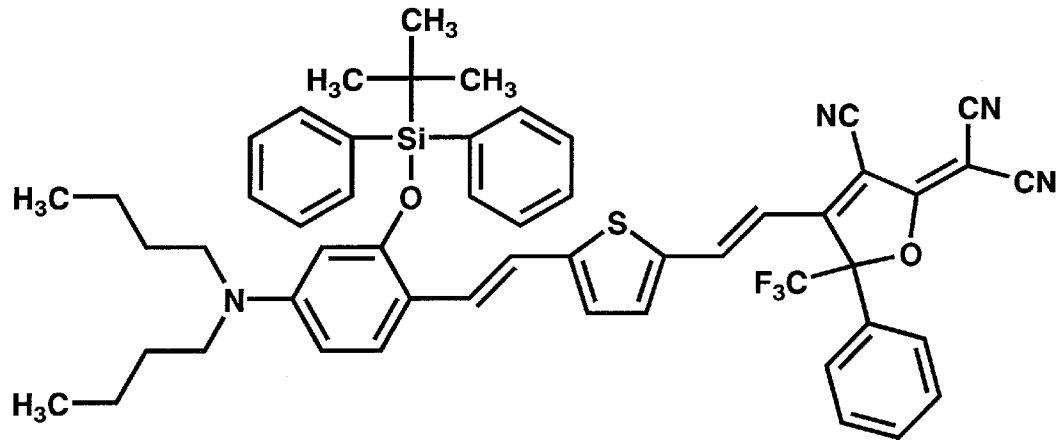


,

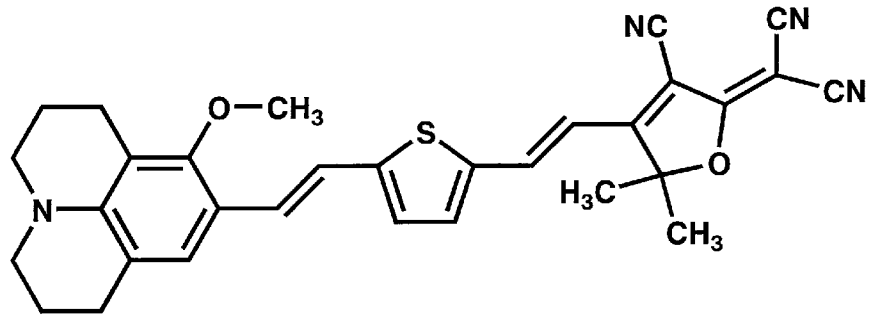


,

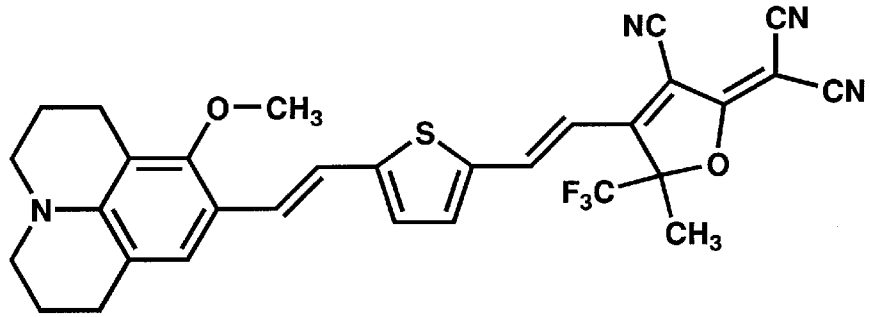
[化32]



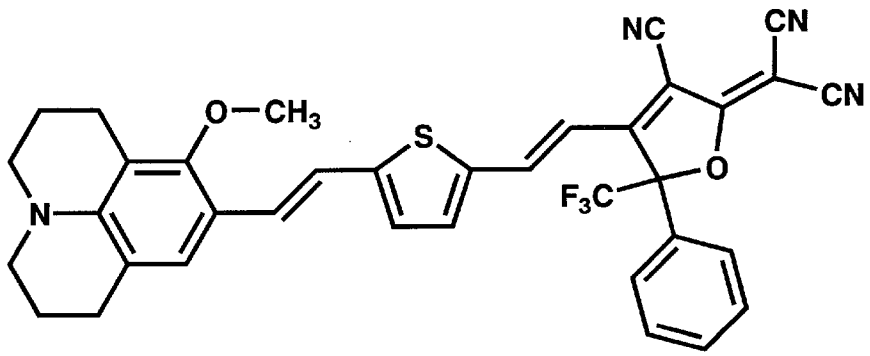
,



,

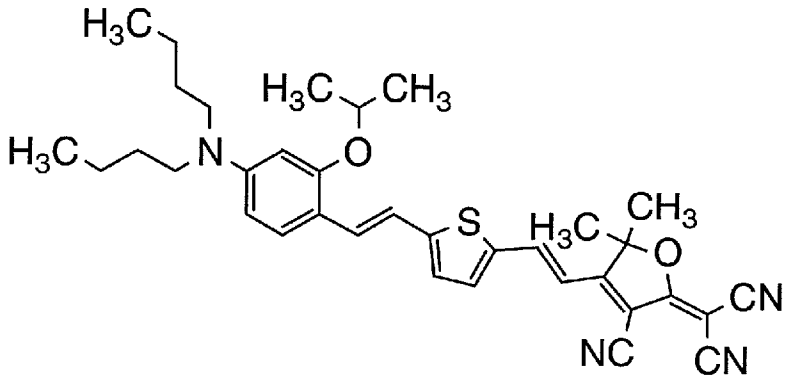


,

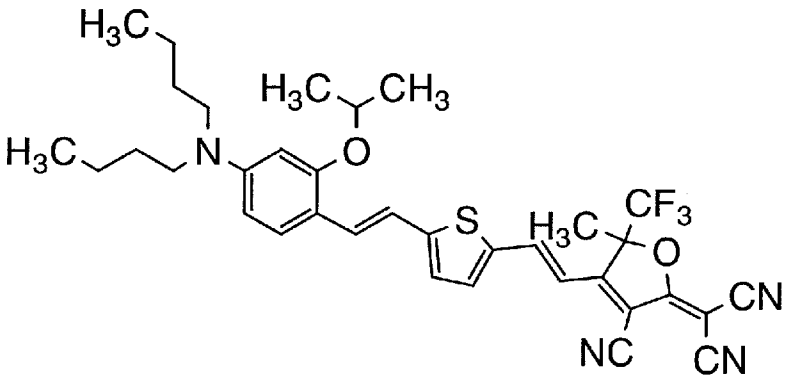


,

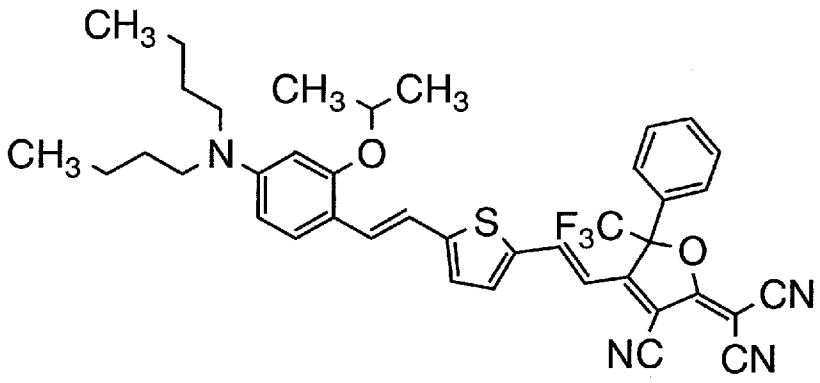
[化33]



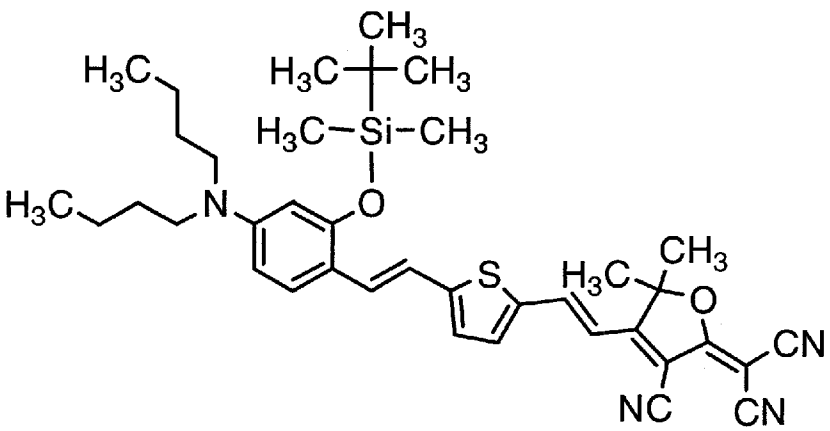
,



,

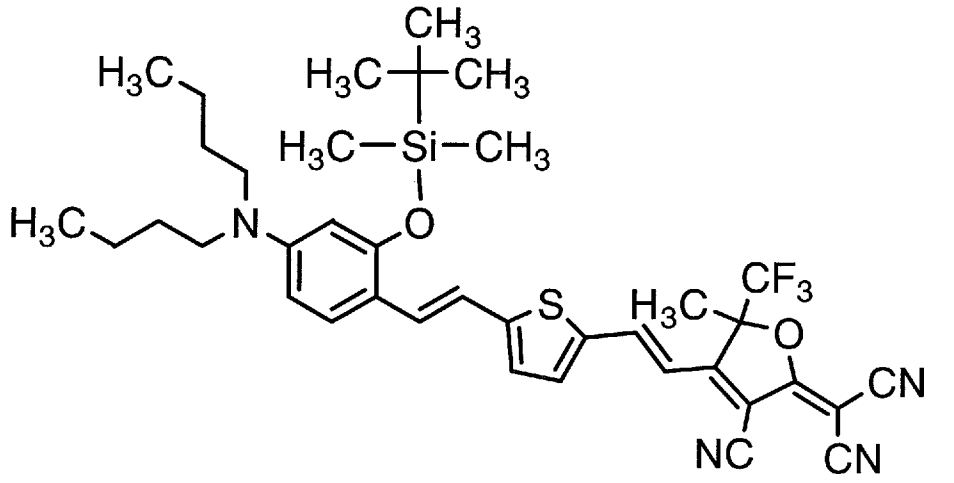


,

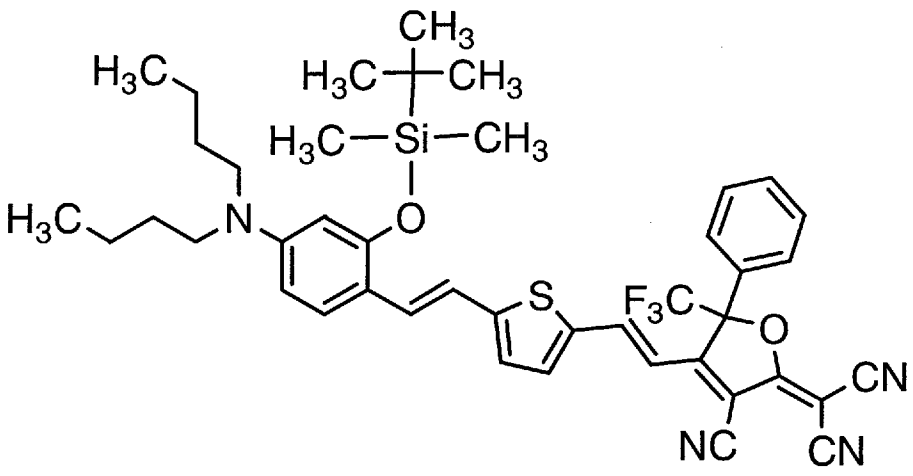


,

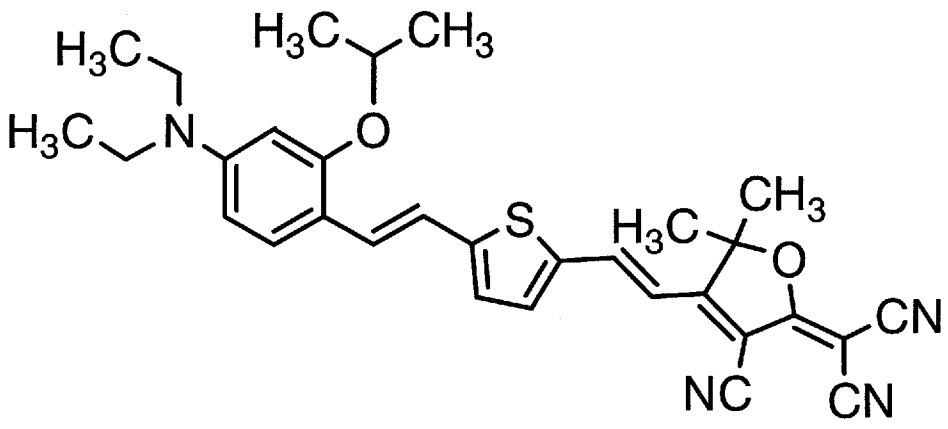
[化34]



,

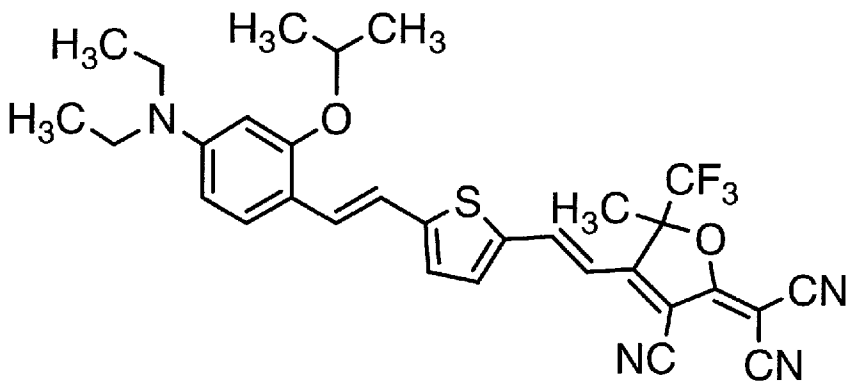


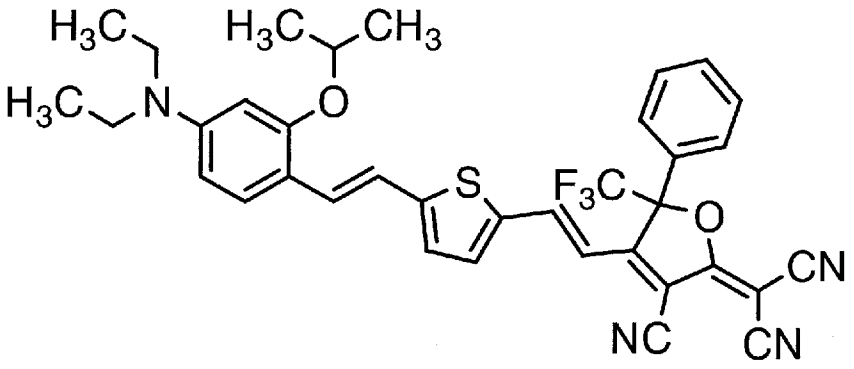
,

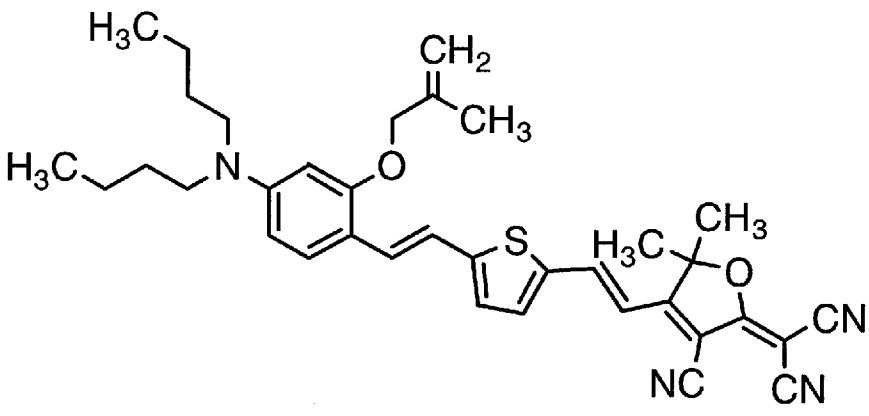


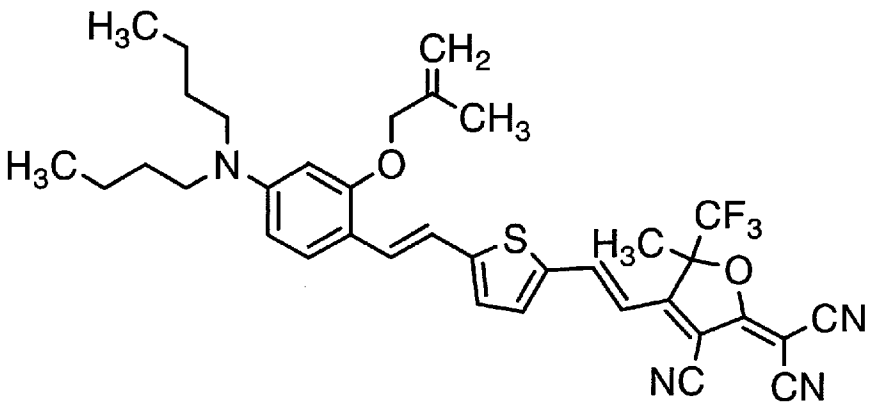
,

[化35]

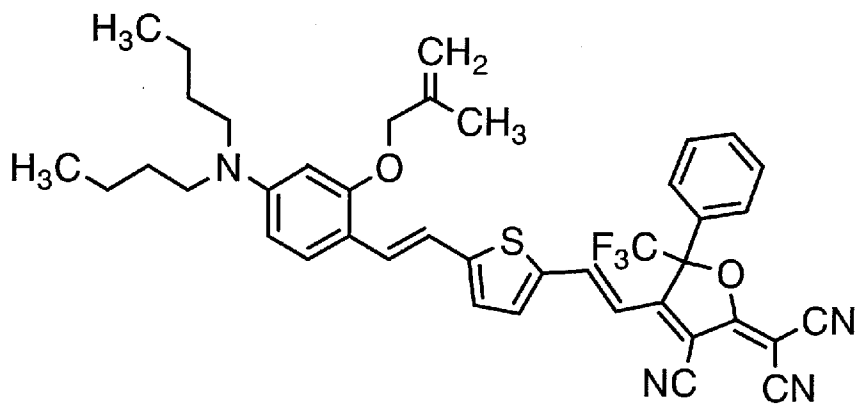




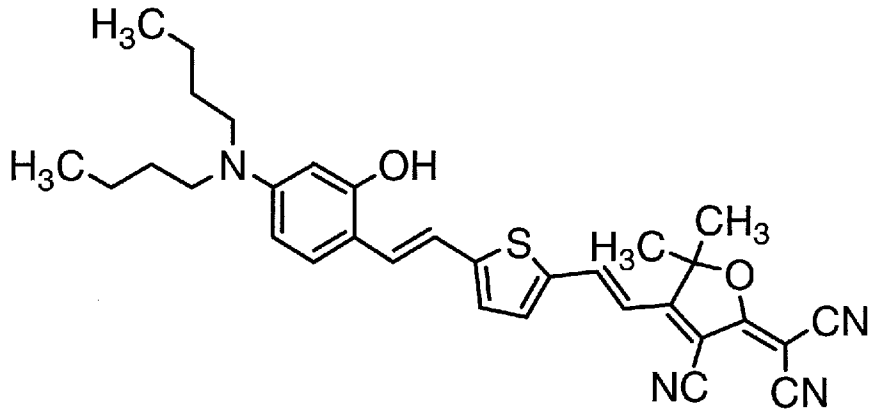




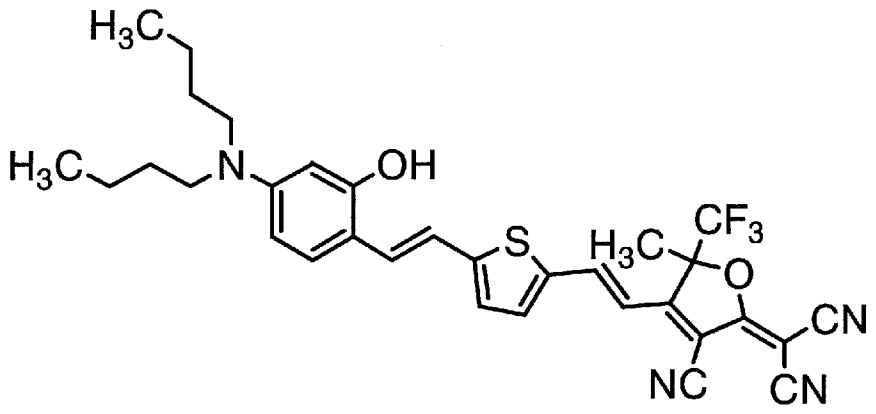
[化36]



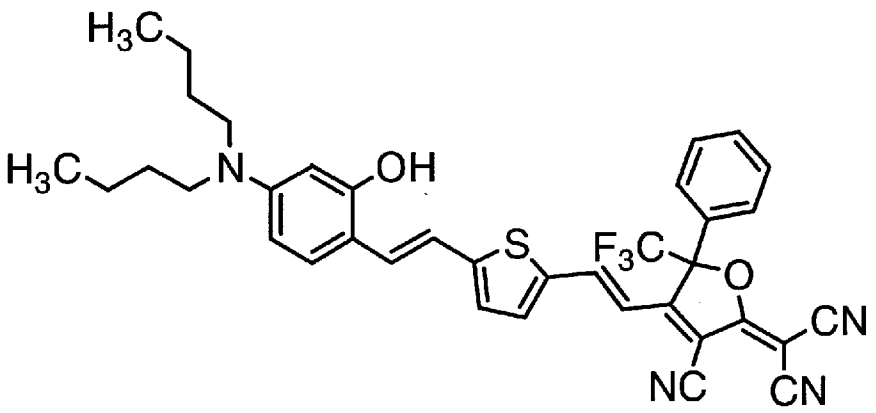
,



,

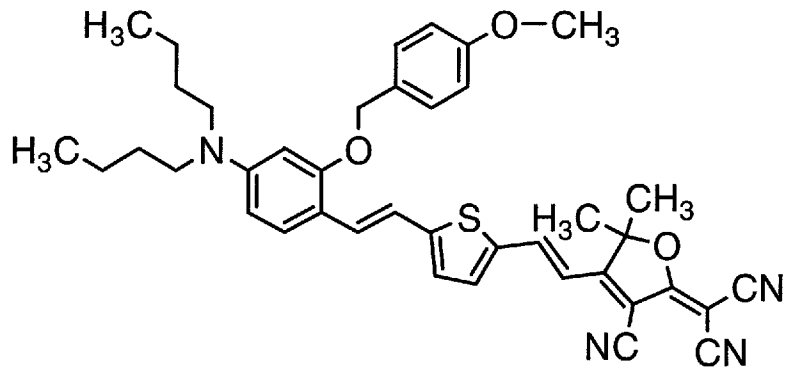


,

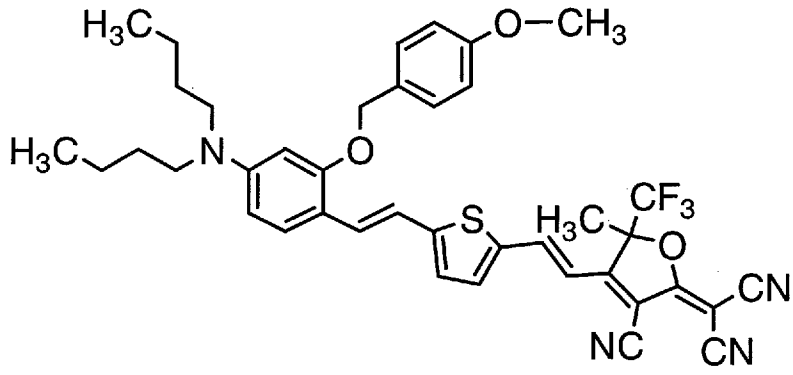


,

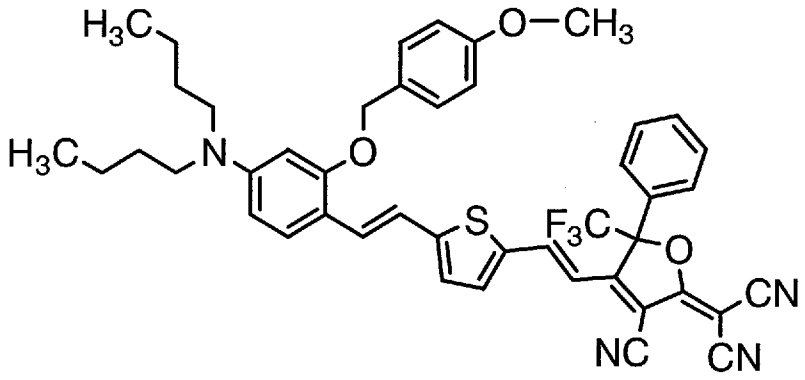
[化37]



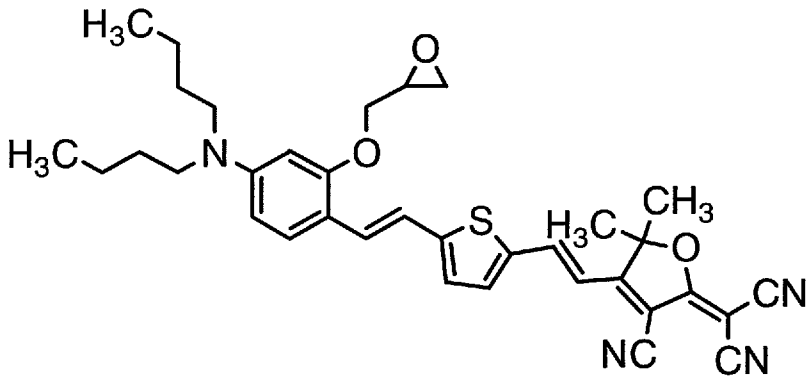
,



,

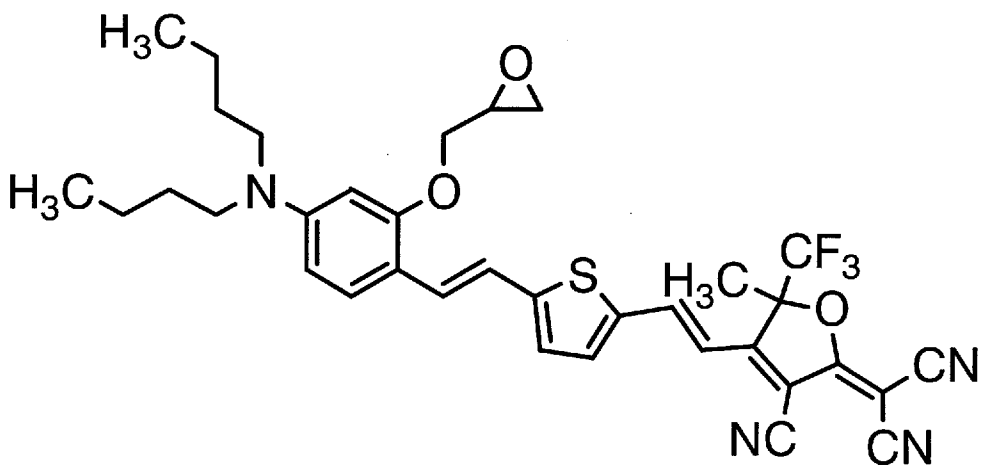


,

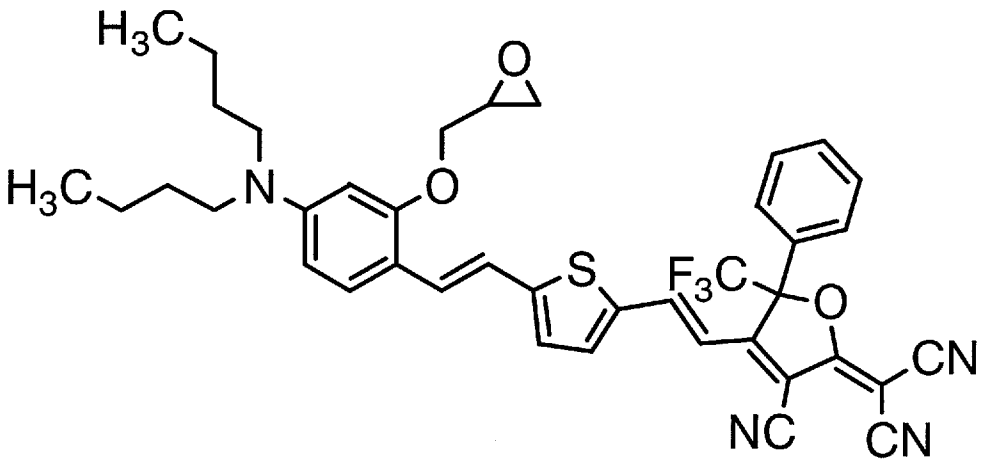


,

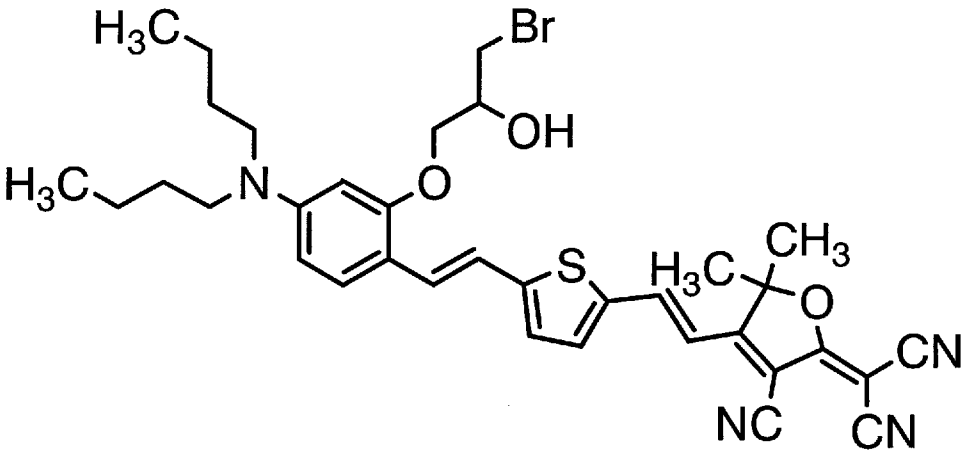
[化38]



,

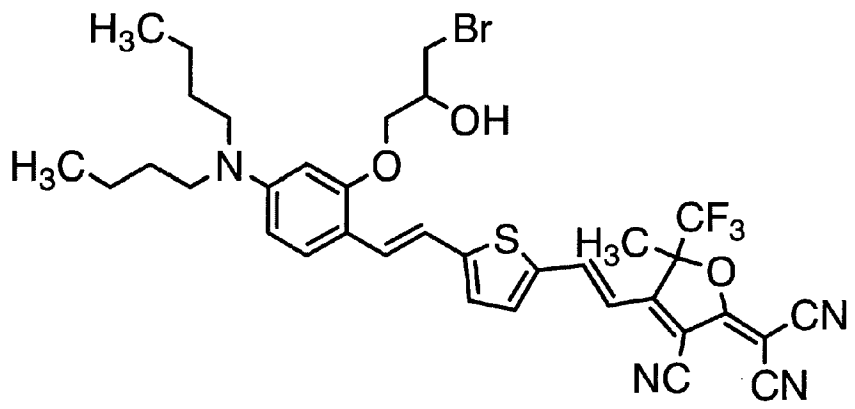


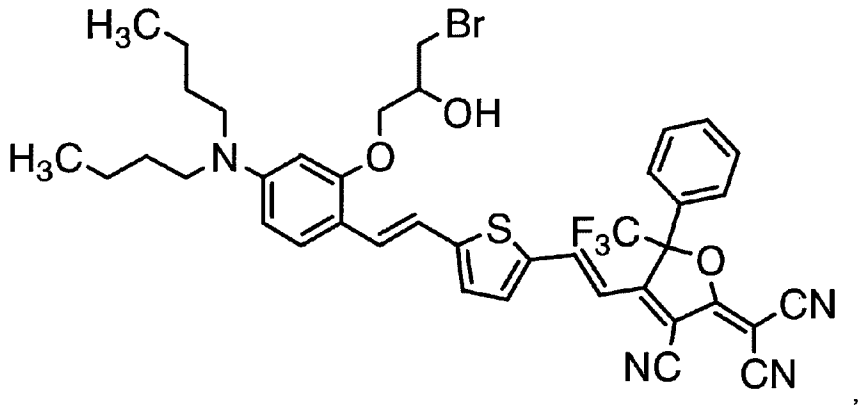
,

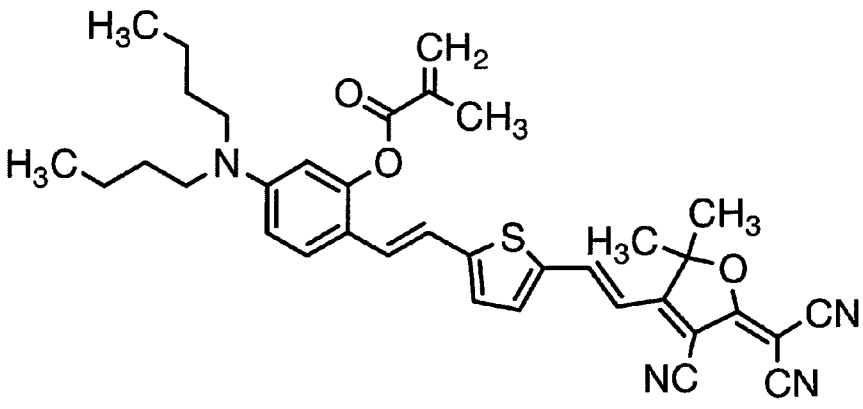


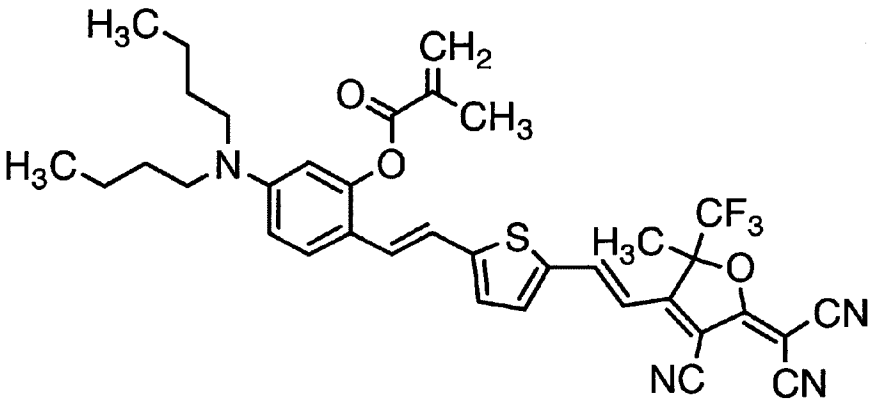
,

[化39]

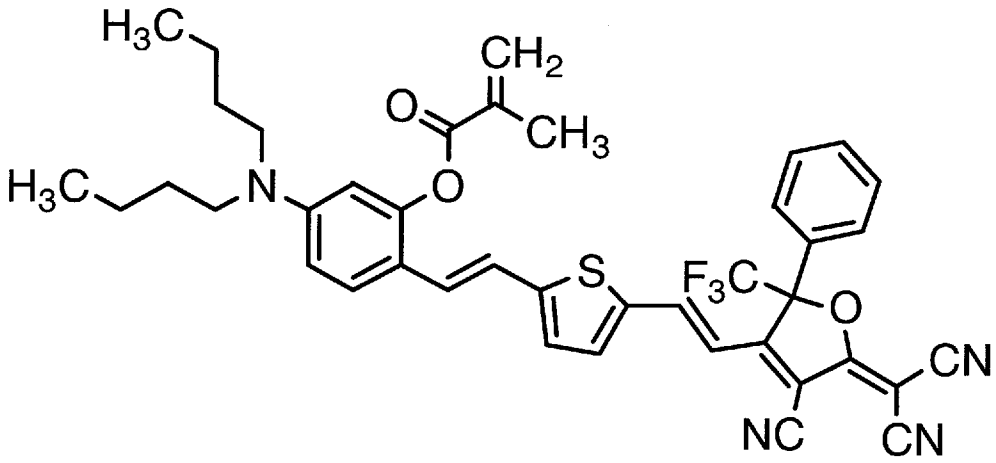


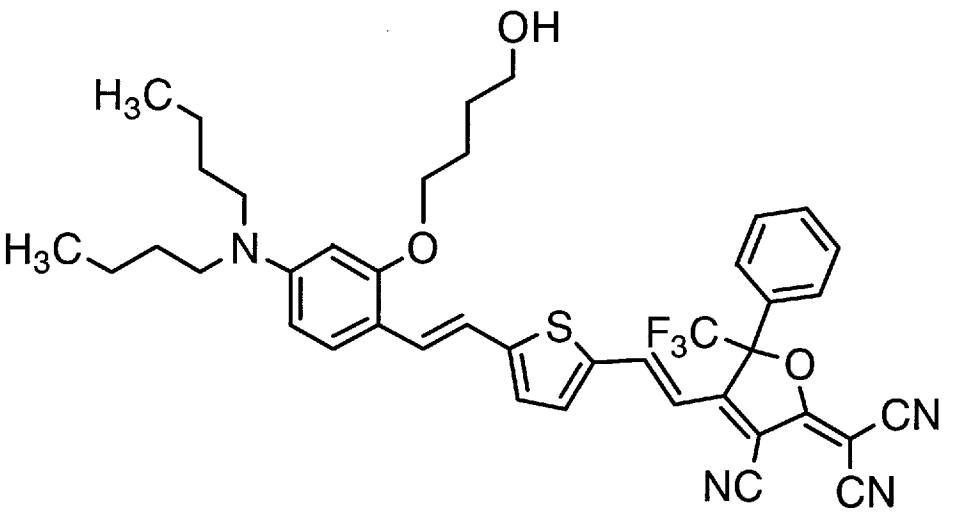


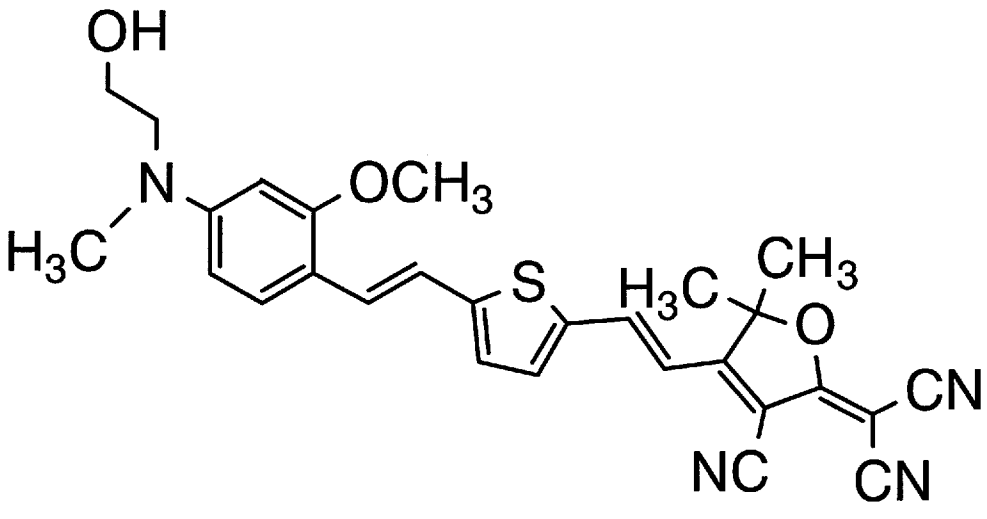




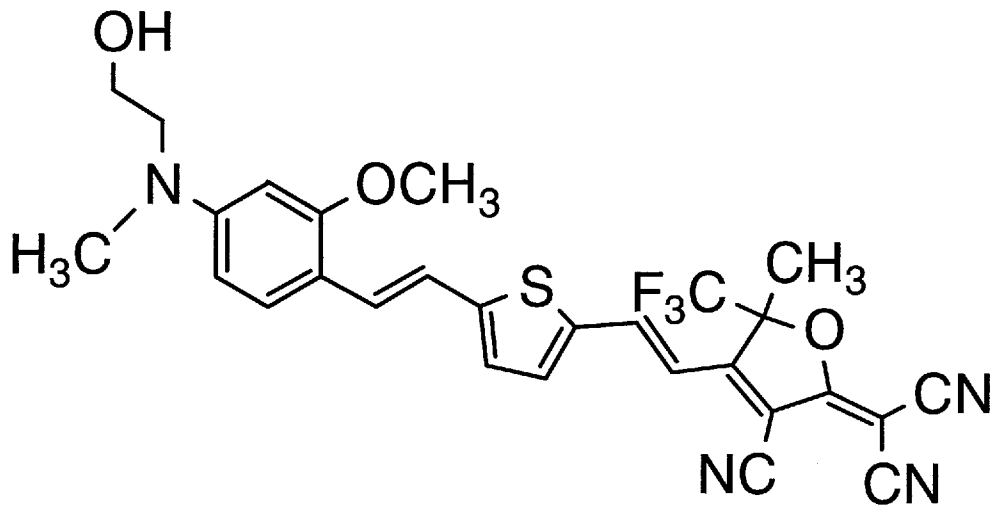
[化40]



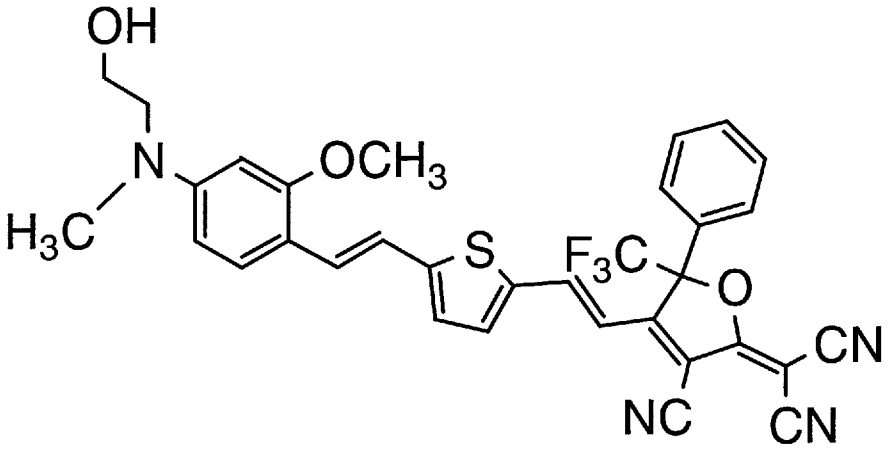




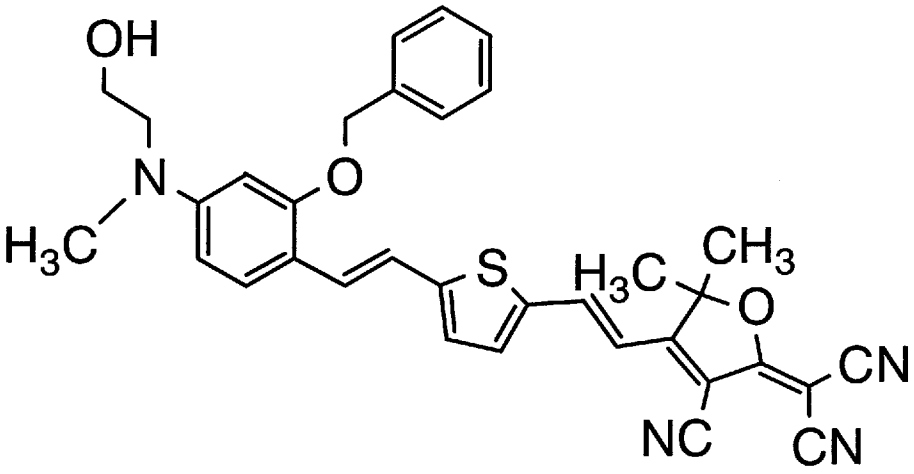
[化41]


OH
N
H3C
OCH3
S
F3C
CH3
O
CN
NC
CN

,

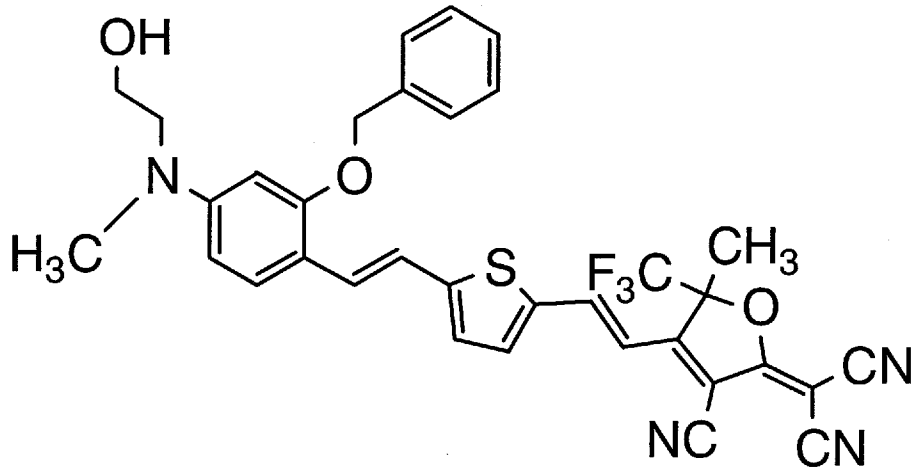

OH
N
H3C
OCH3
S
F3C
O
CN
NC
CN

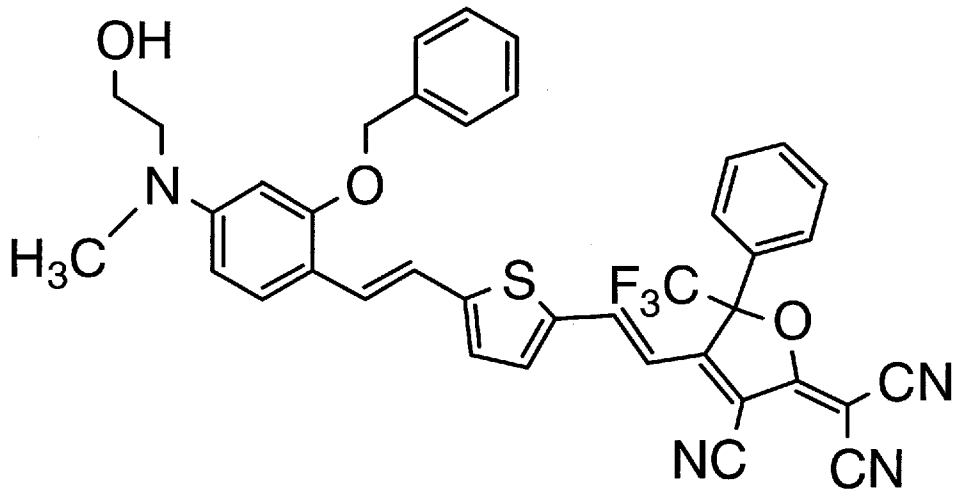
,

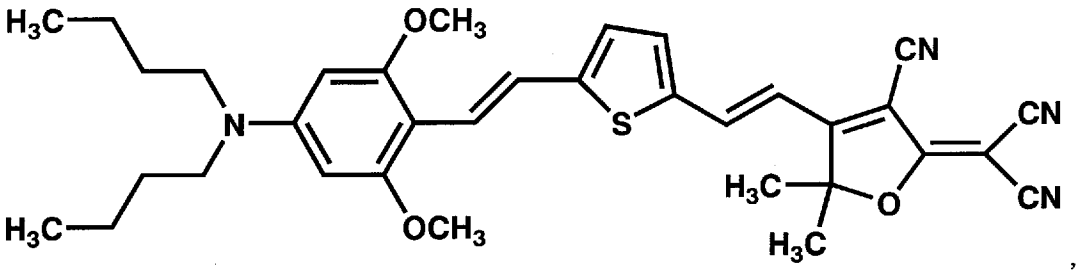

OH
N
H3C
O
S
H3C
CH3
O
CN
NC
CN

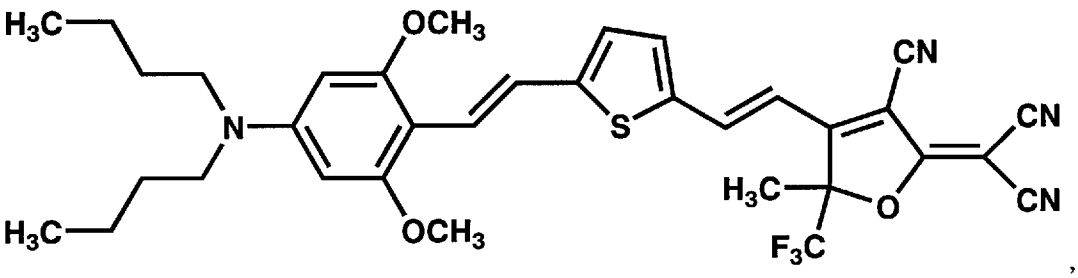
,

[化42]

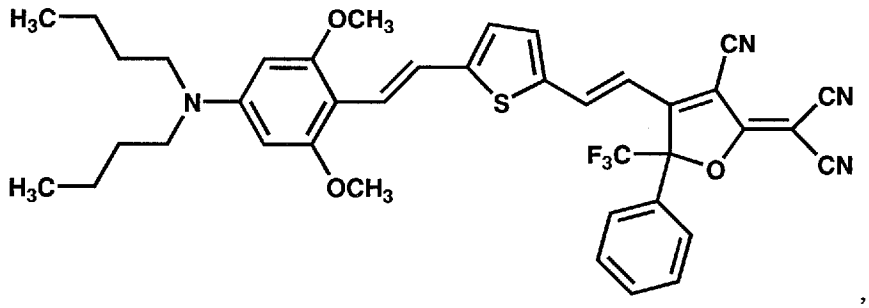




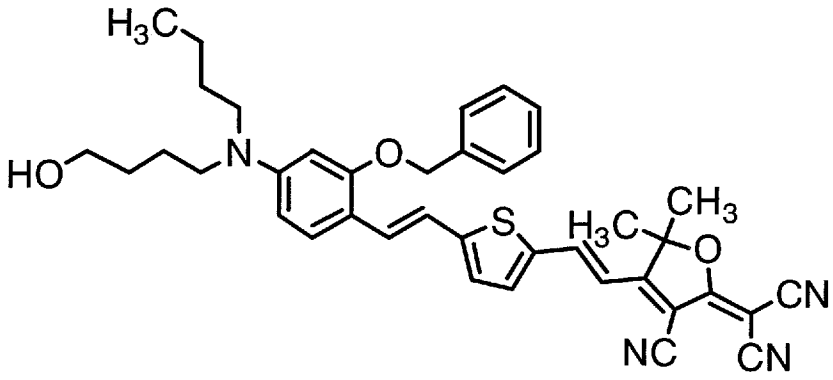




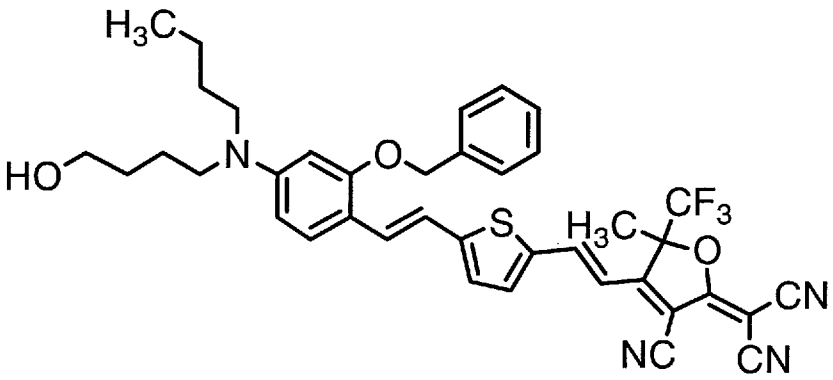
[化43]



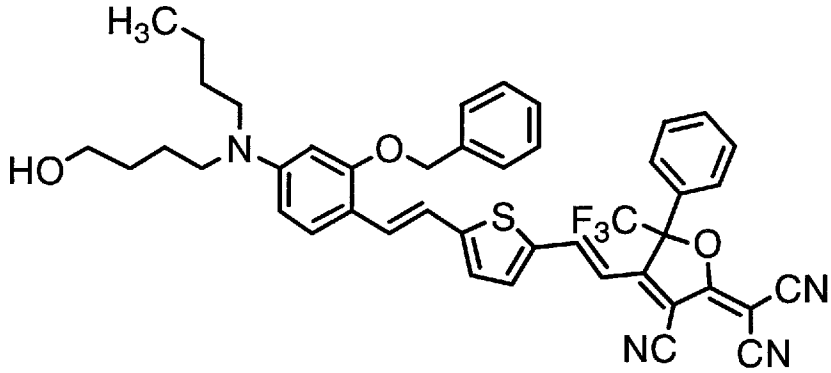
,



,



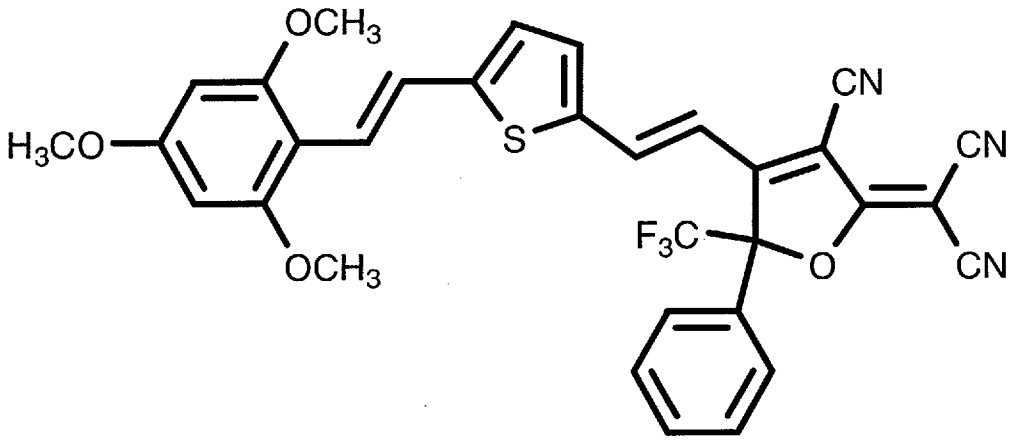
及び



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

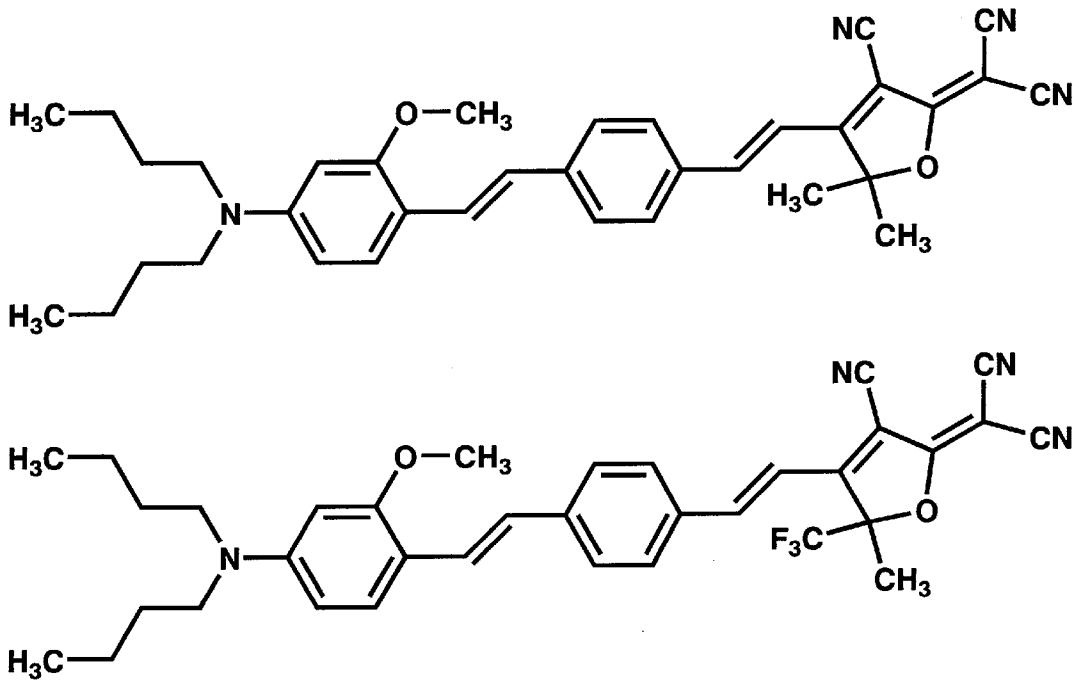
[化44]



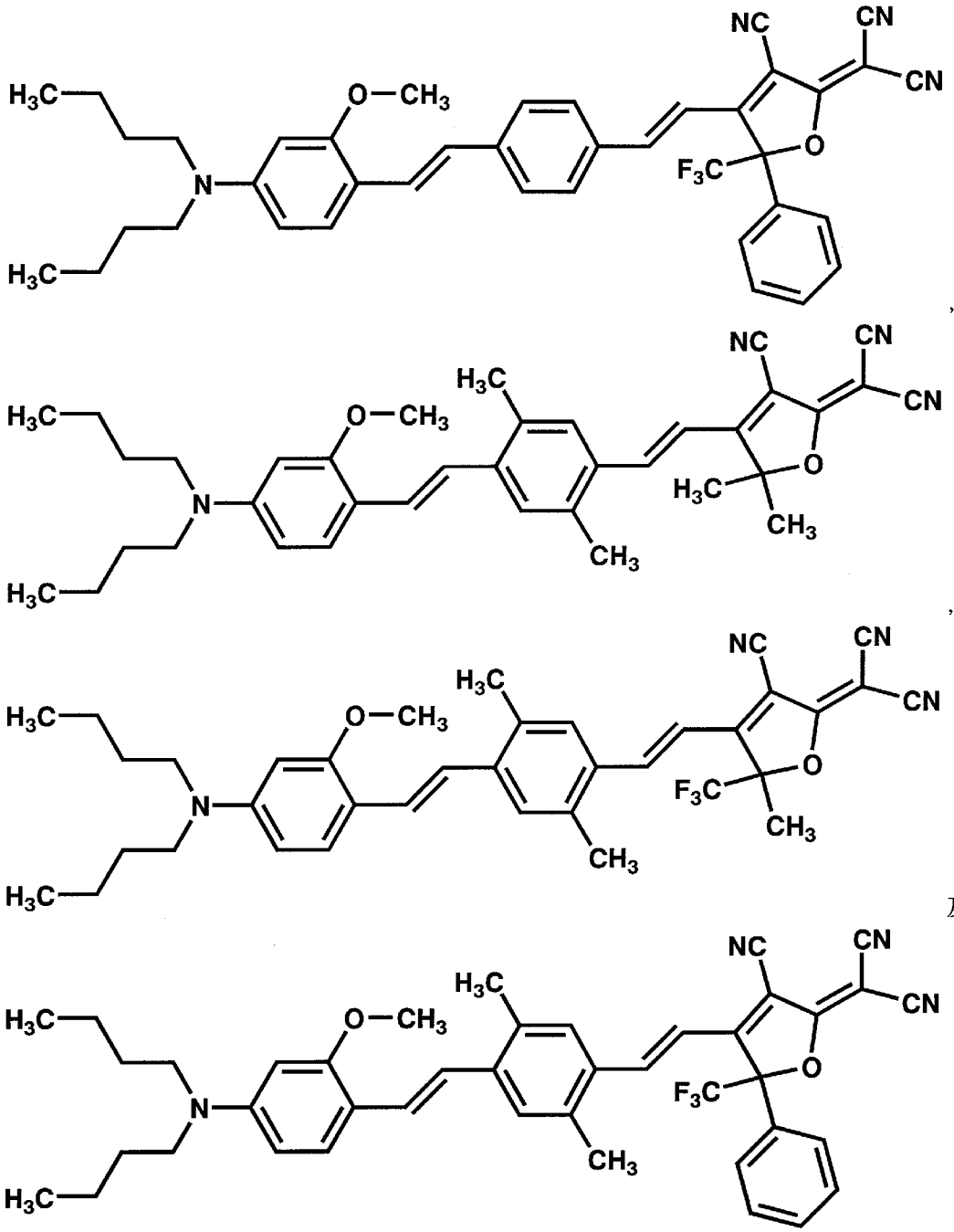
で表わされる、上記＜１＞、＜２＞、＜４＞、＜５＞、＜９＞～＜１３＞、＜１６＞及び＜２８＞～＜３２＞項のいずれかに記載の発色団、

[0045] ＜３５＞

[化45]



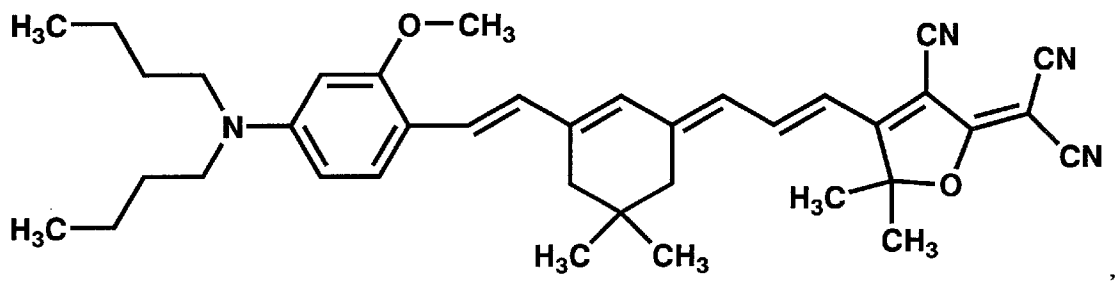
[化46]



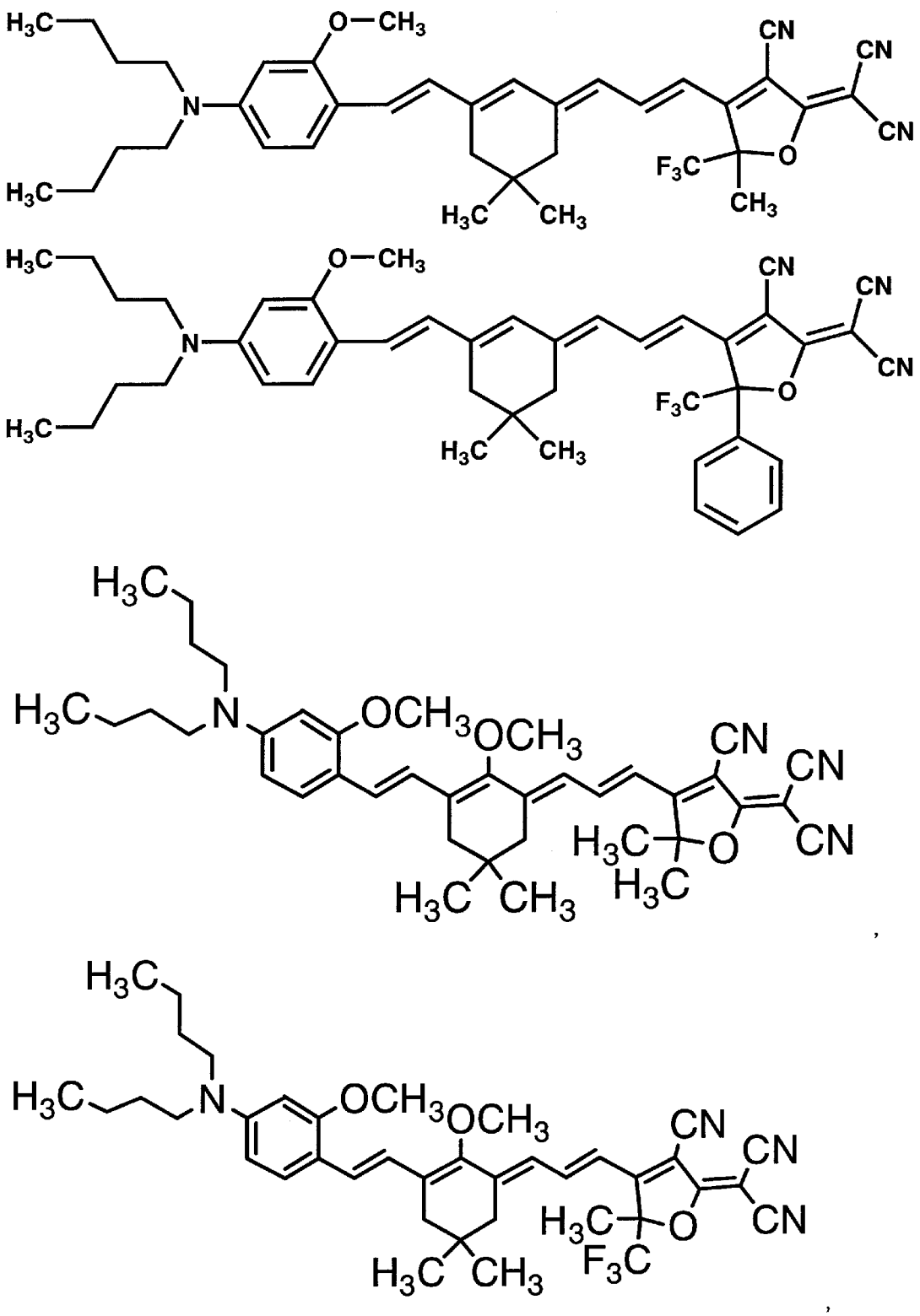
からなる群より選択される式で表わされる、上記＜１＞～＜７＞、＜１１＞、＜１２＞、＜１７＞～＜１９＞及び＜２８＞～＜３２＞項のいずれかに記載の発色団、

[0046] ＜３６＞

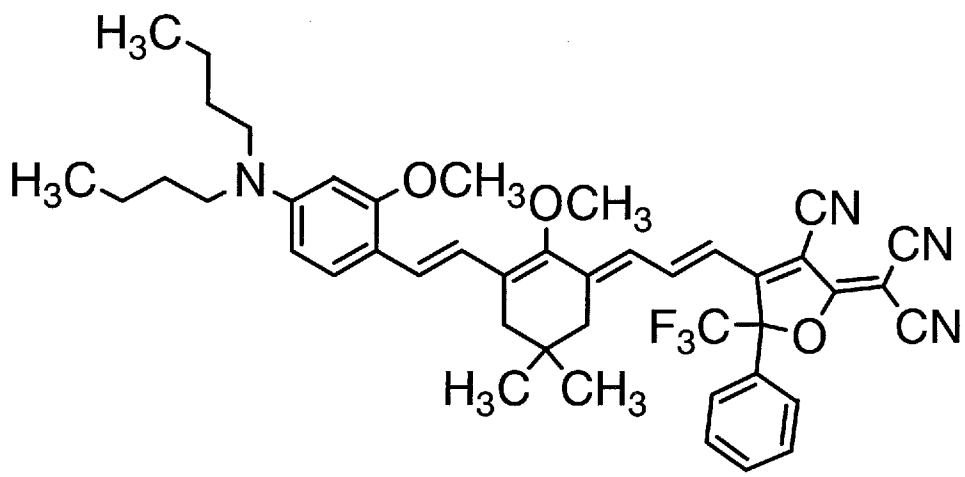
[化47]



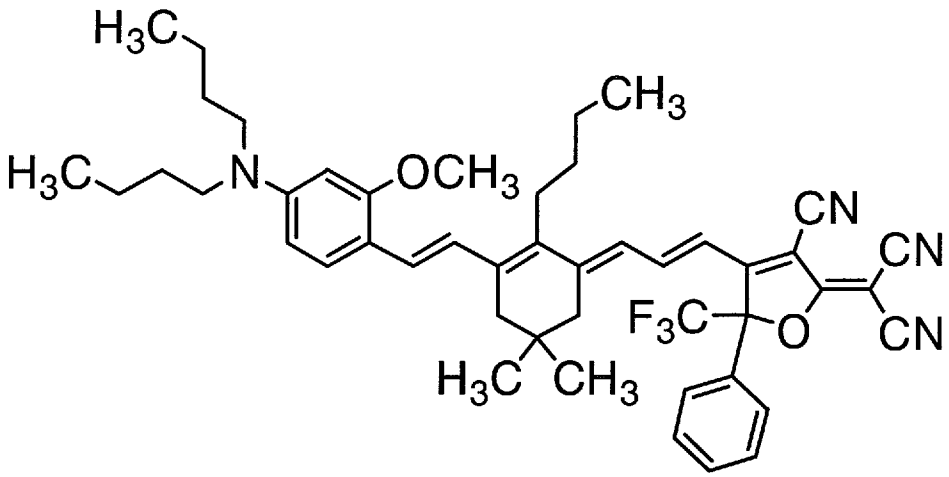
[化48]



[化49]



