

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年10月19日(19.10.2023)



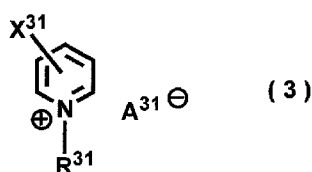
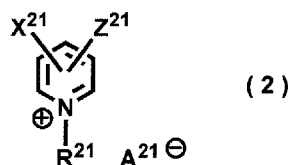
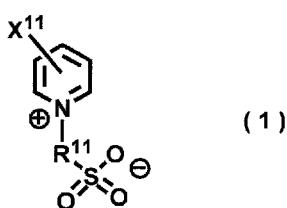
(10) 国際公開番号

WO 2023/199938 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 213/61 (2006.01) C07D 213/80 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/014845
- (22) 国際出願日: 2023年4月12日(12.04.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-066550 2022年4月13日(13.04.2022) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 稲垣 謙介 (INAGAKI Kensuke);
〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 高野 仁和 (Takano Ninna); 〒4660828 愛知県名古屋市昭和区山中町2-2-3 03 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 古谷 聡 (FURUYA Satoshi); 〒1020083 東京都千代田区麹町4-3-3 新麹町ビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: NOVEL PYRIDINIUM COMPOUND

(54) 発明の名称: 新規ピリジニウム化合物



(57) Abstract: The present invention provides a novel pyridinium compound which is represented by general formula (1), (2) or (3). (In the formulae, each of X¹¹, X²¹ and X³¹ represents a halogen atom, and each of X¹¹, X²¹ and X³¹ is bonded to a carbon atom in the 2-position, the 4-position or the 6-position of a pyridine ring; R¹¹ represents an alkylene group which may contain a heteroatom, while having 1 to 24 carbon atoms; Z²¹ represents a group that is selected from among -COO-R²², -CONH-R²³ and -CON(R²⁴)(R²⁵), and Z²¹ is bonded to a carbon atom of the pyridine ring, the carbon atom being different from the carbon atom to which X²¹ is bonded; R²¹ represents an alkyl group which may contain a heteroatom, while having 3 to 24 carbon atoms; each of R²², R²³, R²⁴ and R²⁵ represents an alkyl group which may contain a heteroatom, while having 3 or more carbon atoms; R³¹ represents a branched alkyl group which may contain a heteroatom, while having 10 to 24 carbon atoms; and each of A²¹⁻ and A³¹⁻ represents a negative ion.)

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、下記一般式（1）、（2）又は（3）で表される新規ピリジニウム化合物である。
〔式中、 X^{11} 、 X^{21} 、 X^{31} は、それぞれ、ハロゲン原子であり、 X^{11} 、 X^{21} 、 X^{31} は、それぞれ、ピリジン環の2位、4位又は6位の炭素原子に結合しており、 R^{11} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1以上24以下のアルキレン基であり、 Z^{21} は、 $-COO-R^{22}$ 、 $-CONH-R^{23}$ 及び $-CON(R^{24})(R^{25})$ から選ばれる基であり、 Z^{21} は、 X^{21} が結合する炭素原子とは異なるピリジン環の炭素原子と結合しており、 R^{21} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数3以上24以下のアルキル基であり、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数3以上のアルキル基であり、 R^{31} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数10以上24以下の分岐鎖アルキル基であり、 A^{21-} 、 A^{31-} は、それぞれ、陰イオンである。〕

明 細 書

発明の名称：新規ピリジニウム化合物

技術分野

[0001] 本発明は、新規ピリジニウム化合物に関する。

[0002] 背景技術

ピリジニウム化合物は、ピリジンから誘導される陽イオンを含む化合物であり、必要に応じて化学修飾を施した化合物として、漂白、農薬、医薬、殺菌、合成用試薬、触媒などの種々の用途で用いられている。

[0003] 特開2008-120699号には、1位にアリール基等が結合したピリジニウム環にナフタレン環が結合して形成される特定のピリジニウム誘導体含有してなる医薬が開示されている。

特開昭60-112761号には、特定のピリジニウム化合物から製造して特定の新規ピリジニウム化合物が開示されている。

[0004] 一方、過酸化水素などの酸化剤は、いわゆる酸素系漂白剤として用いられているが、漂白力を補強するために漂白活性化剤が併用されることがある。漂白活性化剤としては、過酸化水素と反応して有機過酸（活性種）を生成するような化合物が知られている。

[0005] 発明の概要

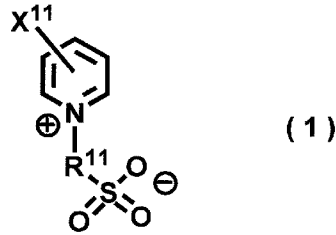
過酸化水素と反応して有機過酸（活性種）を生成するような、漂白活性化剤として使用できる新たな化合物が提供できれば、設計の自由度などの点でより望ましい状況が実現できると考えられる。

本発明は、新規なピリジニウム化合物を提供する。

[0006] 本発明は、下記一般式（1）、（2）又は（3）で表される新規ピリジニウム化合物に関する。以下、下記一般式（1）、（2）、（3）で表される新規ピリジニウム化合物を、それぞれ、化合物（1）、化合物（2）、化合物（3）という。

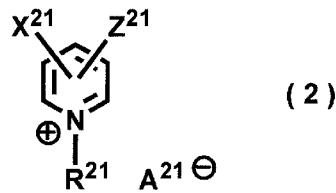
[0007]

[化1]



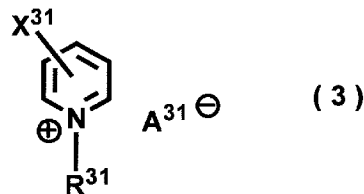
[0008] [式中、 X^{11} は、ハロゲン原子であり、 X^{11} は、ピリジン環の2位、4位又は6位の炭素原子に結合しており、 R^{11} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1以上24以下のアルキレン基である。]

[0009] [化2]



[0010] [式中、 X^{21} は、ハロゲン原子であり、 X^{21} は、ピリジン環の2位、4位又は6位の炭素原子に結合しており、 Z^{21} は、 $-COO-R^{22}$ 、 $-CONH-R^{23}$ 及び $-CON(R^{24})(R^{25})$ から選ばれる基であり、 Z^{21} は、 X^{21} が結合する炭素原子とは異なるピリジン環の炭素原子と結合しており、 R^{21} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数3以上24以下のアルキル基であり、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数3以上のアルキル基であり、 A^{21-} は、陰イオンである。]

[0011] [化3]



[0012] [式中、 X^{31} は、ハロゲン原子であり、 X^{31} は、ピリジン環の2位、4位又は6位の炭素原子と結合しており、 R^{31} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数10以上24以下の分岐鎖アルキル基であり、 A^{31-} は、陰イオンであ

る。]

[0013] 本発明によれば、新規なピリジニウム化合物が提供される。

本発明のピリジニウム化合物は、酸化剤、例えば過酸化水素などの過酸系酸化剤の効力増強剤などとしての利用が期待できる。

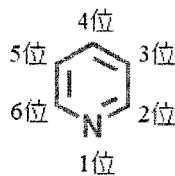
[0014] 発明を実施するための形態

<化合物(1)>

化合物(1)は、前記一般式(1)で表されるピリジニウム化合物である。

一般式(1)中、X¹¹は、ハロゲン原子であり、X¹¹は、ピリジン環の2位、4位又は6位の炭素原子と結合している。ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、塩素原子が好ましい。なお、ピリジン環の位置番号は次の通りである。

[0015] [化4]



[0016] 一般式(1)中、R¹¹は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1以上24以下のアルキレン基である。R¹¹の炭素数は、例えば、2以上、更に3以上、そして、20以下、更に18以下、更に16以下、更に14以下、更に12以下、更に10以下、更に8以下、更に6以下、更に4以下である。ヘテロ原子は、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子が挙げられる。R¹¹がヘテロ原子を含むアルキレン基の場合、R¹¹の炭素数は、ヘテロ原子を除いた炭素鎖の炭素数の合計であってよい。R¹¹は、ヘテロ原子を含まない炭素数1以上24以下のアルキレン基であってよい。

[0017] 一般式(1)中、-R¹¹-SO₃としては、例えば、-CH₂-(CH₂)_{n11}-Y¹-(CH₂)_{n12}-SO₃が挙げられる。ここで、Y¹は単結合又はヘテロ原子であり、n11とn12は、それぞれ、0以上23以下の整数であ

り、 n_{11} と n_{12} の合計は0以上23以下である。

[0018] 化合物(1)は、例えば、ハロゲン化ピリジンとサルトンとの反応により合成することができる。後述の実施例で示したように、化合物(1)は、例えば、2-クロロピリジンと1,3-プロパンサルトンとを反応させることで合成できる。

[0019] 化合物(1)の合成は、無溶媒で行うことも、また、反応溶媒の存在下で行うこともできる。反応溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサソラン、ジグリム、ジメトキシエタン、シクロペンチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、シクロヘキサン、アセトン、アセトニトリル、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリフルオロメチルベンゼン、ニトロベンゼンなどを用いることができる。

[0020] 化合物(1)の合成の際の反応温度としては、生成物の収率を向上させる観点から、好ましくは 0°C 以上、より好ましくは 25° 以上であり、そして、好ましくは 100°C 以下、より好ましくは 60°C 以下である。

[0021] 反応後は、必要に応じて、化合物(1)の抽出、精製、回収などの処理を行うことができ、それらの処理には、例えば、カラムクロマトグラフィー、プレパラティブTLC、再結晶、溶媒を用いた洗浄、などを用いることができる。

[0022] <化合物(2)>

化合物(2)は、前記一般式(2)で表されるピリジニウム化合物である。

一般式(2)中、 X^{21} は、ハロゲン原子であり、 X^{21} は、ピリジン環の2位、4位又は6位の炭素原子と結合している。ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、塩素原子が好ましい。

[0023] 一般式(2)中、 Z^{21} は、 $-\text{COO}-R^{22}$ 、 $-\text{CONH}-R^{23}$ 及び $-\text{CON}(R^{24})(R^{25})$ から選ばれる基であり、 Z^{21} は、 X^{21} が結合する炭素原

