

(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



(10) 国際公開番号

WO 2010/041691 A1

(43) 国際公開日
2010 年 4 月 15 日(15.04.2010)

PCT

(51) 国際特許分類:

B41M 5/26 (2006.01) C09B 57/00 (2006.01)
C07D 231/20 (2006.01) G11B 7/24 (2006.01)
C07D 401/12 (2006.01) G11B 7/244 (2006.01)
C07D 403/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/067508

(22) 国際出願日: 2009 年 10 月 7 日(07.10.2009)

(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 2008-261984 2008 年 10 月 8 日(08.10.2008) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 協和発酵ケミカル株式会社 (KYOWA HAKKO CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030022 東京都中央区日本橋室町三丁目 2 番 1 5 号 Tokyo (JP). 日本ビクター株式会社 (Victor Company of Japan, Limited) [JP/JP]; 〒2218528 神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3 丁目 1 2 番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: および

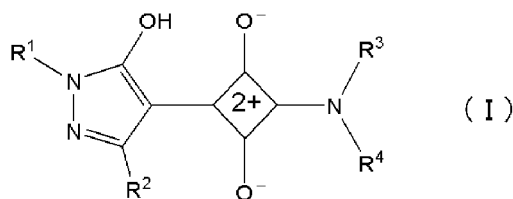
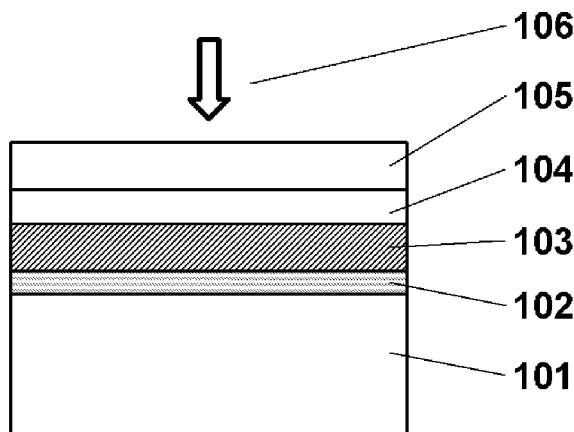
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 澤田 貴弘 (SAWADA, Takahiro) [JP/JP]; 〒5108502 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和発酵ケミカル株式会社四日市研究所内 Mie (JP). 新見 竜生 (NIIMI, Tatsuo) [JP/JP]; 〒5108502 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和発酵ケミカル株式会社四日市研究所内 Mie (JP). 豊田 浩 (TOYODA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5108502 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和発酵ケミカル株式会社四日市研究所内 Mie (JP). 服部 一太 (HATTORI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒5108502 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和発酵ケミカル株式会社四日市研究所内 Mie (JP). 沖村 尚志 (OKIMURA, Hisashi) [JP/JP]; 〒5108502 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和発酵ケミカル株式会社四日市研究所内 Mie (JP). 辻田 公二 (TSUJITA, Koji) [JP/JP]; 〒2218528 神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3 丁目 1 2 番地 日本ビクター株式会社内 Kanagawa (JP). 山下 智 (YAMASHITA, Satoru) [JP/JP]; 〒2218528 神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3 丁目 1 2 番地 日本ビクター株式会社内 Kanagawa (JP). 大嶋 克則

[続葉有]

(54) Title: OPTICAL RECORDING MEDIUM CONTAINING METAL COMPLEX OF SQUARYLIUM COMPOUND

(54) 発明の名称: スクアリリウム化合物の金属錯体を含有する光記録媒体

[図1]



(57) Abstract: An optical recording medium using a metal complex of a squarylium compound which exhibits highly sensitive photoresponsiveness to blue violet laser light. Specifically disclosed is an optical recording medium containing a metal complex of a squarylium compound represented by formula (I). (In the formula, R¹ represents an optionally substituted alkyl group or the like; R² represents an optionally substituted alkyl group or the like; and R³ and R⁴ may be the same or different and each represents a hydrogen atom, an optionally substituted alkyl group, an NR⁵R⁶ group (wherein R⁵ and R⁶ may be the same or different and each represents a hydrogen atom, an optionally substituted heterocyclic group or the like) or the like.)

(57) 要約: 本発明は、青紫色レーザー光に対する高感度な光応答性等を有するスクアリリウム化合物の金属錯体を用いた光記録媒体等を提供する。より詳しくは、本発明は、式 (I): [式中、R¹は置換基を有していてもよいアルキル基等を表し、R²は置換基を有していてもよいアルキル基等を表し、R³およびR⁴は同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、NR⁵R⁶ (式中、R⁵およびR⁶は同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよい複素環基等を表す) 等を表す] で表されるスクアリリウム化合物の金属錯体を含有する光記録媒体等を提供する。



(OHSHIMA, Katsunori) [JP/JP]; 〒2218528 神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地 日本ビクター株式会社内 Kanagawa (JP). 須本 宇航(SUMOTO, Ukou) [JP/JP]; 〒2218528 神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地 日本ビクター株式会社内 Kanagawa (JP). 中川 栄治(NAKAGAWA, Eiji) [JP/JP]; 〒2218528 神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地 日本ビクター株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 田中 光雄, 外(TANAKA, Mitsuo et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区域見1丁目3番7号 I M Pビル青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,

LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

スクアリリウム化合物の金属錯体を含有する光記録媒体

技術分野

[0001] 本発明は、スクアリリウム化合物の金属錯体を含有する光記録媒体等に関する。

背景技術

[0002] 近年、対物レンズの開口数NAを大きくする技術、レーザー波長 λ を小さくする技術等を用い、さらに超高密度記録が可能となる光記録媒体の開発が進んでいる。例えば、HDTV（高精細度テレビ）の映像情報を2時間以上記録するためには、DVDと同サイズで少なくとも23GB以上の容量をもつ光記録媒体が要望されている。こういった要望に応えるために、405nmの青紫色レーザーを使用し、対物レンズのNAを0.85とし、レーザースポット径を小さくすることによって、より高密度の情報を記録する光記録媒体、いわゆるBlu-ray Disc (BD)が開発された。

追記型Blu-ray Disc (BD-R)には、記録・再生を可能にする要求性能に加えて、記録感度、変調度、ジッタ (Jitter)、エラー率等において様々な優れた特性が求められる。しかし、従来の有機色素を用いたBD-Rにおけるそれらの特性は十分でない。

[0003] ピラゾール構造を有するスクアリリウム化合物の金属錯体は、追記型デジタルバーサタイルディスク (DVD-R) に用いる色素として有用であることが知られている (特許文献1)。該色素はDVD-Rの記録に用いられる約650nmのレーザー光で記録するのに適しているが、405nmのレーザー光で記録するのに適していない。

ピラゾール構造およびアミン構造を有するスクアリリウム化合物の金属錯体は、電子ディスプレイ装置用フィルター用の色素として有用であることが知られている (特許文献2)。

[0004] 特許文献1：国際公開第2002/50190号パンフレット

特許文献2：国際公開第2006/38685号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

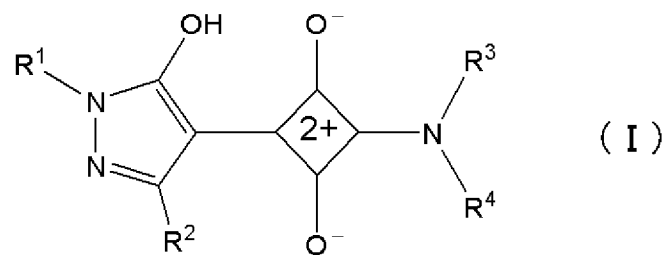
[0005] 本発明の目的は、青紫色レーザー光に対する高感度な光応答性等を有するスクアリリウム化合物の金属錯体を用いた光記録媒体等を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下の[1]～[12]を提供する。

[0007] [1] 式(I)：

[化1]



[式中、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、 R^2 は水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、 R^3 および R^4 は同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基または NR^5R^6 （式中、

R⁵およびR⁶は同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表す)を表し、R³およびR⁴は隣接する窒素原子と一緒に置換基を有していてもよい脂環式複素環を形成してもよい。但し、R³およびR⁴は同時に水素原子を表すことはない]で表されるスクアリリウム化合物の金属錯体を含む光記録媒体。

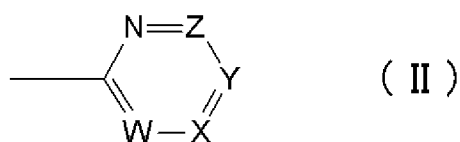
[0008] [2] R³およびR⁴が同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基であるか、あるいはR³およびR⁴が隣接する窒素原子と一緒に置換基を有していてもよい脂環式複素環を形成する[1]記載の光記録媒体。

[0009] [3] R³およびR⁴のうち少なくとも一つがNR⁵R⁶(式中、R⁵およびR⁶はそれぞれ前記と同義である)である[1]記載の光記録媒体。

[4] R³およびR⁴の一方がNR⁵R⁶(式中、R⁵およびR⁶はそれぞれ前記と同義である)であり、他方が水素原子である[1]記載の光記録媒体。

[0010] [5] R⁵およびR⁶のうち少なくとも一つが式(I I) :

[化2]



[式中、Wは窒素原子またはC-R⁷(式中、R⁷は水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表す)を表し、Xは窒素

原子または $C-R^8$ （式中、 R^8 は前記 R^7 と同義である）を表し、 Y は窒素原子または $C-R^9$ （式中、 R^9 は前記 R^7 と同義である）を表し、 Z は窒素原子または $C-R^{10}$ （式中、 R^{10} は前記 R^7 と同義である）を表し、 W が $C-R^7$ であり X が $C-R^8$ であるとき R^7 と R^8 はそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒にあって置換基を有していてもよい炭化水素環を形成してもよく、 X が $C-R^8$ であり Y が $C-R^9$ であるとき R^8 と R^9 はそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒にあって置換基を有していてもよい炭化水素環を形成してもよく、 Y が $C-R^9$ であり Z が $C-R^{10}$ であるとき R^9 と R^{10} はそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒にあって置換基を有していてもよい炭化水素環を形成してもよい]で表される[3]または[4]記載の光記録媒体。

[6] W が窒素原子であり、 X が $C-R^8$ であり、 Y が $C-R^9$ であり、 Z が $C-R^{10}$ である[5]記載の光記録媒体。

[7] R^5 および R^6 の一方が式(I I)であり、他方が水素原子である[5]または[6]記載の光記録媒体。

[0011] [8] R^1 および R^2 が同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基である[1]～[7]のいずれかに記載の光記録媒体。