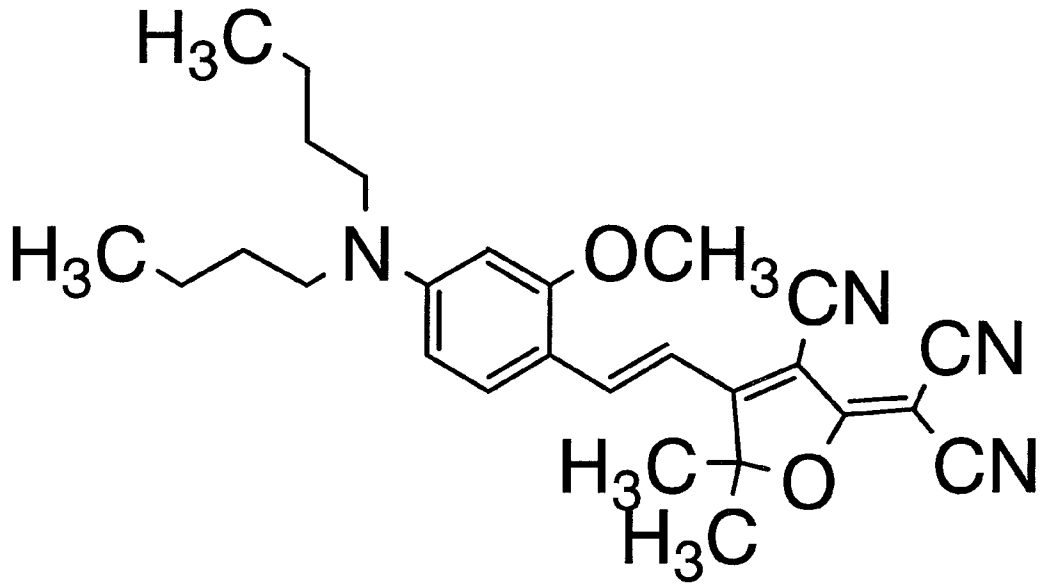
及び



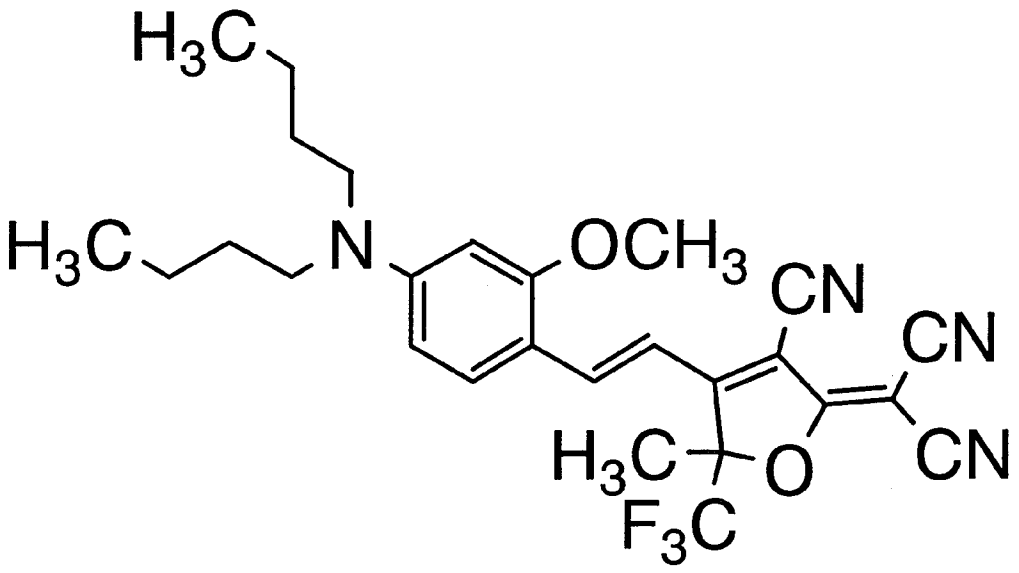
からなる群より選択される式で表わされる、上記＜１＞～＜７＞、＜１１＞、＜１２＞、＜２０＞～＜２２＞及び＜２８＞～＜３０＞項のいずれかに記載の発色団、

[0047] ＜３７＞

[化50]

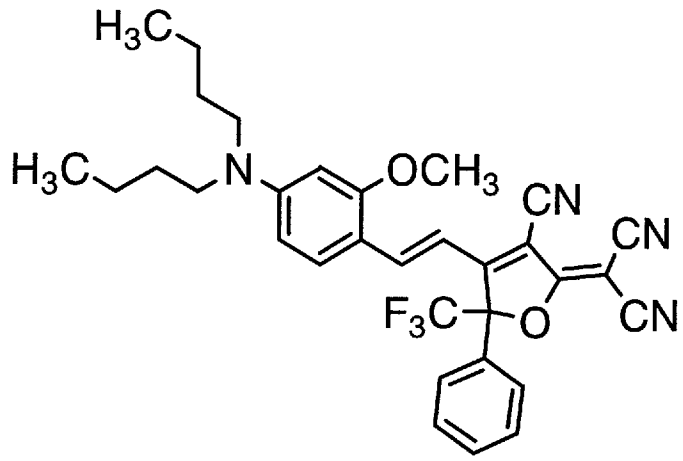


,

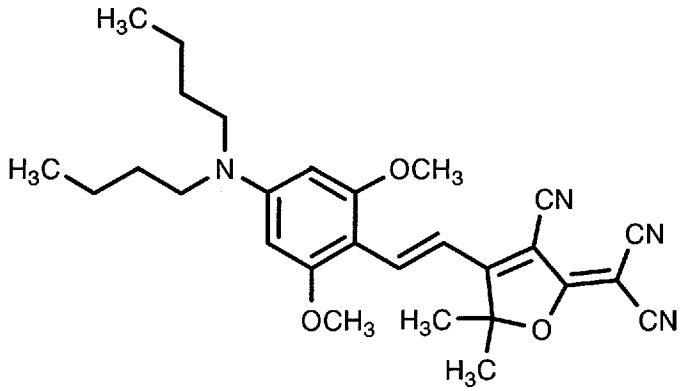


,

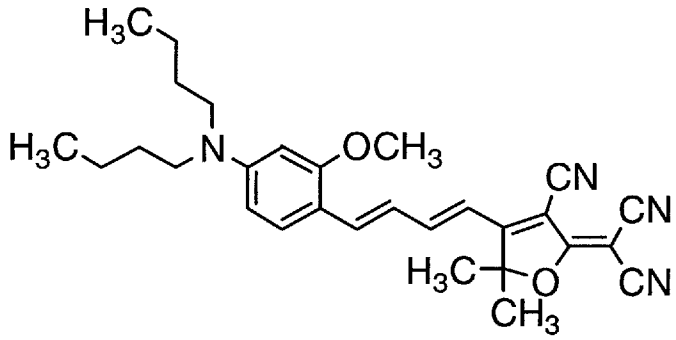
[化51]



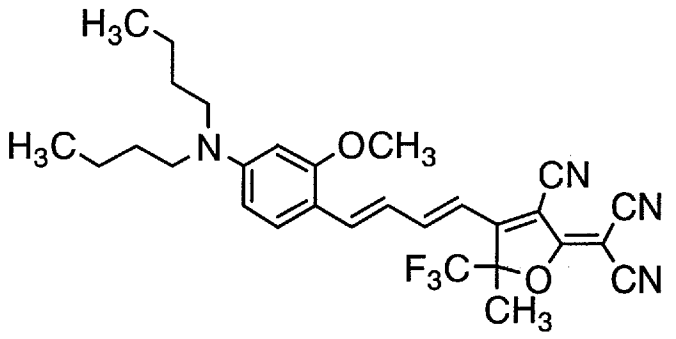
,



,

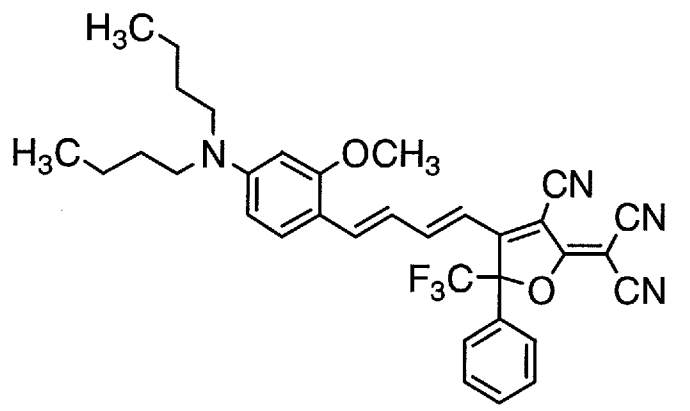


,

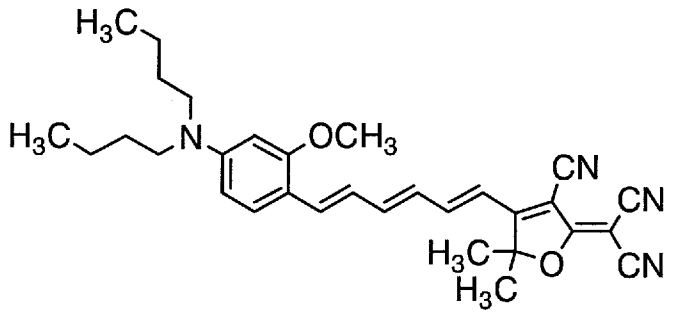


,

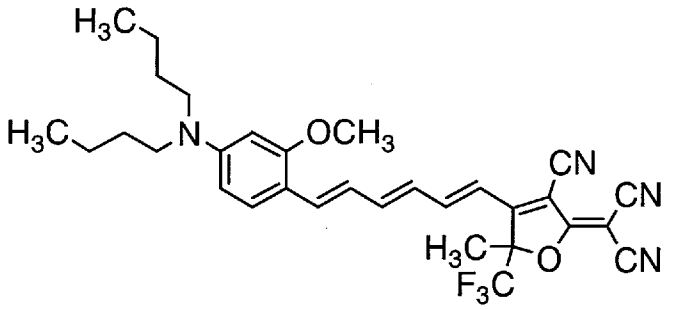
[化52]



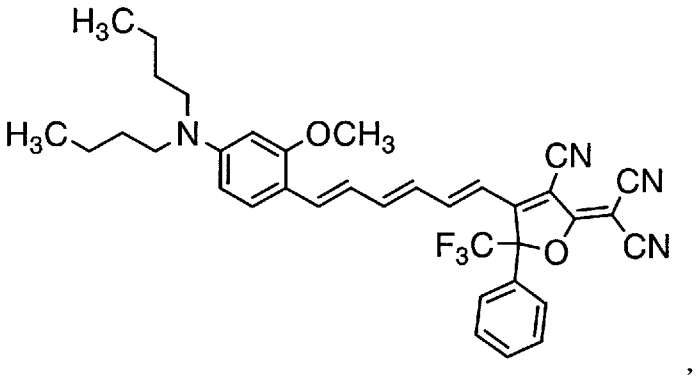
,



,

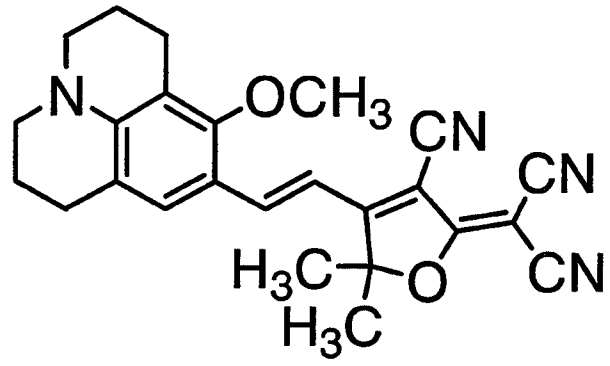


,

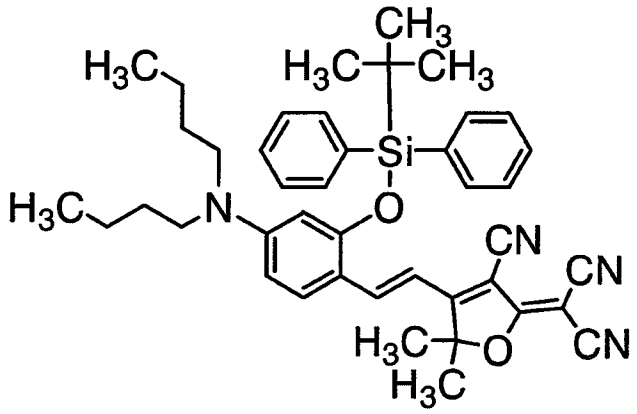


,

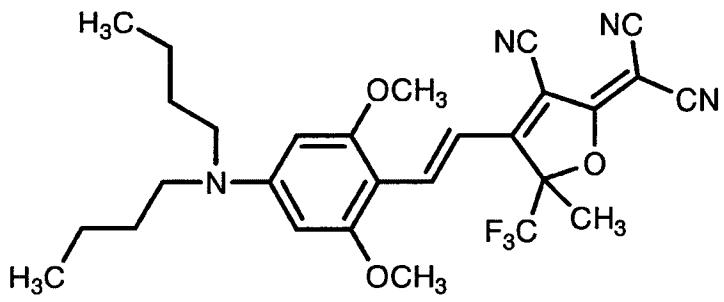
[化53]



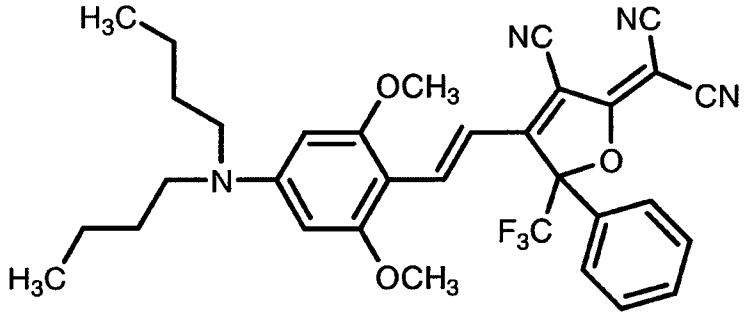
,



,



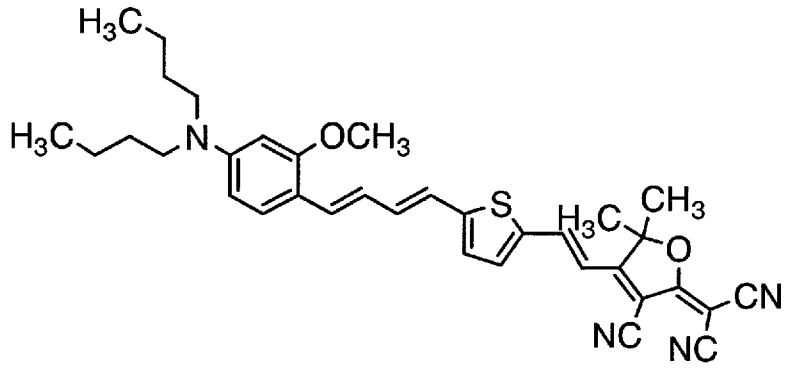
及び



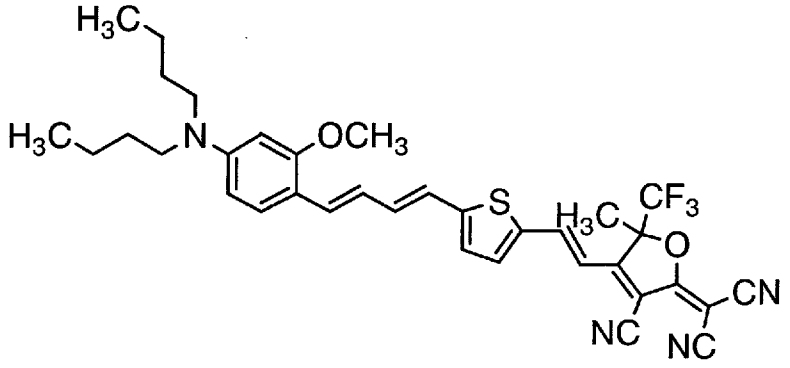
からなる群より選択される式で表わされる、上記＜１＞～＜７＞、＜１１＞、＜１２＞、＜２３＞、＜２４＞、＜２８＞～＜３０＞項のいずれかに記載の発色団、

[0048] ＜３８＞

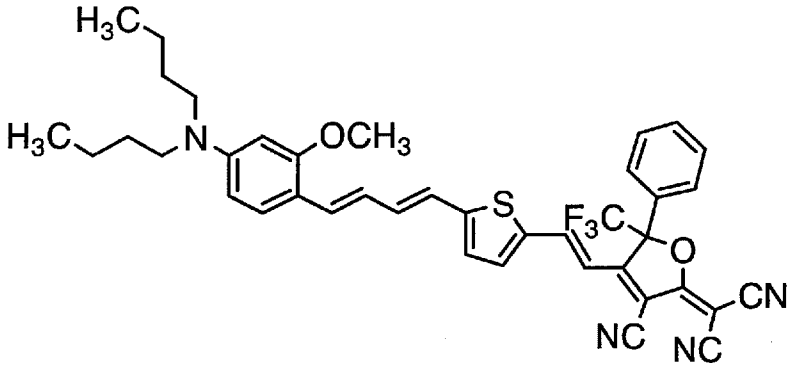
[化54]



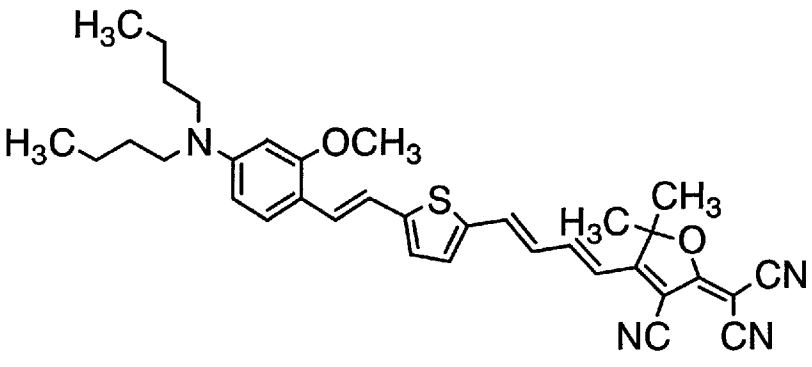
,



,

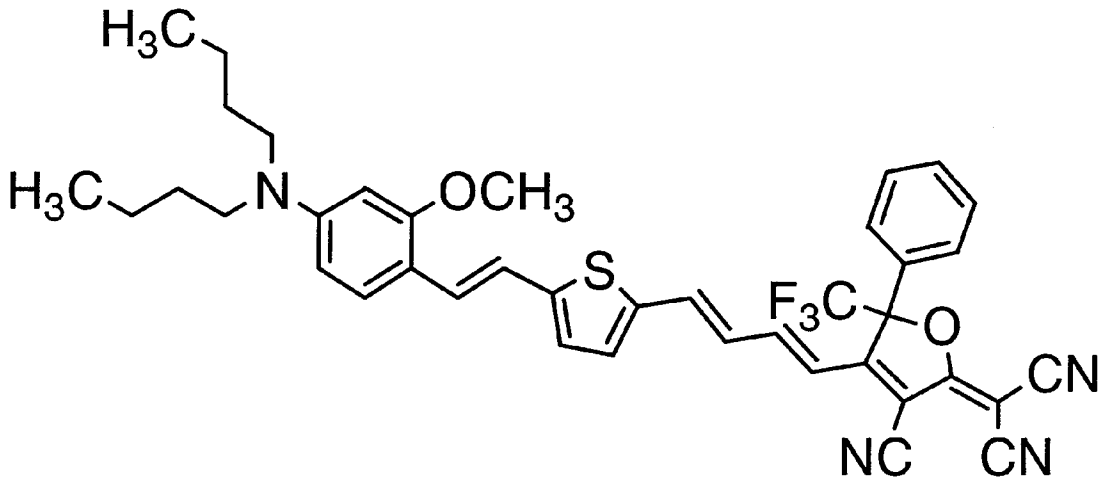


,



及び

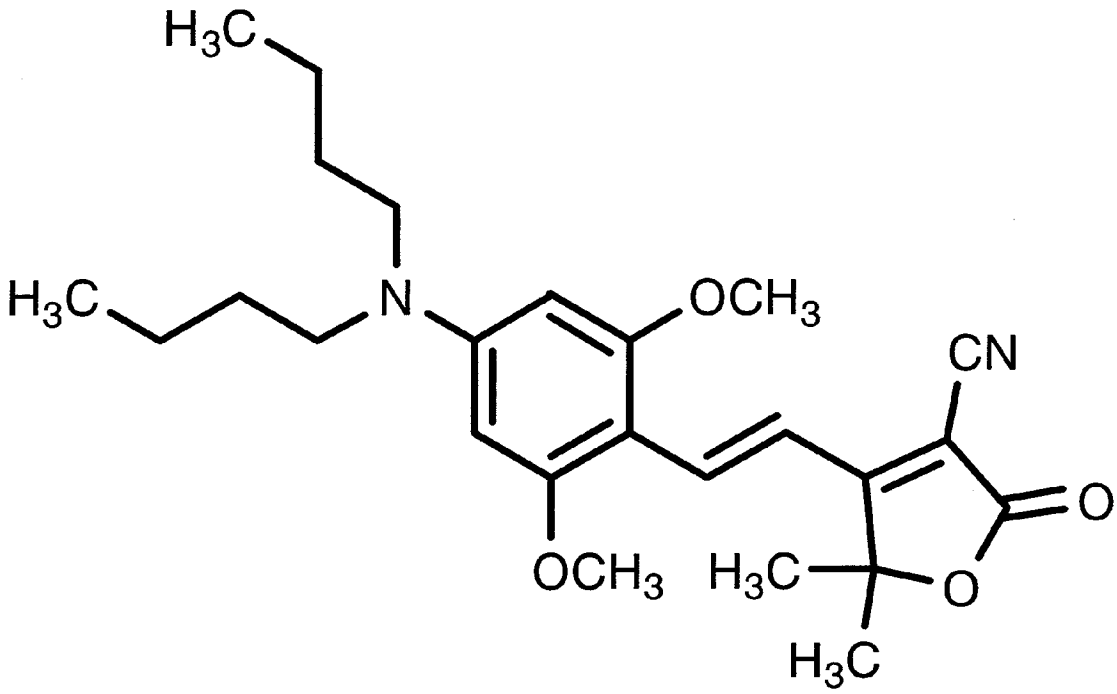
[化55]



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

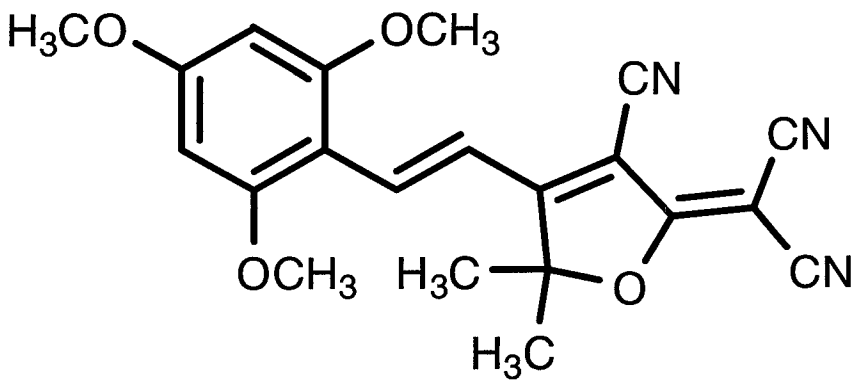
[化56]



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

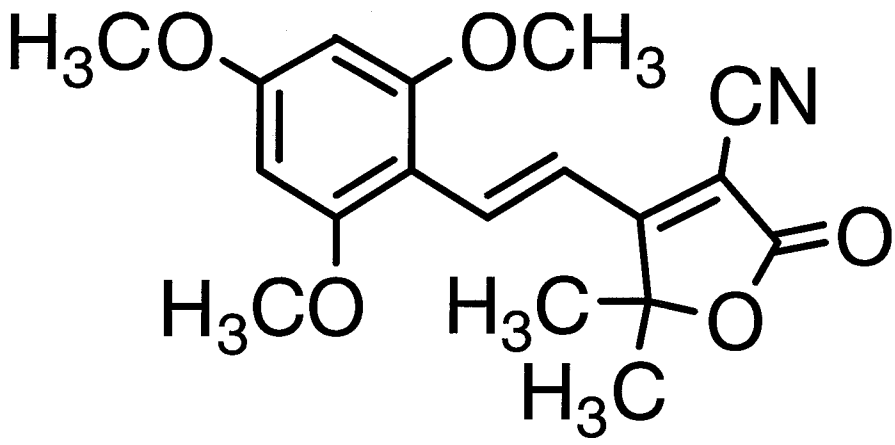
[化57]



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58]



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。

[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。

[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

[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。

[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。

[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。

[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」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。

[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。

[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。

[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、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なって、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、(ξ)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、Ｃ１～６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Ｃ１～２０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Ｃ１～６アルキル基等が挙げられる。

[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Ｃ１～２０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Ｃ１～２０アルキル基等が挙げられる。

[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Ｃ１～２０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。

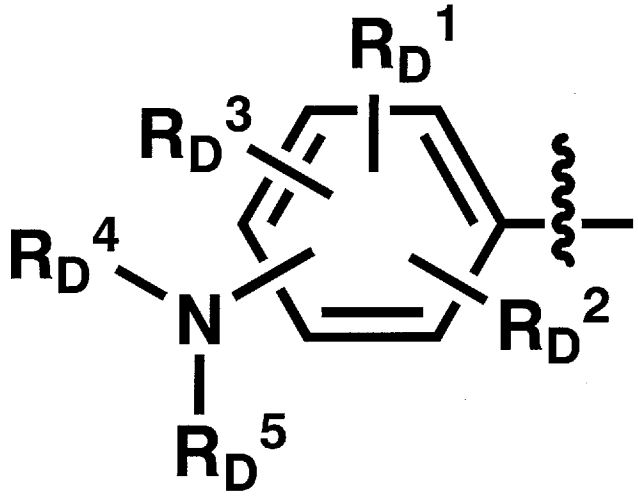
[0094] 上記アミノ基が置換基を有するとき、当該置換基は結合する窒素原子と一緒になって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成してもよい。当該複素環は置換基を有していてもよい。当該複素環としては、例えば５～７員環の複素環等が挙げられ、脂肪族環でも芳香族環でもよい。

[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なって、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。

[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59]



(D-1)

（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、

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なって、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なって、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なって、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なって、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。

[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／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。

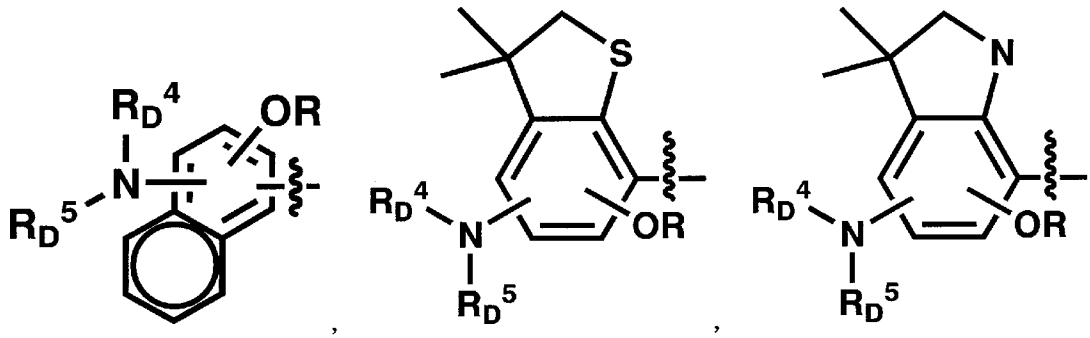
[0101] 本発明において、R_D^1、R_D^2及びR_D^3が示す「アルキル基」としては、例えば、上記「(1)置換基を有していてもよいアルキル基」における「アルキル基」等が挙げられる。

[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。

[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

一緒になって、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なって形成する、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

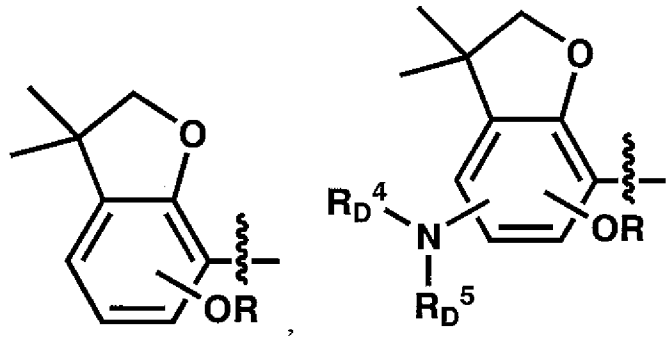
[化60]



（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なって、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61]



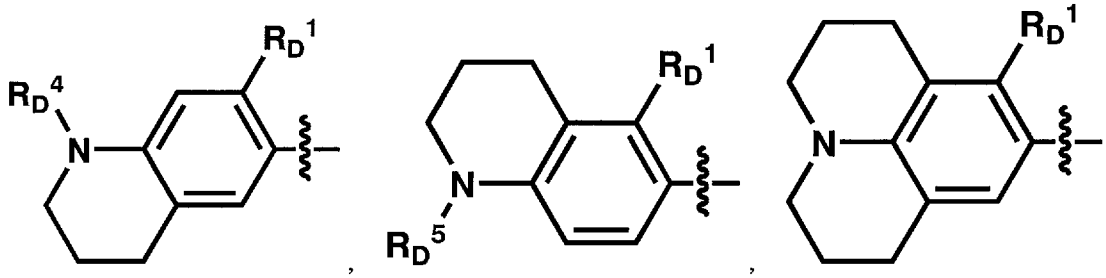
（ここで、Ｒはアルキル基、アリール基、アラルキル基、シリル基、アルケニル基、アルケニルカルボニル基、アルキニル基又は水素原子を示し、置換基を有していてもよい；R_D^4及びR_D^5は、上記式Ｄ－１における定義と同じ意味を有する）等で表わされるドナー構造部Ｄも本発明に含まれる。

[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。

[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なって、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なって、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。例えば、式

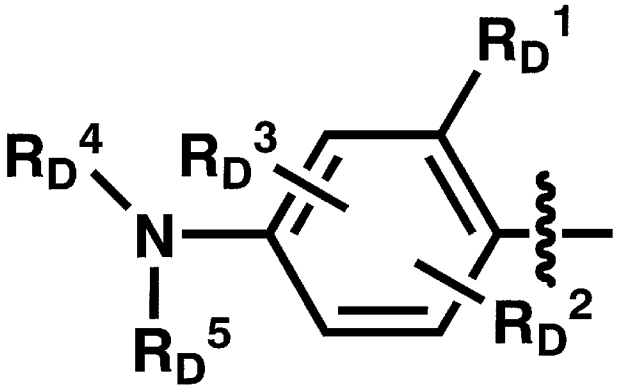
[化62]



（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63]



(D-1-1)

（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な

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

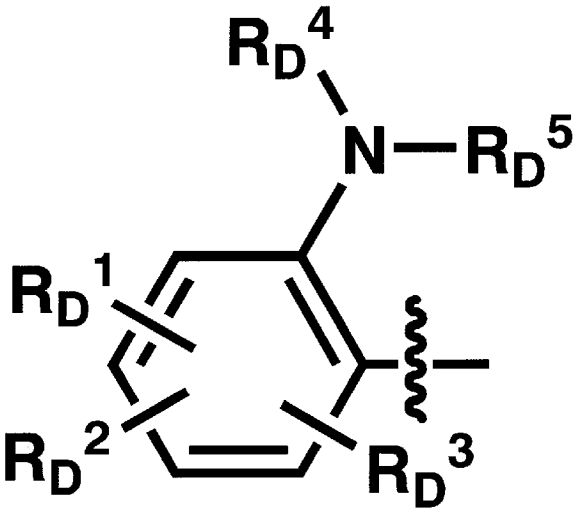
R_D^4及びR_D^5は結合する窒素原子と一緒になって、置換基を有していてもよい飽和複素環を形成する、又は

（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なって、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

[化64]



(D-1-2)

（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、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、

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なって、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なって、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

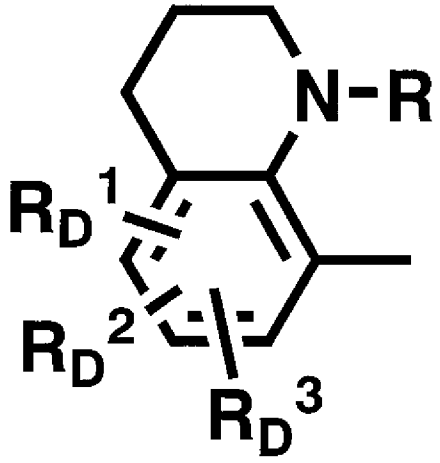
R_D^4及びR_D^5は、結合する窒素原子と一緒になって、置換基を有していてもよい飽和複素環を形成する、又は

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なって、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] 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なって、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

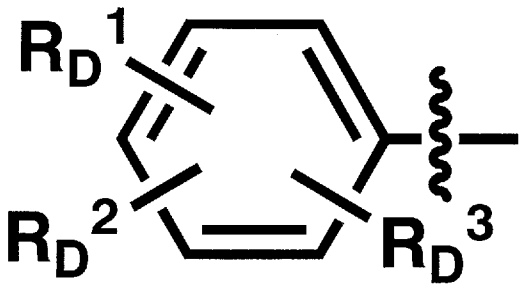
[化65]



（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。

[0111] 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66]



(D-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なって、置換基を有

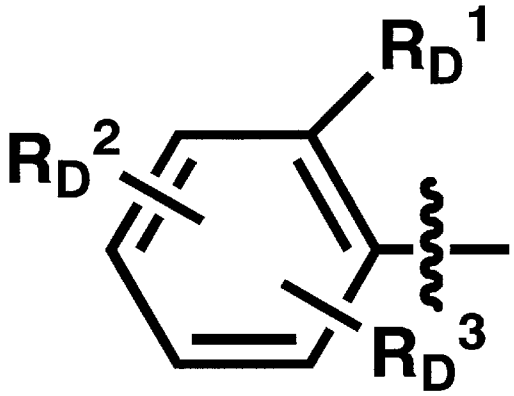
していてもよい環を形成してもよく、このときR_D^1はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、若しくは、

（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なって、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。

[0112] 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67]



(D-2-1)

（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な

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Ｃ１～６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、Ｃ２～６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。

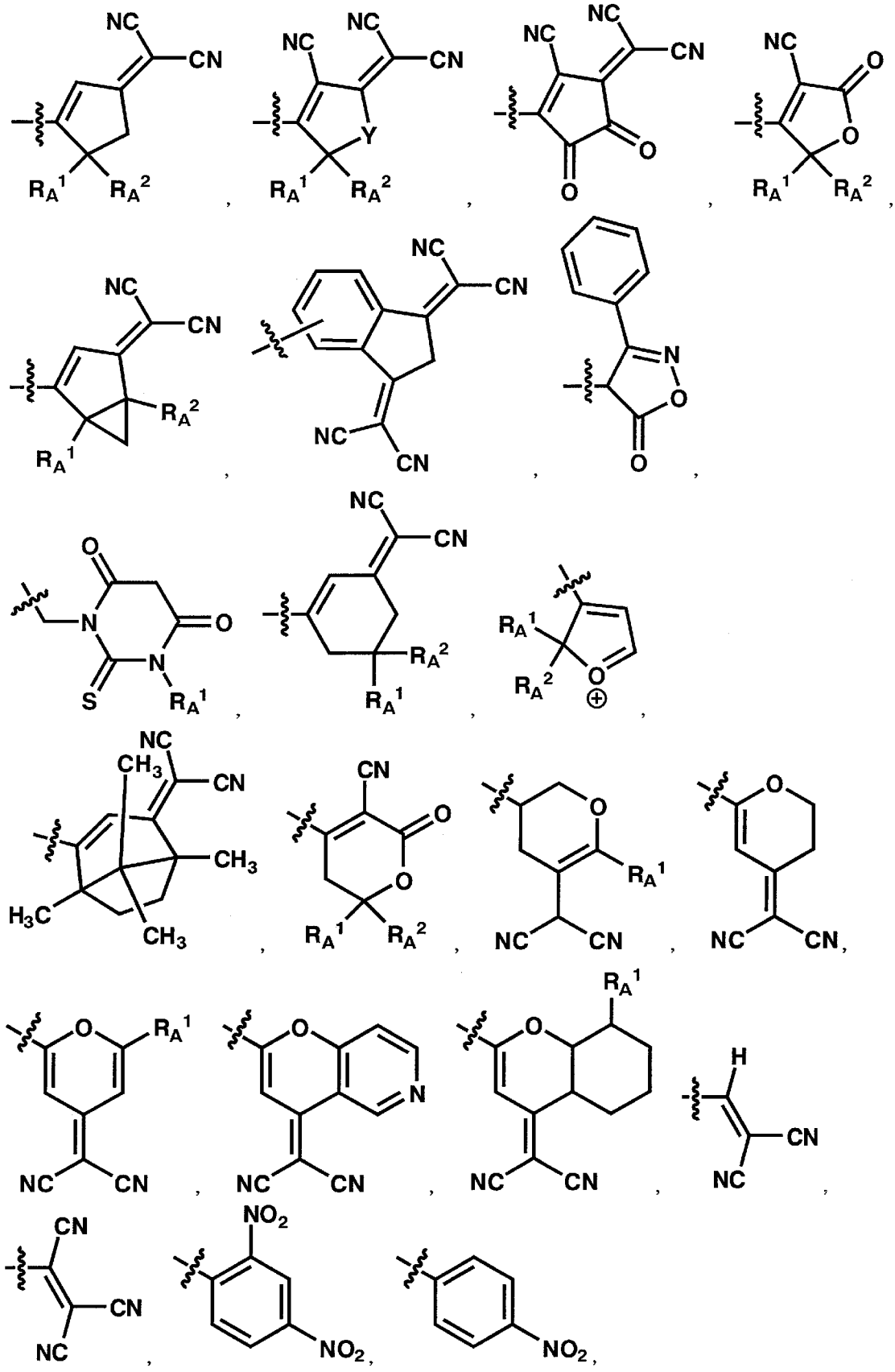
[0114] 上記ドナー構造部Ｄの好ましい具体的態様において、例えば、R_D^4及びR_D^5はそれぞれ独立して、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のＣ１～６アルキル基等）、ヒドロキシアルキル基（例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基等のヒドロキシＣ１～６アルキル基等）、又は、シリルオキシアルキル基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい態様等がさらに好ましい。

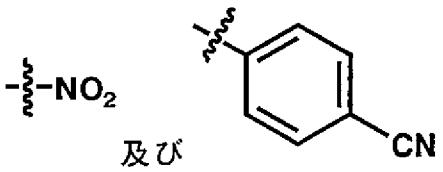
[0115] アクセプター構造部Ａ

[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68]





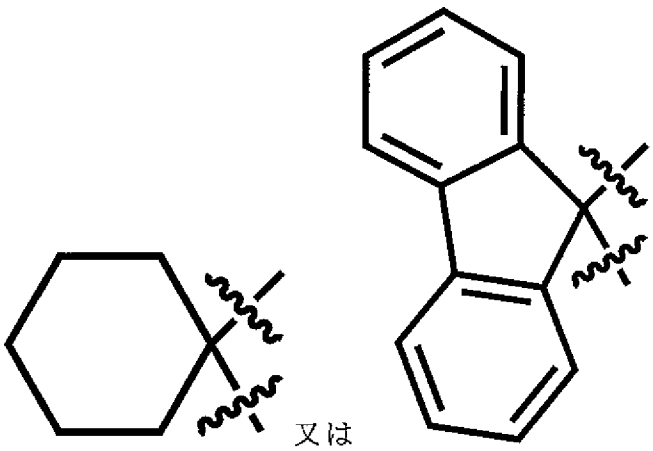
（ここで、

Ｙは、－ＣＲ$_A$^{1}Ｒ$_A$^{2}－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－ＳｉＲ$_A$^{1}Ｒ$_A$^{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；

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なって、置換基を有していてもよい

[化69]



を形成する）

等で表される構造が挙げられる。

[0118] 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。

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。

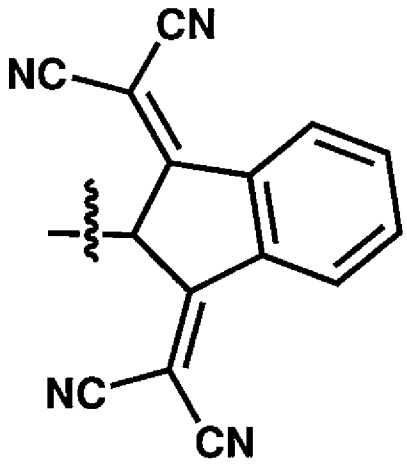
R_A^1及びR_A^2が示す「アルコキシ基」としては、例えば、上記「(a)置換基を有していてもよいアルコキシ基」における「アルコキシ基」等が挙げられる。当該アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec－ブトキシ基、tert－ブトキシ基等が挙げられる。

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。

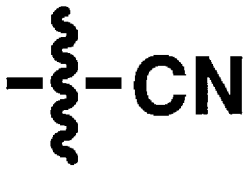
R_A^1及びR_A^2が示す「アリール基」としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、好ましくはフェニル基等が挙げられる。

[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]



及び

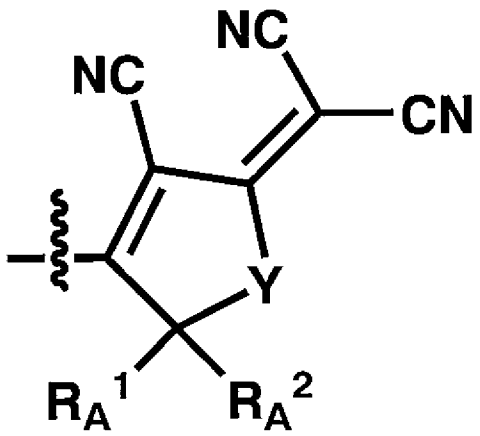


で表される構造等が挙げられる。

[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]



(A-a)

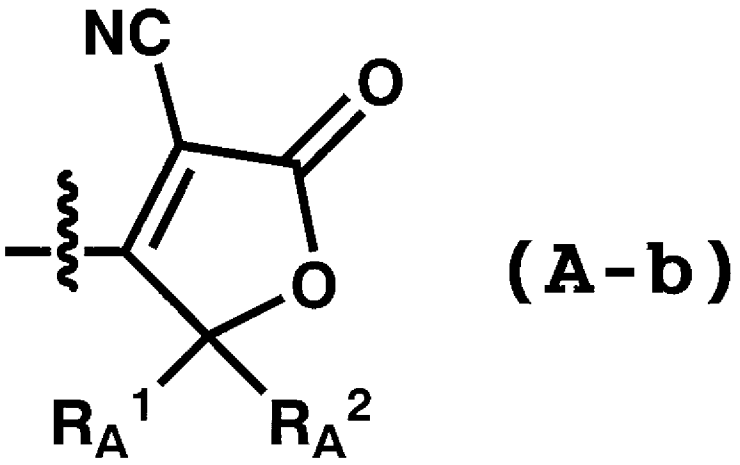
（ここで、

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；

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72]



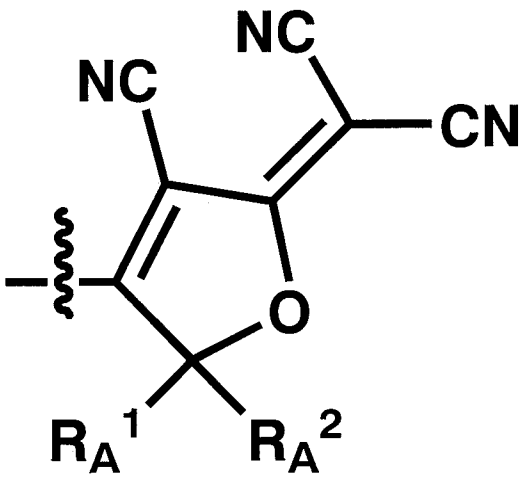
（ここで、

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。

[0121] 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73]



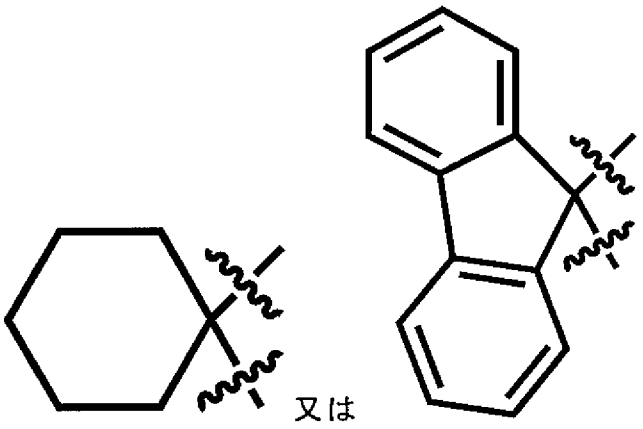
(A-a-1)

（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。

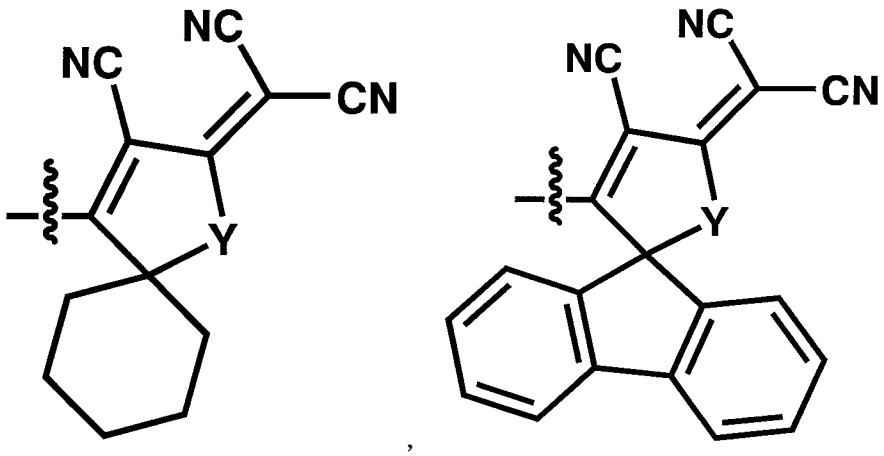
[0122] 本発明に係る発色団のアクセプター構造部Ａの上記具体的態様におけるR_A^1及びR_A^2は結合する炭素原子と一緒になって、置換基を有していてもよい、式

[化74]



で表される構造を形成してもよい。すなわち、例えば、式

[化75]



（ここで、Ｙは、－ＣＲ$_{Ａ}$^{1}Ｒ$_{Ａ}$^{2}－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－ＳｉＲ$_{Ａ}$^{1}Ｒ$_{Ａ}$^{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。

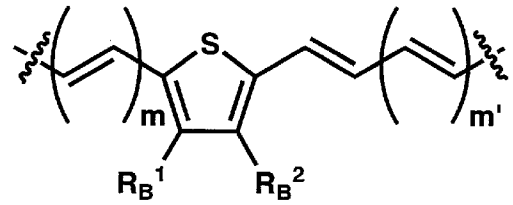
[0123] π共役ブリッジ構造部Ｂ

[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）内の電子軌道を通って、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。

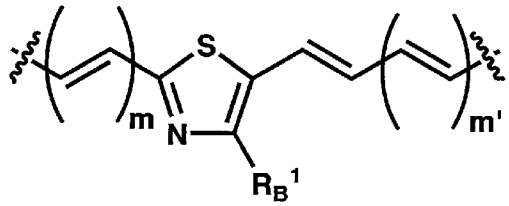
[0125] 前記π共役ブリッジ構造部Ｂの共役した多重結合としては、二重結合又は三重結合のいずれでもよく、好ましくは二重結合である。前記π共役としては、例えば、炭素－炭素共役、窒素を含む共役等が挙げられる。本発明の発色団における好ましい共役は、炭素－炭素共役等である。

[0126] 好ましいπ共役ブリッジ構造部Ｂとしては、例えば、式

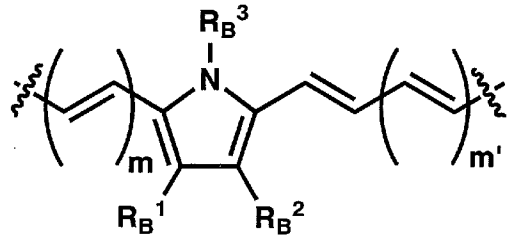
[化76]



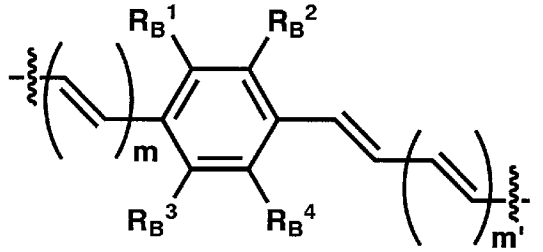
,



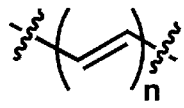
,



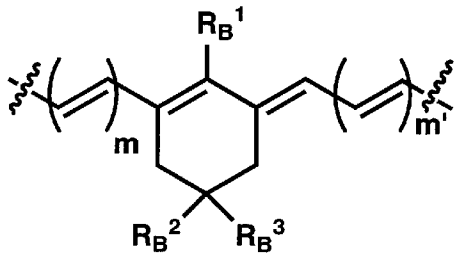
,



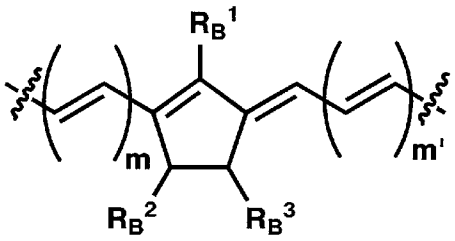
,



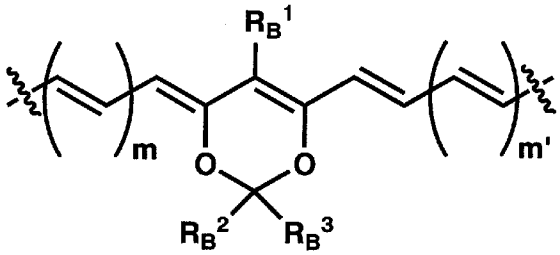
,



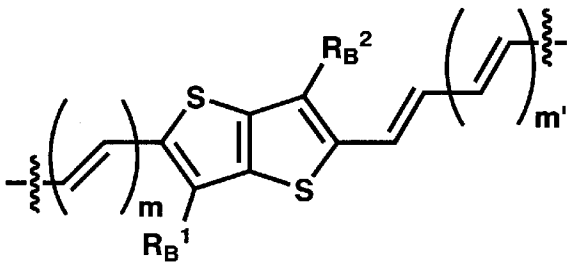
,



,

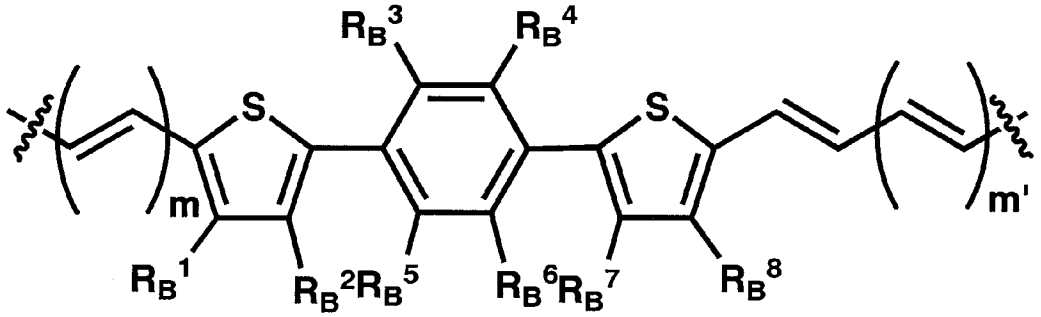


,

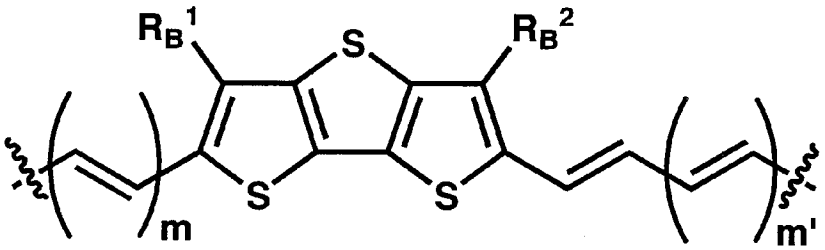


,

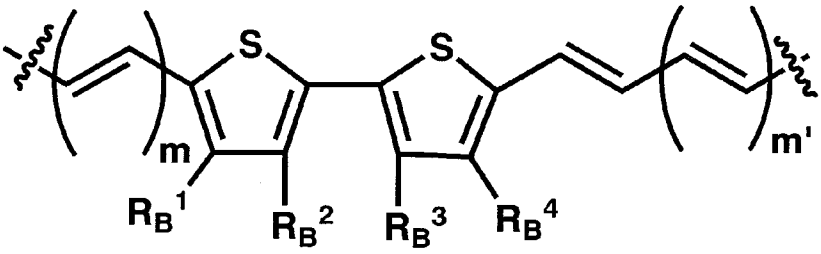
[化77]


R_B^3
R_B^4
S
S
m
m'
R_B^1
$R_B^2R_B^5$
$R_B^6R_B^7$
R_B^8

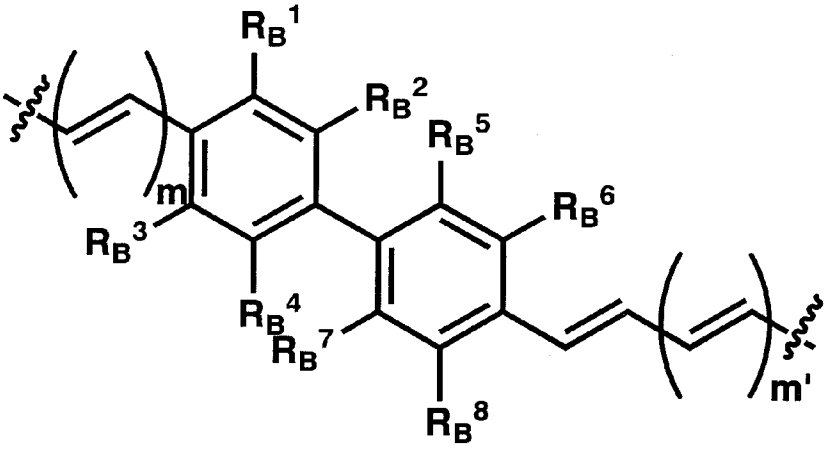
,


R_B^1
R_B^2
S
S
S
m
m'

,

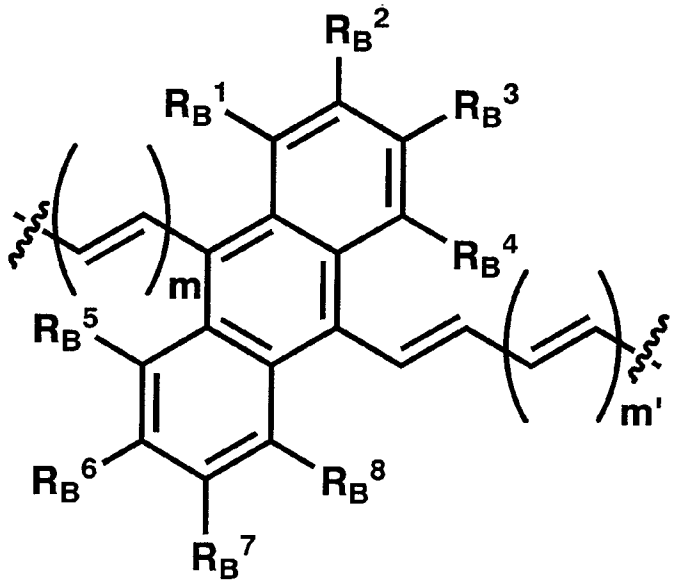

S
S
m
m'
R_B^1
R_B^2
R_B^3
R_B^4

,

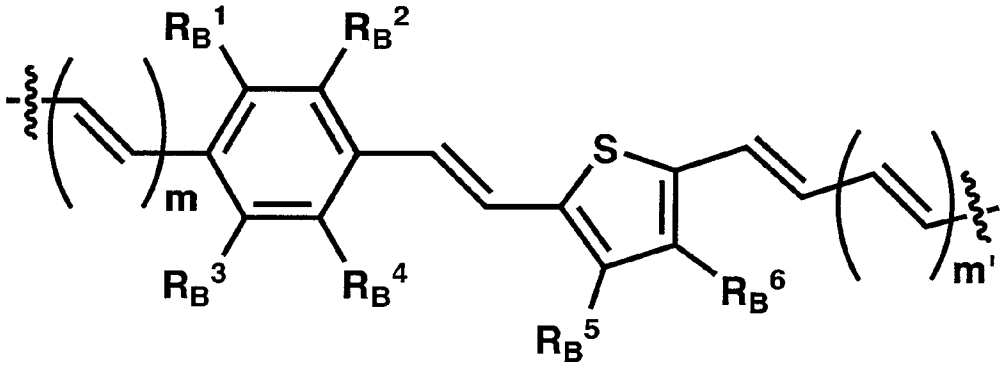

R_B^1
R_B^2
R_B^5
m
R_B^6
R_B^3
R_B^4
R_B^7
m'
R_B^8

,

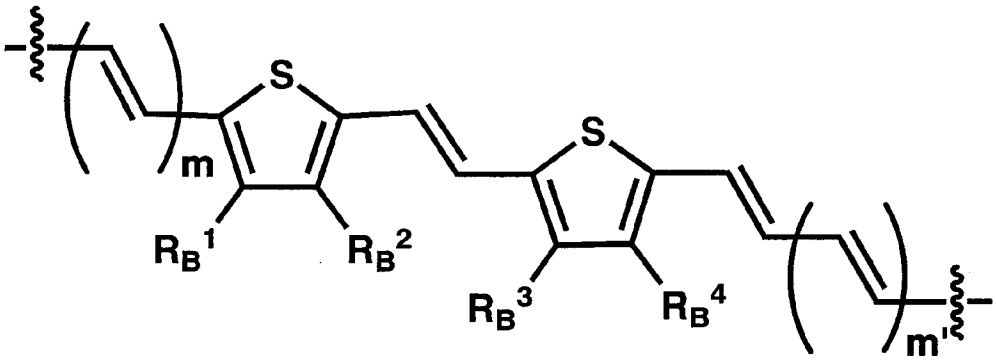
[化78]



,



及び



（ここで、

R_B^1～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。

[0127] R_B^1～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～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～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～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、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～R_B^8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。

R_B^1～R_B^8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～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。

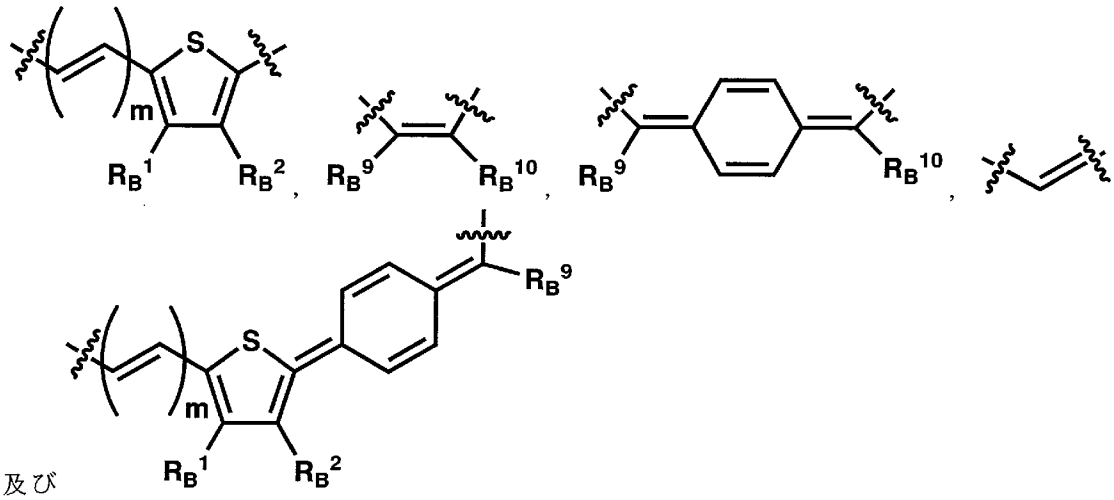
R_B^1～R_B^8が示す「アラルキル基」としては、例えば、上記「(5)置換基を有していてもよいアラルキル基」における「アラルキル基」等が挙げられる。当該アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、１－フェニルエチル基、フェネチル基、１－ナフチルメチル基、２－ナフチルメチル基、１－ナフチルエチル基、２－ナフチルエチル基等が挙げられ、好ましくは、ベンジル基等が挙げられる。

R_B^1～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～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

[化79]



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；

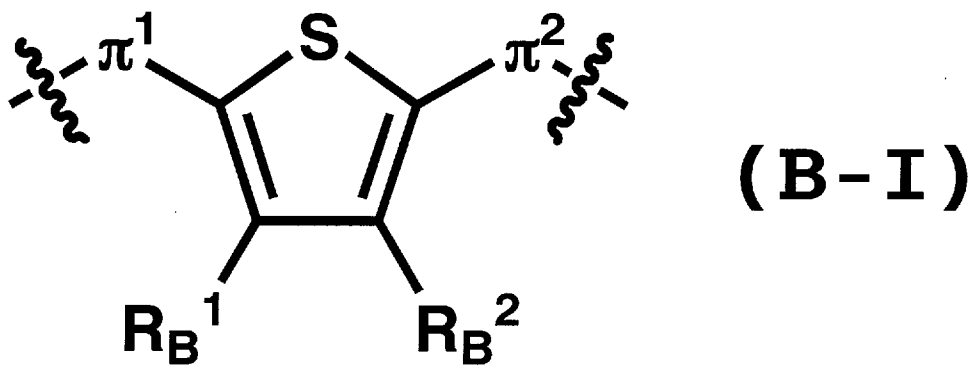
R_B^9及びR_B^{10}はそれぞれ独立して、水素原子又はシアノ基（－ＣＮ）を示す；

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80]



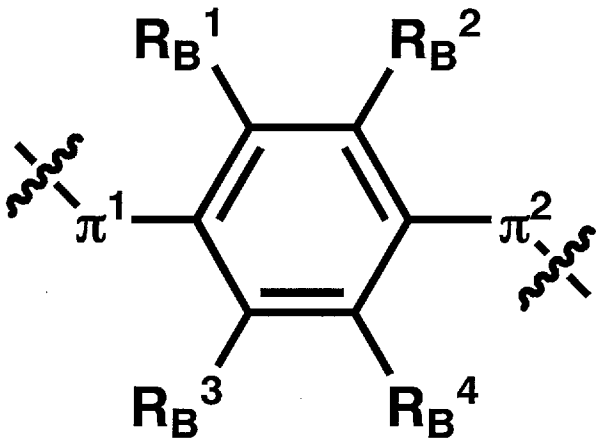
(B-I)

（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）、式Ｂ－ＩＩ

[化81]



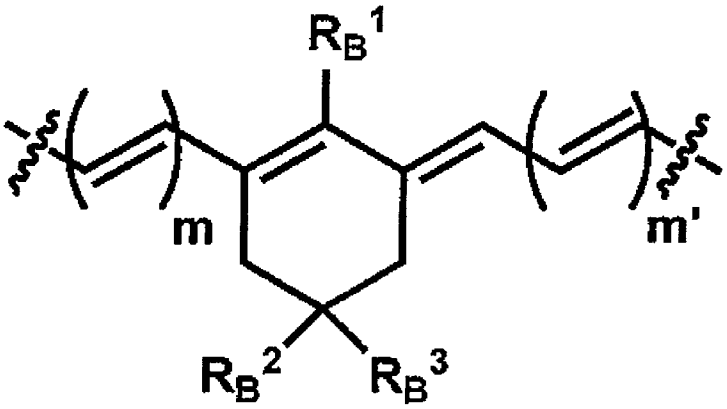
(B-II)

（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－ＩＩＩ

[化82]



(B-III)

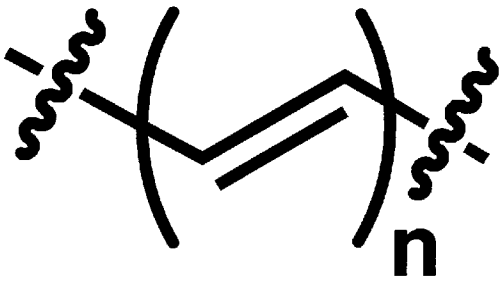
（ここで、

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－ＩＶ

[化83]



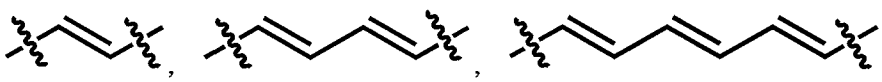
(B-IV)

（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]



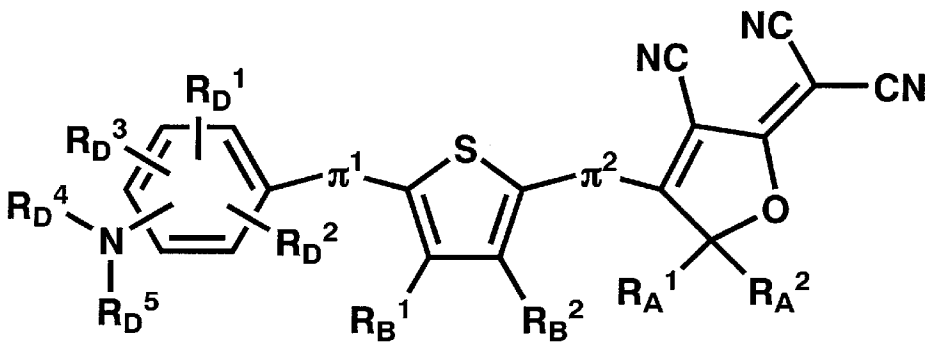
等で表される構造が挙げられる。

[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]



(I-1)

（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なって、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なって、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なって、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

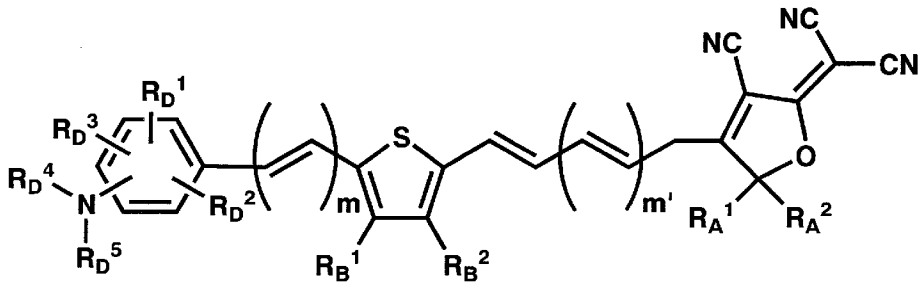
（ａ）R_D^2及び－Ｎ$R_D^4R_D^5$、並びに、（ｂ）R_D^3及び－Ｎ$R_D^4R_D^5$はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒になって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

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－ａ

[化87]



(I-1-a)

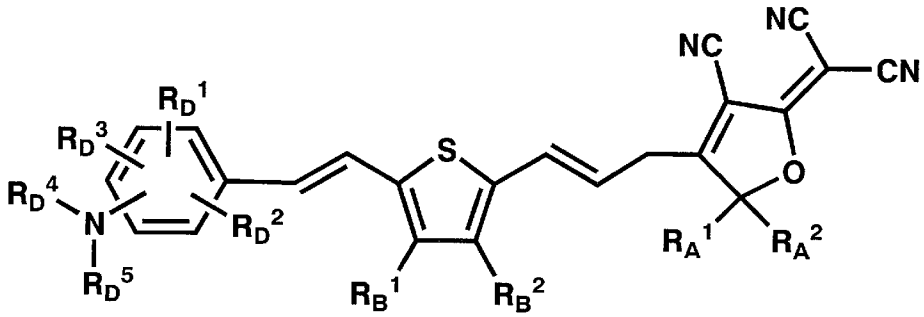
（ここで、

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^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]

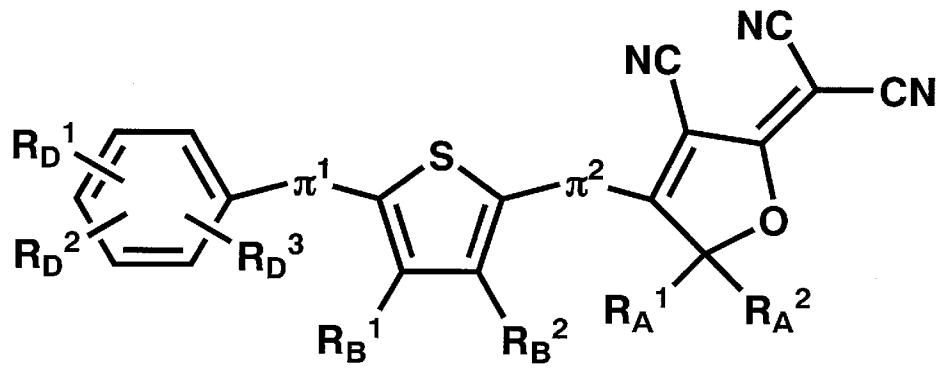


(I-1-b)

（ここで、R_D^1～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89]



(I-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なって、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、

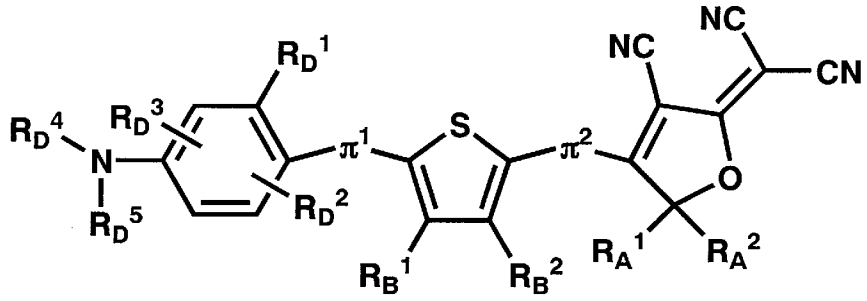
（２）R_D^2及びR_D^3は隣接する２つの炭素原子と一緒になって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

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。

[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90]



(I-1-1)

（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、

（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なって、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なって、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なって、置換基を有していてもよい飽和複素環を形成する、又は

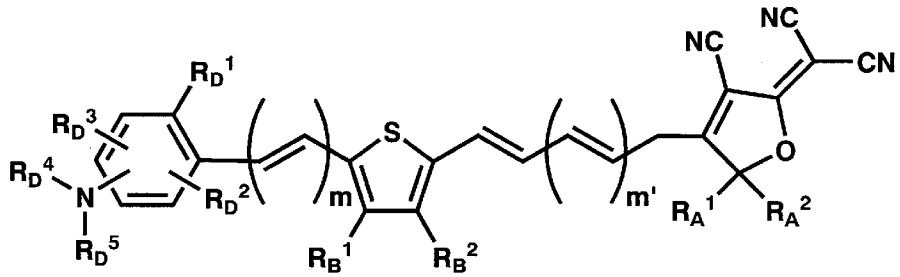
（ａ）R_D^2及び－$NR_D^4R_D^5$、並びに、（ｂ）R_D^3及び－$NR_D^4R_D^5$はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒になって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

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91]



(I-1-1-a)

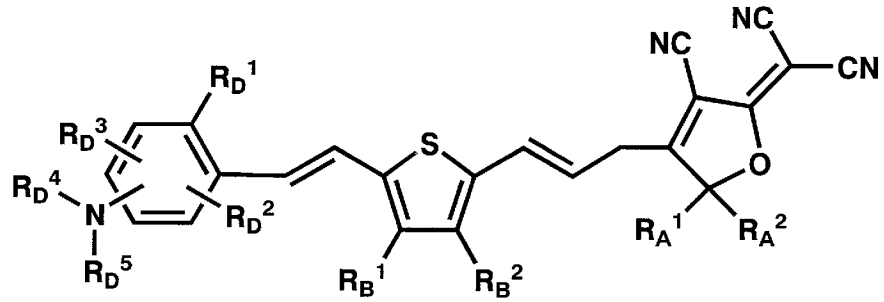
（ここで、

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^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92]