子とは異なるピリジン環の炭素原子と結合している。R²²、R²³、R²⁴及びR²⁵は、それぞれ、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数3以上のアルキル基である。R²²、R²³、R²⁴及びR²⁵の炭素数は、それぞれ、例えば、4以上、更に8以上、更に12以上、そして、24以下、更に20以下、更に18以下である。ヘテロ原子は、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子が挙げられる。R²²、R²³、R²⁴及びR²⁵がヘテロ原子を含むアルキル基の場合、R²²、R²³、R²⁴及びR²⁵の炭素数は、ヘテロ原子を除いた炭素鎖の炭素数の合計であってよい。R²²、R²³、R²⁴及びR²⁵は、ヘテロ原子を含まない前記炭素数のアルキル基であってよい。Z²¹は、-COO-R²²及び-CONH-R²³から選ばれる基が好ましい。

[0024] 一般式(2)中、R²¹は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数3以上24以下のアルキル基である。R²¹の炭素数は、例えば、4以上、更に8以上、更に12以上、そして、24以下、更に20以下、更に18以下である。ヘテロ原子は、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子が挙げられる。R²¹がヘテロ原子を含むアルキル基の場合、R²¹の炭素数は、ヘテロ原子を除いた炭素鎖の炭素数の合計であってよい。R²¹は、ヘテロ原子を含まない炭素数3以上24以下のアルキル基であってよい。

[0025] 一般式(2)中、-R²¹としては、例えば、-CH₂-(CH₂)_{n₂₁}-Y²-(CH₂)_{n₂₂}-CH₃が挙げられる。ここで、Y²は単結合又はヘテロ原子であり、n₂₁とn₂₂は、それぞれ、0以上22以下の整数であり、n₂₁とn₂₂の合計は1以上22以下である。

[0026] 一般式(2)中、A²¹⁻は陰イオンである。A²¹⁻の陰イオンは、有機陰イオン、無機陰イオンのいずれであってよい。A²¹⁻の陰イオンとしては、例えば、pKaが5以下の酸の共役塩基である陰イオンが挙げられる。A²¹⁻の陰イオンとしては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸イオン(-OTf)、パラトルエンスルホン酸イオン(-OTs)、メタンスルホン酸イオン(-OMs)等のスルホン酸イオン、メチル硫酸イオン(-OSO₃Me)等のアルキル硫酸イオン、塩化物イオン(Cl⁻)、臭化物イオン(Br⁻)、ヨウ化物イオン(I⁻)等の

ハロゲン化物イオン、テトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-) 等のフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-) 等のフルオロリン酸イオン、ビス(トリフルオロメタンスルホン酸)イミドイオン ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) 等のイミドイオン、トリフルオロ酢酸イオン (CF_3COO^-) 等のフルオロ酢酸イオンなどが挙げられる。A²¹⁻は、好ましくは $-\text{OTf}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{Me}$ 、 $-\text{OTs}$ 、 $-\text{OMs}$ 、 Cl^- 、及び Br^- から選ばれる陰イオンである。

[0027] 化合物(2)のうち、一般式(2)中のZ²¹が $-\text{COO}-\text{R}^{22}$ である化合物は、後述の実施例で示したように、例えば、2クロロニコチン酸クロリドと1-ブタノール、ドデカノール、2-デシル-1-テトラデカノールなどのアルコールとを反応させて得たエステル化合物を、ブチルトリフルオロメタンスルホナート、ドデシルトリフルオロメタンスルホナートなどの4級化剤を用いて4級化することで合成できる。

また、化合物(2)のうち、一般式(2)中のZ²¹が $-\text{CONH}-\text{R}^{23}$ である化合物は、後述の実施例で示したように、例えば、2クロロニコチン酸クロリドとブチルアミンなどのアルキルアミンとを反応させて得たアミド化合物を、ブチルトリフルオロメタンスルホナート、ドデシルトリフルオロメタンスルホナートなどの4級化剤を用いて4級化することで合成できる。

[0028] 化合物(2)の合成には反応溶媒を用いることができる。反応溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジグリム、ジメトキシエタン、シクロペンチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、シクロヘキサン、アセトン、アセトニトリル、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリフルオロメチルベンゼン、ニトロベンゼンなどを用いることができる。

[0029] 化合物(2)の合成の際の反応温度としては、生成物の収率を向上させる観点から、好ましくは0℃以上、より好ましくは25℃以上であり、そして、好ましくは100℃以下、より好ましくは60℃以下である。

[0030] 反応後は、必要に応じて、化合物(2)の抽出、精製、回収などの処理を

行うことができ、それらの処理には、例えば、カラムクロマトグラフィー、プレパラティブTLC、再結晶、溶媒を用いた洗浄、などを用いることができる。

[0031] <化合物 (3)>

化合物 (3) は、前記一般式 (3) で表されるピリジニウム化合物である。

一般式 (3) 中、 X^{31} は、ハロゲン原子であり、 X^{31} は、ピリジン環の 2 位、4 位又は 6 位の炭素原子と結合している。ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、塩素原子が好ましい。

[0032] 一般式 (3) 中、 R^{31} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数 10 以上 24 以下の分岐鎖アルキル基である。 R^{31} の炭素数は、例えば、12 以上、更に 16 以上、更に 20 以上、そして、28 以下、更に 24 以下、更に 22 以下である。ヘテロ原子は、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子が挙げられる。 R^{31} がヘテロ原子を含むアルキル基の場合、 R^{31} の炭素数は、ヘテロ原子を除いた炭素鎖の炭素数の合計であってよい。 R^{31} は、ヘテロ原子を含まない炭素数 10 以上 24 以下の分岐鎖アルキル基であってよい。 R^{31} は、入手容易性の観点から、メチル分岐を有する分岐鎖アルキル基が好ましく、更に、メチル分岐を複数有する分岐鎖アルキル基が好ましい。

[0033] 一般式 (3) 中、 $-R^{31}$ としては、例えば、 $-R^{31}$ は、 $-CH_2-R^{311}-Y^3-R^{312}-CH_3$ が挙げられる。ここで、 Y^3 は単結合又はヘテロ原子であり、 R^{311} 及び R^{312} は、それぞれ、単結合又はアルキレン基であり、 R^{311} 及び R^{312} の合計炭素数は 8 以上 22 以下であり、 R^{311} 及び R^{312} の少なくともいずれかは分岐アルキレン基である。

[0034] 一般式 (3) 中、 A^{31-} は陰イオンである。 A^{31-} の陰イオンは、有機陰イオン、無機陰イオンのいずれであってもよい。 A^{31-} の陰イオンとしては、例えば、pKa が 5 以下の酸の共役塩基である陰イオンが挙げられる。 A^{31-} の陰イオンとしては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸イオン ($-OTf$)、パ

ラトルエンスルホン酸イオン ($-OTs$)、メタンスルホン酸イオン ($-OMs$) 等のスルホン酸イオン、メチル硫酸イオン ($-OSO_3Me$) 等のアルキル硫酸イオン、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、ヨウ化物イオン (I^-) 等のハロゲン化物イオン、テトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-) 等のフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-) 等のフルオロリン酸イオン、ビス(トリフルオロメタンスルホン酸)イミドイオン ($(CF_3SO_2)_2N^-$) 等のイミドイオン、トリフルオロ酢酸イオン (CF_3COO^-) 等のフルオロ酢酸イオンなどが挙げられる。A³¹⁻は、好ましくは $-OTf$ 、 $-OSO_3Me$ 、 $-OTs$ 、 $-OMs$ 、 Cl^- 、及び Br^- から選ばれる陰イオンである。

[0035] 化合物(3)は、後述の実施例で示したように、例えば、3,7-ジメチルオクタノール、3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカノールなどのアルコールとトリフルオロメタンスルホン酸無水物とを反応させて得られたスルホン酸エステルに、2-クロロピリジンとを反応させることで合成できる。

[0036] 化合物(3)の合成には反応溶媒を用いることができる。反応溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジグリム、ジメトキシエタン、シクロペンチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、シクロヘキサン、アセトン、アセトニトリル、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリフルオロメチルベンゼン、ニトロベンゼンなどを用いることができる。

[0037] 化合物(3)の合成の際の反応温度としては、生成物の収率を向上させる観点から、好ましくは $0^\circ C$ 以上、より好ましくは $25^\circ C$ 以上であり、そして、好ましくは $100^\circ C$ 以下、より好ましくは $60^\circ C$ 以下である。

[0038] 反応後は、必要に応じて、化合物(3)の抽出、精製、回収などの処理を行うことができ、それらの処理には、例えば、カラムクロマトグラフィー、プレパラティブTLC、再結晶、溶媒を用いた洗浄、などを用いることができる。

[0039] 本発明の化合物(1)~(3)は、幅広い多様な分野において、例えば、

漂白、脱色、反応剤、洗浄、脱臭、抗ウイルス、殺菌、殺孢子などの用途で、直接的、間接的に利用することが期待できる。本発明の化合物（１）～（３）は、例えば、

（I）紙、パルプ産業であれば、各種パルプの漂白、古紙の脱インク漂白などの用途で、

（II）繊維産業であれば、綿、羊毛、絹等の天然繊維及び合成繊維等の漂白などの用途で、

（III）化学工業分野であれば、有機、無機過酸化物の原料、有機化合物の原料、エポキシ化合物の原料などの用途で、

（IV）電子工業分野であれば、半導体やプリント基板のエッチング及び洗浄などの用途で、

（V）公害処理分野であれば、下水や工場排水の脱臭、殺菌、脱色処理、土壌改良などの用途で、

（VI）鉱業分野であれば、精錬工程における金属の酸化などの用途で、

（VII）食品分野であれば、初期品製造設備の殺菌、容器の殺菌、食品の漂白などの用途で、

（VIII）医薬分野であれば、医薬品の間接原料などの用途で、

（IX）金属仕上分野であれば、金属類の表面処理、メッキ液の浄化などの用途で、

（X）木材分野であれば、木材の漂白、化粧板の漂白などの用途で、それぞれ、直接的、間接的に利用することが期待できる。

[0040] 本発明は、前記一般式（１）で表される新規ピリジニウム化合物、前記一般式（２）で表される新規ピリジニウム化合物、又は前記一般式（３）で表される新規ピリジニウム化合物の、酸化分解活性化剤としての使用を提供する。本発明は、酸化分解活性化剤の製造における、前記一般式（１）で表される新規ピリジニウム化合物、前記一般式（２）で表される新規ピリジニウム化合物、又は前記一般式（３）で表される新規ピリジニウム化合物の使用を提供する。本発明は、酸化剤の製造における、前記一般式（１）で表され

る新規ピリジニウム化合物、前記一般式（２）で表される新規ピリジニウム化合物、又は前記一般式（３）で表される新規ピリジニウム化合物の使用を提供する。本発明は、更に、前記一般式（１）で表される新規ピリジニウム化合物、前記一般式（２）で表される新規ピリジニウム化合物、又は前記一般式（３）で表される新規ピリジニウム化合物からなる酸化分解活性化剤を提供する。

