

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-538325

(P2016-538325A)

(43) 公表日 平成28年12月8日 (2016. 12. 8)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
C O 7 D 213/22	(2006. 01)	C O 7 D 213/22		2 H O O 6	
C O 7 D 401/14	(2006. 01)	C O 7 D 401/14	C S P	2 K 1 O 1	
G O 2 F 1/15	(2006. 01)	G O 2 F 1/15	5 O 3	4 C O 5 5	
C O 9 K 9/02	(2006. 01)	C O 9 K 9/02	A	4 C O 6 3	
G O 2 C 7/10	(2006. 01)	G O 2 C 7/10			
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 60 頁)					
(21) 出願番号	特願2016-543383 (P2016-543383)	(71) 出願人	507229319	最終頁に続く	
(86) (22) 出願日	平成26年9月16日 (2014. 9. 16)		エシロール アンテルナシオナル (コン		
(85) 翻訳文提出日	平成28年3月16日 (2016. 3. 16)		パニー ジェネラル ドブティック)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/069737		フランス共和国, F-94227 シャ		
(87) 国際公開番号	W02015/040033		ラントン ル ポン, リュ ドゥ パリ		
(87) 国際公開日	平成27年3月26日 (2015. 3. 26)		, 147		
(31) 優先権主張番号	13184771.7	(74) 代理人	110000338	最終頁に続く	
(32) 優先日	平成25年9月17日 (2013. 9. 17)		特許業務法人HARAKENZO WOR		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		LD PATENT & TRADEMA		
			R K		
		(72) 発明者	エイキン, スチュアート		
			イギリス, 7エーダブリュー ワイオー3	最終頁に続く	
			O ヨーク, スカボロー テラス 39		

(54) 【発明の名称】 エレクトロクロミック性の単核及び2核ピオロゲン並びにそれらを含有する光学物品

(57) 【要約】

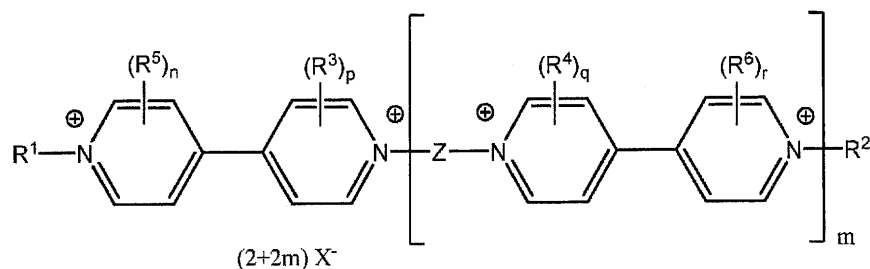
本発明は、一群の新規のエレクトロクロミック材料に関する。さらに詳細には、本発明は、単核又は2核のいずれかのピオロゲン系をベースとするエレクトロクロミック材料と、眼用レンズ等の光学物品を製造するために透過率可変型の媒体としてのこれらのピオロゲン系の使用とに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 1

【化 1】



10

(I)

〔式中、

Z は、

アルキレン；

シクロアルキレン；及び

式 $-R^7-Y-R^8$ （ここで、

20

R^7 及び R^8 は、各々独立して、単結合、アルキレン及びシクロアルキレンから選択され、及び

Y は、アリーレン、シクロアルキレン、ヘテロアリーレン、アリーレン-アリーレン又はアリーレン- $CR'R''$ -アリーレンから選択され、 R' 及び R'' はそれらが結合している炭素と一緒に炭素環基を形成する）の 2 個の基から選択され、

前記アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、及び炭素環基は、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アルキルチオ、ヒドロキシアルキル、アシルオキシ、シクロアルキル、アリール、置換アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール及び置換ヘテロアリールから選択される 1 つ又は複数の置換基で置換されてもよく；m は、0 又は 1

30

であり；
 R^1 及び R^2 は、

Y がアリーレン-アリーレン又はアリーレン-アルキレン-アリーレンである場合、 R^1 及び R^2 は、フェニルでない；m が 0 である場合、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、任意選択により置換されるフェニル基から選択され、 R^1 及び R^2 の少なくとも 1 つは、置換フェニル基から選択され、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、置換フェニル基から選択されるのが好ましい

とする条件で

各々独立して、 $C_6 \sim C_7$ アルキル、及び任意選択により置換されたフェニルから選択され；

40

R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、各々独立して、H、アルキル、アルコキシ、アルキルチオ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、ハロアルキルチオ、ポリアルキレンオキシ、アルコキシカルボニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール及び置換ヘテロアリールから選択され、ここで、アルキル基は、アルコキシ、シクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール及び置換ヘテロアリールから選択される 1 つ又は複数の置換基で置換されてもよく；

n、p、q 及び r は、各々独立して 0～4 の整数であり、n、p、q 及び r が 2 以上である場合、各 R^3 、各 R^4 、各 R^5 又は各 R^6 は、同一でも異なってもよく、及び

X^- は、対イオンである」の化合物。

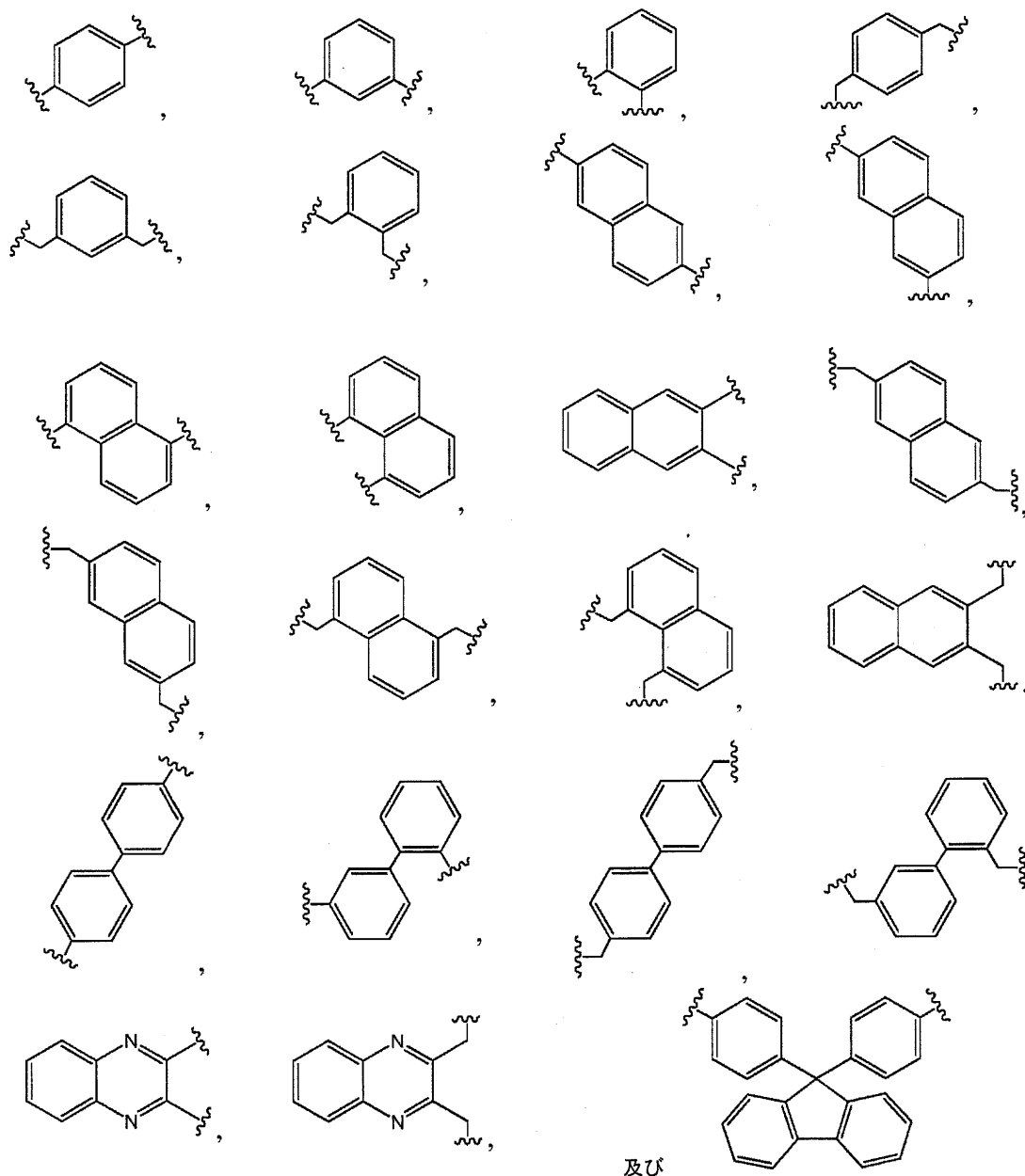
【請求項 2】

50

Zが、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、アリール置換の $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、フェニレン、ナフチレン、($C_1 \sim C_4$ アルキレン)−フェニレン−($C_1 \sim C_4$ アルキレン)、($C_1 \sim C_4$ アルキレン)−ナフチレン−($C_1 \sim C_4$ アルキレン)、キノキサリン−2, 3−ジイル、($C_1 \sim C_4$ アルキレン)−キノキサリン−2, 3−ジイル−($C_1 \sim C_4$ アルキレン)、フェニレン−フェニレン、($C_1 \sim C_4$ アルキレン)−フェニレン−フェニレン−($C_1 \sim C_4$ アルキレン)及びフェニレン−フルオレニレン−フェニレンから選択され、Zが、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_5-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{フェニル})-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-$ 、

【化2】

10



20

30

40

から選択されるのが好ましい請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 が、各々独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコ

50

キシカルボニル、アルカノイル、アロイル、ニトリル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アリール及びヘテロアリールから選択され、前記アリール及びヘテロアリールが、 $C_1 \sim C_4$ アルキル及び $C_1 \sim C_4$ ハロアルキルから選択される1つ又は複数の置換基により置換されてもよく、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 が、各々独立して、メチル、エトキシカルボニル、フェニル、p-メチルフェニル及びp-トリフルオロメチルフェニルから選択されるのが好ましい請求項1又は2に記載の化合物。

【請求項4】

前記対イオン X^- が、ハライド、テトラフルオロボレート、テトラフェニルボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ニトレート、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、トルエンスルホネート、ヘキサクロロアンチモネート、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、パークロレート、アセテート及びスルフェートから選択される請求項1～3のいずれか1項に記載の化合物。

10

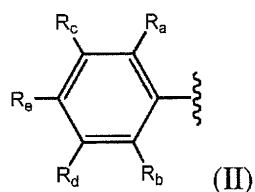
【請求項5】

mが、1であり、且つ R^1 及び R^2 が、 $C_6 \sim C_7$ アルキル、好ましくは C_6H_{13} 、さらに好ましくは $n-C_6H_{13}$ である請求項1～4のいずれか1項に記載の化合物。

【請求項6】

R^1 及び R^2 が、独立して、式(II)

【化3】



20

[式中、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 及び R_e は、各々独立して：

H、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、ハロアルキル、ハロアルコキシ、(ハロアルコキシ)アルキル、アリールアルキル、シクロアルキル、(シクロアルキル)アルキル及び(ヘテロシクロアルキル)アルキル、アルケニル、アルキニル、アリル、ビニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、 $-N(\text{アリール})_2$ 、 $-N(\text{アリール})CO(\text{アリール})$ 、 $-CO-\text{アリール}$ 及び $-CO-$ 置換アリール；
 $-OR^9$ 、 $-SR^9$ 、 $-S(O)R^9$ 、 $-S(O_2)R^9$ 、 $-S(O_2)NR^9R^{10}$ 、 $-NR^9R^{10}$ 、 $-NR^9COR^{10}$ 、 $-NR^9CO(\text{アリール})$ 、 $-NR^9$ アリール、 $-CH_2OR^9$ 、 $-CH_2SR^9$ 、 $-CH_2R^9$ 、 $-CO-R^9$ 及び $-CO_2R^{10}$ (ここで、 R^9 及び R^{10} は、独立してH、アルキル、ハロアルキル、アリールアルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル及びヘテロシクロアルキルアルキルから選択される)；

30

$-S(O_2)NR^{11}R^{12}$ 及び $-NR^{11}R^{12}$ (ここで、 R^{11} 及び R^{12} は、それらが結合している窒素原子と一緒に、窒素原子に加えて、酸素、窒素及び硫黄から選択されるヘテロ原子をさらに1個含んでもよく、ハロゲン、 $-R^9$ 、 $-OR^9$ 、及び $-NR^9R^{10}$ から選択される同一の又は異なる1個又は2個の基により任意選択により置換されてもよく、 R^9 及び R^{10} は、上に定義した通りである、飽和5～7員のヘテロシクロアルキルを形成する)；

40

$-V-W-R^{13}$ (式中、

Vは、酸素、 $-N(R^9)-$ 、硫黄、 $-S(O)-$ 及び $-S(O_2)-$ (ここで、 R^9 は上に定義した通りである) から選択され

Wは、アルキレンであり、ハロゲン及びアルコキシから選択される基により置換されてもよく；

R^{13} は、 $-OR^9$ 、 $-NR^9$ (アルキル) 及び $-SR^9$ (ここで、 R^9 は上に定義し

50

た通りである) から選択され;

OC(O) - R^{1 4} {ここで、R^{1 4} は、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、-W-R^{1 3}、及びアリアル基 (ハロゲン、-R⁹、-OR⁹、-SR⁹、-NR⁹R^{1 0}、-NR^{1 1}R^{1 2}、-CO-R⁹、-CO₂R⁹ (ここで、R⁹、R^{1 0}、R^{1 1}、R^{1 2}、R^{1 3} 及び W は、上に定義した通りである) から選択される 1 ~ 4 個の基により置換されてもよい) から選択される}

から選択される」の任意選択により置換されるフェニル基から選択される請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 7】

R_a、R_b、R_c、R_d 及び R_e が、各々独立して H、シアノ、ハロゲン、ニトロ、ヒドロキシル、アルキル、好ましくは C₄ ~ C₁₂ アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルコシカルボニル、シクロアルキル、アリル、アリアル、及びヘテロアリアルから選択される請求項 6 に記載の化合物。

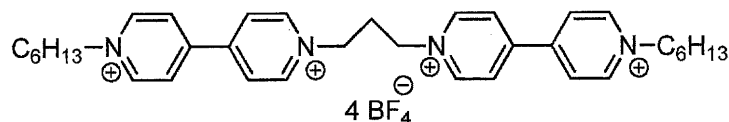
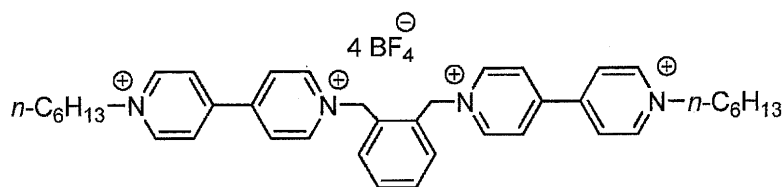
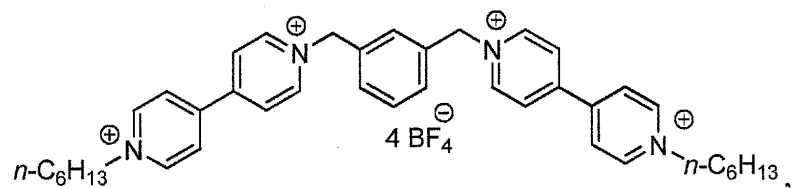
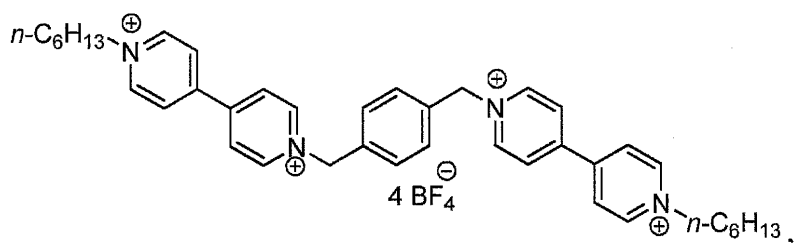
【請求項 8】

R_e が、H であり、R_a、R_b、R_c、及び R_d の少なくとも 1 つが、H でなく、R_a 及び R_b の少なくとも 1 つが、H でないのが好ましい請求項 6 又は 7 に記載の化合物。

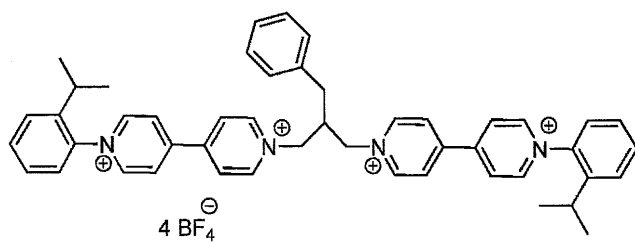
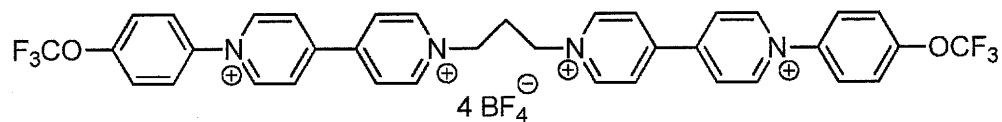
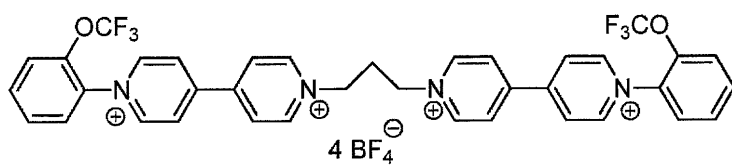
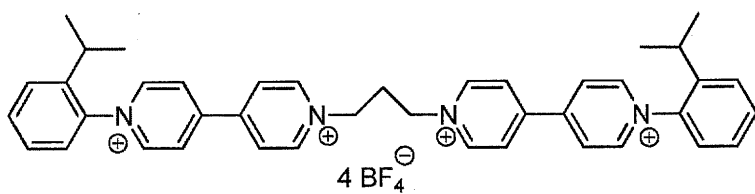
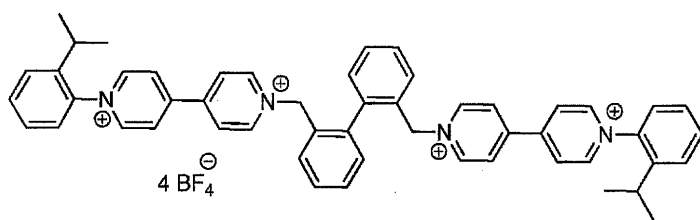
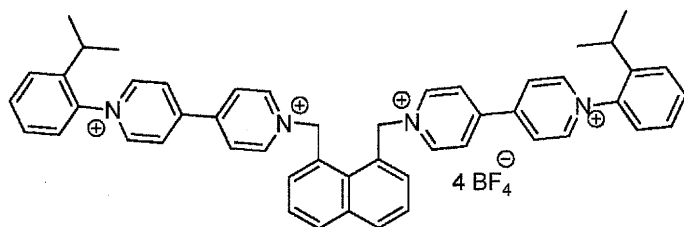
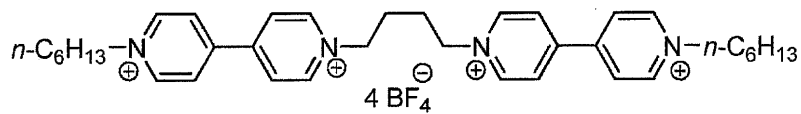
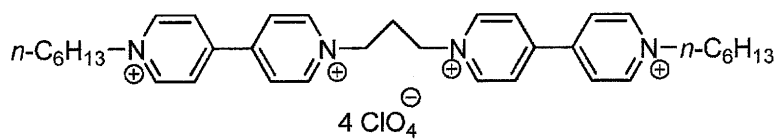
【請求項 9】