(I-1-1-b)

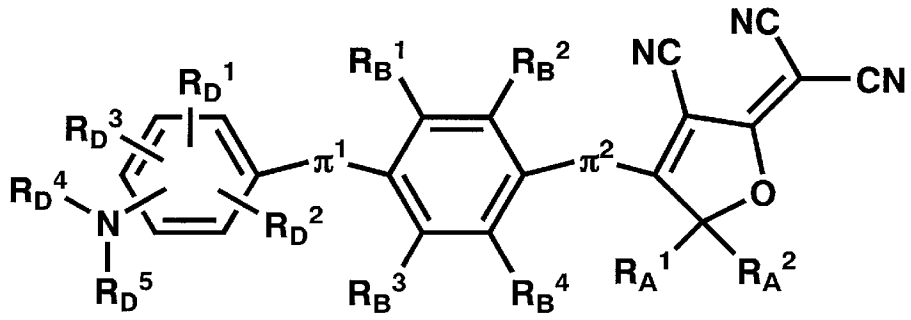
（ここで、R_D^1～R_D^5、R_B^1、R_B^2、R_A^1及びR_A^2は、上記式Ｉ－１－１で表される化合物における定義と同一の意味を有する）

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Ｉ

Ｉ－１

[化93]



(II-1)

（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_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なって、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なって、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なって、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

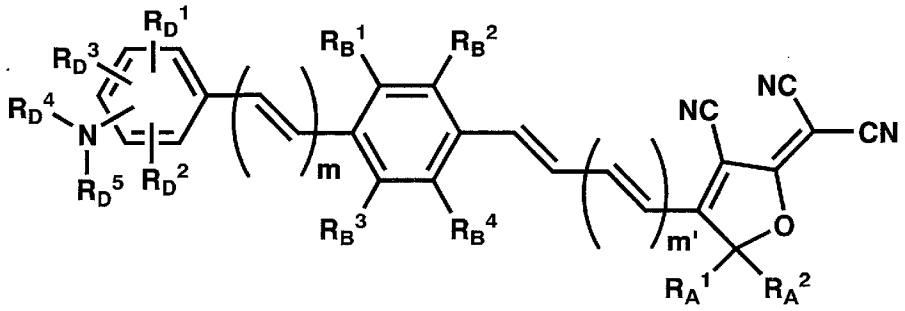
（ａ）R_D^2及び－$NR_D^4R_D^5$、並びに、（ｂ）R_D^3及び－$NR_D^4R_D^5$はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒になって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

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）

で表わされる化合物、式ＩＩ－１－a

[化94]



(II-1-a)

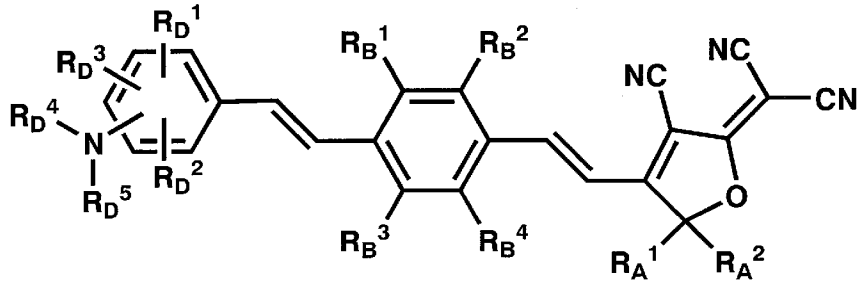
（ここで、

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^5、R_B^1～R_B^4、R_A^1及びR_A^2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95]

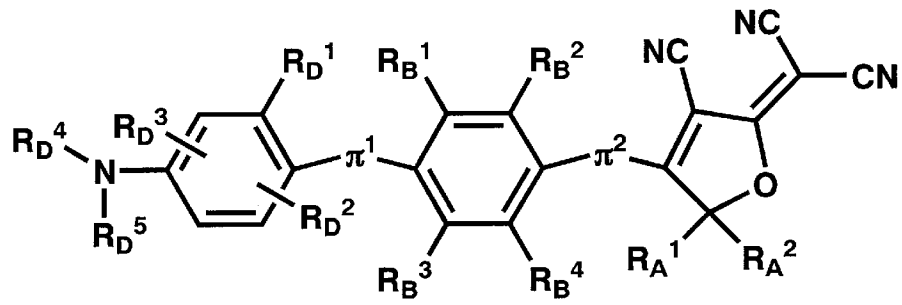


(II-1-b)

（ここで、R_D^1～R_D^5、R_B^1～R_B^4、R_A^1及びR_A^2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96]



(II-1-1)

（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なって、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なって、置換基を有していてもよい飽和複素環を形成する、又は

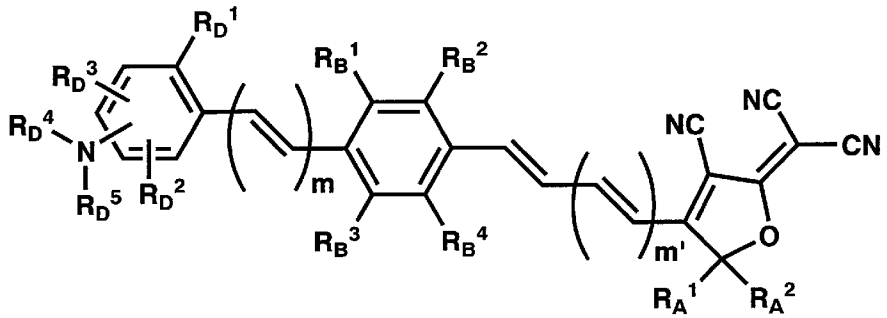
（ａ）R_D^2及び－$NR_D^4R_D^5$、並びに、（ｂ）R_D^3及び－$NR_D^4R_D^5$はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒になって、ヘテロ原子として窒素原子を含み、置換基を有していてもよい複素環を形成する；

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ＩＩ－１－１－ａ

[化97]



(II-1-1-a)

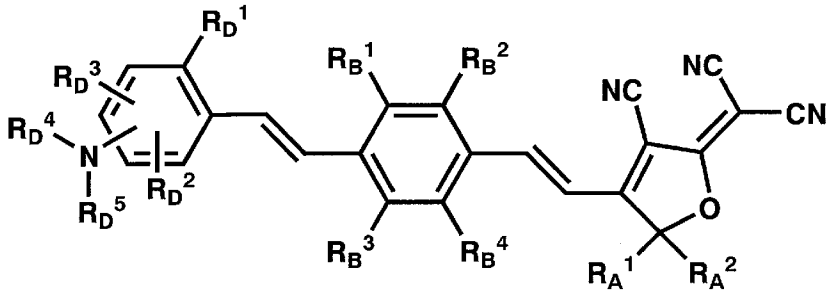
（ここで、

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^5、R_B^1～R_B^4、R_A^1及びR_A^2は、上記式ＩＩ－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ＩＩ－１－１－ｂ

[化98]



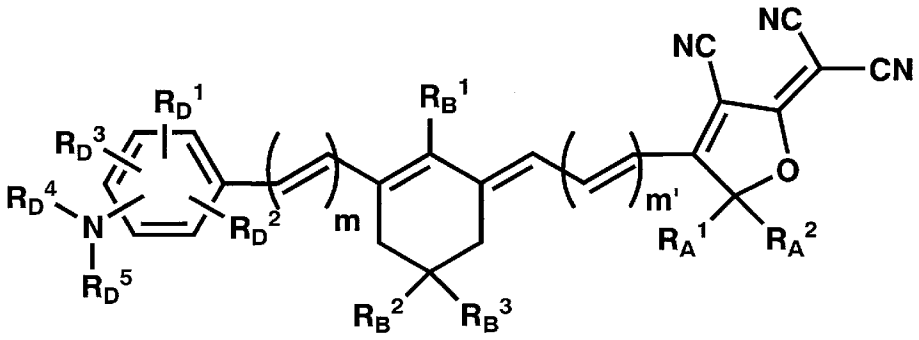
(II-1-1-b)

（ここで、R_D^1～R_D^5、R_B^1～R_B^4、R_A^1及びR_A^2は、上記式ＩＩ－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。

[0136] 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ＩＩＩ－１

[化99]



(III-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、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なって、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なって、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なって、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

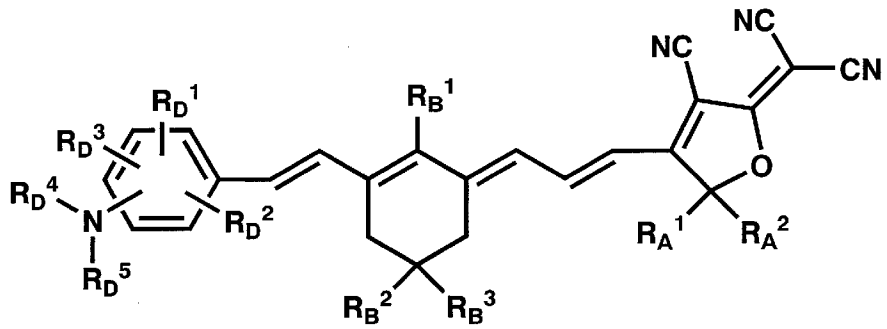
（ａ）R_D^2及び－$NR_D^4R_D^5$、並びに、（ｂ）R_D^3及び－$NR_D^4R_D^5$はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒になって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

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）

で表わされる化合物、式ＩＩＩ－１－ａ

[化100]

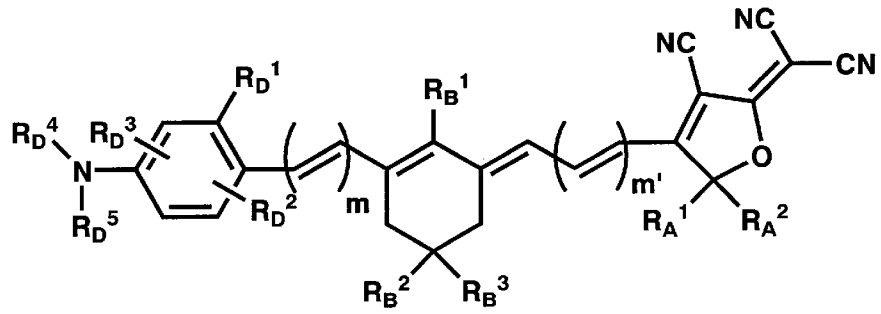


(III-1-a)

（ここで、R_D^1～R_D^5、R_B^1～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]



(III-1-1)

（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；

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なって、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

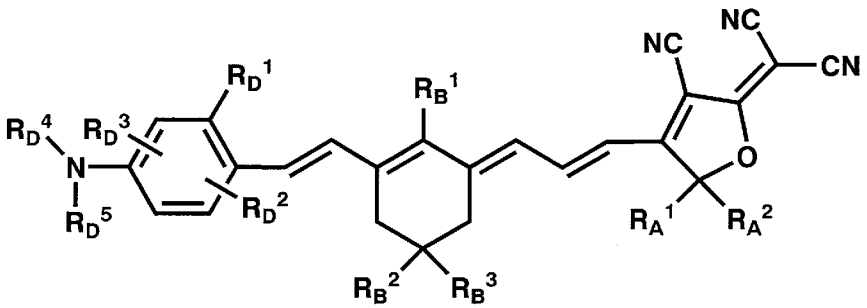
R_D^4及びR_D^5は結合する窒素原子と一緒になって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

（ａ）R_D^2及び－$NR_D^4R_D^5$、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なって、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）で表わされる化合物、式ＩＩＩ－１－１－ａ

[化102]



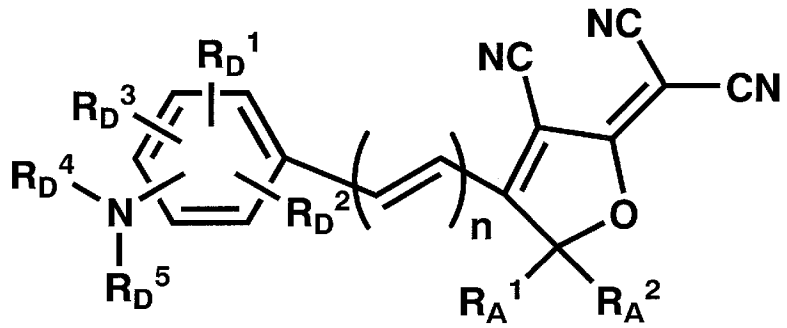
(III-1-1-a)

（ここで、R_D^1～R_D^5、R_B^1～R_B^3、R_A^1及びR_A^2は、上記式ＩＩＩ－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。

[0137] 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ＩＶ－１－ａ

[化103]



(IV-1-a)

（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なって、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なって、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

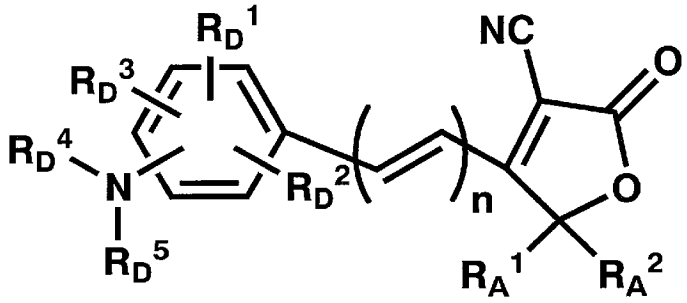
（ａ）R_D^2及び－Ｎ$R_D^4R_D^5$、並びに、（ｂ）R_D^3及び－Ｎ$R_D^4R_D^5$はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒になって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

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）

で表される化合物、式ＩＶ－１－ｂ

[化104]

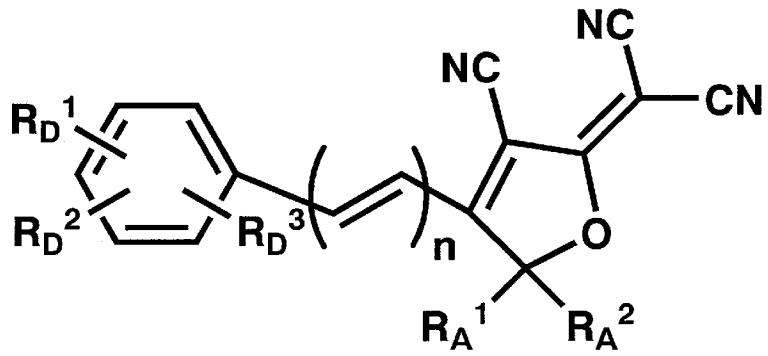


(IV-1-b)

（ここで、ｎ、R_D^1～R_D^5、R_A^1及びR_A^2は、上記式ＩＶ－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ＩＶ－２－ａ

[化105]



(IV-2-a)

（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、

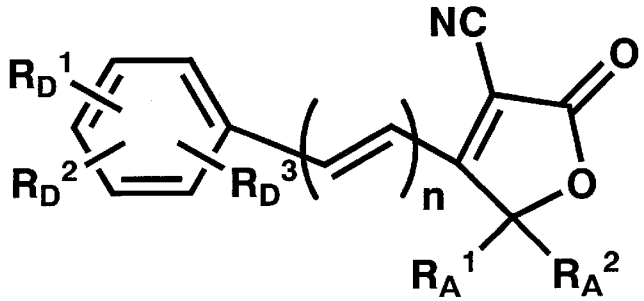
（１）R_D^2及びR_D^3は隣接する２つの炭素原子と一緒になって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このときR_D^1はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、又は、

（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なって、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）

で表される化合物、式ＩＶ－２－ｂ

[化106]



(IV-2-b)

（ここで、ｎ、R_D^1～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.

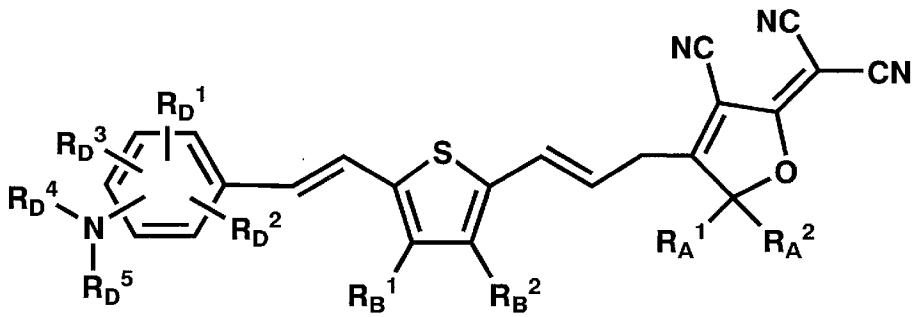
, 33, 3382 (1968)、Synthesis, 1981, 165等に記載された方法及びそれらの方法を適宜改良した方法、それらの方法を組み合わせた方法、並びに、下記実施例に記載された方法等種々の方法により、本発明に係る発色団を製造することができる。

[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

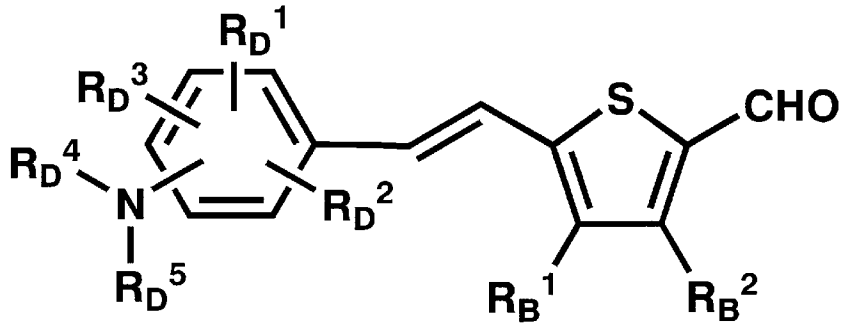
[化107]



(I-1-b)

（ここで、$R_D{}^1$～$R_D{}^5$、$R_B{}^1$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

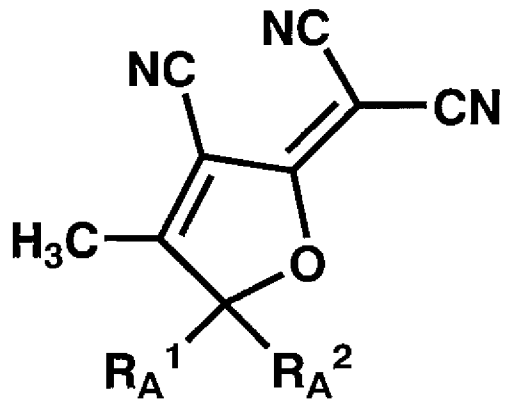
[化108]



(IV-I)

（ここで、$R_D{}^1$～$R_D{}^5$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109]



(V)

（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。

[0142] 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。

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

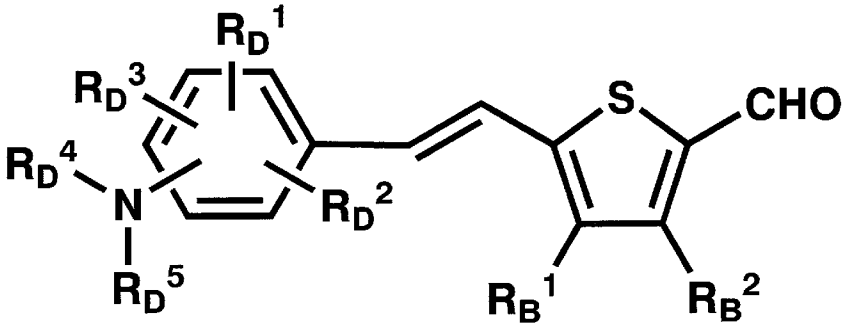
反応時間は、反応温度に影響されるが通常約１時間～約３日等である。

反応雰囲気は、通常大気中等で行われる。

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。

[0143] 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110]

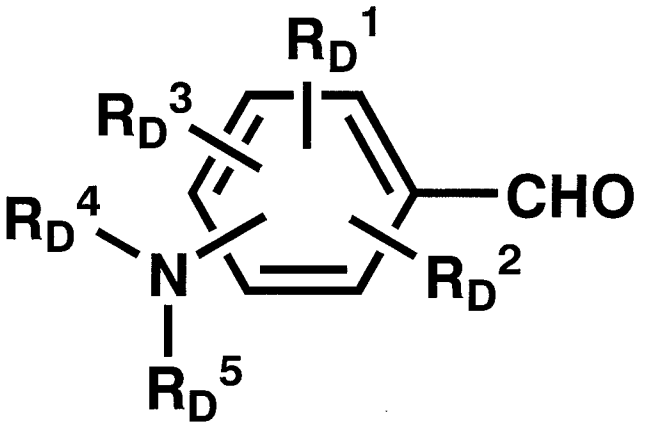


(IV-I)

（ここで、$R_D{}^1$～$R_D{}^5$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。

[0144] 例えば、式ＶＩ

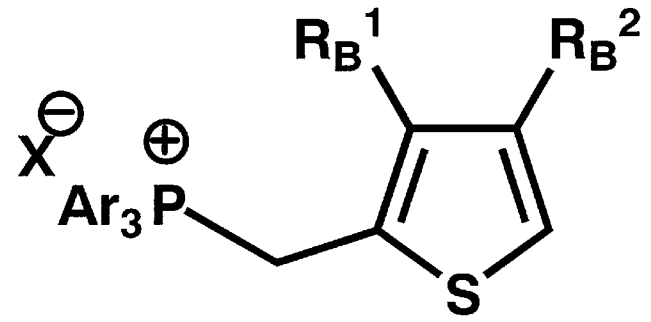
[化111]



(VI)

（ここで、$R_D{}^1$～$R_D{}^5$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－１

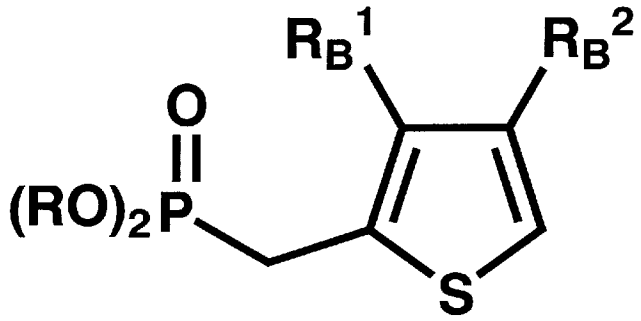
[化112]



(VII-I-1)

（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ＶＩＩ－Ｉ－２

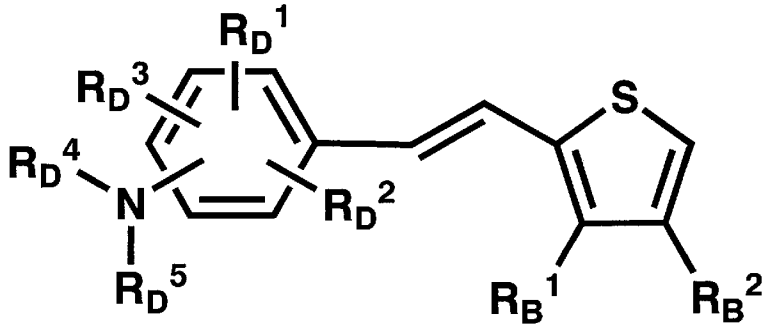
[化113]



(VII-I-2)

（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ＶＩＩＩ－Ｉ－１

[化114]

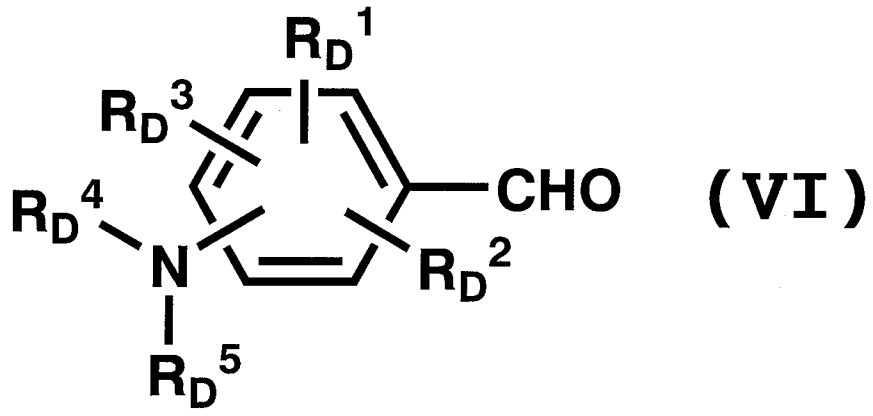


(VIII-I-1)

（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。

[0145] 他にも、例えば、式ＶＩ

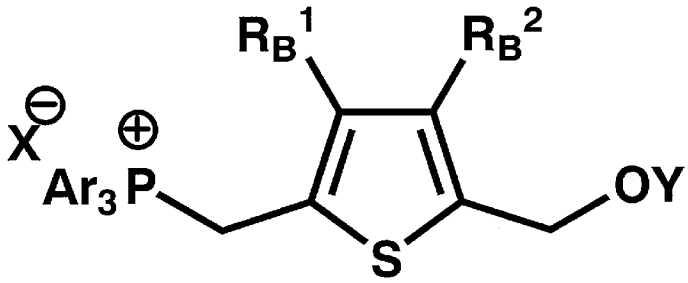
[化115]



(VI)

（ここで、R_D^1～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

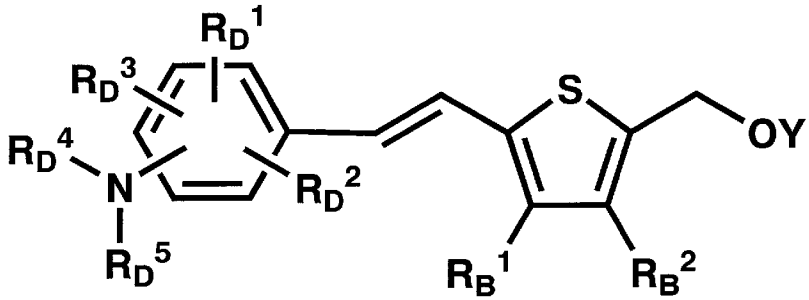
[化116]



(VII-I-3)

（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；Ａｒ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ＶＩＩＩ－Ｉ－２

[化117]



(VIII-I-2)

（ここで、R_D^1～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ＩＶ－１で表わされる化合物を得ることもできる。

[0146] 上記Ａｒ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。

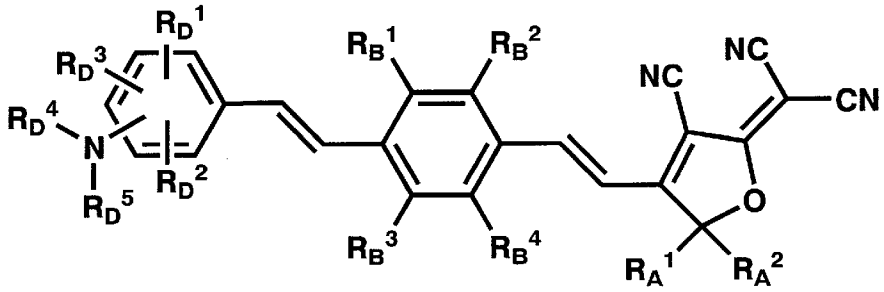
上記Ｙが示す「ヒドロキシ基の保護基」としては、保護基としての機能を有するものであれば、特に限定されないが、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert－ブチル基等）、アルキルシリル基（例えば、トリメチルシリル基、tert－ブチルジメチルシリル基等）、アルコキシメチル基（例えば、メトキシメチル基、２－メトキシエトキシメチル基等）、テトラヒドロピラニル基、トリエチルシリルエトキシメチル基、アラルキル基（例えば、ベンジル基、ｐ－メトキシベンジル基、２，３－ジメトキシベンジル基、ｏ－ニトロベンジル基、ｐ－ニトロベンジル基、トリチル基等）、アシル基（例えば、ホルミル基、アセチ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

[0147] 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.Greene, 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。

[0148] 製造法Ｂ

本発明の発色団のうち、式ＩＩ－１－ｂ

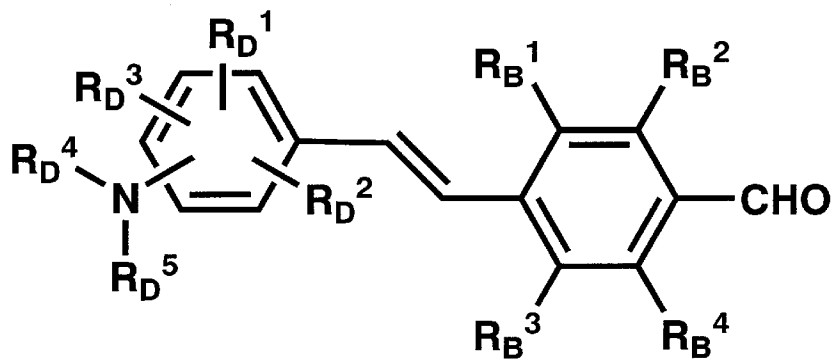
[化118]



(II-1-b)

（ここで、$R_D{}^1$～$R_D{}^5$、$R_B{}^1$～$R_B{}^4$、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は、例えば、式ＩＶ－ＩＩ

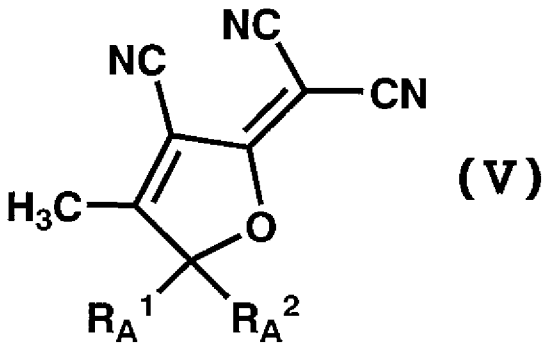
[化119]



(IV-II)

（ここで、$R_D{}^1$～$R_D{}^5$及び$R_B{}^1$～$R_B{}^4$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）で表わされる化合物と、式Ｖ

[化120]



(V)

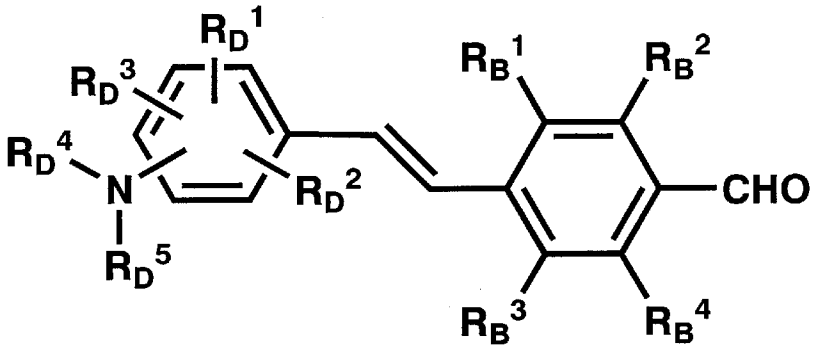
（ここで、$R_A{}^1$及び$R_A{}^2$は、上記式ＩＩ－１－ｂで表わされる発色団における定義と同一の意味を有する）で表わされる化合物を反応させることによって、式ＩＩ－１－ｂで表わされる発色団を製造することができる。

[0149] 式ＩＶ－ＩＩ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ＩＩ－１－ｂで表わされる化合物を得ることができる。

[0150] 式ＩＩ－１－ｂで表わされる化合物の製造原料である式ＩＶ－ＩＩ

[化121]

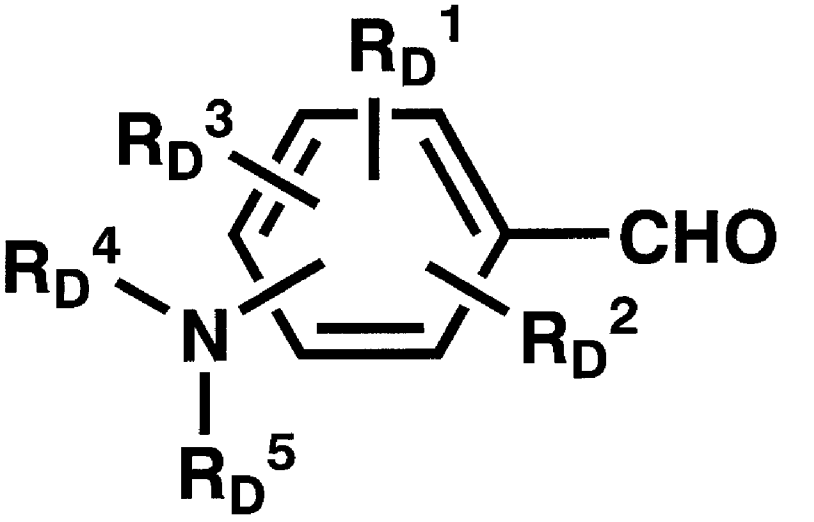


(IV-II)

（ここで、R_D^1～R_D^5及びR_B^1～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）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。

[0151] 例えば、式ＶＩ

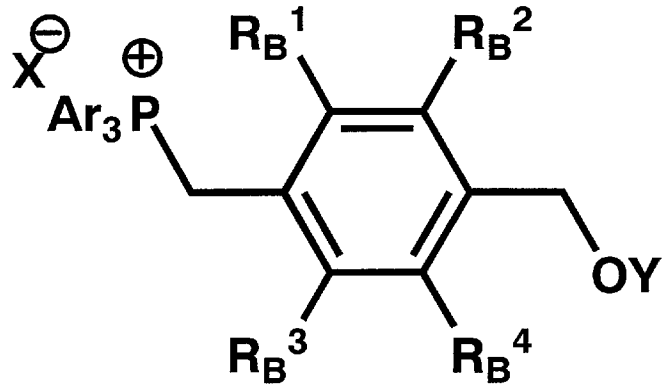
[化122]



(VI)

（ここで、R_D^1～R_D^5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ＶＩＩ－ＩＩ－１

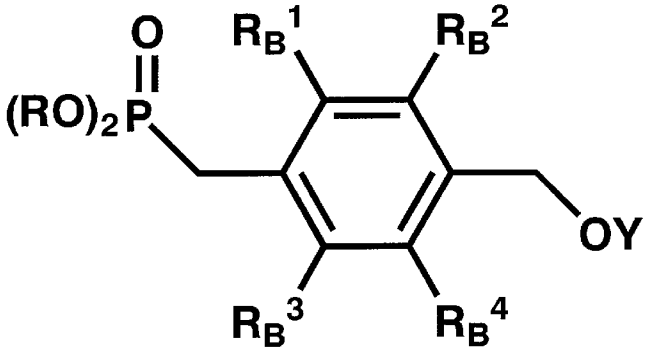
[化123]



(VII-II-1)

（ここで、R_B^1～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；Ａｒ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）、又は、式ＶＩＩ－ＩＩ－２

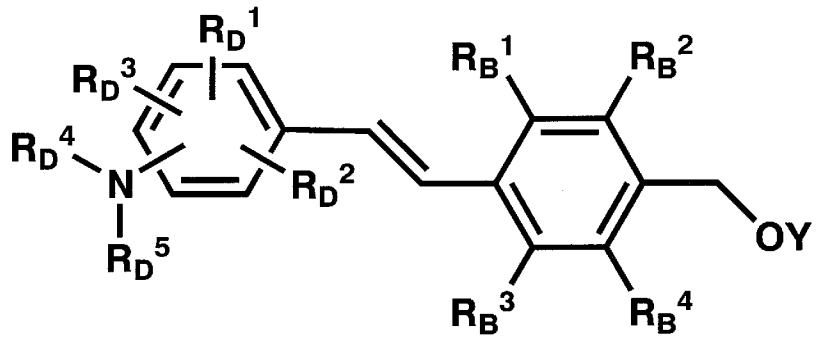
[化124]



(VII-II-2)

（ここで、R_B^1～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ＶＩＩＩ－ＩＩ

[化125]



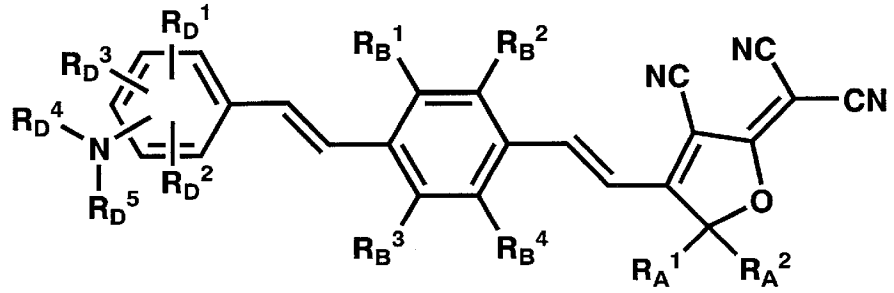
(VIII-II)

（ここで、$R_D{}^1$～$R_D{}^5$及び$R_B{}^1$～$R_B{}^4$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。

[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]

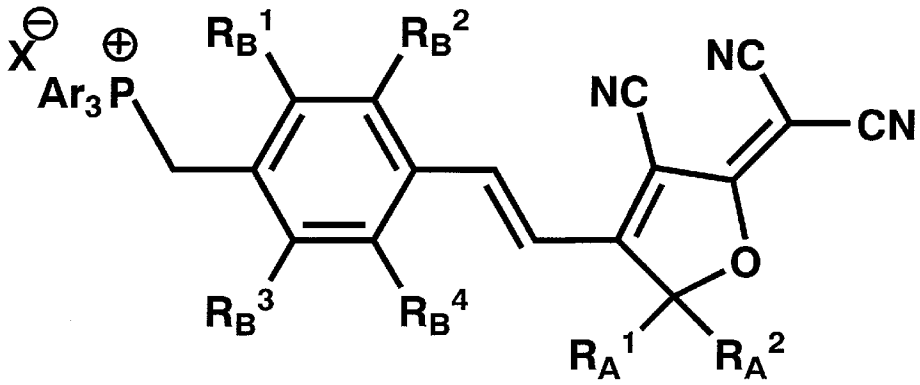


(II-1-b)

（ここで、$R_D{}^1$～$R_D{}^5$、$R_B{}^1$～$R_B{}^4$、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。

[0153] 例えば、式ＩＸ－１

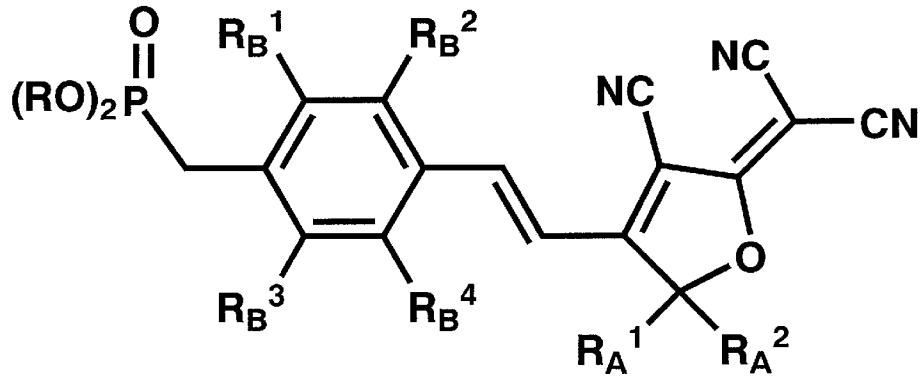
[化127]



(IX-1)

（ここで、$R_B{}^1$～$R_B{}^4$、$R_A{}^1$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、又は、式ＩＸ－２

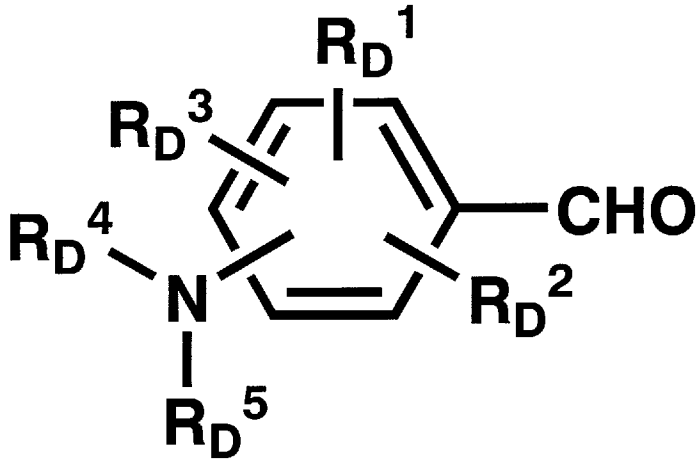
[化128]



(IX-2)

（ここで、$R_B{}^1$～$R_B{}^4$、$R_A{}^1$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；Ｒはアルキル基を示す）で表わされる化合物と、式ＶＩ

[化129]



(VI)

（ここで、$R_D{}^1$～$R_D{}^5$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を、塩基の存在下で反応させることによって、式ＩＩ－１－ｂで表わされる発色団を製造することができる。

[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。

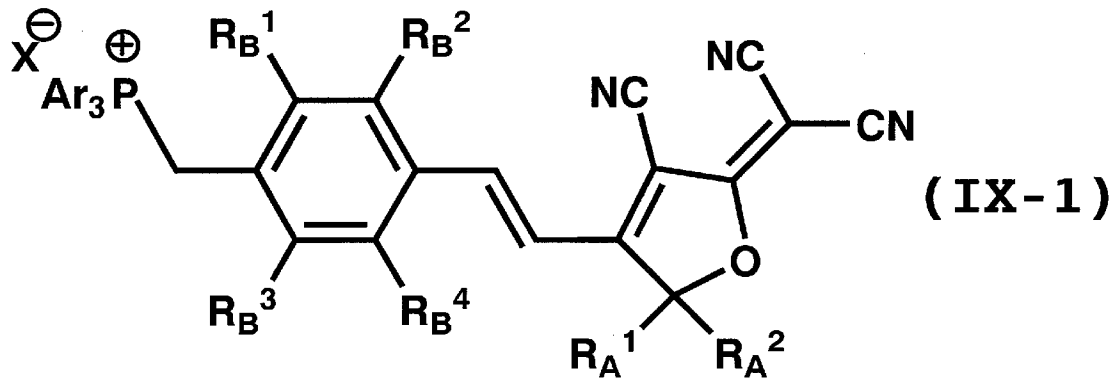
反応時間は、通常数分～約５時間等であるが、反応の進行を薄層クロマトグラフィー等で確認しつつ適宜決定される。

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]

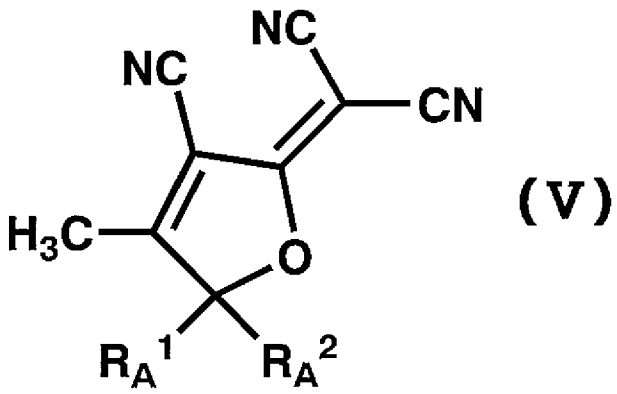


(IX-1)

（ここで、R_B^1～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

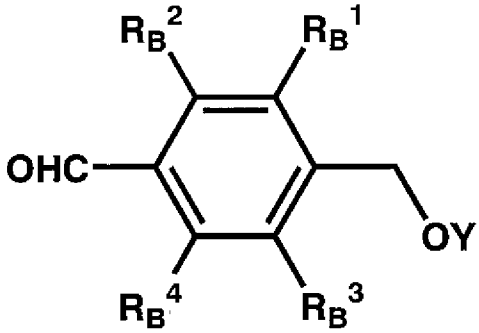
[化131]



(V)

（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

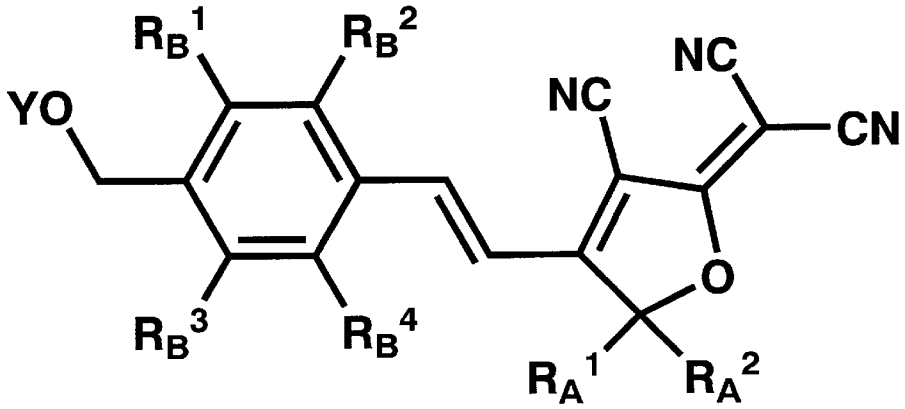
[化132]



(X)

（ここで、R_B^1～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反応させることにより得られる式ＸＩ

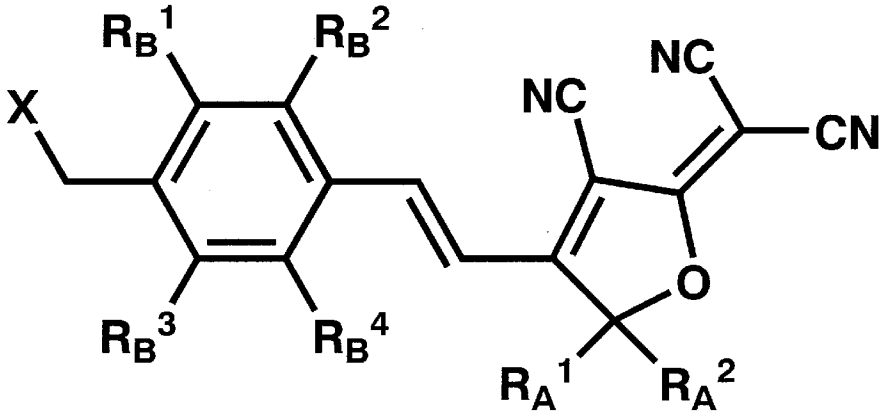
[化133]



(XI)

（ここで、R_B^1～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；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ＸＩＩ

[化134]



(XII)

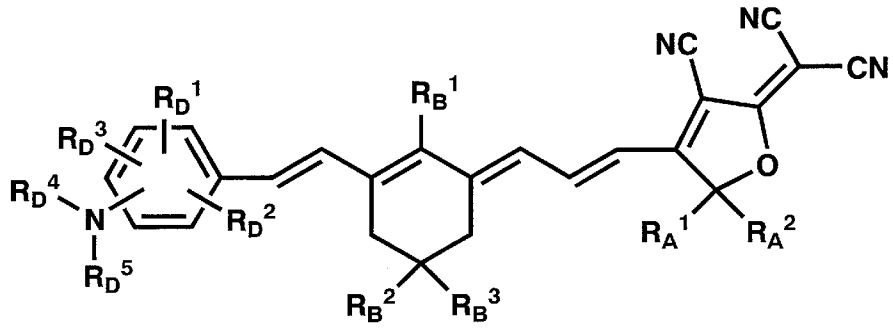
（ここで、R_B^1～R_B^4並びにR_A^1及びR_A^2は、上記式ＩＩ－１－ｂで表わされる発色団における定義と同一の意味を有する；Ｘはハロゲン原子を示す）で表わされる化合物を得た後に、PAr_3（ここで、Ａｒはアリール基を示す）又は$P(OR)_3$（ここで、Ｒはアルキル基を示す）と反応させることによ

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を得ることができる。

[0157] 製造法Ｄ

本発明の発色団のうち、式ＩＩＩ－１－ａ

[化135]

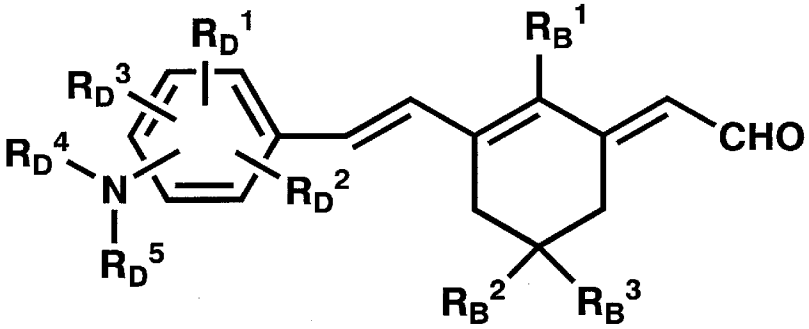


(III-1-a)

（ここで、R_D^1～R_D^5、R_B^1～R_B^4、並びに、R_A^1及びR_A^2は、上記式ＩＩＩ－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ＩＶ－ＩＩＩ

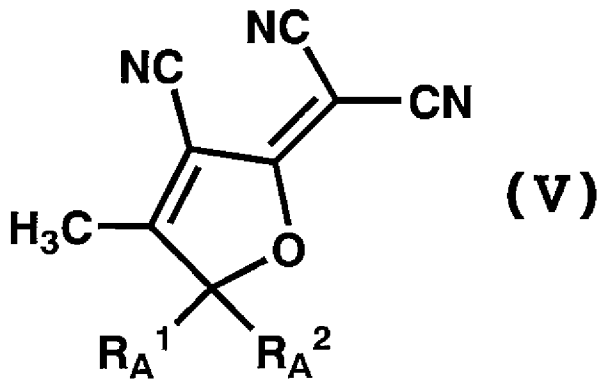
[化136]



(IV-III)

（ここで、R_D^1～R_D^5及びR_B^1～R_B^3は、上記式ＩＩＩ－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

[化137]



(V)

（ここで、$R_A{}^1$及び$R_A{}^2$は、上記式ＩＩＩ－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ＩＩＩ－１－ａで表わされる発色団を製造することができる。

[0158] 式ＩＶ－ＩＩＩ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℃～約１５０℃等であり、好ましくは約２０℃～約８０℃等である。

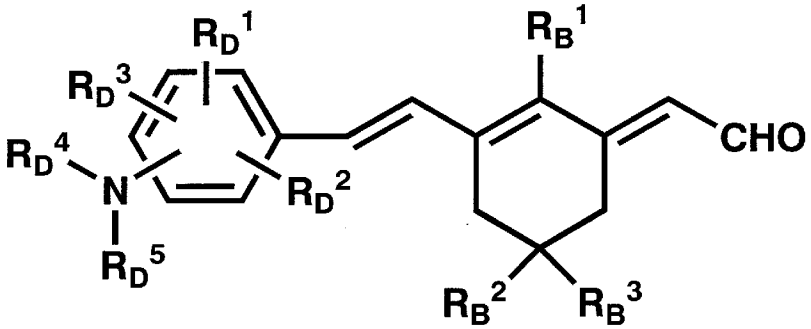
反応時間は、反応温度に影響されるが通常約１時間～約３日等である。

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ＩＩＩ－１－ａで表わされる化合物を得ることができる。

[0159] 式ＩＩＩ－１－ａで表わされる化合物の製造原料である式ＩＶ－ＩＩＩ

[化138]



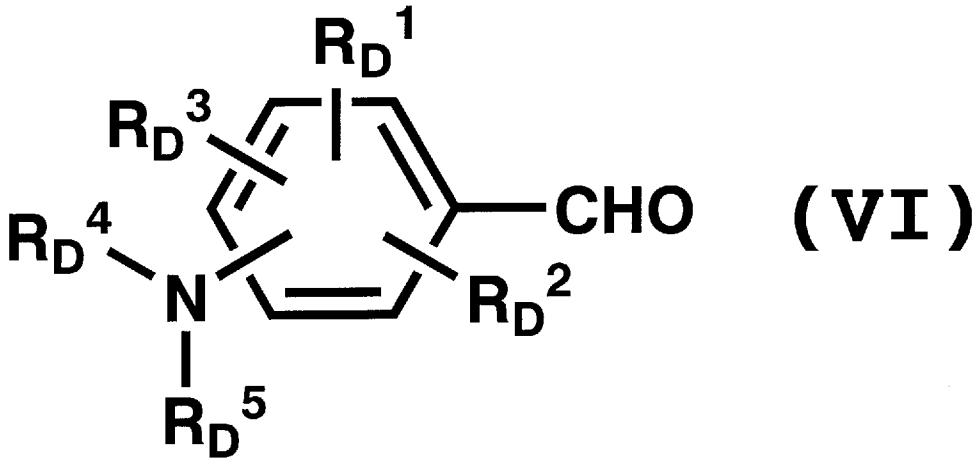
(IV-III)

（ここで、$R_D{}^1$～$R_D{}^5$及び$R_B{}^1$～$R_B{}^3$は、上記式ＩＩＩ－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。

[0160] 例えば、式ＶＩ

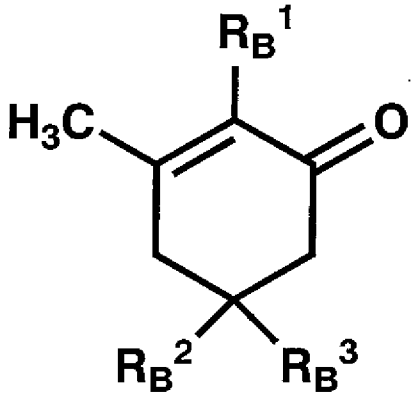
[化139]



(VI)

（ここで、R_D^1～R_D^5は、上記式ＩＩＩ－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ＸＩＩＩ

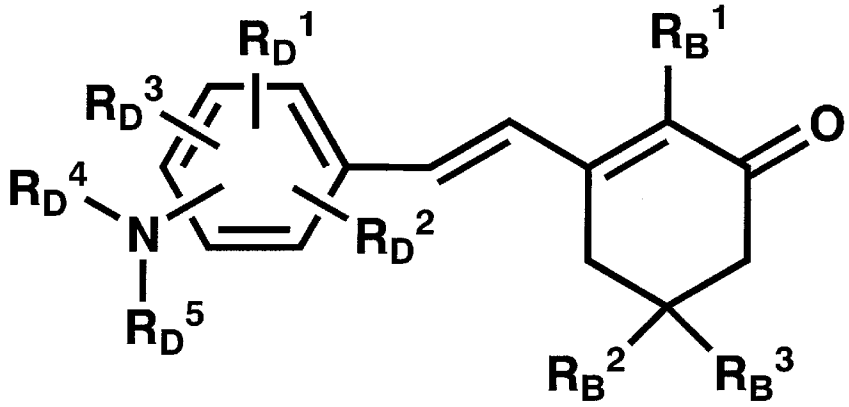
[化140]



(XIII)

（ここで、R_B^1～R_B^3は、上記式ＩＩＩ－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ＸＩＶ

[化141]



(XIV)

（ここで、$R_D{}^1$～$R_D{}^5$及び$R_B{}^1$～$R_B{}^3$は、上記式ＩＩＩ－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ＩＶ－ＩＩＩで表わされる化合物を製造することができる。

[0161] 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。

[0162] 本発明に係る非線形光学材料及び非線形光学素子

[0163] 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。

[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。

[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。

[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。

[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、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。

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。

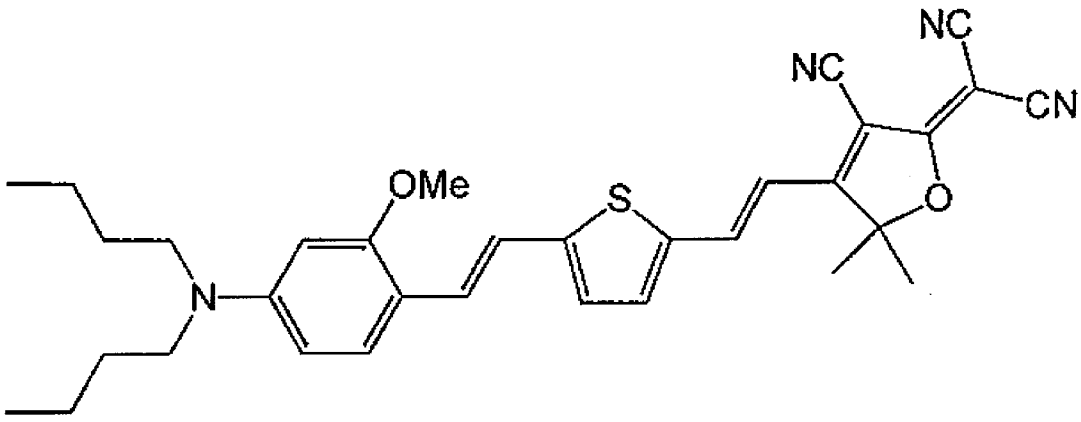
[0175] 以下の実施例において、融点は柳本製作所製Micro Melting Point Apparatus を用いて測定し、補正していない数値を示した。核磁気共鳴スペクトル（^{1}H-NMRおよび^{13}C-NMR）は日本電子製ＪＮＭ-ＥＣＰ600を用いて測定し、$CDCl_3$、THF-d_8またはDMSO-d_6を溶媒として用い、内部標準のテトラメチルシランからのケミカルシフト値δをppmで示した。用いた記号は以下の意味を示す。

s：シングレット、d：ダブレット、dd：ダブルダブレット、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

[0176] 実施例１

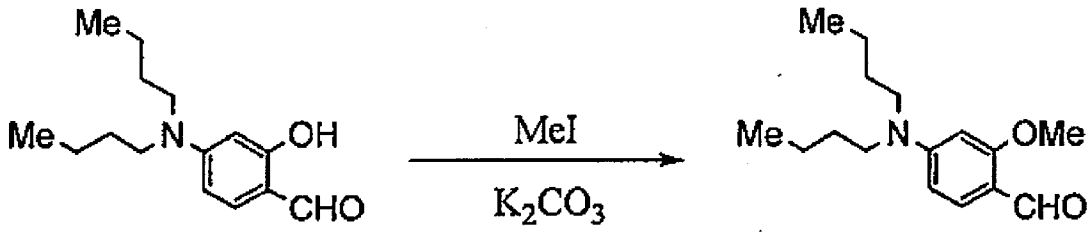
2-[4-2-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

[化142]



[0177] (1-1) 4-ジブチルアミノ-2-メトキシベンズアルデヒド

[化143]

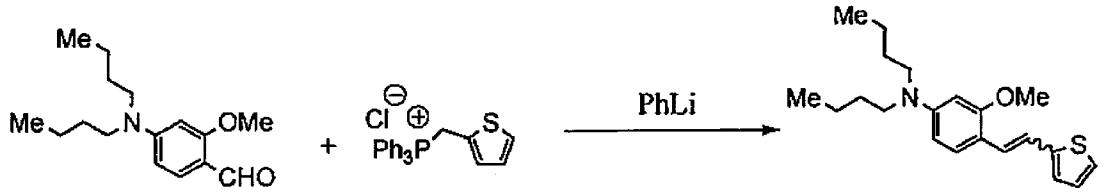


4-ジブチルアミノ-2-ヒドロキシベンズアルデヒド2.49 g (9.9 mmol) および沃化メチル3.5 g (24.6 mmol) を20 mlの1-メチル-2-ピロリドンに溶解した。これに無水炭酸カリウム4.1 g (29.7 mmol) を加えて50℃に加熱しながら2時間攪拌した。反応液を水に加え、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して無色油状物を2.58 g得た。(収率98.1%)

^{1}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]

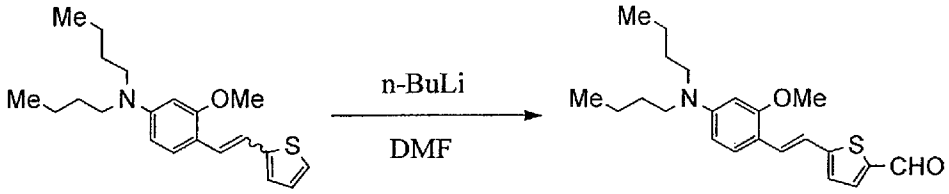


アルゴン気流下テトラヒドロフラン20 mlにフェニルリチウム (19%ジブチルエーテル溶液) 2.4 g (5.43 mmol) を加え、氷冷しながら塩化2-テニル トリフェニルホスホニウム1.95 g (4.94 mmol) を添加した。次いで4-ジブチルアミノ-2-メトキシベンズアルデヒド 1.3 g (4.94 mmol) をテトラヒドロフランに溶解して滴下した。氷冷下1.5時間攪拌した後水に注いで酢酸エチルで

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%）

[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]



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～−73℃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%）

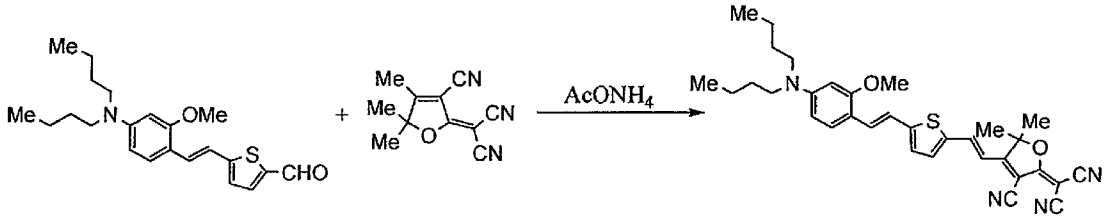
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.57-1.63 (4H, m), 3.31 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.88 (3H, s), 6.12 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.25 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 7.02 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.06 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.35 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.41 (1H, d, J = 15.9 Hz),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

^{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]



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℃

^{1}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), 1.74 (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)

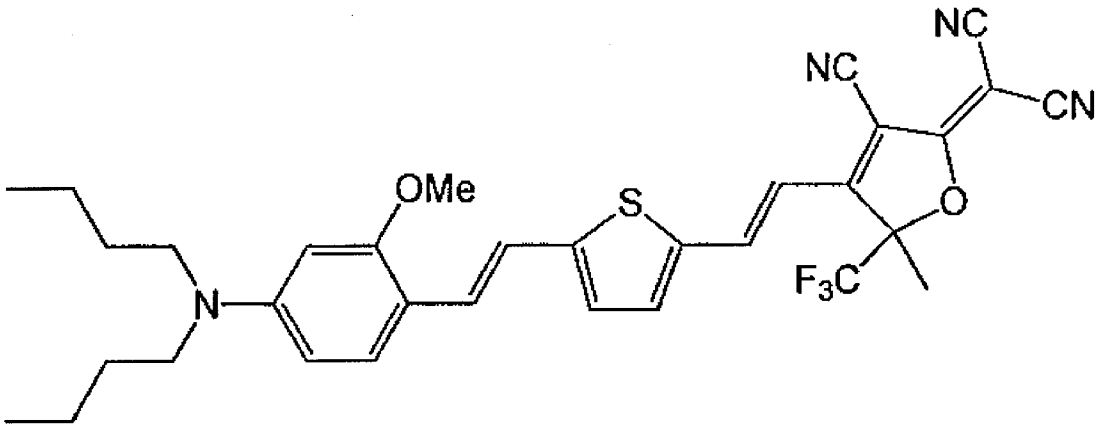
^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 14.0, 20.3, 26.6, 29.6, 50.9, 55.2, 55.3, 94.2, 96.7, 104.9, 111.1, 111.3, 111.7, 112.4, 115.7, 126.5, 129.0, 130.8, 137.0, 138.1, 139.4, 150.7, 156.6, 159.6, 172.8, 175.9

[0181] 実施例２

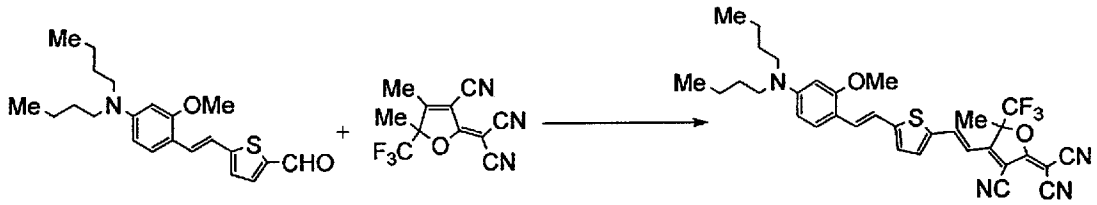
2-[4-[2-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5-メチル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニ

リデン]プロパンジニトリル

[化147]



[0182] [化148]



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℃

^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) 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)

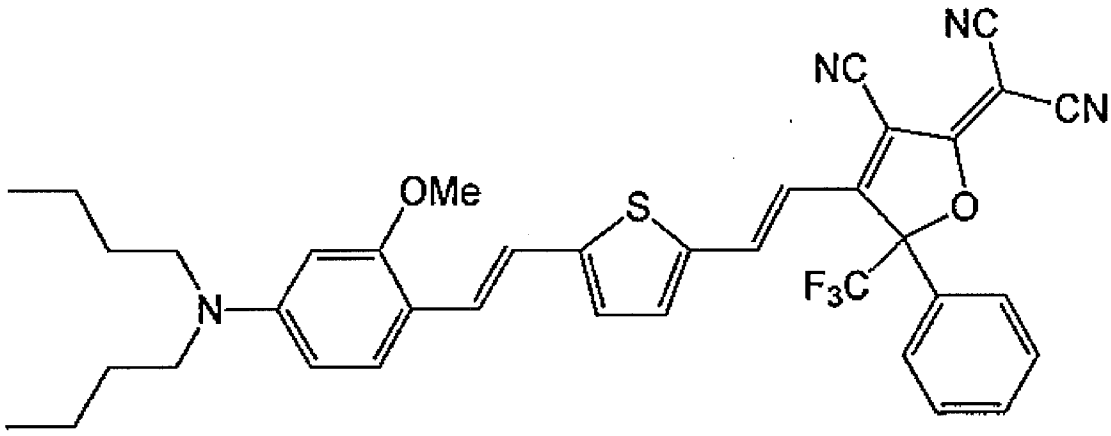
^{13}C-NMR (150 MHz, DMSO-d_6) δ: 13.7, 17.9, 19.5, 29.1, 49.9, 54.3, 55.2

, 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

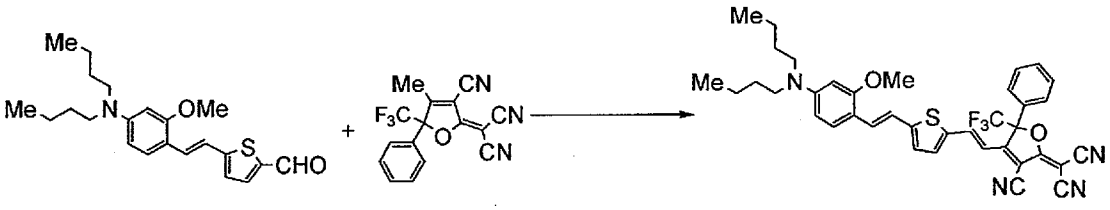
[0183] 実施例３

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149]



[0184] [化150]



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℃

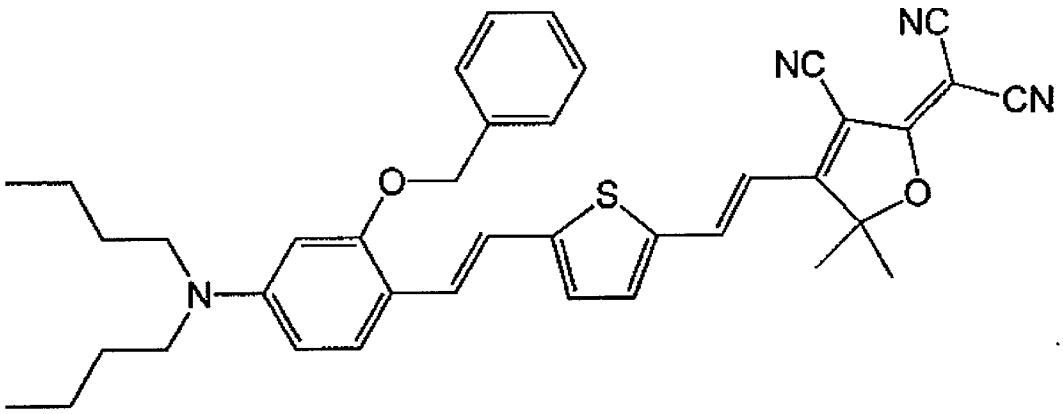
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.98 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.59-1.64 (4H, m), 3.34 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.90 (3H, s), 6.09 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.27 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.56 (1H, d, J = 15.4 Hz), 6.99 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.09 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.29 (1H, d, J = 4.4 Hz),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

[0185] 実施例４

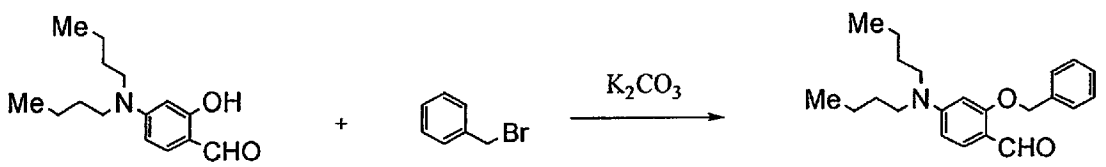
2-[4-[2-[5-[2-(2-ベンジルオキシ-4-ジブチルアミノフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

[化151]



[0186] (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152]

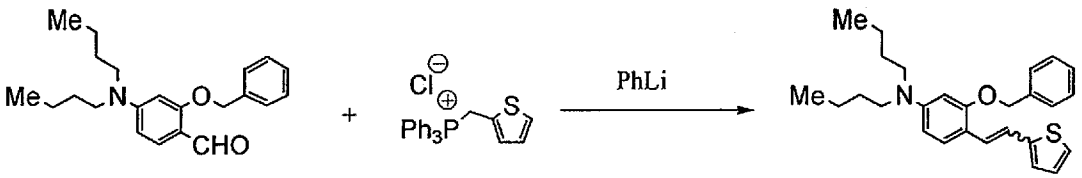


4-ジブチルアミノ-2-ヒドロキシベンズアルデヒド1.86 g（7.46 mmol）および臭化ベンジル1.66 g（9.71 mmol）を1-メチル-2-ピロリドン20 mlに溶解した。これに無水炭酸カリウム2.06 g（14.9 mmol）を加えて50℃に加熱しながら2時間攪拌した。反応液を水に加え、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、微黄色結晶を2.31 g得た。（収率91.3%）

^{1}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

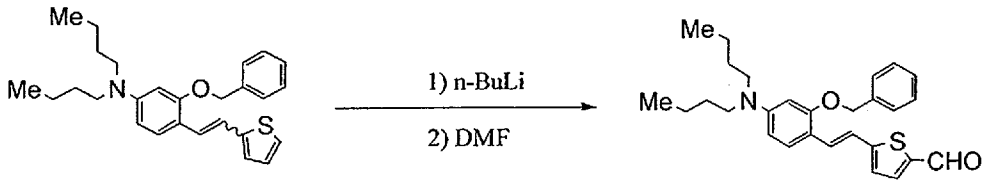
[化153]