また、本発明は、前記一般式（１）で表される新規ピリジニウム化合物、前記一般式（２）で表される新規ピリジニウム化合物、又は前記一般式（３）で表される新規ピリジニウム化合物の、漂白活性化剤としての使用を提供する。本発明は、漂白活性化剤の製造における、前記一般式（１）で表される新規ピリジニウム化合物、前記一般式（２）で表される新規ピリジニウム化合物、又は前記一般式（３）で表される新規ピリジニウム化合物の使用を提供する。本発明は、漂白剤の製造における、前記一般式（１）で表される新規ピリジニウム化合物、前記一般式（２）で表される新規ピリジニウム化合物、又は前記一般式（３）で表される新規ピリジニウム化合物の使用を提供する。本発明は、更に、前記一般式（１）で表される新規ピリジニウム化合物、前記一般式（２）で表される新規ピリジニウム化合物、又は前記一般式（３）で表される新規ピリジニウム化合物からなる漂白活性化剤を提供する。

これらの使用、酸化分解活性化剤、漂白活性化剤には、本発明の化合物（１）～（３）で述べた事項を適宜適用することができる。

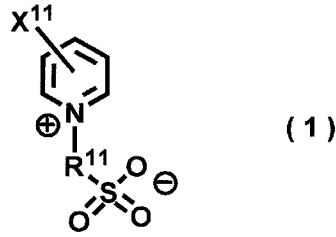
[0041] 上述した実施の形態に加え、本発明は以下の態様を開示する。

< 1 >

下記一般式（１）、（２）又は（３）で表される新規ピリジニウム化合物。

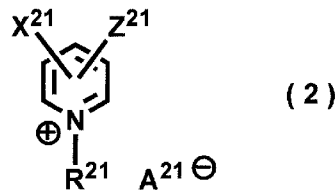
[0042]

[化5]



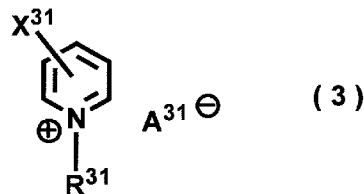
[0043] [式中、 X^{11} は、ハロゲン原子であり、 X^{11} は、ピリジン環の2位、4位又は6位の炭素原子に結合しており、 R^{11} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1以上24以下のアルキレン基である。]

[0044] [化6]



[0045] [式中、 X^{21} は、ハロゲン原子であり、 X^{21} は、ピリジン環の2位、4位又は6位の炭素原子に結合しており、 Z^{21} は、 $-COO-R^{22}$ 、 $-CONH-R^{23}$ 及び $-CON(R^{24})(R^{25})$ から選ばれる基であり、 Z^{21} は、 X^{21} が結合する炭素原子とは異なるピリジン環の炭素原子と結合しており、 R^{21} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数3以上24以下のアルキル基であり、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数3以上のアルキル基であり、 A^{21-} は、陰イオンである。]

[0046] [化7]



[0047] [式中、 X^{31} は、ハロゲン原子であり、 X^{31} は、ピリジン環の2位、4位又は6位の炭素原子と結合しており、 R^{31} は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数10以上24以下の分岐鎖アルキル基であり、 A^{31-} は、陰イオンであ

る。]

[0048] <2>

前記一般式(1)において、 X^{11} は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子から選ばれるハロゲン原子である、更に塩素原子である、<1>に記載された化合物。

[0049] <3>

前記一般式(1)において、 R^{11} の炭素数は、2以上、更に3以上、そして、20以下、更に18以下、更に16以下、更に14以下、更に12以下、更に10以下、更に8以下、更に6以下、更に4以下である、<1>又は<2>に記載された化合物。

[0050] <4>

前記一般式(1)において、 R^{11} のヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びリン原子から選ばれる少なくとも1種である、<1>~<3>の何れかに記載された化合物。

[0051] <5>

前記一般式(1)において、 R^{11} は、ヘテロ原子を含まない炭素数1以上24以下のアルキレン基である、<1>~<4>の何れかに記載された化合物。

[0052] <6>

前記一般式(1)において、 $-R^{11}-SO_3$ は、 $-CH_2-(CH_2)_{n11}-Y^1-(CH_2)_{n12}-SO_3$ であり、 Y^1 は単結合又はヘテロ原子であり、 $n11$ と $n12$ は、それぞれ、0以上23以下の整数であり、 $n11$ と $n12$ の合計は0以上23以下である、<1>~<5>の何れかに記載された化合物。

[0053] <7>

前記一般式(1)において、 X^{11} は、塩素原子であり、 X^{11} は、ピリジン環の2位又は6位の炭素原子に結合しており、 R^{11} は、炭素数3のアルキレン基である、<1>~<6>の何れかに記載された化合物。

[0054] < 8 >

前記一般式 (2) において、 X^{21} は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子から選ばれるハロゲン原子である、更に塩素原子である、< 1 > ~ < 7 > の何れかに記載された化合物。

[0055] < 9 >

前記一般式 (2) において、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} の炭素数は、それぞれ、4 以上、更に 8 以上、更に 12 以上、そして、24 以下、更に 20 以下、更に 18 以下である、< 1 > ~ < 8 > の何れかに記載された化合物。

[0056] < 10 >

前記一般式 (2) において、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} のヘテロ原子は、それぞれ、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びリン原子から選ばれる少なくとも 1 種である、< 1 > ~ < 9 > の何れかに記載された化合物。

[0057] < 11 >

前記一般式 (2) において、前記 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} は、ヘテロ原子を含まない前記炭素数のアルキル基である、< 1 > ~ < 10 > の何れかに記載された化合物。

[0058] < 12 >

前記一般式 (2) において、 Z^{21} は、 $-COO-R^{22}$ 及び $-CONH-R^{23}$ から選ばれる基である、< 1 > ~ < 11 > の何れかに記載された化合物。

[0059] < 13 >

前記一般式 (2) において、 R^{21} の炭素数は、4 以上、更に 8 以上、更に 12 以上、そして、24 以下、更に 20 以下、更に 18 以下である、< 1 > ~ < 12 > の何れかに記載された化合物。

[0060] < 14 >

前記一般式 (2) において、 R^{21} のヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びリン原子から選ばれる少なくとも 1 種である、< 1 > ~ < 13 > の何れかに記載された化合物。

[0061] < 15 >

前記一般式（2）において、 R^{21} は、ヘテロ原子を含まない炭素数3以上24以下のアルキル基である、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 13 \rangle$ の何れかに記載された化合物。

[0062] $\langle 16 \rangle$

前記一般式（2）において、 $-R^{21}$ は、 $-CH_2-(CH_2)_{n21}-Y^2-(CH_2)_{n22}-CH_3$ であり、 Y^2 は単結合又はヘテロ原子であり、 $n21$ と $n22$ は、それぞれ、0以上22以下の整数であり、 $n21$ と $n22$ の合計は1以上22以下である、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 14 \rangle$ の何れかに記載された化合物。

[0063] $\langle 17 \rangle$

前記一般式（2）において、 A^{21-} は、有機陰イオン及び無機陰イオンから選ばれる陰イオンである、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 16 \rangle$ の何れかに記載された化合物。

[0064] $\langle 18 \rangle$

前記一般式（2）において、 A^{21-} は、 pK_a が5以下の酸の共役塩基である陰イオンである、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 17 \rangle$ の何れかに記載された化合物。

[0065] $\langle 19 \rangle$

前記一般式（2）において、 A^{21-} は、スルホン酸イオン、アルキル硫酸イオン、ハロゲン化物イオン、フルオロホウ酸イオン、フルオロリン酸イオン、イミドイオン、及びフルオロ酢酸イオンから選ばれる陰イオンである、さらに、トリフルオロメタンスルホン酸イオン（ $-OTf$ ）、パラトルエンスルホン酸イオン（ $-OTs$ ）、メタンスルホン酸イオン（ $-OMs$ ）、メチル硫酸イオン（ $-OSO_3Me$ ）、塩化物イオン（ Cl^- ）、臭化物イオン（ Br^- ）、ヨウ化物イオン（ I^- ）、テトラフルオロホウ酸イオン（ BF_4^- ）、ヘキサフルオロリン酸イオン（ PF_6^- ）、ビス（トリフルオロメタンスルホン酸）イミドイオン（ $(CF_3SO_2)_2N^-$ ）、及びトリフルオロ酢酸イオン（ CF_3COO^- ）から選ばれる陰イオンである、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 18 \rangle$ の何れかに記載された化合物。

[0066] $\langle 20 \rangle$

前記一般式（2）において、 A^{21-} は、 $-OTf$ 、 $-OSO_3Me$ 、 $-OTs$ 、 $-OMs$ 、 Cl^- 、及び Br^- から選ばれる陰イオンである、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 19 \rangle$ の何れかに記載され

た化合物。

[0067] < 2 1 >

前記一般式 (2) において、 X^{21} は、塩素原子であり、 X^{21} は、ピリジン環の2位の炭素原子に結合しており、 Z^{21} は、 $-COO-R^{22}$ 及び $-CONH-R^{23}$ から選ばれる基であり、 Z^{21} は、 X^{21} が結合する炭素原子とは異なるピリジン環の炭素原子と結合しており、 R^{21} は、ブチル基、ドデシル基及びテトラコシル基から選ばれる基であり、 A^{21} は、 $-OTf$ である、< 1 >~< 2 0 >の何れかに記載された化合物。

[0068] < 2 2 >

前記一般式 (2) において、 X^{21} は、塩素原子であり、 X^{21} は、ピリジン環の2位の炭素原子に結合しており、 Z^{21} は、 $-COO-R^{22}$ であり、 Z^{21} は、 X^{21} が結合する炭素原子とは異なるピリジン環の炭素原子と結合しており、 R^{22} は、ブチル基、ドデシル基及び2-デシルテトラデシル基から選ばれる基であり、 R^{21} は、ブチル基、ドデシル基及びテトラコシル基から選ばれる基であり、 A^{21} は、 $-OTf$ である、< 1 >~< 2 1 >の何れかに記載された化合物。

[0069] < 2 3 >

前記一般式 (2) において、 X^{21} は、塩素原子であり、 X^{21} は、ピリジン環の2位の炭素原子に結合しており、 Z^{21} は、 $-COO-R^{22}$ であり、 R^{22} は、ブチル基であり、 Z^{21} は、ピリジン環の3位の炭素原子に結合しており、 R^{21} は、ドデシル基であり、 A^{21} は、 $-OTf$ である、< 1 >~< 2 2 >の何れかに記載された化合物。