前記化合物が

【化 4】



【化 5】



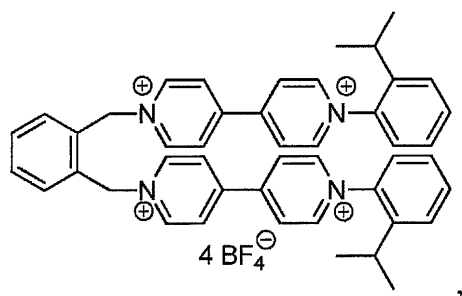
10

20

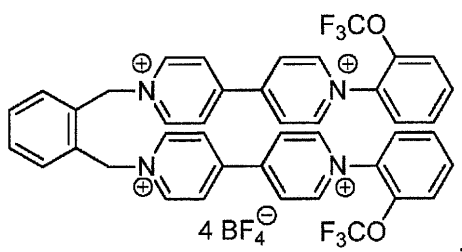
30

40

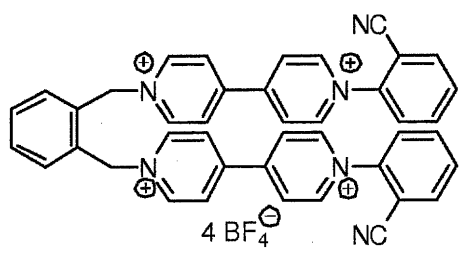
【化 6】



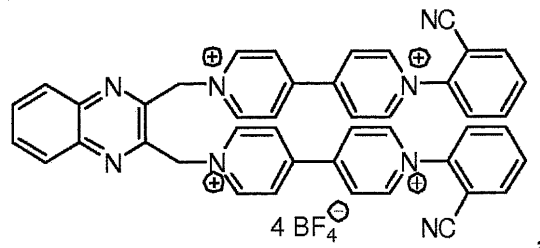
10



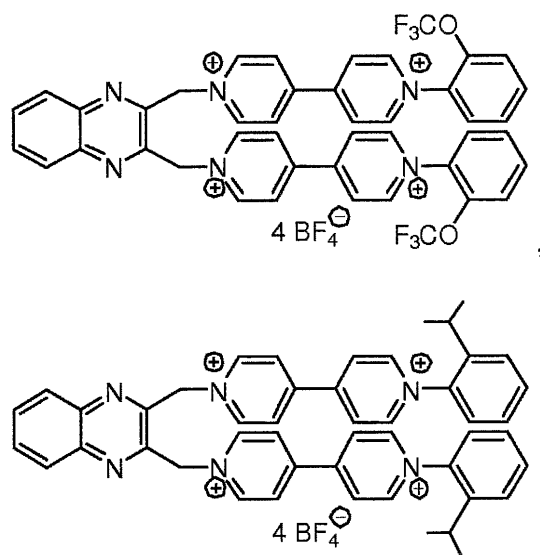
20



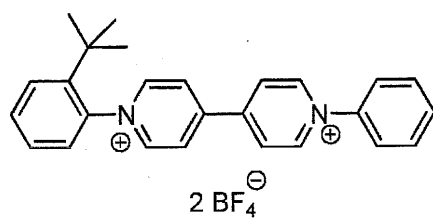
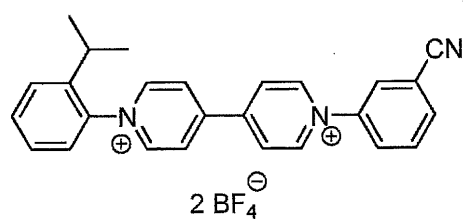
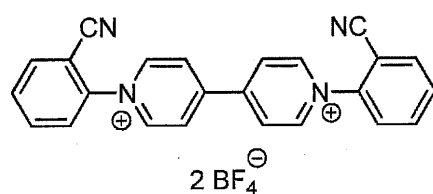
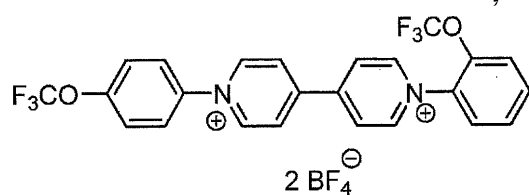
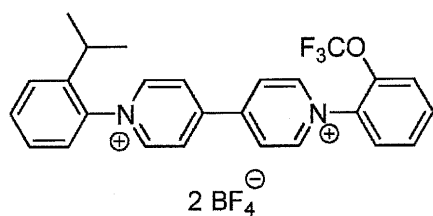
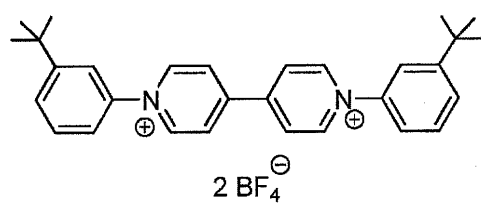
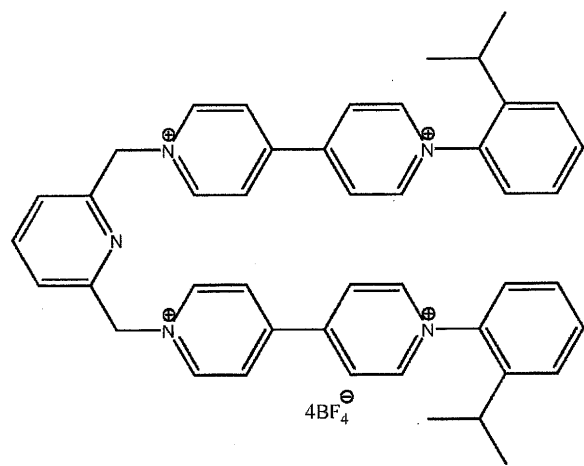
30



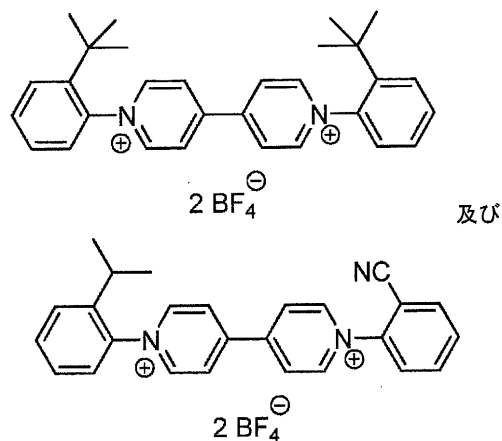
40



【化 7】



【化 8】



10

から選択される請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 9 に定義した少なくとも 1 種の化合物を含むエレクトロクロミック組成物。

【請求項 11】

前記組成物が、液体、メソ形又はゲルのホスト媒体を含む請求項 10 に記載のエレクトロクロミック組成物。

20

【請求項 12】

前記液体又はメソ形のホスト媒体が、有機溶媒、液晶、ポリマー、液晶ポリマー及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項 11 に記載のエレクトロクロミック組成物。

【請求項 13】

請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の化合物又は請求項 10 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の組成物を含むエレクトロクロミック素子。

【請求項 14】

前記素子が、機械的に安定な環境において前記化合物又は前記組成物を保持するための機構を含む請求項 13 に記載のエレクトロクロミック素子。

30

【請求項 15】

前記素子が、前記化合物又は前記組成物を収容するためにその間にギャップを有する 1 対の対向した基材と、互いに隣接する前記の 1 対の基材を保持するためのフレームとを含む請求項 14 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 16】

前記素子が、それらの表面に平行な方向に並置された少なくとも 1 つの透明なセルの配置を備える光学部品を含み、各セルが、強固に近接されており、前記化合物又は前記組成物を含有する請求項 14 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 17】

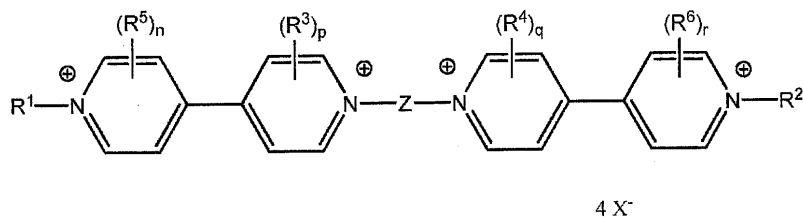
前記エレクトロクロミック素子が、光学物品、好ましくは光学レンズ又は光学フィルタ、ウインドー、とりわけ航空機用ウインドー、サンバイザ、ミラー及びディスプレイ、さらに好ましくは光学レンズから選択される光学物品、最も好ましくは眼用レンズから選択される光学物品から選択される請求項 11 ～ 16 のいずれか 1 項に記載のエレクトロクロミック素子。

40

【請求項 18】

式 (I a)

【化 9】



(Ia)

10

〔式中、Z、R³、R⁴、R⁵、R⁶、n、p、q、r 及び X⁻ は、式 (I) で定義した通りであり、R¹ 及び R² は、式 (II) の任意選択により置換されるフェニル基から独立して選択され、ここで、R_a、R_b、R_c、R_d 及び R_e は、各々独立して：

H、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、ハロアルキル、ハロアルコキシ、(ハロアルコキシ) アルキル、アリールアルキル、シクロアルキル、(シクロアルキル) アルキル及び(ヘテロシクロアルキル) アルキル、アルケニル、アルキニル、アリル、ビニル、アリー

ール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、-N(アリール)₂、-N(アリール)CO(アリール)、-CO-アリール及び-CO-置換アリール；
-OR⁹、-SR⁹、-S(O)R⁹、-S(O₂)R⁹、-S(O₂)NR⁹R¹⁰、
-NR⁹R¹⁰、-NR⁹COR¹⁰、-NR⁹CO(アリール)、-NR⁹アリール、
-CH₂OR⁹、-CH₂SR⁹、-CH₂R⁹、-CO-R⁹ 及び -CO₂R¹⁰ (こ

ここで、R⁹ 及び R¹⁰ は、独立して H、アルキル、ハロアルキル、アリールアルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル及びヘテロシクロアルキルアルキルから選択される)；
-S(O₂)NR¹¹R¹² 及び -NR¹¹R¹² (ここで、R¹¹ 及び R¹² は、それ

らが結合している窒素原子と一緒に、窒素原子に加えて、酸素、窒素及び硫黄から選択さ

れるヘテロ原子をさらに 1 個含んでもよく、ハロゲン、-R⁹、-OR⁹、及び -NR⁹R¹⁰ から選択される同一の又は異なる 1 個又は 2 個の基により任意選択により置換され

てもよく、R⁹ 及び R¹⁰ は、上に定義した通りである、飽和 5～7 員のヘテロシクロアルキルを形成する)；
-V-W-R¹³ (式中、

V は、酸素、-N(R⁹)-、硫黄、-S(O)- 及び -S(O₂)- (ここで、R⁹ は上に定義した通りである) から選択され

W は、アルキレンであり、ハロゲン及びアルコキシから選択される基により置換されてもよく；
R¹³ は、-OR⁹、-NR⁹(アルキル) 及び -SR⁹ (ここで、R⁹ は上に定義した通りである) から選択され；

OC(O)-R¹⁴ {ここで、R¹⁴ は、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、-W-R¹³、及びアリール基(ハロゲン、-R⁹、-OR⁹、-SR⁹、-NR⁹R¹⁰、-NR¹¹R¹²、-CO-R⁹、-CO₂R⁹ (ここで、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³ 及び W は、上に定義した通りである) から選択される 1～4 個の基により置換されてもよい) から選択される}

から選択される] の化合物を調製する方法であって

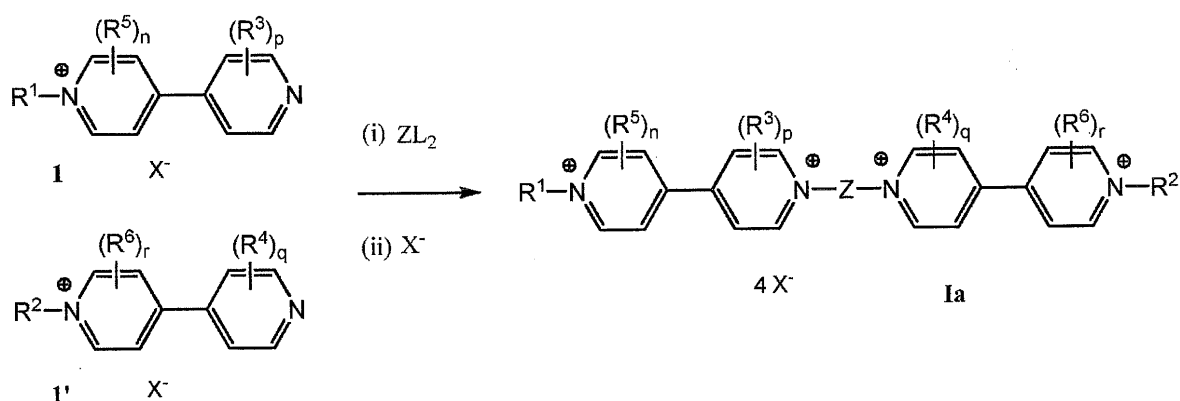
2 種のビピリジニウム塩 (1) 又は (1') を、離脱基がスルホネート及びカルボキシレートから選択される二官能性アルキル化剤 ZL₂ でアルキル化する工程 (i) と、所望の対イオン X⁻ の水溶液でのアニオン交換の工程 (ii) とを備える方法。

20

30

40

【化 10】



10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、一群の新規のエレクトロクロミック材料に関する。さらに詳細には、本発明は、単核又は2核のいずれかのビオロゲン系をベースとするエレクトロクロミック材料と、眼用レンズ等の光学物品を製造するための透過率可変型の媒体としてのこれらのビオロゲン系の使用とに関する。

【背景技術】

【0002】

エレクトロクロミズムは、化合物に電圧が印加される際に色が可逆的に変化する既知の物理的現象であり、ある種の化合物で認められる。この材料は、酸化と還元により、光学特性が可逆的に変化する。通例、エレクトロクロミック材料は、電界が印加されていない場合に無色であり、電界が印加される場合に着色されることがある。

30

【0003】

エレクトロクロミック素子、即ち、その吸光度が電界の存在のみに応じて変化する、エレクトロクロミック化合物含有の素子は、上述のように、2つの状態、即ち、着色状態（電氣的に活性化される場合）と消色状態（活性化されていない状態において）を有することができる。この素子の光学的透過特性は、エレクトロクロミック化合物の性質に依存する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

エレクトロクロミック特性を保持し、且つ広範囲の色を有しながら、高品質の物品、具体的には高品質の眼用レンズを形成するために、透明媒体としてそれらを使用するために、エレクトロクロミック材料を改善する必要性が依然として存在する。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

広範な研究の実施の後に、本発明者らにより、良好なエレクトロクロミック特性（例えば、着色状態における可視光の高吸収、速い発色速度及び退色速度、長期安定性等）を呈するだけでなく、セル内に容易に組み込まれ、例えばエレクトロクロミックレンズを形成することもできる新規なエレクトロクロミック化合物が提供される。

【0006】

現在、本出願人らにより、一群の新規のエレクトロクロミック単核及び2核のビオロゲ

50

ンが合成されるようになった。

【0007】

本発明は、以下に定義される式（I）のエレクトロクロミック化合物に関する。

【0008】

本発明はまた、少なくとも1種の式（I）の化合物を含むエレクトロクロミック組成物にも関する。

【0009】

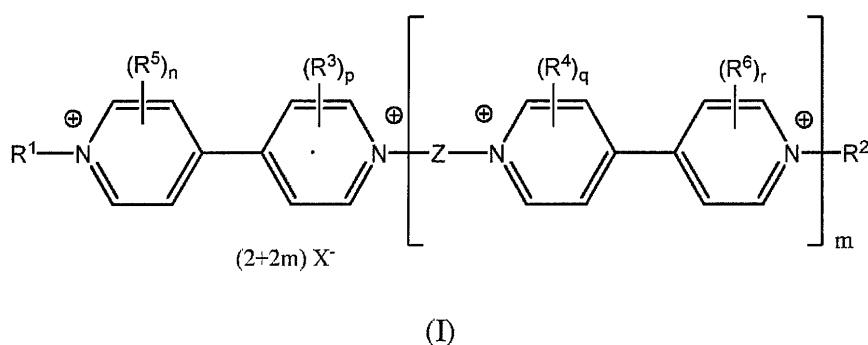
最後に、本発明は、前記エレクトロクロミック組成物を含むエレクトロクロミック素子（例えば、眼用レンズ等）に関する。

【0010】

従って、本発明は、式（I）

【0011】

【化1】



【0012】

〔式中、

Zは、

アルキレン；

シクロアルキレン；及び

式 $-R^7-Y-R^8-$ 、（ここで、

R^7 及び R^8 は、各々独立して、単結合、アルキレン及びシクロアルキレンから選択され、及び

Yは、アリーレン、シクロアルキレン、ヘテロアリーレン、アリーレン-アリーレン又はアリーレン- $CR'R''$ -アリーレンから選択され、 R' 及び R'' はそれらが結合している炭素と一緒に炭素環基を形成する）の2価の基から選択され、

前記アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、及び炭素環基は、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アルキルチオ、ヒドロキシアルキル、アシルオキシ、シクロアルキル、アリール、置換アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール及び置換ヘテロアリールから選択される1つ又は複数の置換基で置換されてもよく；

mは、0又は1であり；

R^1 及び R^2 は、

Yがアリーレン-アリーレン又はアリーレン-アルキレン-アリーレンである場合、 R^1 及び R^2 は、フェニルでない；mが0である場合、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、任意選択により置換されるフェニル基から選択され、 R^1 及び R^2 の少なくとも1つは、置換フェニル基から選択され、 R^1 及び R^2 は、各々独立して、置換フェニル基から選択されるのが好ましい

とする条件で

各々独立して、 $C_6 \sim C_7$ アルキル、及び任意選択により置換されたフェニルから選択さ

れ；

R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、各々独立して、H、アルキル、アルコキシ、アルキルチオ、ハロアルキル、ハロアルコキシ、ハロアルキルチオ、ポリアルキレンオキシ、アルコキシカルボニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール及び置換ヘテロアリールから選択され、ここでアルキル基は、アルコキシ、シクロアルキル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール及び置換ヘテロアリールから選択される 1 つ又は複数の置換基で置換されてもよく；

n 、 p 、 q 及び r は、各々独立して 0～4 の整数であり、 n 、 p 、 q 及び r が 2 以上である場合、各 R^3 、各 R^4 、各 R^5 又は各 R^6 は、同一でも異なってもよく、及び X^- は、対イオンである]

によって表されるエレクトロクロミック化合物に関する。

【発明を実施するための形態】

【0013】

用語「アルキレン」は、1～12 個の炭素原子を含む直鎖又は分岐の炭化水素鎖の任意の 2 価のラジカルを表す。 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン基の例として、 $C_1 \sim C_4$ アルキレン基（例えば、 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-(CH_2)_2-CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ 、又は $-CH(CH_3)-(CH_2)_2-$ 等）、同様に $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_2-CH(CH_3)-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_7-$ 、 $-(CH_2)_8-$ 、 $-(CH_2)_9-$ 、 $-(CH_2)_{10}-$ 、 $-(CH_2)_{11}-$ 、 $-(CH_2)_{12}$ が挙げられる。

【0014】

用語「シクロアルキレン」は、単環式又は二環式の 3～12 員の炭素環の任意のいずれかの 2 価のラジカルを表す。 $C_3 \sim C_{12}$ アルキレン基の例として、シクロプロピレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロヘプチレン、及びデカヒドロナフチレンが挙げられる。

【0015】

用語「アリーレン」は、6～18 個の炭素原子を含む芳香族炭化水素の任意の 2 価のラジカルを表す。 $C_6 \sim C_{18}$ アリーレン基の例として、フェニレン、ナフチレン、アントラセニレン及びフェナントレニレンが挙げられる。

【0016】

用語「炭素環基」は、3～20 個の炭素原子を含む任意の単環式又は縮合多環式の炭化水素環を表し、1 つ又は複数の不飽和を含んでもよい。 $C_3 \sim C_{20}$ 炭素環基の例として、 $C_{10} \sim C_{20}$ 縮合炭化水素環が挙げられ、シクロヘキセニレン、インデン、フルオレン等のように 1 つ又は複数の不飽和を含んでもよい。

【0017】

用語「ハロゲン」は、F、Cl、Br 又は I を含む。好ましいハロゲンは、F 及び Cl である。

【0018】

用語「アルキル」は、1～18 個の炭素原子を含む直鎖又は分岐の炭化水素鎖の任意の 1 価のラジカルを表す。 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基の例として、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基（例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 s -ブチル又は t -ブチル等）、 $C_6 \sim C_8$ アルキル基（例えば、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル又は n -オクチル等）、同様に n -ペンチル、2-エチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルヘキシル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル、 n -ドデシル又は n -オクタデシルが挙げられる。

【0019】

用語「アルコキシ」は、R が $C_1 \sim C_{12}$ アルキルである式 $-OR$ のラジカルを表す。 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基の例として、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_3$ 又は $O(CH_2)$

10

20

30

40

50

C_5H_3 等の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルコキシ基が挙げられる。

【0020】

用語「シクロアルキル」は、単環式又は二環式の 3～12 員の飽和炭素環の任意の 1 個のラジカルを表す。 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキル基の例として、シクロプロピル、シクロペンチル及びシクロヘキシルが挙げられる。

【0021】

用語「アリール」は、6～18 個の炭素原子を含む芳香族炭化水素の任意の 1 個のラジカルを表す。 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール基の例として、フェニル、ナフチル、アントラセニル及びフェナントレニルが挙げられる。

【0022】

用語「置換アリール」は、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アルキニル、ハロアルキル、ハロアルコキシ、アルコキシカルボニル、アルカノイル、アロイル、ホルミル、ニトリル、ニトロ、アミド、アルキルチオ、アルキルスルフィニル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アリールスルホニル、アミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアルキルアミノ及びジアリールアミノから選択される 1 つ又は複数の置換基により置換されている、上に定義した任意の $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール基を表す。置換基が、嵩高い置換基又は電子吸引基から選択されるのが好ましい。置換 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール基の例として、p-メチルフェニル、o-tert-ブチルフェニル、p-トリフルオロメトキシフェニル、o-トリフルオロメトキシフェニル、m-シアノフェニル、o-tert-ブチルフェニル、2, 4-ジニトロフェニル、2, 6-ジイソプロピルフェニル又は 3, 5-ジシアノフェニル等の置換フェニル基が挙げられる。

【0023】

用語「アリールオキシ」は、R が $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール基である式 $-\text{OR}$ のラジカルを表す。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アリールオキシ基の例として、フェニルオキシ及びナフチルオキシが挙げられる。

【0024】

用語「ヘテロアリール」は、独立して酸素、窒素及び硫黄から選択される 1～3 個のヘテロ原子を含む単環式又は二環式の 5～10 員の芳香族基の任意の 1 個のラジカルを表す。 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ ヘテロアリール基の例として、フリル、チエニル、ピロリル、ピラゾイル、イミダゾリル、イソオキサゾリル、イソチアゾイル、チアゾリル、オキサゾリル、1, 2, 3-トリアゾリル、1, 2, 4-トリアゾリル、1-ベンゾフリル、1-ベンゾチエニル、インドリル、ベンゾイミダゾリル、インダゾリル、1, 2-ベンゾイソオキサゾリル、2, 1-ベンゾイソオキサゾリル、1, 2-ベンゾイソチアゾリル、2, 1-ベンゾイソチアゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾトリアゾリル、ピリジル、キノリニル、イソキノリニル、ピリダジニル、シンノリニル、フタラジニル、ピリミジニル、キナゾリニル、ピラジニル及びキノキサリニルが挙げられる。

【0025】

用語「ヘテロアリーレン」は、独立して酸素、窒素及び硫黄から選択される 1～3 個のヘテロ原子を含む単環式又は二環式の 5～10 員の芳香族基の任意の 2 個のラジカルを表す。 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ ヘテロアリーレン基の例として、フリレン、チエニレン、ピロリレン、ピラゾイレン、イミダゾリレン、イソオキサゾリレン、イソチアゾイレン、チアゾリレン、オキサゾリレン、1, 2, 3-トリアゾリレン、1, 2, 4-トリアゾリレン、1-ベンゾフリレン、1-ベンゾチエニレン、インドリレン、ベンゾイミダゾリレン、インダゾリレン、1, 2-ベンゾイソオキサゾリレン、2, 1-ベンゾイソオキサゾリレン、1, 2-ベンゾイソチアゾリレン、2, 1-ベンゾイソチアゾリレン、ベンゾチアゾリレン、ベンゾオキサゾリレン、ベンゾトリアゾリレン、ピリジレン、キノリニレン、イソキノリニレン、ピリダジニレン、シンノリニレン、フタラジニレン、ピリミジニレン、キナゾリニレン、ピラジニレン、及びキノキサリニレンが挙げられる。