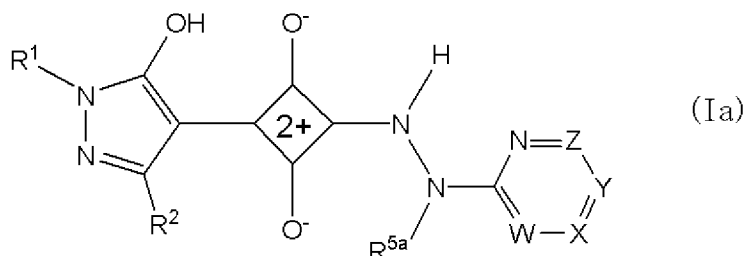
[0012] [9] 金属がニッケル、コバルト、アルミニウム、銅、亜鉛または鉄である[1]～[8]のいずれかに記載の光記録媒体。

[10] 金属がニッケルまたはコバルトである[1]～[8]のいずれかに記載の光記録媒体。

[0013] [11] 350～530 nmの記録波長により記録可能である[1]～[10]のいずれかに記載の光記録媒体。

[0014] [12] 式(I a)：

[化3]



[式中、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、 R^2 は水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、 R^{5a} は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、 W は窒素原子または $C-R^7$ （式中、 R^7 は水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表す）を表し、 X は窒素原子または $C-R^8$ （式中、 R^8 は前記 R^7 と同義である）を表し、 Y は窒素原子または $C-R^9$ （式中、 R^9 は前記 R^7 と同義である）を表し、 Z は窒素原子または $C-R^{10}$ （式中、 R^{10} は前記 R^7 と同義である）を表し、 W が $C-R^7$ であり X が $C-R^8$ であるとき R^7 と R^8 はそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒に置換基を有していてもよい炭化水

素環を形成してもよく、XがC-R⁸でありYがC-R⁹であるときR⁸とR⁹はそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒になって置換基を有していてもよい炭化水素環を形成してもよく、YがC-R⁹でありZがC-R¹⁰であるときR⁹とR¹⁰はそれぞれが隣接する2つの窒素原子と一緒になって置換基を有していてもよい炭化水素環を形成してもよい]で表されるスクアリリウム化合物の金属錯体。

[0015] [13] Wが窒素原子であり、XがC-R⁸であり、YがC-R⁹であり、ZがC-R¹⁰である[12]記載の金属錯体。

[14] R^{5a}が水素原子である[12]または[13]記載の金属錯体。

[15] R¹およびR²が同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または置換基を有していてもよい複素環基である[12]～[14]のいずれかに記載の金属錯体。

[0016] [16] 金属がニッケル、コバルト、アルミニウム、銅、亜鉛または鉄である[12]～[15]のいずれかに記載の金属錯体。

[17] 金属がニッケルまたはコバルトである[12]～[15]のいずれかに記載の金属錯体。

発明の効果

[0017] 本発明により、青紫色レーザー光に対する高感度な光応答性等を有するスクアリリウム化合物の金属錯体を用いた光記録媒体等を提供できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]追記型Blue-ray Discの構成を示す概略図

[図2]マルチパルス変調された記録波形を示す概略図

符号の説明

[0019] 101 基板

102 反射層

103 記録層

104 透明保護層

105 カバー層

106 記録再生レーザー光

発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下、式（I）で表される化合物を化合物（I）という。他の式番号の化合物についても同様である。

[0021] 一般式の各基の定義において、アルキル基およびアルコキシル基におけるアルキル部分としては、例えば、直鎖または分岐状の炭素数1～20のアルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、*tert*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、エイコシル基等が挙げられ、中でも炭素数が1～6であるものが好ましい。

[0022] アラルキル基としては、例えば、炭素数7～15のアラルキル基が挙げられ、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0023] アリール基としては、例えば、炭素数6～14のアリール基が挙げられ、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基等が挙げられる。

[0024] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0025] 脂環式炭化水素基における脂環式炭化水素としては、例えば、炭素数3～8のシクロアルカン、炭素数3～8のシクロアルケン、3～8員の環が縮合した二環または三環性の脂環式炭化水素等が挙げられる。

[0026] 炭素数3～8のシクロアルカンの具体例としては、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等が挙げられる。

[0027] 炭素数3～8のシクロアルケンの具体例としては、例えば、シクロプロペ

ン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等が挙げられる。

[0028] 3～8員の環が縮合した二環または三環性の脂環式炭化水素の具体例としては、例えば、ジヒドロペンタレン、ジヒドロインデン、テトラヒドロナフタレン、ヘキサヒドロフルオレン等が挙げられる。

[0029] 複素環基における複素環としては、芳香族複素環および脂環式複素環が挙げられる。

芳香族複素環としては、例えば、窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選ばれる少なくとも1個の原子を含む5員または6員の単環性芳香族複素環、3～8員の環が縮合した二環または三環性で窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選ばれる少なくとも1個の原子を含む縮環性芳香族複素環等が挙げられ、具体的には、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、シンノリン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、トリアジン環、テトラゾール環、チオフェン環、フラン環、チアゾール環、オキサゾール環、インドール環、イソインドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、プリン環、カルバゾール環等が挙げられる。

[0030] 脂環式複素環としては、例えば、窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選ばれる少なくとも1個の原子を含む5～8員の単環性脂環式複素環、3～8員の環が縮合した二環または三環性で窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選ばれる少なくとも1個の原子を含む縮環性脂環式複素環等が挙げられ、具体的には、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、ホモピペリジン環、ホモピペラジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、ジヒドロベンゾフラン環、テトラヒドロカルバゾール環等が挙げられる。