[0070] < 2 4 >

前記一般式 (2) において、 X^{21} は、塩素原子であり、 X^{21} は、ピリジン環の2位の炭素原子に結合しており、 Z^{21} は、 $-COO-R^{22}$ であり、 R^{22} は、ドデシル基であり、 Z^{21} は、ピリジン環の3位の炭素原子に結合しており、 R^{21} は、ドデシル基であり、 A^{21} は、 $-OTf$ である、< 1 >~< 2 2 >の何れかに記載された化合物。

[0071] < 2 5 >

前記一般式 (2) において、 X^{21} は、塩素原子であり、 X^{21} は、ピリジン環の2位の炭素原子に結合しており、 Z^{21} は、 $-COO-R^{22}$ であり、 R^{22} は、2-デシルテトラデシル基であり、 Z^{21} は、ピリジン環の3位の炭素原子に結合しており、 R^{21} は、ドデシル基であり、 A^{21} は、 $-OTf$ である、< 1 > ~ < 2 2 >の何れかに記載された化合物。

[0072] < 2 6 >

前記一般式 (2) において、 X^{21} は、塩素原子であり、 X^{21} は、ピリジン環の2位の炭素原子に結合しており、 Z^{21} は、 $-COO-R^{22}$ であり、 R^{22} は、ドデシル基であり、 Z^{21} は、ピリジン環の3位の炭素原子に結合しており、 R^{21} は、ブチル基であり、 A^{21} は、 $-OTf$ である、< 1 > ~ < 2 2 >の何れかに記載された化合物。

[0073] < 2 7 >

前記一般式 (2) において、 X^{21} は、塩素原子であり、 X^{21} は、ピリジン環の2位の炭素原子に結合しており、 Z^{21} は、 $-COO-R^{22}$ であり、 R^{22} は、ドデシル基であり、 Z^{21} は、ピリジン環の3位の炭素原子に結合しており、 R^{21} は、テトラコシル基であり、 A^{21} は、 $-OTf$ である< 1 > ~ < 2 2 >の何れかに記載された化合物。

[0074] < 2 8 >

前記一般式 (2) において、 X^{21} は、塩素原子であり、 X^{21} は、ピリジン環の2位の炭素原子に結合しており、 Z^{21} は、 $-CONH-R^{23}$ であり、 Z^{21} は、 X^{21} が結合する炭素原子とは異なるピリジン環の炭素原子と結合しており、 R^{23} は、ブチル基であり、 R^{21} は、ブチル基及びドデシル基から選ばれる基であり、 A^{21} は、 $-OTf$ である、< 1 > ~ < 2 1 >の何れかに記載された化合物。

[0075] < 2 9 >

前記一般式 (2) において、 X^{21} は、塩素原子であり、 X^{21} は、ピリジン環の2位の炭素原子に結合しており、 Z^{21} は、 $-CONH-R^{23}$ であり、 R^{21}

³は、ブチル基であり、Z²¹は、ピリジン環の3位の炭素原子に結合しており、R²¹は、ブチル基であり、A²¹は、-OTfである、<1>~<21>の何れかに記載された化合物。

[0076] <30>

前記一般式(2)において、X²¹は、塩素原子であり、X²¹は、ピリジン環の2位の炭素原子に結合しており、Z²¹は、-CONH-R²³であり、R²³は、ブチル基であり、Z²¹は、ピリジン環の3位の炭素原子に結合しており、R²¹は、ドデシル基であり、A²¹は-OTfである、<1>~<21>の何れかに記載された化合物。

[0077] <31>

前記一般式(3)において、X³¹は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子から選ばれるハロゲン原子である、更に塩素原子である、<1>~<30>の何れかに記載された化合物。

[0078] <32>

前記一般式(3)において、R³¹の炭素数は、12以上、更に16以上、更に20以上、そして、28以下、更に24以下、更に22以下である、<1>~<31>の何れかに記載された化合物。

[0079] <33>

前記一般式(3)において、R³¹のヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、及びリン原子から選ばれる少なくとも1種である、<1>~<32>の何れかに記載された化合物。

[0080] <34>

前記一般式(3)において、R³¹は、ヘテロ原子を含まない炭素数10以上24以下の分岐鎖アルキル基である、更にメチル分岐を有する炭素数10以上24以下の分岐鎖アルキル基である、更にメチル分岐を複数有する炭素数10以上24以下の分岐鎖アルキル基である、<1>~<33>の何れかに記載された化合物。

[0081] <35>

前記一般式 (3) において、 $-R^{31}$ は、 $-CH_2-R^{311}-Y^3-R^{312}-CH_3$ であり、 Y^3 は単結合又はヘテロ原子であり、 R^{311} 及び R^{312} は、それぞれ、単結合又はアルキレン基であり、 R^{311} 及び R^{312} の合計炭素数は 8 以上 22 以下であり、 R^{311} 及び R^{312} の少なくともいずれかは分岐アルキレン基である、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 34 \rangle$ の何れかに記載された化合物。

[0082] $\langle 36 \rangle$

前記一般式 (3) において、 A^{31-} は、有機陰イオン及び無機陰イオンから選ばれる陰イオンである、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 35 \rangle$ の何れかに記載された化合物。

[0083] $\langle 37 \rangle$

前記一般式 (3) において、 A^{31-} は、 pK_a が 5 以下の酸の共役塩基である陰イオンである、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 36 \rangle$ の何れかに記載された化合物。

[0084] $\langle 38 \rangle$

前記一般式 (3) において、 A^{31-} は、スルホン酸イオン、アルキル硫酸イオン、ハロゲン化物イオン、フルオロホウ酸イオン、フルオロリン酸イオン、イミドイオン、及びフルオロ酢酸イオンから選ばれる陰イオンである、さらに、トリフルオロメタンスルホン酸イオン ($-OTf$)、パラトルエンスルホン酸イオン ($-OTs$)、メタンスルホン酸イオン ($-OMs$)、メチル硫酸イオン ($-OSO_3Me$)、塩化物イオン (Cl^-)、臭化物イオン (Br^-)、ヨウ化物イオン (I^-)、テトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-)、ビス(トリフルオロメタンスルホン酸)イミドイオン ($(CF_3SO_2)_2N^-$)、及びトリフルオロ酢酸イオン (CF_3COO^-) から選ばれる陰イオンである、更に $-OTf$ 、 $-OSO_3Me$ 、 $-OTs$ 、 $-OMs$ 、 Cl^- 、及び Br^- から選ばれる陰イオンである、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 37 \rangle$ の何れかに記載された化合物。

[0085] $\langle 39 \rangle$

前記一般式 (3) において、 X^{31} は、塩素原子であり、 X^{31} は、ピリジン環の 2 位又は 6 位の炭素原子に結合しており、 R^{31} は、3, 7-ジメチルオクチル基であり、 A^{31} は、 $-OTf$ である、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 38 \rangle$ の何れかに記載された化合物。

[0086] <40>

前記一般式(3)において、 X^{31} は、塩素原子であり、 X^{31} は、ピリジン環の2位又は6位の炭素原子に結合しており、 R^{31} は、3,7,11,15-テトラメチルヘキサデシル基であり、 A^{31} は、 $-OTf$ である、<1>~<38>の何れかに記載された化合物。

[0087] 実施例

<NMR測定条件>

合成例、及び実施例で行ったNMR (1H NMR) の測定条件は以下の通りである。

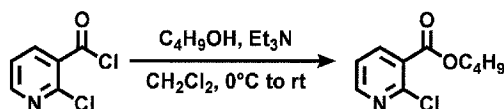
。

- ・装置：Vnmr 400MR DD2(Agilent社製)
- ・測定温度：25°C
- ・待ち時間：10秒
- ・積算回数：8回
- ・観測範囲：6410.3Hz
- ・パルス：45°
- ・データポイント：65536

[0088] 合成例1 <2-クロロニコチン酸ブチル(butyl 2-chloronicotinate) の合成>

標題化合物(中間体1)を次のスキームで合成した。合成は200mlの3つ口ナスフラスコを用いて行った。

[0089] [化8]



[0090] 5g(28.41mmol)の2-クロロニコチン酸クロリドとジクロロメタン(56.82ml)とから得た溶液に対し、2.32g(31.25mmol, 1.1 eq.)の1-ブタノールを加え、これを0°Cに冷却した。そこに4.31gのトリエチルアミン(42.62mmol, 1.5eq.)を滴下し、室温(25°C)で1時間攪拌した。反応終了後、反応液に飽和塩化ア

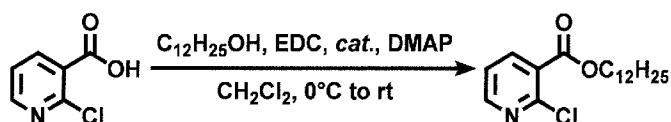
ンモニウム水溶液を加えることにより反応を停止させ、ジクロロメタンで抽出した。得られた有機層を水、及び飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮し、粗生成物を得た。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=4:1→1:1)を用いて精製し、標題化合物(中間体1)を5.95g(27.85mmol, 収率98%)得た。当該化合物の¹H NMRの測定結果は次の通りであった。

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 8.5(1H, d, J = 4.8 Hz), 8.2 (1H, d, J = 8 Hz), 7.3 (1H, dd, J = 4.8, 8 Hz), 4.4(2H, t, J =6.4 Hz), 1.8-1.7 (2H, m), 1.5-1.4 (2H, m), 1.0 (3H, t, J = 7.6 Hz)ppm.

[0091] 合成例2 <2-クロロニコチン酸ドデシル(dodecyl 2-chloronicotinate)の合成>

標題化合物(中間体2)を次のスキームで合成した。合成は200mLの3つコナスフラスコを用いて行った。

[0092] [化9]



[0093] 3g(19.04mmol)の2-クロロニコチン酸とジクロロメタン(38.08ml)とから得た溶液に対し、3.55g(19.04mmol, 1.0eq.)のドデカノールを加え、これを0°Cに冷却した。そこに0.12g(0.95mmol, 0.05 eq)の4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)を加え、さらに4.38g(22.85mmol, 1.2 eq)の1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩(EDCI)を加え、室温(25°C)にて終夜攪拌した。反応終了後、反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液を加えることにより反応を停止させ、ジクロロメタンで抽出した。得られた有機層を水、及び飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮し、粗生成物を得た。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=4:1→1:1)を用いて

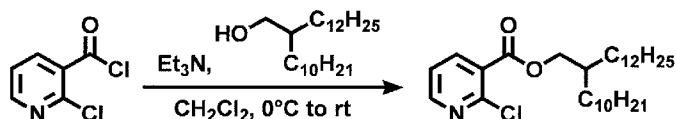
精製し、標題化合物（中間体 2）を 6.1g (18.71mmol, 収率98%) 得た。当該化合物の¹H NMRの測定結果は次の通りであった。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 9.5 (1H, d, J = 6.4 Hz), 8.9 (1H, dd, J = 1.6, 8 Hz), 8.2 (1H, dd, J = 6, 7.6 Hz), 5.0 (2H, t, J = 7.6 Hz), 4.4 (2H, t, 6.8 Hz), 2.04–1.97 (2H, m), 1.87–1.77 (2H, m), 1.49–1.25 (11H, m), 0.90–0.86 (6H, m) ppm.