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]



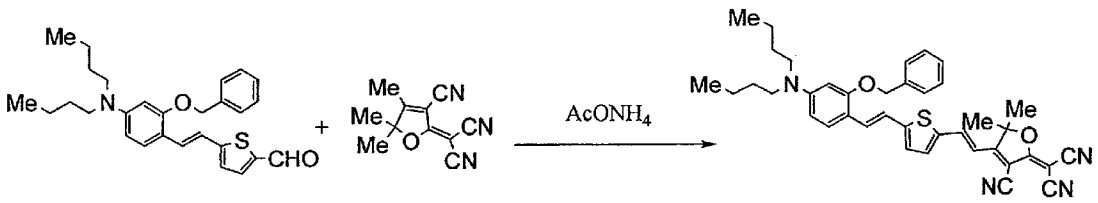
アルゴン気流下テトラヒドロフラン 35 mlに[3-ベンジルオキシ-4-[2-(チオフェン-2-イル)ビニル]フェニル]ジブチルアミン2.6 g (6.2 mmol) を溶解し、－71～－74℃に冷却下n-ブチルリチウム (1.6 mol ヘキサン溶液) 5.8 ml (9.28 mmol) を滴下して１時間攪拌した。次いでN,N-ジメチルホルムアミド 0.59 g (8.07 mmol) を滴下して１時間攪拌後昇温し、水10 mlを滴下した。反応液を水に注いで酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留液をエーテル300 mlに溶解し、これに沃素片130 mg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}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}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155]



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]チオフェン-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℃

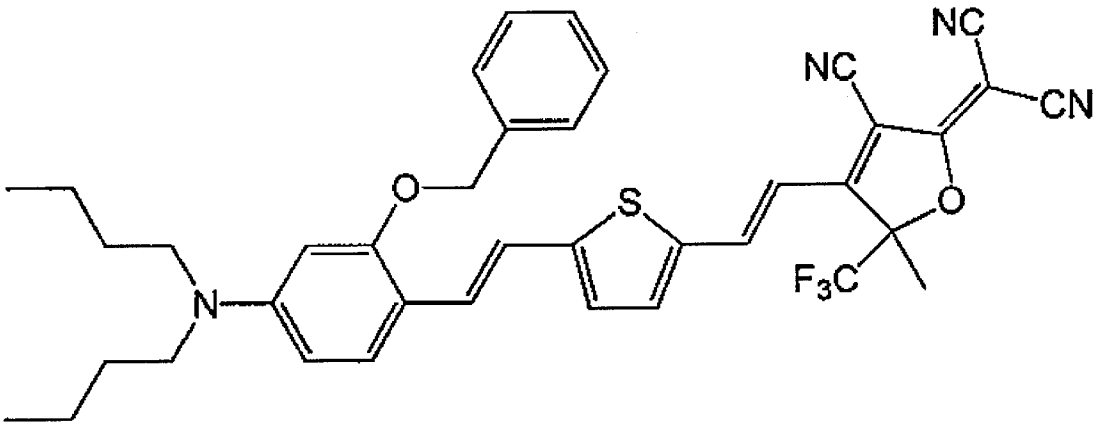
^{1}H-NMR (600 MHz, DMSO-d_6) δ: 0.89 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.25-1.311 (4H, m), 1.40-1.45 (4H, m), 1.78 (6H, s), 3.27 (4H, t, J = 7.7 Hz), 5.27 (2H, s), 6.18 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.29 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.63 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.15 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.30 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.32-7.35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

^{13}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

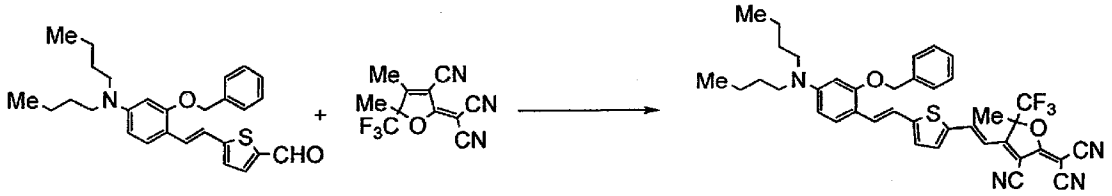
[0190] 実施例５

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156]



[0191] [化157]



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℃

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_6$) 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)

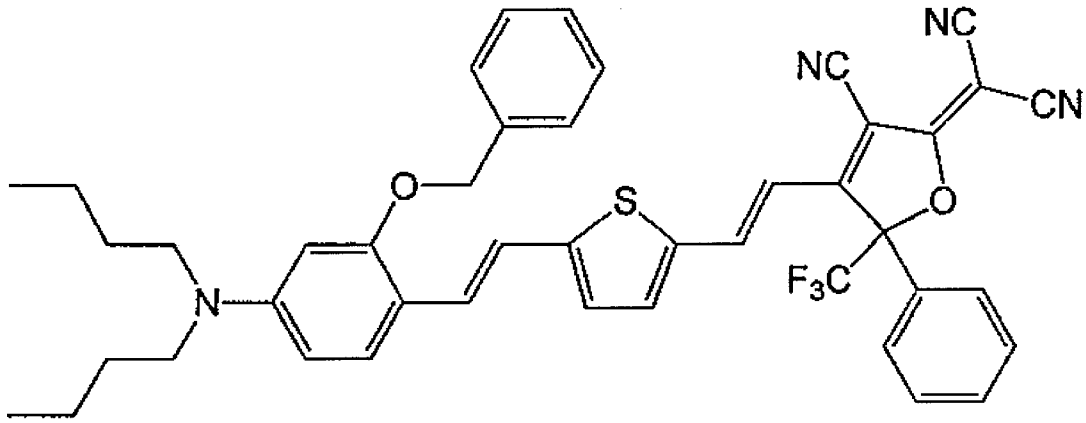
^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 14.0, 19.3, 20.3, 29.5, 51.0, 70.4, 96.1, 105.4, 109.9, 110.8, 111.4, 112.8, 116.0, 122.4, 126.9, 127.4, 128.1,

128.8, 129.9, 132.7, 136.9, 137.7, 140.2, 141.1, 151.0159.2, 159.4, 161.7, 174.9, 175.5

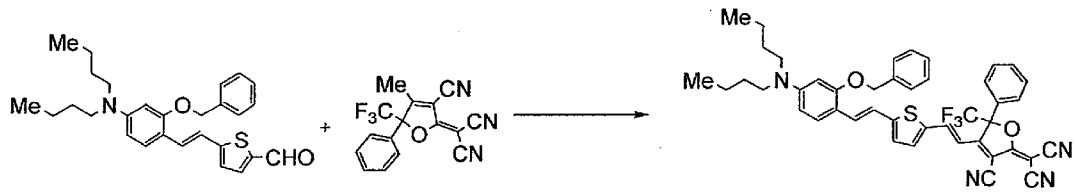
[0192] 実施例６

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158]



[0193] [化159]



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}H-NMR (600 MHz, $CDCl_6$) 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 (1

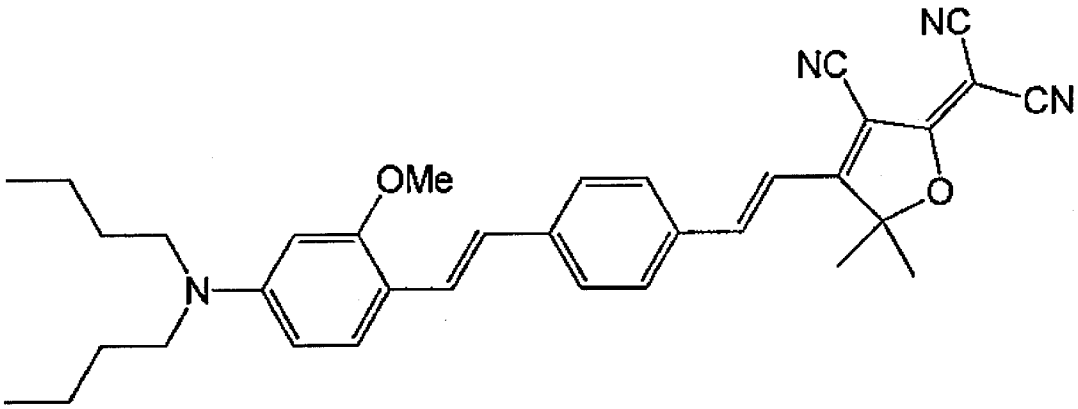
H, d, J = 2.2 Hz), 6.27 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.55 (1H, d, J = 15.4 Hz), 6.93 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.13 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.28 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.33-7.45 (6H, m), 7.50-7.56 (6H, m), 7.79 (1H, d, J = 15.4 Hz)

^{13}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

[0194] 実施例７

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160]



[0195] (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161]

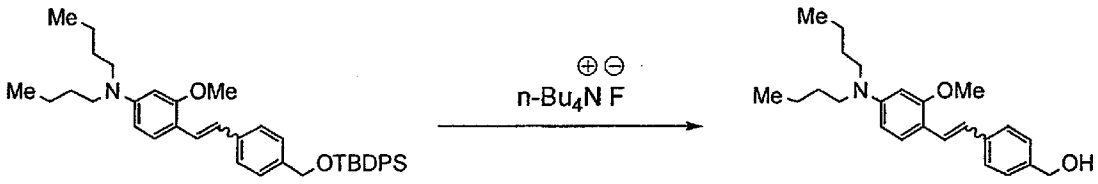


アルゴン気流下テトラヒドロフラン35 mlにフェニルリチウム（19%ジブチルエーテル溶液)3.33 g (7.53 mmol) を加え、氷冷しながら臭化4-(tert-ブ

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時間撹拌した後水に注ぎ、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。残留物に酢酸エチル/ヘキサン (5/1) を加え析出した結晶をろ去した。再度濃縮し、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、黄色液を3.92 g得た。 (収率94.7%)

[0196] (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

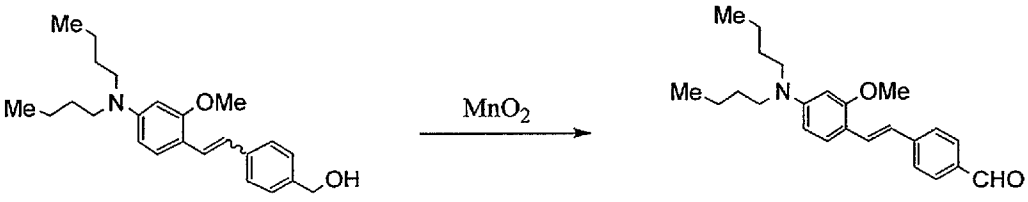
[化162]



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、室温下撹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時間撹拌した後水に注ぎ、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で精製し、黄色液を2.28 g得た。 (収率96.4%)

[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]



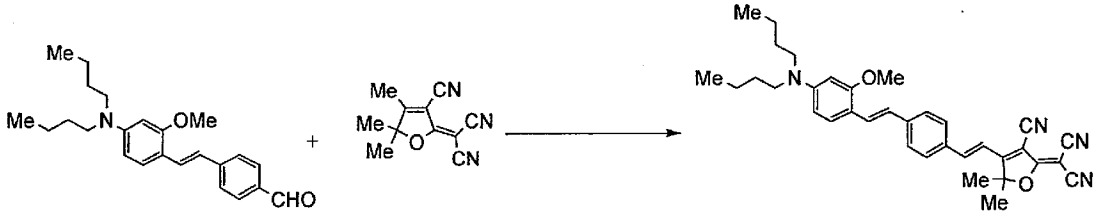
ジクロロメタン60 mlに[4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]フェニル]メタノール2.28 g (6.2 mmol) を溶解し、活性二酸化マンガン10.8 gを加えて室温下18時間攪拌した。反応液をろ過、濃縮後残留物をエーテル170 mlに溶解し、沃素片80 mgを加えて攪拌した。5% 亜硫酸水素ナトリウム水、次いで飽和食塩水で洗浄した後無水硫酸マグネシウムで脱水した。エーテルを留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、橙色油状物を1.54 g得た。(収率67.9%)

^{1}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)

^{13}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]



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℃

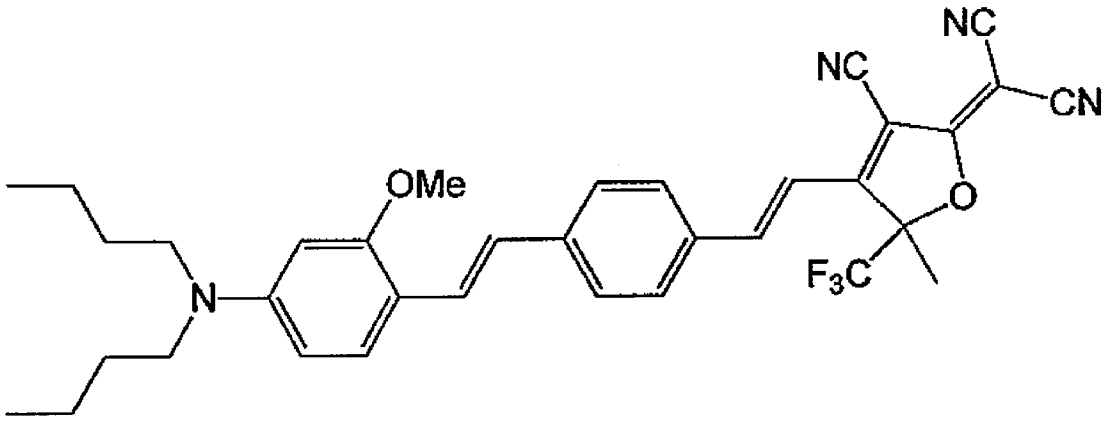
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.98 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.59-1.64 (4H, m), 1.80 (6H, s), 3.33 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.90 (3H, s), 6.14 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.29 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.94 (1H, d, J = 16.5 Hz), 6.98 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.45 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.54 (2H,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

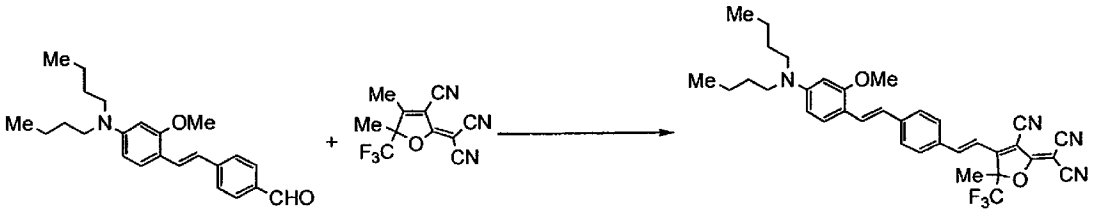
[0199] 実施例８

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]



[0200] [化166]



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℃

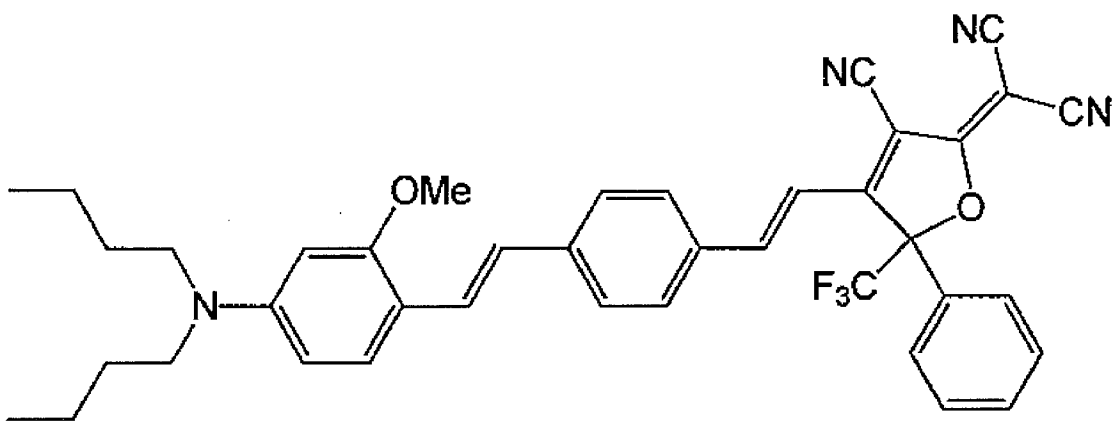
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.98 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.35-1.42 (4H, m), 1.59-1.64 (4H, m), 1.97 (3H, s), 3.33 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.90 (3H, s), 6.14 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.29 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.91 (1H, d, J = 15.9 Hz), 6.96 (1H, d, J = 16.5 Hz), 7.46 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.55 (2H,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

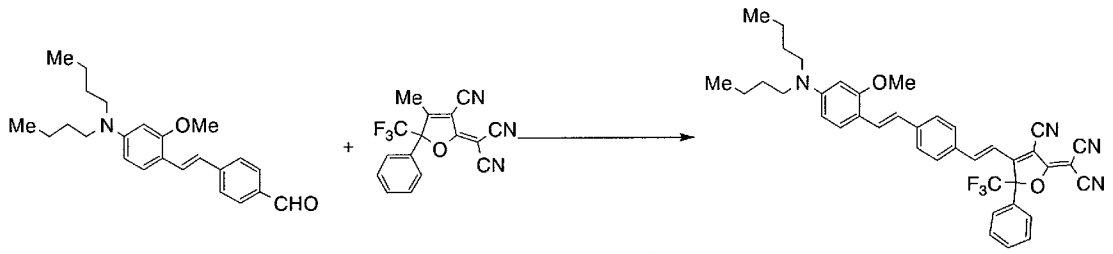
[0201] 実施例９

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167]



[0202] [化168]



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℃

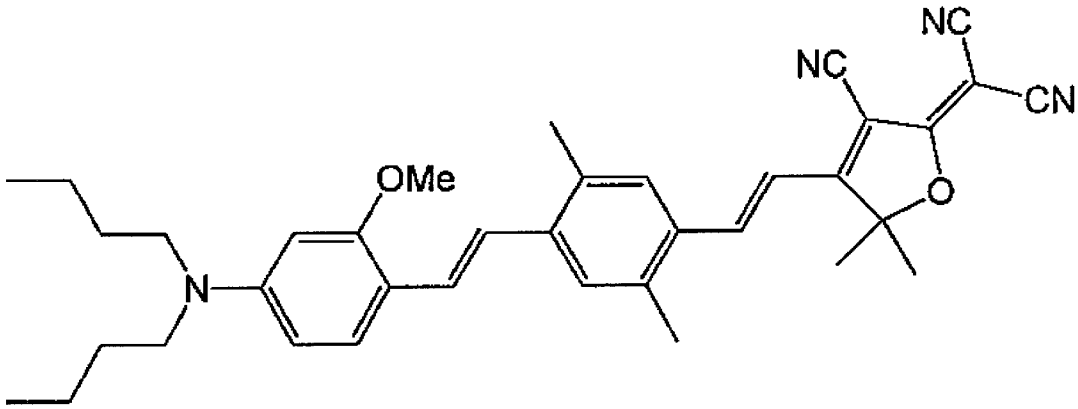
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 3.32 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.89 (3H, s), 6.12 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.27 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.92 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.00 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.43-7.59 (10H, m), 7.59 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.66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

^{13}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

[0203] 実施例１０

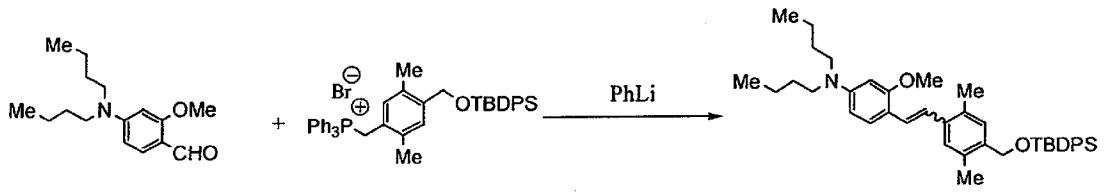
2-[4-[2-[4-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2,5-ジメチルフェニル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル- 2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

[化169]



[0204] (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

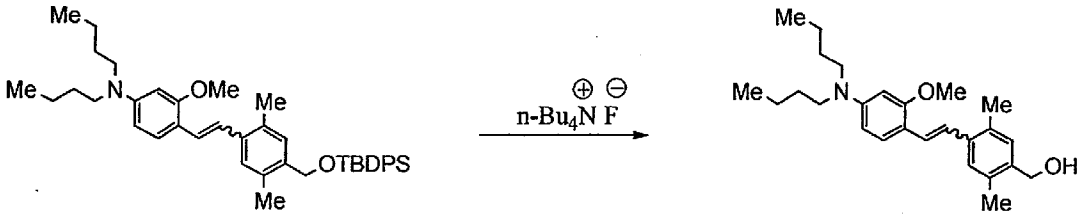
[化170]



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%）

[0205] (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

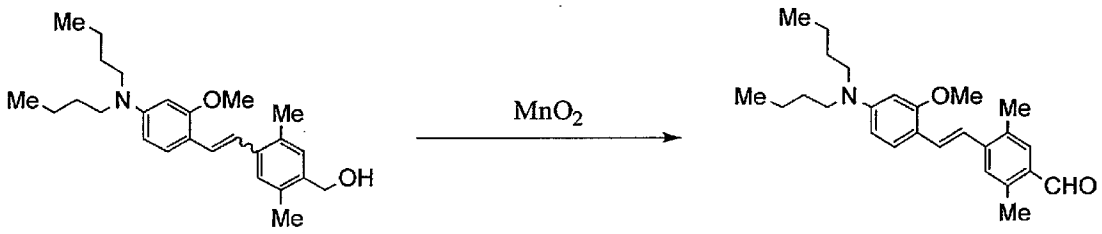
[化171]



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、室温下撹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時間撹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%)

[0206] (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時間撹拌した。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を加えて撹拌した。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%)

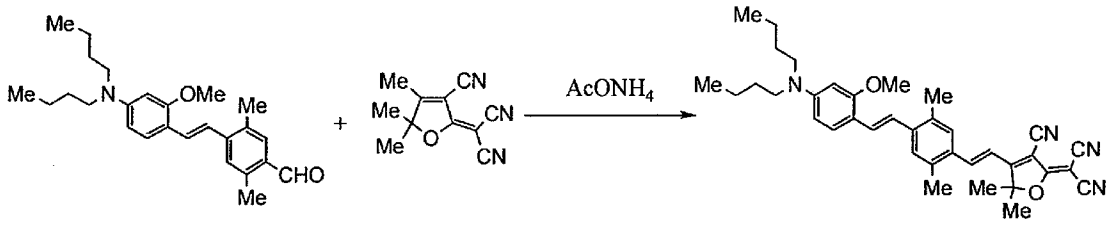
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 2.41 (3H, s), 2.65 (3H, s), 3.32 (4H, t, J = 7.

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}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℃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℃

^{1}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)

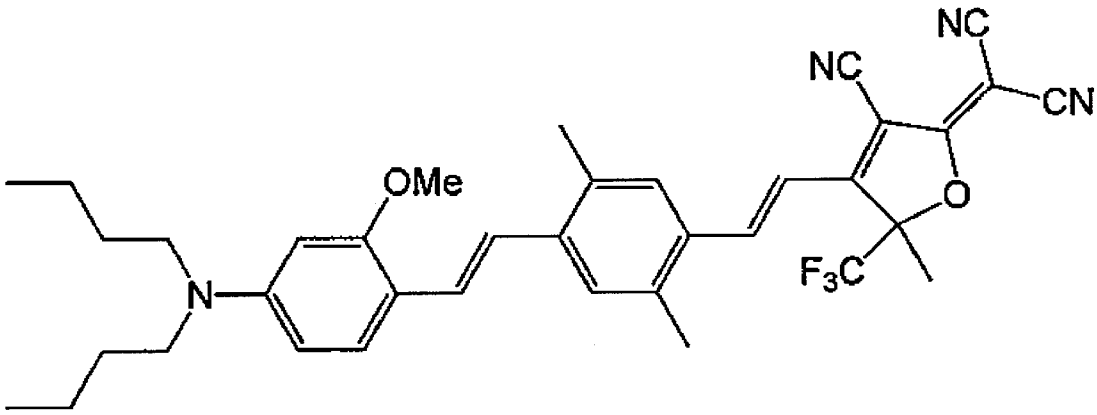
^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 14.0, 19.4, 19.6, 20.4, 26.6, 29.6, 50.9,

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

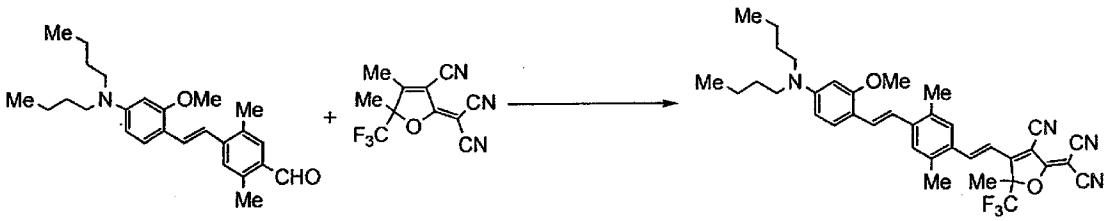
[0208] 実施例１１

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174]



[0209] [化175]



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℃

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.98 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.36-1.42 (4H, m

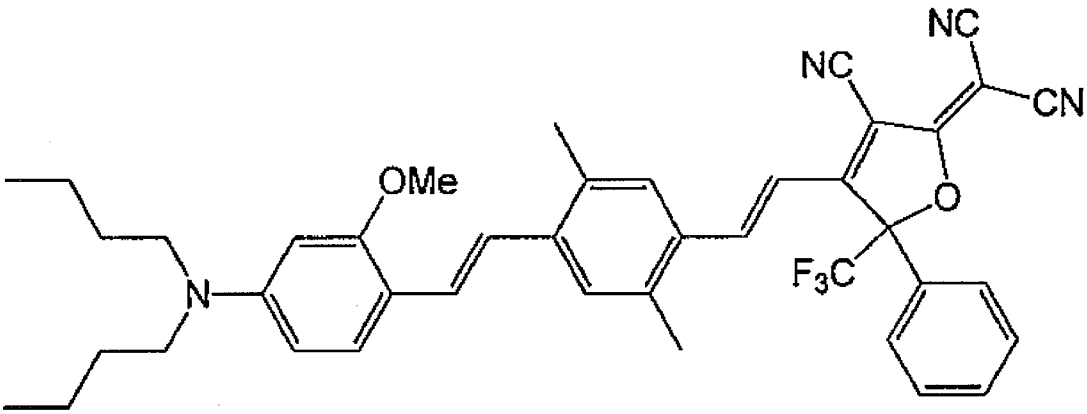
), 1.60-1.65 (4H, m), 1.96 (3H, s), 2.42 (3H, s), 2.48 (3H, s), 3.33 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.90 (3H, s), 6.15 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.30 (1H , dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.84 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.11 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.48 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.50 (1H, s), 7.55 (1H, s), 7.55 (1H, d, J = 15.9 Hz), 8.43 (1H, d, J = 15.9 Hz)

^{13}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

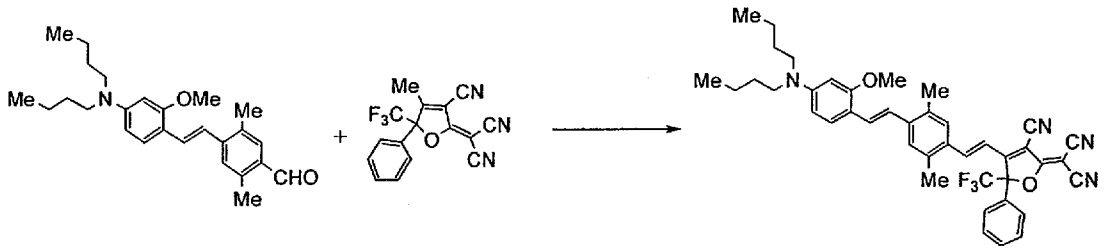
[0210] 実施例１２

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176]



[0211] [化177]



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℃

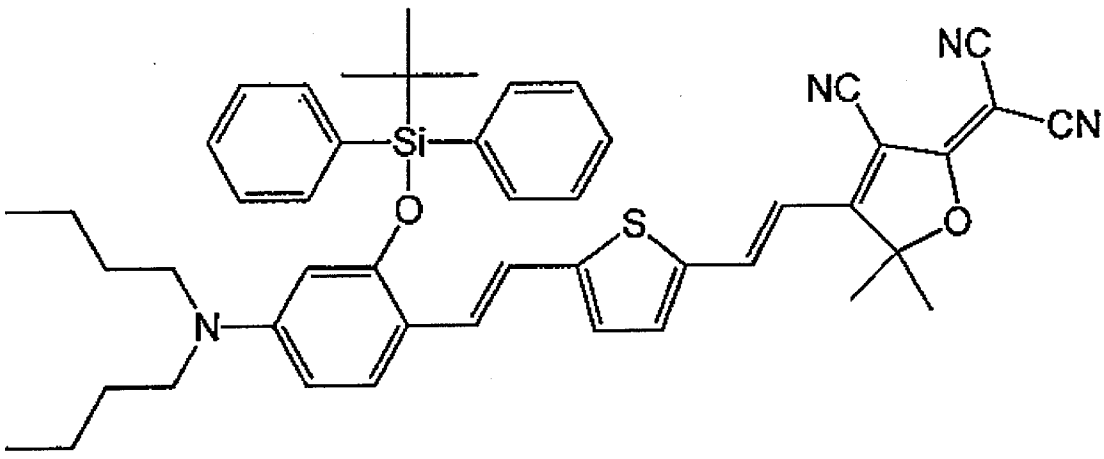
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 2.14 (3H, s), 2.38 (3H, s), 3.32 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.88 (3H, s), 6.13 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.29 (1H, dd, J = 2.2 Hz, J = 8.8 Hz), 7.00 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.08 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.45-7.59 (9H, m),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

^{13}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

[0212] 実施例１３

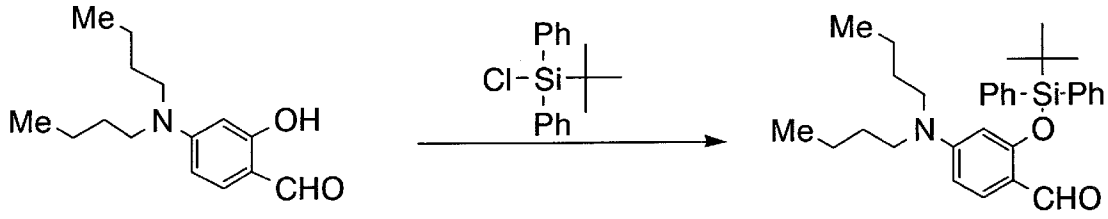
2-[4-[2-[5-[2-[4-ジブチルアミノ-2-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)フェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

[化178]



[0213] (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179]

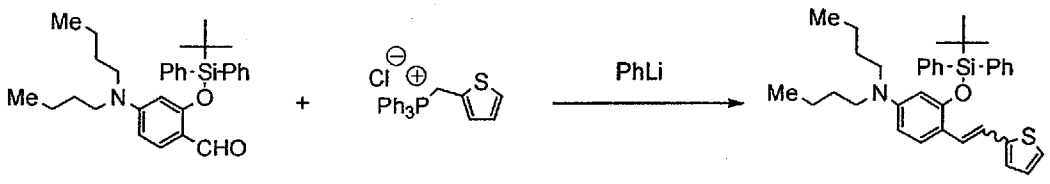


4-ジブチルアミノ-2-ヒドロキシベンズアルデヒド5.39 g (21.6 mmol) およびイミダゾール4.08 g (60.0 mmol) をN,N-ジメチルホルムアミド40 mlに溶解した。室温下攪拌しながらtert-ブチルクロルジフェニルシラン6.13 g (22.3 mmol) を滴下した。3.5時間攪拌した後反応液を水に加え、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、無色油状物を10.3 g得た。(収率97.7%)

^{1}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)

[0214] (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180]

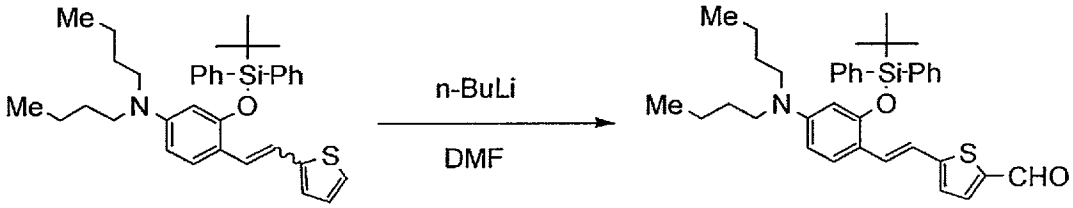


アルゴン気流下テトラヒドロフラン30 mlにフェニルリチウム(19% ジブチルエーテル溶液)3.17 g (7.16 mmol) を加え、氷冷下塩化2-テニル トリフェニルホスホニウム2.57 g (6.5 mmol) を添加した。次いで4-ジブチルアミノ-

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]



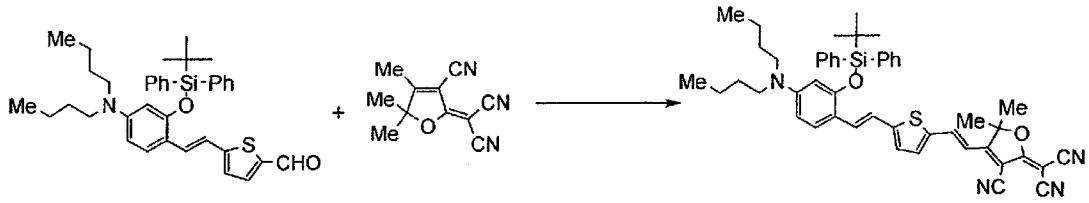
アルゴン気流下テトラヒドロフラン25 mlにジブチル[3-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)-4-[2-(チオフェン-2-イル)ビニル]フェニル]アミン2.32 g（4.09 mmol）を溶解し、－70～－73℃に冷却下n-ブチルリチウム（1.6 molヘキサン溶液）3.8 ml（6.08 mmol）を滴下した。１時間攪拌後N,N-ジメチルホルムアミド0.4 ml（5.77 mmol）を滴下した。１時間攪拌後昇温し、水10 mlを滴下した。反応液を水に注いで酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留液をエーテル200 mlに溶解し、これに沃素片100 mg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%）

^{1}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}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

[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℃

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

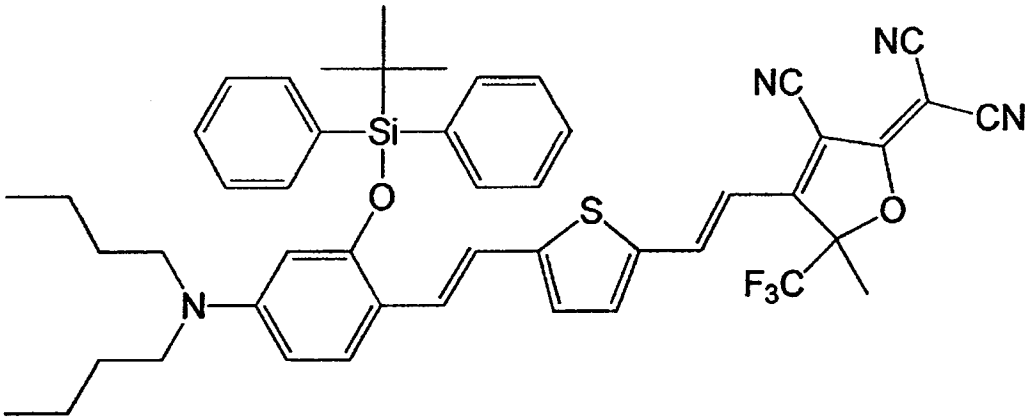
^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 13.8, 19.7, 20.0, 26.6, 26.7, 29.3, 50.7, 55.5, 95.2, 96.7, 102.7, 105.9, 111.1, 111.2, 111.7, 112.5, 113.9, 114.8, 126.3, 127.7, 127.9, 130.1, 130.9, 132.5, 135.4, 136.9, 138.0, 1

39.3, 150.0, 155.7, 156.5, 172.7, 176.0

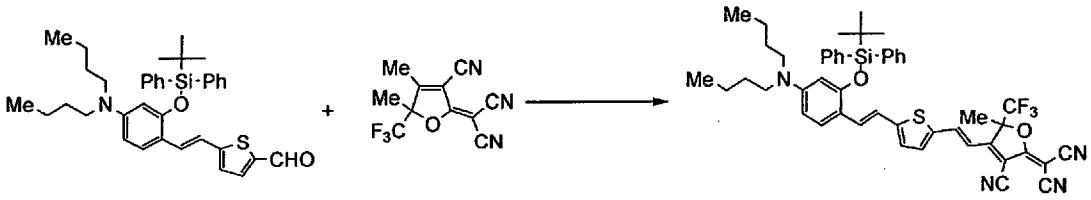
[0217] 実施例１４

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℃

^{1}H-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 H

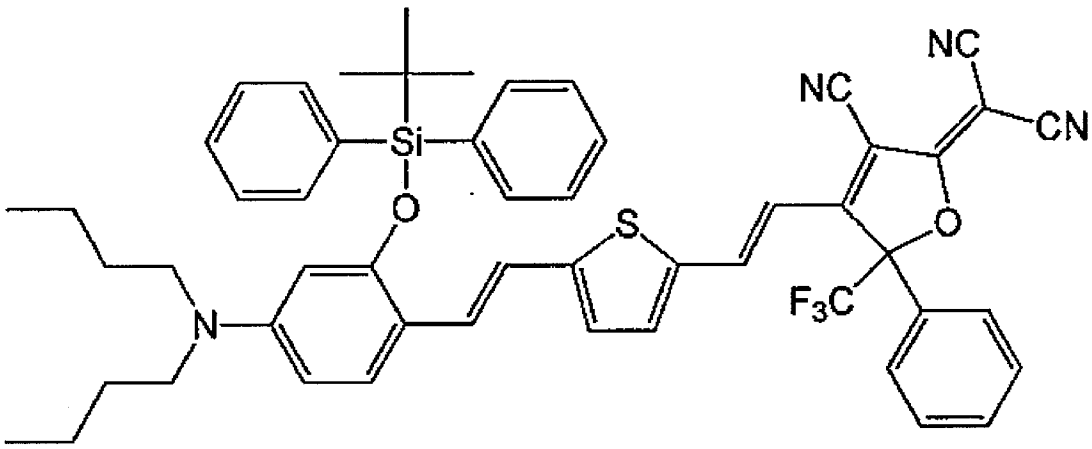
z), 5.70 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.22 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.42 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.05 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.10 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.38-7.46 (7H, m), 7.48 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.74-7.76 (4H, m), 7.93 (1H, d, J = 15.4 Hz), 8.18 (1H, d, J = 15.4 Hz)

^{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

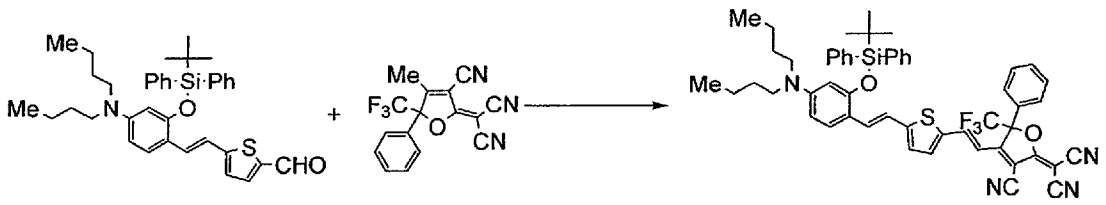
[0219] 実施例１５

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℃

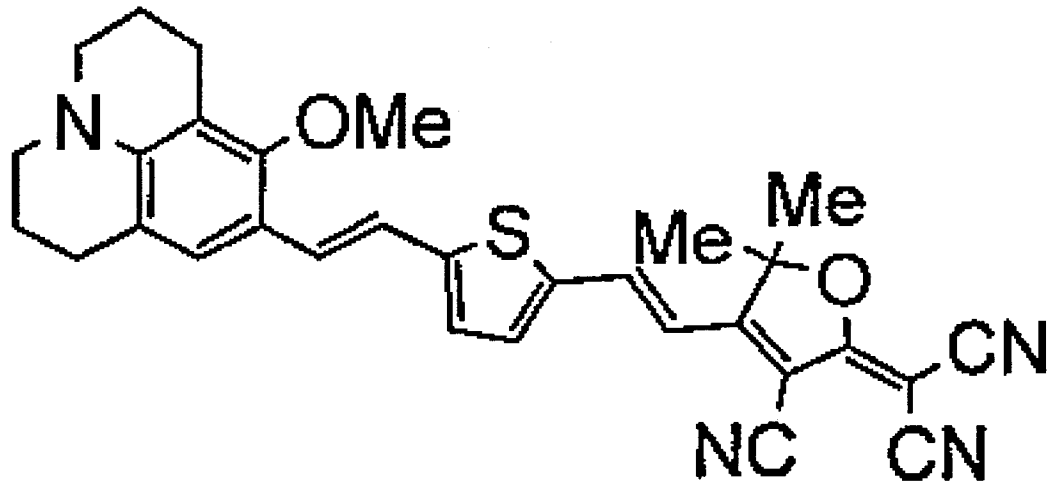
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.75 (6H, t, J = 7.1 Hz), 0.98-1.04 (4H, m), 1.10-1.21 (4H, m), 1.17 (9H, s), 2.85 (4H, t, J = 7.7 Hz), 5.69 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.21 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.52 (1H, d, J = 15.9 Hz), 6.98 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.06 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.33 (1H, d, J = 4.4 Hz), 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}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

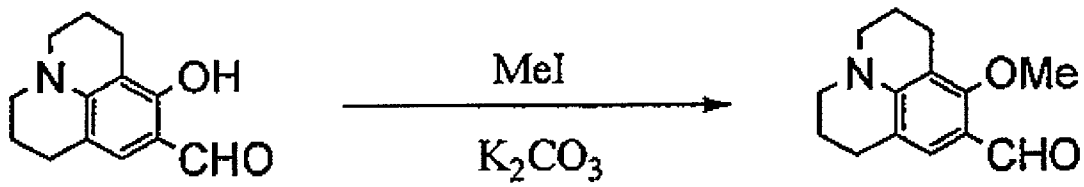
2-[3-シアノ-4-[2-[5-[2-(8-メトキシ-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

[化187]



[0222] (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188]



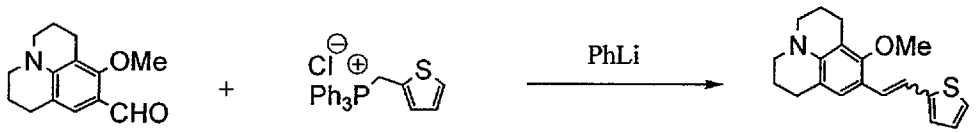
1-メチル-2-ピロリドン20 mlに8-ヒドロキシ-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-カルボアルデヒド2.5 g (11.5 mmol) を溶解し、沃化メチル4.1 g (28.9 mmol) および無水炭酸カリウム4.8 g (34.7 mmol) を加えて50℃で4時間攪拌した。反応液を水に加えて酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、黄色結晶を2.63 g得た。(収率99.0%)

^{1}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}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

[0223] (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

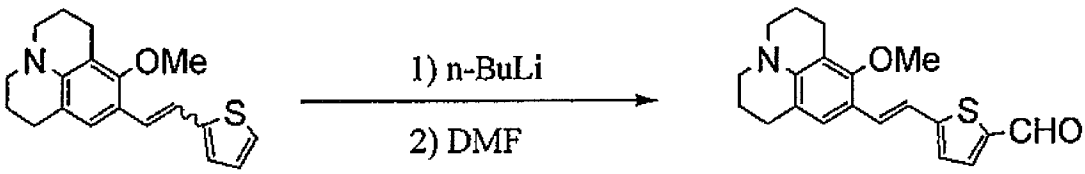
[化189]



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]



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℃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、

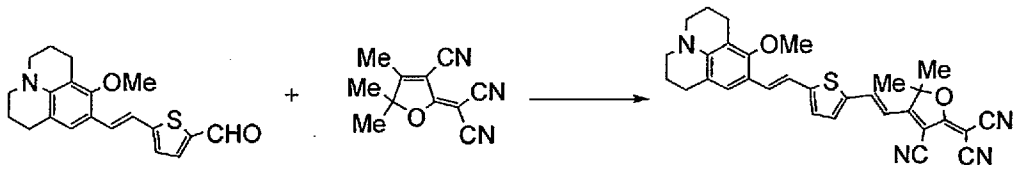
これに沃素片50 mgを添加した。室温下攪拌した後5%亜硫酸水素ナトリウム水、次いで飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、暗赤褐色油状物を496 mg得た。（収率35.5%）

^{1}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}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

[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℃

^{1}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 (3

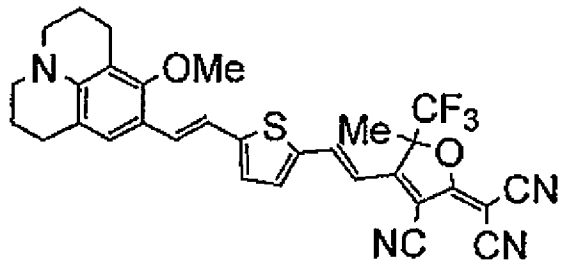
H, s), 6.53 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.01 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.03 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.08 (1H, s), 7.35 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.36 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.77 (1H, d, J = 15.9Hz)

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 21.2, 21.3, 21.8, 26.6, 27.6, 49.7, 50.0, 55.6, 61.3, 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

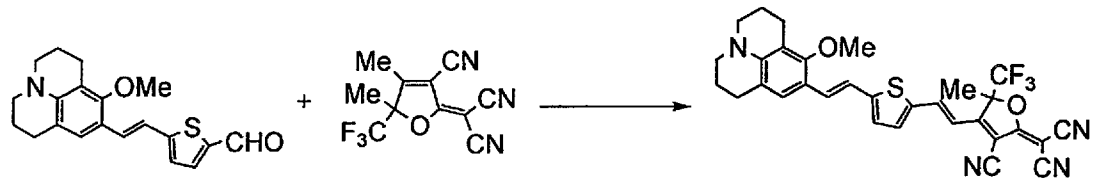
[0226] 実施例１７

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]



[0227] [化193]



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℃

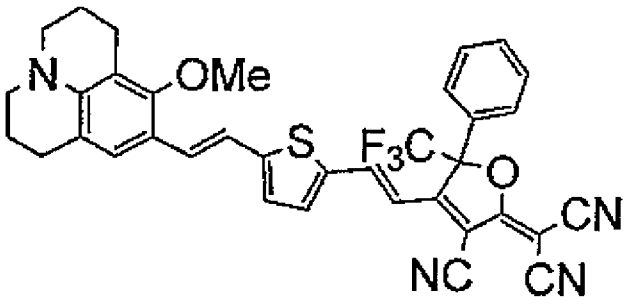
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 1.91 (3H, s), 1.94-1.99 (4H, m), 2.74 (2H, t, J = 6.0 H), 2.77 (2H, t, J = 6.6 Hz), 3.25-3.28 (4H, m), 3.76 (3H, s), 6.43 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.05 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.06 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.10 (1H, s), 7.42 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.45 (1H, d, J = 4.4 Hz), 8.15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

^{13}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

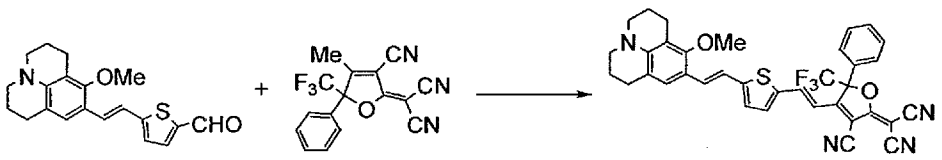
[0228] 実施例１８

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194]



[0229] [化195]



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}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)

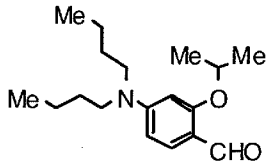
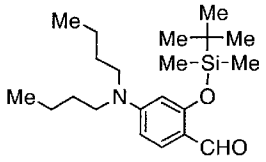
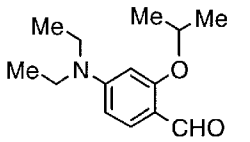
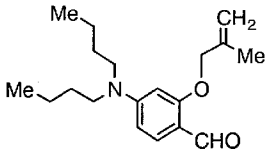
^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 21.1, 21.3, 21.7, 27.6, 49.7, 50.0, 57.7, 61.5, 95.8, 104.3, 110.8, 111.3, 113.9, 115.7, 118.1, 125.3, 126.8, 127.4, 129.76, 129.83, 131.5, 132.0, 137.8, 134.0, 141.6, 145.9, 156.4, 158.8, 161.8, 175.5

[0230] 実施例１９

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。

[0231]

[表1]

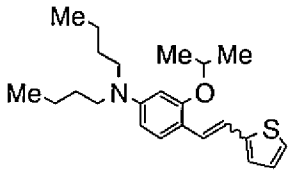
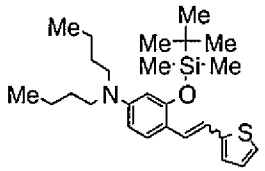
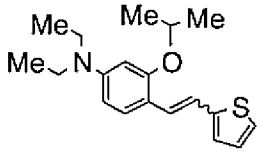
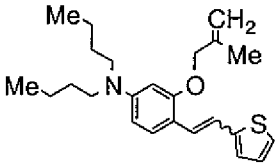
実施例 No.	構造式	^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ ppm ^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ ppm
19-1		0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.39 (6H, d, J = 6.0Hz), 1.57-1.63 (4H, m), 3.32 (4H, t, J = 7.7 Hz), 4.56-4.60 (1H, m), 6.02 (1H, s), 6.25 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 7.70 (1H, d, J = 8.8 Hz), 10.15 (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

[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]

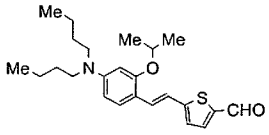
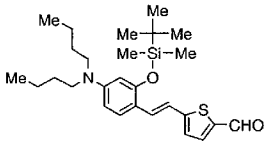
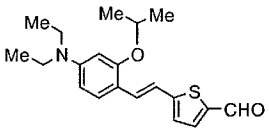
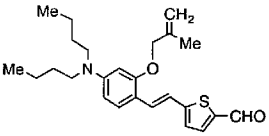
実施例No.	構造式
20-1	
20-2	
20-3	
20-4	

[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]

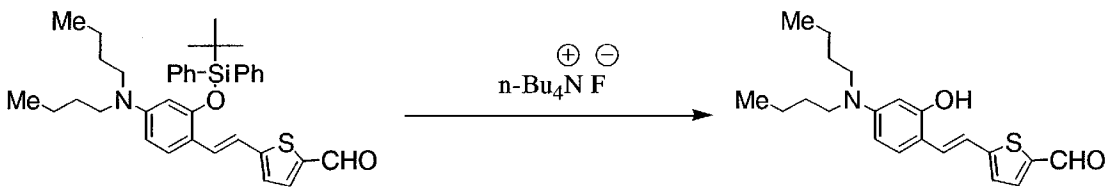
[表3]

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
21-1		0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.41 (6H, d, J = 6.0Hz), 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 = 6.0Hz), 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

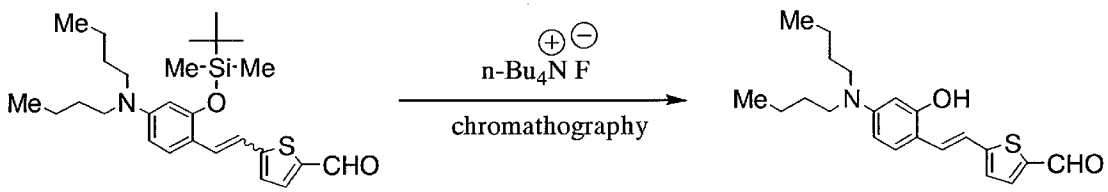
ニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド488 mg（0.82 mmol）をテトラヒドロフラン10 mlに溶解し、室温下攪拌しながらフッ化テトラブチルアンモニウム（1 mol テトラヒドロフラン溶液）2.5 mlを滴下した。35分間攪拌した後水に注いで酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、黒褐色結晶を274 mg得た。（収率93.6%）

^{1}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]



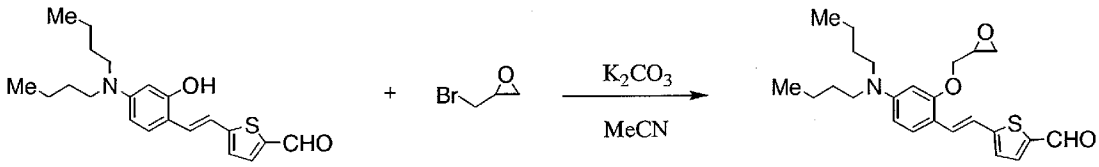
5-[2-[4-ジブチルアミノ-2-(tert-ブチルジメチルシロキシ)フェニル]ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド4.02 g（8.52 mmol）をテトラヒドロフラン75 mlに溶解し、室温下攪拌しながらフッ化テトラブチルアンモニウム（1 mol テトラヒドロフラン溶液）25.5 mlを滴下した。1.5時間攪拌した後水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、黒褐色結晶を2.74 g得た。（収率89.9%）

[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]



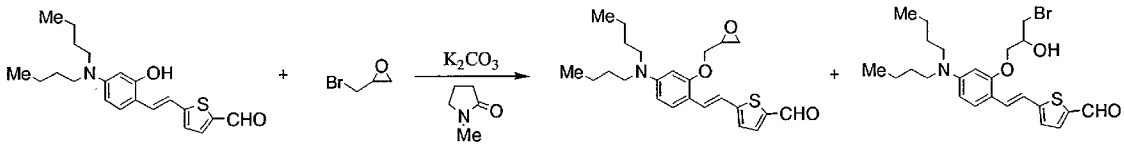
5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-ヒドロキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド390 mg (1.09 mmol) およびエピブロモヒドリン0.22 g (1.61 mmol) をアセトニトリル10 mlに溶解した。これに無水炭酸カリウム0.3 g (2.17 mmol) およびヨウ化テトラブチルアンモニウム40 mgを加えて60℃に加熱下4時間攪拌した。反応液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して得られた油状物をエーテル50 mlに溶解し、沃素10 mgを加えて1時間攪拌し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

^{1}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, 11.5Hz), 6.16 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.28 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 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]チオフェン-2-カルボアルデヒド

[化199]



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]チオフェン-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]チオフェン-2-カルボアルデヒドを0.45 g得た。

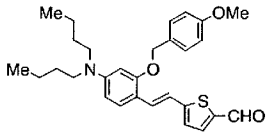
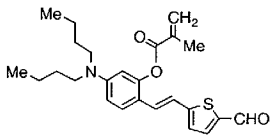
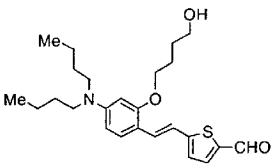
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.56-1.60 (4H, m), 3.30 (4H, t, J = 7.7 Hz), 4.19 (1H, dd, J = 3.3 Hz, 10.5 Hz), 4.30 (1H, dd, J = 3.8 Hz, 10.4 Hz,), 4.61-4.63 (1H, m), 4.69 (1H, t, J = 8.5 Hz), 5.09-5.12 (1H, m), 6.08 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.32 (1H, dd, J = 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]チオフェン-2-カルボアルデヒド化合物26-1～26-3を合成した。

[0241]

[表4]

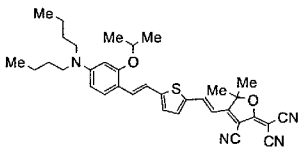
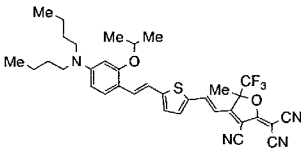
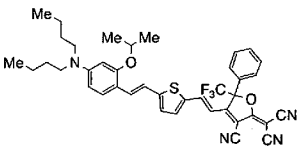
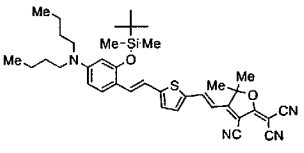
実施例 No.	構造式	^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ ppm ^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ ppm
26-1		0.95 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.30-1.36 (4H, m), 1.50-1.55 (4H, m), 3.25 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.83 (3H, s), 5.08 (2H, s), 6.15 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.25 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.94 (2H, d, J = 8.8 Hz), 6.97 (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

[0242] 実施例２７

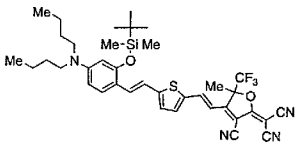
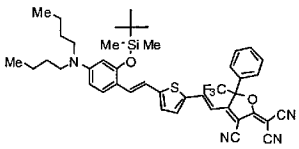
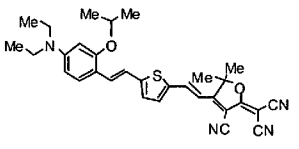
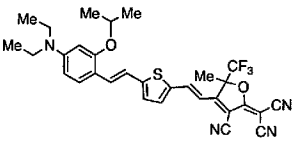
実施例1-4、2、および3と同様にして表５に示した２次非線形光学化合物27-1～27-29を合成した。

[0243]

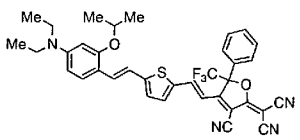
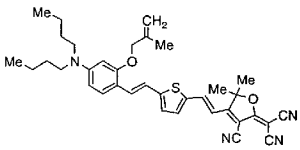
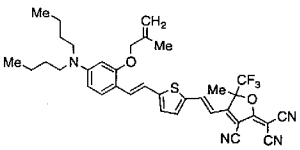
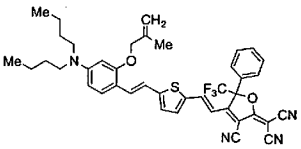
[表5-1]

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℃	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 H), 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℃	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℃	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℃	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

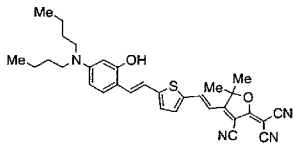
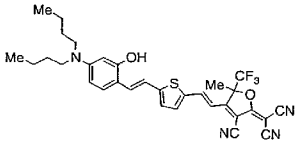
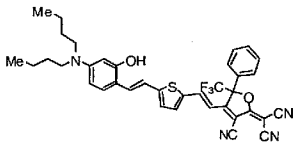
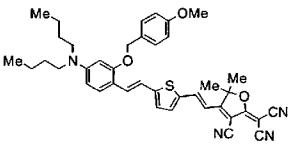
[表5-2]

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℃	0.28 (6H, s), 0.97 (6H, t, J = 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, J = 7.1 Hz), 6.04 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.32 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.42 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.01 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.02 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.42 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.45 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.59 (1H, d, J = 15.9 Hz), 8.15 (1H, d, J = 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℃	0.27 (6H, s), 0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.08 (9H, s), 1.34-1.40 (4H, m), 1.56-1.62 (4H, m), 3.28 (4H, t, J = 7.7 Hz), 6.03 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.31 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.53 (1H, d, J = 15.4 Hz), 6.96 (1H, d, J = 3.8 Hz), 6.97 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.31 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.40 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.50-7.56 (6H, m), 7.84 (1H, d, J = 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℃	1.21 (6H, t, J = 7.1 Hz), 1.44 (6H, d, J = 6.0 Hz), 1.74 (6H, s), 3.40 (4H, q, J = 7.1 Hz), 4.58-4.64 (1H, m), 6.15 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.31 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.52 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.00 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.12 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.36 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.38 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.43 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.76 (1H, d, J = 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℃	1.22 (6H, t, J = 7.1 Hz), 1.45 (6H, d, J = 6.0 Hz), 1.91 (3H, s), 3.42 (4H, q, J = 7.1 Hz), 4.59-4.66 (1H, m), 6.14 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.32 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.43 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.05 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.16 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.39 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.45 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.50 (1H, d, J = 15.4 Hz), 8.14 (1H, d, J = 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

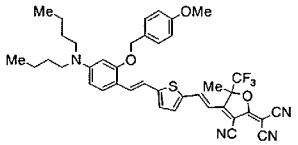
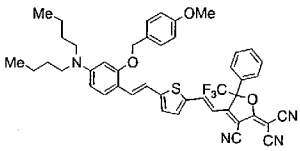
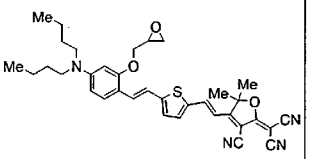
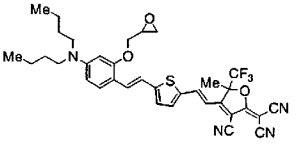
[表5-3]

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℃	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℃	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℃	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℃	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

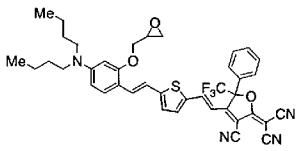
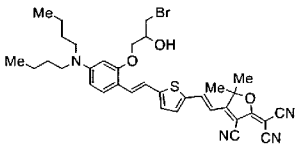
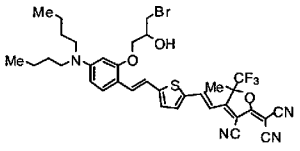
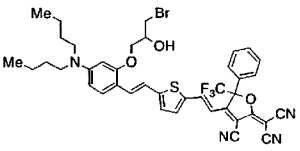
[表5-4]

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
27-13	 mp 210-211℃	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		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℃	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℃	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 H), 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

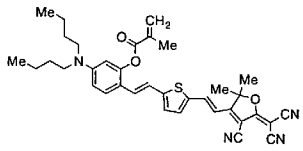
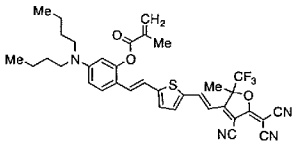
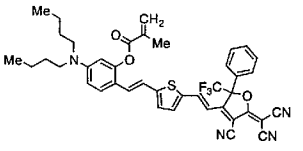
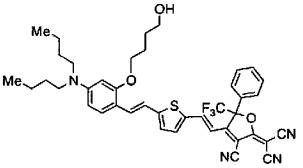
[表5-5]

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℃	0.95 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.30-1.37 (4H, m), 1.51-1.56 (4H, m), 1.89 (3H, s), 3.28 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.83 (3H, s), 5.13 (2H, s), 6.12 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.28 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.41 (1H, d, J = 14.8 Hz), 6.94 (2H, d, J = 8.8 Hz), 6.98 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.16 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.37 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.38 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.43 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.52 (1H, d, J = 15.9 Hz), 8.14 (1H, d, J = 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℃	0.95 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.30-1.36 (4H, m), 1.50-1.55 (4H, m), 3.27 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.82 (3H, s), 5.11 (2H, s), 6.11 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.26 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz,), 6.54 (1H, d, J = 14.8 Hz), 6.92 (1H, d, J = 3.8 Hz), 6.93 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.13 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.28 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.34 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.38 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.47-7.56 (6H, m), 7.79 (1H, d, J = 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℃	0.97 (6H, t, J = 7.1 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 1.74 (6H, s), 2.81 (1H, dd, J = 2.6 Hz, 4.9 Hz), 2.98 (1H, t, J = 4.4 Hz), 3.32 (4H, t, J = 7.1 Hz), 3.44-3.46 (1H, m), 4.00 (1H, dd, J = 6.0 Hz, 11.5 Hz,), 4.38 (1H, dd, J = 2.7 Hz, 11.5 Hz), 6.17 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.30 (1H, dd, J =2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.52 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.01 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.11 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.36 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.38 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.44 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.78 (1H, d, J = 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℃	0.98 (12H, t, J = 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, J = 4.4 Hz), 3.33 (8H, t, J = 7.7 Hz), 3.44-3.46 (2H, m), 3.97-4.02 (2H, m), 4.41 (2H, dd, J = 2.7 Hz, 11.4 Hz), 6.17 (2H, s), 6.31 (2H, d, J = 8.8 Hz), 6.42 (1H, d, J = 15.9 Hz), 6.43 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.01 (2H, d, J = 3.8 Hz), 7.14 (2H, d, J = 15.9 Hz), 7.38 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.39 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.45 (2H, d, J = 3.8 Hz), 7.50 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.51 (1H, d, J = 15.9 Hz), 8.14 (1H, d, J = 15.4 Hz) 8.15 (1H, d, J = 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

[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℃	0.97 (6H, t, J = 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, J = 7.1 Hz), 3.43 (1H, bs), 3.98-4.02 (1H, m), 4.39 (1H, dd, J = 3.3 Hz, 11.5Hz), 6.17 (1H, s,), 6.30 (1H, d, J = 8.8 Hz), 6.58 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.01 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.11 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.29 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.36 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.48 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.51-7.57 (5H, m), 7.77 (1H, d, J = 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℃	0.98 (6H, t, J = 7.1 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 1.72 (6H, s), 3.33 (4H, t, J = 7.1 Hz), 4.20 (1H, dd, J = 2.7 Hz, 10.4 Hz), 4.38 (1H, dd, J = 2.7 Hz, 10.4 Hz), 4.67-4.71 (2H, m), 5.13-5.16 (1H, m), 6.08 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.34 (1H, dd, J =2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.53 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.00 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.05 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.32 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.38 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.38 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.85 (1H, d, J = 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℃	0.98 (12H, t, J = 7.7 Hz), 1.36-1.42 (8H, m), 1.59-1.64 (8H, m), 1.91 (6H, s), 3.34 (8H, t, J = 7.7 Hz), 4.18-4.21 (2H, m), 4.37-4.40 (2H, m), 4.69 (4H, t, J = 4.7 Hz), 5.13-5.14 (2H, m), 6.07 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.08 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.35 (2H, d , J = 8.8 Hz), 6.46 (1H, d, J = 15.4 Hz), 6.47 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.02 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.04 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.11 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.13 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.38 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.39 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.40 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.44 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.47 (1H, d, J = 15.9 Hz), 8.12 (1H, d, J = 15.9 Hz), 8.17 (1H, d, J = 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℃	0.98 (12H, t, J = 7.7 Hz), 1.35-1.41 (8H, m), 1.58-1.63 (8H, m), 3.33 (8H, t, J = 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, J = 2.2 Hz), 6.06 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.32 (1H, d , 8.8 Hz), 6.33 (1H, d, 8.8 Hz), 6.60 (1H, d, J = 15.4 Hz), 6.63 (1H, d, J = 15.4 Hz), 6.99 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.00 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.09 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.10 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.27 (2H, d, J = 3.8 Hz), 7.30 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.31 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.39 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.42 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.52-7.57 (10H, m), 7.82 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.85 (1H, d, J = 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

[表5-7]

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
27-25	 mp 247-250℃	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℃	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℃	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℃	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

[0244] 実施例２８

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200]



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℃

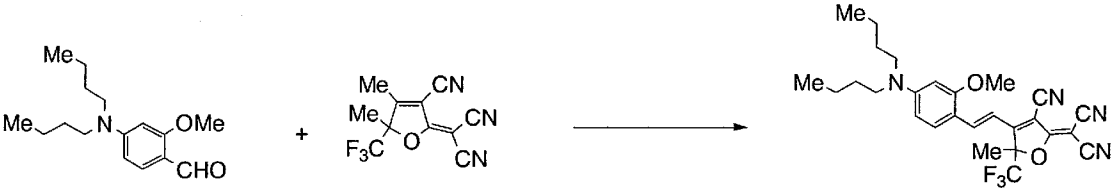
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.99 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.37-1.43 (4H, m), 1.62-1.67 (4H, m), 1.74 (6H, s), 3.41 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.91 (3H, s), 6.05 (1H, s), 6.35 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.82 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.53 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.95 (1H, d, J =15.9 Hz)

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 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

[0245] 実施例２９

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201]



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℃

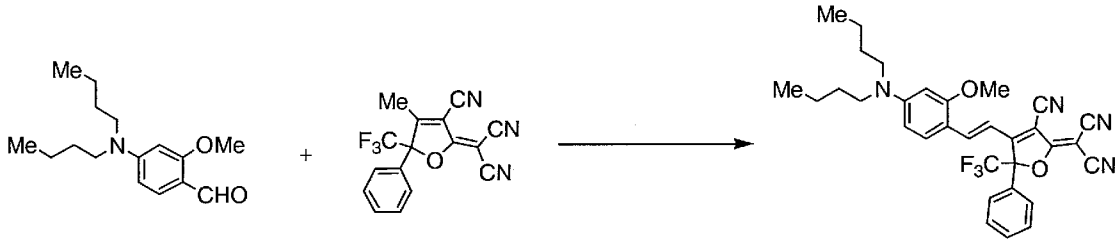
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 1.00 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.38-1.44 (4H, m), 1.63-1.69 (4H, m), 1.89 (3H, s), 3.44 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.93 (3H, s), 6.03 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.39 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.76 (1H, b), 7.51 (1H, d, J = 8.8 Hz), 8.43 (1H, b)

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 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

[0246] 実施例３０

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

[化202]



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℃

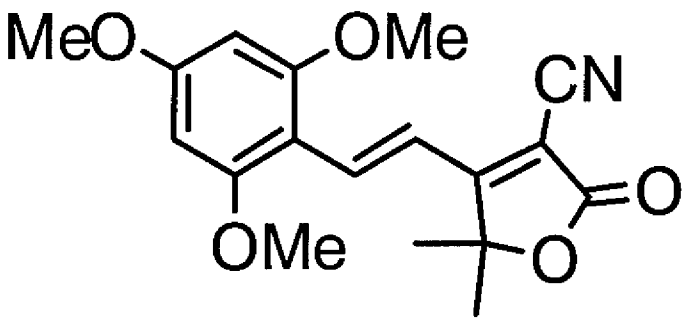
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.98 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.60-1.65 (4H, m), 3.40 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.83 (3H, s), 5.96 (1H, s), 6.32 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.87 (1H, b), 7.37 (1H, b), 7.46-7.52 (5H, m), 8.12 (1H, b)

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 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

[0247] 実施例３１

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

[化203]



実施例30と同様の操作で合成した。融点186℃

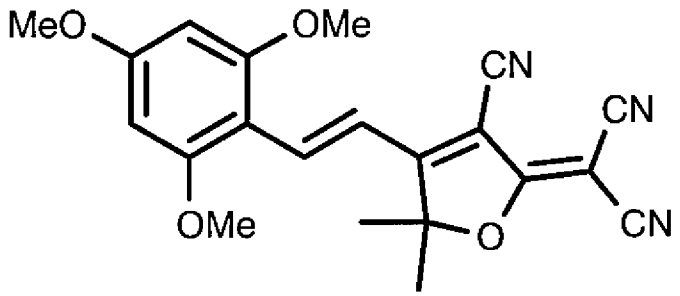
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 1.67 (6H, s), 3.91 (3H, s), 3.92 (6H, s), 6.12 (2H, s), 7.36 (1H, d, J=18Hz), 8.12 (1H, d, J=18Hz)