- [0031] R^3 と R^4 が隣接する窒素原子と一緒に形成される脂環式複素環としては、例えば、前記の脂環式複素環のうち少なくとも窒素原子を一つ含むものの等が挙げられる。具体的には、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、ホモピペリジン環、ホモピペラジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環等が挙げられる。
- [0032] R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、または R^9 と R^{10} がそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒に形成される炭化水素環としては、例えば、炭素数5～10の不飽和の炭化水素環が挙げられ、具体的には、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環、ベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。
- [0033] アルキル基およびアルコキシル基の置換基としては、例えば、同一または異なって1～5個の置換基、具体的には、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシル基、アルコキシアルコキシル基、アルカノイル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アロイル基、アリールオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、複素環基等が挙げられる。ここで、ハロゲン原子、複素環基およびアルコキシル基は、それぞれ前記と同義である。アルコキシアルコキシル基の2つのアルコキシ部分は、それぞれ前記のアルコキシル基と同義である。アルカノイル基、アルキルカルボニルオキシ基およびアルコキシカルボニル基のアルキル部分は、それぞれ前記のアルキル基と同義である。アロイル基、アリールオキシ基、アリールカルボニルオキシ基およびアリールオキシカルボニル基のアリール部分は、それぞれ前記のアリール基と同義である。
- [0034] アミノ基の置換基としては、例えば、1個または2個の置換基、具体的には、アルキル基、アラルキル基、脂環式炭化水素基、アリール基等が挙げられる。ここで、アルキル基、アラルキル基、脂環式炭化水素基およびアリール基は、それぞれ前記と同義である。該置換基が2個であるとき、置換基の

それぞれは同一または異なってもよい。

[0035] アラルキル基、脂環式炭化水素基、およびアリール基の置換基としては、例えば、同一または異なって1～5個の置換基、具体的には、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、アラルキル基、アルカノイル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アロイル基、アリールオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、複素環基、置換基を有していてもよいアミノ基等が挙げられる。ここで、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、アラルキル基、アルカノイル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アロイル基、アリールオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、複素環基および置換基を有していてもよいアミノ基は、それぞれ前記と同義である。

[0036] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 、 R^9 または R^{10} が複素環基であるときの複素環基の置換基としては、例えば、アラルキル基、脂環式炭化水素基、およびアリール基の置換基として前記に例示した官能基と同じものが挙げられる。

[0037] R^5 、 R^6 または R^{5a} が複素環基であるときの複素環基の置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基等が挙げられる。ここで、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基および置換基を有していてもよいアリール基はそれぞれ前記

と同義であり、置換基を有していてもよい複素環基は R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 、 R^9 または R^{10} が置換基を有していてもよい複素環基であるときのそれと同義である。

[0038] R^3 と R^4 が隣接する窒素原子と一緒に形成される脂環式複素環の置換基としては、例えば、アラルキル基、脂環式炭化水素基およびアリール基の置換基として前記に例示した官能基と同じものが挙げられる。

[0039] R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、または R^9 と R^{10} がそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒に形成される炭化水素環の置換基としては、例えば、アラルキル基、脂環式炭化水素基、およびアリール基の置換基として前記に例示した官能基と同じものが挙げられる。

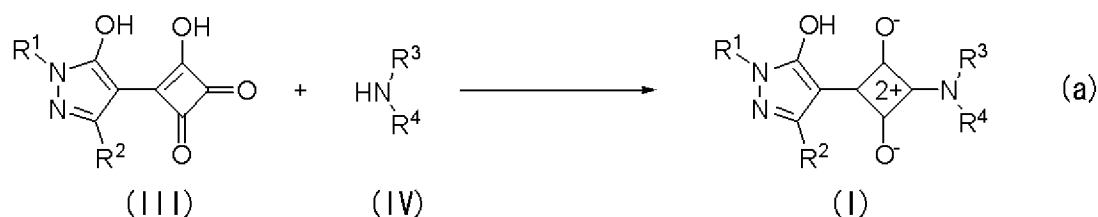
[0040] 金属錯体における金属としては、例えば、アルミニウム、ルテニウム、オスミウム、鉄、白金、亜鉛、ベリリウム、銅、ニッケル、クロム、コバルト、マンガン、イリジウム、バナジウム、チタン等が挙げられ、中でもニッケル、コバルト、アルミニウム、銅、亜鉛および鉄が好ましい。

化合物(I)において R^3 および R^4 のうち少なくとも一つが NR^5R^6 であるとき、 R^3 および R^4 の一方が NR^5R^6 であり、他方が水素原子であって、 R^5 および R^6 の一方が式(II)であり、他方が水素原子であるのが好ましい。ここで、式(II)は前記と同義である。

化合物(Ia)において、 R^5 が水素原子であるのが好ましい。

[0041] 化合物(I)は、例えば、反応式(a)：

[化4]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ前記と同義である)に従って製造することができる。具体的には、化合物(III)またはその塩と化合物(IV)またはその塩とを、要すれば化合物(III)に対して0.1～

1. 5倍モルの酸触媒の存在下、溶媒中、40～140℃で、0.5～30時間反応させて化合物(I)を製造することができる。

化合物(IV)またはその塩の使用量は、化合物(III)またはその塩に対して1～5倍モル量であるのが好ましい。

[0042] R^3 および R^4 のうち少なくともいずれか一方が NR^5R^6 （式中、 R^5 および R^6 はそれぞれ前記と同義である）であるとき、反応温度は40～100℃であるのが好ましい。

[0043] R^3 および R^4 が同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基であるとき（但し、 R^3 および R^4 は同時に水素原子を表すことはない）、反応温度は80～140℃であるのが好ましい。ここで、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基および置換基を有していてもよい複素環基は、それぞれ前記と同義である。