[0094] 合成例 3 <2-クロロニコチン酸（2-デシルテトラデシル）（2-decyltetradecyl 2-chloronicotinate）の合成>

標題化合物（中間体 3）を次のスキームで合成した。合成は 200mL の 3 つ口ナスフラスコを用いて行った。

[0095] [化10]



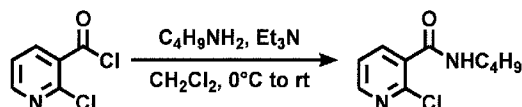
[0096] 5g (28.41mmol) の 2-クロロニコチン酸クロリドとジクロロメタン (56.82ml) とから得た溶液に対し、11.08g (31.25mmol, 1.1eq.) の 2-デシル-1-テトラデカノールを加え、これを 0°C に冷却した。そこに 4.31g の トリエチルアミン (42.62mmol 1.5eq.) を滴下し、室温 (25°C) で 1 時間攪拌した。反応終了後、反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液を加えることにより反応を停止させ、ジクロロメタンで抽出した。得られた有機層を水、及び飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させ、ロータリーエバポレーターで濃縮し、粗生成物を得た。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル = 4:1 → 1:1）を用いて精製し、標題化合物（中間体 3）を 13.8g (27.85mmol, 収率98%) 得た。当該化合物の¹H NMRの測定結果は次の通りであった。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8.51 (1H, dd, J = 2.4, 4.8 Hz), 8.12 (1H, dd, J = 2, 7.6 Hz), 7.33 (1H, dd, J = 4.4, 7.6 Hz), 4.28 (2H, d, 5.2 Hz), 1.79–1.76 (1H, m), 1.45–1.26 (40H, m), 0.88 (6H, t, J = 6.4 Hz) ppm.

[0097] 合成例4 <N-ブチル-2-クロロニコチン酸アミド (N-butyl-2-chloronicotinamide) の合成>

標題化合物 (中間体4) を次のスキームで合成した。合成は100mLの3つ口ナスフラスコを用いて行った。

[0098] [化11]



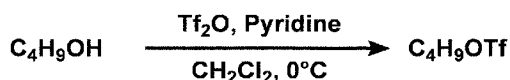
[0099] 2-クロロニコチン酸クロリド(5g, 28.41mmol)のジクロロメタン(56.82ml)溶液を0°Cに冷却し、そこに2.18gのブチルアミン(29.83mmol, 1.05 eq.)を滴下し、続いて4.31gのトリエチルアミン(42.62mmol, 1.5eq.)を滴下し、室温(25°C)にて1時間攪拌した。反応終了後、反応液に対し飽和塩化アンモニウム水溶液を加え反応を停止させ、ジクロロメタンで抽出した。得られた有機層を水及び飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機層をロータリーエバポレーターで濃縮し、これをカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=10:1→3:1)で精製し、標題化合物(中間体4)を5.74g(2.70mmol, 収率95%)得た。当該化合物の¹H NMRの測定結果は次の通りであった。

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 8.5(1H, d, J= 4.8 Hz), 8.1 (1H, d, J = 8 Hz), 7.4 (1H, dd, J = 4.8, 8 Hz), 6.5(1H, s), 3.5(2H, q, J = 5.6, 7.2 Hz), 1.7-1.7 (2H, m), 1.6-1.4 (2H, m), 1.0(3H, t, J = 7.6Hz) ppm.

[0100] 合成例5 <ブチルトリフルオロメタンスルホナート (butyl trifluoromethanesulfonate) の合成>

標題化合物 (中間体5) を次のスキームで合成した。合成は100mLの3つ口ナスフラスコを用いて行った。

[0101] [化12]

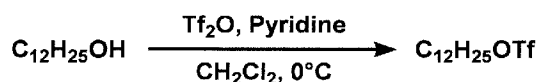


[0102] ナスフラスコに対し、1g(13.5mmol)のブタノール及びジクロロメタン(27ml)を加え、これを0°Cに冷却した。その後、トリフルオロメタンスルホン酸無水物(5.71g, 20.25mmol, 1.5 eq.)とピリジン(1.17g, 14.9mmol, 1.1 eq.)を順次滴下して加え、0°Cにて1時間攪拌下で反応させた。反応終了後、反終液に対しヘキサンを加え、生じた結晶を濾過し取り除いた。得られた濾液をエバポレーターを用いて濃縮した後、残渣に対しヘキサンを加え、有機層を水及び飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた後、エバポレーターを用いて有機層を濃縮し、得られた残渣(標題化合物を含んでいる)を精製することなく反応に用いた。

[0103] 合成例6 <ドデシルトリフルオロメタンスルホナート(dodecyl trifluoromethanesulfonate)の合成>

標題化合物(中間体6)を次のスキームで合成した。合成は100mLの3つ口ナスフラスコを用いて行った。

[0104] [化13]



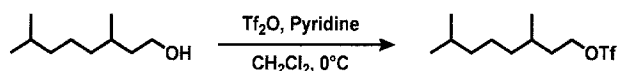
[0105] ナスフラスコに対し、1g(5.36mmol)のドデカノール及びジクロロメタン(10.7ml)を加え、これを0°Cに冷却した。その後、トリフルオロメタンスルホン酸無水物(2.27g, 8.04mmol, 1.5 eq.)とピリジン(0.47g, 5.9mmol, 1.1 eq.)を順次滴下して加え、0°Cにて1時間攪拌下で反応させた。反応終了後、反終液に対しヘキサンを加え、生じた結晶を濾過し取り除いた。得られた濾液をエバポレーターを用いて濃縮した後、残渣に対しヘキサンを加え、有機層を水及び飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた後、エバポレーターを用いて有機層を濃縮し、得られた残渣(標題化合物を含んでいる)を精製することなく反応に用いた。

[0106] 合成例7 <3,7-ジメチルオクチルトリフルオロメタンスルホナート(3,7-dimethyloctyl trifluoromethanesulfonate)の合成>

標題化合物(中間体7)を次のスキームで合成した。合成は100mLの3つ口

ナスフラスコを用いて行った。

[0107] [化14]

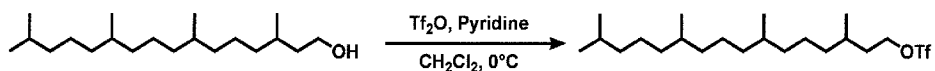


[0108] ナスフラスコに対し、1g(6.32mmol)の3,7-ジメチルオクタノール及びジクロロメタン(12.6ml)を加え、これを0°Cに冷却した。その後、トリフルオロメタンスルホン酸無水物(2.67g, 9.48mmol、1.5 eq.)とピリジン(0.55g, 6.95mmol、1.1 eq.)を順次滴下して加え、0°Cにて1時間攪拌下で反応させた。反応終了後、反応液に対しヘキサンを加え、生じた結晶を濾過し取り除いた。得られた濾液をエバポレーターを用いて濃縮した後、残渣に対しヘキサンを加え、有機層を水及び飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた後、エバポレーターを用いて有機層を濃縮し、得られた残渣(標題化合物を含んでいる)を精製することなく反応に用いた。

[0109] 合成例8 <3,7,11,15-テトラメチルヘキサデシルトリフルオロメタンスルホナート(3,7,11,15-tetramethylhexadecyl trifluoromethanesulfonate)の合成>

標題化合物(中間体8)を次のスキームで合成した。合成は50mLの3つ口ナスフラスコを用いて行った。

[0110] [化15]



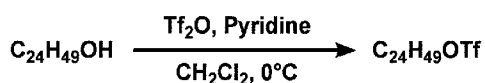
[0111] ナスフラスコに対し、1g(3.35mmol)の3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカノール及びジクロロメタン(6.7ml)を加え、これを0°Cに冷却した。その後、トリフルオロメタンスルホン酸無水物(1.42g, 50.3mmol、1.5 eq.)とピリジン(0.29g, 3.67mmol、1.1 eq.)を順次滴下して加え、0°Cにて1時間攪拌下で反応させた。反応終了後、反応液に対しヘキサンを加え、生じた結晶を濾過し取り除いた。得られた濾液をエバポレーターを用いて濃縮した後、残渣に対しヘキサンを加え、有機層を水及び飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫

酸ナトリウムを用いて乾燥させた後、エバポレーターを用いて有機層を濃縮し、得られた残渣（標題化合物を含んでいる）を精製することなく反応に用いた。

[0112] 合成例9 <テトラコシルトリフルオロメタンスルホナート (tetracosyl trifluoromethanesulfonate) の合成>

標題化合物（中間体9）を次のスキームで合成した。合成は50mLの3つ口ナスフラスコを用いて行った。

[0113] [化16]

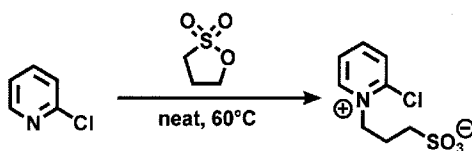


[0114] ナスフラスコに対し、1g(2.82mmol)のテトラコサノール及びジクロロメタン(5.64ml)を加え、これを0°Cに冷却した。その後、トリフルオロメタンスルホン酸無水物(1.19g, 4.23mmol, 1.5 eq.)とピリジン(0.25g, 3.1mmol, 1.1 eq.)を順次滴下して加え、0°Cにて1時間攪拌下で反応させた。反応終了後、反終液に対しヘキサンを加え、生じた結晶を濾過し取り除いた。得られた濾液をエバポレーターを用いて濃縮した後、残渣に対しヘキサンを加え、有機層を水及び飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた後、エバポレーターを用いて有機層を濃縮し、得られた残渣（標題化合物を含んでいる）を精製することなく反応に用いた。

[0115] 実施例1 <3-(2-クロロピリジン-1-イウム-1-イル)プロパン-1-スルホン酸 (3-(2-chloropyridin-1-ium-1-yl)propane-1-sulfonate) の合成>

標題化合物を次のスキームにより合成した。合成は100mLの1つ口ナスフラスコを用いて行った。

[0116] [化17]



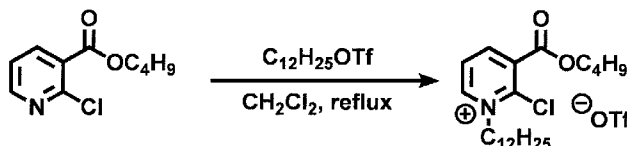
[0117] 2-クロロピリジン(5g, 44.03mmol)に対し、1,3-プロパンサルトン(4.04g, 33.03mmol, 0.75 eq.)を加え、60°Cで5時間攪拌した。反終液に対しアセトンを加え、生じた結晶を濾取し、減圧下で乾燥させることにより標題化合物を4.98g得た(21.14mmol, 収率64%)。当該化合物の¹H NMRの測定結果は次の通りであった。

¹H NMR(400 MHz, D₂O) δ : 9.0 (1H, d, J = 6.4 Hz), 8.5 (1H, t, J = 6.4 Hz), 8.2 (1H, d, J = 8.4 Hz), 8.0 (1H, t, J = 8.4 Hz), 5.0 (2H, t, J = 8 Hz), 3.1 (2H, t, J = 7.2Hz), 2.5 (2H, m) ppm.