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 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

[0248] 実施例３２

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

[化204]



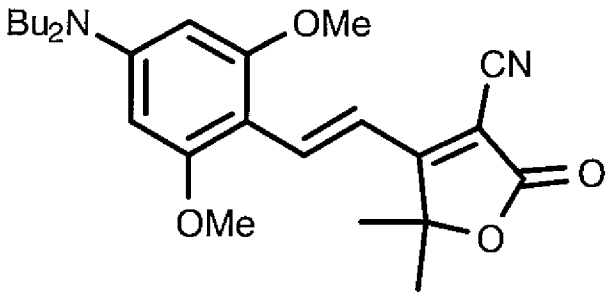
実施例30と同様の操作で合成した。融点250℃

^{1}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=18Hz), 8.09 (1H, d, J=18Hz)

[0249] 実施例３３

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205]



実施例30と同様の操作で合成した。融点119～120℃

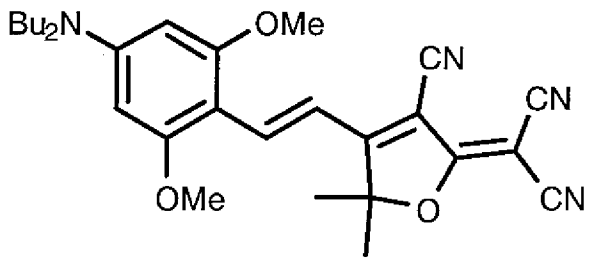
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 1.00 (6H, t,J=7Hz), 1.40(4H,m), 1.64(6H,s), 1.67(4H,m), 3.38 (4H, t,J=8Hz), 3.90 (6H, s), 5.78 (2H, s), 7.18 (1H, d, J=16Hz), 8.17 (1H, d, J=16Hz)

^{13}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

[0250] 実施例３４

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206]



実施例30と同様の操作で合成した。融点216℃

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 1.00 (6H, t,J=7Hz), 1.41(4H,m), 1.68(4H,m

), 1.73 (6H, s), 3.42 (4H, t, J=8Hz), 3.92 (6H, s), 5.78 (2H, s), 7.26 (1H, d, J=16Hz), 8.14 (1H, d, J=16Hz)

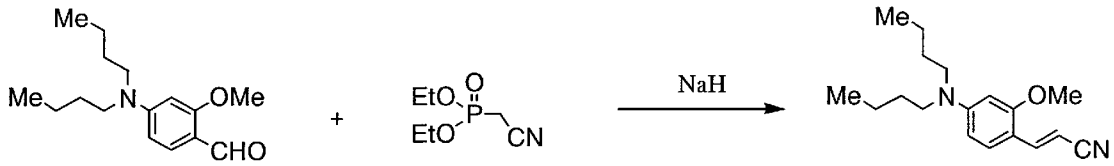
^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 13.8, 20.2, 27.2, 29.6, 51.2, 55.7, 87.9, 96.1, 103.9, 110.2, 112.0, 112.9, 113.8, 140.8, 154.7, 163.6, 177.0, 177.1

[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]



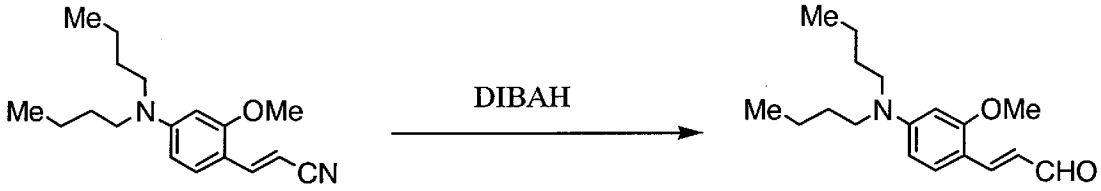
水素化ナトリウム0.52 g (21.7 mmol) にテトラヒドロフラン20 mlを加えた。氷冷下ジエチルシアノメチルホスホネート3.87 g (21.4 mmol) を滴下し、25分間攪拌した。次いで4-ジブチルアミノ-2-メトキシベンズアルデヒド2.8 g (10.6 mmol) をテトラヒドロフラン溶液として滴下し、1時間攪拌した。水を加えて酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄した後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、橙色油状物を3.04 g得た。(収率100%)

^{1}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)

^{13}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]



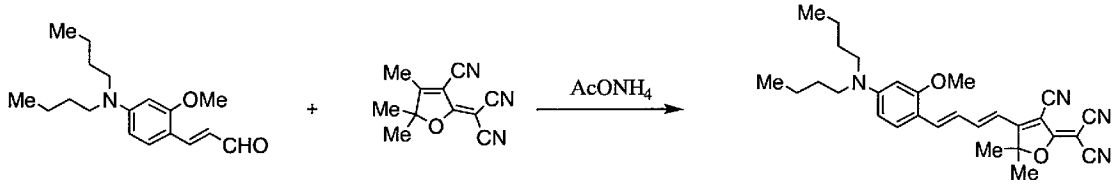
3-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)アクリロニトリル3.0 g (10.5 mmol) をトルエン40 mlに溶解した。アルゴン雰囲気下－68～－72℃に冷却しながら水素化ジイソブチルアルミニウム (1.5 mol トルエン溶液) 10.4 ml (15.6 mmol) を滴下した。2時間攪拌後昇温し、5%塩化アンモニウム水50 mlを滴下した。30分攪拌後ろ過、分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、橙色結晶を2.51 g得た。(収率82.8%)

^{1}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}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

[化209]



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)プロペナール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℃

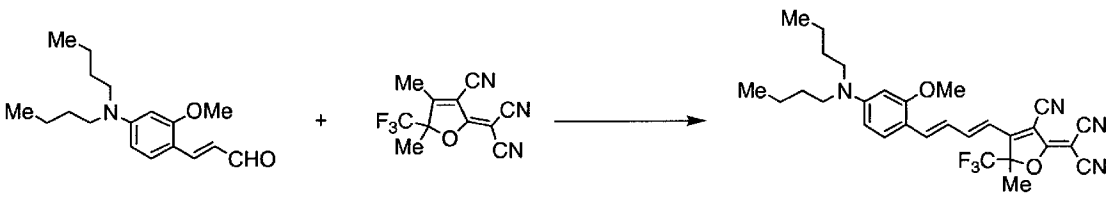
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.99 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.37-1.42 (4H, m), 1.61-1.66 (4H, m), 1.69 (6H, s), 3.37 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.91 (3H, s), 6.06 (1H, b), 6.30 (1H, d, J = 14.8 Hz), 6.32 (1H, b), 6.94 (1H, dd, J = 14.9 Hz, 11.5Hz), 7.40 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.46 (1H, d, J = 14.8 Hz), 7.63 (1H,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

^{13}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

[0255] 実施例３６

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210]



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)プロペナール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}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 (3

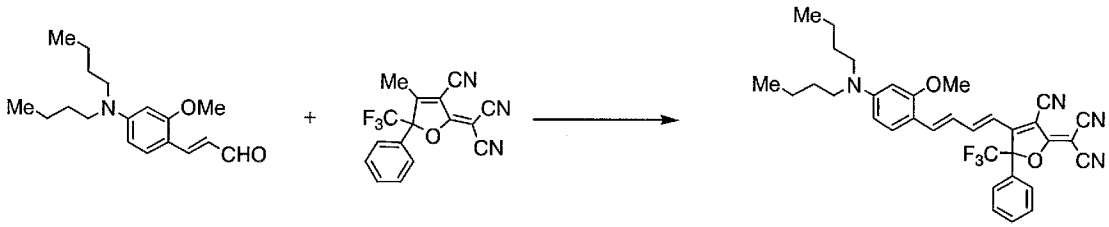
H, s), 6.04 (1H, s), 6.18 (1H, d, J = 14.8 H), 6.34 (1H, dd, J = 13.7 Hz, 13.2 Hz), 6.35 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 7.44 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.63 (1H, d, J = 14.8 Hz), 8.09 (1H, b)

^{13}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

[0256] 実施例３７

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211]



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)プロペナール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℃

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) 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)

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 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,

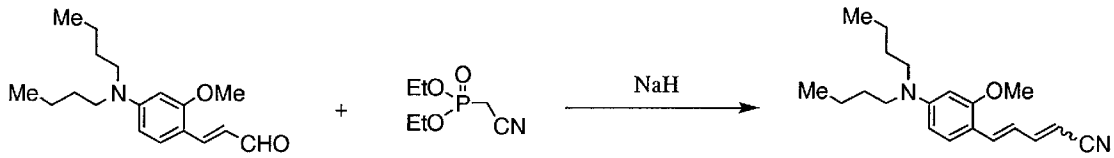
131.0, 148.7, 154.17, 154.24, 161.1, 162.6, 176.3

[0257] 実施例３８

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

[0258] (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212]



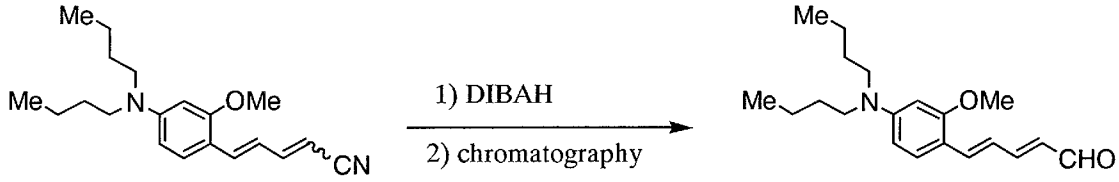
水素化ナトリウム 200 mg (8.3 mmol) にテトラヒドロフラン14 mlを加えた。氷冷下ジエチルシアノメチルホスホネート1.47 g (8.3 mmol) を滴下し、20分間攪拌した。次いで3-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)プロペナール1.02 g (3.52 mmol) をテトラヒドロフラン溶液として滴下した。30分攪拌した後水100 mlに加えて酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、橙色油状物を1.0 g得た。(収率91.2%)

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) 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)

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 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

[0259] (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213]



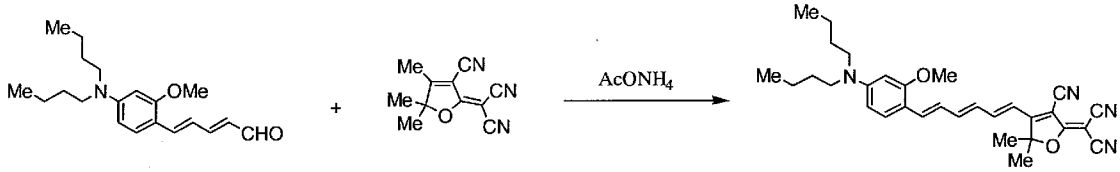
5-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)-2,4-ペンタジエンニトリル1.0 g (3.2 mmol) をトルエン25 mlに溶解した。アルゴン雰囲気下－73～－76℃に冷却しながら水素化ジイソブチルアルミニウム (1.5 mol トルエン溶液) 3.2 ml (4.8 mmol) を滴下した。1時間攪拌後昇温し、5%塩化アンモニウム水30 mlを滴下した。30分攪拌後ろ過、分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、濃赤色結晶を383 mg得た。(収率37.9%)

^{1}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}C-NMR (150 Hz, $CDCl_3$) 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

[0260] (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214]



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-ペンタジエナール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℃

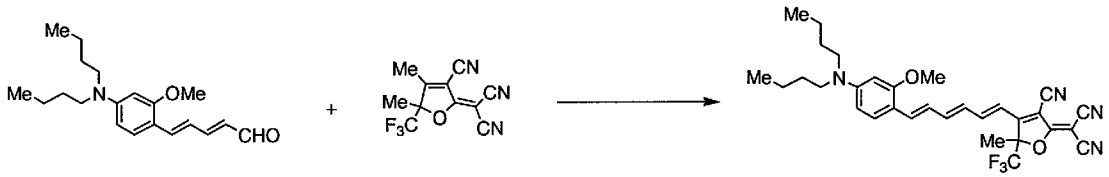
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.98 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.60-1.63 (4H, m), 1.68 (6H, s), 3.35 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.88 (3H, s), 6.07 (1H, s), 6.26 (1H, d, J = 8.8 Hz), 6.27 (1H, d, J = 15.4 Hz), 6.45 (1H, dd, J = 13.2 Hz, 12.1 Hz), 6.90 (1H, dd, J = 14.8 Hz, 11.5 Hz), 7.08 (1H,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

[0261] 実施例３９

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

[化215]



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-ペンタジエナール 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℃

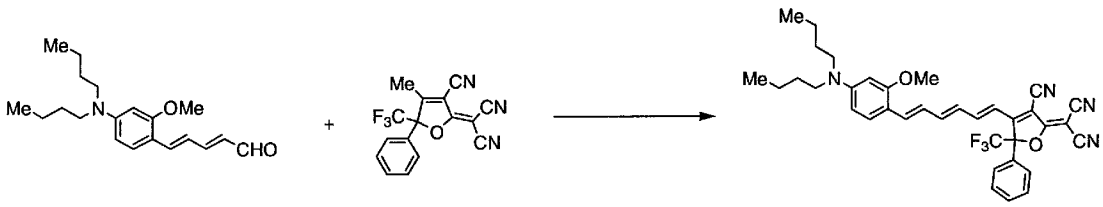
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.99 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.36-1.42 (4H, m), 1.61-1.66 (4H, m), 1.82 (3H, s), 3.38 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.90 (3H, s), 6.05 (1H, s), 6.15 (1H, d, J = 14.3 Hz), 6.32 (1H, d, J = 8.8 Hz), 6.49 (1H, dd, J = 13.2 Hz, 12.6 Hz), 6.97 (1H, dd, J = 14.7 Hz, 11.5 Hz), 7.23 (1H, 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)

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 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

[0262] 実施例４０

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216]



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-ペンタジエナール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℃

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) 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)

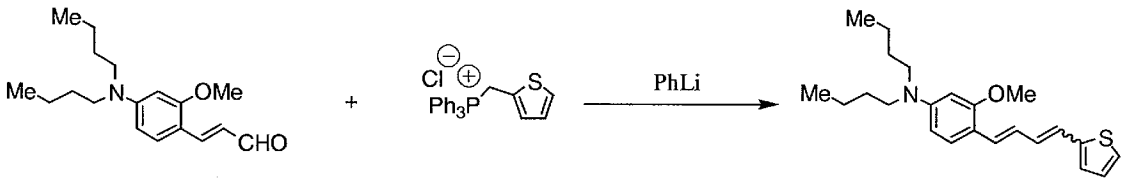
^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 13.9, 20.3, 29.6, 51.2, 55.3, 93.6, 106.1, 111.5, 112.0, 112.1, 114.4, 121.3, 123.2, 123.7, 126.6, 126.8, 128.7, 129.5, 130.4, 131.1, 144.2, 151.9, 152.8, 154.2, 155.3, 160.8, 161.4, 176.0

[0263] 実施例４１

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

[0264] (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

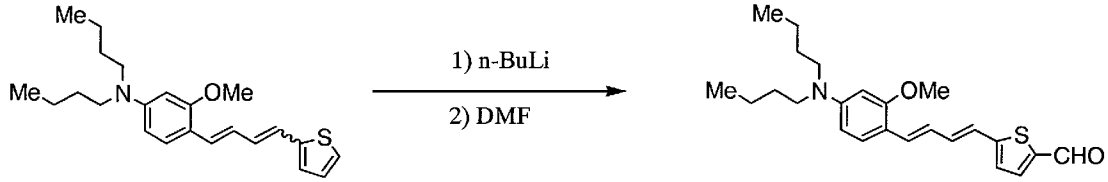
[化217]



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%)

[0265] (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218]



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～－70℃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%)

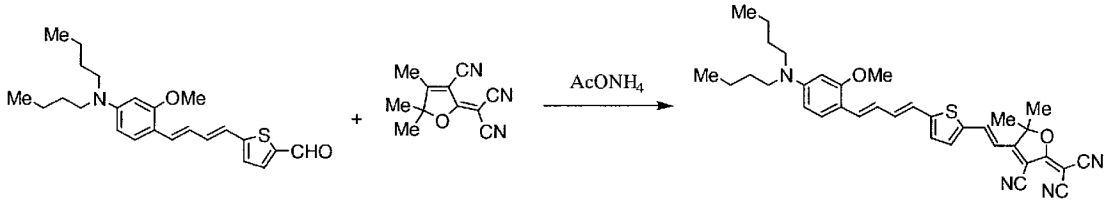
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.57-1.62 (4H, m), 3.30 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.86 (3H, s), 6.11 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.25 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.62 (1H, d, J = 15.4 Hz), 6.78 (1H, dd, J = 15.4 Hz, 11.0 Hz), 6.99 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.01 (1H, dd,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

[0266] (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

[化219]



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、暗褐色結晶を241 mg得た。(収率66.8%) mp 185-187℃

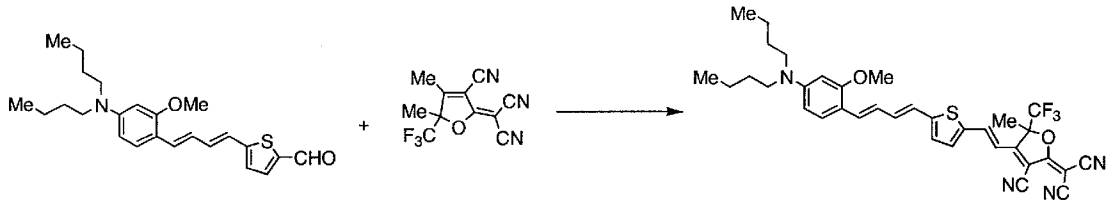
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.34-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 1.74 (6H, s), 3.32 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.87 (3H, s), 6.11 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.26 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.51 (1H, d, J = 15.9 Hz), 6.62 (1H, d, J = 15.4 Hz), 6.81 (1H, dd, J = 14.8 Hz, 11.0 Hz),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

[0267] 実施例４２

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220]



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279 mg得た。(収率76.2%) mp 161-162 ℃

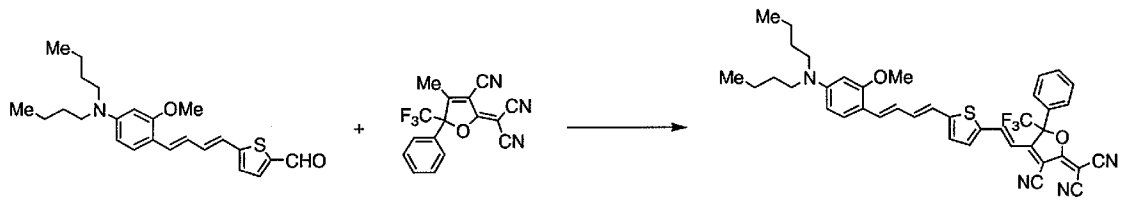
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.98 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.58-1.64 (4H, m), 1.91 (3H, s), 3.33 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.87 (3H, s), 6.10 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.27 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.43 (1H, d, J = 14.8 Hz), 6.64 (1H, d, J = 14.8 Hz), 6.84 (1H, dd, J = 14.8 Hz, 11.0 Hz), 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}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４３

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]



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300 mg得た。(収率78.1%) mp 125-140℃

^{1}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), 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)

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 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

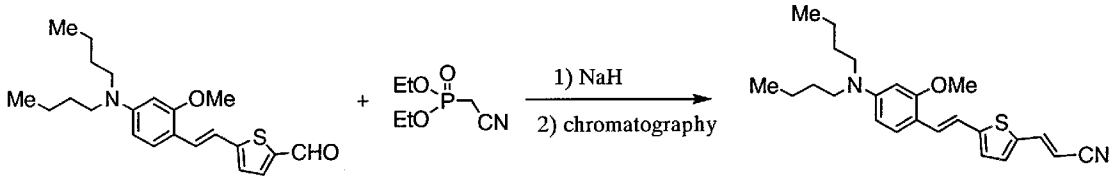
[0269] 実施例４４

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]



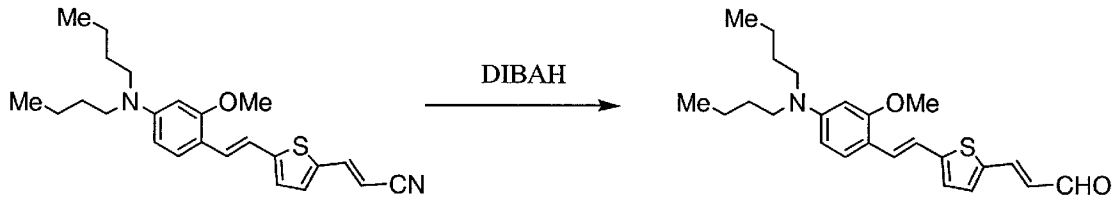
水素化ナトリウム111 mg (4.63 mmol) にテトラヒドロフラン8 mlを加えた。氷冷下ジエチルシアノメチルホスホネート820 mg (4.63 mmol) を滴下して30分間攪拌した。次いで5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルボアルデヒド860 mg (2.31 mmol) をテトラヒドロフラン溶液として滴下し、1時間攪拌した。反応液を水に注ぎ、酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、濃赤色油状物を828 mg得た。(収率90.7%)

^{1}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}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]



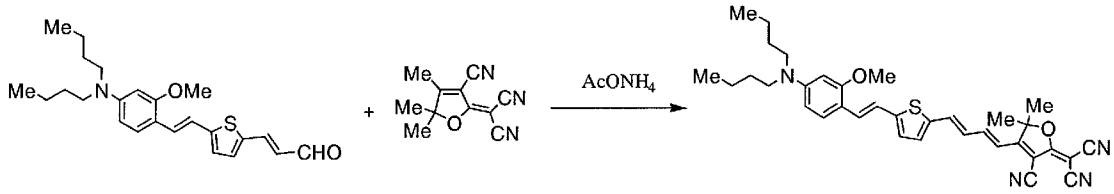
3-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]アクリロニトリル820 mg (2.08 mmol) をトルエン25 mlに溶解した。アルゴン雰囲気下－75～－76℃に冷却しながら水素化ジイソブチルアルミニウム (1.5 mol トルエン溶液) 2.1 ml (3.15 mmol) を滴下した。75分攪拌後昇温し、5%塩化アンモニウム水30 mlを滴下した。30分攪拌後ろ過、分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗赤褐色油状物を230 mg得た。(収率27.8%)

^{1}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)

^{13}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]



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%)

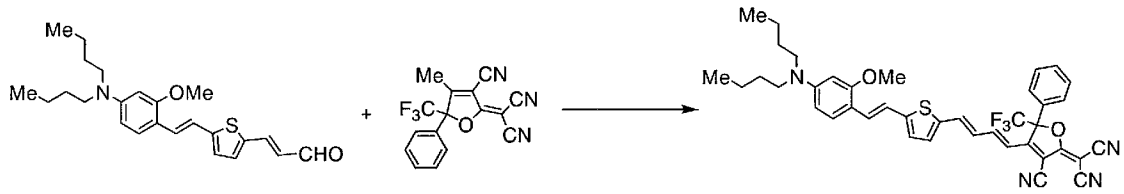
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.98 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.35-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 1.70 (6H, s), 3.32 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.89 (3H, s), 6.12 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.27 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.37 (1H, d, J = 14.8 Hz), 6.69 (1H, dd, J = 14.8 Hz, 11.5 Hz), 6.94 (1H, d, J = 3.8 Hz), 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}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

[0273] 実施例４５

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]



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}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)

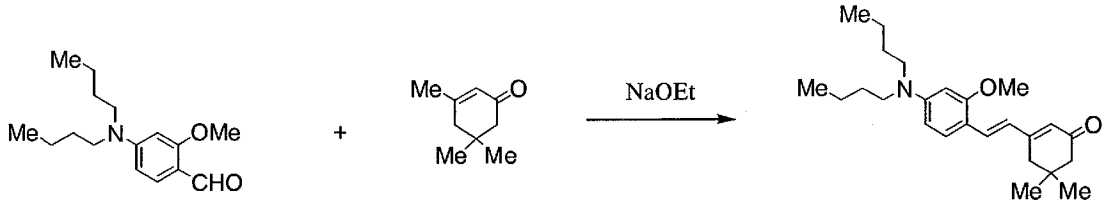
^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 14.0, 20.3, 29.6, 50.9, 55.2, 58.0, 94.2, 96.0, 104.9, 110.7, 111.2, 112.7, 116.1, 121.1, 123.0, 126.0, 126.67, 126.76, 128.9, 129.69, 129.75, 129.9, 131.4, 136.3, 138.4, 141.6, 150.5, 150.8, 155.0, 159.4, 161.8, 175.5

[0274] 実施例４６

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226]



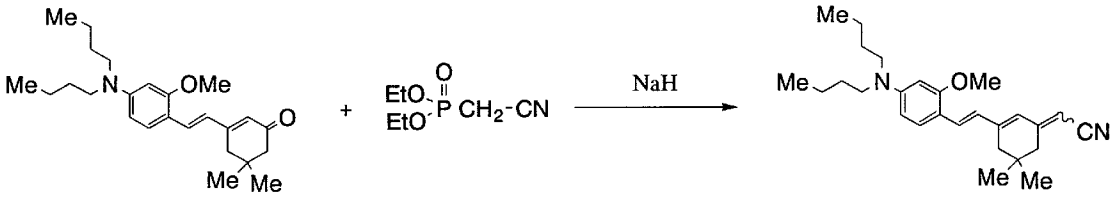
イソホロン1.5 g（10.85 mmol）をテトラヒドロフラン15 mlに溶解し、ナトリウムエトキシド（20 % エタノール溶液）3.4 g（10.0 mmol）を添加した。50℃に加熱下4-ジブチルアミノ-2-メトキシベンズアルデヒド2.6 g（9.87 mmol）をテトラヒドロフラン溶液として滴下して4.5時間攪拌した。酢酸エチル100 mlを加えて飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、赤橙色油状物を1.7 g得た。(収率45.0%)

^{1}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}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

[0276] (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227]



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

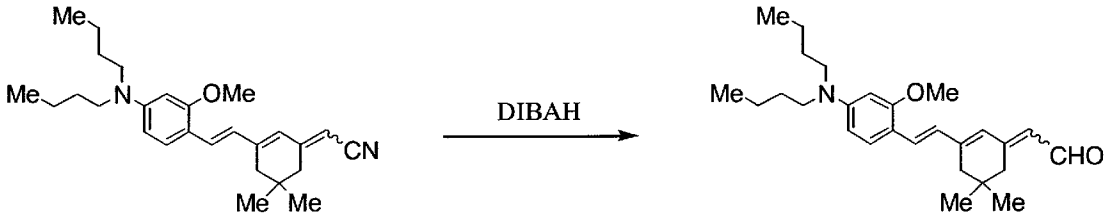
いで3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセノン1.21 g (3.15 mmol) をテトラヒドロフラン溶液として滴下した。50℃で一夜攪拌した後水を加えて酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、橙色油状物を1.05 g得た。(収率82.0%)

^{1}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)

^{13}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

[0277] (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

[化228]



[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0.3 g (0.74 mmol) をトルエン10 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) 0.74 mlを滴下した。2時間攪拌後昇温し、塩化アン

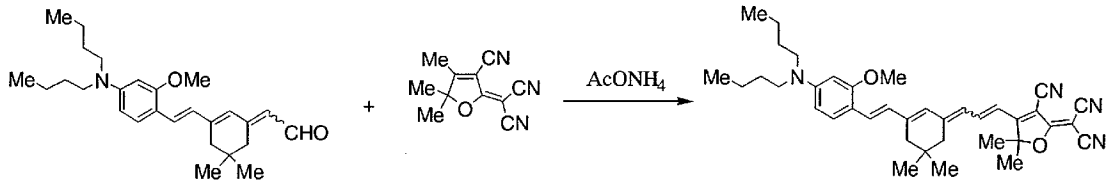
モニウム水を滴下した。有機層を分取し、無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗赤褐色油状物を0.21 g得た。(収率71.0%)

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.03 and 1.06 (6H, s), 1.34-1.40 (4H, m), 1.57-1.62 (4H, m), 2.27 and 2.39 (2H, s), 2.38 and 2.67 (2H, s), 3.30 (4H, m), 3.86 and 3.87 (3H, s), 5.67 and 5.89 (1H, d, J = 8.2 Hz), 6.11 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.24 and 7.15 (1H, s), 6.25-6.27 (1H, m), 6.76 and 6.80 (1H, d, J = 16.5 Hz), 7.10 and 7.12 (1H, d, J = 16.5 Hz), 7.38 and 7.40 (1H, d, J = 8.8 Hz), 10.03 and 10.21 (1H, d, J = 8.2 Hz)

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 14.0, 20.3, 28.3, 28.4, 29.6, 31.1, 39.0, 39.2, 39.5, 46.5, 50.8, 55.2, 94.4, 104.8, 113.2, 120.0, 123.7, 125.69, 125.75, 125.9, 127.3, 127.4, 127.5, 127.91, 127.93, 147.7, 147.9, 150.0, 157.3, 157.6, 158.8, 158.9, 189.8, 190.6

[0278] (46-4) 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]-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229]



[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173 mg (0.42 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95 mg (0.48 mmol) をエタノール6 mlに溶解した。これに酢酸アンモニウム34 mgを加えて50℃に加熱下3.5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、暗褐色結晶を229 mg得た。(収率91.8%) mp 228-230℃

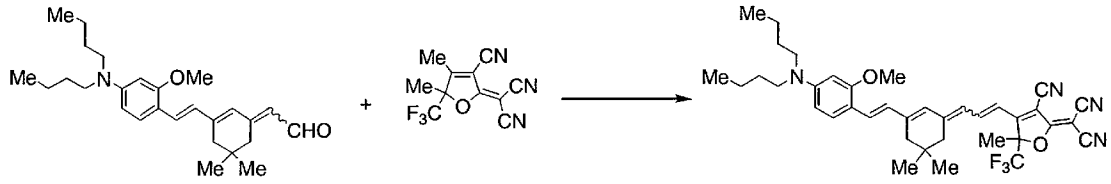
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.98 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.03 and 1.05 (6 H, s), 1.35-1.41 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 1.69 and 1.74 (6H, s), 2 .34 and 2.44 (2 H, s), 2.42 (2H, s), 3.37 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.88 (3H, s), 6.07 and 6.32 (1H, d, J = 12.6 Hz), 6.09 (1H, s), 6.15 and 6. 21 (1H, d, J = 14.8 Hz), 6.27 (1H, d, J = 8.8 H), 6.36 and 6.78 (1 H, s), 6.84 and 6.86 (1H, d, J = 15.9 Hz,), 7.24 and 7.25 (1H, d, J = 1 5.9 Hz), 7.42 and 7.46 (1 H, d, J = 8.8 Hz), 8.00 and 8.30 (1 H, b)

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 14.0, 20.3, 26.6, 28.3, 28.5, 29.6, 31.5, 31.8, 39.5, 39.7, 40.0, 50.9, 54.3, 55.2, 94.1, 96.5, 105.0, 112.0, 1 12.2, 112.9, 113.3, 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]



[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℃

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) 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), 6.2

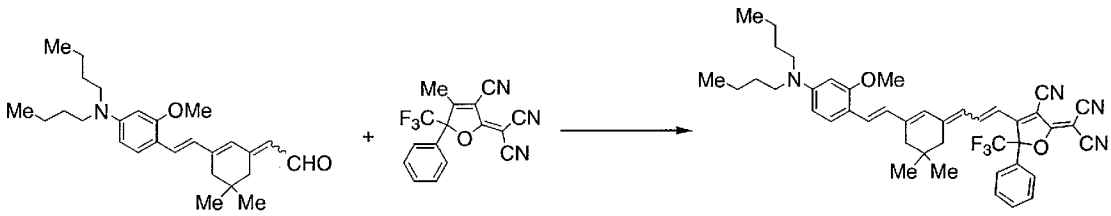
9 (1H, d, J = 8.2 Hz), 6.38 (1H, d, J = 12.6 Hz), 6.43 (1H, s), 6.89 (1 H, d, J = 15.9 Hz), 7.42 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.46 (1 H, d, J = 8 .8 Hz), 8.39 (1 H, b)

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 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]



[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、暗褐色結晶を274 mg得た。(収率76.8%) mp 164-166℃

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) 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 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.88 (3H, s), 6.07 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.25 (2H, b), 6.29 (1H, 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)

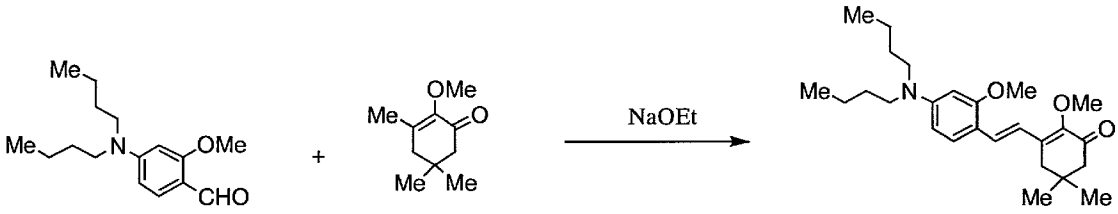
^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 13.9, 20.3, 28.1, 28.5, 29.6, 39.7, ,39.8, 51.0, 55.2, 55.3, 93.9, 105.5, 111.6, 112.2, 113.6, 114.47, 114.52, 123.2, 125.3, 126.7, 128.5, 129.1, 129.5, 130.7, 131.0, 132.9, 151.5, 160.2, 176.2

[0281] 実施例４９

2-[4-[3-[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%)

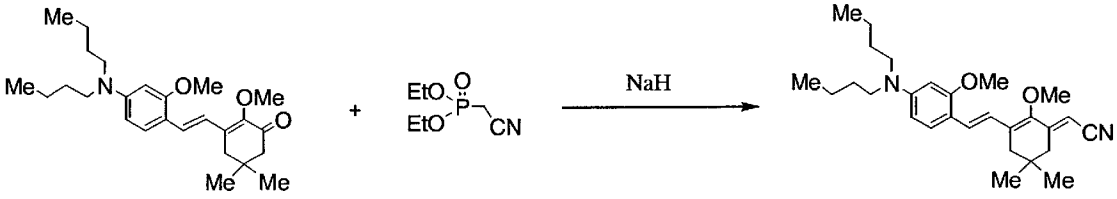
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.97 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.11 (6H, s), 1.34-1.40 (4H, m), 1.58-1.63 (4H, m), 2.36 (2H, s), 2.56 (2H, s), 3.31 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.73 (3H, s), 3.87 (3H, s), 6.11 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.27 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 7.23 (1H, d, J = 16.5 Hz), 7.28 (1H, d, J = 16.5 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]



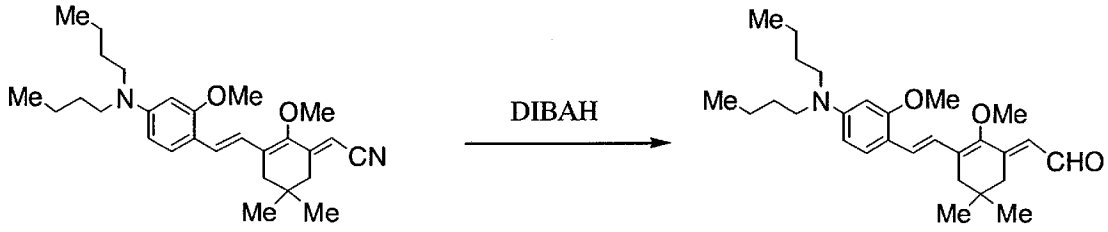
水素化ナトリウム0.18 g (7.5 mmol) にテトラヒドロフラン12 mlを加えた。氷冷下シアノメチルホスホン酸ジエチル 0.98g (5.5 mmol) を滴下し、次いで3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2-メトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセノン0.915 g (2.2 mmol) をテトラヒドロフラン溶液として滴下した。60℃で24時間攪拌した後水を加えて酢酸エチルで抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、橙色油状物を0.51 g得た。(収率52.9%)

^{1}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}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]



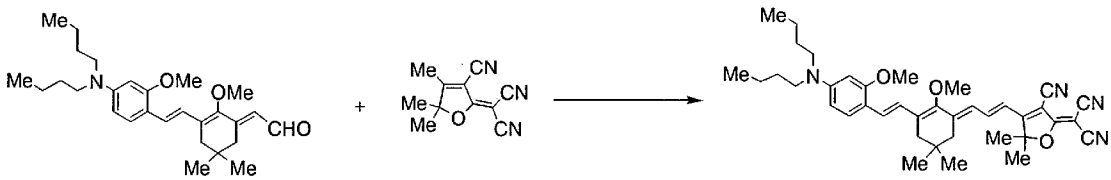
[3-[2-(4-ジブチルアミノ-2-メトキシフェニル)ビニル]-2-メトキシ-5,5-ジメチル-2-シクロヘキセニリデン]アセトニトリル1.08 g (2.47 mmol) をトルエン30 mlに溶解した。ドライアイス/アセトン冷却下水素化ジイソブチルアルミニウム(1.5 molトルエン溶液) 3.6 mlを滴下した。2時間攪拌後昇温し、5%塩化アンモニウム水を滴下した。有機層を分取し、無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗赤褐色結晶を612 mg得た。(収率56.3%)

^{1}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}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℃

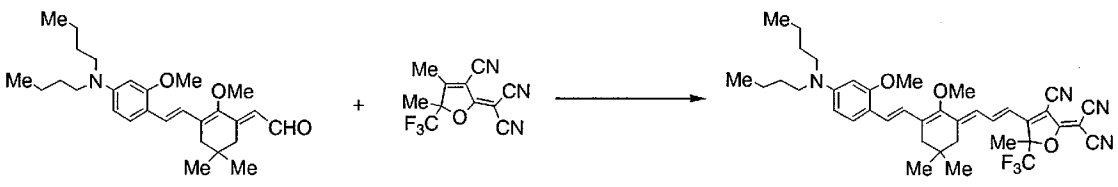
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.98 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.06 (6H, s), 1.35-1.41 (4H, m), 1.59-1.63 (4H, m), 1.69 (6H, s), 2.27 (2 H, s), 2.48 (2H, s), 3.33 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.69 (3H, s), 3.88 (3H, s), 6.10 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.29 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.33 (1H, d, J = 14.9 Hz), 6.76 (1H, d, J = 14.9 Hz), 7.21 (1 H, d, J = 14.9 Hz), 7.29 (1H, d, J = 16.5 Hz), 7.51 (1 H, d, J = 8.8 Hz), 8.00 (1H, t, J = 13.9 Hz)

^{13}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

[0286] 実施例５０

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-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]



[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℃

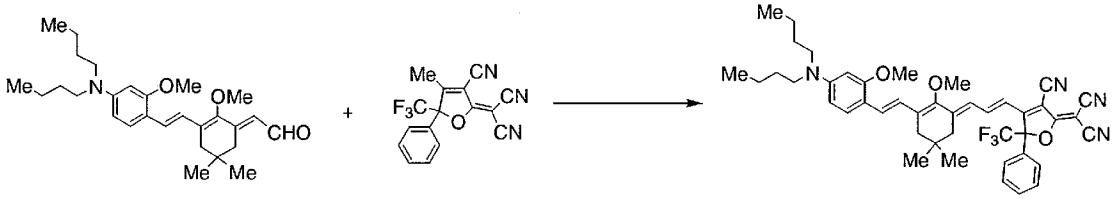
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.98 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.06 (3H, s), 1.07 (3H, s), 1.36-1.42 (4H, m), 1.60-1.65 (4H, m), 1.84 (3H, s), 2.53 (4 H, s), 3.36 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.71 (3H, s), 3.90 (3H, s), 6.09 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.26 (1H, d, J = 13.7 Hz), 6.31 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.81 (1H, d, J = 12.6 Hz), 7.33 (1 H, d, J = 15.9 Hz), 7.38 (1H, d, J = 16.5 Hz), 7.55 (1 H, d, J = 8.8 Hz), 8.37 (1H, b)

^{13}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

[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237]



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、褐色結晶を172 mg得た。（収率55.5%） mp 153-158℃

^{1}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)

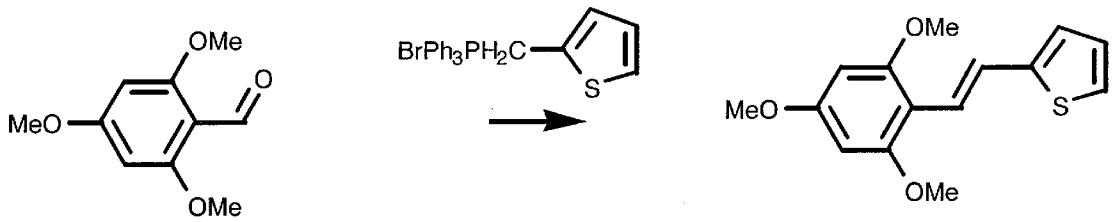
^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 14.0, 20.3, 28.0, 28.4, 29.6, 31.2, 39.3, 51.0, 55.3, 55.9, 61.5, 91.9, 105.5, 111.4, 111.9, 114.2, 115.8, 119.0, 121.2, 123.2, 123.3, 126.8, 128.9, 129.5, 130.6, 131.1, 132.5, 141.7, 146.4, 151.4, 151.7, 151.8, 160.1, 161.2, 176.0

[0288] 実施例５２

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

[0289] (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238]



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。充分に攪拌した後、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

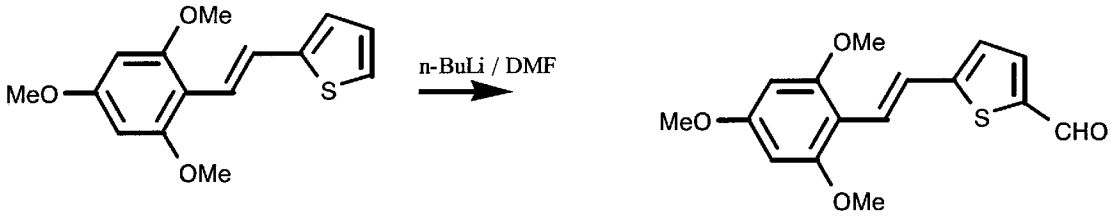
mlの氷水に注ぎクロロホルム200 mlで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸マグネシウムで脱水し、濃縮した。残渣はシリカゲルクロマトグラフィーにて精製すると、2-[2-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ビニル]チオフェンが508mg(収率92%)の無色結晶として得られた。

^{1}H-NMR(600MHz,$CDCl_3$) δ：3.80(3H, s), 3.85(6H, s), 6.13(2H, s), 6.98(1H, d, J=6Hz), 7.29(1H, s), 7.10(1H, d, J=6Hz), 7.25(1H, d, J=18Hz), 7.58(1H, d, J=18Hz)

^{13}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]

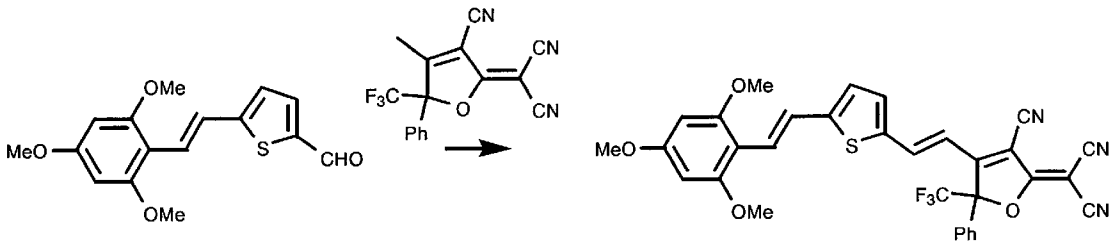


アルゴン気流下テトラヒドロフラン10ｍｌに2-［2-（2,4,6-トリメトキシフェニル）ビニル］チオフェン500mg（1.80mmol）を溶解し、冷却しながらｎ－ブチルリチウム（1.6Mヘキサン溶液）1.27 ml（2.03 mmol）を滴下した。1時間攪拌後、N,N-ジメチルホルムアミド0.16 ml（2.00 mmol）を滴下・反応した。その後、徐々に温度を上げて反応後、室温で12時間攪拌し氷水50ml中に注ぎ込み、クロロホルム200 mlで3回抽出した。抽出液は、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで脱水し、濃縮した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにて精製すると、5-[2-(2,4,6-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}H-NMR(600MHz,$CDCl_3$) δ：3.74(3H, s), 3.79(6H, s), 6.03(2H, s), 6.98(1H, d, J=3.8Hz), 7.51(2H, s), 7.54(1H, d, J=3.8Hz), 9.70(1H, s)

[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]



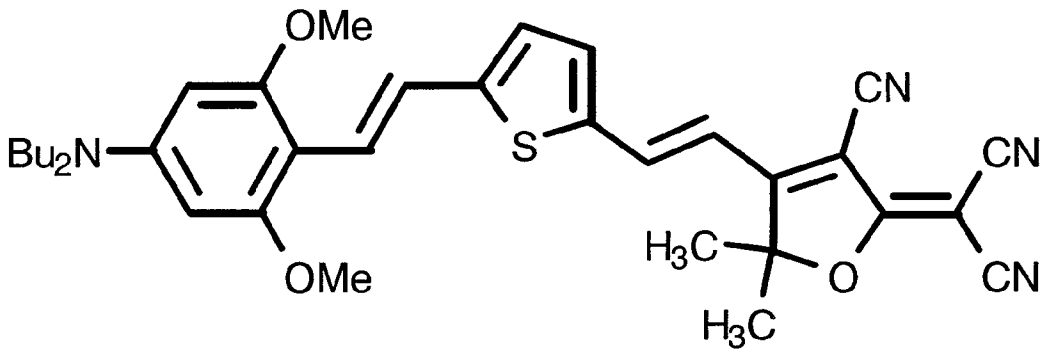
アセトニトリル20 mlに5-[2-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-カルバルデヒド304 mg (1.00 mmol)、2-(3-シアノ-4-メチル-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-2(5H)-フラニリデン)プロパンジニトリル315 mg (1.00 mmol) 及び触媒量の酢酸アンモニウムを加えて一夜攪拌した。反応後、濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると目的化合物2-[3-シアノ-5-フェニル-5-トリフルオロメチル-4-[2-[5-[2-(2,4,6-トリメトキシフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-2(5H)-フラニリデン]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}H-NMR(600MHz,$CDCl_3$) δ : 3.86(3H, s), 3.89(6H, s), 6.14(2H, s), 6.65(1H, d, J=12Hz), 7.04(1H, d, J=4Hz), 7.26(1H,s), 7.29(1H, d, J=4Hz), 7.49－7.56(5H, m), 7.61(1H, s), 7.75(1H, d, J=12Hz)

[0292] 実施例５３

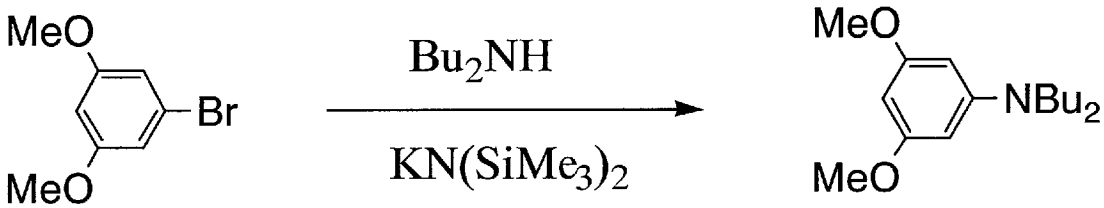
2-[3-シアノ-5,5-ジメチル-4-[2-[5-[2-(4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシフェニル)ビニル]-2-チエニル]ビニル]-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

[化241]



[0293] (53-1) 4－ジブチルアミノ-3,5-ジメトキシベンゼン

[化242]



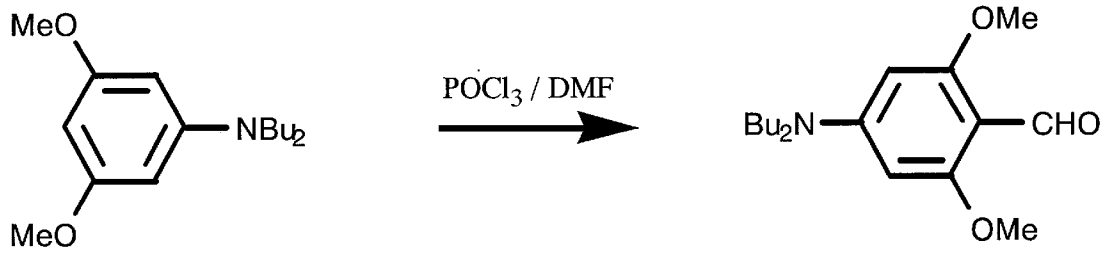
アルゴン気流下ジオキサン300ｍｌに3,5-ジメトキシブロモベンゼン21.7ｇ（100 mmol）とジブチルアミン13.0ｇ（100mmol）を加え、攪拌しながらカリウム ビストリメチルシリルアミド22.0ｇ（110mmol）を加えた。充分に攪拌した後、攪拌を続けながら一夜加熱還流した。反応物は、2 Lの氷水に注入し、クロロホルム200 mlで3回抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸マグネシウムで脱水し、濃縮した。残渣はシリカゲルクロマトグラフィーにて精製すると、4-ジブチルアミノ-3,5-ジメトキシベンゼンが無色透明の油状物として23.4g(収率88%)得られた。

^{1}H-NMR(600MHz,$CDCl_3$) δ：0.946(6H, t, J=8Hz), 1.40(4H, m), 1.56(4H, m), 3.22(4H, t, J=7Hz), 3.75(6H, s), 5.83(3H, s)

^{13}C-NMR(150MHz,$CDCl_3$) δ：13.8, 20.2, 29.4, 50.7, 54.8, 87.0, 91.0, 149.8, 161.6

[0294] (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243]



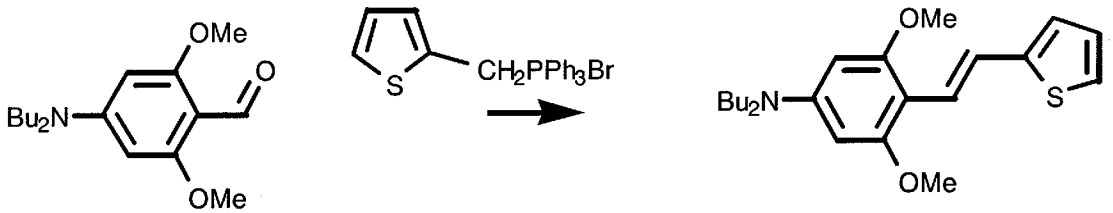
アルゴン気流下30mlのN,N-ジメチルホルムアミドを5～10℃で冷却・攪拌しながらオキシ塩化リン16.0ｇ（104mmol）を加えた。充分に攪拌した後、4-ブチルアミノ-2,6-ジメトキシベンゼン23.5ｇ（80.1mmol）をN,N-ジメチルホルムアミド10mlに溶解して滴下した。1.5時間攪拌反応した後70 mlの氷水に注ぎ、クロロホルム200 mlで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸マグネシウムで脱水し、濃縮した。残渣はシリカゲルクロマトグラフィーにて精製すると、4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシベンズアルデヒドが暗紫色結晶として18.8g(収率80%)得られた。融点55～56℃

^{1}H-NMR(600MHz,$CDCl_3$) δ：0.99(6H, t, J=8Hz), 1.39(4H, m), 1.62(4H, m), 3.34(4H, t, J=7Hz), 3.85(6H, s,), 5.71(2H, s), 9.98(1H, s)

^{13}C-NMR(150MHz,$CDCl_3$) 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]



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3.76ｇ（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。充分に攪拌した

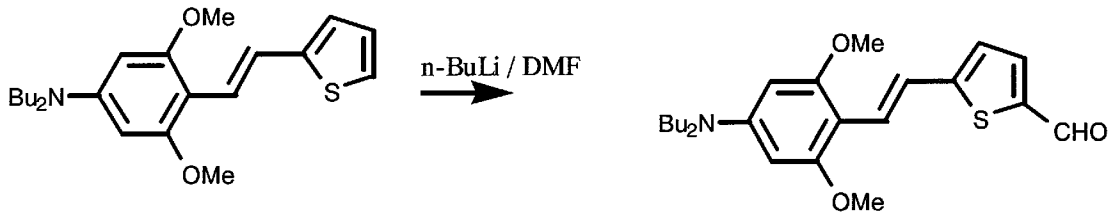
後、4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシベンズアルデヒド0.58 g (1.98 mmol) を3 mlのテトラヒドロフランに溶解して滴下した。1.5時間攪拌した後70 mlの氷水に注ぎ,クロロホルム200 mlで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸マグネシウム脱水し、濃縮した。残渣はシリカゲルクロマトグラフィーにて精製すると、2-[2-(4-ジブチルアミノ-2,6-ジメトキシフェニル)ビニル]チオフェンが暗紫色結晶として463mg(収率62%)得られた。融点90℃

^{1}H-NMR(600MHz,$CDCl_3$) 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)

^{13}C-NMR(150MHz,$CDCl_3$) 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]



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、氷水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。

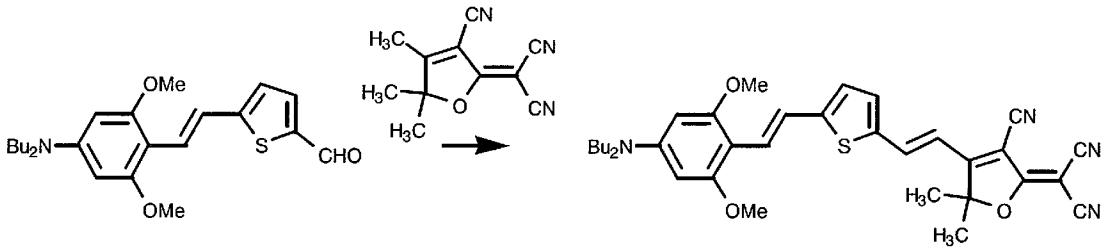
融点105～106℃

^{1}H-NMR(600MHz,$CDCl_3$) 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)

^{13}C-NMR(150MHz,$CDCl_3$) δ：13.9, 20.3, 29.6, 50.8, 55.4, 88.1, 101.6, 102.0, 118.4, 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が暗赤色結晶として280 mg（収率48%）得られた。融点230℃

^{1}H-NMR(600MHz,$CDCl_3$) 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)

^{13}C-NMR(150MHz,$CDCl_3$) δ：13.9, 19.2, 20.3, 29.7, 51.0, 54.8, 88.0, 92.

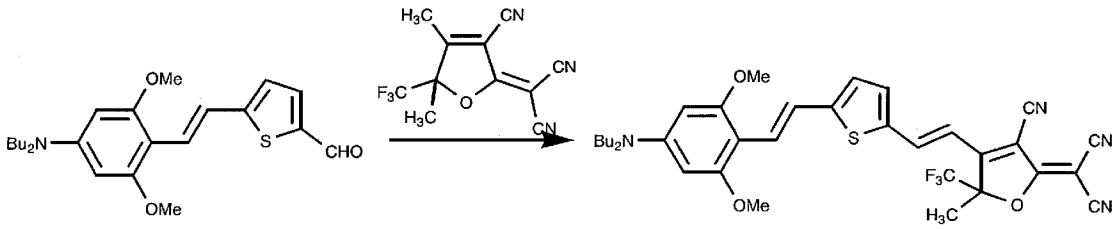
7, 103.2, 109.1, 111.2, 111.9, 118.0, 121.3, 123.2, 127.1, 129.7, 137.4, 140.6, 151.1, 161.1, 161.8, 162.8, 175.5

[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℃

[化247]



^{1}H-NMR(600MHz,$CDCl_3$) 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)

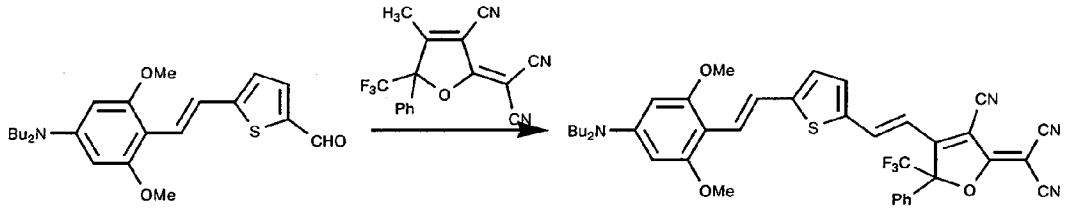
^{13}C-NMR(150MHz,THF-d_8) δ：14.3, 18.6, 21.0, 30.6, 51.4, 55.8, 89.1, 104.1, 110.3, 111.4, 112.0, 112.1, 119.0, 127.8, 129.5, 138.3, 141.7, 141.9, 152.0, 162.0, 162.2, 176.3

[0299] 実施例５５

実施例５３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248]



^{1}H-NMR(600MHz,$CDCl_3$) δ：0.99(6H, t, J=8Hz), 1.40(4H, m), 1.63(4H, m), 3.35(4H, t, J=7Hz), 3.93(6H, s), 5.80(2H, s), 6.52(1H, d, J=15Hz), 6.98(1H, d, J=4Hz), 7.26(1H, d, J=4Hz), 7.49～7.52(6H,m), 7.72(2H, d, J=15Hz)

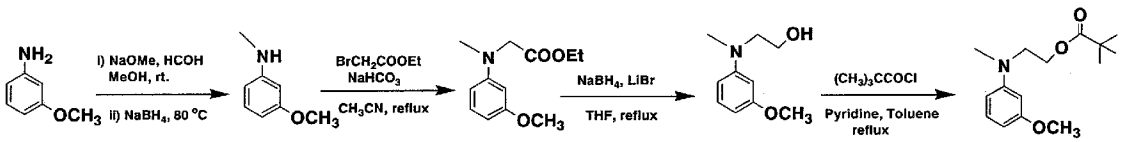
^{13}C-NMR(150MHz,$CDCl_3$) δ：14.1, 20.3, 29.8, 51.1, 55.6, 56.2, 88.0, 103.6, 110.5, 111.2, 111.5, 111.6, 118.2, 123.0, 127.2, 127.5, 129.8, 130.3, 130.5, 131.2, 137.0, 141.2, 151.2, 161.0, 161.3, 163.0, 175.4

[0300] 実施例５６

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

[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249]



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)中に加え、室温で12時間攪拌した。$NaBH_4$ (1.84 g, 48.6 mmol) を加え1時間撹拌後、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。Na_2SO_4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%）。

[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)とエチルブロモアセテート(9.8 g, 58.4 mmol)をアセトニトリル(50 ml)に溶解し、$NaHCO_3$(6.1 g,73 mmol)を加えた。90℃で2時間撹拌後、室温でトリエチルアミン(4 ml)を加えて室温で16時間撹拌した。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Na_2SO_4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%）。

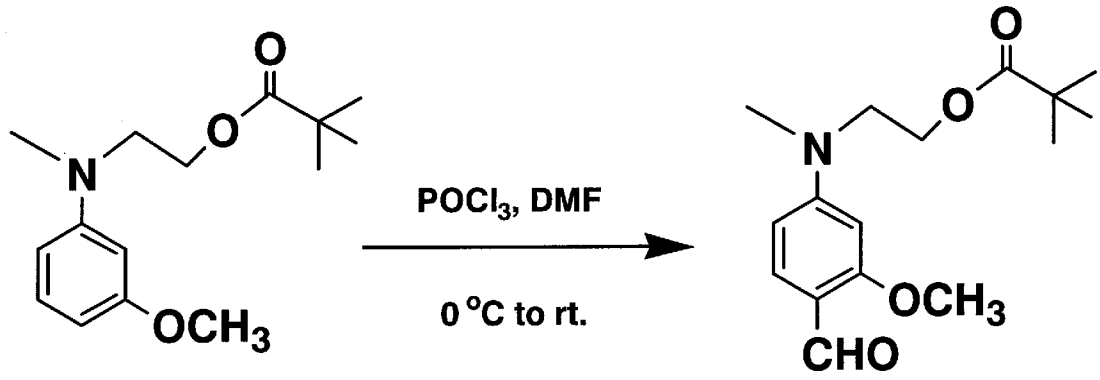
[0303] 引き続き、THF(100 ml)中に$NaBH_4$(3.8 g,100 mmol)とLiBr(8.7 g,100 mmol)を加え、80℃で1時間撹拌した。室温でTHF(20 ml)に溶解した[(3-メトキシフェニル)メチルアミノ]酢酸エチルエステル(7.4 g, 33.1 mmol)を滴下し、80℃で5時間撹拌し、さらに室温で16時間撹拌した。反応溶媒を半分程度留去した後、KH_2PO_4(1M,200 ml)をゆっくり滴下した。ジクロロメタン(50 ml)で有機層を3回抽出した後、Na_2SO_4で乾燥し粗成2-[(3-メトキシフェニル)メチルアミノ]エタノールを得た（収量8.1 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時間撹拌した。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]



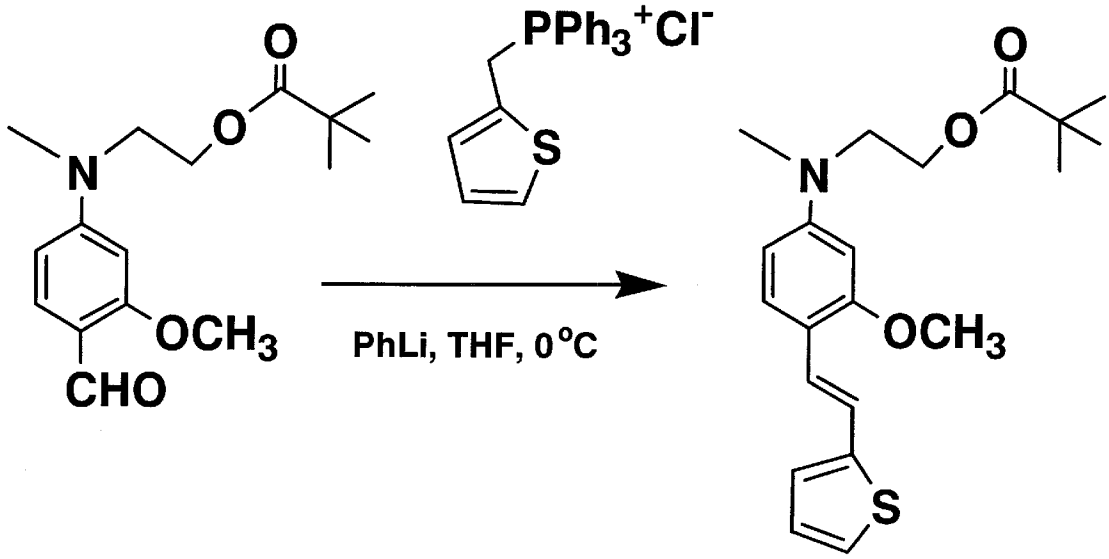
氷浴中でDMF20 mlに$POCl_3$(5.8 g, 37.7 mmol)を加えた。40分後、DMF(10 ml)に溶解した2,2-ジメチルプロピオン酸2-[(3-メトキシフェニル)メチルアミノ]エチルエステル(10 g, 37.7 mmol)を滴下した。16時間撹拌した後、酢酸ナトリウム水溶液(20%、100 ml)を滴下した。油状物を酢酸エチルで抽出し、飽和$NaHCO_3$水溶液(100ml)、次いで飽和食塩水(100ml)で洗浄した。Na_2SO_4で乾燥、濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し淡黄色結晶を得た。

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251]

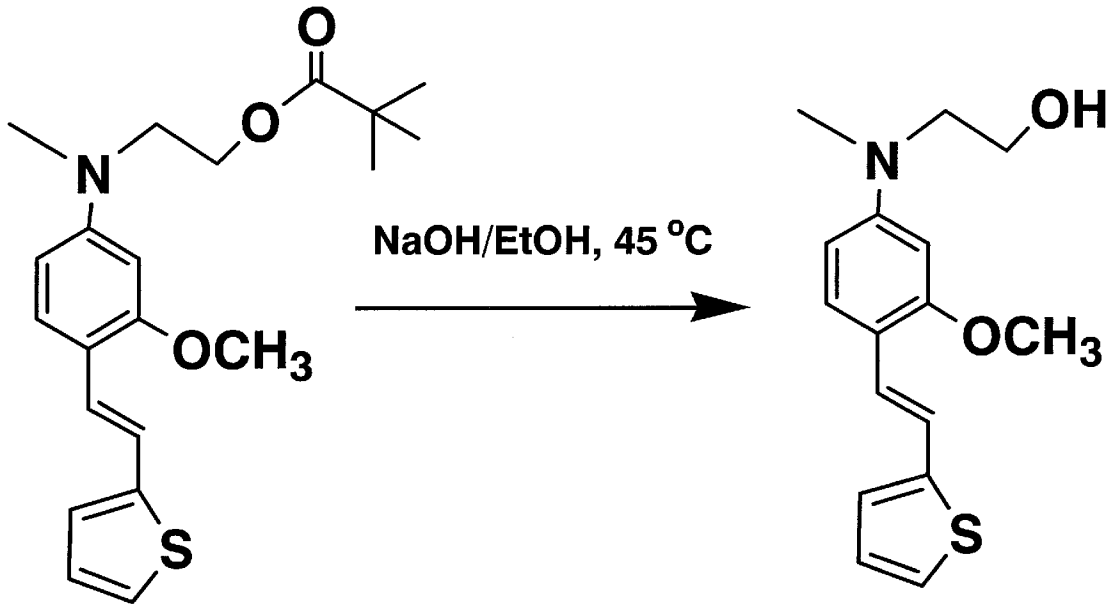


チオフェン-2-イルメチルトリフェニルホスホニウムクロリド(4.4 g,16.3 mmol)をTHF(50 ml)に加え、氷浴中でPhLi(19%ヘキサン溶液8.6 g, 19.6 mmol)を滴下した。20分後、THF(15 ml)に溶解した2,2-ジメチルプロピオン酸2-[(4-ホルミル-3-メトキシフェニル)メチルアミノ]エチルエステル(4.0 g, 13.6 mmol)を滴下し、2時間反応させた。反応液を氷水300 mlに加え、油状物をジクロロメタン(50 ml)で3回抽出した。飽和食塩水で洗浄後、Na_2SO_4で乾燥、濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーで精製して黄色油状物を得た。収量4.0 g(79.3%)

^{1}H NMR (396 MHz, $CDCl_3$): 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, CH_2), 3.82 (d, 3H, OCH_3), 3.59 (t, 2H, CH_2), 2.99 (s, 3H, CH_3), 1.14 (m, 9H, t-Bu)

[0307] (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

[化252]

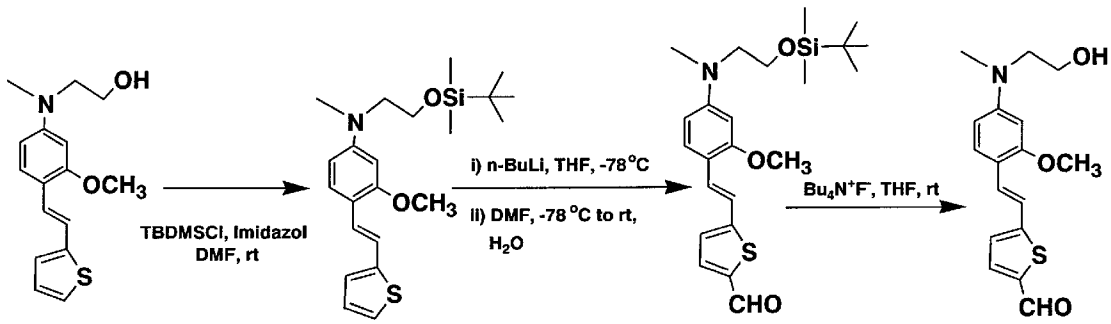


NaOH(4.3 g, 107 mmol)をエタノール(25 ml)に溶解し、水(7 ml)を加えた。2,2-ジメチルプロピオン酸2-{[3-メトキシ-4-(2-チオフェン-2-イルビニル)フェニル]メチルアミノ}エチルエステル(4.0 g, 10.7 mmol)をエタノール(8 ml)に溶解して滴下した。室温で２時間、さらに45℃で1時間撹拌後溶媒を留去し、水(100 ml)を加えて油状物を酢酸エチルで抽出した。2回水洗後、Na_2SO_4で乾燥、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製して黄色油状物を得た。収量3.1 g(100%)

^1H NMR (396 MHz, $CDCl_3$): 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, CH_2, OCH_3), 3.45 (m, 2H, CH_2), 3.40 (d, 3H, CH_3)

[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時間撹拌後水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（[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時間撹拌後、DMF(0.95 g, 12.3 mmol)を滴下し、1時間撹拌した。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、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に粗成物を溶解し、室温で30分撹拌した。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（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%)

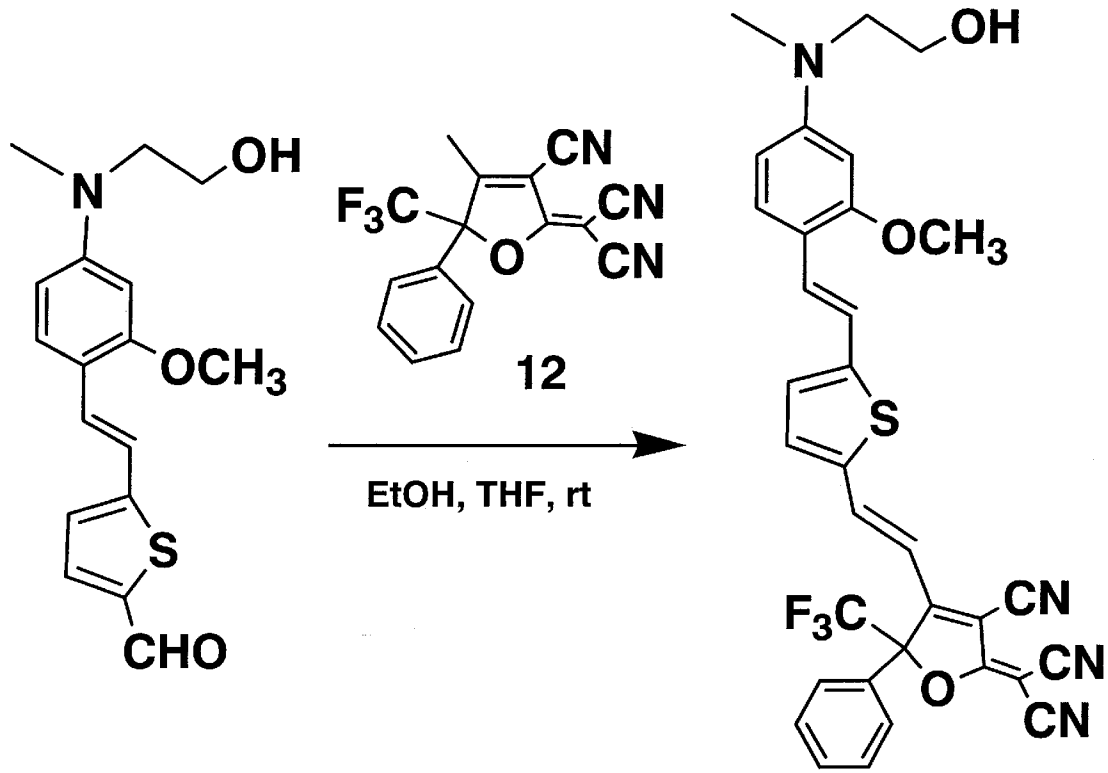
[0310] 引き続き、THF(100ml)に5-[2-(4-{[2-(tert-ブチルジメチルシラニロキシ)