【0026】

用語「置換ヘテロアリール」は、アルキル、アルコキシ、アルコキシカルボニル、アル

10

20

30

40

50

カノイル、アロイル、ホルミル、ニトリル、ニトロ、アミド、アルキルチオ、アルキルスルフィニル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アリールスルホニル、アミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、ジアルキルアミノ及びジアリールアミノから選択される1つ又は複数の置換基により置換されている、上に定義した任意のヘテロアリール基を表す。置換基が、嵩高い置換基又は電子吸引基から選択されるのが好ましい。置換 $C_5 \sim C_{10}$ ヘテロアリール基の例として、4-メチルチエニル、5-メチル-2-チエニル、6-メチル-2-ピリジル、N-メチルピロール-2-イル及びN-フェニルインドール-3-イルが挙げられる。

【0027】

用語「ハロアルキル」は、1つ又は複数のハロゲン原子（例えば、F又はCl等）により置換されている任意の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基を表す。 $C_1 \sim C_{12}$ ハロアルキル基の例として、 $C_1 \sim C_{12}$ パーハロアルキル基、特に、 $-CF_3$ 等の $C_1 \sim C_4$ パーハロアルキル基、同様に $C_1 \sim C_{12}$ （パーハロアルキル）アルキル基、特に、 $-CH_2CF_3$ 等の（ $C_1 \sim C_4$ パーハロアルキル）-（ $C_1 \sim C_4$ アルキル）基が挙げられる。

10

【0028】

用語「ハロアルコキシ」は、Rが $C_1 \sim C_{12}$ ハロアルキルである式 $-OR$ のラジカルを表す。 $C_1 \sim C_{12}$ ハロアルコキシの例として、 $C_1 \sim C_{12}$ パーハロアルコキシ基、特に $-OCF_3$ 等の $C_1 \sim C_4$ パーハロアルコキシ基、同様に $C_1 \sim C_{12}$ （パーハロアルキル）アルコキシ基、特に $-OCH_2CF_3$ 等の（ $C_1 \sim C_4$ パーハロアルキル）-（ $C_1 \sim C_4$ アルコキシ）基が挙げられる。

20

【0029】

用語「アルキルチオ」は、Rが $C_1 \sim C_{12}$ アルキルである式 $-SR$ のラジカルを表す。 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基の例として、 $-SCH_3$ 及び $-SCH_2CH_3$ が挙げられる。

【0030】

用語「ハロアルキルチオ」は、Rが $C_1 \sim C_{12}$ ハロアルキルである式 $-SR$ のラジカルを表す。 $C_1 \sim C_{12}$ ハロアルコキシ基の例として、 $C_1 \sim C_{12}$ パーハロアルキルチオ基、特に $-SCF_3$ 等の $C_1 \sim C_4$ パーハロアルキルチオ基、同様に $C_1 \sim C_{12}$ （パーハロアルキル）アルキルチオ基、特に $-SCH_2CF_3$ 等の（ $C_1 \sim C_4$ パーハロアルキル）-（ $C_1 \sim C_4$ アルキルチオ）基が挙げられる。

30

【0031】

用語「ヒドロキシアルキル」は、1つ又は複数のヒドロキシル基により置換されている任意の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基を表す。 $C_1 \sim C_{12}$ ヒドロキシアルキル基の例として、 $-CH_2OH$ 及び $-CH_2CH_2OH$ が挙げられる。

【0032】

用語「アシルオキシ」は、Rが $C_1 \sim C_{12}$ アルキルである式 $-OC(O)R$ のラジカルを表す。 $C_1 \sim C_{12}$ アシルオキシ基の例として、 $-OC(O)CH_3$ 及び $-OC(O)CH_2CH_3$ が挙げられる。

【0033】

用語「ポリアルキレンオキシ」は、R'が $C_1 \sim C_{12}$ アルキレンであり、Rが $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであり、mが1～12の整数である式 $-O(R'O)_mR$ のラジカルを表す。ポリ（ $C_1 \sim C_{12}$ アルキレンオキシ）基の例として、 $OCH_2CH_2OCH_3$ が挙げられる。

40

【0034】

用語「アルコキシカルボニル」は、Rが $C_1 \sim C_{18}$ アルキルである式 $-C(O)OR$ のラジカルを表す。 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシカルボニル基の例として、 $-C(O)OCH_3$ 及び $-C(O)OC_2H_5$ 等の $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル基が挙げられる。

【0035】

式(I)において、Zは、「核中心」と呼ばれ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキレン、 $C_3 \sim C_{14}$ アリーレン、 $C_5 \sim C_{10}$ ヘテロアリーレン、（ $C_1 \sim$

50

C_4 アルキレン) - ($C_3 \sim C_{14}$ アリーレン)、($C_1 \sim C_4$ アルキレン) - ($C_3 \sim C_{14}$ ヘテロアリーレン)、($C_1 \sim C_4$ アルキレン) - ($C_3 \sim C_{14}$ アリーレン) - ($C_1 \sim C_4$ アルキレン)、($C_1 \sim C_4$ アルキレン) - ($C_3 \sim C_{14}$ ヘテロアリーレン) - ($C_1 \sim C_4$ アルキレン)、($C_3 \sim C_{14}$ アリーレン) - ($C_3 \sim C_{14}$ アリーレン)、($C_1 \sim C_4$ アルキレン) - ($C_3 \sim C_{14}$ アリーレン) - ($C_3 \sim C_{14}$ アリーレン) - ($C_1 \sim C_4$ アルキレン)、及び ($C_3 \sim C_{14}$ アリーレン) - ($CR'R''$) - ($C_3 \sim C_{14}$ アリーレン) から選択されるのが好ましく、 R' 及び R'' は、それらが結合している炭素と一緒に $C_3 \sim C_{20}$ 炭素環基を形成し；アリーレン及びシクロアルキレン基は、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ及び $C_3 \sim C_7$ シクロアルキルから選択される1つ又は複数の置換基により置換されてもよく、アルキレン基は、ハロゲン、 $C_3 \sim C_{14}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{12}$ アシルオキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ ヒドロキシアルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、フェニル、フェニルオキシ及び置換フェニルから選択される1つ又は複数の置換基により置換されてもよい。具体的には、置換アルキレンは、 $-CH_2(CR^aR^b)CH_2-$ を含み、 R^a 及び R^b は、独立して H、 $C_3 \sim C_{14}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、(シクロアルキル)メチル、アリール、置換アリール、アリールアルキル (例えば、ベンジル又はフェニル ($C_2 \sim C_7$ アルキル) 等)、フェニルオキシエチル、置換アリールアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_2 \sim C_{12}$ アシルオキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ ヒドロキシアルキル、及び $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシメチルから選択されてもよい。

10

【0036】

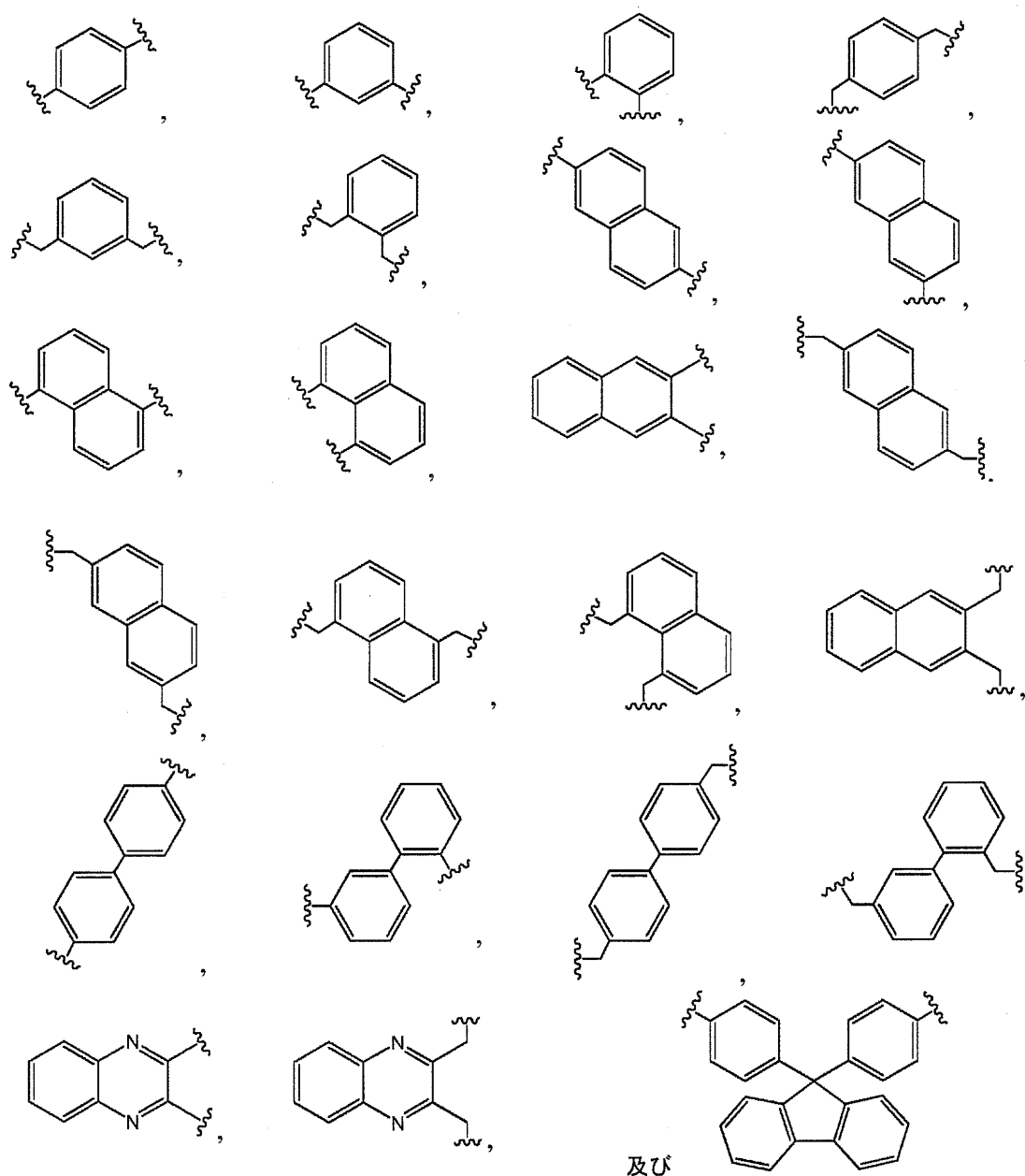
20

Z が、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、アリール置換の $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、フェニレン、ナフチレン、($C_1 \sim C_4$ アルキレン) - フェニレン - ($C_1 \sim C_4$ アルキレン)、($C_1 \sim C_4$ アルキレン) - ナフチレン - ($C_1 \sim C_4$ アルキレン) (例えば、ナフチレンビス(メチレン)等)、キノキサリン-2, 3-ジイル、($C_1 \sim C_4$ アルキレン) - キノキサリン-2, 3-ジイル - ($C_1 \sim C_4$ アルキレン) (例えば、キノキサリン-2, 3-ジイルビス(メチレン)等)、フェニレン-フェニレン、($C_1 \sim C_4$ アルキレン) - フェニレン - フェニレン - ($C_1 \sim C_4$ アルキレン) 及びフェニレン-フルオレニレン-フェニレンから選択されるのがさらに好ましい。例えば、 Z は、 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(CH_2$ フェニル) $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、

30

【0037】

【化 2】



【 0 0 3 8 】

から選択されてよい。

【 0 0 3 9 】

R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、各々独立してC₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルコキシカルボニル、アルカノイル、アロイル、ニトリル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アリール及びヘテロアリールから選択されてるのが好ましく、アリール及びヘテロアリールは、C₁～C₄アルキル及びC₁～C₄ハロアルキルから選択される1つ又は複数の置換基により置換されてもよい。アリール、ヘテロアリール、置換アリール及び置換ヘテロアリールが、特に好ましく、例えば、フェニル、トリル及びクミル等の任意選択により置換されたフェニルは、本発明の化合物の活性化電位の低減を誘起するので、それらはさらに特に好ましい。さらに、本発明の化合物のビオロゲン核上のこのような置換基の存在によりもたらされる立体障害により、電極表面上又は近くのスタッキング現象が起因となり生じる芳香族ビオロゲン核間のπ-π相互作用が回避されると確信されている。

例えば、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、独立してメチル、エトキシカルボニル、フェニル、*p*-メチルフェニル及び *p*-トリフルオロメチルフェニル、好ましくはフェニル、*p*-メチルフェニル及び *p*-トリフルオロメチルフェニルから選択されてもよい。

【0040】

n 、 p 、 q 及び r は、各々独立して 0～4 の整数であり、 n 、 p 、 q 及び r が 2 以上である場合、各 R^3 、各 R^4 、各 R^5 又は各 R^6 は、同一であっても又は異なってもよい。 p と q の少なくとも 1 つが 1～4 の整数である場合、 n 及び r は 0 であり、逆に n と r の少なくとも 1 つが 1～4 の整数である場合、 p 及び q は 0 であるのが好ましい。好適な一実施形態において、 n 及び r は 0 であり、 p 及び q は 2 である。そのような実施形態において、2 つの R^3 置換基、うやうやしくも 2 つの R^4 置換基は、同一である。2 つの R^3 置換基、うやうやしくも 2 つの R^4 置換基は、互いにメタ位に配置し、核中心 Z に対して全てオルト位であるのが好ましい。さらに、 R^3 置換基は、 R^4 置換基と類似しても又は異なってもよい。別の一実施形態において、 n 、 p 、 q 及び r は、0 である。

10

【0041】

対イオン X^- は、式 (I) のビオロゲン化合物の電気的中性を維持する任意のアニオンであってよい。 X^- は、ハライド、好ましくはフルオリド及びクロリド、テトラフルオロボレート、テトラフェニルボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ニトレート、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、トルエンスルホネート、ヘキサクロロアンチモネート、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、パークロレート、アセテート並びにスルフェートから選択されるのが好ましい。

20

【0042】

第一実施形態において、本発明は、式 (I) [式中、 Z 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 n 、 p 、 q 、 r 及び X^- は、上に定義した通りであり、 m は、1 であり、 R^1 及び R^2 は、 $C_6 \sim C_7$ アルキル、好ましくは C_6H_{13} 、さらに好ましくは $n-C_6H_{13}$ である] の化合物に関する。出願人は、 $C_6 \sim C_7$ アルキル置換基が、消色状態への速い退色速度を維持しながら、エレクトロクロミック組成物に用いられる、プロピレンカーボネート等の従来の溶媒中で良好な溶解度を有することを見出した。実際に、 $C_1 \sim C_5$ アルキル置換の 2 核ビオロゲン化合物は、エレクトロクロミック組成物に用いられる従来の溶媒に可溶化しにくい。それに反して、高度にアルキル置換された 2 核ビオロゲン化合物は、良好な溶解度を有する。しかしながら、2 核ビオロゲン化合物が、炭素原子を 8 個以上有する長鎖アルキルで置換された場合、退色速度が低下することがあり、それにより消色状態への速い可逆性が妨げられる。

30

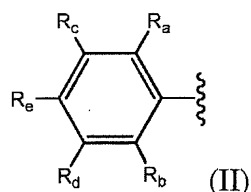
【0043】

第二実施形態において、本発明は、式 (I) [式中、 Z 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 n 、 p 、 q 、 r 及び X^- は、上に定義した通りであり、 R^1 及び R^2 は、任意選択により置換されるフェニル基から独立して選択されるが、但し、 m が 0 である場合、 R^1 と R^2 の両方が、共にフェニルであることはなく、好ましくは R^1 と R^2 のどちらもフェニルでない] の化合物に関する。言い換えれば、 R^1 及び R^2 は、各々独立して任意選択により置換されるフェニル基から選択され、 R^1 と R^2 の少なくとも一方は、置換フェニル基から選択され、好ましくは R^1 及び R^2 は、各々独立して置換フェニル基から選択される。本発明者らは、フェニル基の存在により、本発明の化合物が安定化され、その結果として、ビオロゲン化合物の活性化電位が下がり、それは、還元電位の増大に相当対応することを認めている。任意選択により置換されるフェニル基は、式 (II)

40

【0044】

【化 3】



【0045】

10

〔式中、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 及び R_e は、各々独立して：

H、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、ハロアルキル、ハロアルコキシ、（ハロアルコキシ）アルキル、アリールアルキル、シクロアルキル、（シクロアルキル）アルキル及び（ヘテロシクロアルキル）アルキル、アルケニル、アルキニル、アリル、ビニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、 $-N$ （アリール）₂、 $-N$ （アリール） CO （アリール）、 $-CO$ -アリール及び $-CO$ -置換アリール；

$-OR^9$ 、 $-SR^9$ 、 $-S(O)R^9$ 、 $-S(O_2)R^9$ 、 $-S(O_2)NR^9R^{10}$ 、 $-NR^9R^{10}$ 、 $-NR^9COR^{10}$ 、 $-NR^9CO$ （アリール）、 $-NR^9$ アリール、 $-CH_2OR^9$ 、 $-CH_2SR^9$ 、 $-CH_2R^9$ 、 $-CO-R^9$ 及び $-CO_2R^{10}$ （ R^9 及び R^{10} は、独立してH、アルキル、ハロアルキル、アリールアルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル及びヘテロシクロアルキルアルキルから選択される）；

$-S(O_2)NR^{11}R^{12}$ 及び $-NR^{11}R^{12}$ （ R^{11} 及び R^{12} は、それらが結合している窒素原子と一緒に、窒素原子に加えて、酸素、窒素及び硫黄から選択されるヘテロ原子をさらに1個含んでもよく、ハロゲン、 $-R^9$ 、 $-OR^9$ 、及び $-NR^9R^{10}$ から選択される同一の又は異なる1個又は2個の基により任意選択により置換されてもよく、 R^9 及び R^{10} は、上に定義した通りである、飽和5～7員のヘテロシクロアルキルを形成する）；

$-V-W-R^{13}$ （式中、

V は、酸素、 $-N(R^9)-$ 、硫黄、 $-S(O)-$ 及び $-S(O_2)-$ （ R^9 は上に定義した通りである）から選択され

W は、アルキレンであり、ハロゲン及びアルコキシから選択される基により置換されてもよく；

R^{13} は、 $-OR^9$ 、 $-NR^9$ （アルキル）及び $-SR^9$ （ R^9 は上に定義した通りである）から選択され；

$OC(O)-R^{14}$ {ここで、 R^{14} は、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、 $-W-R^{13}$ 、及びアリール基（ハロゲン、 $-R^9$ 、 $-OR^9$ 、 $-SR^9$ 、 $-NR^9R^{10}$ 、 $-NR^{11}R^{12}$ 、 $-CO-R^9$ 、 $-CO_2R^9$ （ここで、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び W は、上に定義した通りである）から選択される1～4個の基により置換されてもよい）から選択される}

から選択される〕により表される。

【0046】

具体的には、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 及び R_e は、独立してH、ハロゲン、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、アルキル（好ましくは $C_4 \sim C_{12}$ アルキル）、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルキルチオ、アシル、アロイル、アルコキシカルボニル、シクロアルキル、アリル、アリール、ベンジル、及びヘテロアリールから選択されてもよい。特定の実施形態において、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 及び R_e の少なくとも1つは、Hでない。 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 及び R_e の少なくとも1つは、ハロゲン、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、ハロアルキル、ハロアルコキシ、アルコキシカルボニル、アリル、アリール及びヘテロアリールから選択されるのが好ましい。実際に、発明者らは、そのような電子吸引性の置換基が、ラジカルカチオンを安定化させ、それにより活性化電位の低減

50

という結果がもたらされることを見出している。好適な実施形態において、 R_e は、Hであり、 R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d の少なくとも1つは、Hでなく、好ましくは R_a と R_b の少なくとも一方が、Hでない。

【0047】

好適な変形形態において、具体的には、 R_1 と R_2 が異なるように選択された場合に、 R_1 と R_2 の少なくとも一方は、式(I I)の基であり、この式中、 R_e は、Hであり、 R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d の少なくとも1つは、Hでなく、独立してハロゲン、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルコキシカルボニル、シクロアルキル、アリル、アリール及びヘテロアリールから選択されてもよい。

10

【0048】

別の好適な一変形形態において、具体的には、 R_1 と R_2 が異なるように選択され、 m が0である場合に、 R_1 と R_2 の少なくとも一方は、式(I I)の基であり、 R_e は、Hであり、 R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d の少なくとも1つは、Hでなく、独立してハロゲン、シアノ、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルコキシカルボニル、シクロアルキル、アリル、及びヘテロアリールから選択されてもよい。

【0049】

別の一変形形態において、具体的には、 R_1 と R_2 が同一であるように選択され、 m が0である場合に、 R_e は、Hであり、 R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d の少なくとも1つは、Hでなく、独立してハロゲン、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、 $C_4 \sim C_{12}$ アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルコキシカルボニル、シクロアルキル、アリル、アリール及びヘテロアリールから選択されてもよい。

20

【0050】

別の一変形形態において、具体的には、 $m=0$ である場合、 R_e は、Hであり、 R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d の少なくとも1つは、Hでなく、独立してハロゲン、シアノ、ヒドロキシル、 $C_4 \sim C_{12}$ アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルコキシカルボニル、シクロアルキル、アリル、及びヘテロアリールから選択されてもよい。