[0118] 実施例2 <3-(ブトキシカルボニル)-2-クロロ-1-ドデシルピリジン-1-イウム トリフルオロメタンスルホン酸 (3-(butoxycarbonyl)-2-chloro-1-dodecylpyridin-1-ium trifluoromethanesulfonate) の合成>

標題化合物を次のスキームにより合成した。合成は100mLの1つ口ナスフラスコを用いて行った。

[0119] [化18]



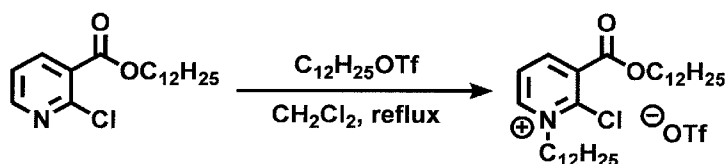
[0120] 先の反応で得られた中間体6 (ドデシルトリフルオロメタンスルホナート) に対し、ジクロロメタン(10.7ml)及び先に合成した1.03g(4.82mmol, 0.9 eq.)の中間体1 (2-クロロニコチン酸ブチル)を加え、還流下45°C (水浴温度)で24時間攪拌した。反応終了後、反終液をエバポレーターを用いて濃縮した。得られた残渣に対しヘキサンを加え、生じた結晶を回収した。得られた結晶をジエチルエーテルで洗浄することにより、標題化合物を2.13g(4.0mmol, 収率83%)得た。当該化合物の¹H NMRの測定結果は次の通りであった。

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 9.45(1H, dd, J = 1.6, 6 Hz), 8.88 (1H, dd, J = 1.6, 8 Hz), 8.24 (1H, dd, J = 6, 8Hz), 4.90(2H, t, J = 8 Hz), 4.44 (2H, t, 6.8 Hz), 2.03-1.95 (2H, m), 1.82-1.75(2H, m), 1.52-1.26 (20H, m), 0.98 (3H, t, J = 7.2 Hz), 0.88 (3H, t, J = 6.8Hz)ppm.

[0121] 実施例3 <3-(ドデシルオキシカルボニル)-2-クロロ-1-ドデシルピリジン-1-イウム トリフルオロメタンスルホン酸 (3-(dodecyloxycarbonyl)-2-chloro-1-dodecylpyridin-1-ium trifluoromethanesulfonate) の合成>

標題化合物を次のスキームにより合成した。合成は100mLの1つロナスフラスコを用いて行った。

[0122] [化19]



[0123] 先の反応で得られた中間体6 (ドデシルトリフルオロメタンスルホナート) に対し、ジクロロメタン(10.7ml)及び先に合成した1.57g(4.82mmol, 0.9 eq.)の中間体2 (2-クロロニコチン酸ドデシル) を加え、還流下45°C (水浴温度) で24時間攪拌した。反応終了後、反終液をエバポレーターを用いて濃縮した。得られた残渣に対しヘキサンを加え、生じた結晶を回収した。得られた結晶をジエチルエーテルで洗浄することにより、標題化合物を1.93g(3.0mmol, 収率62%)得た。当該化合物の¹H NMRの測定結果は次の通りであった。

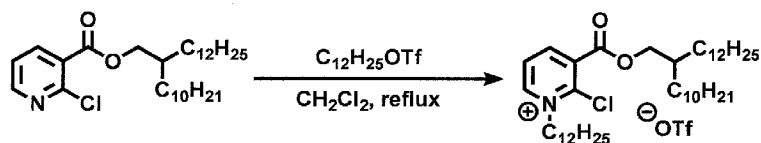
¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 9.59(1H, dd, J = 1.6, 6.4 Hz), 8.83 (1H, dd, J = 1.6, 8 Hz), 8.20 (1H, dd, J = 6, 8Hz), 4.97 (2H, t, J = 8 Hz), 4.45 (2H, t, 6.8 Hz), 2.05-1.97 (2H, m), 1.84-1.77(2H, m), 1.47-1.21 (3 6H, m), 0.88 (6H, t, J = 6.8 Hz) ppm.

[0124] 実施例4 <3-(2-デシルテトラデシルオキシカルボニル)-2-クロロ-1-ドデシルピリジン-1-イウム トリフルオロメタンスルホン酸 (3-(2-decyltetradecyloxycarbonyl)-2-chloro-1-dodecylpyridin-1-ium trifluoromethanesulfonate) の合成>

標題化合物を次のスキームにより合成した。合成は100mLの1つロナスフラスコを用いて行った。

[0125]

[化20]



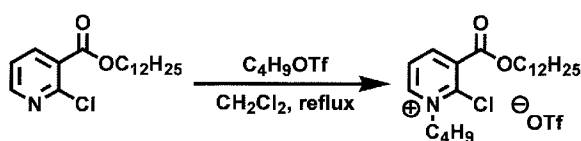
[0126] 先の反応で得られた中間体6（ドデシルトリフルオロメタンスルホナート）に対し、ジクロロメタン(10.7ml)及び先に合成した2.4g(4.82mmol, 0.9 eq.)の中間体3（2-クロロニコチン酸（2-デシルテトラデシル））を加え、還流下45℃（水浴温度）で24時間攪拌した。反応終了後、反応液をエバポレーターを用いて濃縮した。得られた残渣に対しヘキサンを加え、生じた結晶を回収した。得られた結晶をジエチルエーテルで洗浄することにより、標題化合物を2.0g(2.46mmol, 収率51%)得た。当該化合物の¹H NMRの測定結果は次の通りであった。

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 9.56(1H, dd, J = 1.6, 6.4 Hz), 8.83 (1H, dd, J = 1.6, 8 Hz), 8.25 (1H, dd, J = 6.4, 8.4 Hz), 4.95 (2H, t, J = 7.6 Hz), 4.36 (2H, d, J = 5.6 Hz), 2.02–1.97 (2H, m), 1.81–1.78 (1H, m), 1.48–1.22 (61H, m), 0.90–0.86 (6H, m) ppm.

[0127] 実施例5 <1-ブチル-2-クロロ-3-（（ドデシルオキシ）カルボニル）ピリジン-1-イウム トリフルオロメタンスルホナート（1-butyl-2-chloro-3-((dodecyloxy)carbonyl)pyridin-1-ium trifluoromethanesulfonate）の合成>

標題化合物を次のスキームにより合成した。合成は200mLの1つロナスフラスコを用いて行った。

[0128] [化21]



[0129] 先の反応で得られた中間体5（ブチルトリフルオロメタンスルホナート）に対し、ジクロロメタン(26.97ml)及び先に合成した3.95g(12.14mmol, 0.9 eq.)の中間体2（2-クロロニコチン酸ドデシル）を加え、還流下45℃（水浴温

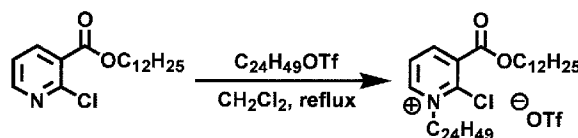
度)で24時間攪拌した。反応終了後、反終液をエバポレーターを用いて濃縮した。得られた残渣に対しヘキサンを加え、生じた結晶を回収した。得られた結晶をジエチルエーテルで洗浄することにより、標題化合物を3.25g(6.1mmol, 収率50%)得た。当該化合物の¹H NMRの測定結果は次の通りであった。

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 9.50(1H, dd, J = 1.6, 6 Hz), 8.82(1H, dd, J = 1.6, 8 Hz), 8.24(1H, dd, J = 6, 7.6Hz), 4.94(2H, t, J = 8 Hz), 4.43(2H, t, 6.8 Hz), 2.03-1.95(2H, m), 1.83-1.76(2H, m), 1.53-1.21(20H, m), 1.01(3H, t, J = 7.2 Hz), 0.88(3H, t, J = 6.4 Hz)ppm.

[0130] 実施例6 <1-テトラコシル-2-クロロ-3-((ドデシルオキシ)カルボニル)ピリジン-1-イウム トリフルオロメタンスルホナート (1-tetracosyl-2-chloro-3-((dodecyloxy)carbonyl)pyridin-1-ium trifluoromethanesulfonate) の合成>

標題化合物を次のスキームにより合成した。合成は200mLの1つ口ナスフラスコを用いて行った。

[0131] [化22]



[0132] 先の反応で得られた中間体9 (テトラコシルトリフルオロメタンスルホナート) に対し、ジクロロメタン(26.97ml)及び先に合成した3.95g(12.14mmol, 0.9 eq.)の中間体2 (2-クロロニコチン酸ドデシル)を加え、還流下45°C (水浴温度)で24時間攪拌した。反応終了後、反終液をエバポレーターを用いて濃縮した。得られた残渣に対しヘキサンを加え、生じた結晶を回収した。得られた結晶をジエチルエーテルで洗浄することにより、標題化合物を7.3g(9.0mmol, 収率74%)得た。当該化合物の¹H NMRの測定結果は次の通りであった。

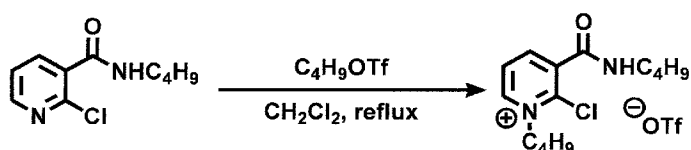
¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 9.55(1H, d, J = 6.4 Hz), 8.85(1H, dd, J = 1.6, 8 Hz), 8.22(1H, dd, J = 6, 7.6 Hz), 4.95(2H, t, J = 7.6 Hz), 4.4

4 (2H, t, 6.8 Hz), 2.04–1.97 (2H, m), 1.87–1.77(2H, m), 1.50–1.21 (6H, m), 0.88 (6H, t, J = 6.4 Hz) ppm.