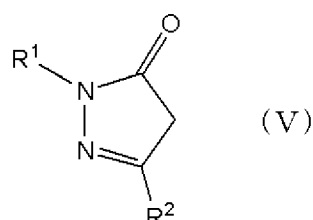
[0044] 化合物(III)の塩としては、カリウム塩、ナトリウム塩等が挙げられる。

化合物(IV)の塩としては、塩酸塩、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、メタンスルホン酸塩等が挙げられる。

酸触媒としては、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等が挙げられる。

[0045] 化合物(III)は、スクアリン酸のジエステルまたはスクアリン酸の二ハロゲン化物と式(V)：

[化5]



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ前記と同義である)で表される化合物とを公知の方法、例えば、国際公開第01/44233号パンフレット等に記載の方法等に準じて反応させることにより得ることができる。化合物(V)は、市販品として入手するか、公知の方法、例えば、社団法人日本化学会編、新実験化学講座、第14巻、「有機化合物の合成と反応IV 複素環化合物」、丸善株式会社、1978年、p. 2154、Chemistry, 1964年、第26巻、p. 333、Journal of Organic Chemistry, 1957年、第22巻、p. 780、Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1981年、第29巻、第1号、p. 244、Journal of Heterocyclic Chemistry, 1980年、第17巻、第2号、p. 389、Liebigs Annalen der Chemie, 1985年、第1巻、p. 78、Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions. 1, 1983年、第2巻、p. 325、Journal of the Indian Chemical Society, 1980年、第57巻、p. 1108、Journal of Organic Chemistry, 1979年、第44巻、p. 4597等に記載の方法等に準じて製造することにより得ることができる。

[0046] 化合物(IV)のうち R^3 および R^4 の少なくともいずれか一方が NR^5R^6 (式中、 R^5 および R^6 はそれぞれ前記と同義である)であるものは、市販品として入手するか、公知の方法、例えば、Journal of Medical Chemistry, 1985年、第28巻、p. 1394等に記載の方法等に準じて製造することにより得ることができる。

[0047] 化合物(IV)のうち R^3 および R^4 が同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基であるもの(但し、 R^3

およびR⁴は同時に水素原子を表すことはない)は、市販品として入手するか、公知の方法、例えば、特開昭48-39454号公報、特開昭63-253056号公報、国際公開第95/7888号パンフレット、Tetrahedron, 2005年, 第61巻, 第24号, p. 5725、Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1990年, 第12巻, p. 869等に記載の方法等に準じて製造することにより得ることができる。ここで、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基および置換基を有していてもよい複素環基はそれぞれ前記と同義である。

[0048] 溶媒としては、例えば、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、オクタノール等のアルコール系溶媒、該アルコール系溶媒(20容量%以上)とベンゼン、トルエンまたはキシレンとの混合溶媒、アセトニトリル等が挙げられる。

反応後、必要に応じて、化合物(I)を有機合成化学で通常用いられる方法(各種カラムクロマトグラフィー法、再結晶法、溶剤での洗浄等)で精製してもよい。

[0049] 化合物(Ia)は化合物(I)の製造方法に準じて製造することができる。

化合物(I)の金属錯体は、公知の方法、例えば、国際公開第02/050190号パンフレット等に記載の方法等に準じて製造することができる。具体的には、有機金属化合物または金属塩と、化合物(I)とを、要すれば有機金属化合物または金属塩に対して1~5倍モルの酢酸の存在下、溶媒中、25~120℃の温度で、0.1~30時間反応させることにより化合物(I)の金属錯体を製造することができる。

化合物(I)の使用量は、有機金属化合物または金属塩に対して0.5~5倍モル量であるのが好ましい。

[0050] 有機金属化合物としては、例えば、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム *sec*-ブトキシド、アルミニウムエトキシド、銅アセチルアセトネート、亜鉛アセチルアセトネート、鉄トリス（2, 4-ペンタンジオネート）、トリス（カルボネート）コバルト（I I I）酸ナトリウム塩等が挙げられる。

金属塩としては、例えば、塩化アルミニウム、塩化銅、酢酸銅、酢酸ニッケル、塩化ニッケル、酢酸コバルト、塩化コバルト、これらの水和物等が挙げられる。

[0051] 溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、テトラヒドロフラン、メチル-*tert*-ブチルエーテル等のエーテル系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、これらの混合溶媒等が挙げられる。