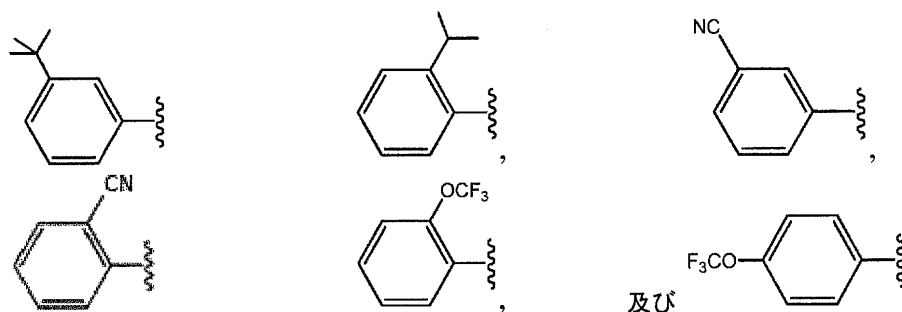
【0051】

例えば、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 及び R_e の少なくとも1つは、メチル、*i*-プロピル、*t*-ブチル、シアノ、トリフルオロメトキシ（好ましくはトリフルオロメトキシ）から選択されてもよい。従って、 R^1 及び R^2 は、独立して

30

【0052】

【化4】



40

【0053】

から選択されてもよい。

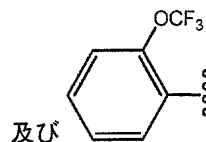
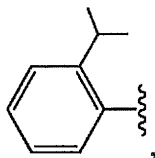
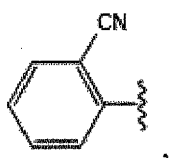
【0054】

50

好適な実施形態において、 R^1 及び R^2 は、式 (I I) の置換フェニル基から独立して選択され、その式中で、 R_c 、 R_d 及び R_e は、Hであり、 R_a 及び R_b は、上に定義した通りであるが、但し、 R_a と R_b の少なくとも一方は、Hでない。具体的には、 R^1 及び R^2 は

【0055】

【化5】



10

【0056】

から選択されてもよい。

【0057】

実際に、出願人は、フェニル基のオルト位における置換基の存在により、メタ位（メタ位自体はパラ位と比べると浅色効果をもたらす）と比べると浅色効果が結果として生じることを見出した。実際に、置換基が、フェニル基のパラ位にある場合、類似化合物の吸収スペクトルにおける極大波長 λ_{max} は、メタ位にある場合より高く、オルト位にある場合よりもなおさらに高い。結果として、本発明は、その着色状態において、具体的には低い可視波長（即ち、青色又は緑色の着色状態）において、良好な安定性を付与し、近似した酸化還元電位値を互いに付与する新規のエレクトロクロミック化合物を提供する一方、広範囲の色を有することが可能である。

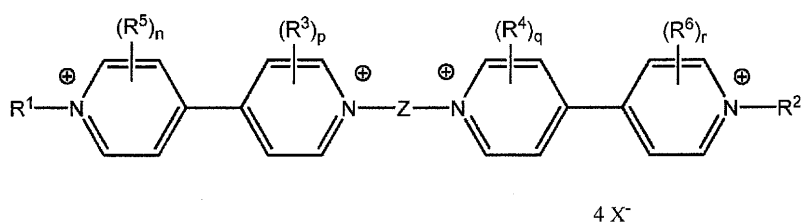
20

【0058】

第三実施形態において、本発明は、式 (I a)

【0059】

【化6】



30

(Ia)

【0060】

〔式中、Z、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、n、p、q、r 及び X^- は、式 (I) で定義した通りである〕の化合物に関する。 R^1 及び R^2 が、第二実施形態において定義される式 (I I) の任意選択により置換されるフェニル基から独立して選択されるのが好ましい。

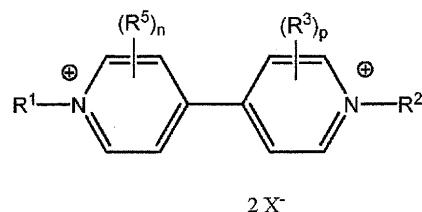
40

【0061】

第四実施形態において、本発明は、式 (I b)

【0062】

【化 7】



(Ib)

10

【0063】

〔式中、Z、R³、R⁴、R⁵、R⁶、n、p、q、r 及び X⁻ は、式 (I) で定義した通りであり、R¹ 及び R² は、第二実施形態において定義された式 (II) の任意選択により置換されるフェニル基から独立して選択されるが、但し、R_a、R_b、R_c、R_d 及び R_e の少なくとも 1 つは、H でない〕の化合物に関する。具体的には、R₁ 及び R₂ が同一であるように選択される場合において、R_e は、H であり、R_a、R_b、R_c 及び R_d の少なくとも 1 つは、H でなく、独立してハロゲン、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、C₄～C₁₂ アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルコキシカルボニル、シクロアルキル、アリル、アリール及びヘテロアリールから選択されてもよい。

20

【0064】

具体的には、好適な一実施形態において、本発明の化合物は、以下からなる群から選択される。

【0065】

【表 1】

化合物	式
1-1	
1-2	
1-3	
1-4a	
1-4b	
1-5	
2-1	
2-2	

10

20

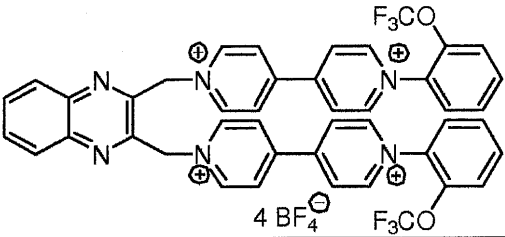
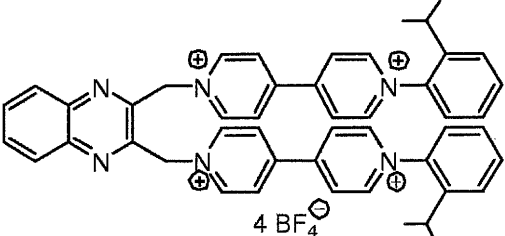
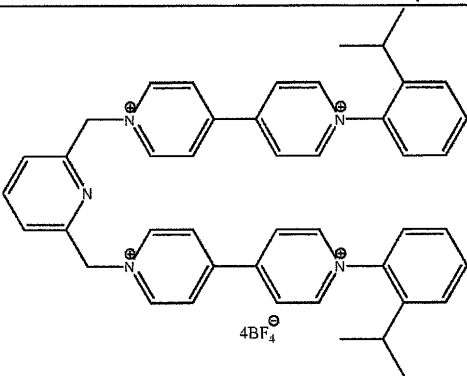
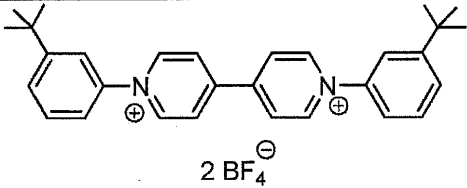
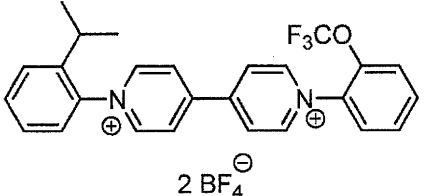
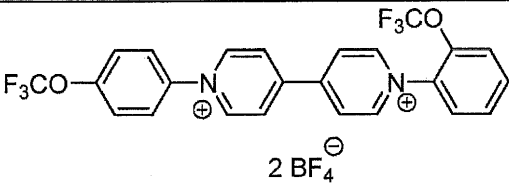
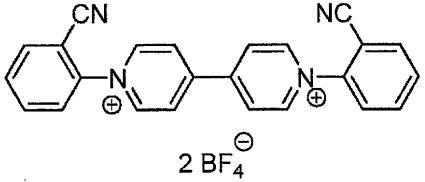
30

40

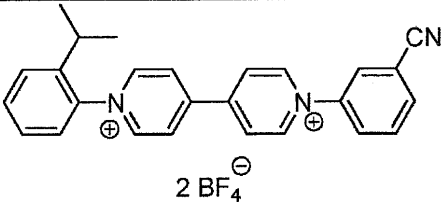
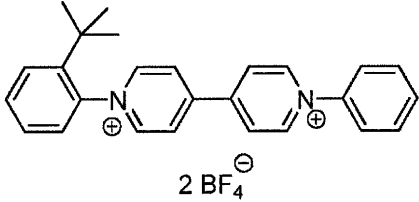
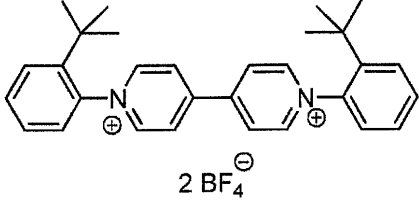
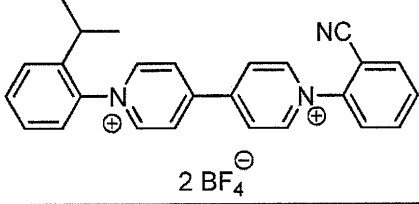
【表 2】

2-3		
2-4		10
2-5		
2-6		20
2-7		
2-8		30
2-9		40
2-10		

【表 3】

2-11	 4 BF_4^-	
2-12	 4 BF_4^-	10
2-13	 4 BF_4^-	20
3-1	 2 BF_4^-	30
3-2	 2 BF_4^-	
3-3	 2 BF_4^-	40
3-4	 2 BF_4^-	

【表 4】

3-5	
3-6	
3-7	
3-8	

10

20

【0069】

式（I）によって表される化合物は、当技術分野において既知の様々な方法に基づいて調製されてよい。しかしながら、本発明者らは、式（I）の化合物、具体的には置換フェニル末端基を有する式（I a）の化合物を調製するために特に有利な方法を見出している。

30

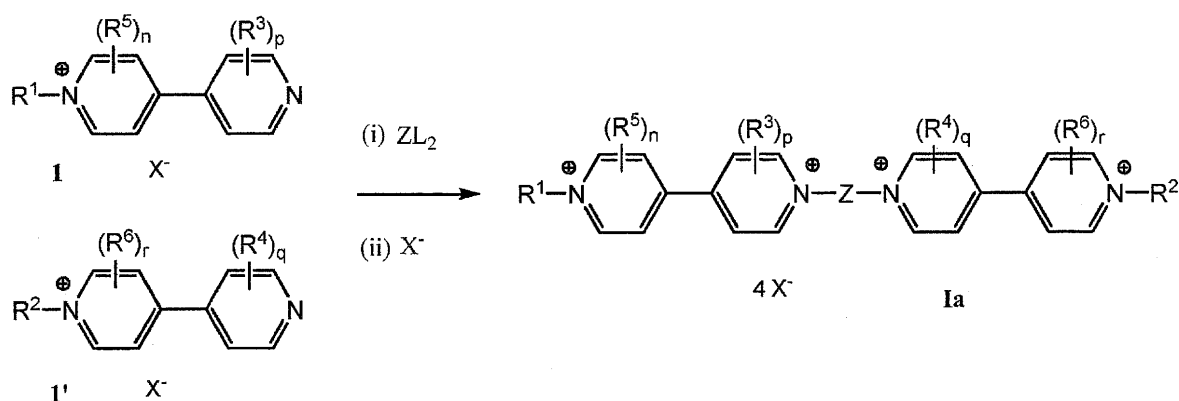
【0070】

従って、本発明は、式（I a）の化合物を調製する方法に関し、（1）又は（1'）により表される、テトラフルオロボレート等の非求核性の対イオンを有する2種のビピリジニウム塩を、式ZL₂の二官能性アルキル化剤（その離脱基Lが、メタンスルホネート、p-トルエンスルホネート、p-ニトロベンゾエート、トリフルオロメタンスルホネート（トリフレート）、ノナフルオロブタンスルホネート（ノナフレート）及びペンタフルオロベンゼンスルホネート等のスルホン酸基及びカルボキシレート基から選択される）でアルキル化する工程（i）を備える。これらのうち、トリフレートが好ましく、混合トリフレートテトラフルオロボレート塩を生じる。続いての工程（ii）は、NaBF₄水溶液等の水溶液でのアニオン交換であり、以下のスキームAに示す二重のビオロゲン生成物（I a）を生じる。

40

【0071】

【化 8】



10

スキームA

【0072】

スキームAにおいて、Zは、上で定義した核中心であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、上に定義した通りである。

20

【0073】

本発明に基づいた合成化合物のさらなる例は、以下に図示される。

【0074】

本発明はまた、酸化エレクトロクロミック化合物として上に定義した式(I)の少なくとも1種の化合物を含むエレクトロクロミック組成物にも関する。1種又は複数の追加の酸化エレクトロクロミック化合物が、組成物の着色状態の色又は明暗度を適合させるために、本発明の組成物に添加されることができる。前記の追加の化合物は、相溶性の色素又は顔料等の、式(I)の別の化合物又は異なる化合物であり得る。例えば、追加の酸化エレクトロクロミック化合物は、アルキルビオロゲン、アリールビオロゲン、アルキルアリールビオロゲン又はアントラキノン及び誘導体から選択され得る。追加の化合物が、式(I)の化合物に近似した酸化還元電位を有するのが好ましい。この組成物はまた、少なくとも1種の還元化合物も含む。還元化合物は、またエレクトロクロミック化合物でもあり得る。還元化合物の例として、5, 10-ジヒドロフェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、N, N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、チオアントレン、テトラチアフルバレン、フェロセン及びそれらの誘導体が挙げられる。

30

【0075】

本発明の組成物は、エレクトロクロミック化合物がその中で溶解されるのが好ましい、液体、メソ形又はゲルのホスト媒体を含んでもよい。その液体又はメソ形のホスト媒体は、有機溶媒、液晶、ポリマー又は液晶ポリマー及びそれらの混合物からなる群から選択されるのが好ましい。

40

【0076】

適切な溶媒は、組成物のエレクトロクロミック化合物と反応できない酸化還元不活性溶媒である。適切な溶媒の例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、アセトロンニトリル、プロピオニトリル、ベンズニトリル、グルタロニトリル、メチルグルタロニトリル、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、スルホラン、3-メチルスルホラン、ベンゼン、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン、エタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、2-メトキシエチルエーテル、キシレン、シクロヘキサン、3-メチルシクロヘキサノン、酢酸エチル、フェニル酢酸エチル、テトラヒドロフラン、メタノール、プロピオン酸メチル、エチレングリコール、エチレンカーボネート、イオン性液体、及びそれらの混合物である。カーボネー

50

ト、具体的にはプロピレンカーボネートが優先される。

【0077】

本発明で使用するよい液晶媒体には、ネマチック又はキラルネマチック媒体のような材料（これらに限定されない）が含まれる。

【0078】

本発明で使用するよいポリマーには、溶媒に可溶であるポリマー、具体的にはPMMA又は他のアクリレートポリマー、ポリウレタン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、酢酸ポリビニル、ポリ（N-ビニルピロリドン）、及びフッ化ポリビニリデン（これらに限定されない）が含まれる。

【0079】

別の方法として、ポリマー液晶媒体は、ホスト材料として使用できる。これらの液晶、ポリマーの高分子液晶媒体は、有機溶媒、例えば上述の有機溶媒の1種と組み合わせて一般的に使用される。

【0080】

本発明はまた、式（I）の化合物又は本発明に基づく組成物を含むエレクトロクロミック素子にも関する。前記素子は、光学物品、好ましくは光学レンズ、又は光学フィルタ、ウィンドー、好ましくは航空機用ウィンドー、サンバイザ、ミラー及びディスプレイ、具体的にはセグメント化又はマトリックス型ディスプレイから選択されてもよい。本発明の素子は、光学物品、さらに好ましくは光学レンズ、及び尚さらに好ましくは眼用レンズであるのが好ましい。

【0081】

眼用レンズの非限定的の例として、単一視又は複眼レンズを含む修正レンズ及び非修正レンズ（それらはセグメント化されているかセグメント化されていないかのいずれかであってよい）だけでなく、視力を矯正、保護、又は強化するのに使用される他の要素（コンタクトレンズ、眼内レンズ、拡大レンズ及び保護用レンズ又はサンバイザ（これらに限定されない）を含む）が挙げられる。ディスプレイの要素及び素子の非限定的な例として、スクリーン及びモニターが挙げられる。ウィンドーの非限定的な例として、自動車用、船舶用及び航空機用のウィンドー、フィルタ、シャッター、並びに光学スイッチが挙げられる。

【0082】

機械的に安定して本発明の組成物を保持するのに好ましい素子は、ホスト媒体と前記化合物又は本発明の前記組成物との混合物を収容するためにその間にギャップを有する1対の対向した基材と、互いに隣接する前記の1対の基材を保持するためのフレームとを含むことが可能である。

【0083】

本発明の別の素子は、国際公開第2006/013250号パンフレットに開示されるようにその表面に平行な方向に並置された少なくとも1つの透明なセルの配置を備える光学部品を含み、各セルは、強固に近接されており、前記液体、メソ形、又はゲルのホスト媒体と前記少なくとも1種の本発明の化合物を含有する。本発明に基づく他の素子は、少なくとも1種の本発明の化合物を含む、仏国特許第2937154号明細書又は仏国特許第2950710号明細書に記載される素子であり得る。

【実施例】

【0084】

本発明は、以下の非限定な実施例によってさらに例証されるだろう。実施例は、例証することだけを目的として付与され、添付の特許請求の範囲を制限するべきではない。

【0085】

実施例1

化合物2-1の合成：1', 1'''-[ナフタレン-1, 8-ジイル-ビス（メチレン）]-ビス{1-（2-イソプロピルフェニル）-[4, 4'-ビピリジン]-1, 1'-ジイウム} テトラキス（テトラフルオロボレート）

10

20

30

40

50

1-(2,4-ジニトロフェニル)-4,4'-ビピリジニウムクロリド(15 g、41.8ミリモル)と2-イソプロピルアニリン(16.95 g、125.5ミリモル)を水(300 mL)中に含む混合物を4時間還流した後、冷却し、濾過し、濾液をCHCl₃で3回洗浄した。CHCl₃抽出物を廃棄し、水を減圧下で除去した。残渣をアセトンで洗浄して、黄色粉末として1-(2-イソプロピルフェニル)-4,4'-ビピリジニウムクロリド(9.17 g、91%)を得た。

【0086】

1-(2-イソプロピルフェニル)-4,4'-ビピリジニウムクロリド(5 g、20.8ミリモル)を水(40 mL)に溶かした溶液を、水(40 mL)に溶かしたNaBF₄(6.8 g、62ミリモル)に滴下した。0.5時間攪拌した後、沈殿物を濾別し、最小限度の水で洗浄し、淡黄色粉末として1-(2-イソプロピルフェニル)-4,4'-ビピリジニウムテトラフルオロボレート(5.25 g、86%)を得た。

10

【0087】

1,8-ビス(ブロモメチル)ナフタレン(0.75 g、2.4ミリモル)と1-(2-イソプロピルフェニル)-4,4'-ビピリジニウムテトラフルオロボレート(2.59 g、7.1ミリモル)をMeCN(30 mL)中に含む混合物を、6時間還流した。混合物を冷却し、濾過し、MeCN(3×10 mL)で洗浄し、空気乾燥し、褐色針状物として1',1''-[ナフタレン-1,8-ジイル-ビス(メチレン)]-ビス{1-(2-イソプロピルフェニル)-[4,4'-ビピリジン]-1,1'-ジイウム}ジプロミドビス(テトラフルオロボレート)(1.58 g、64%)を得た。

20

【0088】

水(30 mL)に溶かしたNaBF₄(1.06 g、9.6ミリモル)に、温水(15 mL)に溶かした1',1''-[ナフタレン-1,8-ジイル-ビス(メチレン)]-ビス{1-(2-イソプロピルフェニル)-[4,4'-ビピリジン]-1,1'-ジイウム}ジプロミドビス(テトラフルオロボレート)(1 g、1ミリモル)を添加した。30分間攪拌した後、沈殿物を濾過し、水で洗浄し、乾燥した後、淡黄色粉末として化合物2-1(0.89 g、88%)を得た。

δ_H (400 MHz, CD₃OD-D₂O) 9.30 (4H, d, J=6.8 Hz), 9.19 (4H, d, J=6.8 Hz), 8.83 (4H, d, J=6.8 Hz), 8.79 (4H, d, J=6.8 Hz), 7.90-7.50 (10H, m), 7.26 (2H, d, J=7.2 Hz), 6.69 (4H, s), 2.58 (2H, sept, J=6.8 Hz), 1.27 (12H, d, J=6.8 Hz).