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-Bu_4N F (THF溶液,5 ml)を滴下した。室温で1時間撹拌後、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2.25g(75.5%)

^{1}H NMR (396 MHz, $CDCl_3$): 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, CH_2,OCH_3), 3.55 (t, 2H, CH_2), 3.06 (s, 3H, CH_3)

[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]



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時間撹拌した。さらに50℃で3時間撹拌後、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)

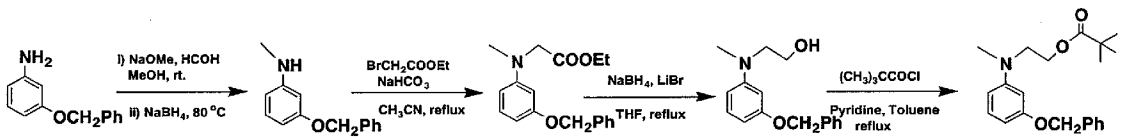
^{1}H NMR (270 MHz, DMSO-d_6): δ 7.75-7.61 (m, 7H, benzene ring, CH=CH), 7.51-7.26 (m, 4H, thiophene, benzene ring, CH=CH), 6.55-6.39 (m, 2H, CH=CH, benzene ring), 6.26 (s, 1H ,benzene ring), 3.88 (s, 3H, OCH_3), 3.59-3.51 (m, 4H, CH_2), 3.06 (s, 3H, CH_3)

[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255]



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)中に加え、室温で12時間攪拌した。$NaBH_4$ (2.08 g, 55 mmol) を加え1時間撹拌後、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。Na_2SO_4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%)

[0314] (3-ベンジロキシフェニル)メチルアミン(9.6 g)とエチルブロモアセテート(10.1 g, 60.2 mmol)をアセトニトリル(50 ml)に溶解し、$NaHCO_3$(6.3 g,75.3 mmol)を加えた。90℃で2時間撹拌後、室温でトリエチルアミン(4 ml)を加え

て室温で16時間撹拌した。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Na_2SO_4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%）。

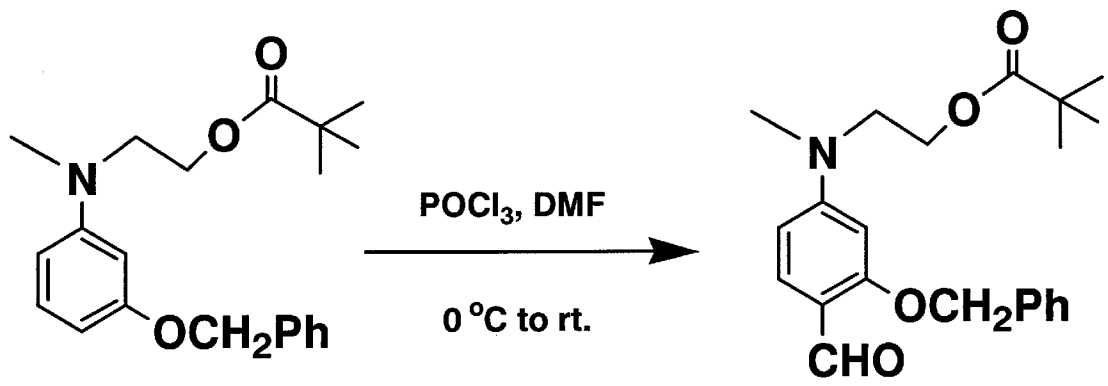
[0315] THF(100 ml)中に$NaBH_4$(3.8 g,100 mmol)とLiBr(8.7 g,100 mmol)を加え、80℃で1時間撹拌した。室温でTHF(20 ml)に溶解した[(3-ベンジロキシフェニル)メチルアミノ]酢酸エチルエステル(10.8 g)を滴下し、80℃で5時間撹拌し、さらに室温で16時間撹拌した。反応溶媒を半分程度留去した後、KH_2PO_4(1M,200 ml)をゆっくり滴下した。ジクロロメタン(50 ml)で有機層を3回抽出し、Na_2SO_4で乾燥、濃縮して粗成2-[(3-ベンジロキシフェニル)メチルアミノ]エタノールを得た（収量10.3 g、90.4%）。

[0316] 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時間撹拌した。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%)

^1H NMR (396 MHz, $CDCl_3$): 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, OCH_2Ph), 4.31 (m, 2H, CH_2), 3.64 (t, 2H, CH_2), 3.00 (s, 3H, CH_3), 1.30 (s, 9H, t-Bu)

[0317] (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256]

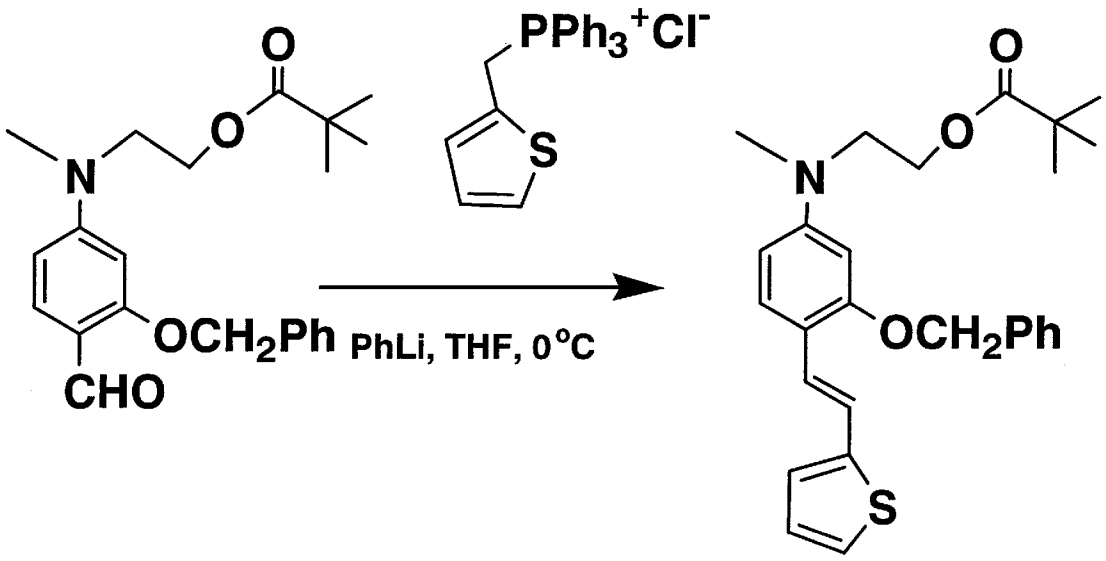


氷浴中でDMF20 mlに$POCl_3$(3.6 g, 23.4 mmol)を加えた。40分後、DMF(10 ml)に溶解した2,2-ジメチルプロピオン酸2-[(3-ベンジロキシフェニル)メチルアミノ]エチルエステル(8.0 g, 23.4 mmol)を滴下した。16時間撹拌した後、酢酸ナトリウム水溶液(20%、100 ml)を滴下した。油状物を酢酸エチルで抽出し、飽和$NaHCO_3$水溶液(100 ml)、ついで飽和食塩水(100 ml)で洗浄した。Na_2SO_4で乾燥、濃縮後、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し淡黄色結晶を得た。収量7.2 g(83.6%)

^1H 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)

[0318] (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257]



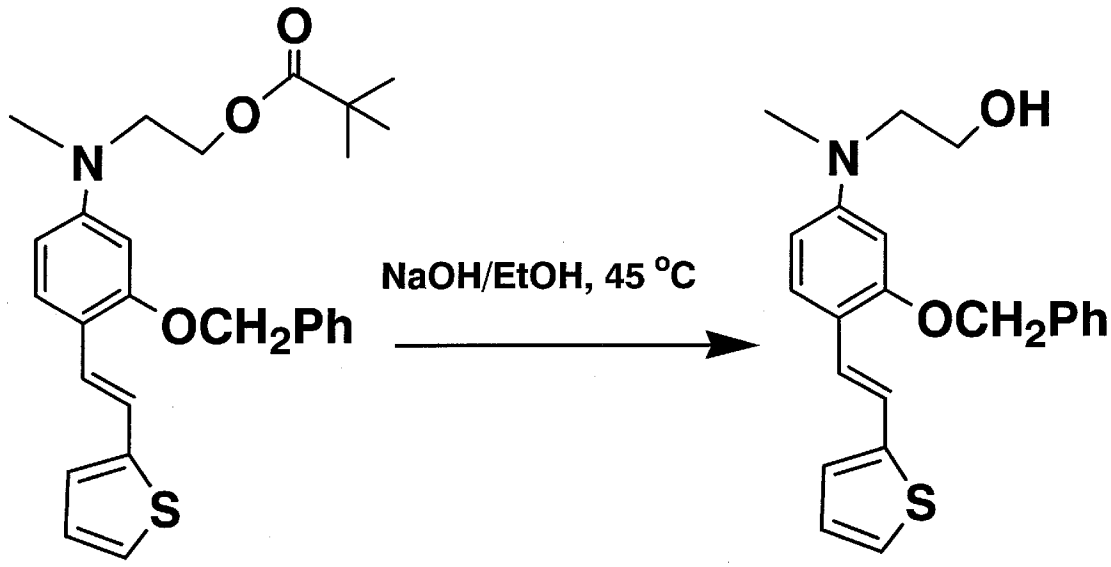
チオフェン-2-イルメチルトリフェニルホスホニウムクロリド(9.0 g, 22.7 mmol)をTHF(80 ml)に加え、氷浴中でPhLi(19%ヘキサン溶液12.0 g, 27.2 mmol)を滴下した。20分後、THF(20 ml)に溶解した2,2-ジメチルプロピオン酸 2-[(3-ベンジロキシ-4-ホルミルフェニル)メチルアミノ]エチルエステル(7.0 g,18.9 mmol)を滴下し、2時間反応させた。氷水300 mlに反応液を加え、油状物をジクロロメタン(50 ml)で3回抽出した。飽和食塩水で洗浄後、Na_2SO_4で乾燥、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製して黄色油状物を得た。

収量7.15 g(84.5%)

^{1}H NMR (396 MHz, $CDCl_3$):δ 7.48 (d, 1H, thiophene), 7.40-6.93 (m, 8H, thiophene ,benzene ring, CH=CH), 6.88-6.86 (q, 1H, benzene ring), 6.59 (dd, 1H, CH=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-チオフェン-2-イルビニル)-フェニル]-メチルアミノ}エタノール

[化258]

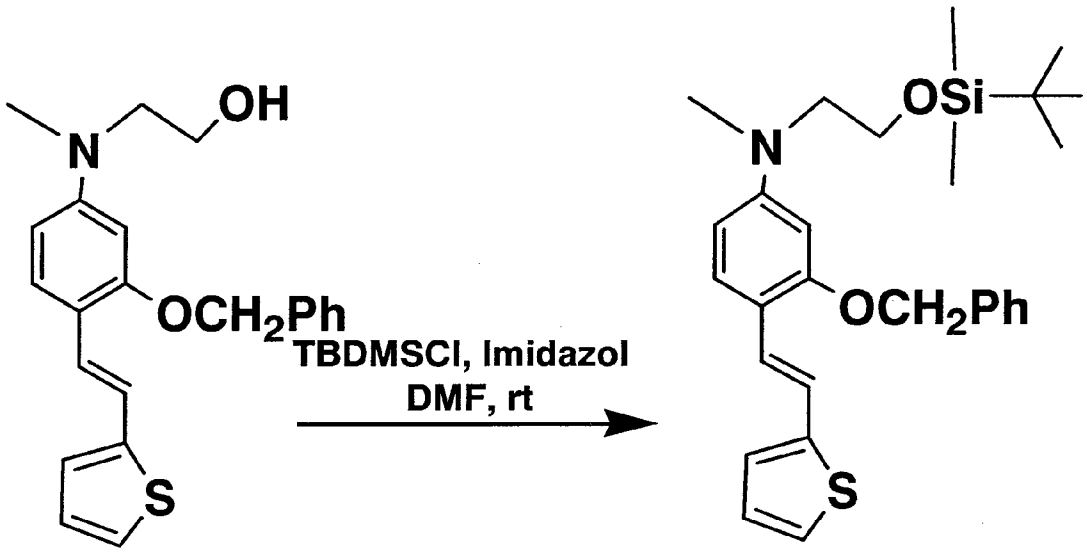


NaOH(6.2 g, 156 mmol)をエタノール(45 ml)に溶解し、水(10 ml)を加えた。2,2-ジメチルプロピオン酸 2-{[3-ベンジロキシ-4-(2-チオフェン-2-イルビニル)-フェニル]メチルアミノ}エチルエステル(7.0 g, 15.6 mmol)をTHF(20 ml)に溶解して滴下した。室温で２時間撹拌し、さらに45℃で1時間撹拌した後溶媒を留去し、水(100 ml)を加えて油状物を酢酸エチルで抽出した。2回水洗後Na_2SO_4で乾燥、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製して黄色油状物を得た。収量5.69 g(99.8%)

^{1}H NMR (396 MHz, $CDCl_3$):δ 7.48 (d,1H, thiophene), 7.42-6.94 (m, 8H, thiophene, benzene ring, CH=CH), 6.89 (q, 1H, benzene ring), 6.60 (dd, 1H, CH=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-チオフェン-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259]

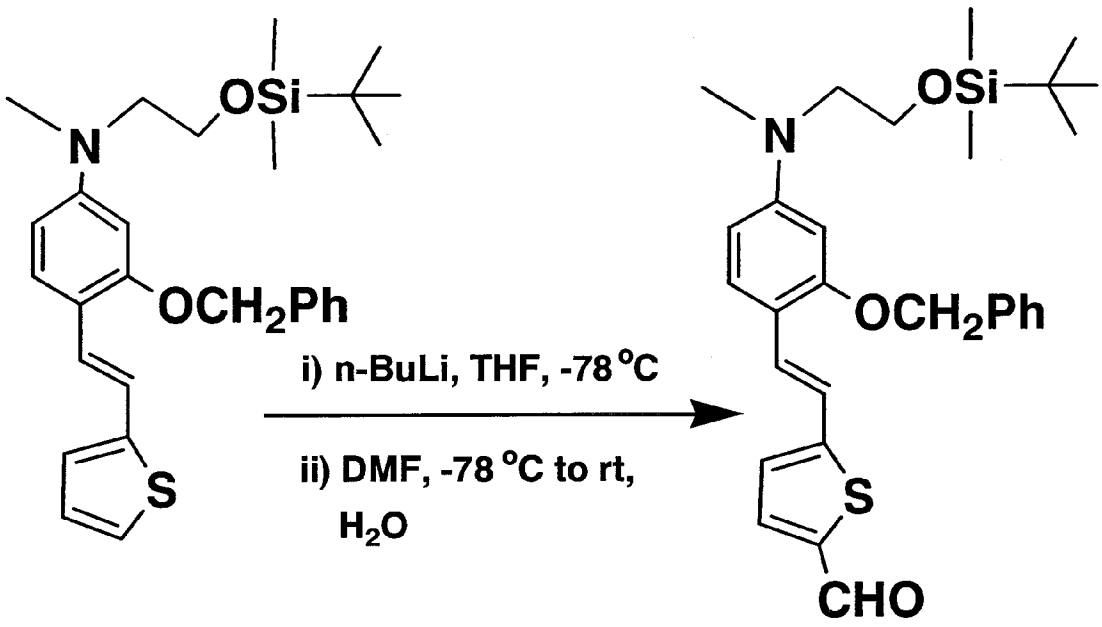


DMF(15 ml)中に2-{[3-ベンジロキシ-4-(2-チオフェン-2-イルビニル)-フェニル]-メチルアミノ}エタノール(5.5 g, 15 mmol)とイミダゾール(2.0 g, 30 mmol)を溶解し、室温でDMF(10 ml)に溶解したtert-ブチルジメチルシリルクロリド(3.4 g, 22.5 mmol)を滴下した。1時間撹拌後、水300 mlを加え、油状物をジクロロメタンで抽出した。飽和食塩水で洗浄後、Na_2SO_4で乾燥、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製して黄色油状物を得た。収量6.05g(87.2%)

^{1}H NMR (396 MHz, $CDCl_3$): δ 7.46 (d, 1H, thiophene), 7.39-6.84 (m, 9H, thiophene, benzene ring, CH=CH), 6.58 (dd, 1H, CH=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)

[0321] (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]チオフェン-2-カルバアルデヒド

[化260]

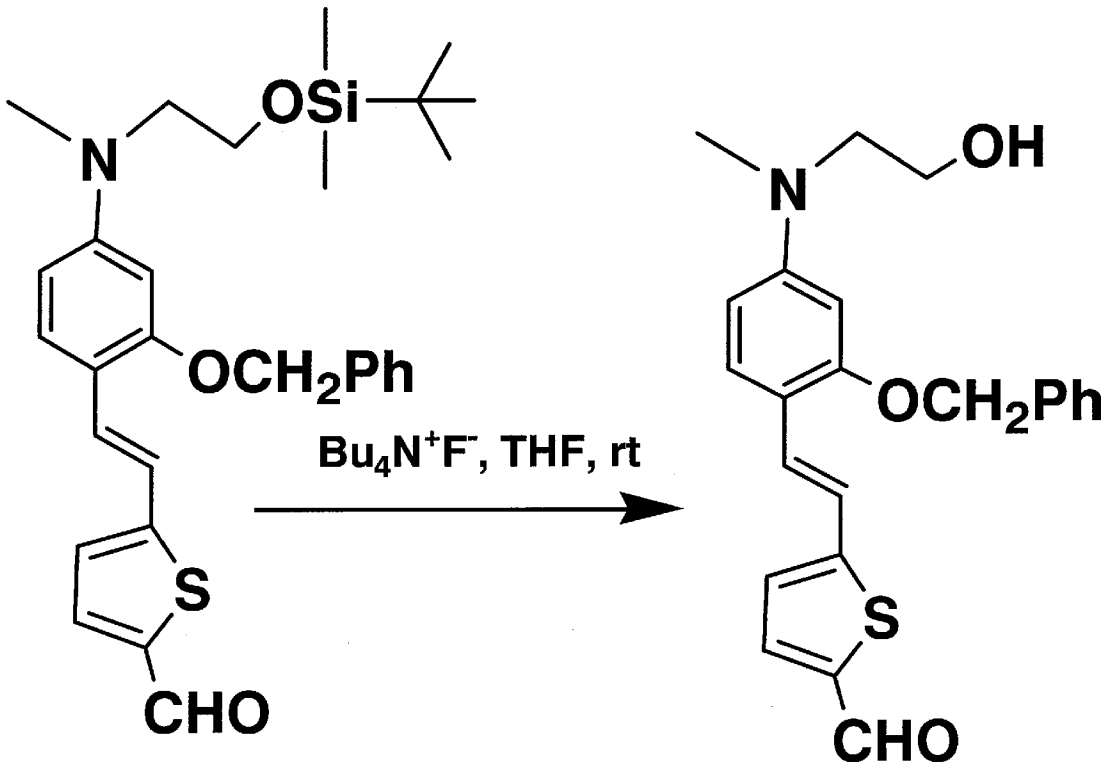


THF(50 ml)に[3-ベンジロキシ-4-(2-チオフェン-2-イルビニル)-フェニル]-[2-(tert-ブチルジメチルシラニロキシ)エチル]メチルアミン(5.9 g, 12.8 mmol)を溶解し、−78℃下でn-BuLi (1.57 mol/l, 12 ml, 18.9 mmol) を滴下した。1時間撹拌後、DMF(1.1 g,15.6 mmol)を滴下し、1時間撹拌した。冷却浴をはずして水(10 ml)を滴下し、0℃でさらに水(100 ml)を加えた。有機層をジクロロメタンで抽出し、飽和食塩水で洗浄後、Na_2SO_4で乾燥、濃縮した。ヨウ素(200 mg)を溶解したトルエン500 mlに粗生物を溶解し、室温で30分撹拌した。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%)

^{1}H 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]

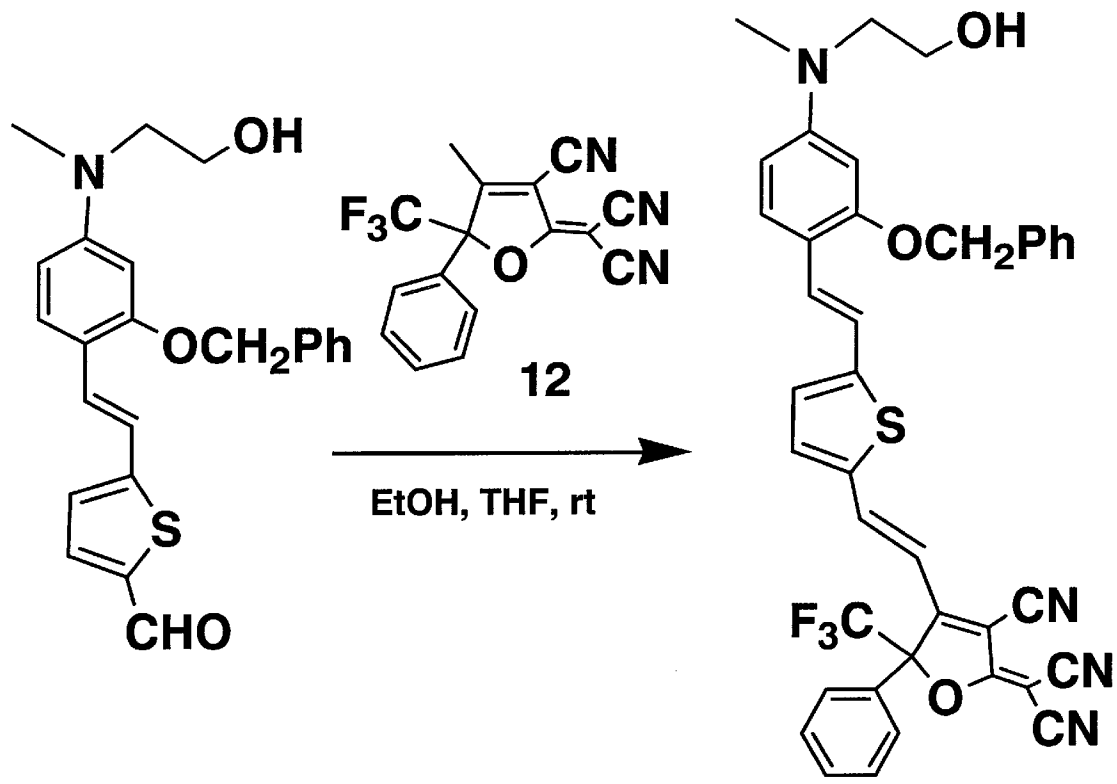


THF(100 ml)に5-[2-(2-ベンジロキシ-4-{[2-(tert-ブチルジメチルシラニロキシ)エチル]メチルアミノ}フェニル)ビニル]チオフェン-2-カルバアルデヒド(2.9 g, 5.9 mmol)を溶解し、NBu4NF4(THF溶液,5 ml)を滴下した。室温で1時間撹拌後、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製して赤褐色結晶を得た。収量2.16g(93.5%)

^{1}H 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}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262]



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 mmolg)を溶解し、室温で18時間撹拌した。さらに50℃で3時間撹拌後、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%)

^{1}H NMR (270 MHz, $CDCl_3$): 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, CH_2Ph), 3.78 (t, 2H, CH_2), 3.52 (t, 2H, CH_2), 3.05 (s, 3H, CH_3)

[0324] 実施例５８

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

[化263]



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℃で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 250-252℃の暗青色結晶を228 mg得た。(収率85.2%)

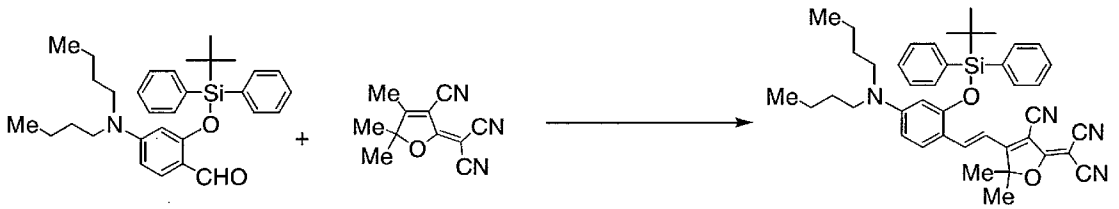
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 1.74 (6H, s), 1.94-2.01 (4H, m), 2.74-2.77 (4H, m), 3.36-3.39 (4H, m), 3.76 (3H, s), 6.70 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.24 (1H, s), 7.94 (1H, d, J =15.9 Hz)

^{13}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５９

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%)

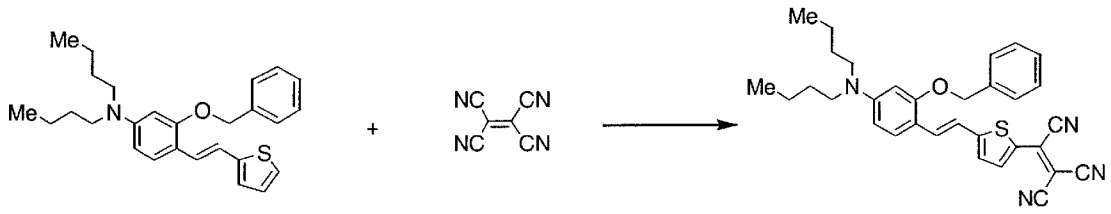
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.75 (6H, t, J = 7.1 Hz), 0.99-1.03 (4H, m), 1.14 (13H, m), 1.79 (6H, s), 2.87 (4H, br), 5.64 (1H, s), 6.29 (1H, d, J = 9.3 Hz), 6.88 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.40-7.42 (4H, m), 7.46-7.49 (2H, m), 7.66 (1H, d, J = 9.3 Hz), 7.71-7.73 (4H, m), 8.15 (1H, d, J =15.9 Hz)

^{13}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６０

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℃の黒色結晶を157 mg得た。(収率31.7%)

^{1}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)

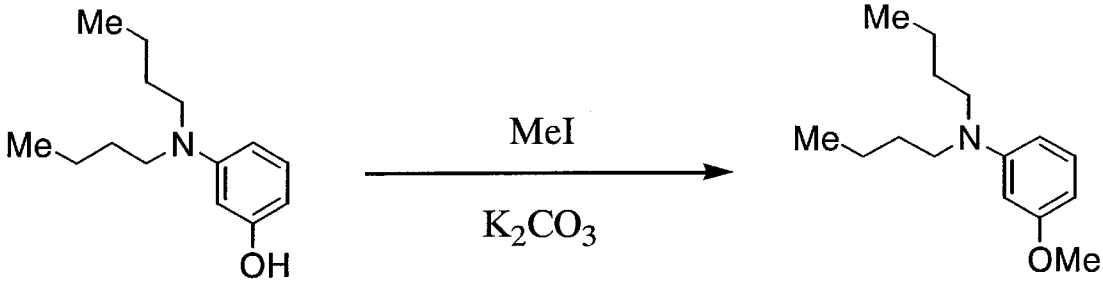
^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 13.9, 20.3, 29.5, 51.0, 70.4, 75.4, 95.8, 105.6, 112.6, 113.3, 113.4, 113.8, 115.0, 126.1, 126.9, 128.2, 128.8, 129.4, 130.9, 131.3, 135.2, 136.7, 141.7, 151.6, 159.7, 162.7

[0327] 実施例６１

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]



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℃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%)

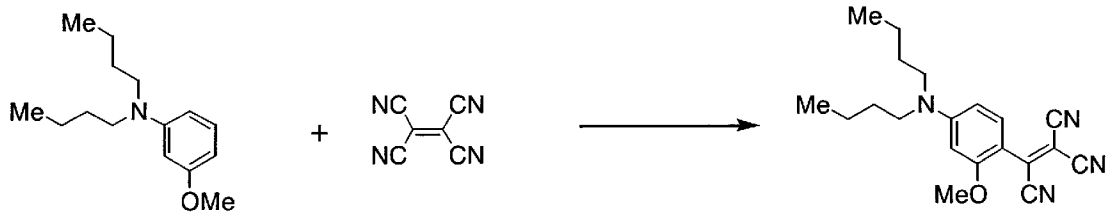
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.94 (6H, t, J = 7.1 Hz), 1.31-1.37 (4H, m), 1.55-1.59 (4H, m), 3.24 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.78 (3H, s), 6.18-6.21 (2H, m), 6.27 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8Hz), 7.09-7.12 (1H, m)

^{13}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]



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。氷冷下撹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、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%)

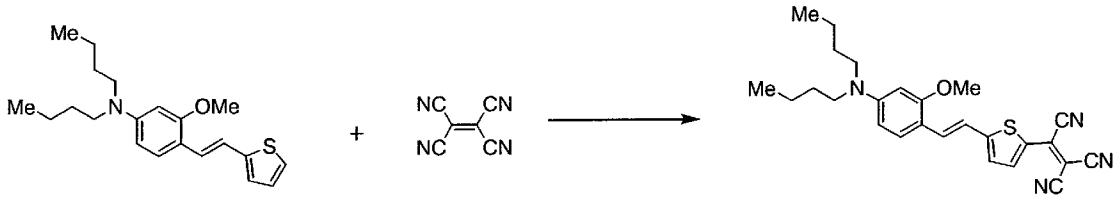
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.99 (6H, t, J = 7.1 Hz), 1.37-1.43 (4H, m), 1.61-1.66 (4H, m,), 3.40 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.94 (3H, s), 6.04 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.34 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 9.3 Hz), 7.61 (1H, d, J = 9.3 Hz)

^{13}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６２

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。氷冷下撹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時間撹拌した。氷浴を外して室温下１時間、さらに50℃に加熱下一夜撹拌した。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%）

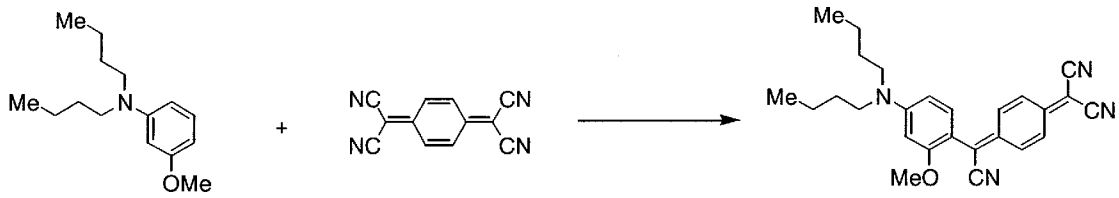
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.99 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.36-1.42 (4H, m), 1.60-1.66 (4H, m), 3.36 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.92 (3H, s), 6.09 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.29 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 7.11 (1H, d, J = 4.4 Hz), 7.12 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.36 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.55 (1H, d, J = 15.4 Hz), 7.44 (1H, d, J = 4.4 Hz)

^{13}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６３

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。氷冷下撹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時間撹拌した。さらに氷浴を外して3.5時間撹拌した後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%）

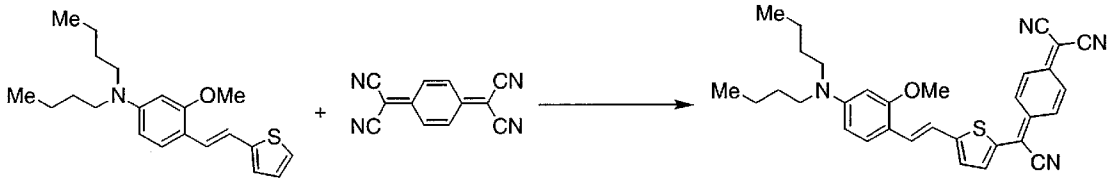
^{1}H-NMR (600 MHz, acetone-d6) δ: 0.95 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.34-1.41 (4H, m), 1.57-1.62 (4H, m), 3.36 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.86 (3H, s), 6.24 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.36 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.71 (1H, d, J = 8.8 Hz), 6.96 (2H, d, J = 8.2 Hz), 7.15 (2H, d, J = 8.2 Hz)

^{13}C-NMR (150 MHz, acetone-d6) 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６４

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}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.

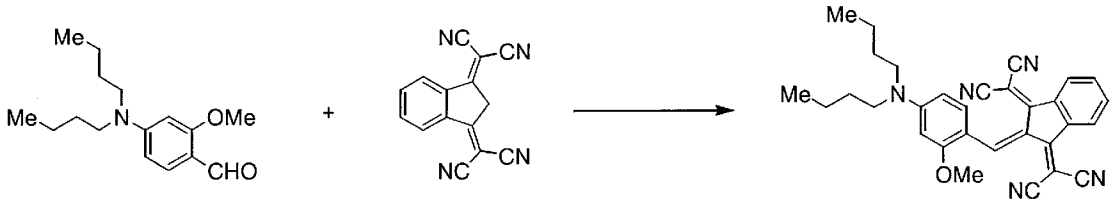
24 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.30 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.94 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.11 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.10 (1H, d, J = 16.5 Hz), 7.14 (1H, d, J = 16.5 Hz), 7.19 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.25 (2H, d, J = 8.8 Hz), 7.38 (1H, d, J = 8.8 Hz)

^{13}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６５

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}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)

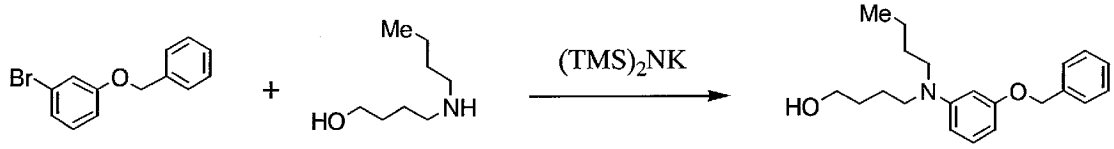
^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 13.8, 20.3, 29.7, 51.6, 55.9, 67.4, 92.9, 107.9, 114.8, 115.5, 115.8, 120.5, 124.8, 133.2, 137.9, 142.2, 156.5, 161.1, 164.4

[0334] 実施例６６

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

[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]

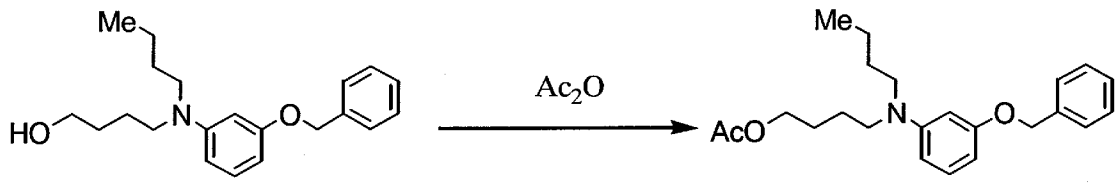


3-ベンジルオキシブロムベンゼン5.19 g (19.7 mmol)、4-ブチルアミノ-1-ブタノール3.72 g (25.6 mmol) をジオキサン75 mlに溶解した。これにカリウム ヘキサメチルジシラジド5.89 g (29.5 mmol) を加えて100℃に加熱下２２時間攪拌した。反応液を200 mlの水に注ぎ、クロロホルムで抽出した。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮してシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。淡褐色油状物を2.22 g得た。(収率34.4%)

^{1}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

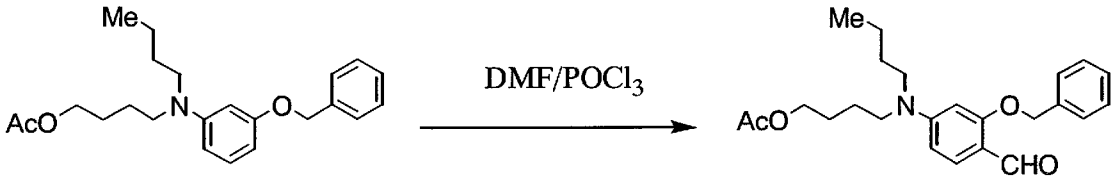
ール2.7 g（8.2 mmol）を加えて80℃に加熱下1時間攪拌した。反応液を150 mlの水に注いで酢酸エチルで抽出した。飽和炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水で順次洗浄した後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、無色油状物を2.68 g得た。(収率88.0%)

^{1}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}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 160.2, 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]



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%)

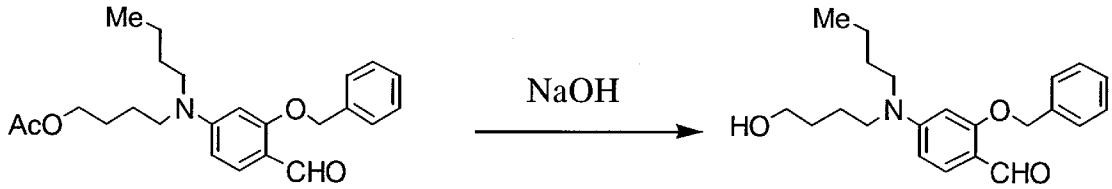
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.94 (3H, t, J = 7.7 Hz), 1.29-1.35 (2H, m

), 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)

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 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]



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%)

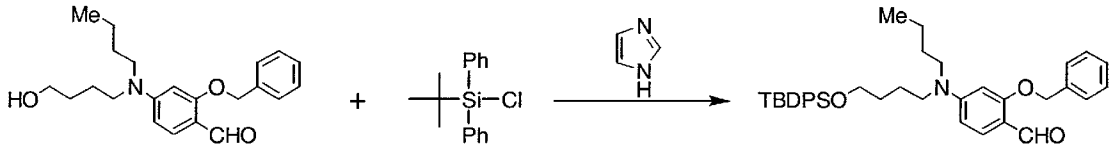
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.94 (3H, t, J = 7.7 Hz), 1.29-1.35 (2H, m), 1.50-1.66 (6H, m), 3.27 (2H, t, J = 7.7 Hz), 3.32 (2H, t, J = 7.7 Hz), 3.66 (2H, t, J = 6.0 Hz), 5.18 (2H, s), 6.03 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.26 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 7.31-7.43 (6H, m), 7.72 (1H, d, J = 8.8 Hz), 10.24 (1H, s)

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 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, 15

4.16, 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

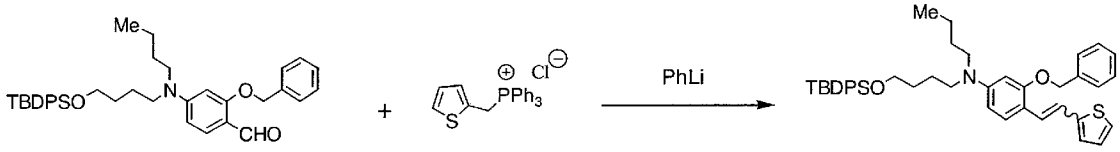
[化276]



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]

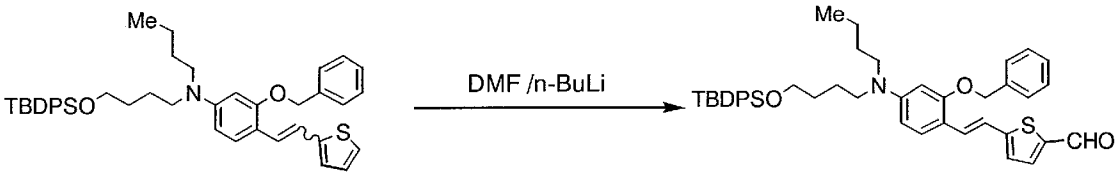


アルゴン気流下テトラヒドロフラン 20 mlにフェニルリチウム (19% ジブチルエーテル溶液) 1.7 g (3.83 mmol) を加え、氷冷下塩化2-テニル トリフェニルホスホニウム 1.38 g (3.49 mmol) を5分間で添加した。10分間攪拌した後2-ベンジルオキシ-4-[ブチル[4-(tert-ブチルジフェニルシロキシ)ブチル]アミノ]ベンズアルデヒド2.07 g (3.49 mmol) を50 mlのテトラヒドロフランに溶解して8分間で滴下した。氷冷下2時間攪拌した後水に注いで酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮した。残留物をシリカゲル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%）

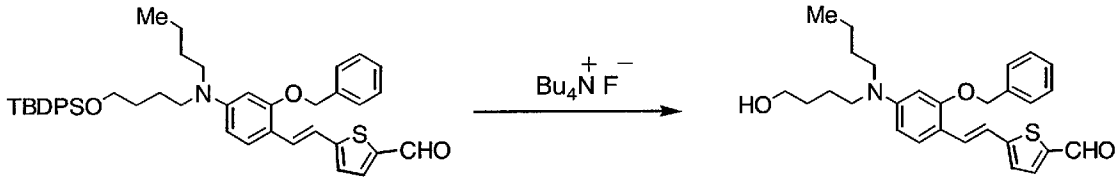
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.93 (3H, t, J = 7.7 Hz), 1.04 (9H, s), 1.26-1.31 (2H, m), 1.47-1.55 (4H, m), 1.60-1.64 (2H, m), 3.21 (2H, t, J = 7.7 Hz), 3.24 (2H, t, J = 7.7 Hz), 3.67 (2H, t, J = 6.0 Hz), 5.13 (2H, s), 6.10 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.25 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.98 (1H, d, J = 3.8 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}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%)

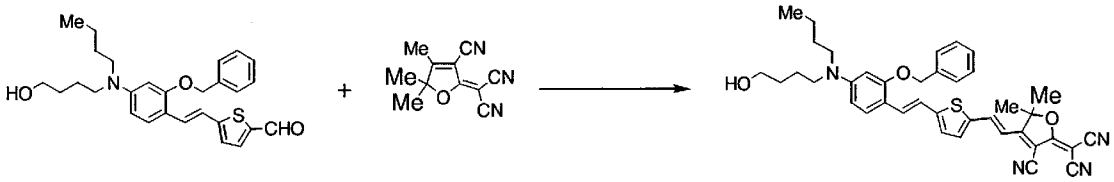
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.93 (3H, t, J = 7.7 Hz), 1.28-1.34 (2H, m), 1.48-1.63 (6H, m), 3.24 (2H, t, J = 7.7 Hz), 3.28 (2H, t, J = 7.7 Hz), 3.65 (2H, t, J = 6.0 Hz), 5.17 (2H, s), 6.13 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.27 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.98 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.12 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.32-7.48 (7H, m), 7.60 (1H, d, J = 3.8 Hz), 9.79 (1H, s)

^{13}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%)

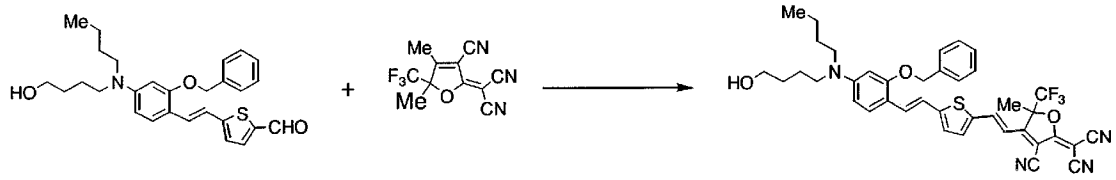
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.94 (3H, t, J = 7.7 Hz), 1.28-1.34 (2H, m), 1.48-1.64 (6H, m), 1.73 (6H, s), 3.26 (2H, t, J = 7.7 Hz), 3.30 (2H, t, J = 7.7 Hz), 3.66 (2H, t, J = 6.0 Hz), 5.21 (2H, s), 6.12 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.29 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.50 (1H, d, J = 15.4 Hz), 6.94 (1H, 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)

^{13}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]チオフェン-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%)

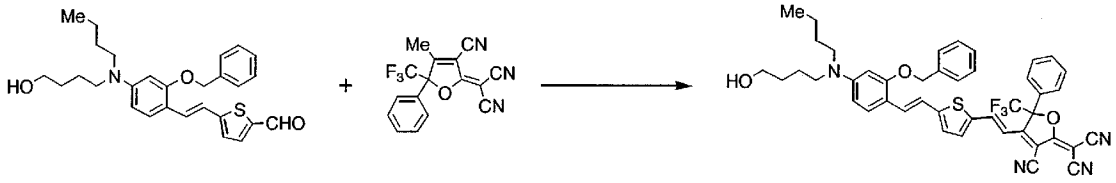
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.94 (3H, t, J = 7.1 Hz), 1.28-1.34 (2H, m), 1.49-1.66 (6H, m), 1.88 (3H, s), 3.27 (2H, t, J = 7.7 Hz), 3.32 (2H, t, J = 7.1 Hz), 3.66 (2H, t, J = 6.0 Hz), 5.22 (2H, s), 6.12 (1H, s), 6.30 (1H, d, J = 8.8 Hz), 6.40 (1H, d, J = 15.4 Hz), 6.99 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.17 (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}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

[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282]



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。タール様物を傾瀉で採り、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}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)

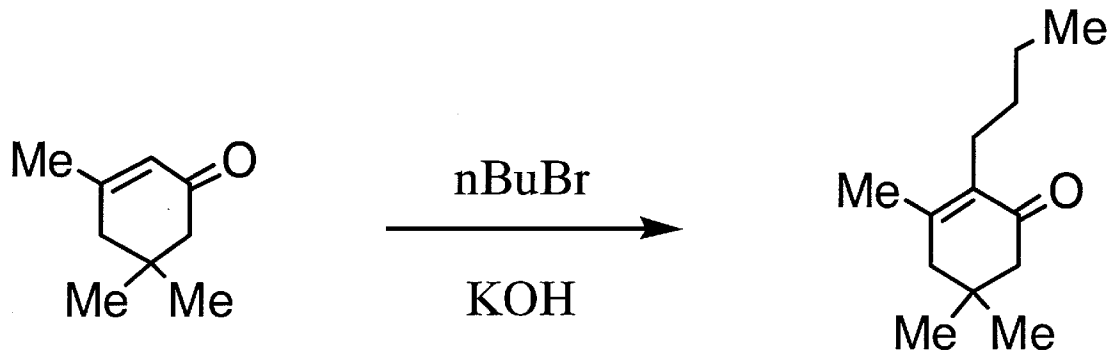
^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ: 13.9, 20.3, 23.8, 29.5, 30.0, 51.0, 57.5, 62.5, 70.4, 96.2, 105.5, 110.9, 111.1, 111.2, 111.3, 113.0, 116.2, 122.3, 126.8, 126.9, 127.4, 128.1, 128.7, 129.7, 129.8, 129.9, 131.5, 132.6, 137.0, 137.8, 140.1, 141.6150.8, 159.2, 159.5, 161.7, 175.5

[0346] 実施例６９

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283]



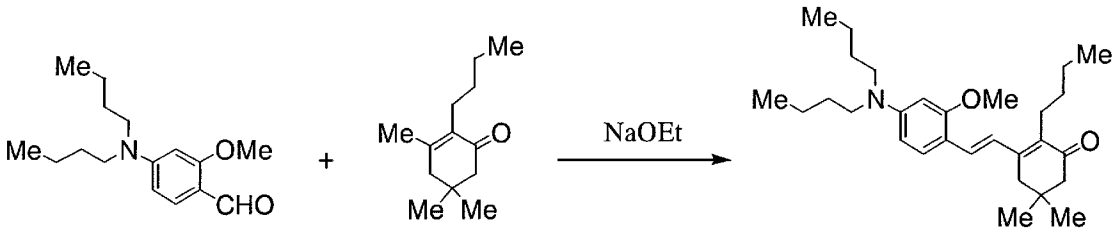
イソホロン 10.0 g (72.36 mmol) および1-ブロモブタン 14.9 g (95.6 mmol) を1-メチル-2-ピロリドン60 mlに溶解した。これに粉末状水酸化カリウム8.1 g (144.4 mmol) を加え、70℃に加熱しながら6時間攪拌した。反応液を水に加えて酢酸エチルで抽出した。飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮した。残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、黄色油状物を6.31 g得た。(収率44.9%)

^{1}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}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

[0347] (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]



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

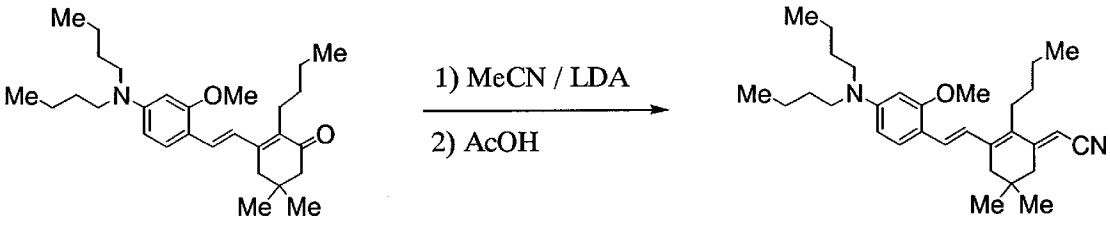
５mlに溶解して添加した。次いで酢酸アンモニウム0.36 gを添加し、60℃に加熱下22時間攪拌した。酢酸エチル100 mlを加えて飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮した。残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、暗赤色油状物を465 mg得た。(収率10.6%)

^{1}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,)

^{13}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]



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モル/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

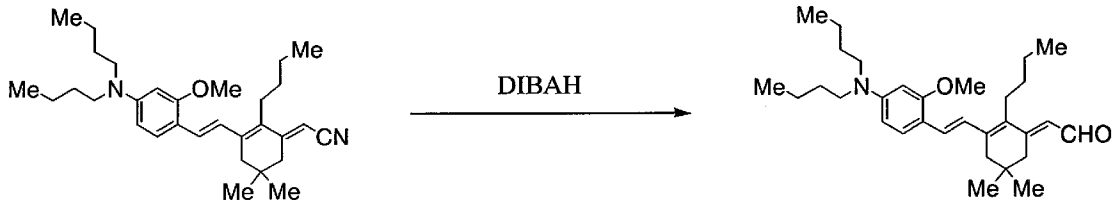
溶解して75℃に加熱下２時間攪拌した。冷後、ジクロロメタン100 mlを加えて飽和炭酸水素ナトリウム水で中和した。有機層を分取し、無水硫酸マグネシウムで脱水、濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、橙色結晶を158 mg得た。(収率39.3%)

^{1}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 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.36 (1H, d, J = 8.8 Hz)

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 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]



[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

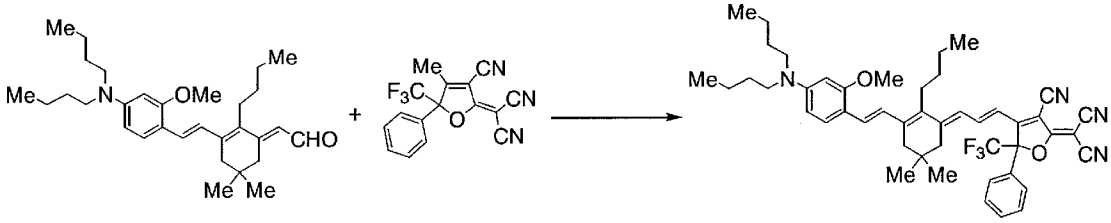
。(収率74.8%)

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) 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)

^{13}C-NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 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

[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]



[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%)

^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.88 (3H, s), 0.97-1.00 (12H, m), 1.34-1.4

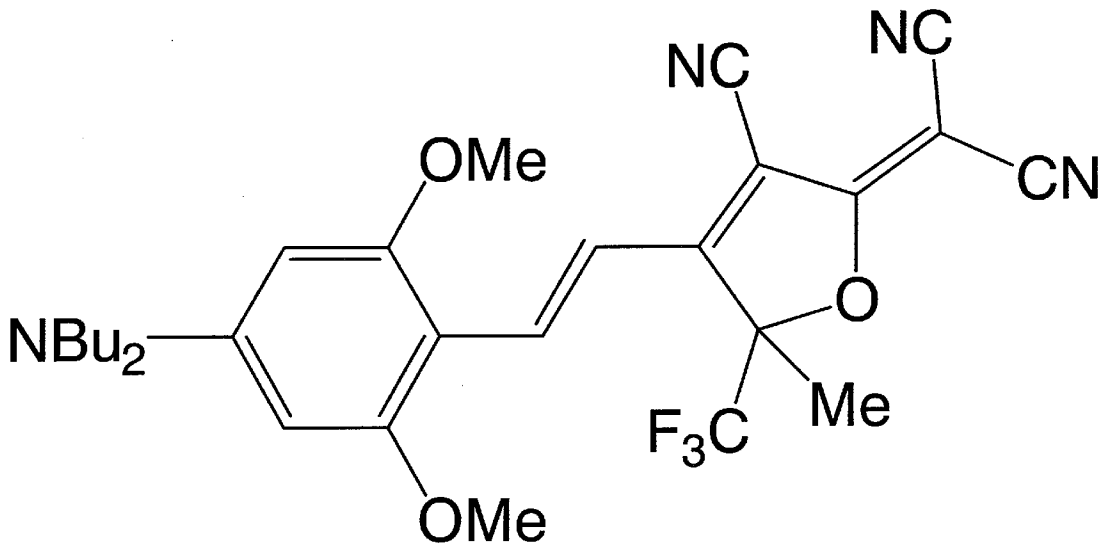
7 (8H, m), 1.59-1.64 (4H, m), 2.17 (1H, d, J = 15.4 Hz), 2.28 (1H, d, J = 15.9 Hz), 2.47 (2H, s), 2.25 (2H, b), 3.35 (4H, t, J = 7.7 Hz), 3.89 (3H, s), 6.09 (1H, d, J = 2.2 Hz), 6.30 (1H, dd, J = 2.2 Hz, 8.8 Hz), 6.37 (1H, d, J = 13.7 Hz), 6.58 (1H, d, J = 12.6 Hz), 7.32 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.40 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.41 (1H, d, J = 8.8 Hz), 7.51-7.54 (5H, m), 8.00 (1H, b)

^{13}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

[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]



実施例30と同様の操作で合成した。

^{1}H-NMR (600MHz, $CDCl_3$) δ: 1.00 (6H, t, J=7.7Hz), 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=10.4Hz), 8.70 (1H, d, J=10.4Hz)

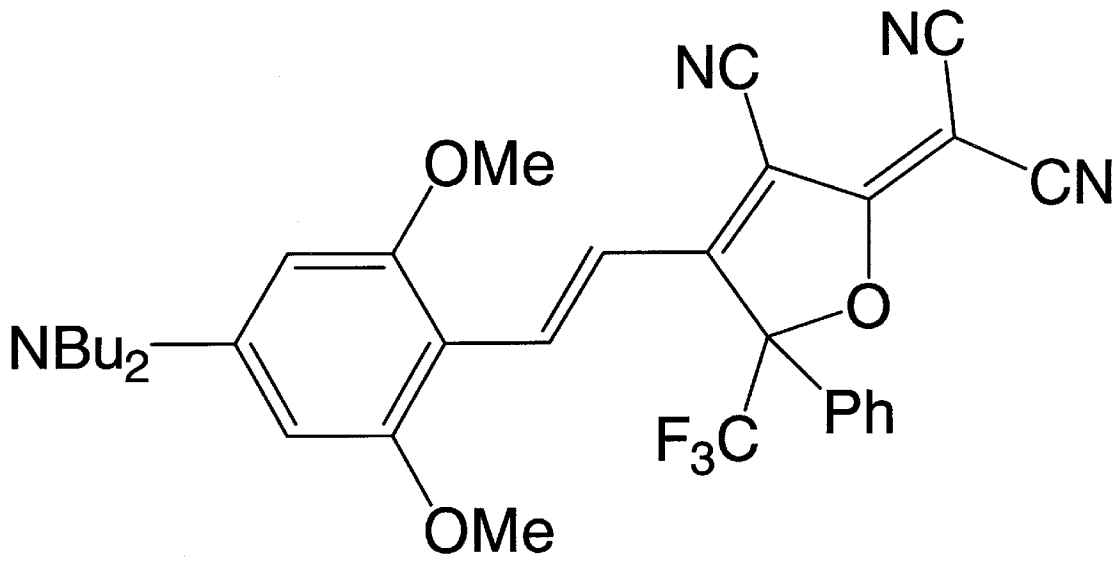
^{13}C-NMR (150MHz, $CDCl_3$) δ: 13.8, 20.2, 27.2, 29.6, 51.2, 55.7, 87.8, 9

6.1, 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

[化289]



実施例30と同様の操作で合成した。

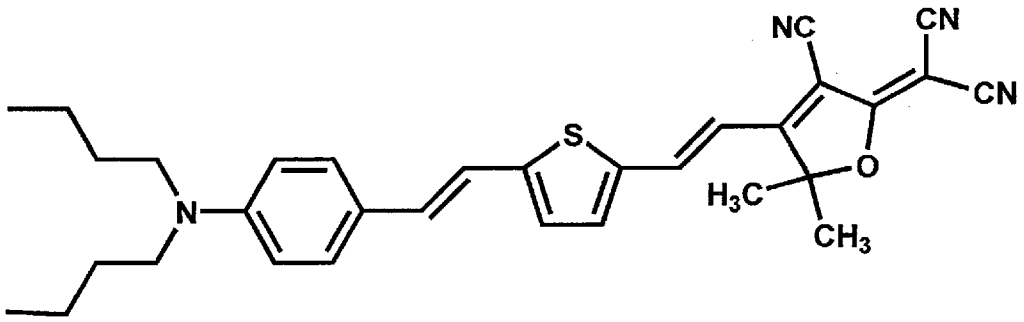
^{1}H-NMR (600MHz, $CDCl_3$) δ: 0.98 (6H, t, J=7.7Hz), 1.39 (4H, m), 1.64 (4H, m), 3.41 (4H, t, 7.7Hz), 3.83 (6H, s), 5.69 (2H, s), 7.31 (1H, b), 7.46-7.48 (3H, m), 7.52-7.53 (2H, m), 8.42 (1H, b)

^{13}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

[0353] 比較例１

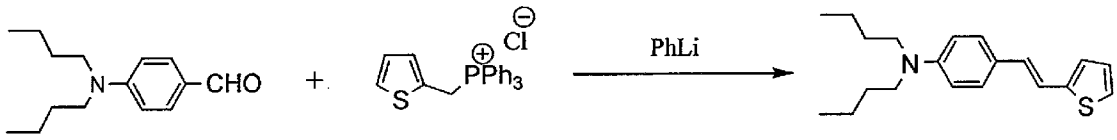
2-[4-[2-[5-[2-(4-ジブチルアミノフェニル)ビニル]チオフェン-2-イル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

[化290]



[0354] (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291]



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%)

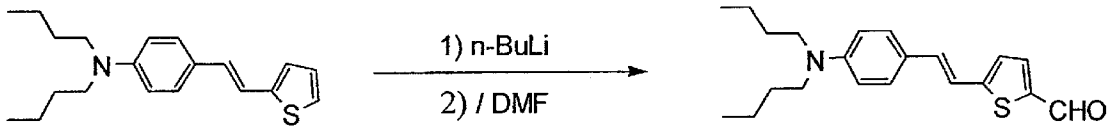
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.96 (6H, t, J = 7.7 Hz), 1.32-1.39 (4H, m), 1.55-1.60 (4H, m), 3.28 (4H, t, J = 7.7 Hz), 6.60 (2H, d, J = 8.8 Hz), 6.84 (1H, d, J = 15.9 Hz), 6.95 (1H, d, J = 3.9 Hz), 6.96 (1H, d, J = 3.9 Hz,), 6.99 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.09 (1H, t, J = 3.0 Hz), 7.31 (2H, d, J = 8.8 Hz)

^{13}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

[0355] (1-2) 5-[2-[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292]



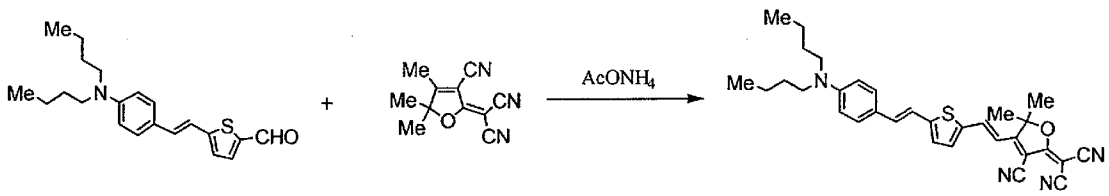
アルゴン気流下ジブチル[4-[2-(チオフェン-2-イル)ビニル]フェニル]アミン3.0 g(0.97 mmolをテトラヒドロフランに溶解した。冷却しながらn-ブチルリチウム(1.6 Mヘキサン溶液) 9.0 ml(14.4 mmol)を滴下した。1時間攪拌後N,N-ジメチルホルムアミド0.87 g(11.9 mmol)を滴下した。20分後昇温し、水30 mlを滴下した後テトラヒドロフランを留去し、クロロホルムで抽出した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮し、残留液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。赤橙色油状物を3.12 g得た。(収率95.5%)

^{1}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}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

[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293]



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]チオフェン-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℃の黒色結晶を198 mg得た。(収率76.1%)

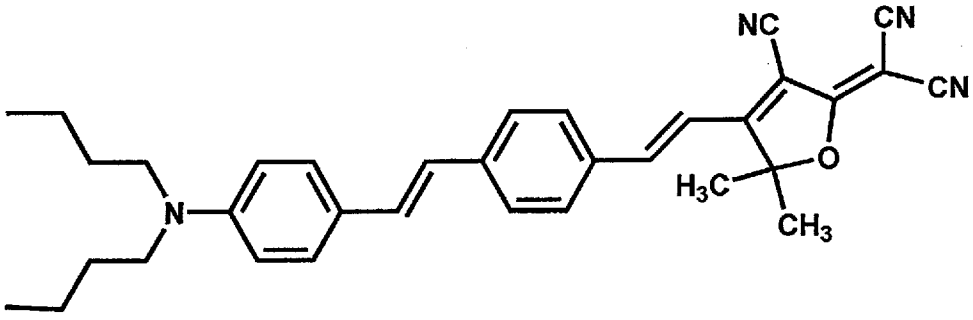
^{1}H-NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ: 0.97 (6H, t, J = 7.1 Hz), 1.34-1.40 (4H, m), 1.57-1.62 (4H, m), 1.75 (6H, s), 3.32 (4H, t, J = 7.7 Hz), 6.55 (1H, d, J = 15.9 Hz), 6.63 (2H, d, J = 8.8 Hz), 6.98 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.02 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.08 (1H, d, J = 15.9 Hz), 7.36 (1H, d, J = 3.8 Hz), 7.37 (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

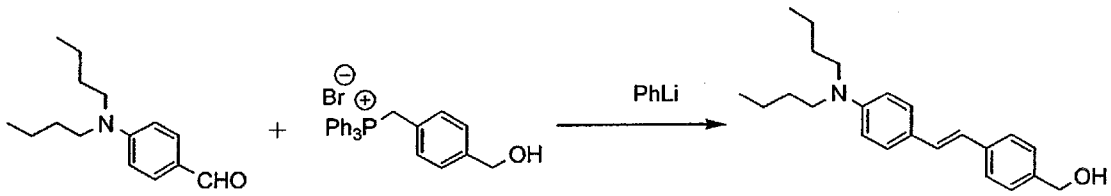
2-[4-[2-[4-[2-(4-ジブチルアミノフェニル)ビニル]フェニル]ビニル]-3-シアノ-5,5-ジメチル-2(5H)-フラニリデン]プロパンジニトリル

[化294]



[0358] (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]



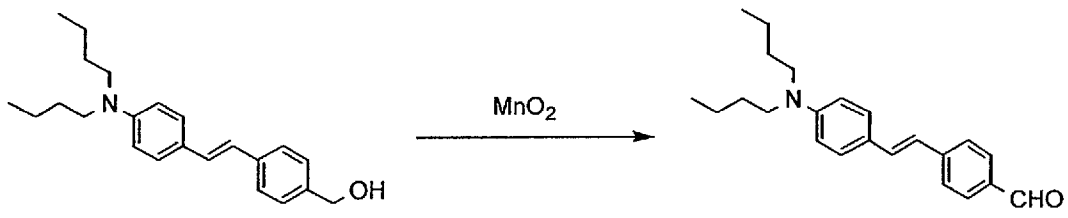
アルゴン気流下テトラヒドロフラン40 mlにフェニルリチウム(19% ジブチルエーテル溶液)8.0 g (18.1 mmol)を加え、冷却しながら臭化4-(ヒドロキシメチル)ベンジルトリフェニルホスホニウム3.81 g (8.2 mmol) を添加した。同温度で攪拌した後4-(ジブチルアミノ)ベンズアルデヒド2.0 g (8.6 mmol) を加えた。同温度で１時間攪拌後水に加え、トルエンで抽出した。飽和食塩水で洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水した。トルエンを留去し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、黄色液を2.37 g得た。(収率85.5%)

^{1}H-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

[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296]



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 (

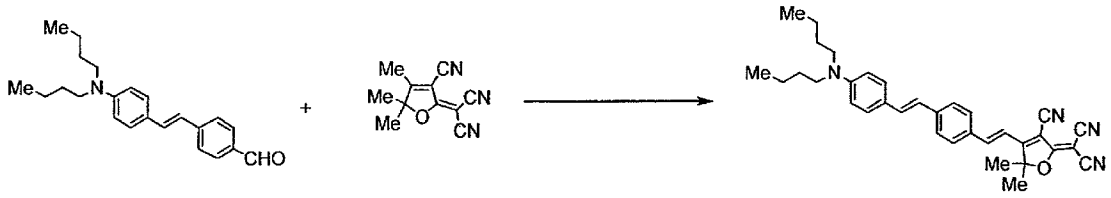
3.45 mmol）をジクロロメタンに溶解して添加した。室温下20時間攪拌後ろ過し、溶媒を留去した後シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。黄色結晶を0.74 g得た。（収率64.1%）

^{1}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}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

[0360] (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297]



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}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}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

[0361] 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（λｍａｘ）、超分極率（β）を測定した。結果を表６及び表７に示す。

[0362] ［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５ｍｇ、基準試料はAl_2O_3、窒素雰囲気下、昇温速度１０℃／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１．５６μｍ、パルス幅１００ｆｓｅｃ、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５μｍｏｌ／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（－０．４９×１０$^{-30}$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 ｏｆ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，１８（１３），ｐａｇｅｓ２９８２－２９８８ （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（λｍａｘ）の測定］

非線形光学化合物の極大吸収波長（λｍａｘ）は、１，４－ジオキサン中に非線形光学化合物を５μｍｏｌ／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 (℃)	λ_{max} (nm)	β $\times 10^{-30}$(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 (℃)	λ_{max} (nm)	β $\times 10^{-30}$(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（Ｔｄ）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] 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（Ｔｄ）、最大吸収スペクトル（λｍａｘ）、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（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５ｍｇ、基準試料はAl_2O_3、窒素雰囲気下、昇温速度１０℃／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 Ｍｕｌｔｕｃｈｒｏｍｏｐｈｏｒｉｃ 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１．９０μｍ、パルス幅２０ｎｓｅｃ、繰り返し１０Ｈｚ、出力９０ｍＷ）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５μｍｏｌ／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（－０．４９×１０－３０ｅｓｕ）、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，ｐａｇｅｓ２９８２－２９８８ （２００６））に記載の非線形光学化合物（Ｎｏ．５ｂ）の超分極率を用いた。

[0372] ［極大吸収波長（λｍａｘ）の測定］

非線形光学化合物の極大吸収波長（λｍａｘ）は、クロロホルム中に非線形光学化合物を１０μｍｏｌ／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 (℃)	λ_{max} (nm)	β $\times 10^{-30}$(esu)	β_r	β_0 $\times 10^{-30}$(esu)	β_{0r}
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

[表8-2]

	T_d (℃)	λ_{max} (nm)	β $\times 10^{-30}$(esu)	β_r	β_0 $\times 10^{-30}$(esu)	β_{0r}
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 (℃)	λ_{max} (nm)	β $\times 10^{-30}$(esu)	β_r	β_0 $\times 10^{-30}$(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

（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（Ｔｄ）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。

[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。

[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] 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）

請求の範囲

[請求項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。

[請求項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、請求項１に記載の発色団。

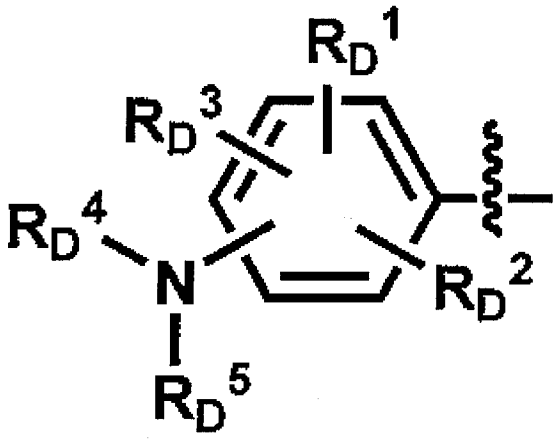
[請求項3] 当該アリール基がさらに置換基を有していてもよいアミノ基で置換されていてもよい、請求項１又は２に記載の発色団。

[請求項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、請求項１～３のいずれかに記載の発色団。

[請求項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、請求項１～４のいずれかに記載の発色団。

[請求項6] ドナー構造部Ｄが、式Ｄ－１

[化298]



(D-1)

（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なって、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なって、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

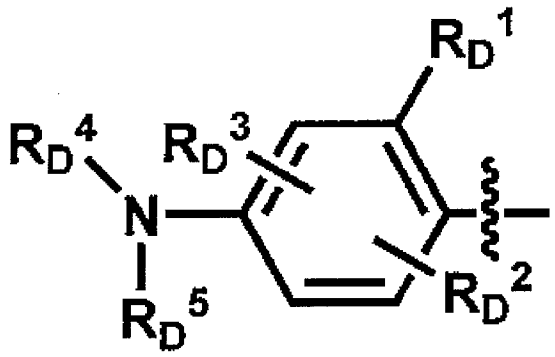
R_D^4及びR_D^5は結合する窒素原子と一緒になって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

（ａ）R_D^2及び－Ｎ$R_D^4R_D^5$、並びに、（ｂ）R_D^3及び－Ｎ$R_D^4R_D^5$はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒になって、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、請求項１～５のいずれかに記載の発色団。

[請求項7] ドナー構造部Ｄが、式Ｄ－１－１

[化299]