[0133] 実施例7 <1-ブチル-3-(ブチルカルバモイル)-2-クロロピリジン-1-イウムトリフルオロメタンスルホナート(1-butyl-3-(butyl carbamoyl)-2-chloropyridin-1-ium trifluoromethanesulfonate)の合成>

標題化合物を次のスキームにより合成した。合成は100mLの1つ口ナスフラスコを用いて行った。

[0134] [化23]



[0135] 先の反応で得られた中間体5 (ブチルトリフルオロメタンスルホナート) に対し、ジクロロメタン(10.7ml)及び先に合成した1.03g(4.82mmol, 0.9 eq.)の中間体4 (N-ブチル-2-クロロニコチン酸アミド)を加え、還流下45°C (水浴温度)で24時間攪拌した。反応終了後、反応液をエバポレーターを用いて濃縮した。得られた残渣に対しヘキサンを加え、生じた結晶を回収した。得られた結晶をジエチルエーテルで洗浄することにより、標題化合物を0.79g (1.88mmol, 収率39%)得た。当該化合物の¹H NMRの測定結果は次の通りであった。

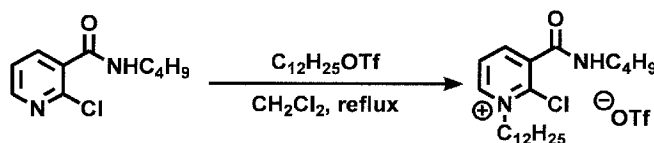
¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 9.00(1H, dd, J = 1.2, 6.4 Hz), 8.38 (1H, dd, J = 1.2, 7.6 Hz), 8.02 (1H, t, J = 5.6Hz), 7.96 (1H, td, J = 6.4, 7.6 Hz), 4.72 (2H, t, J = 7.6 Hz), 3.42 (2H, dd, J=6.8, 12.8 Hz), 1.99–1.91 (2H, m), 1.64–1.57 (2H, m), 1.51–1.37 (4H, m), 1.01–0.93 (6H, m) ppm.

[0136] 実施例8 <3-(ブチルカルバモイル)-2-クロロ-1-ドデシルピリジン-1-イウムトリフルオロメタンスルホナート(3-(butyl carbamoyl)-2-chloro-1-dodecylpyridin-1-ium trifluoromethanesulfonate)の合成>

標題化合物を次のスキームにより合成した。合成は100mLの1つ口ナスフラスコ

スコを用いて行った。

[0137] [化24]



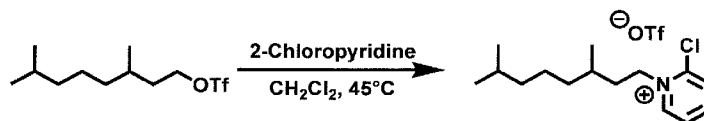
[0138] 先の反応で得られた中間体 6 (ドデシルトリフルオロメタンスルホナート) に対し、ジクロロメタン(10.7ml)及び先に合成した1.03g(4.82mmol, 0.9 eq.)の中間体 4 (N-ブチル-2-クロロニコチン酸アミド)を加え、還流下45°C (水浴温度)で24時間攪拌した。反応終了後、反応液をエバポレーターを用いて濃縮した。得られた残渣に対しヘキサンを加え、生じた結晶を回収した。得られた結晶をジエチルエーテルで洗浄することにより、標題化合物を0.91g(1.71mmol, 収率35%)得た。当該化合物の¹H NMRの測定結果は次の通りであった。

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 8.99(1H, dd, J = 1.2, 6 Hz), 8.37 (1H, dd, J = 1.2, 7.6 Hz), 8.04 (1H, t, J = 5.6Hz), 7.95(1H, dd, J = 6.4, 8 Hz), 4.71 (2H, t, J =8 Hz), 3.42 (2H, dd, J = 6.8, 12.8Hz), 2.03-1.92 (2 H, m), 1.65-1.57 (2H, m), 1.46-1.24 (20H, m), 0.97-0.88(6H, m) ppm.

[0139] 実施例 9 <2-クロロ-1-(3,7-ジメチルオクチル)ピリジン-1-イウムトリフルオロメタンスルホナート (2-chloro-1-(3,7-dimethyloctyl)pyridin-1-ium trifluoromethanesulfonate) 合成>

標題化合物を次のスキームにより合成した。合成は100mLの1つ口ナスフラスコを用いて行った。

[0140] [化25]



[0141] 先の反応で得られた中間体 7 (3,7-ジメチルオクチルトリフルオロメタンスルホナート) 1.22g (4.2mmol, 1.1eq.)に対し、ジクロロメタン(7.62ml)、2-

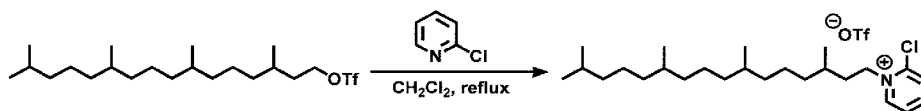
クロロピリジン(0.6g, 3.81mmol)を加え、45°Cで24時間攪拌した。反応終了後、反応液をエバポレーターを用いて濃縮し、標題化合物を1.5g(3.71mmol、収率97%)得た。当該化合物の¹H NMRの測定結果は次の通りであった。

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 9.1(1H, d, J = 6 Hz), 8.5 (1H, t, J = 6.4 Hz), 8.1 (2H, m), 4.8 (2H, m), 1.9(1H, m), 1.8 (1H, m), 1.6 (1H, m), 1.5 (1H, m), 1.4-1.2(6H, m), 1.0 (3H, t, J =6.8 Hz), 0.9 (6H, m) ppm.

[0142] 実施例10 <2-クロロ-1-(3,7,11,15-テトラメチルヘキサデシル)ピリジン-1-イウムトリフルオロメタンスルホナート (2-chloro-1-(3,7,11,15-tetramethylhexadecyl)pyridin-1-ium trifluoromethanesulfonate) の合成>

標題化合物を次のスキームにより合成した。合成は50mLの1つ口ナスフラスコを用いて行った。

[0143] [化26]



[0144] 先の反応で得られた中間体8 (3,7,11,15-テトラメチルヘキサデシルトリフルオロメタンスルホナート) 1.44g (1.1eq.)に対し、ジクロロメタン(6.7ml)、2-クロロピリジン(0.35g, 3.05mmol)を加え、還流下45°C (水浴温度)で24時間攪拌した。反応終了後、反応液をエバポレーターを用いて濃縮した。得られた残渣をプレパラティブTLCを用いて精製し、標題化合物を0.38g(0.7mmol, 収率23%)得た。当該化合物の¹H NMRの測定結果は次の通りであった。

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 9.24(1H, dd, J = 1.6, 6 Hz), 8.52 (1H, dt, J = 1.6, 8.4 Hz), 8.1 (1H, t, J = 6, Hz), 8.04(1H, dd, J = 1.2, 8 Hz), 4.82 (2H, m), 2.00-1.92 (1H, m), 1.84-1.74 (1H, m), 1.69-1.64 (1H, m), 1.57-1.47 (1H, m), 1.40-1.02(20H, m), 0.90-0.84 (15H, m) ppm.

[0145] <試験例1>

(1) 試薬

試験例1で用いた試薬は以下の通りである。

・リン酸(85%)：富士フイルム和光純薬株式会社製

- ・リン酸水素二ナトリウム：富士フィルム和光純薬株式会社製
- ・リン酸二水素カリウム：富士フィルム和光純薬株式会社製
- ・エタノール(99.5%)：富士フィルム和光純薬株式会社製
- ・クルクミン：富士フィルム和光純薬株式会社製
- ・アセトニトリル：富士フィルム和光純薬株式会社製
- ・過酸化水素(30%)：富士フィルム和光純薬株式会社製

() 内は有効分量である。以下で示す量は、有効分量である。

[0146] (2) 酸化分解活性の評価

実施例1の3-(2-クロロピリジン-1-イウム-1-イル)プロパン-1-スルホン酸(3-(2-chloropyridin-1-ium-1-yl)propane-1-sulfonate) (以下、実施例1のピリジニウム化合物という)を用いて、酸化分解活性を評価した。

[0147] イオン交換水を用いて5.29mMの実施例1のピリジニウム化合物の溶液(A液とする)、イオン交換水と30%過酸化水素とを用いて1765mMの過酸化水素溶液(B液とする)、エタノールを用いて1.32mMのクルクミン溶液を、それぞれ、作製した。pH=7.3に調整したリン酸緩衝液18.8mlに対してB液を0.1ml、A液を1ml添加し、10秒間攪拌した後にクルクミン溶液を0.1ml添加し、10分間攪拌した(終濃度は、実施例1のピリジニウム化合物0.264mM、過酸化水素8.824mM、クルクミン0.0066mMであった)。pH=7.3のリン酸緩衝液は、リン酸水素二ナトリウムとリン酸二水素カリウムから調製した。10分後、反応液より0.5ml採取し、これにクエンチ液(0.5Mリン酸水溶液/アセトニトリル=1:1(vol))を0.5ml添加し、サンプル液とした。これをHPLCで定量することで、クルクミンの残存量を求めた。

HPLCによる定量の結果、実施例1のピリジニウム化合物の中性条件下での酸化分解活性は100%であった。HPLCの条件は以下の通りであった。なお、実施例1のピリジニウム化合物に代えて実施例2~10の化合物を用いて同様の評価を行った場合も、実施例1のピリジニウム化合物と同等の酸化分解活性が得られる。

[0148] <HPLC条件>

・装置

SHIMAZU CBM-20A

Pump:LC-20A, UV-Vis detector:SPD-20A, PDA detector:SPD-M20A, Column oven:CTO-20A, Auto sampler:SIL-20A

・分析条件

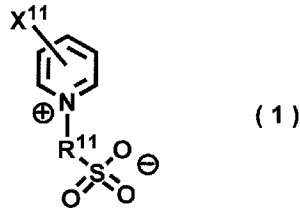
Column:L-column ODS, 150mm×4.6mm, 5 μ m(一般財団法人 化学物質評価機構)