30

実施例2

化合物2-2の合成: 1',1''-[1,1'-ビフェニル]-2,2'-ジイル-ビス(メチレン)}ビス(1-(2-イソプロピルフェニル)-[4,4'-ビピリジン]-1,1'-ジイウム)テトラキス(テトラフルオロボレート)

1-(2-イソプロピルフェニル)-4,4'-ビピリジニウムテトラフルオロボレート(3.19 g、2.9ミリモル)(実施例1に基づいて得た)と2,2'-ビス(ブロモメチル)-1,1'-ビフェニル(1 g、2.9ミリモル)をMeCN(40 mL)に溶かした溶液を60時間還流し、冷却し、濾過し、Et₂O(2×50 mL)で洗浄し、空気乾燥した。得られた粉末をMeOH(20 mL)に溶解させ、水(50 mL)に溶かしたNaBF₄溶液(3.88 g、35ミリモル)に攪拌しながら滴下した。溶媒を減少させ、デカンテーションした。残渣を温水(30 mL)に溶解させ、冷却し、デカンテーションし、真空下で乾燥し、黄色粉末として化合物2-2(1.61 g、51%)を得た。

40

δ_H (400 MHz, D₂O) 9.15 (4H, d, J=6.8 Hz), 8.54 (4H, d, J=6.8 Hz), 8.49 (4H, d, J=6.8 Hz), 8.30 (4H, d, J=6.8 Hz), 7.76 (2H, d, J=7.6 Hz), 7.64 (4H, bs), 7.57 (2H, t, J=7.6 Hz), 7.41 (4H, bs), 7.28 (2H, t, J=7.2 Hz), 6.70 (2H, J=7.6 Hz), 5.82 (2H, d, J=

50

15 Hz), 5.61 (2H, d, J = 15 Hz), 2.41 (2H, sept, J = 6.8 Hz), 1.09 (12H, d, J = 6.8 Hz).

実施例 3

化合物 1-1 の合成: 1, 1'-ジヘキシル-1, 1'-[1, 4-フェニレンビス(メチレン)]ビス-4, 4'-ビピリジニウムテトラキス(テトラフルオロボレート)

4, 4'-ビピリジン (40 g、256 ミリモル) と 1-ヨードヘキサン (54.36 g、256 ミリモル) を MeCN (200 mL) に溶かした溶液を加熱還流した。16 時間後、溶媒を減圧下で除去し、残渣を EtOH に溶解させ、0 °C まで 3 時間冷却した後、濾過した。濾液を EtOH から結晶化し、1, 1'-ジヘキシル-4, 4'-ビピリジニウムジヨージド (14.6 g、10%) を得た。溶媒を減圧下で除去し、残渣を DCM に溶解させ、ヘキサン (1 L) を添加し、混合物を濾過し、そのプロセスを繰り返した。得られた沈殿物を、MeOH (DCM 中において 0~3%) を溶離液として用いてシリカを介して濾過した。第 1 バンドを収集し、溶媒を減圧下で除去し、淡黄色粉末として 1-ヘキシル-4, 4'-ビピリジニウムヨージド (57 g、60%) を得た。

【0089】

1-ヘキシル-4, 4'-ビピリジニウムヨージド (3.68 g、10 ミリモル) と 1, 4-ジ(プロモメチル)ベンゼン (1.06 g、4 ミリモル) を MeCN (30 mL) に溶かした溶液を暗所で 4 時間加熱還流し、冷却し、濾過し、残渣を MeCN で洗浄し、橙色粉末として 1, 1'-ジヘキシル-1, 1'-[1, 4-フェニレンビス(メチレン)]ビス-4, 4'-ビピリジニウムジブロミドヨージド (3.89 g、82%) を得て、それを次の工程で直接用いた。

【0090】

水 (20 mL) に溶かしたナトリウムテトラフルオロボレート溶液 (1.04 g、11.9 ミリモル) に、1, 1'-ジヘキシル-1, 1'-[1, 4-フェニレンビス(メチレン)]ビス-4, 4'-ビピリジニウムジブロミドヨージド (1.5 g、1.5 ミリモル) を MeOH (10 mL) に溶かした溶液を攪拌しながら滴下した。得られた混合物を、室温で 10 分間攪拌し、濾過し、残渣を水 (10 mL) で洗浄し、黄色粉末として化合物 1-1 (0.43 g、31%) を得た。

δ_H (400 MHz, DMSO-d₆) 9.47 (2H, d, J = 6.8 Hz), 9.36 (2H, d, J = 6.8 Hz), 8.77 (2H, d, J = 6.8 Hz), 8.72 (2H, d, J = 6.8 Hz), 7.70 (4H, s), 5.95 (4H, s), 4.69 (4H, t, J = 7.6 Hz), 1.98 (4H, br. t), 1.32 (12H, br. s), 0.88 (6H, t, J = 6.8 Hz).

1, 3-ジ(プロモメチル)-ベンゼンと 1, 2-ジ(プロモメチル)-ベンゼンをそれぞれ用いて、化合物 1-2 及び 1-3 を類似の手順で得ることができる。

【0091】

実施例 4

化合物 2-3 の合成: 1, 1'-ジプロパン-1, 3-ジイル)ビス{1-(2-イソプロピルフェニル)-[4, 4'-ビピリジン]-1, 1'-ジイウム}テトラキス(テトラフルオロボレート)

1, 3-ジヨードプロパン (0.82 g、2.8 ミリモル) と 1-(2-イソプロピルフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムテトラフルオロボレート (2.5 g、6.9 ミリモル) との混合物を MeCN (30 mL) 中で還流した。3 日後、混合物を冷却し、濾過し、残渣を MeCN で洗浄し、赤色粉末として 1, 1'-ジプロパン-1, 3-ジイル)ビス{1-(2-イソプロピルフェニル)-[4, 4'-ビピリジン]-1, 1'-ジイウム}ビス(テトラフルオロボレート)ジヨージド (1.93 g、68%) を得た。

【0092】

NaBF₄ (0.94 g、8.5 ミリモル) を水 (50 mL) に溶かした溶液に、水-MeOH (20 mL、1:1) に溶かした 1, 1'-ジプロパン-1, 3-ジイル)

ビス {1- (2-イソプロピルフェニル) - [4, 4'-ビピリジン] - 1, 1'-ジイウム} ビス (テトラフルオロボレート) ジョージド (1 g、0.98ミリモル) を滴下して、実施例1に記載したのと同手段で、橙色粉末として化合物2-3 (0.77 g、84%) を得た。

δ_{H} (300 MHz, DMSO- d_6) 9.63 (4H, d, $J=6.9$ Hz), 9.42 (4H, d, $J=6.9$ Hz), 9.00-8.90 (8H, m), 7.80-7.50 (8H, m), 8.7.90-7.60 (8H, m), 4.87 (4H, t, $J=7.2$ Hz), 2.83 (2H, quin, $J=7.2$ Hz), 2.46 (2H, sept, $J=6.6$ Hz), 1.21 (12H, d, $J=6.6$ Hz) .

実施例5

化合物2-4の合成: 1', 1', 1'- (プロパン-1, 3-ジイル) ビス {1- (2- (トリフルオロメトキシ) フェニル) - [4, 4'-ビピリジン] - 1, 1'-ジイウム} テトラキス (テトラフルオロボレート)

1- (2- (トリフルオロメトキシ) フェニル) - 4, 4'-ビピリジニウムテトラフルオロボレート (5.13 g、12.7ミリモル) と1, 3-ジヨードプロパン (1.48 g、5ミリモル) をMeCN (40 mL) に溶かした溶液を24時間加熱還流した後、冷却し、Et₂O (30 mL) で希釈した。混合物を、5分間攪拌した後、0.5時間静置し、濾過した。残渣を4℃でMeOHから結晶化し、塩の混合物 (2.18 g) を得た。この物質をMeOH-H₂O (10 mL、1:1) に溶解させ、NaBF₄ (4.34 g、39ミリモル) をH₂O (30 mL) に溶かした溶液に攪拌しながら滴下した。攪拌を0.5時間継続した。混合物を濾過し、水 (2×5 L) で洗浄し、空気乾燥し、黄色粉末として化合物2-4 (1.51 g、29%) を得た。

δ_{H} (300 MHz, DMSO- d_6) 9.31 (4H, d, $J=7.0$ Hz), 9.20 (4H, d, $J=7.0$ Hz), 8.72 (4H, d, $J=7.0$ Hz), 8.64 (4H, d, $J=7.0$ Hz), 7.90-7.60 (8H, m), 4.958 (4H, t, $J=7.8$ Hz), 2.92 (2H, quin, $J=7.8$ Hz) .

δ_{F} (282 MHz, CD₃OD-D₂O) -59.10--59.26 (bs), -152.40--151.60 (bs) .

実施例6

化合物2-5の合成: 1', 1', 1'- (プロパン-1, 3-ジイル) ビス {1- (4- (トリフルオロメトキシ) フェニル) - [4, 4'-ビピリジン] - 1, 1'-ジイウム} テトラキス (テトラフルオロボレート)

1, 3-ジヨードプロパン (1.12 g、3.8ミリモル) と1- [4- (トリフルオロメトキシ) フェニル] - 4, 4'-ビピリジニウムテトラフルオロボレート (3.68 g、9.1ミリモル) とをMeCN (20 mL) 中に含む混合物を還流下で加熱した。16時間後、混合物を冷却し、濾過し、残渣を空気乾燥し、暗赤色針状物として1', 1', 1'- (プロパン-1, 3-ジイル) ビス {1- (4- (トリフルオロメトキシ) フェニル) - [4, 4'-ビピリジン] - 1, 1'-ジイウム} ジョージドビス (テトラフルオロボレート) (0.89 g、20%) を得た。

【0093】

NaBF₄ (1.64 g、14.9ミリモル) をH₂O (20 mL) に溶かした溶液に、1', 1', 1'- (プロパン-1, 3-ジイル) ビス {1- (4- (トリフルオロメトキシ) フェニル) - [4, 4'-ビピリジン] - 1, 1'-ジイウム} ジョージドビス (テトラフルオロボレート) (0.89 g、0.75ミリモル) をMeOH-H₂O (10 mL、1:1) に溶かした溶液を攪拌しながら滴下した。0.5時間、攪拌を継続し、混合物を濾過した。残渣を水-MeOHに溶解させ、溶媒の体積を低減させた。得られた沈殿物を濾過し、冷MeOH (2 mL) で洗浄し、空気乾燥し、橙色粉末として1', 1', 1'- (プロパン-1, 3-ジイル) ビス {1- (4- (トリフルオロメトキシ) フェニル) - [4, 4'-ビピリジン] - 1, 1'-ジイウム} テトラキス (テトラフルオロボレート) (0.32 g、41%) を得た。

δ_{H} (400 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}-\text{D}_2\text{O}$) 9.45 (4H, d, $J=7.1\text{ Hz}$), 9.30 (4H, d, $J=7.1\text{ Hz}$), 8.80 (4H, d, $J=7.1\text{ Hz}$), 8.75 (4H, d, $J=7.1\text{ Hz}$), 8.03 (4H, d, $J=8.4\text{ Hz}$), 7.75 (4H, d, $J=8.4\text{ Hz}$), 5.03 (4H, t, $J=7.8\text{ Hz}$), 2.98 (2H, quin, $J=7.8\text{ Hz}$).

δ_{F} (376 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}-\text{D}_2\text{O}$) -58.77 (s), -151.60 - -151.80 (bs).

実施例7

化合物2-6の合成: 1', 1'''- (2-ベンジルプロパン-1, 3-ジイル) ビス (1- (2-イソプロピルフェニル) - [4, 4'-ビピリジン] -1, 1'-ジイウム) テトラキス (テトラフルオロボレート)

1, 2-ジメトキシエタン (70 mL) 中に NaBH_4 (6.08 g、160ミリモル) を含む懸濁液に、臭素 (11.26 g、70ミリモル) を -20°C 、 N_2 下で撹拌しながら滴下した。添加後、混合物を 0°C で2時間撹拌し、 -5°C まで冷却し、2-ベンジルマロン酸ジエチル (8 g、32ミリモル) を添加した。混合物を一晩かけて室温まで温め、 5°C で迅速に撹拌しながら、注意深く HCl (1 M、100 mL) 及び EtOAc (100 mL) 上に注いだ。水相を分離し、 EtOAc (100 mL) で抽出した。一緒にした有機相を Na_2CO_3 (2×100 mL)、水 (100 mL) で洗浄し、乾燥し (Na_2SO_4)、溶媒を減圧下で除去した。残渣を、 EtOAc (ヘキサン中に40~100%) を溶離液として用いてシリカを介して濾過した。第3バンド ($R_f=0.05$; ヘキサ

δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) 7.10-7.4 (5H, m), 3.83 (2H, dd, $J=4, 11\text{ Hz}$), 3.69 (2H, dd, $J=7, 11\text{ Hz}$), 2.64 (2H, d, $J=7\text{ Hz}$), 2.35 (2H, bs), 2.02-2.16 (1H, m).

δ_{C} (100 MHz, CDCl_3) 139.85, 129.01, 128.48, 126.17, 65.64, 43.84.

トリフリン酸無水物 (5.60 g、19.8ミリモル) と2-ベンジルプロパン-1, 3-ジオール (1.5 g、9ミリモル) を DCM (50 mL) に溶かした溶液に、ピリジン (1.57 g、19.8ミリモル) を 0°C で撹拌しながら滴下した。1時間撹拌を継続し、得られた混合物を水 (100 mL) に注入し、分離させ、水相を DCM (2×50 mL) で抽出した。一緒にした有機相を乾燥 (Na_2SO_4) し、溶媒を減圧下で除去した。残渣を、 DCM を溶離液として用いてシリカのショートプラグを介して濾過し、溶媒を減圧下で除去し、無色オイルとして2-ベンジルプロパン-1, 3-ジイルビス (トリフルオロメタンスルホネート) (3.35 g、86%) を得た。

δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) 7.10-7.50 (5H, m), 4.60 (2H, dd, $J=4, 11\text{ Hz}$), 4.50 (2H, dd, $J=7, 11\text{ Hz}$), 2.82 (2H, d, $J=7\text{ Hz}$), 2.55-2.70 (1H, m).

δ_{F} (376 MHz, CDCl_3) -74.25.

【0094】

N- (2-イソプロピルフェニル) -4- (4-ピリジル) ピリジニウムテトラフルオロボレート (2.79 g、7.7ミリモル) と2-ベンジルプロパン-1, 3-ジイルビス (トリフルオロメタンスルホネート) (1.50 g、3.5ミリモル) を MeCN (40 mL) に溶かした溶液を24時間加熱還流し、冷却し、溶媒を減圧下で除去した。残渣を温 EtOH から結晶化し、濾過し、 EtOH で洗浄し、空気乾燥し、無色粉末として1', 1'''- (2-ベンジルプロパン-1, 3-ジイル) ビス (1- (2-イソプロピルフェニル) - [4, 4'-ビピリジン] -1, 1'-ジイウム) ビス (トリフル酸) ビス (テトラフルオロボレート) (2.20 g、55%) を得た。

δ_{H} (400 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}-\text{D}_2\text{O}$) 9.30 (4H, d, $J=7.2\text{ Hz}$), 9

. 23 (4H, d, $J=7.2$ Hz), 8.74 (4H, d, $J=7.2$ Hz), 8.60 (4H, d, $J=7.2$ Hz), 7.74–8.87 (4H, m), 7.54–7.66 (4H, m) 7.15 (5H, br. s), 4.90–5.22 (4H, m), 3.67–3.80 (1H, m), 3.09 (2H, d, $J=7.2$ Hz), 2.52–2.66 (2H, m), 1.28 (12H, d, $J=7.2$ Hz).

δ_F (376 MHz, CD_3OD-D_2O) – 79.65 (br. s) 及び – 151.81 – 151.92 (br. s).

$NaBF_4$ (1.43 g、13ミリモル) を水 (30 mL) に溶かした溶液に、1', 1' ' ' – (2-ベンジルプロパン-1, 3-ジイル) ビス (1- (2-イソプロピルフェニル) – [4, 4'-ビピリジン] – 1, 1'-ジイウム) ビス (トリフル酸) ビス (10
テトラフルオロボレート) (1.5 g、1.3ミリモル) を水-MeOH (10 mL、1:1) に溶かした溶液を攪拌しながら滴下した。混合物を加熱して溶解させ、迅速に攪拌しながら冷却し、濾過し、残渣を温水から結晶化し、濾過し、水 (2×5 mL) で洗浄し、空気乾燥した。水 (30 mL) に溶かした $NaBF_4$ (1.43 g、13ミリモル) に残渣を再び添加し、加熱して溶解させ、冷却し、濾過し、温水から結晶化し、濾過し、空気乾燥し、クリーム色粉末として化合物 2-6 (1.01 g、75%) を得た。

δ_H (400 MHz, CD_3OD-D_2O) 9.27 (4H, d, $J=7.2$ Hz), 9.20 (4H, d, $J=7.2$ Hz), 8.72 (4H, d, $J=7.2$ Hz), 8.57 (4H, d, $J=7.2$ Hz), 7.75–7.83 (4H, m), 7.55–7.63 (4H, m) 7.130 (5H, br. s), 4.94–5.19 (4H, m), 3.63–3.81 (1H, m), 3.08 (2H, d, $J=7.2$ Hz), 2.49–2.66 (2H, m), 1.26 (12H, d, $J=7.2$ Hz).

δ_F (376 MHz, CD_3OD-D_2O) – 152.36 – 152.46 (br. s).

実施例 8

化合物 2-7 の合成: 1' 1' ' ' – [1, 2-フェニレンビス (メチレン)] ビス {1- (2-イソプロピルフェニル) – [4, 4'-ビピリジン] – 1, 1'-ジイウム} テトラキス (テトラフルオロボレート)

1- (2-イソプロピルフェニル) – 4, 4'-ビピリジニウムテトラフルオロボレート (3.43 g、9.5ミリモル) と 1, 2-ビス (プロモメチル) ベンゼン (1.00 g、3.8ミリモル) を MeCN (40 mL) に溶かした溶液を、16時間加熱還流した。冷却後、混合物を濾過し、MeCN (2×5 mL) で洗浄し、空気乾燥した。得られた吸湿性の黄色固体を水 (20 mL) に溶解させ、 $NaBF_4$ (2.50 g、22.7ミリモル) を水 (30 mL) に溶かした溶液に攪拌しながら滴下した。得られた混合物を加熱溶解させ、迅速に攪拌しながら室温まで冷却し、濾過し、水 (2×5 mL) で洗浄し、空気乾燥し、無色粉末として化合物 2-7 (1.40 g、37%) を得た。

δ_H (400 MHz, CD_3OD-D_2O) , 9.27 (4H, d, $J=6.5$ Hz), 9.20 (4H, d, $J=6.5$ Hz), 8.80 (4H, d, $J=6.5$ Hz), 8.76 (4H, d, $J=6.5$ Hz), 7.790 (4H, br. s), 7.65–7.75 (2H, m), 7.58 (4H, br. s), 7.40–7.50 (2H, m), 6.20 (4H, s), 2.57 (2H, m) 及び 1.25 (12H, d, $J=6.8$ Hz)
40
 δ_F (376 MHz, CD_3OD-D_2O) , – 151.12 – 151.27 (br. s)。

【0095】

実施例 9

化合物 2-8 の合成: 1' 1' ' ' – [1, 2-フェニレンビス (メチレン)] ビス {1- (2- (トリフルオロメトキシ) フェニル) – [4, 4'-ビピリジン] – 1, 1'-ジイウム} テトラキス (テトラフルオロボレート)

1- [2- (トリフルオロメトキシ) フェニル] – 4, 4'-ビピリジニウムテトラフルオロボレート (3.83 g、9.5ミリモル) と 1, 2-ビス (プロモメチル) ベンゼン 50

ン（1.00 g、3.8ミリモル）をMeCN（40 mL）に溶かした溶液を、16時間加熱還流した。冷却後、混合物を濾過し、MeCN（2×5 mL）で洗浄し、空気乾燥した。得られた黄色固体を、水（20 mL）に溶解させ、NaBF₄（2.50 g、22.7ミリモル）を水（30 mL）に溶かした溶液に攪拌しながら滴下した。0.5時間攪拌を継続し、得られた沈殿物を濾過し、水（2×5 mL）で洗浄し、空気乾燥し、無色粉末として化合物2-8（1.73 g、43%）を得た。

δ_{H} （400 MHz, CD₃OD-D₂O）, 9.43（4H, d, J=6.8 Hz）, 9.23（4H, d, J=6.8 Hz）, 8.88（4H, d, J=6.8 Hz）, 8.79（4H, d, J=6.8 Hz）, 7.93-8.01（4H, m）, 7.82-7.88（4H, t, J=7.6 Hz）, 7.67-7.74（2H, m）, 7.40-7.48（2H, m）及び6.23（4H, s）

δ_{F} ,（376 MHz, CD₃OD-D₂O）, -58.98（s）, 151.87-151.97（br. s）

実施例10

化合物1-4aの合成：1,3-ビス（1'-ヘキシル-4,4'-ビピリジニウム-1-イル）プロパンテトラキス（テトラフルオロボレート）

1-ヘキシル-4,4'-ビピリジニウムヨージド（1.68 g、4.6ミリモル）と1,3-ジヨードプロパン（0.60 g、0.45ミリモル）をMeCN（50 mL）に溶かした溶液を4日間加熱還流した。混合物を冷却した後、濾過し、残渣をDCMで洗浄し、橙色粉末として1,3-ビス（1'-ヘキシル-4,4'-ビピリジニウム-1-イル）プロパンテトラヨージド（1.29 g、62%）を得た。

【0096】

ナトリウムテトラフルオロボレート（1.28 g、11.6ミリモルに）を水（20 mL）に溶かした溶液に、1,3-ビス（1'-ヘキシルビピリジニウム-1-イル）プロパンテトラヨージド（1.00 g、0.97ミリモル）をH₂O（50 mL）に溶かした溶液を滴下した。得られた混合物を10分間室温で攪拌し、濾過し、水（20 mL）で洗浄し、橙色粉末として化合物1-4a（0.21 g、25%）を得た。

δ_{H} （400 MHz, DMSO-d₆）, 9.50-9.30（8H, m）, 8.85（4H, d, J=6.8 Hz）, 8.79（4H, d, J=6.8 Hz）, 4.82（4H, t, J=7.2 Hz）, 4.70（4H, t, J=7.2 Hz）, 2.90-2.70（2H, m）, 2.10-1.90（4H, m）, 1.40-1.20（12H, m）, 0.88（6H, t, J=6.8 Hz）.

対イオンをClO₄⁻で置換して、化合物1-4bを同一の手順により得ることができる。

【0097】

実施例11

化合物1-5の合成：1,4-ビス（1'-ヘキシル-4,4'-ビピリジニウム-1-イル）ブタンテトラキス（テトラフルオロボレート）

1-ヘキシルビピリジニウムヨージド（3.68 g、10ミリモル）と1,4-ジヨードブタン（1.24 g、4ミリモル）をMeCN（80 mL）に溶かした溶液を、2週間加熱還流した。混合物を冷却した後、濾過し、残渣をMeCNで洗浄し、橙色粉末として1,4-ビス（1'-ヘキシル-4,4'-ビピリジニウム-1-イル）ブタンテトラヨージド（3.32 g、79%）を得た。

【0098】

ナトリウムテトラフルオロボレート（2.52 g、23ミリモル）を水（10 mL）に溶かした溶液に、1,4-ビス（1'-ヘキシル-4,4'-ビピリジニウム-1-イル）ブタンテトラヨージド（3 g、2.9ミリモル）を温（50℃）H₂O（10 mL）に溶かした溶液を0℃で攪拌しながら滴下した。得られた混合物を10分間室温で攪拌した。水（150 mL）を添加し、完全に溶解するまで加熱を継続した。その溶液を0℃まで冷却し、濾過し、水（2×10 mL）で洗浄し、濾過し、橙色粉末として化合物1-5（

2. 54 g、63%)を得た。

δ_{H} (400 MHz, DMSO- d_6) 9.50–9.20 (8H, m), 8.90–8.70 (8H, m), 4.77 (4H, br. s), 4.70 (4H, t, $J=7.6$ Hz), 2.10 (4H, br. s), 1.99 (4H, br. s), 1.33 (12H, br. s), 1.00–0.80 (6H, m).