(D-1-1)

（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なって、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

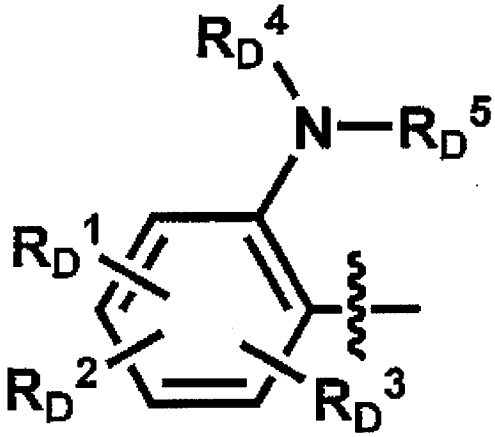
R_D^4及びR_D^5は結合する窒素原子と一緒になって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい、又は

（ａ）R_D^2及び－$NR_D^4R_D^5$、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なって、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、請求項１～６のいずれかに記載の発色団。

[請求項8] ドナー構造部Ｄが、式Ｄ－１－２

[化300]



(D-1-2)

（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なって、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なって、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

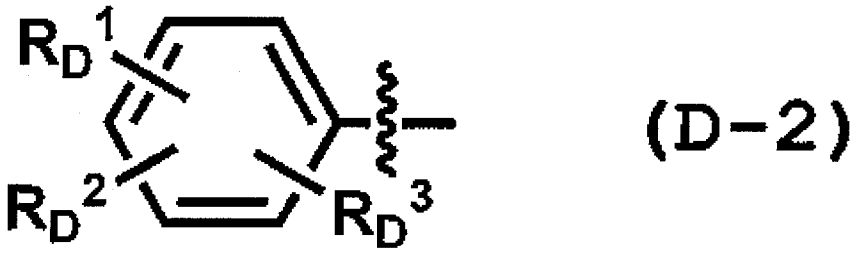
R_D^4及びR_D^5は、結合する窒素原子と一緒になって、置換基を有していてもよい飽和複素環を形成する、又は

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なって、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、請求項１～６のいずれかに記載の発色団。

[請求項9] ドナー構造部Ｄが、式Ｄ－２

[化301]



（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、

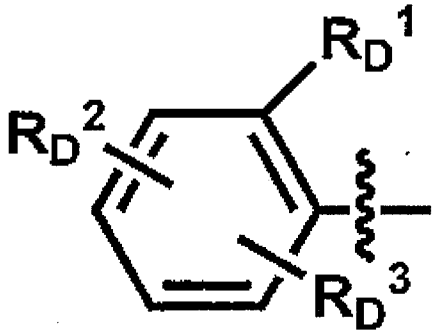
（１）R_D^2及びR_D^3は隣接する２つの炭素原子と一緒になって、置換基を有していてもよい環を形成してもよく、このときR_D^1はアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、置換基を有していてもよい、又は、

（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なって、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、請求項１、２、４及び５のいずれかに記載の発色団。

[請求項10] ドナー構造部Dが、式Ｄ－２－１

[化302]



(D-2-1)

（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

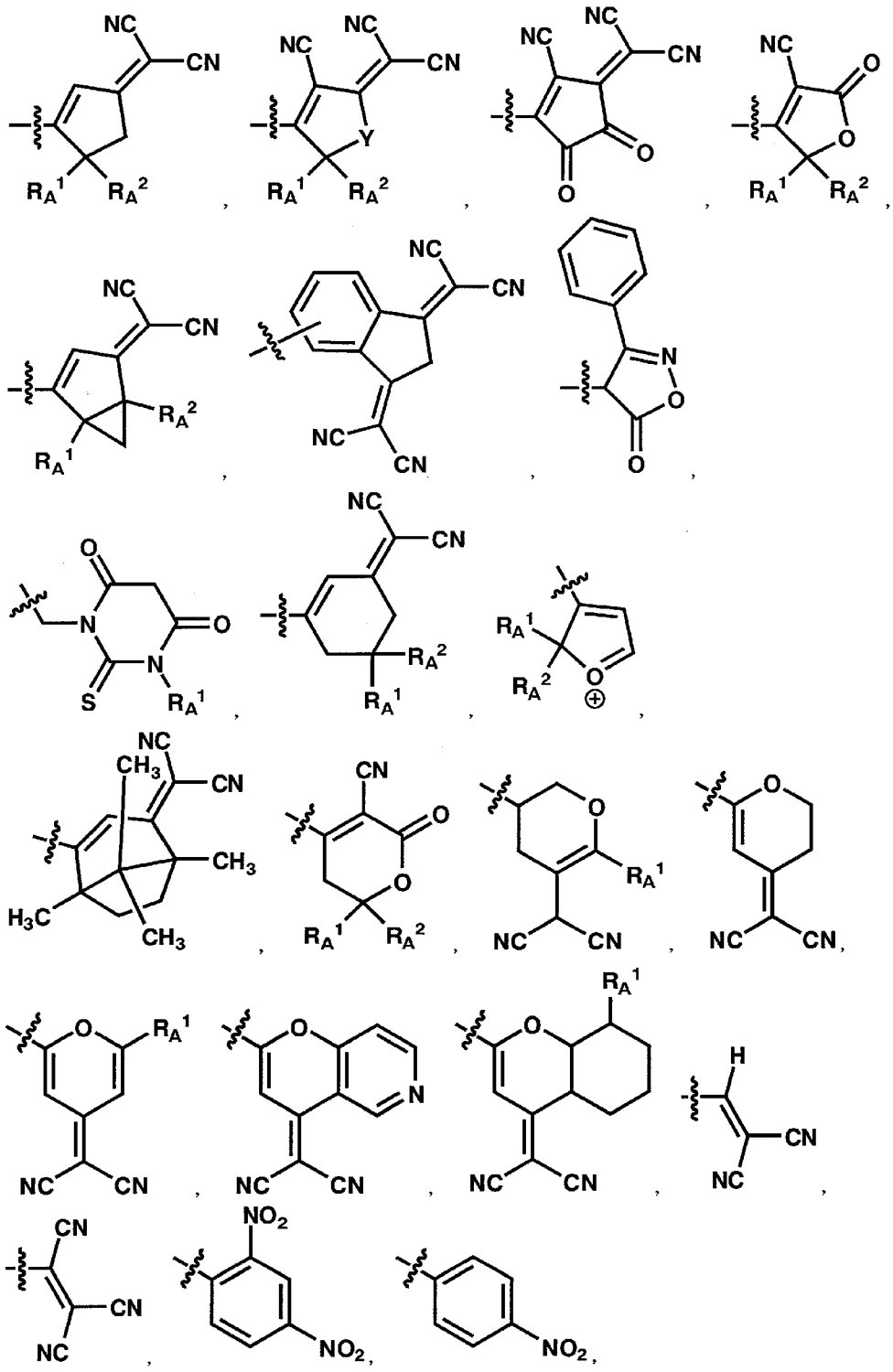
コキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、シリルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルケニルカルボニルオキシ基、アルキニルオキシ基又はヒドロキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、

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なって、置換基を有していてもよい環を形成してもよい）

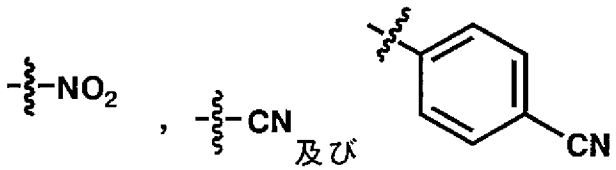
で表わされる、請求項１、２、４、５及び９のいずれかに記載の発色団。

[請求項11] アクセプター構造部Ａが、

[化303]



[化304]



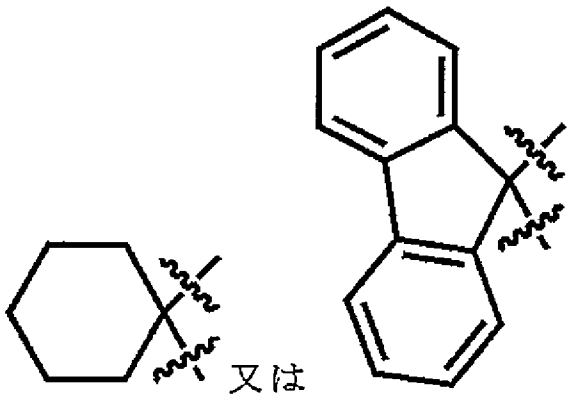
（ここで、

Ｙは、－ＣＲ$_{A}$^{1}Ｒ$_{A}$^{2}－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－ＳｉＲ$_{A}$^{1}Ｒ$_{A}$^{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；

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なって、置換基を有していてもよい

[化305]

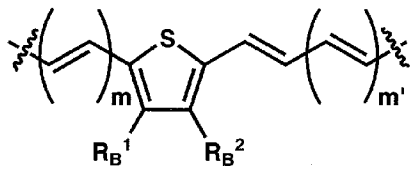


を形成する）

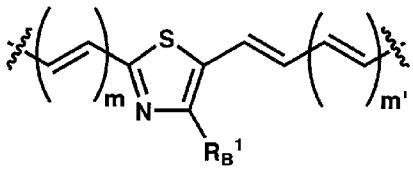
からなる群より選択される式で表される、請求項１～１０のいずれかに記載の発色団。

[請求項12] 炭素－炭素共役ブリッジ構造部Ｂが、

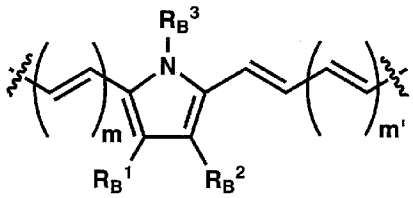
[化306]



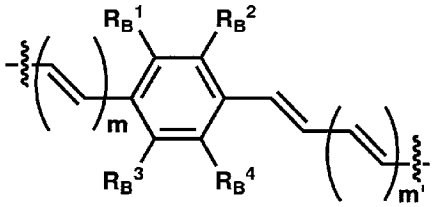
,



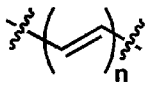
,



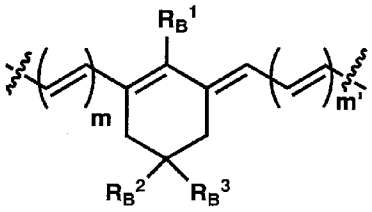
,



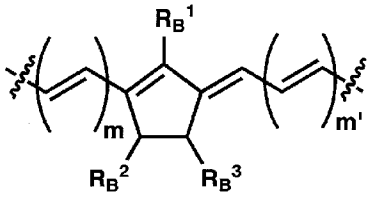
,



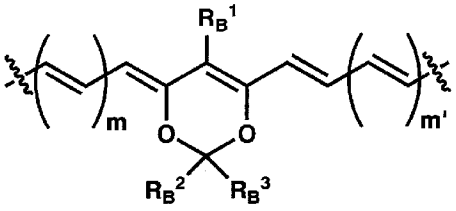
,



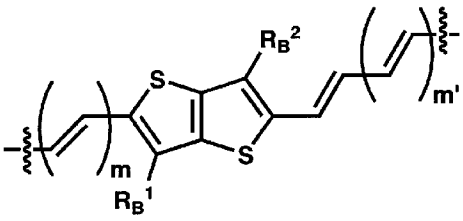
,



,

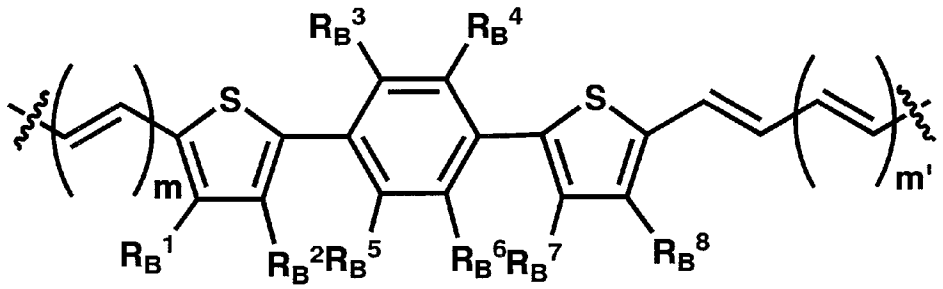


,

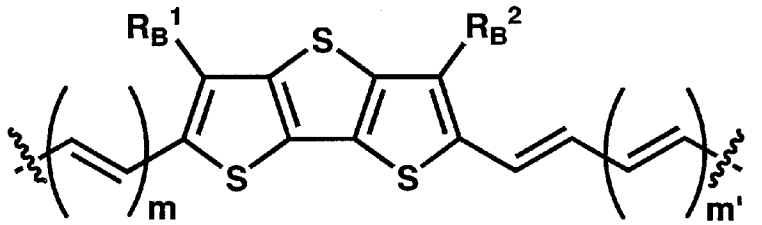


,

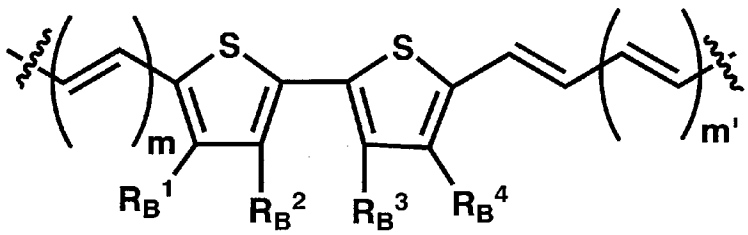
[化307]


R_B^3
R_B^4
S
S
m
m'
R_B^1
$R_B^2R_B^5$
$R_B^6R_B^7$
R_B^8

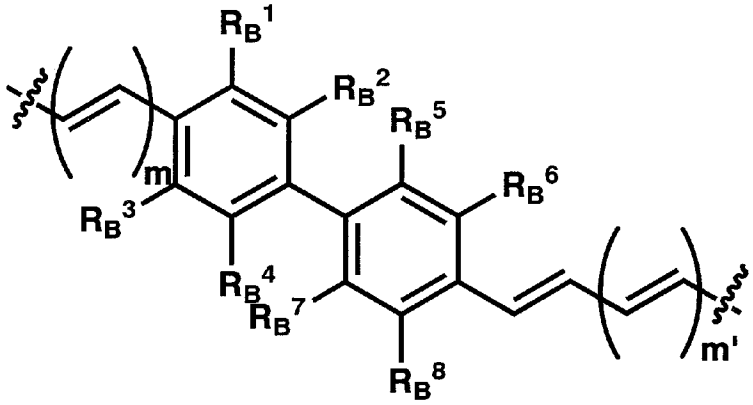
,


R_B^1
R_B^2
S
S
S
m
m'

,

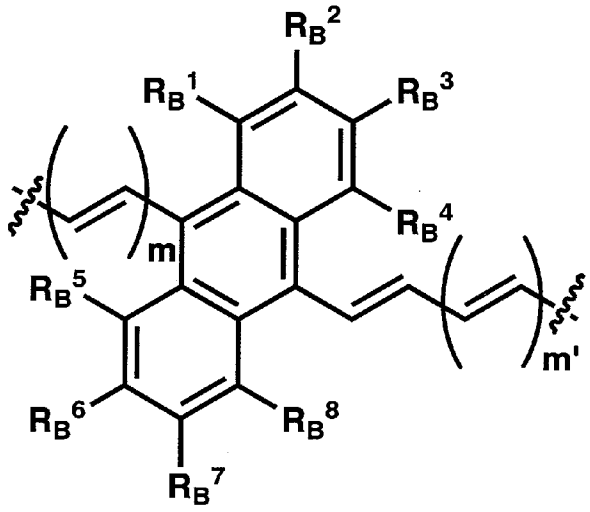

S
S
m
m'
R_B^1
R_B^2
R_B^3
R_B^4

,

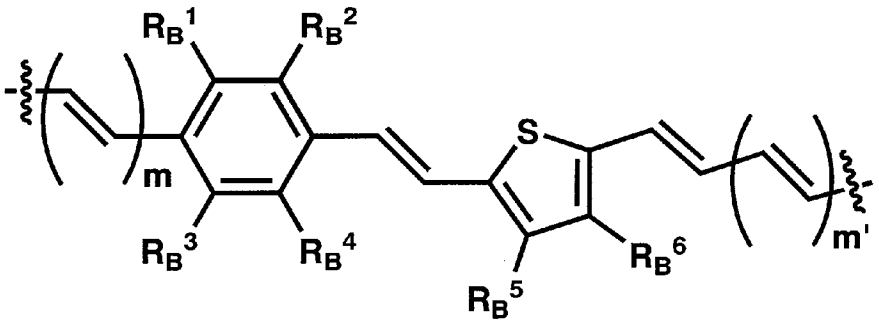

R_B^1
R_B^2
R_B^5
R_B^6
m
R_B^3
R_B^4
R_B^7
R_B^8
m'

,

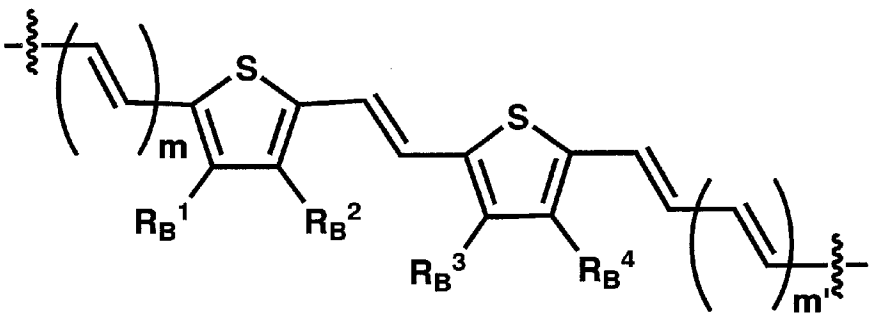
[化308]



,



及び



（ここで、

R_B^1～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；

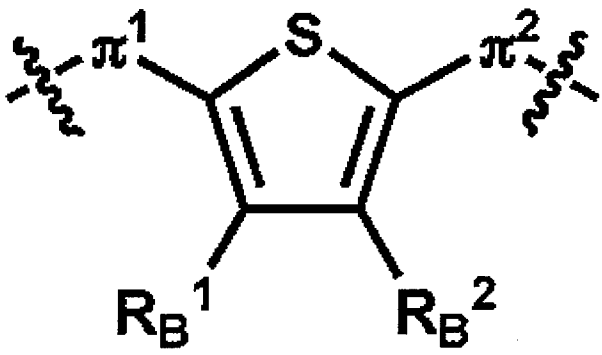
nは１～５の整数を示す；

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、請求項１～１１のいずれかに記載の発色団。

[請求項13] 炭素－炭素共役ブリッジ構造部Ｂが、式Ｂ－Ｉ

[化309]



(B-I)

（ここで、

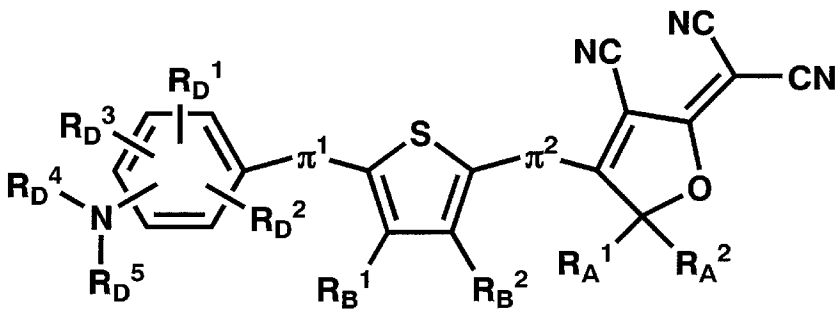
π^1及びπ^2はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素－炭素共役π結合を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

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、請求項１～１２のいずれかに記載の発色団。

[請求項14] 式Ｉ－１

[化310]



(I-1)

（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なって、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なって、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なって、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－$NR_D^4R_D^5$、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なって、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；

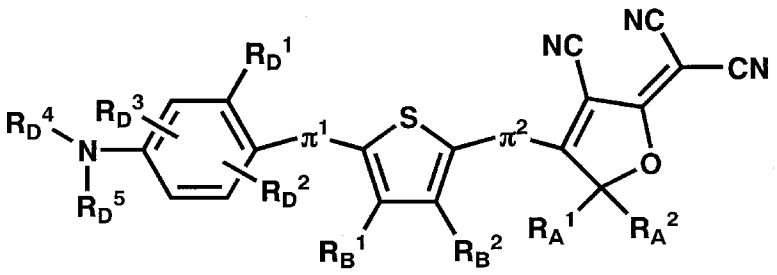
R_B^1及びR_B^2はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

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、請求項１～６及び１１～１３のいずれかに記載の発色団。

[請求項15] 式Ｉ－１－１

[化311]



(I-1-1)

（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なって、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なって、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－$NR_D^4R_D^5$、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なって、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；

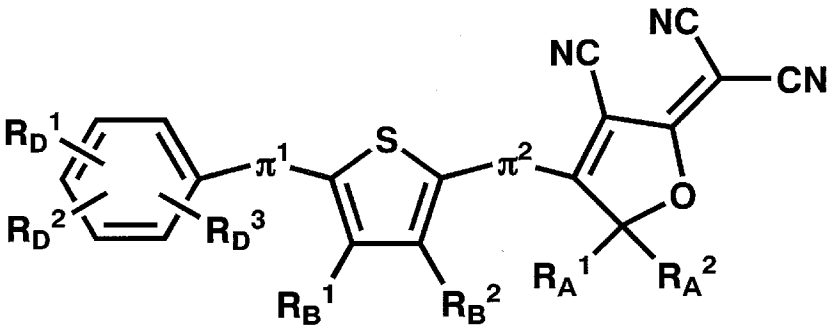
R_B^1及びR_B^2はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

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、請求項１～７及び１１～１４のいずれかに記載の発色団。

［請求項16］ 式Ｉ－２

[化312]



(I-2)

（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_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なって、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なって、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

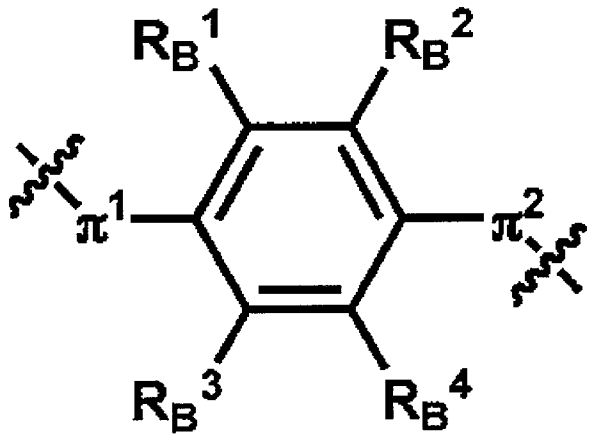
コキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

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、請求項１、２、４、５、９及び１１～１３のいずれかに記載の発色団。

[請求項17] 炭素－炭素共役ブリッジ構造部Ｂが、式Ｂ－ＩＩ

[化313]



(B-II)

（ここで、

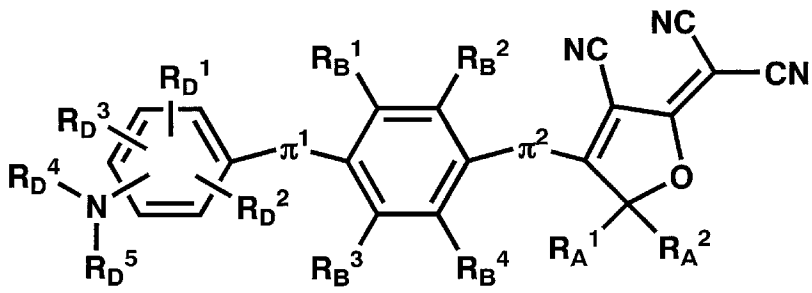
π^1及びπ^2はそれぞれ独立して、同一又は異なる炭素－炭素共役π結合を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

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、請求項１～１２のいずれかに記載の発色団。

[請求項18] 式ＩＩ－１

[化314]



(II-1)

（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なって、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なって、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なって、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－$NR_D^4R_D^5$、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なって、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；

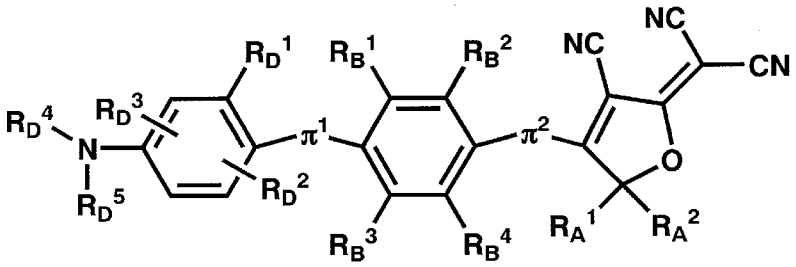
R_B^1、R_B^2、R_B^3及びR_B^4はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

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、請求項１～６、１１、１２及び１７のいずれかに記載の発色団。

[請求項19] 式ＩＩ－１－１

[化315]



(II-1-1)

（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なって、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なって、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－Ｎ$R_D^4R_D^5$、並びに、（ｂ）R_D^3及び－Ｎ$R_D^4R_D^5$はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒になって、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；

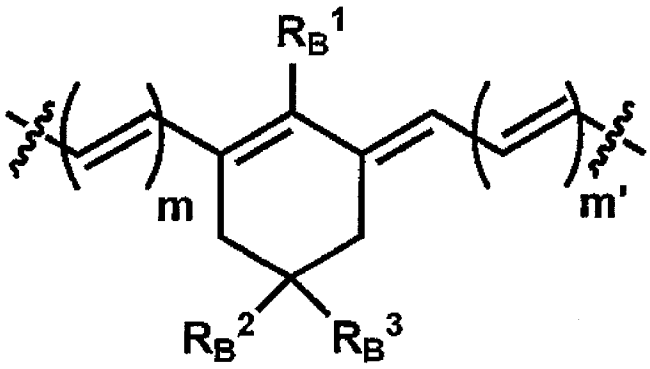
R_B^1、R_B^2、R_B^3及びR_B^4はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

$R_A{}^1$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、請求項１～７、１１、１２、１７及び１８のいずれかに記載の発色団。

[請求項20] 炭素－炭素共役ブリッジ構造部Ｂが、式Ｂ－ＩＩＩ

[化316]



(B-III)

（ここで、

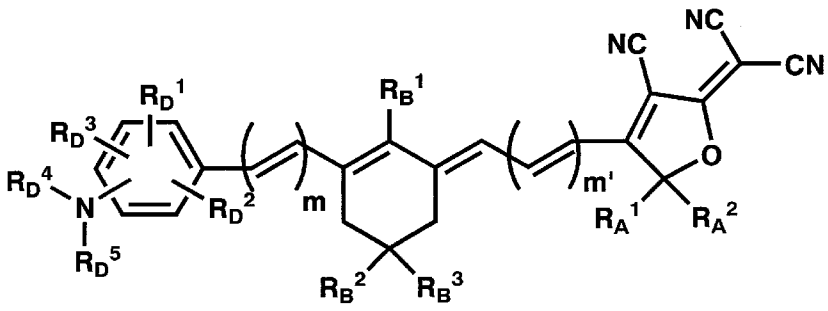
ｍ及びｍ’はそれぞれ独立して、０～３の整数を示す；

$R_B{}^1$、$R_B{}^2$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）

で表わされる、請求項１～１２のいずれかに記載の発色団。

[請求項21] 式ＩＩＩ－１

[化317]



(III-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、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なって、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なって、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なって、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－Ｎ$R_D^4R_D^5$、並びに、（ｂ）R_D^3及び－Ｎ$R_D^4R_D^5$はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒になって、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；

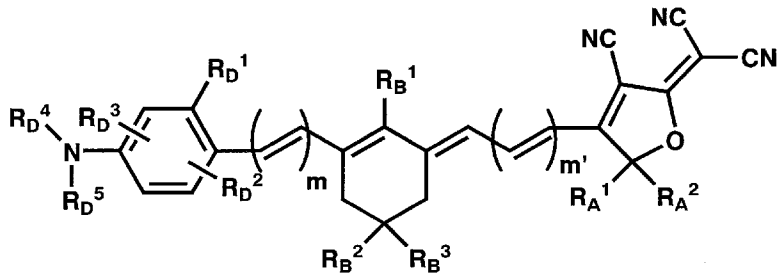
R_B^1、R_B^2及びR_B^3はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

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、請求項１～６、１１、１２及び２０のいずれかに記載の発色団。

[請求項22] 式ＩＩＩ－１－１

[化318]



(III-1-1)

（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なって、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なって、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－$NR_D^4R_D^5$、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なって、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；

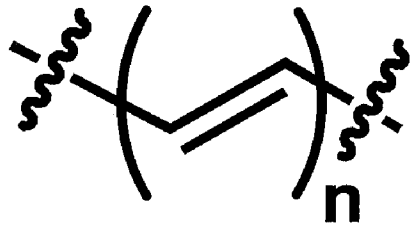
R_B^1、R_B^2及びR_B^3はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を示し、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい；

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、請求項１～７、１１、１２、２０及び２１のいずれかに記載の発色団。

[請求項23] 炭素－炭素共役ブリッジ構造部Ｂが、式Ｂ－ＩＶ

[化319]



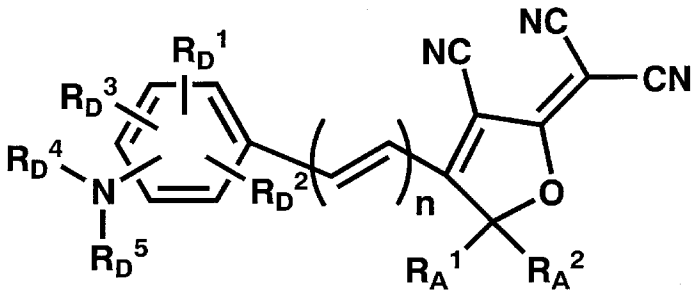
(B-IV)

（ここで、ｎは１～５の整数を示す）

で表される、請求項１～１２のいずれかに記載の発色団。

[請求項24] 式ＩＶ－１－ａ

[化320]



(IV-1-a)

（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

炭素原子と一緒になって、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なって、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

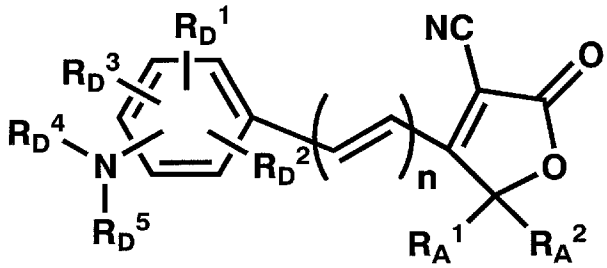
（ａ）R_D^2及び－$NR_D^4R_D^5$、並びに、（ｂ）R_D^3及び－$NR_D^4R_D^5$はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒になって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

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、請求項１～６、１１、１２及び２３のいずれかに記載の発色団。

[請求項25] 式ＩＶ－１－ｂ

[化321]



(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なって、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なって、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

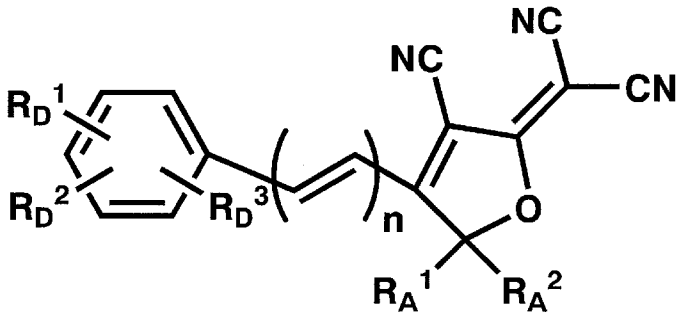
（ａ）R_D^2及び－$NR_D^4R_D^5$、並びに、（ｂ）R_D^3及び－$NR_D^4R_D^5$はそれぞれ独立して、結合する炭素原子と一緒になって、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環を形成し、当該複素環は置換基を有していてもよい；

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、請求項１～６、１１、１２及び２３のいずれかに記載の発色団。

[請求項26] 式ＩＶ－２－ａ

[化322]



(IV-2-a)

（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なって、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、

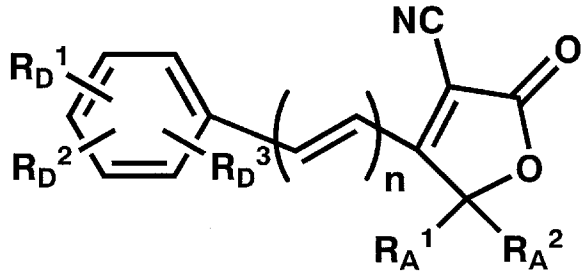
（２）R_D^2及びR_D^3は隣接する２つの炭素原子と一緒になって、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環を形成してもよく、当該複素環は置換基を有していてもよい；

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、請求項１、２、４、５、９、１１、１２及び２３のいずれかに記載の発色団。

[請求項27] 式ＩＶ－２－ｂ

[化323]



(IV-2-b)

（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なって、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なって、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、請求項１、２、４、５、９、１１、１２及び２３のいずれかに記載の発色団。

[請求項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、請求項６～１０、１４～１６、１８、１９、２１、２２及び２４～２７のいずれかに記載の発色団。

[請求項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、請求項６～８、１４、１５、１８、１９、２１、２２、２４及び２５のいずれかに記載の発色団。

[請求項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、請求項１１、１４～１６、１８、１９、２１、２２、及び２４～２７のいずれかに記載の発色団。

[請求項31] π^1及びπ^2はそれぞれ独立して、式

[化324]



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、請

求項１３～１９のいずれかに記載の発色団。

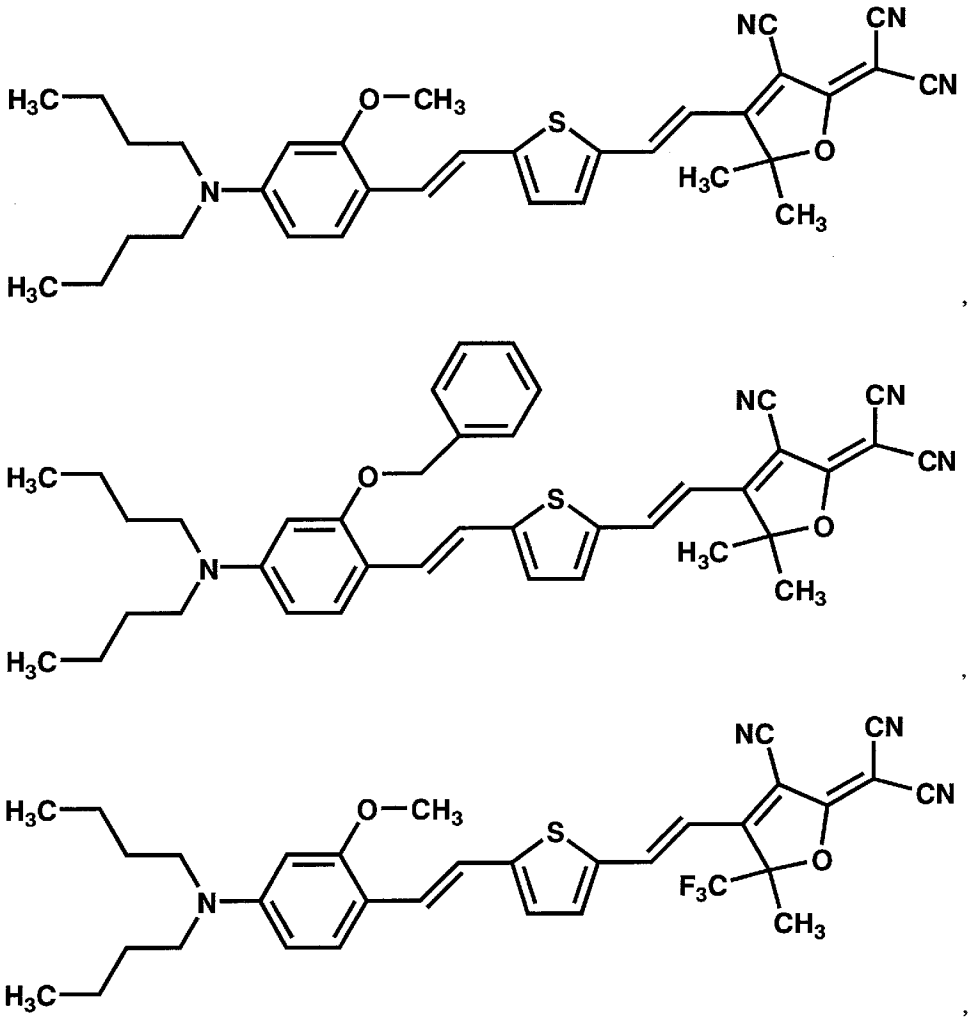
[請求項32] π^1及びπ^2は、式

[化325]

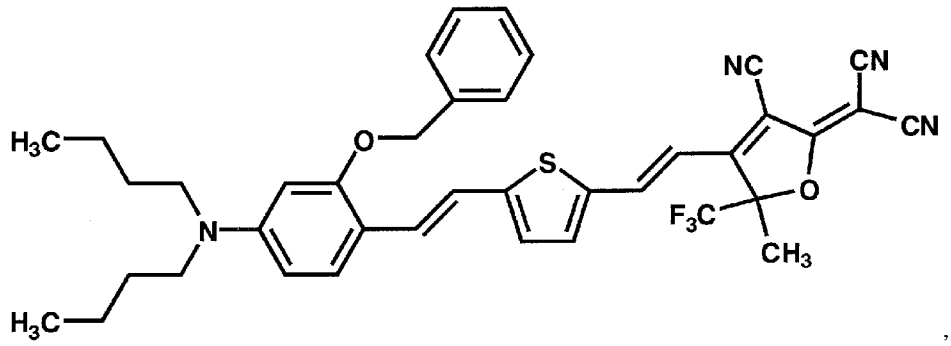


で表わされ、それぞれ同一又は異なる置換基を有していてもよい、請求項１３～１９のいずれかに記載の発色団。

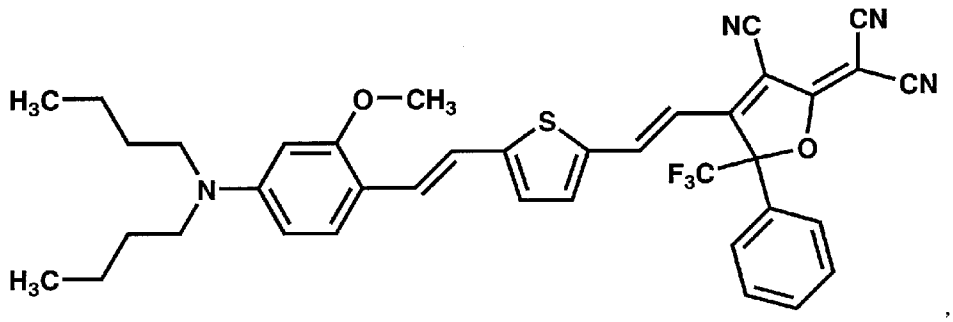
[請求項33] [化326]



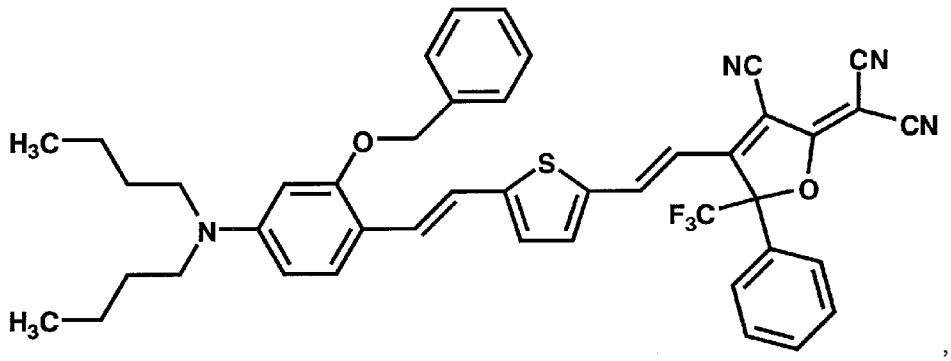
[化327]



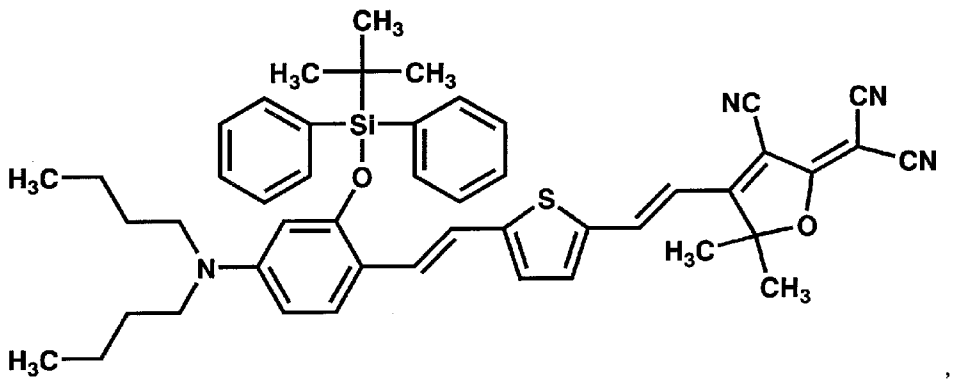
,



,

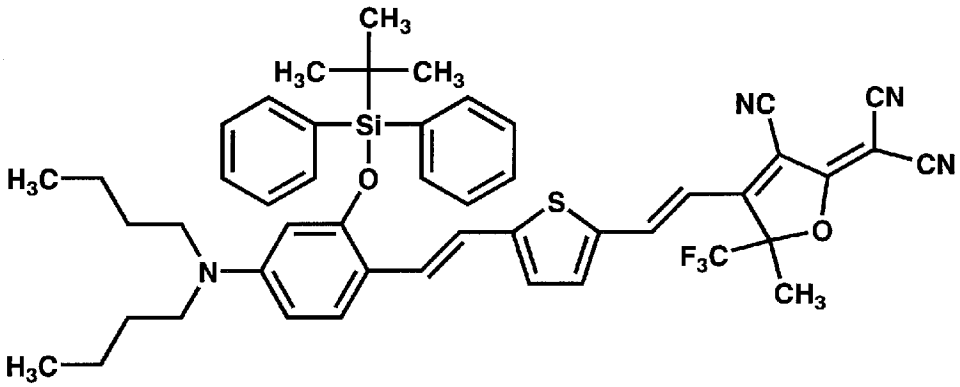


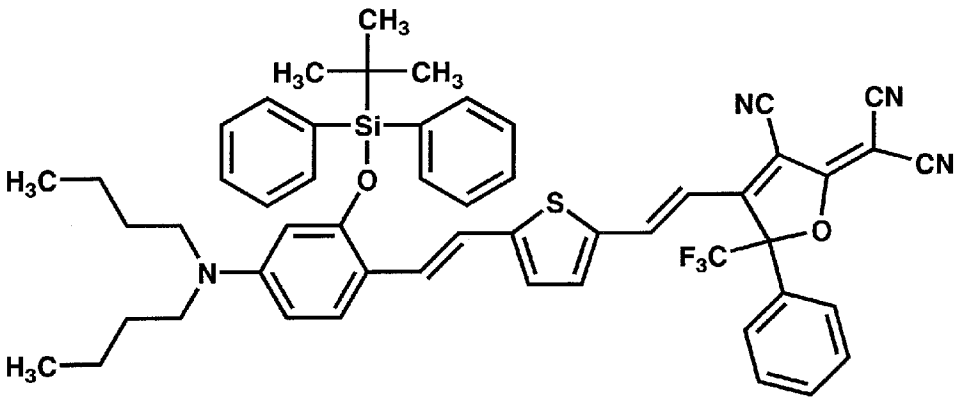
,

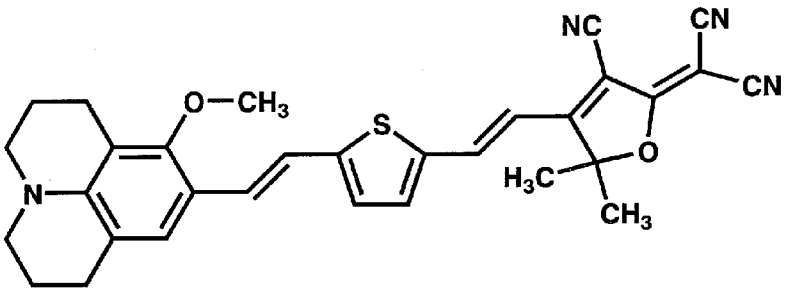


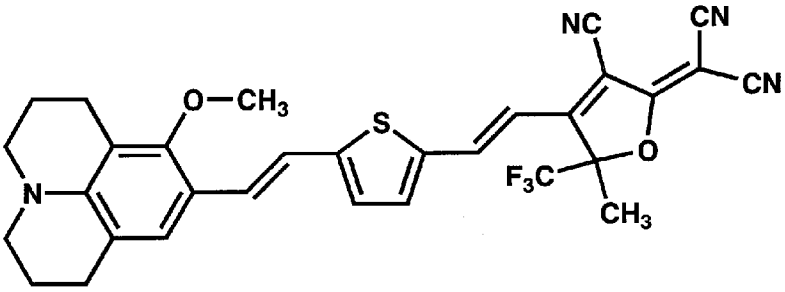
,

[化328]

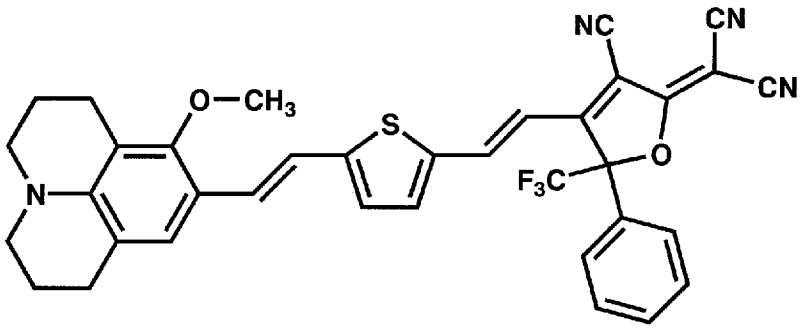


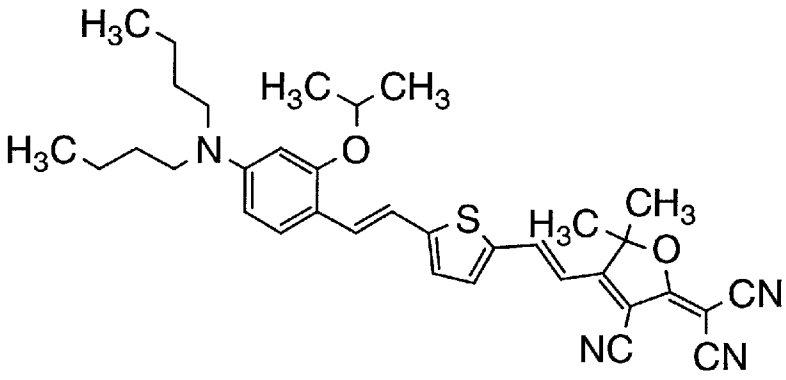


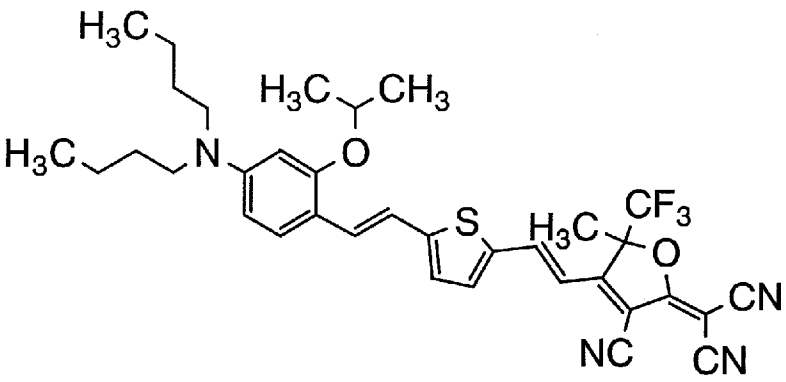


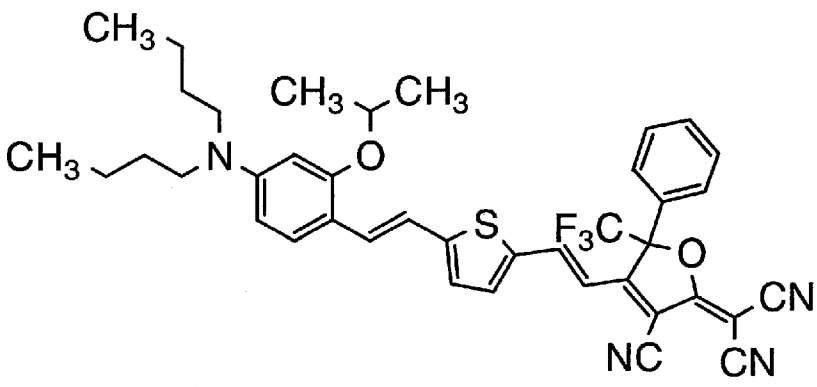


[化329]

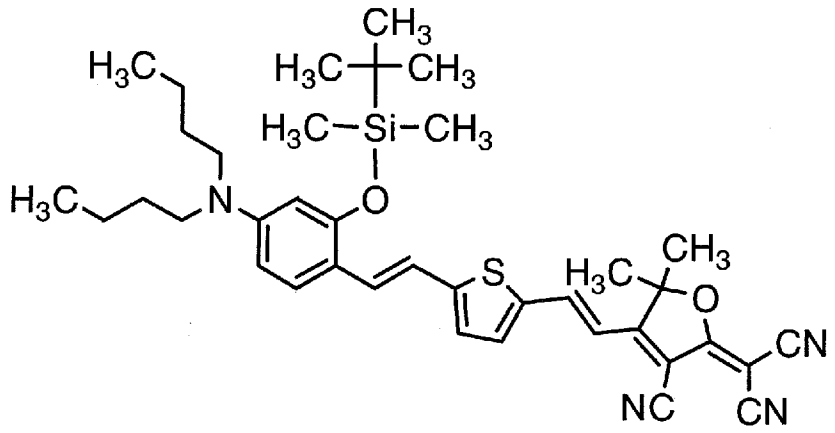




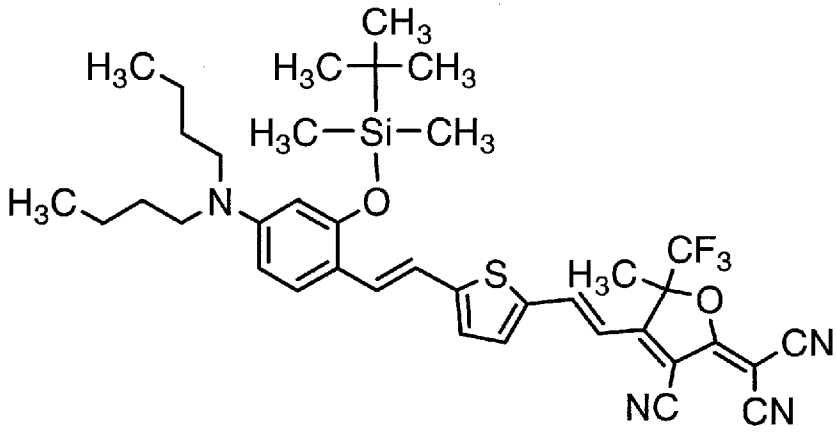




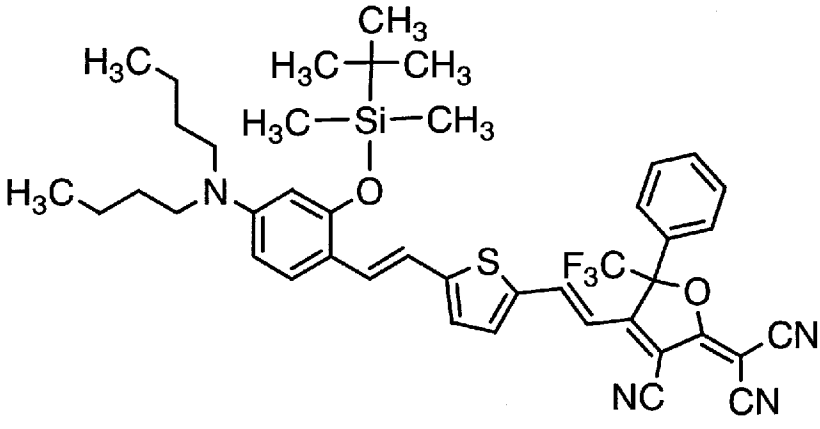
[化330]



,

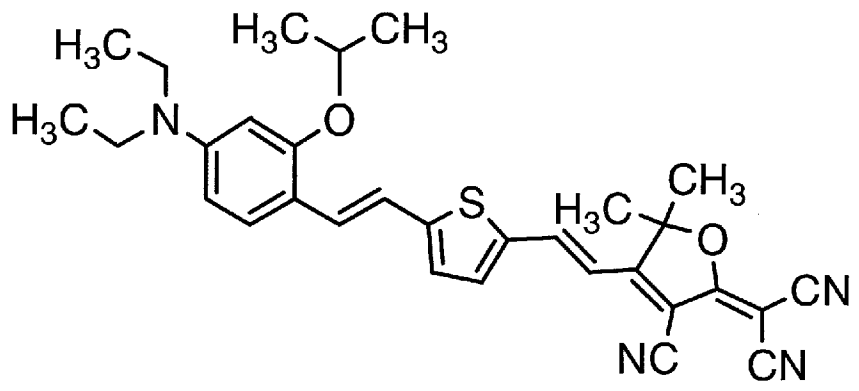


,

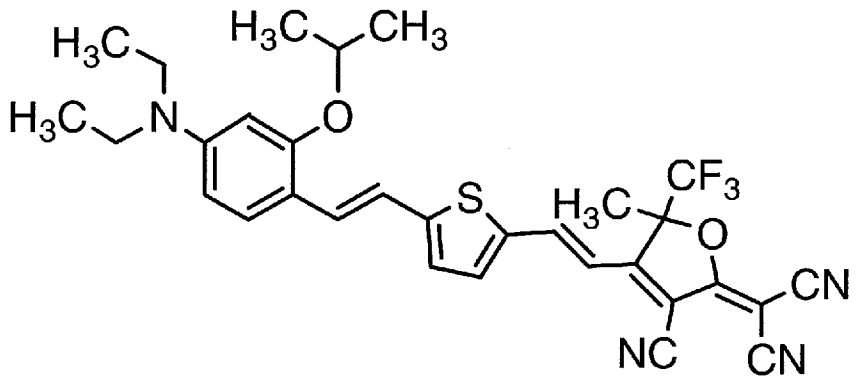


,

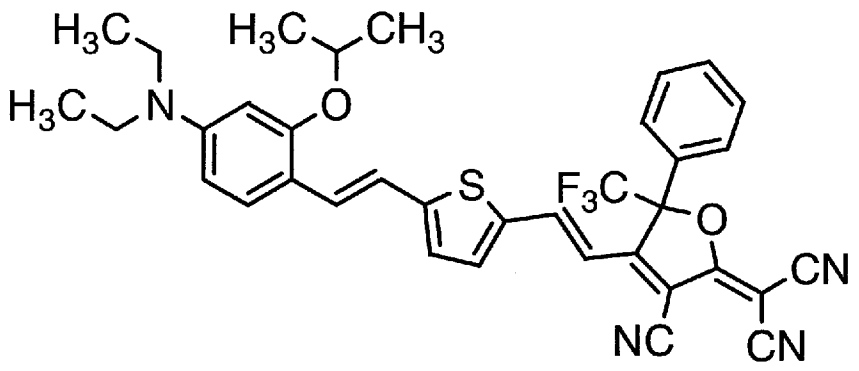
[化331]



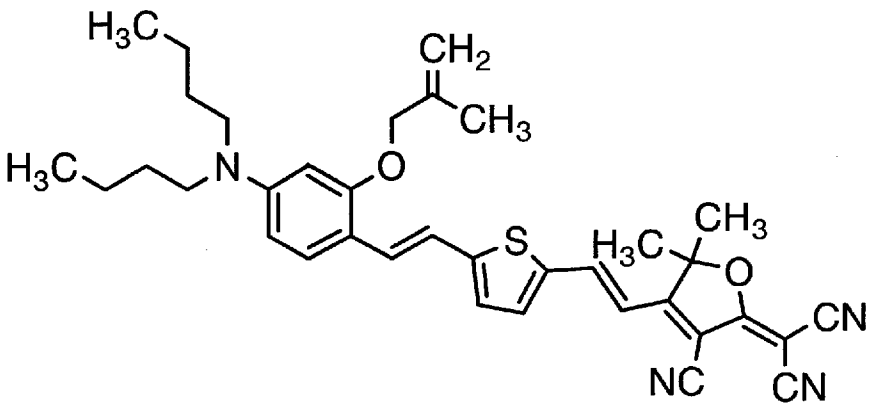
,



,

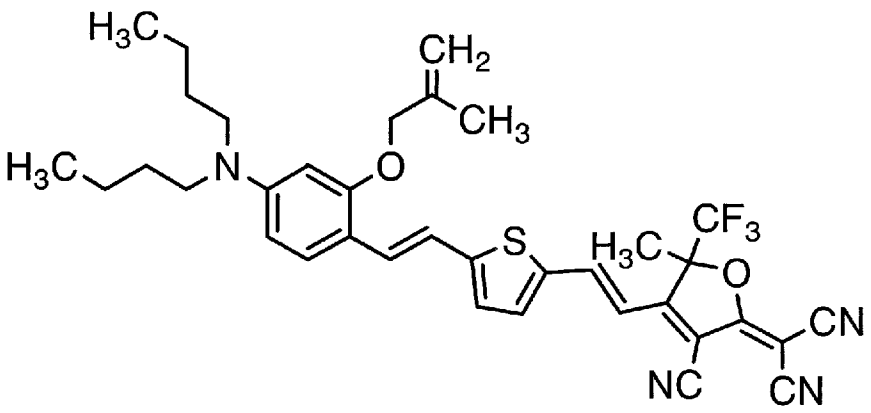


,

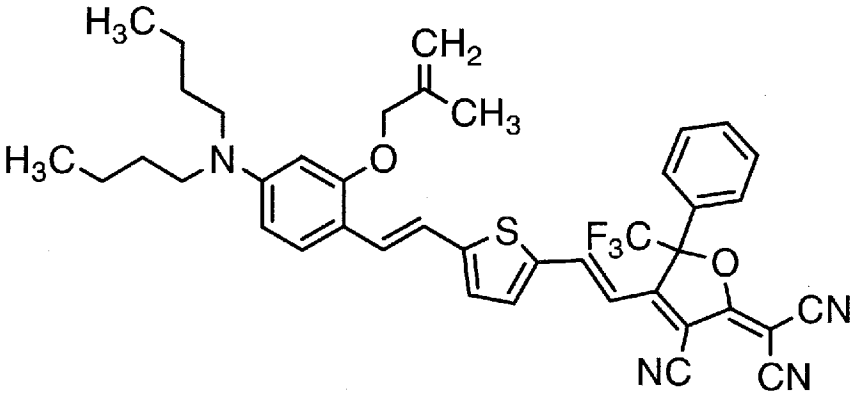


,

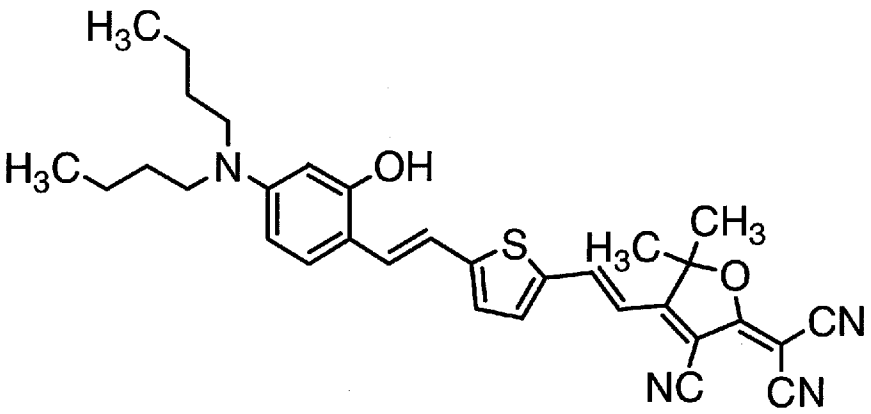
[化332]



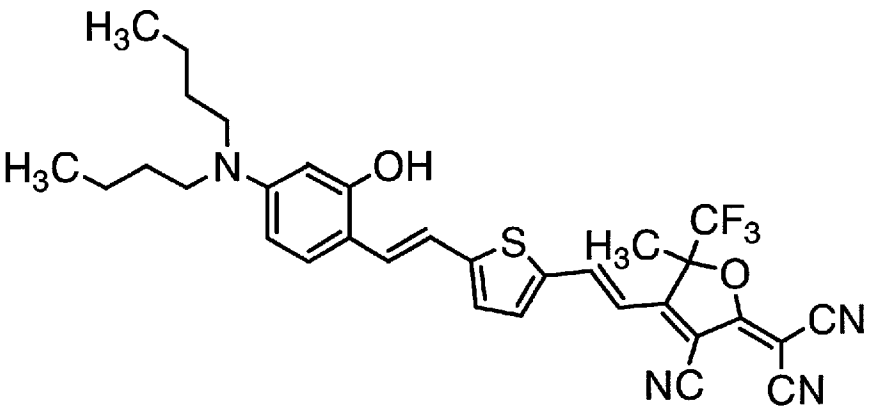
,



,

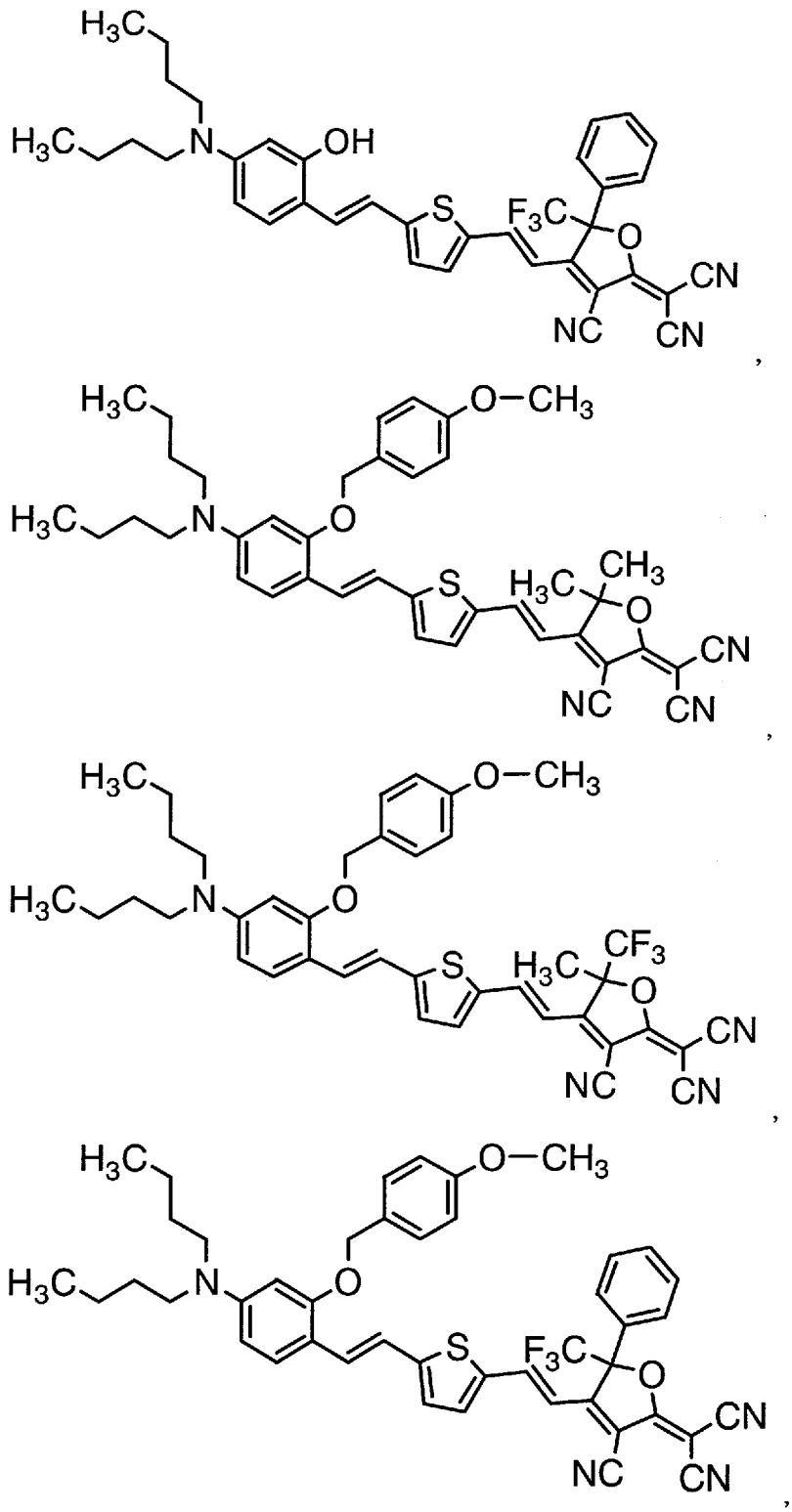


,

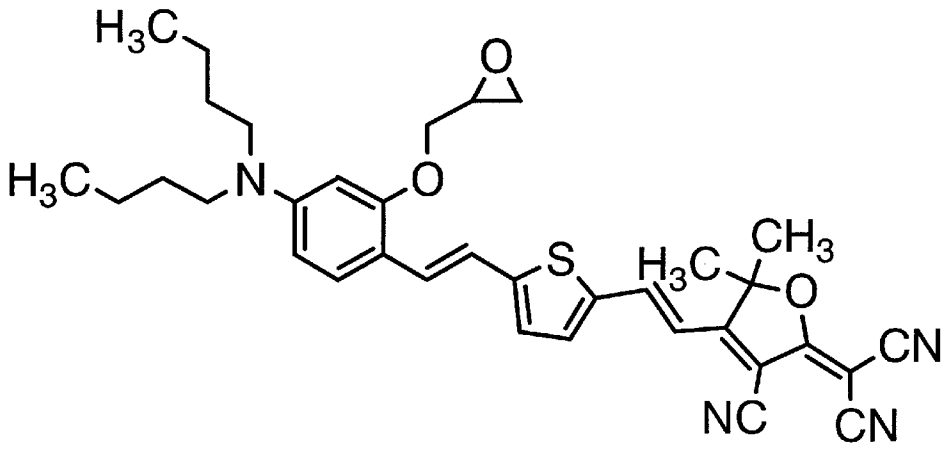


,

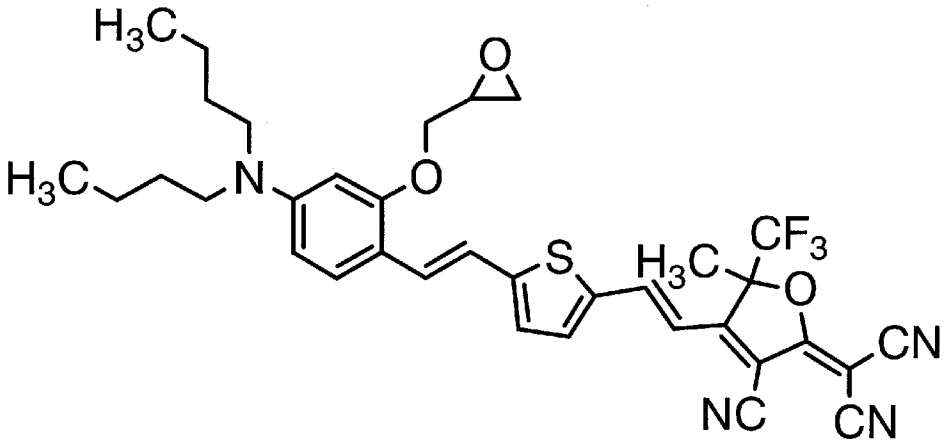
[化333]



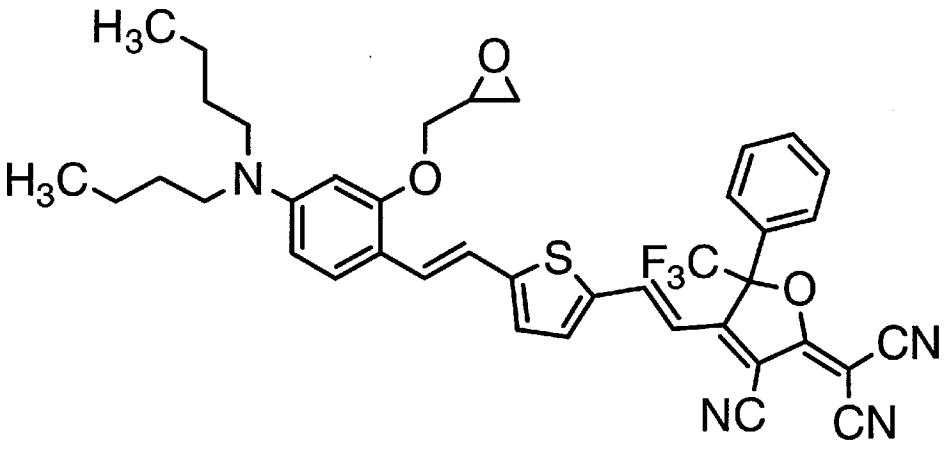
[化334]