Oven temperature:40°C, Detector:UV(430nm), Injection volume:10 μ l, Flow rate:1.0mL/min, Mobile phase:A=50mM phosphoric acid,B=acetonitrile

請求の範囲

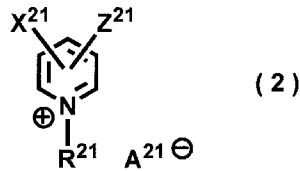
[請求項1] 下記一般式(1)、(2)又は(3)で表される新規ピリジニウム化合物。

[化1]



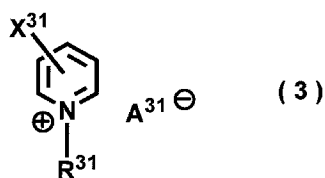
[式中、X¹¹は、ハロゲン原子であり、X¹¹は、ピリジン環の2位、4位又は6位の炭素原子に結合しており、R¹¹は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1以上24以下のアルキレン基である。]

[化2]



[式中、X²¹は、ハロゲン原子であり、X²¹は、ピリジン環の2位、4位又は6位の炭素原子に結合しており、Z²¹は、-COO-R²²、-CONH-R²³及び-CON(R²⁴)(R²⁵)から選ばれる基であり、Z²¹は、X²¹が結合する炭素原子とは異なるピリジン環の炭素原子と結合しており、R²¹は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数3以上24以下のアルキル基であり、R²²、R²³、R²⁴及びR²⁵は、それぞれ、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数3以上のアルキル基であり、A²¹⁻は、陰イオンである。]

[化3]



[式中、 X^{31} は、ハロゲン原子であり、 X^{31} は、ピリジン環の2位、4位又は6位の炭素原子と結合しており、 R^{31} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数10以上24以下の分岐鎖アルキル基であり、 A^{31-} は、陰イオンである。]

[請求項2] 前記一般式(1)において、 $-R^{11}-SO_3$ は、 $-CH_2-(CH_2)_{n11}-Y^1-(CH_2)_{n12}-SO_3$ であり、 Y^1 は単結合又はヘテロ原子であり、 $n11$ と $n12$ は、それぞれ、0以上23以下の整数であり、 $n11$ と $n12$ の合計は0以上23以下である、請求項1に記載された化合物。

[請求項3] 前記一般式(2)において、 $-R^{21}$ は、 $-CH_2-(CH_2)_{n21}-Y^2-(CH_2)_{n22}-CH_3$ であり、 Y^2 は単結合又はヘテロ原子であり、 $n21$ と $n22$ は、それぞれ、0以上22以下の整数であり、 $n21$ と $n22$ の合計は1以上22以下である、請求項1又は2に記載された化合物。

[請求項4] 前記一般式(3)において、 $-R^{31}$ は、 $-CH_2-R^{311}-Y^3-R^{312}-CH_3$ であり、 Y^3 は単結合又はヘテロ原子であり、 R^{311} 及び R^{312} は、それぞれ、単結合又はアルキレン基であり、 R^{311} 及び R^{312} の合計炭素数は8以上22以下であり、 R^{311} 及び R^{312} の少なくともいずれかは分岐アルキレン基である、請求項1～3のいずれかに記載された化合物。

[請求項5] 前記一般式(1)において、 R^{11} は、ヘテロ原子を含まない炭素数1以上24以下のアルキレン基である、請求項1～4の何れかに記載された化合物。

[請求項6] 前記一般式(2)において、 R^{21} は、ヘテロ原子を含まない炭素数3以上24以下のアルキル基である、請求項1～5の何れかに記載された化合物。

[請求項7] 前記一般式(2)において、 Z^{21} は、 $-COO-R^{22}$ 及び $-CONH-R^{23}$ から選ばれる基である、請求項1～6の何れかに記載さ

れた化合物。

[請求項8] 前記一般式(3)において、 R^{31} は、ヘテロ原子を含まない炭素数10以上24以下の分岐鎖アルキル基である、請求項1～7の何れかに記載された化合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/014845

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07D 213/61</i> (2006.01)i; <i>C07D 213/80</i> (2006.01)i FI: C07D213/61 CSP; C07D213/80 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) C07D213/61; C07D213/80		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-337495 A (KONICA CORP) 06 December 1994 (1994-12-06) claim 2, paragraphs [0041], [0044], [0045], [0048]-[0055]	1-8
X	JP 5-209152 A (EASTMAN KODAK CO) 20 August 1993 (1993-08-20) paragraph [0068]	1-4, 6-8
A	JP 58-50669 B2 (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) 11 November 1983 (1983-11-11) examples	1-8
X	HANNAH, John et al. Quaternary heterocyclamino β -lactams: a generic alternative to the classical acylamino side chain. Journal of Medicinal Chemistry. 1982, 25(4), 457-69, DOI: 10.1021/jm00346a024 table III, compound 9aj	1, 2, 4, 5, 7, 8
X	DE 102007047685 A1 (HENKEL AG & CO. KGAA) 31 July 2008 (2008-07-31) abstract, claims, pp. 6, 7, 9, 10	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 19 May 2023		Date of mailing of the international search report 06 June 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SUGIYAMA, Yuya et al. A fluorous Mukaiyama coupling reagent for a concise condensation reaction: utility of medium-fluorous strategy. Tetrahedron. 2012, 68(20), 3885-3892, DOI: 10.1016/j.tet.2012.03.034 fig. 1, compounds 3a-3e, table 4, compounds 6-8	1-8
A	BUNTON, Clifford A. et al. Abnormal micellar effects on reactions of azide and N-alkyl-2-bromopyridinium ions. Journal of Organic Chemistry. 1987, 52(5), 901-7, DOI: 10.1021/jo00381a032 p. 901, abstract, right column, p. 902, left column, lines 7-5 from the bottom	1-8
A	AL-LOHEDAN, Hamad A. Micellar effects upon the reaction of azide ion with N-alkyl-2-chloropyridinium ions. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry (1972-1999). 1990, (8), 1401-6, ISSN: 0300-9580 p. 1401, compounds 1c-1f	1-8
A	JP 2010-208974 A (MEIJO UNIV) 24 September 2010 (2010-09-24) claim 1, paragraphs [0006], [0015]	1-8
A	JP 10-46194 A (HOECHST AG) 17 February 1998 (1998-02-17)	1-8

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:

The invention in claims 1-8 lacks novelty in light of any one of documents 1-3 and does not have a special technical feature.

Therefore, claims are classified into the following three inventions.

(Invention 1) Part relating to a compound represented by general formula (1) in the invention in claims 1-8

(Invention 2) Part relating to a compound represented by general formula (2) in the invention in claims 1-8

(Invention 3) Part relating to a compound represented by general formula (3) in the invention in claims 1-8

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/014845

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 6-337495 A	06 December 1994	(Family: none)	
JP 5-209152 A	20 August 1993	US 5236822 A column 12, lines 58-68 EP 535999 A1	
JP 58-50669 B2	11 November 1983	(Family: none)	
DE 102007047685 A1	31 July 2008	(Family: none)	
JP 2010-208974 A	24 September 2010	(Family: none)	
JP 10-46194 A	17 February 1998	EP 806473 A2 DE 19618408 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07D 213/61(2006.01)i; C07D 213/80(2006.01)i FI: C07D213/61 CSP; C07D213/80		
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）） C07D213/61; C07D213/80 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
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	JP 6-337495 A (コニカ株式会社) 06.12.1994 (1994 - 12 - 06) 請求項2、段落0041, 0044, 0045, 0048~0055	1-8
X	JP 5-209152 A (イーストマン コダック カンパニー) 20.08.1993 (1993 - 08 - 20) 段落0068	1-4, 6-8
A	JP 58-50669 B2 (三菱製紙株式会社) 11.11.1983 (1983 - 11 - 11) 実施例	1-8
X	HANNAH, John et al., Quaternary heterocyclamino β -lactams: a generic alternative to the classical acylamino side chain, Journal of Medicinal Chemistry, 1982, 25(4), 457-69, DOI: 10.1021/jm00346a024 Table IIIの化合物9aj	1, 2, 4, 5, 7, 8
X	DE 102007047685 A1 (HENKEL AG & CO. KGAA) 31.07.2008 (2008 - 07 - 31) 要約、クレーム、6, 7, 9, 10頁	1-8
A	SUGIYAMA, Yuya et al., A fluorous Mukaiyama coupling reagent for a concise condensation reaction: utility of medium-fluorous strategy, Tetrahedron, 2012, 68(20), 3885-3892, DOI: 10.1016/j.tet.2012.03.034 Fig.1の化合物3a~3e, Table 4の化合物6~8	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	19.05.2023	国際調査報告の発送日 06.06.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 土橋 敬介 4P 3839 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	BUNTON, Clifford A. et al., Abnormal micellar effects on reactions of azide and N-alkyl-2-bromopyridinium ions, Journal of Organic Chemistry, 1987, 52(5), 901-7, DOI: 10.1021/jo00381a032 901頁の要約、右欄、902頁の左欄下から7~5行目	1-8
A	AL-LOHEDAN, Hamad A., Micellar effects upon the reaction of azide ion with N-alkyl-2-chloropyridinium ions, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry (1972-1999), 1990, (8), 1401-6, ISSN: 0300-9580 1401頁の化合物1c~1f	1-8
A	JP 2010-208974 A (学校法人 名城大学) 24.09.2010 (2010 - 09 - 24) 請求項1、段落0006、0015	1-8
A	JP 10-46194 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 17.02.1998 (1998 - 02 - 17)	1-8

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。

請求項1～8に係る発明は、文献1～3により新規性が欠如しており、特別な技術的特徴を有しない。

よって、請求の範囲は、以下の3つの発明に区分される。

（発明1）請求項1～8に係る発明のうち、一般式（1）で表される化合物に係る部分

（発明2）請求項1～8に係る発明のうち、一般式（2）で表される化合物に係る部分

（発明3）請求項1～8に係る発明のうち、一般式（3）で表される化合物に係る部分

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ため、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ため、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。

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/014845

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 6-337495 A	06.12.1994	(ファミリーなし)	
JP 5-209152 A	20.08.1993	US 5236822 A 12欄58～68行 EP 535999 A1	
JP 58-50669 B2	11.11.1983	(ファミリーなし)	
DE 102007047685 A1	31.07.2008	(ファミリーなし)	
JP 2010-208974 A	24.09.2010	(ファミリーなし)	
JP 10-46194 A	17.02.1998	EP 806473 A2 DE 19618408 A	