実施例 12

化合物 2-9 の合成: 1', 1', 1', 1'-[1, 2-フェニレンビス(メチレン)]ビス{1-(2-シアノフェニル)-[4, 4'-ビピリジン]-1, 1'-ジイウム}テトラキス(テトラフルオロボレート)

1-(2-シアノフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムテトラフルオロボレート (2 g、5.8ミリモル)と1, 2-ビス(プロモメチル)ベンゼン (0.61 g、2.3ミリモル)をMeCN (40 mL)に溶かした溶液を16時間加熱還流し、冷却し、濾過した。生成物をMeCN (2×5 mL)で洗浄し、空気乾燥した。得られた固体及びNaBF₄ (2.64 g、30ミリモル)を、水 (100 mL)とMeOH (100 mL)中で溶解するまで加熱し、セライトを介して濾過し、冷却し、溶媒を減少させた。得られた沈殿物を濾過し、水 (2×30 mL)で洗浄し、空気乾燥し、クリーム色粉末として化合物 2-9 (1.41 g、63%)を得た。

δ_{H} (400 MHz, DMSO- d_6) 9.83 (4H, d, $J=6.5$ Hz), 9.47 (4H, d, $J=6.5$ Hz), 9.11 (4H, d, $J=6.5$ Hz), 9.00 (4H, d, $J=6.5$ Hz), 8.38 (2H, d, $J=7.6$ Hz), 8.10–8.25 (4H, m), 8.03 (2H, t, $J=7.2$ Hz), 7.50–7.65 (2H, m), 7.25–7.35 (2H, m), 6.24 (s, 4H).

δ_{F} (376 MHz, DMSO- d_6) -148.0–-148.2 (br. s).

実施例 13

化合物 2-10 の合成: 1', 1', 1', 1'-[キノキサリン-2, 3-ジイルビス(メチレン)]ビス{1-(2-シアノフェニル)-[4, 4'-ビピリジン]-1, 1'-ジイウム}テトラキス(テトラフルオロボレート)

1-(2-シアノフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムテトラフルオロボレート (2.73 g、7.9ミリモル)と2, 3-ビス(プロモメチル)キノキサリン (1.00 g、3.2ミリモル)をMeCN (40 mL)に溶かした溶液を16時間加熱還流し、冷却した。生成物を濾過し、MeCN (2×5 mL)で洗浄し、空気乾燥した。温水 (40 mL)及びMeOH (40 mL)に溶かした緑色固体を水 (40 mL)に溶かしたNaBF₄ (4.18 g、38ミリモル)に攪拌しながら滴下した。混合物を溶解するまで加熱し、セライトを介して濾過し、冷却した後、濾過し、水 (2×10 mL)で洗浄し、空気乾燥した。残渣を温水-MeOHから結晶化し、濾過し、MeOH (5 mL)で洗浄し、空気乾燥し、淡黄色粉末として化合物 2-10 (1.47 g、48%)を得た。

δ_{H} (400 MHz, DMSO- d_6) 9.60 (4H, d, $J=6.8$ Hz), 9.44 (4H, d, $J=6.8$ Hz), 9.01 (4H, d, $J=6.8$ Hz), 8.93 (4H, d, $J=6.5$ Hz), 8.26 (2H, d, $J=7.5$ Hz), 8.00–8.20 (6H, m), 7.80–7.95 (4H, m) 及び 6.72 (4H, m).

δ_{F} (376 MHz, DMSO- d_6) -151.1–-151.2 (br. s).

実施例 14

化合物 2-11 の合成: 1', 1', 1', 1'-[キノキサリン-2, 3-ジイルビス(メチレン)]ビス{1-(2-(トリフルオロメトキシ)フェニル)-[4, 4'-ビピリジン]-1, 1'-ジイウム}テトラキス(テトラフルオロボレート)

1-(2-トリフルオロメトキシフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムテトラフルオロボレート (3.07 g、7.9ミリモル)と2, 3-ビス(プロモメチル)キノキサリン (1.00 g、3.2ミリモル)をMeCN (40 mL)に溶かした溶液を16時間加熱還流した後、冷却した。生成物を濾過し、MeCN (2×5 mL)で洗浄し、空気乾燥した。温水 (30 mL)とMeOH (20 mL)に溶かした緑色固体を水 (30 mL)に

溶かした NaBF_4 (4.18 g、38 ミリモル) に攪拌しながら滴下した。0.5 時間攪拌を継続し、得られた沈殿物を濾過し、水 (2 × 10 mL) で洗浄した。残渣を温水 - MeOH から結晶化し、濾過し、 MeOH (5 mL) で洗浄し、空気乾燥し、黄緑色プレートとして化合物 2-11 (2.25 g、67%) を得た。

δ_{H} (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 9.81 (4H, d, $J = 6.5 \text{ Hz}$), 9.50 (4H, d, $J = 6.5 \text{ Hz}$), 9.15 (4H, d, $J = 6.5 \text{ Hz}$), 9.11 (4H, d, $J = 6.5 \text{ Hz}$), 8.13 (2H, d, $J = 7.7 \text{ Hz}$), 7.80-8.05 (10H, m) 及び 6.65 (4H, s)。

δ_{F} (376 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) -57.03 (s) 及び -148.1__ -148.2 (br. s)。

10

実施例 15

化合物 2-12 の合成: 1', 1'''-[キノキサリン-2, 3-ジイルビス(メチレン)]ビス{1-(2-イソプロピルフェニル)-[4, 4'-ビピリジン]-1, 1'-ジイウム}テトラキス(テトラフルオロボレート)

1-(2-イソプロピルフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムテトラフルオロボレート (2.07 g, 7.9 ミリモル) と 2, 3-ビス(プロモメチル)キノキサリン (1.00 g, 3.2 ミリモル) を MeCN (40 mL) に溶かした溶液を、16 時間加熱還流し、冷却した。生成物を濾過し、 MeCN (2 × 5 mL) で洗浄し、空気乾燥した。黄色固体及び NaBF_4 (4.18 g、38 ミリモル) を水 (20 mL) 及び MeOH (10 mL) 中に加熱して溶解させ、冷却した。生成物を濾過し、水 (2 × 5 mL)、アセトン (4 mL) で洗浄し、空気乾燥し、淡黄色粉末として化合物 2-12 (1.28 g、37%) を得た。

20

δ_{H} (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 9.69 (4H, d, $J = 6.5 \text{ Hz}$), 9.49 (4H, d, $J = 6.5 \text{ Hz}$), 9.00-9.20 (8H, m), 7.70-7.95 (10H, m), 7.55-7.65 (2H, m), 6.51 (4H, s), 2.48 (2H, m) 及び 1.24 (12H, t, $J = 7.2 \text{ Hz}$)。

δ_{F} (376 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) -148.1 -148.2 (br. s)。

実施例 16

化合物 2-13 の合成: 1', 1'''-[ピリジン-2, 6-ジイルビス(メチレン)]ビス{1-(2-イソプロピルフェニル)-[4, 4'-ビピリジン]-1, 1'-ジイウム}テトラキス(テトラフルオロボレート)

30

2, 6-ビス(プロモメチル)ピリジン

ピリジン-2, 6-ジカルボン酸ジメチル (5.5 g、28 ミリモル) を乾燥 EtOH (85 mL) に溶かした溶液に、水素化ホウ素ナトリウム (5 g、131 ミリモル) を 0 °C、 N_2 下で攪拌しながら数回に分けて添加した。得られた混合物を室温まで温め、3 時間攪拌した後、10 時間加熱還流した。その後、混合物を冷却し、溶媒を減圧下で除去した。水 (200 mL) を添加し、得られた溶液を EtOAc (20 × 50 mL) で抽出した。乾燥 (Na_2SO_4) 後、 EtOAc を溶離液として用いてシリカを介して抽出物を濾過し、溶媒を減圧下で除去した。残渣を Et_2O で粉末化し、空気乾燥した。得られた無色粉末を HBr (48% 水溶液、15 mL) に溶解させ、2 時間加熱還流した後、冷却し、0 °C で濃 NaOH 水溶液で中和した。生成物を濾過し、水 (2 × 10 mL) で洗浄し、空気乾燥し、無色粉末として 2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)ピリジン (1.39 g、19%) を得た。

40

【0099】

化合物 2-13

1-(2-イソプロピルフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムテトラフルオロボレート (5.74 g、15.8 ミリモル) を MeCN (50 mL) に溶かした還流溶液に、2, 6-ビス(プロモメチル)ピリジン (0.70 g、2.6 ミリモル) を MeCN (50 mL) に溶かした溶液を N_2 下で攪拌しながら 2 時間にわたって滴下した。加熱を 2 時間を超えて続けた後、溶液を冷却し、攪拌しながらゆっくりと Et_2O で希釈した。得られ

50

た沈殿物をデカンテーションで分離し、ガム状の残渣が残った。残渣をMeCNに溶解させ、アセトンを添加した。得られた沈殿物を濾過し、アセトンで洗浄し、乾燥し、明黄色の吸湿性固体を得た。その固体を水(20 mL)に溶解させ、水(50 mL)に溶かした溶液に、NaBF₄(5.81 g、52.8ミリモル)を攪拌しながら滴下した。得られた沈殿物を加熱して溶解させた後、溶液を迅速に攪拌しながら冷却した。沈殿物を濾別した後、温水(10 mL)に溶解させ、迅速に攪拌しながら再び冷却し、沈殿生成物を濾過し、水(5 mL)で洗浄し、空気乾燥し、無色粉末として化合物2-13(0.80 g、30%)を得た。

δ_{H} [400 MHz, (CD₃)₂CO] : 9.30–9.15 (8H, m), 8.79 (4H, d, J = 6.8 Hz), 8.73 (4H, d, J = 6.8 Hz), 8.13 (1 H, t, J = 8.0 Hz), 8.85–8.72 (6H, m), 8.64–8.52 (4 H, d, J = 8.0 Hz), 6.05 (4H, s), 2.60 (2H, 2×sept., J = 6.8 Hz), 1.25 (12H, d, J = 6.8 Hz)

δ_{F} (376 MHz, (CD₃)₂CO] : 151.75 (s) 及び 151.62 (t, J = 1 Hz)

$\delta_{13\text{C}}$ [100.6 MHz, (CD₃)₂CO] : 152.19, 151.27, 150.71, 146.89, 146.46, 142.99, 140.49, 140.10, 132.53, 127.92, 127.69, 127.27, 127.11, 125.50, 124.11, 64.60, 27.74, 22.92.

実施例 17

化合物3-1の合成：1, 1'-ビス-(3-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムビス(テトラフルオロボレート)

3-tert-ブチルアニリン(4.78 g、32ミリモル)を水(50 mL)に溶かした還流溶液に、1, 1'-ビス-(2, 4-ジニトロフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムジクロリド(3 g、5.3ミリモル)を温水(50 mL)に溶かした溶液を滴下した。得られた混合物を2時間加熱還流し、冷却し、CHCl₃(3×50 mL)で洗浄し、溶媒を減圧下で除去した。残渣をMeOHに溶解させ、アセトンを添加した。得られた沈殿物を濾過し、アセトンで洗浄し、淡黄色粉末として直接次の段階で用いる1, 1'-ビス-(3-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムジクロリド(1.85 g、70%)を得た。

【0100】

ナトリウムテトラフルオロボレート(2.01 g、18ミリモル)を水(20 mL)に溶かした溶液に、1, 1'-ビス-(3-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムジクロリド(1.5 g、3ミリモル)を温水-MeOH(20 mL)に溶かした溶液を室温で攪拌しながら滴下した。得られた混合物を10分間室温で攪拌し、濾過した。生成物を水(10 mL)で洗浄し、空気乾燥し、温MeOHから結晶化した。0℃まで冷却する際に、沈殿生成物を濾別し、MeOHで洗浄し、淡黄色粉末として化合物3-1(1.10 g、61%)を得た。

δ_{H} (400 MHz, DMSO-d₆) 9.39 (4H, d, J = 6.4 Hz), 8.79 (4H, d, J = 6.4 Hz), 7.80–7.95 (4H, m), 7.57–7.75 (4H, m) 及び 1.39 (18H, s).

δ_{F} (376 MHz, DMSO-d₆) -155.4 – -155.8 (bs).

実施例 18

化合物3-2の合成：1-(2-トリフルオロメトキシフェニル)-1'-(2-イソプロピルフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムビス(テトラフルオロボレート)

1-(2-イソプロピルフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムテトラフルオロボレート(4 g、11ミリモル)と2, 4-ジニトロフェニルp-トルエンスルホネート(6.94 g、20.5ミリモル)をMeCN(40 mL)に溶かした溶液を、2日間加熱還流した。溶媒を減少させ、残渣を0℃まで急冷し、得られた沈殿物を濾過し、冷MeCN(5 mL)で洗浄し、空気乾燥し、1-(2, 4-ジニトロフェニル)-1'-(2-イソ

10

20

30

40

50

プロピルフェニル) - 4, 4' - ビピリジニウムジトシレート (3.00 g、35%) を得た。溶媒を除去し、残渣を水 - CHCl₃ (200 mL、1:1) に溶解させ、濃 HCl (0.8 mL) を添加し、混合物を濾過した。残渣を温 MeOH - 水 (80 mL、1:1) に溶解させ、NaBF₄ (7.47 g、68 ミリモル) を水 (100 mL) に溶かした溶液中で迅速に攪拌しながら濾過した。0.5 時間後、得られた沈殿物を濾過し、水 (2 × 10 mL) で洗浄し、空気乾燥し、淡黄色粉末として 1 - (2, 4 - ジニトロフェニル) - 1' - (2 - イソプロピルフェニル) - 4, 4' - ビピリジニウムビス (テトラフルオロボレート) (2.72 g、40%) を得た。

【0101】

1 - (2, 4 - ジニトロフェニル) - 1' - (2 - イソプロピルフェニル) - 4, 4' - ビピリジニウムビス (テトラフルオロボレート) (1.44 g、2.3 ミリモル) と 2 - トリフルオロメトキシアニリン (0.83 g、4.7 ミリモル) を MeOH (30 mL) に溶かした溶液を、2 日間加熱還流した。混合物を冷却し、水 (200 mL) に注入し、CHCl₃ (3 × 100 mL) で洗浄し、溶媒を減圧下で除去した。残渣を EtOH で粉末化し、淡黄色粉末として化合物 3 - 2 (1.10 g、77%) を得た。

δ_{H} (300 MHz, CD₃OD) 9.56 (2H, d, J = 6.9 Hz), 9.42 (2H, d, J = 6.9 Hz), 8.96 (2H, d, J = 6.9 Hz), 8.91 (2H, d, J = 6.9 Hz), 7.91 - 9.10 (2H, m), 7.73 - 7.89 (4H, m), 7.52 - 7.70 (2H, m), 2.64 (1H, m), 1.30 (6H, d, J = 6.8 Hz).

δ_{F} (282 MHz, CD₃OD) -59.49 (s), -154.05 - 154.15 (br. s).

実施例 19

化合物 3 - 3 の合成: 1 - (2 - トリフルオロメトキシフェニル) - 1' - (4 - トリフルオロメトキシフェニル) - 4, 4' - ビピリジニウムビス (テトラフルオロボレート)

1 - (2 - トリフルオロメトキシフェニル) - 4, 4' - ビピリジニウムテトラフルオロボレート (2.30 g、5.7 ミリモル) と 2, 4 - ジニトロフェニル p - トルエンシルホネート (2.87 g、8.5 ミリモル) を MeCN (40 mL) に溶かした溶液を 16 時間加熱還流した。溶媒を減圧下で除去し、残渣を水 (200 mL) に溶解させ、CHCl₃ (3 × 50 mL) で洗浄した。溶媒を減圧下で除去し、残渣を EtOH で洗浄し、空気乾燥し、緑黄色粉末として 1 - (2, 4 - ジニトロフェニル) - 1' - (2 - トリフルオロメトキシフェニル) - 4, 4' - ビピリジニウムビス (テトラフルオロボレート) (1.42 g、38%) を得た。

【0102】

1 - (2, 4 - ジニトロフェニル) - 1' - (2 - トリフルオロメトキシフェニル) - 4, 4' - ビピリジニウムビス (テトラフルオロボレート) (1.42 g、2.2 ミリモル) と 4 - トリフルオロメトキシアニリン (1.15 g、6.5 ミリモル) を MeOH (20 mL) に溶かした溶液を 2 時間加熱還流し、冷却し、溶媒を減圧下で除去した。残渣を温 EtOH と共に 2 回粉碎した。冷却後、生成物を濾過し、空気乾燥し、クリーム色粉末として化合物 3 - 3 (1.04 g、74%) を得た。

δ_{H} (300 MHz, CD₃OD) 9.45 - 9.65 (4H, m), 8.80 - 9.03 (4H, m), 7.66 - 8.17 (8H, m).

δ_{F} (282 MHz, CD₃OD) -59.49 (s), -59.52 (s), -154.00 - 154.10 (br. s).

実施例 20

化合物 3 - 4 の合成: 1, 1' - ビス - (2 - シアノフェニル) - 4, 4' - ビピリジニウムビス (テトラフルオロボレート)

2 - アミノベンゾニトリル (10.1 g、85.6 ミリモル) を水 (150 mL) に溶かした還流溶液に、1, 1' - ビス - (2, 4 - ジニトロフェニル) - 4, 4' - ビピリジニウムジクロリド (8 g、14.3 ミリモル) を温水 (150 mL) に溶かした溶液を

滴下した。得られた混合物を16時間加熱還流した後、冷却した。生成物を濾過し、CHCl₃ (3×100 mL) で洗浄し、溶媒を減圧下で除去した。残渣をアセトンで洗浄し、黄褐色粉末として1, 1'-ビス-(2-シアノフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムジクロリド (5.96 g、97%) を得た。

【0103】

ナトリウムテトラフルオロボレート (3.06 g、27.8ミリモル) を水 (150 mL) に溶かした溶液に、1, 1'-ビス-(2-シアノフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムジクロリド (2 g、4.6ミリモル) をMeOH (20 mL) に溶かした溶液を攪拌しながら滴下した。得られた混合物を0.5時間室温で攪拌した後、濾過し、水 (20 mL) で洗浄した。温EtOHで粉末化し、黄褐色粉末として化合物3-4 (1.99 g、80%) を得た。

δ_H (300 MHz, DMSO-d₆) 9.85 (4H, d, J=6.7 Hz), 9.22 (4H, d, J=6.7 Hz), 8.36 (2H, d, J=7.5 Hz), 8.10-8.25 (4H, m), 8.96-8.08 (2H, m).

δ_F (282 MHz, DMSO-d₆) -148.2--148.4 (br. s).

実施例21

化合物3-5の合成：1-(3-シアノフェニル)-1'-(2-イソプロピルフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムビス(テトラフルオロボレート)

1-(2, 4-ジニトロフェニル)-1'-(2-イソプロピルフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムビス(テトラフルオロボレート) (1.5 g、2.4ミリモル) と3-アミノベンゾニトリル (0.57 g、4.8ミリモル) をMeOH-EtOH (40 mL、1:1) に溶かした溶液を3時間加熱還流し、冷却し、溶媒を減圧下で除去した。残渣を温EtOHで粉末化し、冷却し、濾過し、淡黄色粉末として化合物3-5 (1.25 g、93%) を得た。

δ_H (300 MHz, CD₃OD) 9.52 (2H, d, J=6.9 Hz), 9.33 (2H, d, J=6.9 Hz), 8.84-8.97 (4H, m), 8.36-8.43 (1H, m), 8.17-8.32 (2H, m), 7.98-8.08 (1H, t, J=8 Hz), 7.74-7.84 (2H, m), 7.55-7.67 (2H, m), 2.61 (1H, m), 1.28 (6H, d, J=6.8 Hz).

δ_F (282 MHz, CD₃OD) -152.33-152.45 (br. s).

実施例22

化合物3-6の合成：1-(2-tert-ブチルフェニル)-1'-フェニル-4, 4'-ビピリジニウムビス(テトラフルオロボレート)

1-(2, 4-ジニトロフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムクロリド (5 g、13.9ミリモル) と2-tert-ブチルアニリン (6.23 g、41.9ミリモル) を水 (150 mL) に溶かした溶液を、7日間加熱還流した。冷却後、混合物を濾過し、CHCl₃ (3×100 mL) で洗浄した。溶媒を減圧下で除去し、残渣をアセトンで洗浄し、淡黄色粉末として1-(2-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムクロリド (3.14 g、69%) を得た。

【0104】

NaBF₄ (3.15 g、28.6ミリモル) を水 (30 mL) に溶かした溶液に、1-(2-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムクロリド (3.1 g、9.5ミリモル) を水 (30 mL) に溶かした溶液を攪拌しながら滴下した。混合物を0.5時間攪拌し、濾過した。残渣を水 (10 mL) で洗浄し、空気乾燥し、無色粉末として1-(2-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムテトラフルオロボレート (3.08 g、86%) を得た。

【0105】

1-(2-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビピリジニウムテトラフルオロボレート (2.61 g、6.9ミリモル) と2, 4-ジニトロフェニルp-トルエンスルホネート (3.52 g、10.4ミリモル) をMeCN (30 mL) に溶かした溶液を24

10

20

30

40

50

時間加熱還流した。冷却後、混合物を濾過し、MeCNで洗浄して、1-(2,4-ジニトロフェニル)-1'-(2-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビピリジニウムジトシレート(1.97g、35%)を得た。溶媒を減圧下で除去し、残渣をMeOH-Et₂O(1:1、200mL)で粉末化した。濾過後、溶媒を減圧下で除去した。残渣をEt₂Oで2日間ソクスレー抽出を施した。円筒濾紙からの残渣を温MeOH-水(100mL、4:1)に溶解させ、NaBF₄(17.5g、159ミリモル)を水(300mL)に溶かした溶液中に迅速に攪拌しながら濾過した。0.5時間後、得られた沈殿物を濾過し、水(2×20mL)で洗浄した。残渣を温MeOH-水(4:1、100mL)から結晶化し、空気乾燥して、クリーム色プレートとして、1-(2-tert-ブチルフェニル)-1'-(2,4-ジニトロフェニル)-4,4'-ビピリジニウムビス(テトラフルオロボレート)(2.17g、50%)を得た。

10

【0106】

1-(2-tert-ブチルフェニル)-1'-(2,4-ジニトロフェニル)-4,4'-ビピリジニウムビス(テトラフルオロボレート)(1.5g、2.4ミリモル)とアニリン(0.44g、4.7ミリモル)をMeOH(30mL)に溶かした溶液を2時間還流し、冷却し、溶媒を減圧下で除去した。残渣を温EtOH(20mL)で粉末化(2回)し、2、3滴の水を含有するEtOHから再結晶化(2回)して、無色のプリズム形として化合物3-6(0.56g、43%)を得た。

δ_H (300MHz, CD₃OD-D₂O) 9.43-9.53(4H, m), 8.85-8.92(4H, m), 7.90-7.98(3H, m), 7.82-7.88(3H, m), 7.77(1H, t, J=7.5Hz), 7.58(1H, t, J=7.9Hz), 7.47(1H, t, J=7.9Hz) 1.26(9H, s).