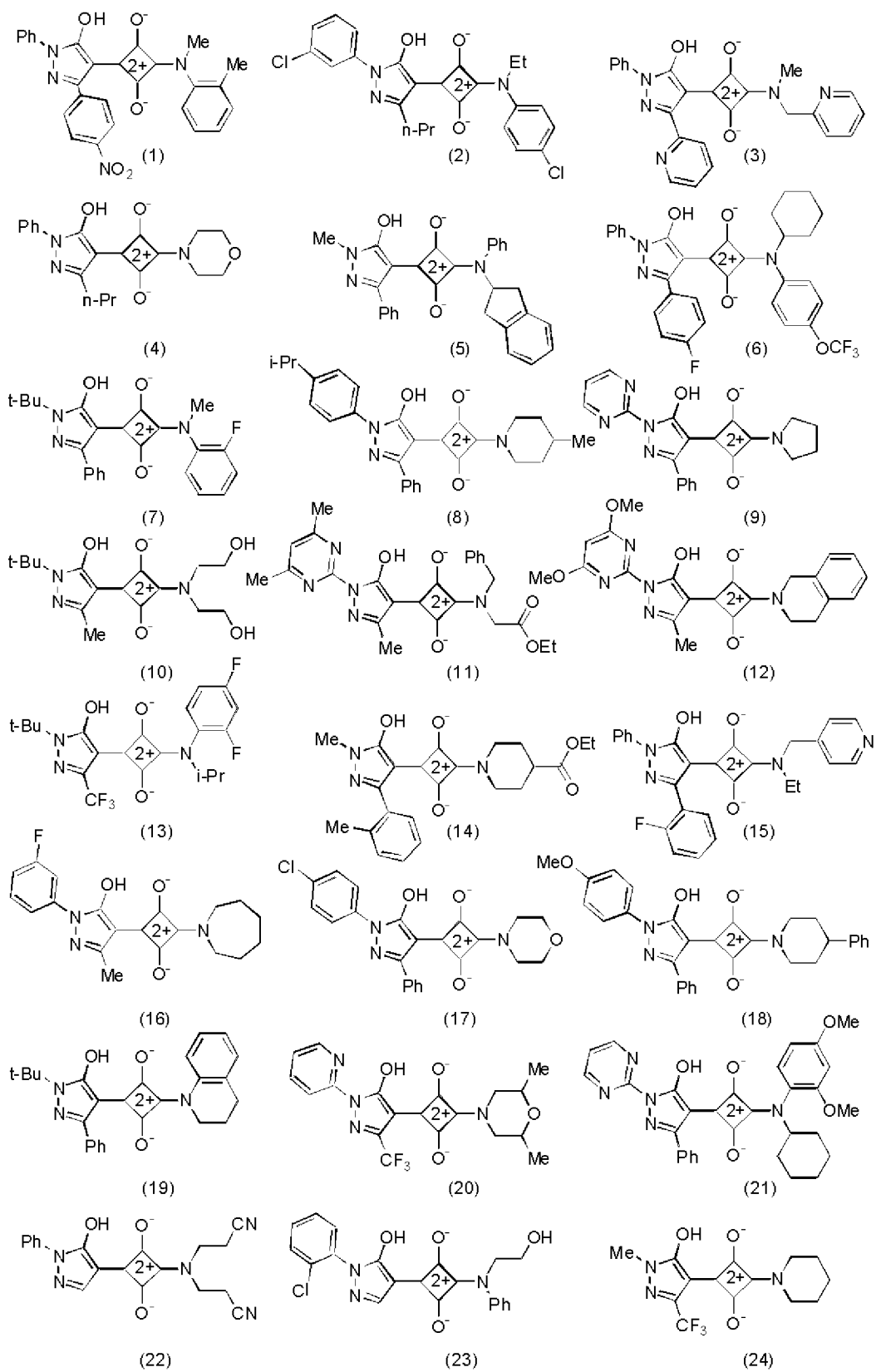
[0052] 反応後、必要に応じて、有機合成化学で通常用いられる方法（各種カラムクロマトグラフィー法、再結晶法、溶媒による洗浄等）で化合物（I）の金属錯体を精製してもよい。

化合物（I a）の金属錯体は化合物（I）の金属錯体の製造方法に準じて製造することができる。

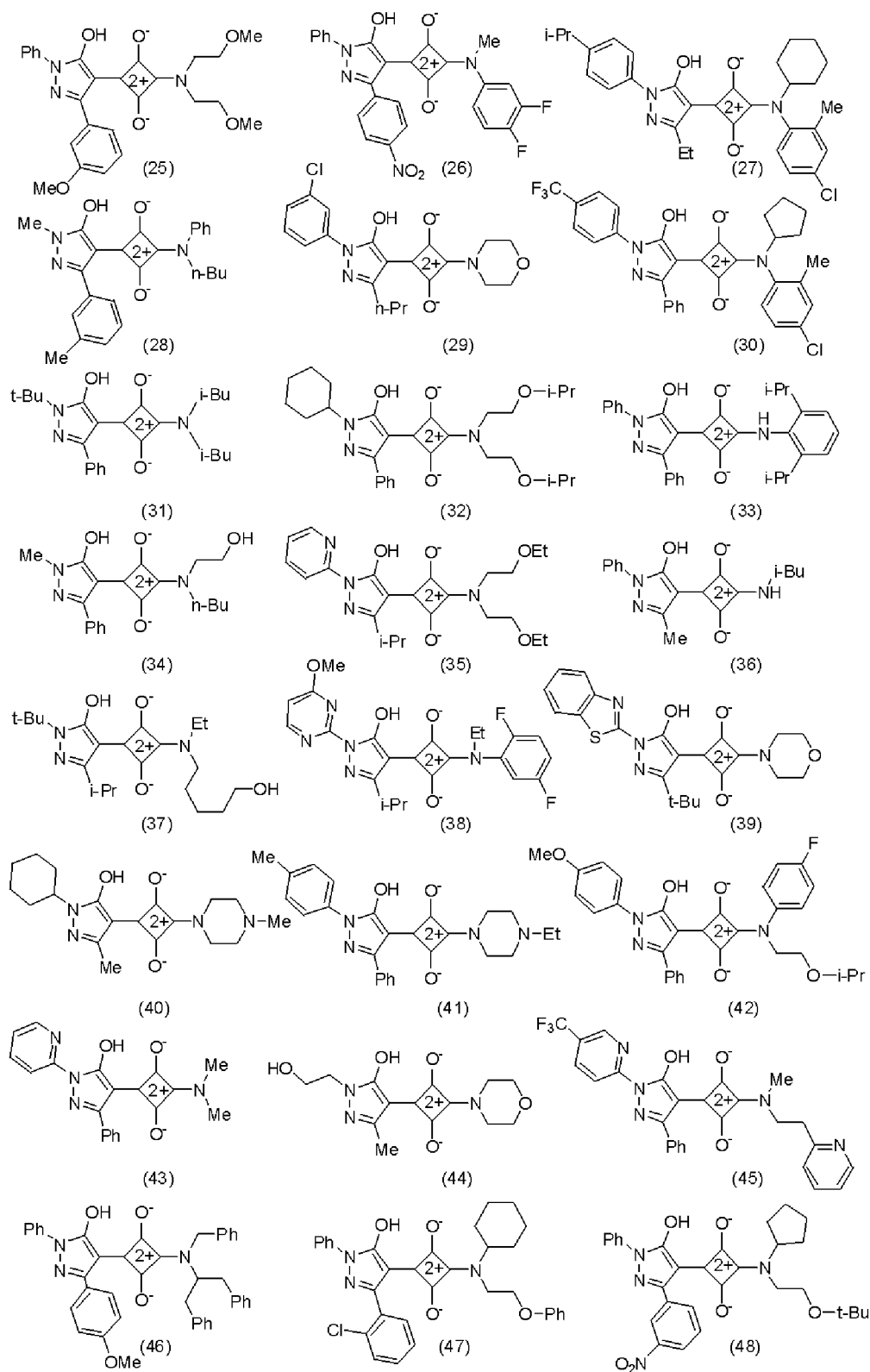
[0053] 以下に、化合物（I）および化合物（I a）の具体例を例示する。表中、Meはメチル基を表し、Etはエチル基を表し、*n*-Prはプロピル基を表し、*i*-Prはイソプロピル基を表し、*n*-Buはブチル基を表し、*i*-Buはイソブチル基を表し、*t*-Buは*tert*-ブチル基を表し、Phはフェニル基を表す。