,

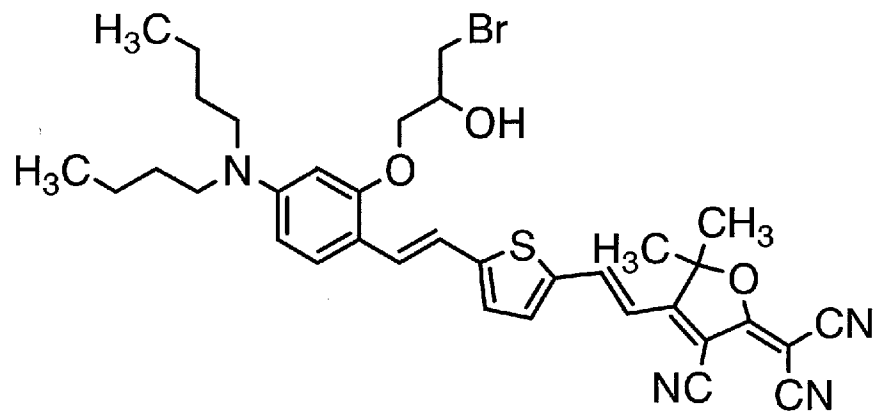


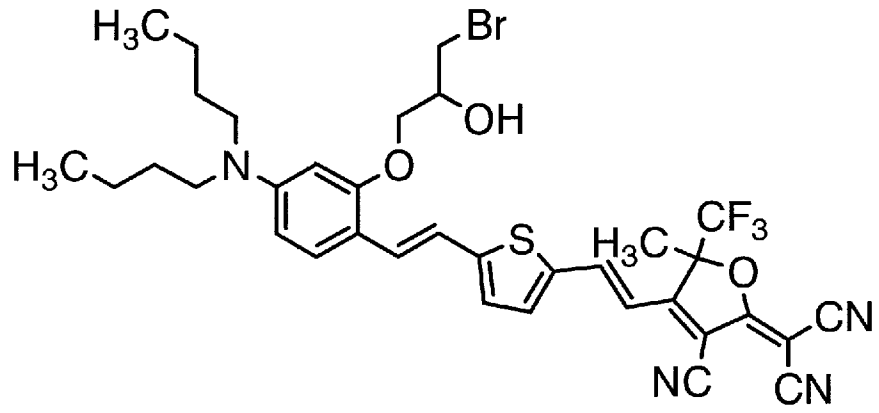
,

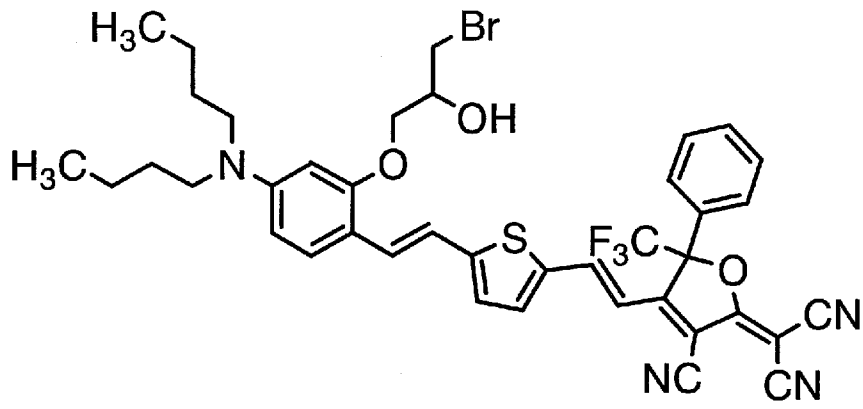


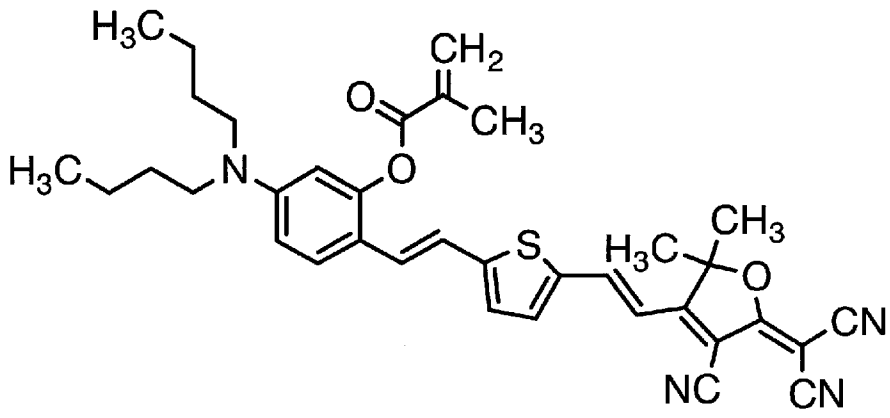
,

[化335]

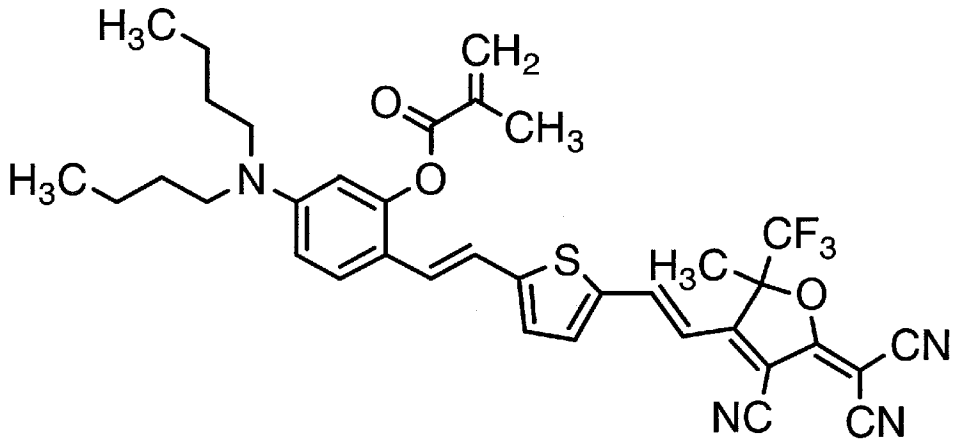




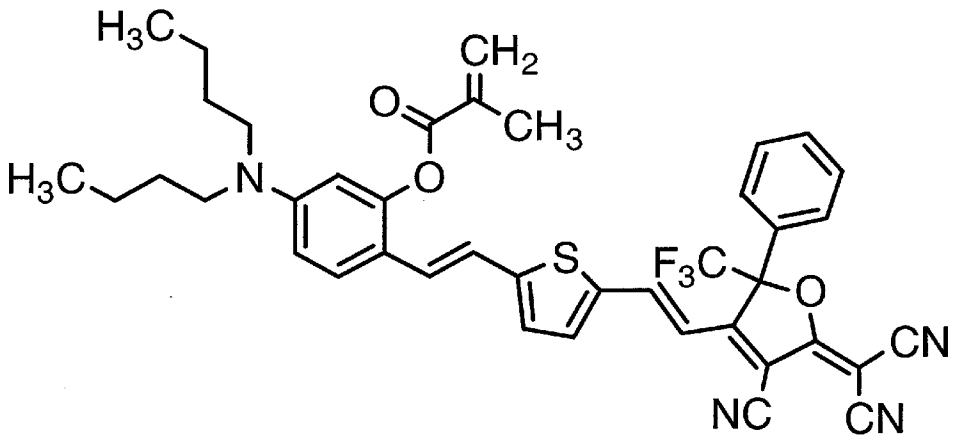




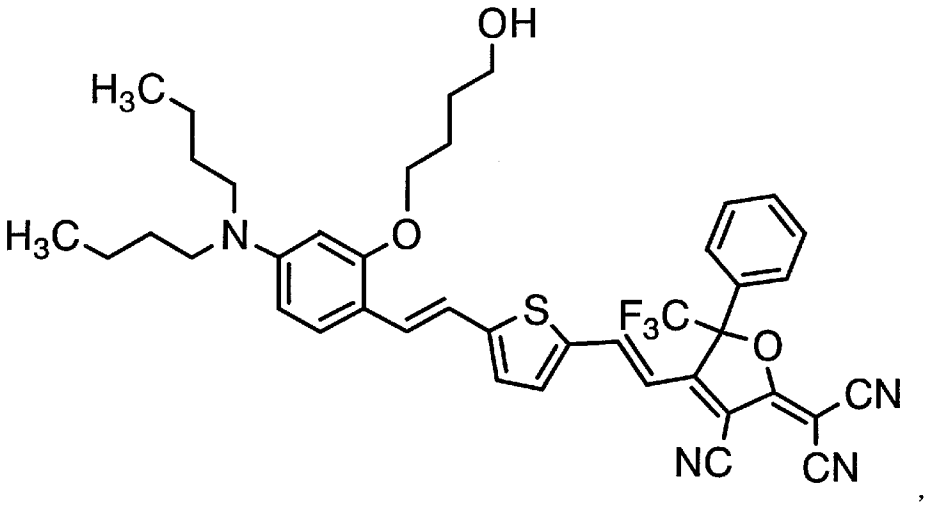
[化336]



,

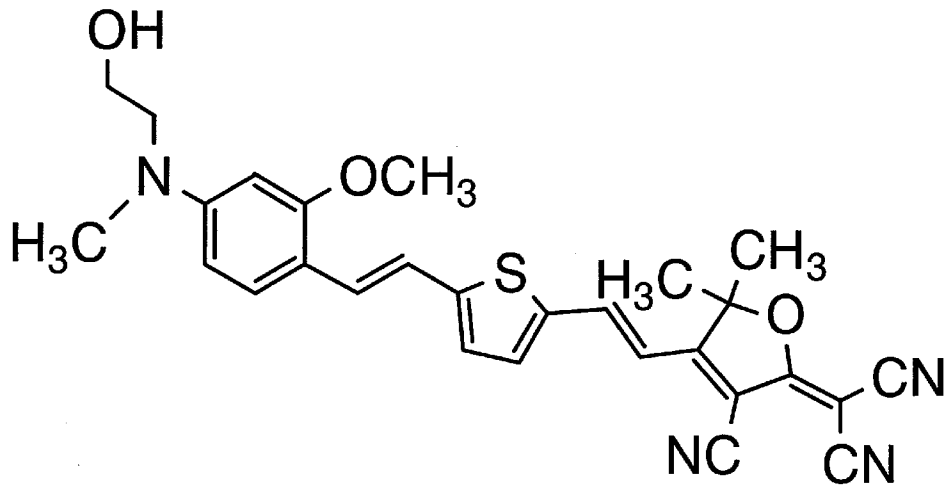


,

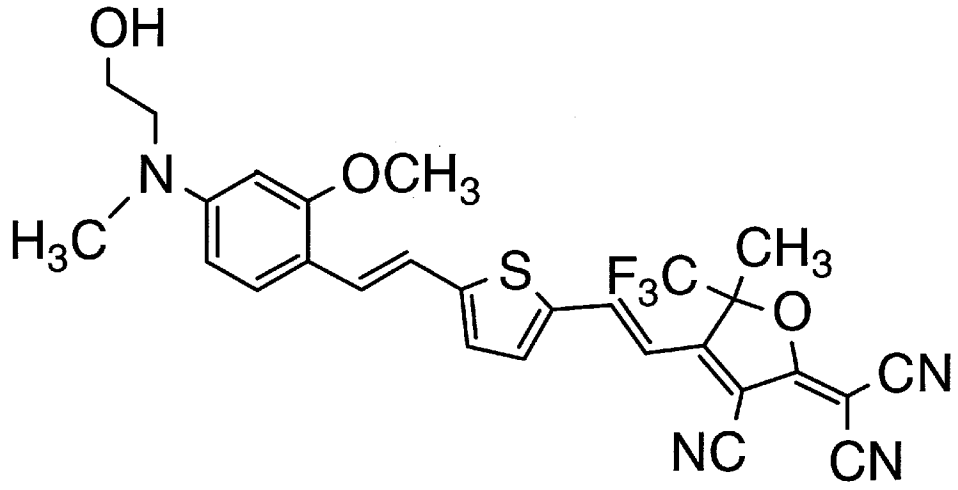


,

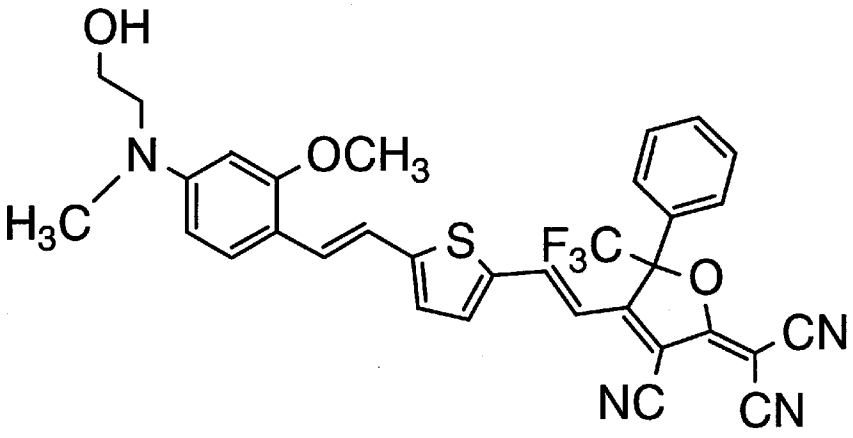
[化337]



,

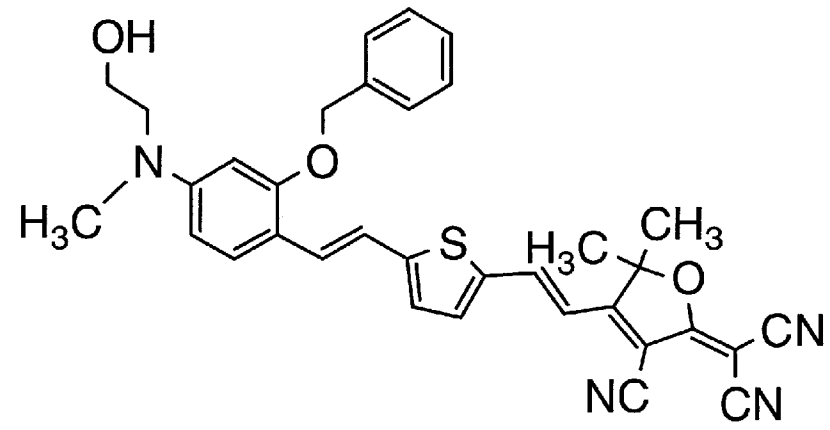


,

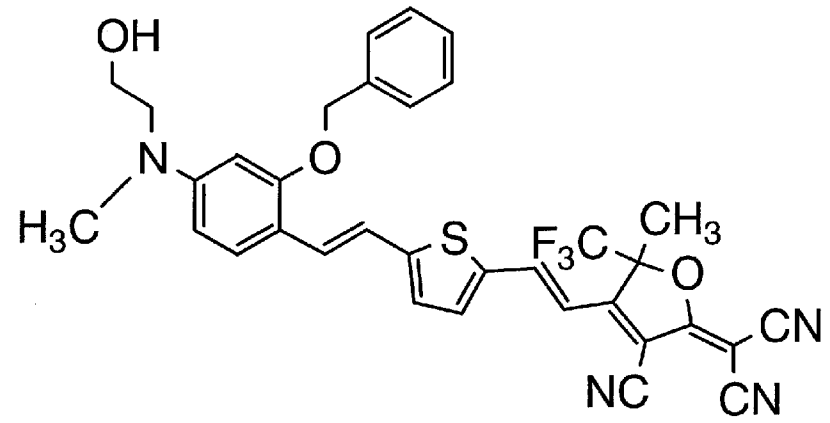


,

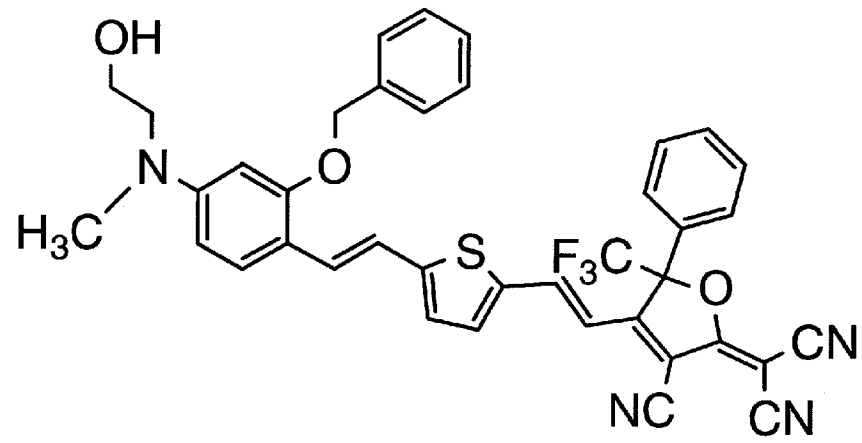
[化338]



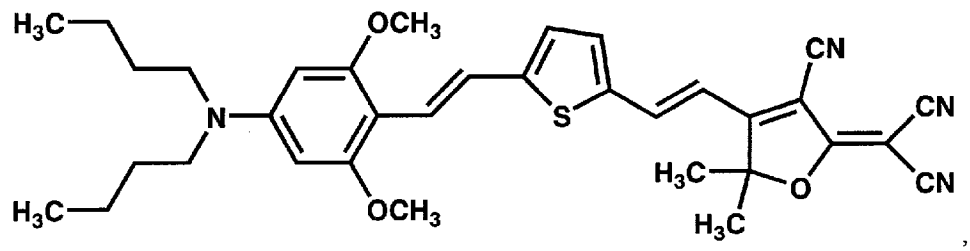
,



,

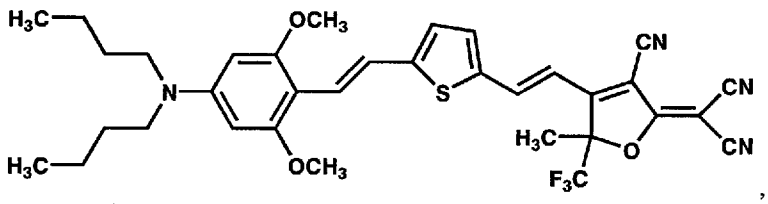


,

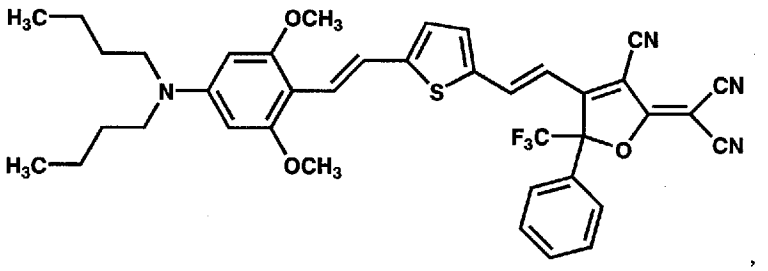


,

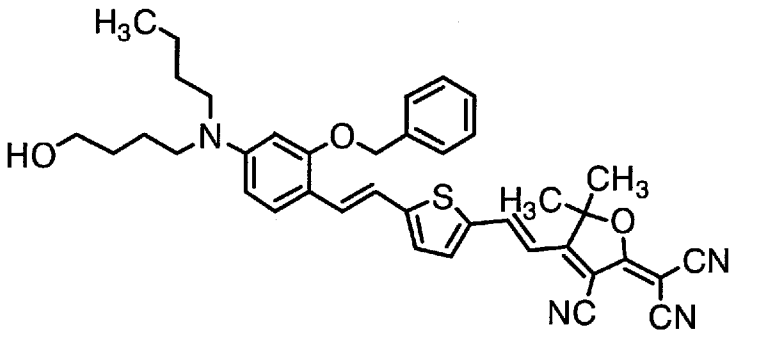
[化339]



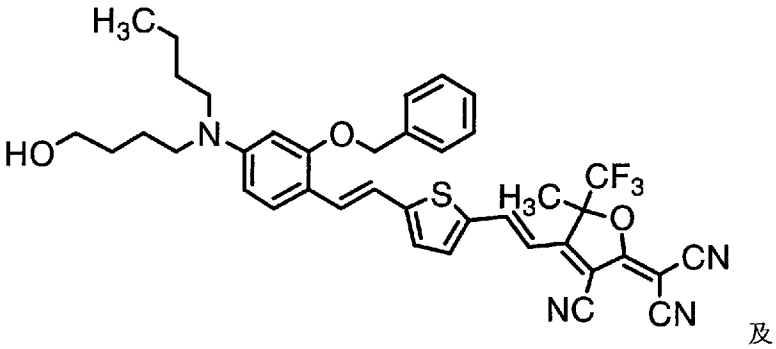
,



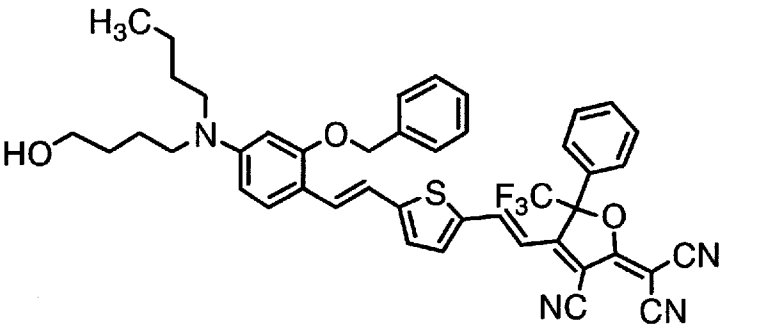
,



,



及び

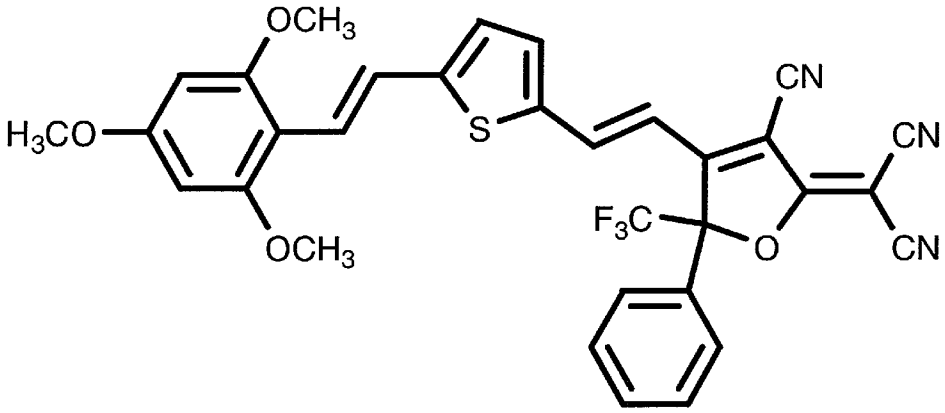


からなる群より選択される式で表わされる、請求項１～７、１１～１

５及び２８～３２のいずれかに記載の発色団。

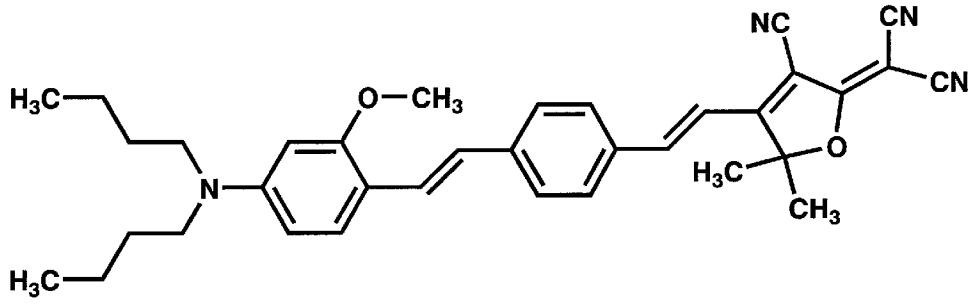
[請求項34] 式

[化340]

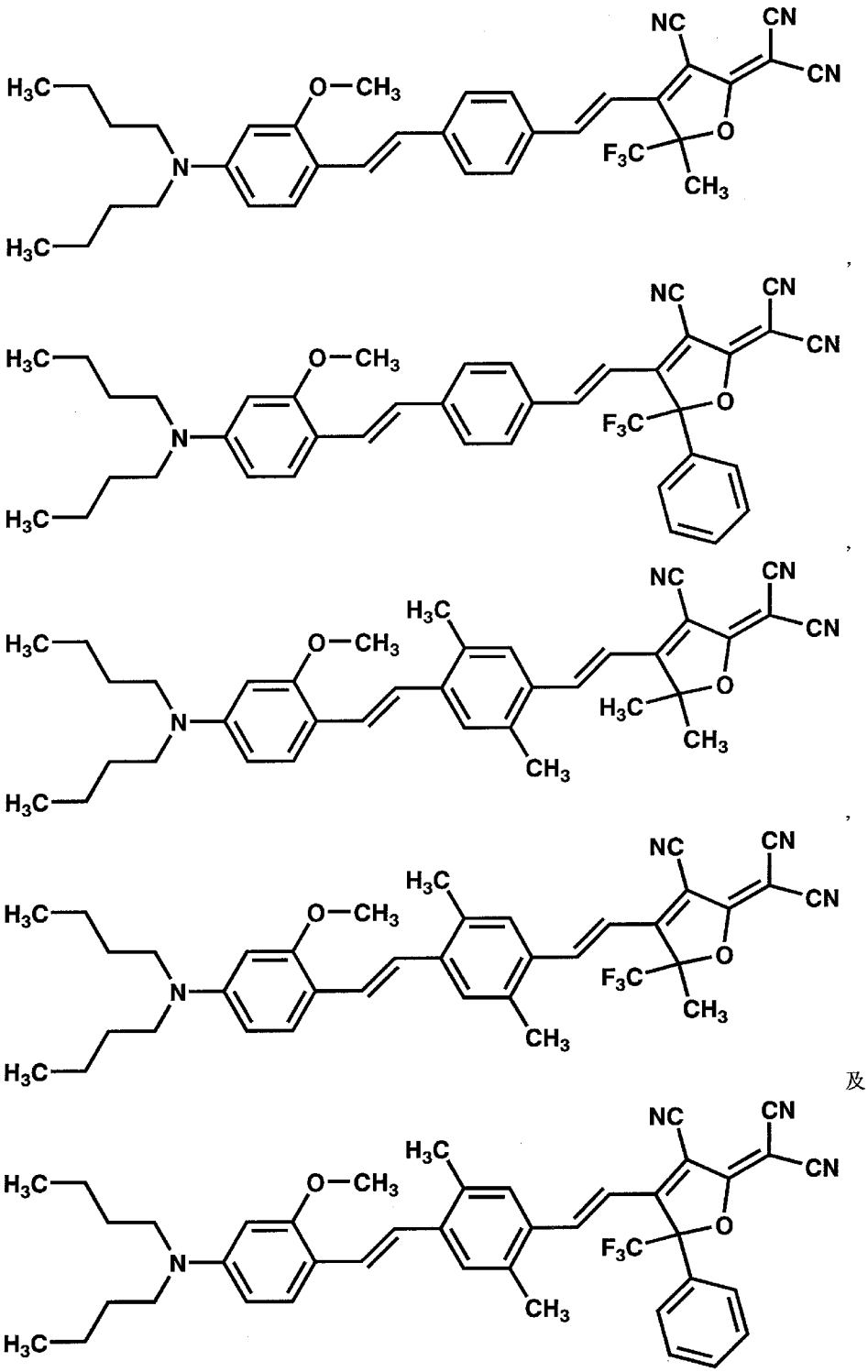


で表わされる、請求項１、２、４、５、９～１３、１６及び２８～３２のいずれかに記載の発色団。

[請求項35] [化341]



[化342]

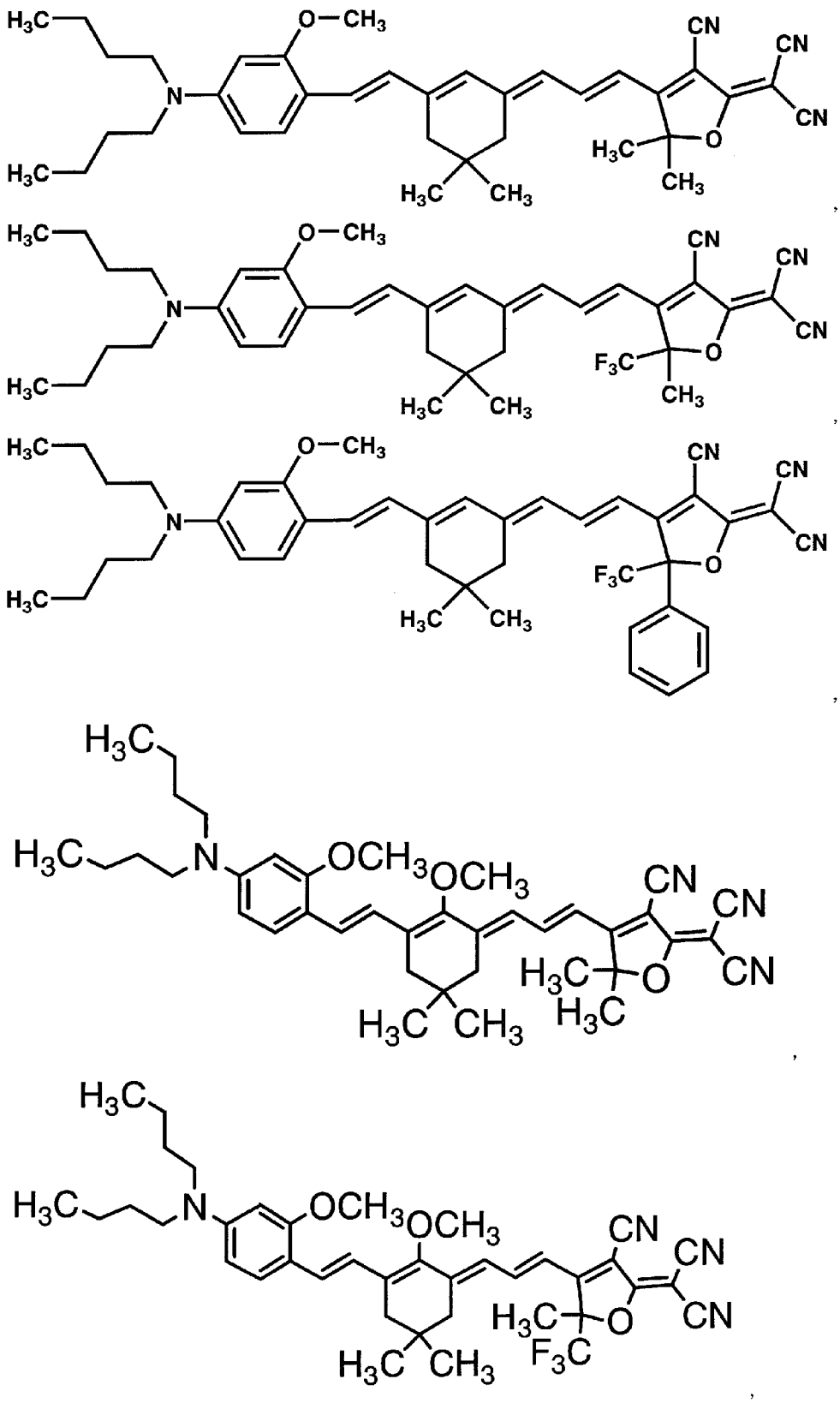


及び

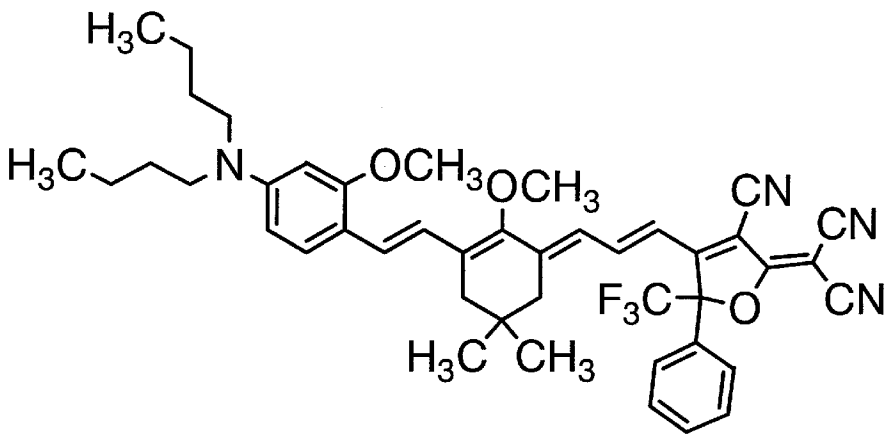
からなる群より選択される式で表わされる、請求項１～７、１１、１２、１７～１９及び２８～３２のいずれかに記載の発色団。

[請求項36]

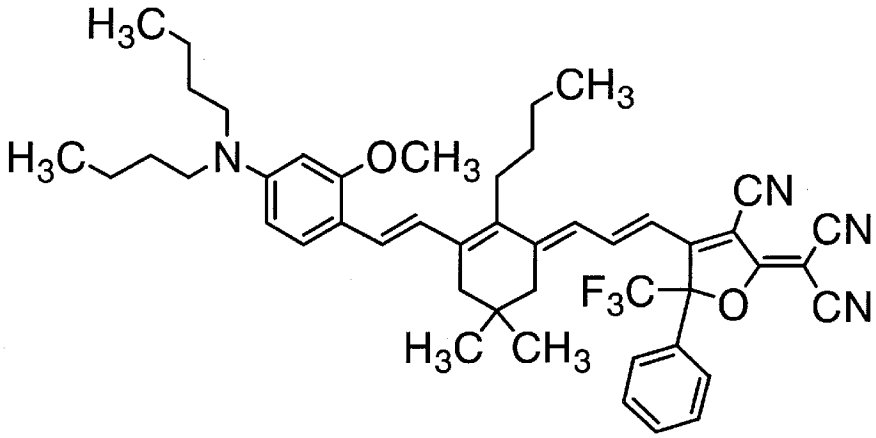
[化343]



[化344]



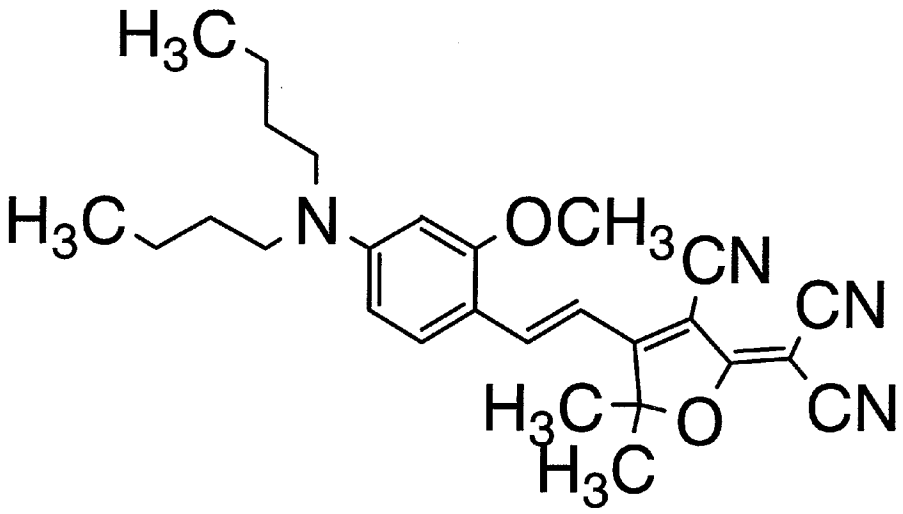
及び



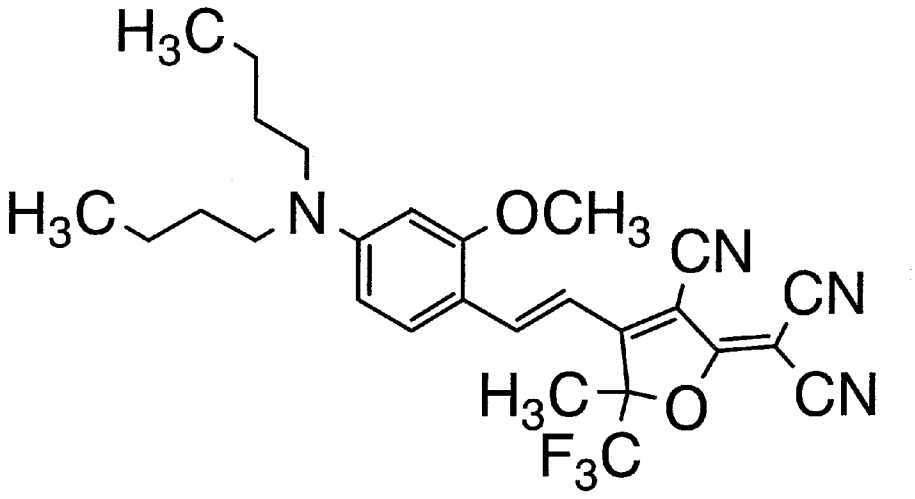
からなる群より選択される式で表わされる、請求項１～７、１１、１２、２０～２２及び２８～３０のいずれかに記載の発色団。

[請求項37]

[化345]

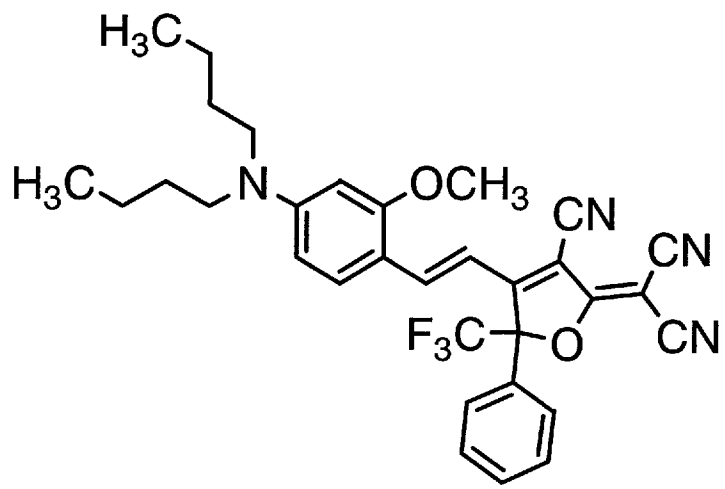


,

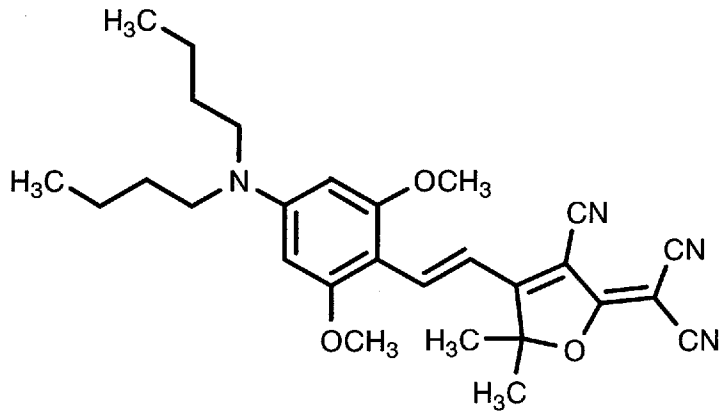


,

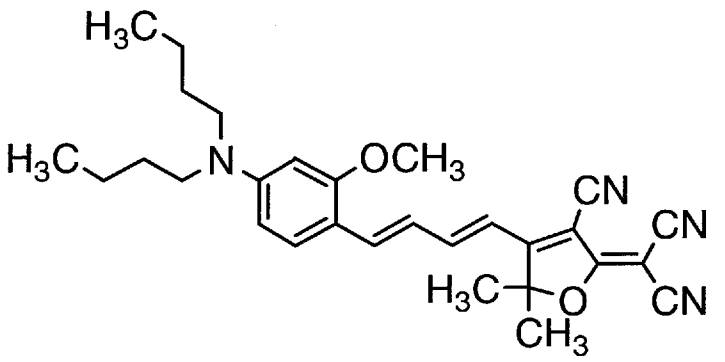
[化346]



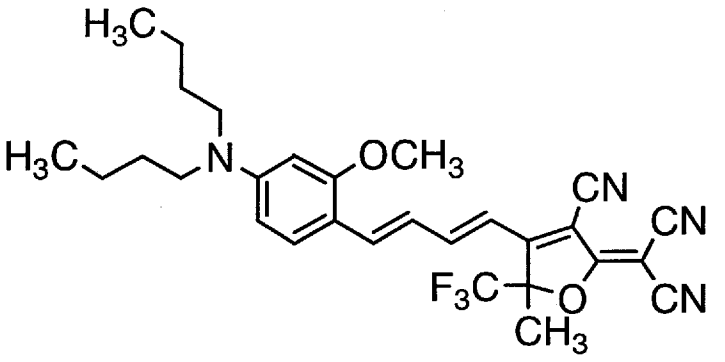
,



,

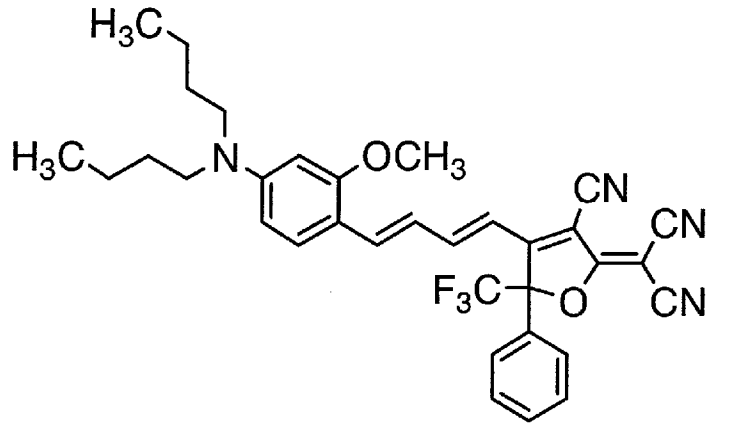


,

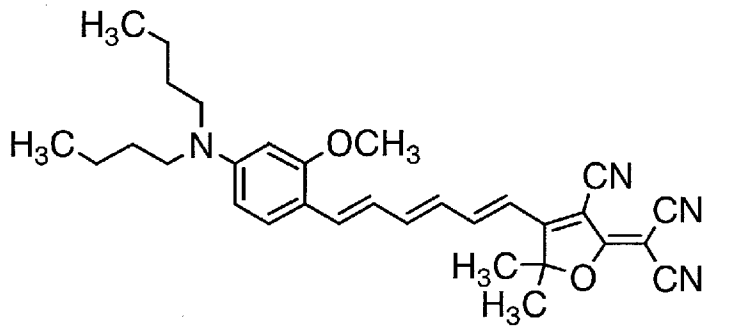


,

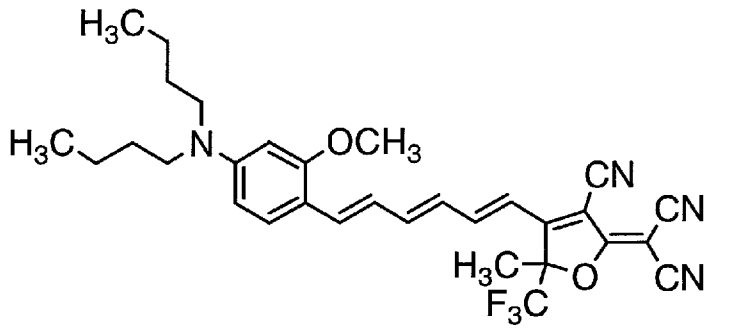
[化347]



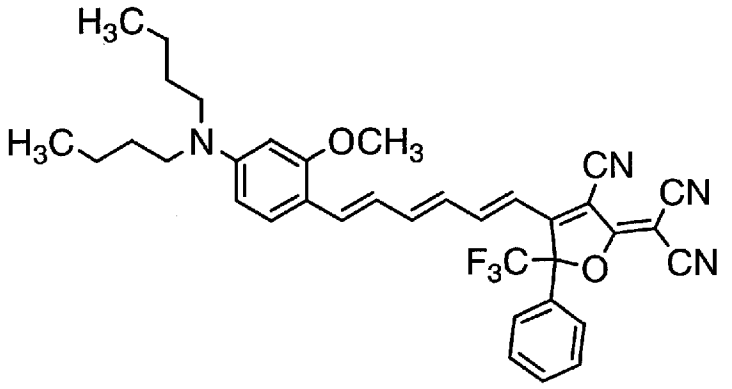
,



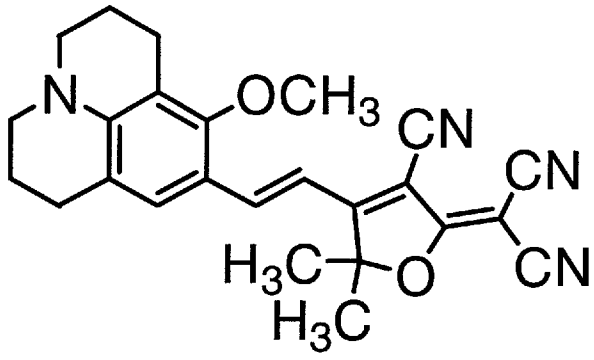
,

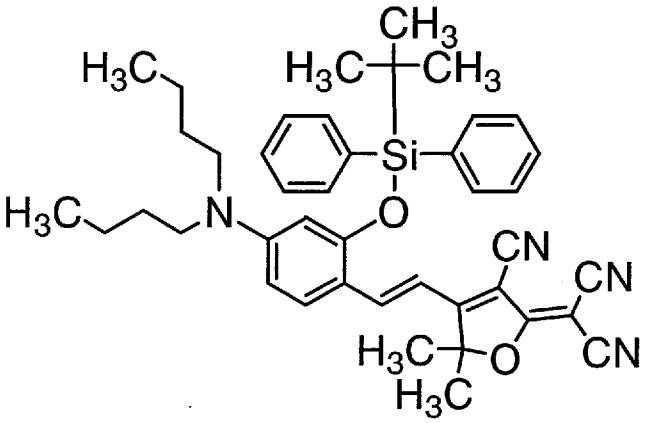


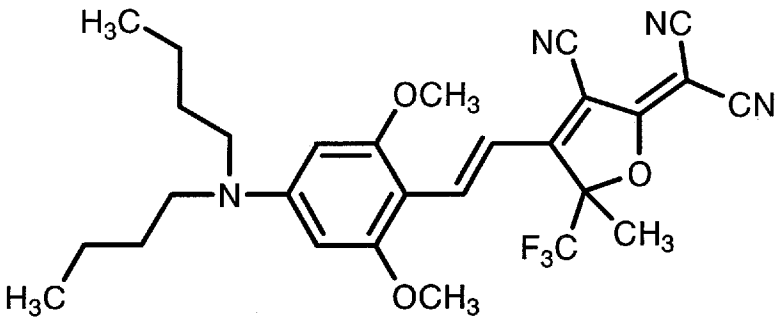
,



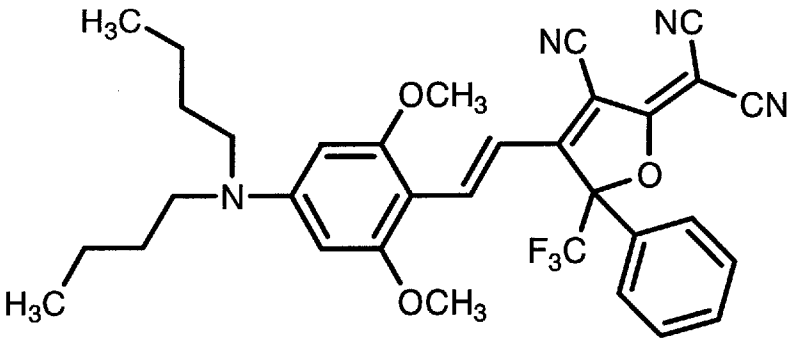
,







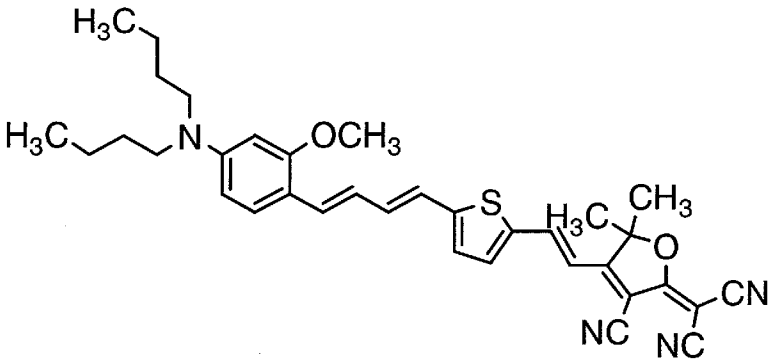
及び



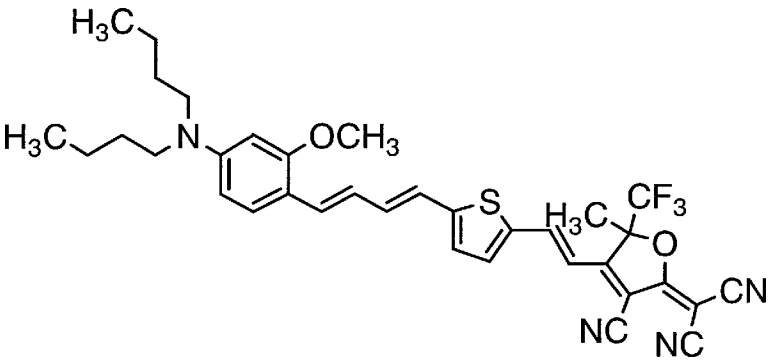
からなる群より選択される式で表わされる、請求項１～７、１１、１２、２３、２４、２８～３０のいずれかに記載の発色団。

[請求項38]

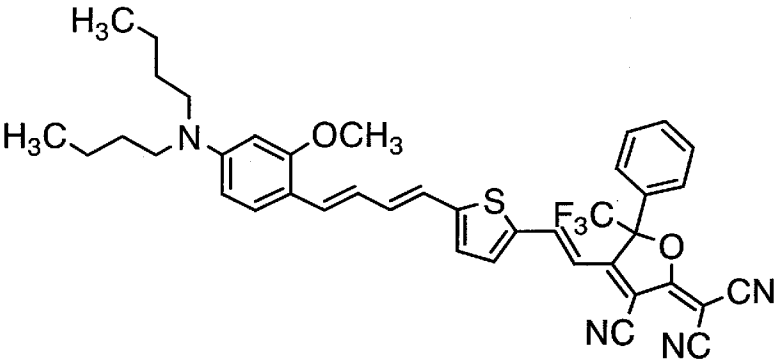
[化348]



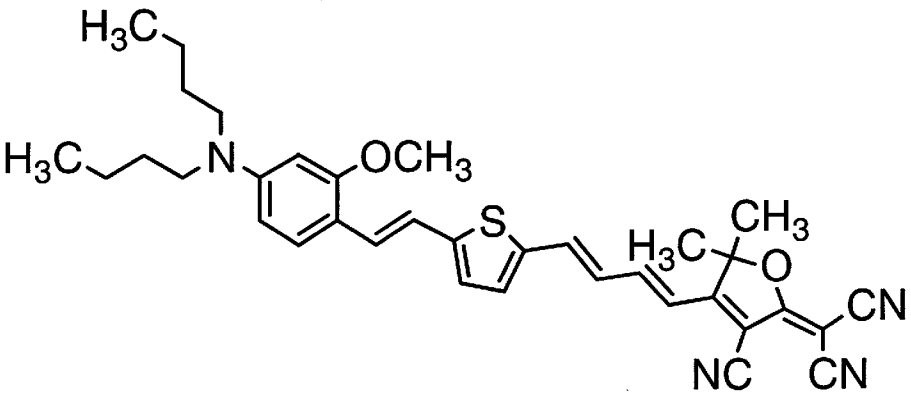
,



,

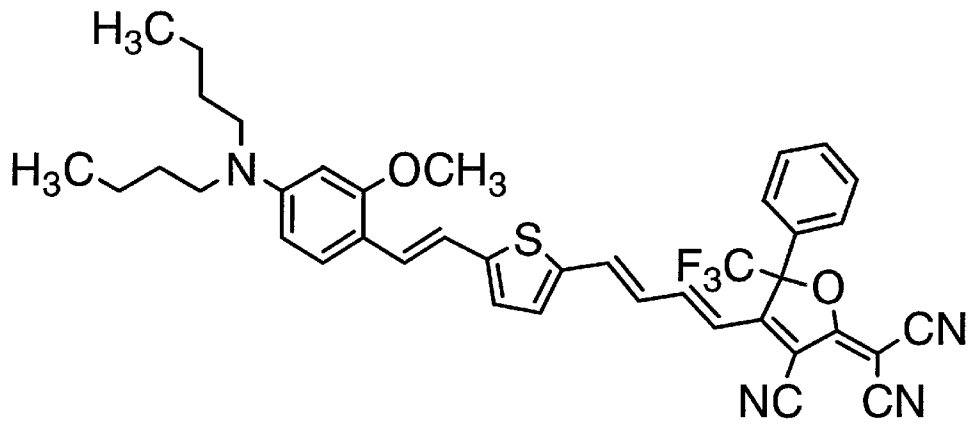


,



及び

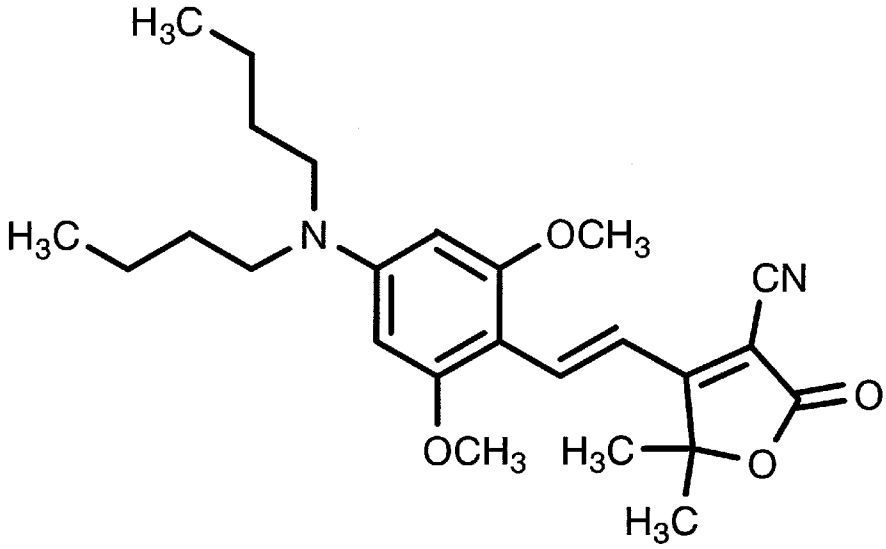
[化349]



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

[請求項39] 式

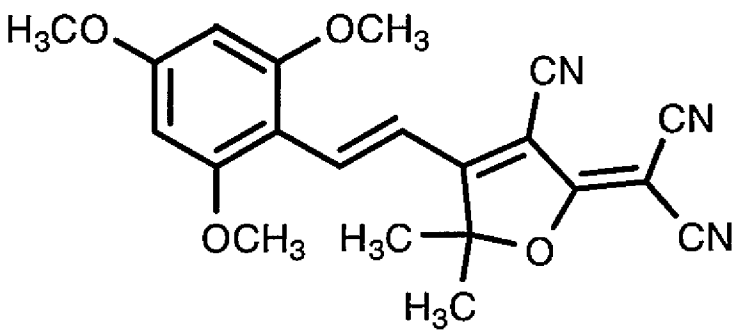
[化350]



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

[請求項40] 式

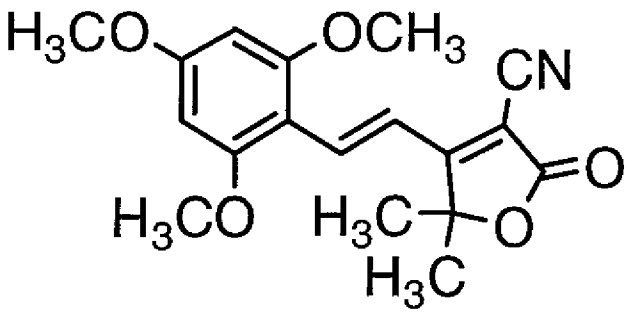
[化351]



で表わされる、請求項１、２、４、５、９～１２、２６、２８及び３０のいずれかに記載の発色団。

[請求項41] 式

[化352]



で表わされる、請求項１、２、４、５、９～１２、２７、２８及び３０のいずれかに記載の発色団。

[請求項42] 請求項１～４１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。

[請求項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請求項４２に記載の非線形光学材料。

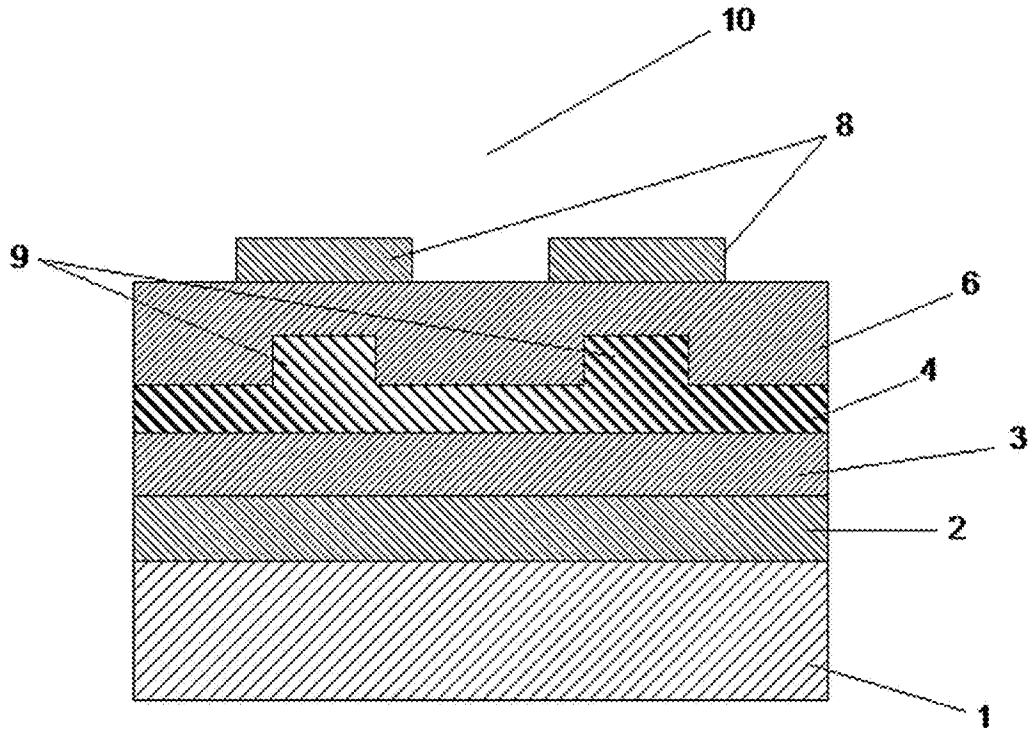
[請求項44] 請求項１～４１のいずれかに記載の発色団又は請求項４２若しくは４３に記載の非線形光学材料によって形成される膜を有する非線形光学素子。

[請求項45] 請求項１～４１のいずれかに記載の発色団又は請求項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。

[請求項46] 請求項１～４１のいずれかに記載の発色団を含む非線形光学素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/064216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09B23/00(2006.01)i, *C09B62/002*(2006.01)i, *G02F1/361*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09B23/00, C09B62/002, G02F1/361

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/072216 A2 (THE CURATORS OF THE UNIVERSITY OF MISSOURI), 11 August 2005 (11.08.2005),	1-7,11-12, 23,28-29, 42-46
Y	fig. 4F, 4G & US 2006/0084177 A1	13-22,24,26, 31-41
X	WO 2005/073697 A1 (THE CURATORS OF THE UNIVERSITY OF MISSOURI), 11 August 2005 (11.08.2005),	1-7,11-12, 23,28-29, 42-46
Y	fig. 2F, 2G & US 2006/0079001 A1	13-22,24,26, 31-41
X	JP 4-226393 A (AGFA-Gevaert, N.V.), 17 August 1992 (17.08.1992), dyes 10, Y8, Y9	1-7,11-12, 23,28-29, 42-46
Y	& US 5169828 A & EP 453020 A1	13-22,24,26, 31-41

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 08 November, 2010 (08.11.10)	Date of mailing of the international search report 16 November, 2010 (16.11.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/064216

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-265792 A (Eastman Kodak Co.), 21 September 1992 (21.09.1992), compounds D, P, R, U, X, HH, JJ, KK, LL, MM,	1-7,11-12, 23,28-29, 42-46
Y	NN, OO, PP, QQ, RR, SS, TT, UU & US 5081101 A & US 5081101 A & EP 483801 A1	13-22,24,26, 31-41
X	JP 2004-243596 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 September 2004 (02.09.2004),	1-12,23, 28-29,42-46
Y	claims; paragraph [0033]; compounds A-11, C-8 (Family: none)	13-22,24,26, 31-41
X	JP 04-116640 A (Konica Corp.), 17 April 1992 (17.04.1992),	1-6,9-12,23, 28-29,42-46
Y	claims; compounds 42, 48 (Family: none)	13-22,24,26, 31-41
X	JP 01-179041 A (Konica Corp.), 17 July 1989 (17.07.1989),	1-6,9-12,23, 28-29,42-46
Y	claims; compounds 1 to 2, 9, 13 to 14, 19 to 20, 22, 25, 27 to 28, 31 to 33 (Family: none)	13-22,24,26, 31-41
X	Collect. Czech. Chem. Commun., 1989, Vol.54, p.1666-1674, Scheme1, compound II, Table I, No.3, 22, 23	1-7,9-12,23, 25,27-30, 42-46
Y		13-22,24,26, 31-41
X	Pigment & Resin Technology, 2004, Vol.33, No.6, p.370-374, page 370, right column, lines 1 to 9, Dye 5b, 5c, 5h	1-2,4-5, 9-12,23,28, 42-46
Y		13-22,24,26, 31-41
X	Journal of Molecular Structure(Theochem), 2001, Vol.543, p.129-146, page 129, lower left column, line 1 to lower right column, line 1, fig. 2,	1-2,4-5, 9-12,23,28, 42-46
Y	compounds 2c, 2e-h, 3c, 3e-h	13-22,24,26, 31-41
Y	JP 2004-501159 A (Corning Inc.), 15 January 2004 (15.01.2004), claims & US 6584266 B1 & EP 1772458 A2 & EP 1772459 A2 & WO 2001/098310 A1 & CA 2411963 A	13-22,24,26, 31-41

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/064216

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6067186 A (Pacific Wave Industries, Inc.), 23 May 2000 (23.05.2000), claims & US 2002/0027220 A1 & US 6348992 B1 & US 6361717 B1 & US 6616865 B1 & US 6652779 B1 & WO 2000/009613 A2 & WO 2003/005120 A1 & WO 2001/079750 A1 & WO 2001/053746 A1 & WO 2001/077749 A1 & WO 2002/029488 A1	13-22,24,26, 31-41

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/064216

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Documents 1-4 describe a chromophore as described in the invention of the present application, wherein the donor structure moiety (D) is represented by formula (D-1-1), the π-conjugated bridge structure moiety (B) is represented by formula (B-IV), and the acceptor structure moiety (A) contains -CN.

Therefore, the inventions described in claims 1-7, 11-12, 23, 28-29 and 42-46 <a chromophore wherein the donor structure moiety (D) is represented by formula (D-1-1), the π-conjugated bridge structure moiety (B) is represented by formula (B-IV), and the acceptor structure moiety (A) contains

(continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

-CN> are not novel over the inventions described in documents 1-4, and have no special technical feature.

Consequently, the claims include six inventions which respectively have special technical features stated below.

In this classification, the inventions described in claims 1-7, 11-12, 23, 28-29 and 42-46 which have no special technical feature <a chromophore wherein the donor structure moiety (D) is represented by formula (D-1-1), the π-conjugated bridge structure moiety (B) is represented by formula (B-IV), and the acceptor structure moiety (A) contains -CN> are classified into invention 1.

(Invention 1) The inventions described in claims 1-7, 11-12, 23, 28-29 and 42-46.

(Invention 2) The inventions described in parts of claims 1-6, which relate to a chromophore wherein the donor structure moiety (D) has a structure represented by formula (D-1-2).

(Invention 3) The inventions described in parts of claims 1-2 and 4-5, which relate to a chromophore wherein the donor structure moiety (D) has a structure represented by formula (D-2) or formula (D-2-1).

(Invention 4) The inventions described in parts of claims 1-12, which relate to a chromophore wherein the π-conjugated bridge structure moiety (B) has a structure represented by formula (B-I).

(Invention 5) The inventions described in parts of claims 1-12, which relate to a chromophore wherein the π-conjugated bridge structure moiety (B) has a structure represented by formula (B-II).

(Invention 6) The inventions described in parts of claims 1-12, which relate to a chromophore wherein the π-conjugated bridge structure moiety (B) has a structure represented by formula (B-III).

<Documents>

Document 1: WO 2005/072216 A2 (THE CURATORS OF THE UNIVERSITY OF MISSOURI) 11 August 2005 (11.08.2005)

Document 2: WO 2005/073697 A1 (THE CURATORS OF THE UNIVERSITY OF MISSOURI) 11 August 2005 (11.08.2005)

Document 3: JP 4-226393 A (AGFA-Gevaert, N.V.) 17 August 1992 (17.08.1992)

Document 4: JP 4-265792 A (Eastman Kodak Co.) 21 September 1992 (21.09.1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６４２１６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09B23/00(2006.01)i, C09B62/002(2006.01)i, G02F1/361(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09B23/00, C09B62/002, G02F1/361

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2005/072216 A2 (THE CURATORS OF THE UNIVERSITY OF MISSOURI) 2005.08.11, ＦＩＧ．４Ｆ，４Ｇ & US 2006/0084177 A1	1-7,11-12,23,28-29,42-46
Y		13-22,24,26,31-41
X	WO 2005/073697 A1 (THE CURATORS OF THE UNIVERSITY OF MISSOURI) 2005.08.11, ＦＩＧ．２Ｆ，２Ｇ & US 2006/0079001 A1	1-7,11-12,23,28-29,42-46
Y		13-22,24,26,31-41

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０８．１１．２０１０	１６．１１．２０１０

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　４１６０
岩井　好子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 4-226393 A (アグファ・ゲヴエルト・ナームロゼ・ベンノートチヤツプ) 1992.08.17, 染料１０、Ｙ８、Ｙ９ & US 5169828 A & EP 453020 A1	1-7,11-12,23,28-29,42-46 13-22,24,26,31-41
X Y	JP 4-265792 A (イーストマン　コダック　カンパニー) 1992.09.21, 化合物Ｄ，Ｐ，Ｒ，Ｕ，Ｘ，ＨＨ，ＪＪ，ＫＫ，ＬＬ，ＭＭ，ＮＮ，ＯＯ，ＰＰ，ＱＱ，ＲＲ，ＳＳ，ＴＴ，ＵＵ & US 5081101 A & US 5081101 A & EP 483801 A1	1-7,11-12,23,28-29,42-46 13-22,24,26,31-41
X Y	JP 2004-243596 A (三井化学株式会社) 2004.09.02, 請求の範囲、段落【００３３】、化合物Ａ－１１、Ｃ－８（ファミリーなし）	1-12,23,28-29,42-46 13-22,24,26,31-41
X Y	JP 04-116640 A (コニカ株式会社) 1992.04.17, 請求の範囲、化合物４２、４８（ファミリーなし）	1-6,9-12,23,28-29,42-46 13-22,24,26,31-41
X Y	JP 01-179041 A (コニカ株式会社) 1989.07.17, 請求の範囲、化合物１－２，９，１３－１４，１９－２０，２２，２５，２７－２８，３１－３３（ファミリーなし）	1-6,9-12,23,28-29,42-46 13-22,24,26,31-41
X Y	Collect. Czech. Chem. Commun., 1989, Vol.54, p.1666-1674, Scheme1,化合物 II,TableI,No.3,22,23	1-7,9-12,23,25,27-30,42-46 13-22,24,26,31-41
X Y	Pigment & Resin Technology, 2004, Vol.33,No.6, p.370-374, 第３７０頁右欄第１～９行、Dye 5b,5c,5h	1-2,4-5,9-12,23,28,42-46 13-22,24,26,31-41
X Y	Journal of Molecular Structure(Theochem), 2001, Vol.543, p.129-146, 第１２９頁左下欄第１行～同頁右下欄第１行,Fig.2,化合物 2c,2e-h,3c,3e-h	1-2,4-5,9-12,23,28,42-46 13-22,24,26,31-41

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2004-501159 A (コーニング　インコーポレイテッド) 2004.01.15, 請求の範囲 & US 6584266 B1 & EP 1772458 A2 & EP 1772459 A2 & WO 2001/098310 A1 & CA 2411963 A	13-22,24,26,31-41
Y	US 6067186 A (Pacific Wave Industries, Inc.) 2000.05.23, 請求の範囲 & US 2002/0027220 A1 & US 6348992 B1 & US 6361717 B1 & US 6616865 B1 & US 6652779 B1 & WO 2000/009613 A2 & WO 2003/005120 A1 & WO 2001/079750 A1 & WO 2001/053746 A1 & WO 2001/077749 A1 & WO 2002/029488 A1	13-22,24,26,31-41

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６４２１６

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

文献１－４には、本願発明のドナー構造部Ｄが式（Ｄ－１－１）、π共役ブリッジ構造部Ｂが式（Ｂ－ＩＶ）、アクセプター構造部Ａが－ＣＮを含む発色団が記載されている。

したがって、請求項１－７、１１－１２、２３、２８－２９、４２－４６＜ドナー構造部Ｄが式（Ｄ－１－１）、π共役ブリッジ構造部Ｂが式（Ｂ－ＩＶ）、アクセプター構造部Ａが－ＣＮを含む発色団＞に係る発明は、文献１－４に記載された発明に対して新規性がみとめられず、特別な技術的特徴を有さない。

したがって、請求の範囲には、以下の特別な技術的特徴を有する６の発明が含まれる。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項１－７、１１－１２、２３、２８－２９、４２－４６＜ドナー構造部Ｄが式（Ｄ－１－１）、π共役ブリッジ構造部Ｂが式（Ｂ－ＩＶ）、アクセプター構造部Ａが－ＣＮを含む発色団＞に係る発明は、発明１に区分する。

１．☑ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☑ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

＜第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見のつづき＞
（発明１）請求項１－７、１１－１２、２３、２８－２９、４２－４６に係る発明
（発明２）請求項１－６において、ドナー構造部Ｄが式（Ｄ－１－２）である構造を有する発色団に係る発明
（発明３）請求項１－２、４－５において、ドナー構造部Ｄが式（Ｄ－２）又は式（Ｄ－２－１）である構造を有する発色団に係る発明
（発明４）請求項１－１２において、共役ブリッジ構造部Ｂが式（Ｂ－Ｉ）である構造を有する発色団に係る発明
（発明５）請求項１－１２において、共役ブリッジ構造部Ｂが式（Ｂ－ＩＩ）である構造を有する発色団に係る発明
（発明６）請求項１－１２において、共役ブリッジ構造部Ｂが式（Ｂ－ＩＩＩ）である構造を有する発色団に係る発明

＜文献＞
文献１：WO 2005/072216 A2 (THE CURATORS OF THE UNIVERSITY OF MISSOURI) 2005.08.11
文献２：WO 2005/073697 A1 (THE CURATORS OF THE UNIVERSITY OF MISSOURI) 2005.08.11
文献３：JP 4-226393 A (アグファ・ゲヴエルト・ナームロゼ・ベンノートチヤツプ) 1992.08.17
文献４：JP 4-265792 A (イーストマン　コダック　カンパニー) 1992.09.21