20

δ_F (282MHz, CD₃OD-D₂O) -152.34-152.44(br. s).

実施例23

化合物3-7の合成: 1,1'-ビス-(2-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビピリジニウムビス(テトラフルオロボレート)

2-tert-ブチルアニリン(9.56g、64.2ミリモル)を水(100mL)に溶かした還流溶液に、1,1'-ビス-(2,4-ジニトロフェニル)-4,4'-ビピリジニウムジクロリド(6g、10.7ミリモル)を温水(100mL)に溶かした溶液を滴下した。得られた混合物を20日間加熱還流し、冷却した後、CHCl₃(2×50mL)で洗浄した。溶媒を減圧下で除去し、残渣をMeOHに溶解させ、EtOAcで沈殿させ、淡黄色粉末として1,1'-ビス-(2-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビピリジニウムジクロリド(2.30g、44%)を得た。

30

【0107】

ナトリウムテトラフルオロボレート(2.11g、22.2ミリモル)を水(5mL)に溶かした溶液に、1,1'-ビス-(2-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビピリジニウムジクロリド(1.5g、3.2ミリモル)を温水(5mL)に溶かした溶液を室温で攪拌しながら滴下した。得られた混合物を10分間攪拌し、濾過し、水(5mL)で洗浄した。残渣をMeOHから結晶化し、淡黄色のマイクロプレートとして化合物3-7(1.08g、59%)を得た。

40

δ_H (400MHz, DMSO-d₆) 9.56(4H, d, J=6.9Hz), 8.89(4H, d, J=6.9Hz), 7.94(2H, dd, J=1.1, 8.2Hz), 7.76(2H, dd, J=1.1, 8.2Hz), 7.42-7.62(4H, m), 1.28(18H, s).

実施例24

化合物3-8の合成: 1-(2-シアノフェニル)-1'-(2-イソプロピルフェニル)-4,4'-ビピリジニウムビス(テトラフルオロボレート)

1-(2,4-ジニトロフェニル)-1'-(2-イソプロピルフェニル)-4,4'-ビピリジニウムビス(テトラフルオロボレート)(1.5g、2.4ミリモル)と2-

50

アミノベンゾニトリル（5.7 g、48ミリモル）をイソプロパノール（40 mL）に溶かした溶液を2日間加熱還流した。冷却後、溶媒を減圧下で除去した。残渣を温EtOHで粉末化し、冷却し、濾過して、無色粉末として化合物3-8（1.08 g、81%）を得た。

δ_{H} （300 MHz, CD_3OD ）9.577（2H, d, $J=6.9\text{ Hz}$ ）, 9.33（2H, d, $J=6.9\text{ Hz}$ ）, 9.00（2H, d, $J=6.9\text{ Hz}$ ）, 8.91（2H, d, $J=6.9\text{ Hz}$ ）, 8.00-8.30（4H, m）, 7.72-7.88（2H, m）, 7.54-7.67（2H, m）, 2.61（1H, m）, 1.28（6H, d, $J=6.8\text{ Hz}$ ）.

δ_{F} （282 MHz, CD_3OD ）-152.79-152.90（br. s）.

10

実施例 25

本発明の化合物の酸化還元電位及び吸収スペクトルの評価

3つの電極を用いてサイクリックボルタンメトリー法により、化合物の酸化還元電位を測定する。

【0108】

用いる3つの電極は：

1つの白金作用電極

1つの白金補助電極又は対電極

1つの白金基準電極（アセトニトリルに溶かした0.01 Mの AgNO_3 + 0.1 MのTBAP（過塩素酸テトラブチルアンモニウム）からなる溶液に浸されている）である。

20

【0109】

示される電位値は、標準の水素基準電極（SHE）に対する、化合物の第一還元電位である。

【0110】

分析される溶液は、0.01 Mの分析される化合物と1 MのTBAP塩を含む。

【0111】

電位の走査速度を100 mV/sに定める。

【0112】

溶媒としてのプロピレンカーボネートに0.01 Mの分析される化合物、0.02 Mのフェノチアジン（Ph tz）又は10-メチルフェノチアジン（Me ph tz）及び1 MのTBAP塩を含む溶液を用いて、化合物の吸収スペクトルを測定する。

30

【0113】

この電極上で分析される化合物を着色するために、酸化インジウムスズ（ITO）で被覆した少なくとも1つのガラス電極を置く石英タンク内にこの溶液を導入する。分光光度計により、時間領域の化合物の吸収スペクトルを測定する。

【0114】

還元剤（10-メチルフェノチアジンを用いる化合物1-3、2-1、2-2、2-5～2-12、3-1及び3-6を除いて、全ての化合物にフェノチアジンを用いる）は、酸化インジウムスズ（ITO）で被覆した別のガラス電極上で、着色する。

40

【0115】

化合物を活性化するために両方の電極間に印加される電位は、化合物の E^1_{red} + フェノチアジンの E^1_{ox} （ $E^1_{\text{ox}} = 0.36\text{ V}$ ）又はメチルフェノチアジンの E^1_{ox} （ $E^1_{\text{ox}} = 0.45\text{ V}$ ）の絶対値での加算値に等しい。

【0116】

活性化の3分後、吸収スペクトル、具体的には、可視スペクトル（400～800 nm）内の極大吸収ピークに相当する λ_{max} 値を読み取る。

【0117】

合成した化合物の各々の結果を以下の表1に示す。 E^1_{red} は、第一還元電位に相当する。表1に示す色は、昼光条件下で正視眼によって感知される可視色である。 λ_{max}

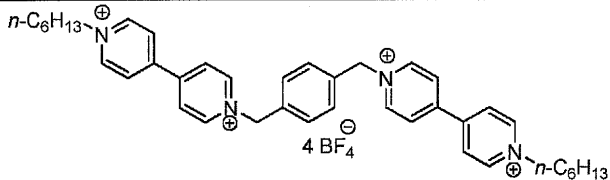
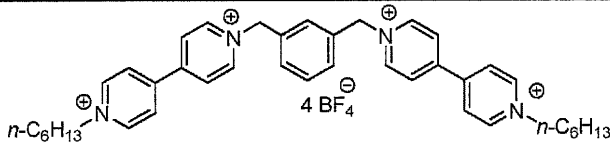
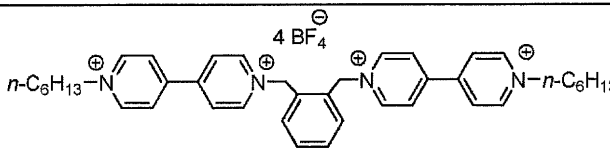
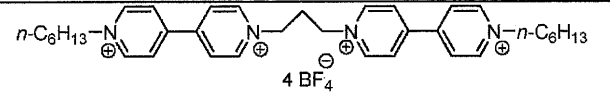
50

値は、特定の化合物の色のおおよその示度をただ付与するものであることに留意されたい。しかしながら、吸収バンドの幅広い性質の結果として、任意のある化合物の最終に感知される色を理解するために全吸収スペクトルを考慮する必要がある。

【0118】

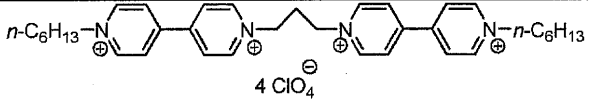
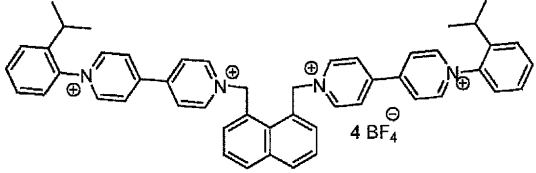
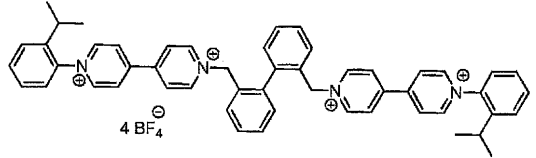
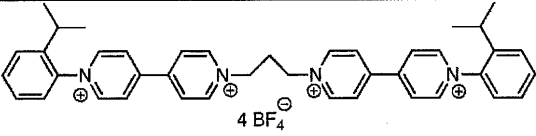
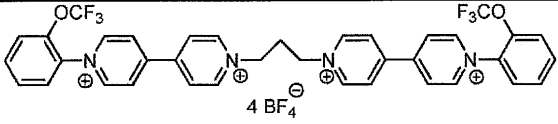
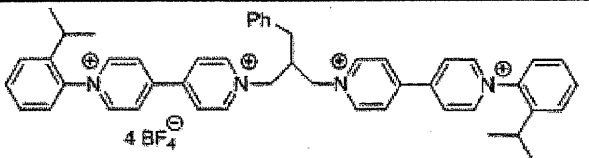
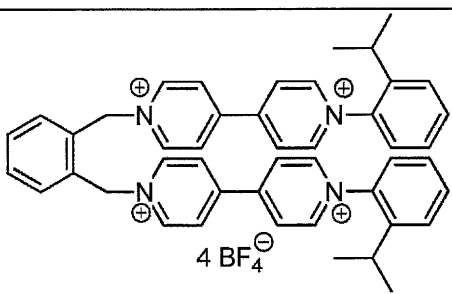
【表5】

表1

化合物	分子	E_{red}^1 (V)	λ_{max} (nm)	色
1-1		/	/	青
1-2		/	/	青
1-3		-0.68	590	紫
1-4a		-0.78	/	紫

【0119】

【表 6】

1-4b		/	/	紫
1-5		/	/	青
2-1		-0.66	618	青
2-2		-0.69	645	青緑
2-3		-0.73	607	青
2-4		-0.64	597	紫
2-5		-0.58	597	紫
2-6		-0.66	594	紫
2-7		-0.65	597	紫

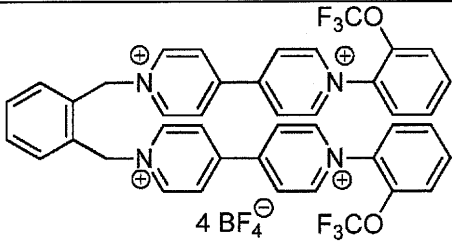
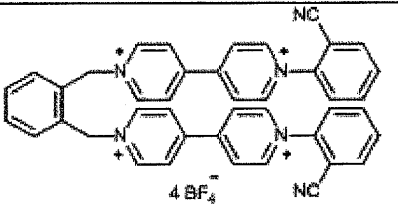
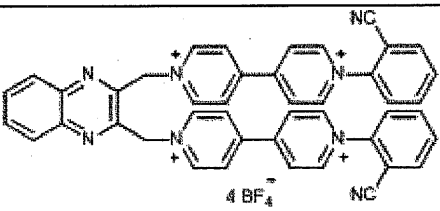
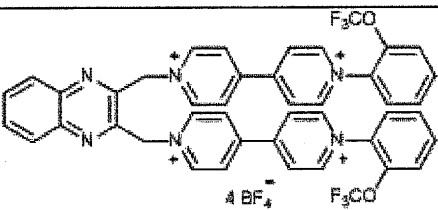
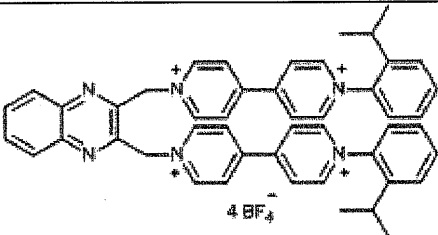
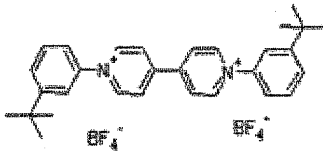
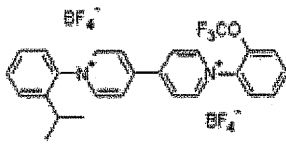
10

20

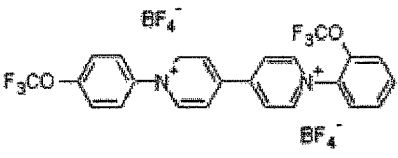
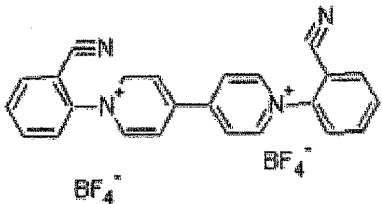
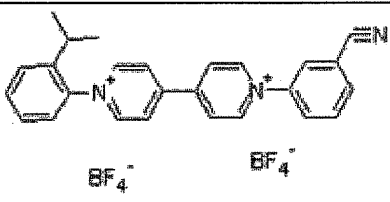
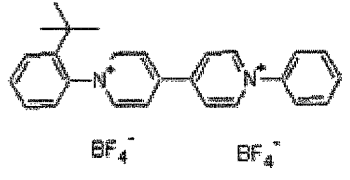
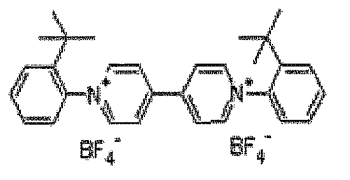
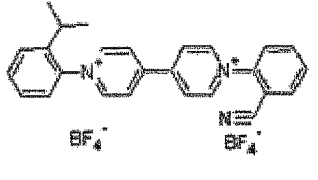
30

40

【表 7】

2-8		-0.56	597	紫
2-9		-0.51	600	紫
2-10		-0.57	594	紫
2-11		-0.62	630	青
2-12		-0.69	635	青
3-1		-0.7	646	緑
3-2		-0.63	625	青緑

【表 8】

3-3		-0.6	630	緑
3-4		-0.52	595	青緑
3-5		-0.66	640	緑
3-6		-0.68	630	緑
3-7		-0.68	599	青
3-8		-0.61	630	青緑

【手続補正書】

【提出日】平成28年3月18日(2016.3.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式1

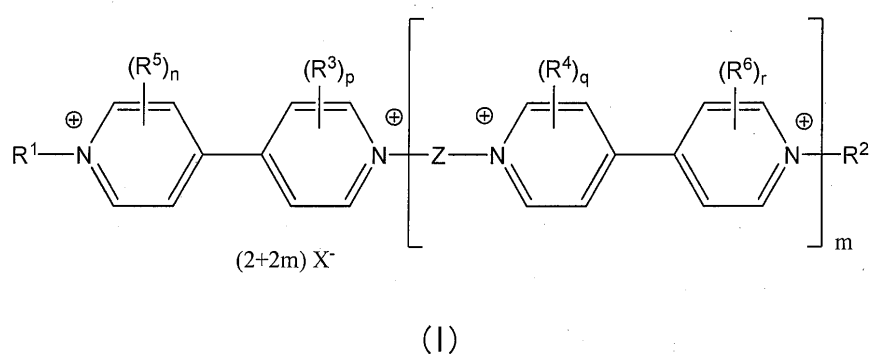
10

20

30

40

【化 1】



〔式中、

Z は、

アルキレン；

シクロアルキレン；及び

式 $-R^7-Y-R^8$ （ここで、

R^7 及び R^8 は、各々独立して、単結合、アルキレン及びシクロアルキレンから選択され、及び

Y は、アリーレン、シクロアルキレン、ヘテロアリーレン、アリーレン-アリーレン又はアリーレン- $CR'R''$ -アリーレンから選択され、 R' 及び R'' はそれらが結合している炭素と一緒に炭素環基を形成する）の 2 価の基から選択され、

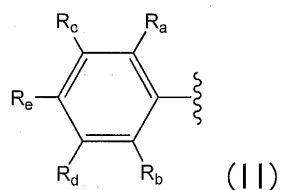
前記アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、及び炭素環基は、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、アルキルチオ、ヒドロキシアルキル、アシルオキシ、シクロアルキル、アリール、置換アリール、アリールオキシ、ヘテロアリール及び置換ヘテロアリールから選択される 1 つ又は複数の置換基で置換されてもよく；m は、0 又は 1 であり；

R^1 及び R^2 は、

Y がアリーレン-アリーレン又はアリーレン-アルキレン-アリーレンである場合、 R^1 及び R^2 は、フェニルでない；m が 0 である場合、 R_e は、H であり、 R_a 、 R_b 、 R_c 及び R_d の少なくとも 1 つは、H でなく、且つ独立して、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、 $C_4 \sim C_{12}$ アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルコキシカルボニル、シクロアルキル、アリル、アリール及びヘテロアリールから選択されてもよい；とする条件で

各々独立して、任意選択により置換された式 (II) のフェニルから選択され；

【化 2】



〔式中、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 及び R_e は、各々独立して：

H、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、ハロアルキル、ハロアルコキシ、（ハロアルコキシ）アルキル、アリールアルキル、シクロアルキル、（シクロアルキル）アルキル及び（ヘテロシクロアルキル）アルキル、アルケニル、アルキニル、アリル、ビニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、 $-N$ （アリール）₂、 $-N$

(アリール)CO(アリール)、 $-\text{CO}-$ アリール及び $-\text{CO}-$ 置換アリール；
 $-\text{OR}^9$ 、 $-\text{SR}^9$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{S}(\text{O}_2)\text{R}^9$ 、 $-\text{S}(\text{O}_2)\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、
 $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、 $-\text{NR}^9\text{COR}^{10}$ 、 $-\text{NR}^9\text{CO}$ (アリール)、 $-\text{NR}^9$ アリール、
 $-\text{CH}_2\text{OR}^9$ 、 $-\text{CH}_2\text{SR}^9$ 、 $-\text{CH}_2\text{R}^9$ 、 $-\text{CO}-\text{R}^9$ 及び $-\text{CO}_2\text{R}^{10}$ (こ
 こで、 R^9 及び R^{10} は、独立してH、アルキル、ハロアルキル、アリールアルキル、シ
 クロアルキル、シクロアルキルアルキル及びヘテロシクロアルキルアルキルから選択され
 る)；

$-\text{S}(\text{O}_2)\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ 及び $-\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ (ここで、 R^{11} 及び R^{12} は、それ
 らが結合している窒素原子と一緒に、窒素原子に加えて、酸素、窒素及び硫黄から選択さ
 れるヘテロ原子をさらに1個含んでもよく、ハロゲン、 $-\text{R}^9$ 、 $-\text{OR}^9$ 、及び $-\text{NR}^9$
 R^{10} から選択される同一の又は異なる1個又は2個の基により任意選択により置換され
 てもよく、 R^9 及び R^{10} は、上に定義した通りである、飽和5～7員のヘテロシクロア
 ルキルを形成する)；

$-\text{V}-\text{W}-\text{R}^{13}$ (式中、

V は、酸素、 $-\text{N}(\text{R}^9)-$ 、硫黄、 $-\text{S}(\text{O})-$ 及び $-\text{S}(\text{O}_2)-$ (ここで、 R^9
 は上に定義した通りである)から選択され

W は、アルキレンであり、ハロゲン及びアルコキシから選択される基により置換されて
 もよく；

R^{13} は、 $-\text{OR}^9$ 、 $-\text{NR}^9$ (アルキル)及び $-\text{SR}^9$ (ここで、 R^9 は上に定義し
 た通りである)から選択され；

$\text{OC}(\text{O})-\text{R}^{14}$ {ここで、 R^{14} は、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、 $-\text{W}-$
 R^{13} 、及びアリール基(ハロゲン、 $-\text{R}^9$ 、 $-\text{OR}^9$ 、 $-\text{SR}^9$ 、 $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、 $-\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ 、 $-\text{CO}-\text{R}^9$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^9$ (ここで、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12}
 R^{13} 及び W は、上に定義した通りである)から選択される1～4個の基により置換さ
 れてもよい)から選択される}

から選択される]；

R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、各々独立して、H、アルキル、アルコキシ、アルキルチオ
 、ハロアルキル、ハロアルコキシ、ハロアルキルチオ、ポリアルキレンオキシ、アルコキ
 シカルボニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール及び置換ヘテロアリールから選
 択され、ここで、アルキル基は、アルコキシ、シクロアルキル、アリール、置換アリール
 、ヘテロアリール及び置換ヘテロアリールから選択される1つ又は複数の置換基で置換さ
 れてもよく；

n 、 p 、 q 及び r は、各々独立して0～4の整数であり、 n 、 p 、 q 及び r が2以上であ
 る場合、各 R^3 、各 R^4 、各 R^5 又は各 R^6 は、同一でも異なってもよく、及び
 X^- は、対イオンである]の化合物。

【請求項2】

Z が、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキレン、アリール置換の $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキレン、フェニレン
 、ナフチレン、($\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキレン)-フェニレン-($\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキレン)、(
 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキレン)-ナフチレン-($\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキレン)、キノキサリン-2,
 3-ジイル、($\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキレン)-キノキサリン-2,3-ジイル-($\text{C}_1\sim\text{C}_4$
 アルキレン)、フェニレン-フェニレン、($\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキレン)-フェニレン-フェ
 ニレン-($\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキレン)及びフェニレン-フルオレニレン-フェニレンから選
 択され、 Z が、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、
 $-(\text{CH}_2)_5-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{フェ
 ニル})-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}$
 $(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-$ 、

Chemical structures of various aromatic compounds, including benzene, naphthalene, anthracene, and pyridine, with wavy lines indicating attachment points.