[0054]

[化6]

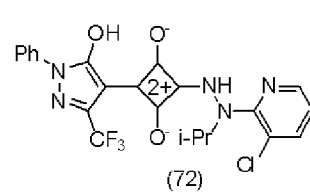
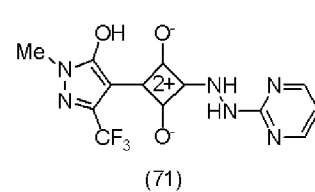
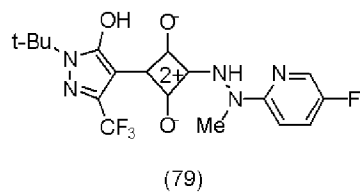
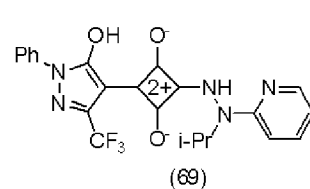
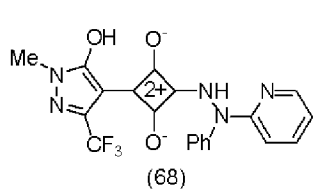
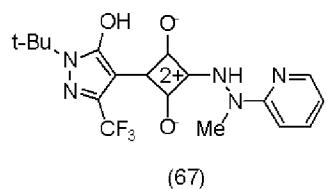
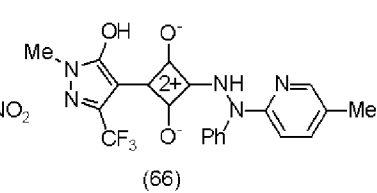
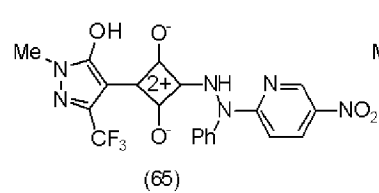
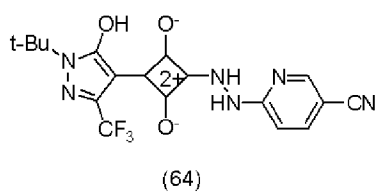
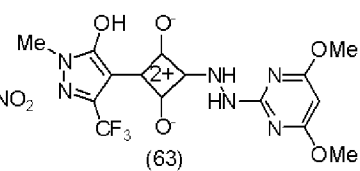
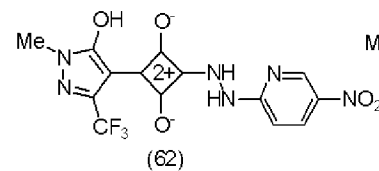
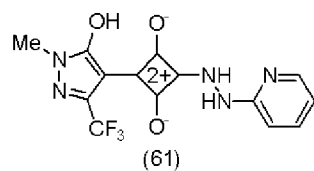
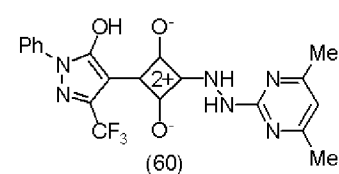
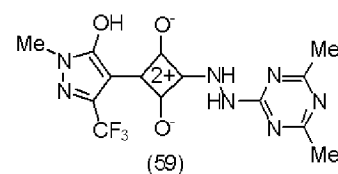
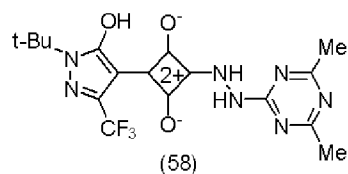
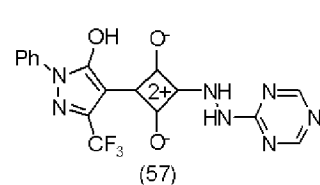
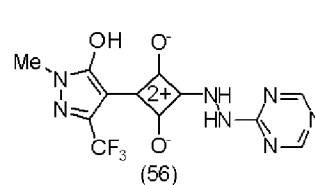
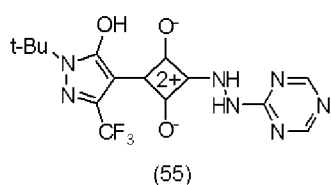
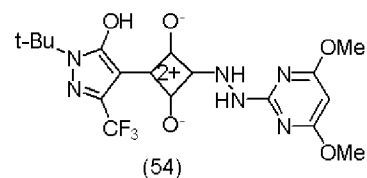
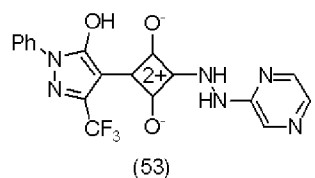
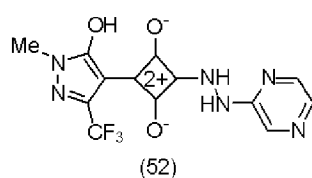
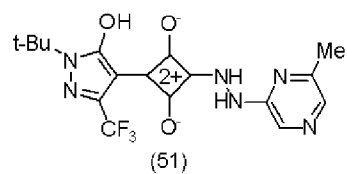
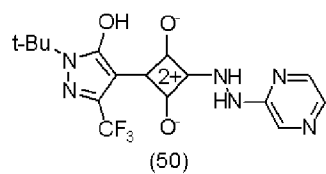
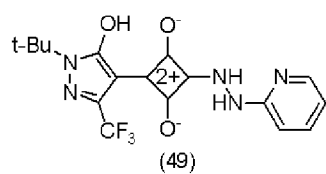