及び

【請求項 3】

【請求項4】

前記対イオン X^- が、ハライド、テトレフルオロボレート、テトラフェニルボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ニトレート、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、トルエンスルホネート、ヘキサクロロアンチモネート、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、パークロレート、アセテート及びスルフェートから選択される請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 5】

R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 及び R_e が、各々独立して H、シアノ、ハロゲン、ニトロ、ヒドロキシル、アルキル、好ましくは $C_4 \sim C_{12}$ アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルコシカルボニル、シクロアルキル、アリル、アリール、及びヘテロアリールから選択される 請求項 1 に記載の化合物。

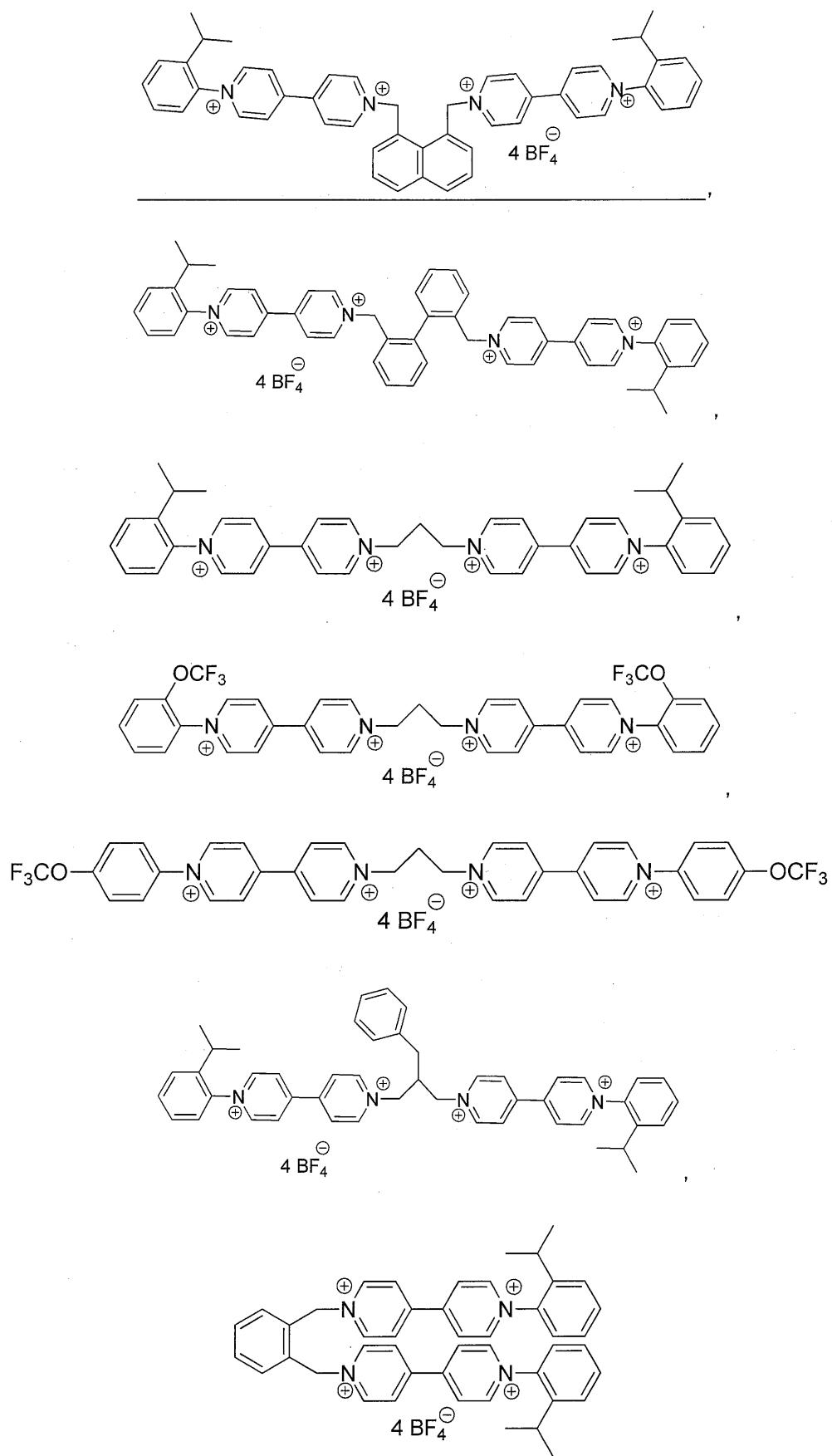
【請求項 6】

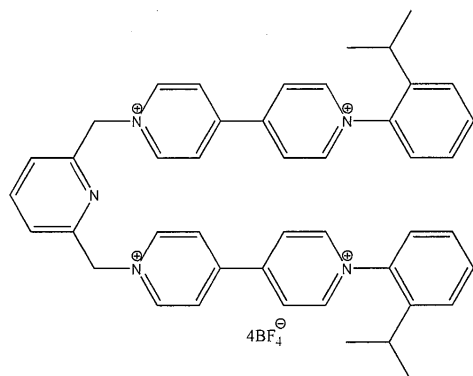
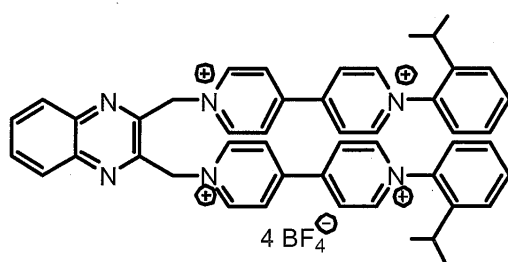
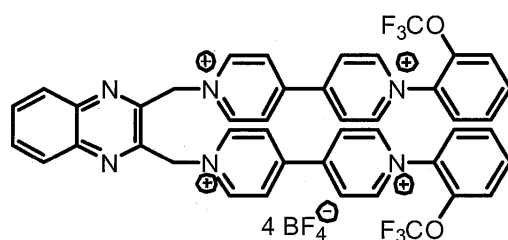
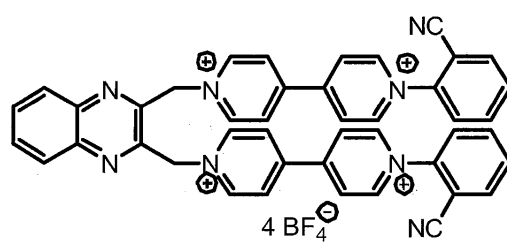
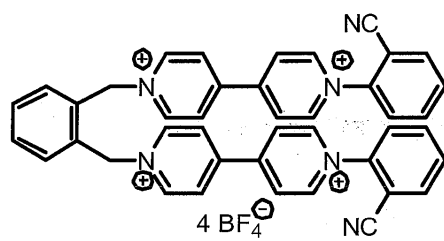
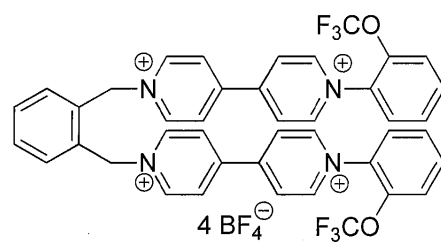
R_e が、H であり、 R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d の少なくとも 1 つが、H でなく、 R_a 及び R_b の少なくとも 1 つが、H でないのが好ましい 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項 に記載の化合物。

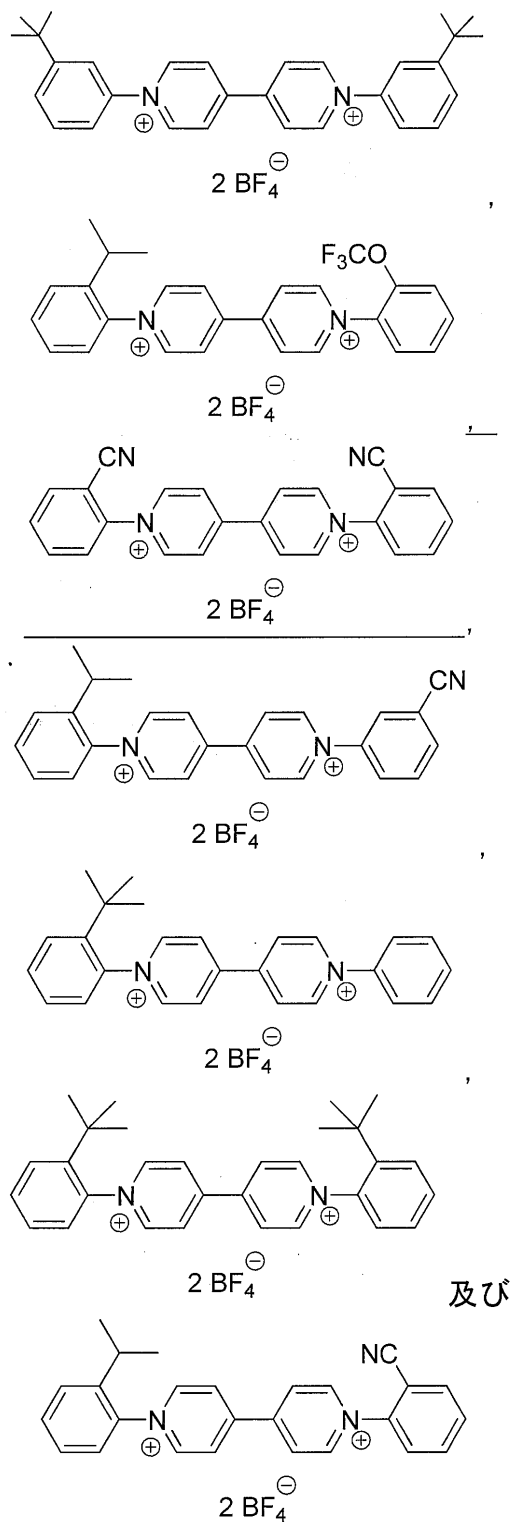
【請求項 7】

前記化合物が

【化 4】







から選択される請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 に定義した少なくとも 1 種の化合物を含むエレクトロクロミック組成物。

【請求項 9】

前記組成物が、液体、メソ形又はゲルのホスト媒体を含む請求項 8 に記載のエレクトロクロミック組成物。

【請求項 10】

前記液体又はメソ形のホスト媒体が、有機溶媒、液晶、ポリマー、液晶ポリマー及びそ

これらの混合物からなる群から選択される請求項 9 に記載のエレクトロクロミック組成物。

【請求項 1 1】

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の化合物又は請求項 8 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載の組成物を含むエレクトロクロミック素子。

【請求項 1 2】

前記素子が、機械的に安定な環境において前記化合物又は前記組成物を保持するための機構を含む請求項 1 1 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 1 3】

前記素子が、前記化合物又は前記組成物を収容するためにその間にギャップを有する 1 対の対向した基材と、互いに隣接する前記の 1 対の基材を保持するためのフレームとを含む請求項 1 2 に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 1 4】

前記素子が、それらの表面に平行な方向に並置された少なくとも 1 つの透明なセルの配置を備える光学部品を含み、各セルが、強固に近接されており、前記化合物又は前記組成物を含有する請求項 1 3 に記載のエレクトロクロミック素子。

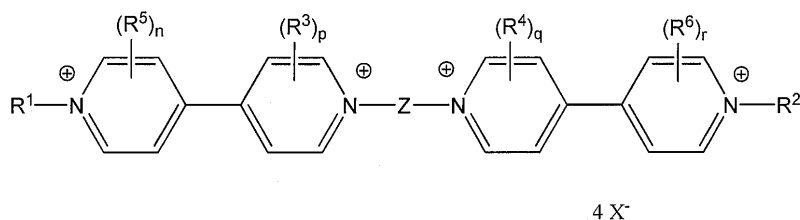
【請求項 1 5】

前記エレクトロクロミック素子が、光学物品、好ましくは光学レンズ又は光学フィルタ、ウインドー、とりわけ航空機用ウインドー、サンバイザ、ミラー及びディスプレイ、さらに好ましくは光学レンズから選択される光学物品、最も好ましくは眼用レンズから選択される光学物品から選択される請求項 1 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載のエレクトロクロミック素子。

【請求項 1 6】

式 (I a)

【化 5】



(Ia)

〔式中、Z、R³、R⁴、R⁵、R⁶、n、p、q、r 及び X⁻は、式 (I) で定義した通りであり、R¹ 及び R² は、式 (I I) の任意選択により置換されるフェニル基から独立して選択され、ここで、R_a、R_b、R_c、R_d 及び R_e は、各々独立して：

H、ハロゲン、シアノ、ニトロ、アルキル、ハロアルキル、ハロアルコキシ、(ハロアルコキシ)アルキル、アリーラルアルキル、シクロアルキル、(シクロアルキル)アルキル及び(ヘテロシクロアルキル)アルキル、アルケニル、アルキニル、アリル、ビニル、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、-N(アリール)₂、-N(アリール)CO(アリール)、-CO-アリール及び-CO-置換アリール；
 -OR⁹、-SR⁹、-S(O)R⁹、-S(O₂)R⁹、-S(O₂)NR⁹R¹⁰、
 -NR⁹R¹⁰、-NR⁹COR¹⁰、-NR⁹CO(アリール)、-NR⁹アリール、
 -CH₂OR⁹、-CH₂SR⁹、-CH₂R⁹、-CO-R⁹及び-CO₂R¹⁰(ここで、R⁹ 及び R¹⁰ は、独立してH、アルキル、ハロアルキル、アリーラルアルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル及びヘテロシクロアルキルアルキルから選択される)；

—S(O₂)NR¹¹R¹²及び—NR¹¹R¹²（ここで、R¹¹及びR¹²は、それらが結合している窒素原子と一緒に、窒素原子に加えて、酸素、窒素及び硫黄から選択されるヘテロ原子をさらに1個含んでもよく、ハロゲン、—R⁹、—OR⁹、及び—NR⁹R¹⁰から選択される同一の又は異なる1個又は2個の基により任意選択により置換されてもよく、R⁹及びR¹⁰は、上に定義した通りである、飽和5～7員のヘテロシクロアルキルを形成する）；

—V—W—R¹³（式中、

Vは、酸素、—N(R⁹)—、硫黄、—S(O)—及び—S(O₂)—（ここで、R⁹は上に定義した通りである）から選択され

Wは、アルキレンであり、ハロゲン及びアルコキシから選択される基により置換されてもよく；

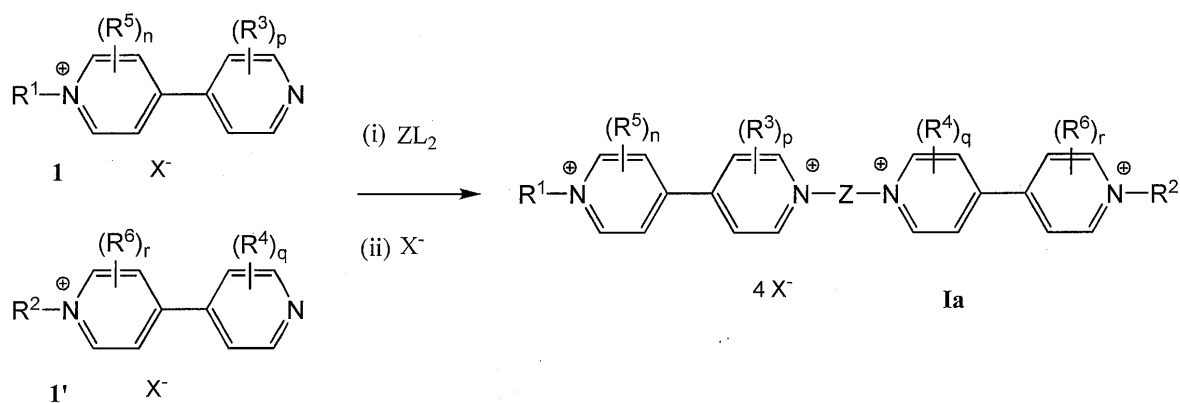
R¹³は、—OR⁹、—NR⁹（アルキル）及び—SR⁹（ここで、R⁹は上に定義した通りである）から選択され；

OC(O)—R¹⁴〔ここで、R¹⁴は、アルキル、ハロアルキル、アルケニル、—W—R¹³、及びアリール基（ハロゲン、—R⁹、—OR⁹、—SR⁹、—NR⁹R¹⁰、—NR¹¹R¹²、—CO—R⁹、—CO₂R⁹（ここで、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³及びWは、上に定義した通りである）から選択される1～4個の基により置換されてもよい）から選択される〕

から選択される」の化合物を調製する方法であって

2種のビピリジニウム塩（1）又は（1'）を、離脱基がスルホネート及びカルボキシレートから選択される二官能性アルキル化剤ZL₂でアルキル化する工程（i）と、所望の対イオンX⁻の水溶液でのアニオン交換の工程（ii）とを備える方法。

【化6】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/069737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K9/02 G02F1/00
ADD.

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)
C09K G02F

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/235150 A1 (DAS RUPASREE RAGINI [KR] ET AL) 29 September 2011 (2011-09-29) * page 3, Chemical Formula 1B, page 4, Chemical Formulae 1N, 1O, 1P, 1Q, Examples, claims *	1-4,6-17
X	US 2005/231784 A1 (SHINOHARA RYUJI [JP] ET AL) 20 October 2005 (2005-10-20) * page 10, compound V-4, page 11, compound V-7, page 12, compounds V-1 and V-3, examples, claims *	1-4,6-17
X	US 5 998 617 A (SRINIVASA RAMANUJAN [US] ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) * Table 1, examples, claims *	1-4,6-17
	----- -/-	

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 April 2015

Date of mailing of the international search report

15/04/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nemes, Csaba A.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/069737

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 11 106376 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 20 April 1999 (1999-04-20) * Tables on page 6 and page 7, claims *	1-4,6-17
X	EP 0 180 204 A1 (SONY CORP [JP]) 7 May 1986 (1986-05-07) * page 3, compound of formula (1), examples, claims *	1-4,6-17
X	JP 54 037080 A (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 19 March 1979 (1979-03-19) * compounds on page 417, claims *	1,10,13
X	GB 1 514 466 A (ICI LTD) 14 June 1978 (1978-06-14) * page 3, lines 26-40, compounds in Table 1 *	1,10,13
X	EP 2 407 526 A2 (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD [KR]) 18 January 2012 (2012-01-18) * page 2, paragraph [0006] through page 9, paragraph [0024], in particular page 8, Chemical Formula 11, page 20, paragraph [0077] through page 22, paragraph [0082], Examples, claims *	1-4,6-18
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1980, "Electrochromic substances for display devices", XP002724143, retrieved from STN Database accession no. 1980:613419 abstract -& JP 55 054381 A (HITACHI, LTD., JAPAN) 21 April 1980 (1980-04-21)	1,5,10, 13
X	JP 52 135884 A (N. V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, NETH.) 14 November 1977 (1977-11-14) * Table 1, page 415, compounds with R = C6H13 and C7H15, claims *	1,5,10, 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2014/069737**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:

see additional 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 an 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.

International Application No. PCT/ EP2014/ 069737

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-4, 6-17(all partially)

A single-core (i.e. wherein $m = 0$) viologen compound of formula (I), an electrochromic composition comprising said compound and an electrochromic device comprising said compound or said composition.

2. claims: 5, 18(completely); 1-4, 6-17(partially)

A two-core (i.e. wherein $m = 1$) viologen compound of formula (I), an electrochromic composition comprising said compound, an electrochromic device comprising said compound or said composition and a method for preparing said compound.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/069737

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011235150 A1	29-09-2011	KR 20110108061 A US 2011235150 A1	05-10-2011 29-09-2011
US 2005231784 A1	20-10-2005	NONE	
US 5998617 A	07-12-1999	US 5998617 A US 6037471 A	07-12-1999 14-03-2000
JP 11106376 A	20-04-1999		
EP 0180204 A1	07-05-1986	DE 3570772 D1 EP 0180204 A1 JP S61107323 A US 4693564 A	06-07-1989 07-05-1986 26-05-1986 15-09-1987
JP 54037080 A	19-03-1979		
GB 1514466 A	14-06-1978	CA 1031346 A1 CH 613447 A5 DE 2527638 A1 FR 2275462 A1 GB 1514466 A HK 2579 A IT 1039183 B JP S5116675 A NL 7507383 A	16-05-1978 28-09-1979 06-05-1976 16-01-1976 14-06-1978 19-01-1979 10-12-1979 10-02-1976 23-12-1975
EP 2407526 A2	18-01-2012	CN 102336784 A EP 2407526 A2 KR 20120007471 A US 2012013966 A1	01-02-2012 18-01-2012 20-01-2012 19-01-2012
JP 55054381 A	21-04-1980		
JP 52135884 A	14-11-1977		

フロントページの続き

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

- (72)発明者 ガブット, クリストファー デイヴィッド
イギリス, 2ワイエス ピーアール3 プレストン, ノウル グリーン, ニュー ロウ 7
- (72)発明者 ヘロン, バーナード マーク
イギリス, 1エービー エイチユー15 ブロフ, ウェルトン ロード 63
- (72)発明者 ビヴィエ, クロディーヌ
フランス, エフー94220 シャラントンヌールーボン, リュ ドゥ パリ 147, セ/オ エ
シロール アンテルナショナル
- (72)発明者 アーシャンボー, サミュエル
フランス, エフー94220 シャラントンヌールーボン, リュ ドゥ パリ 147, セ/オ エ
シロール アンテルナショナル
- (72)発明者 ベリードゥバ, ファビアン
フランス, エフー94220 シャラントンヌールーボン, リュ ドゥ パリ 147, セ/オ エ
シロール アンテルナショナル
- (72)発明者 デュラール, サンドゥリン
フランス, エフー31300 トゥールーズ, ブルヴァール ジャン ブリュンヌ 85

Fターム(参考) 2H006 BE01

2K101 AA22 DC43 DC74 EE02 EG52 EJ11 EJ16 EK04

4C055 AA03 AA04 AA06 AA10 AA12 AA13 BA01 CA01 DA25 EA01

EA03

4C063 AA05 BB03 CC14 DD12 EE10