[化7]



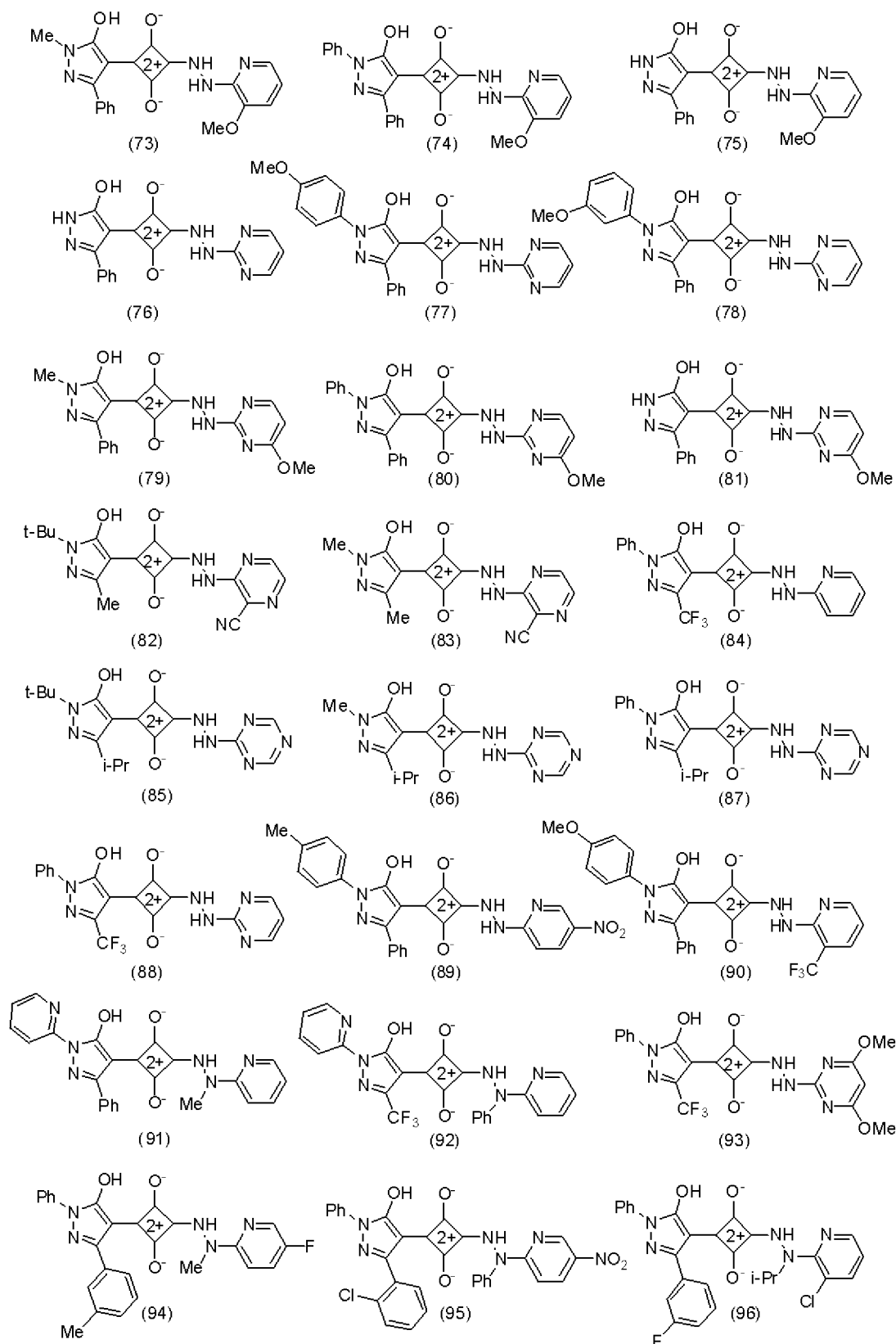
[0056]

[化8]



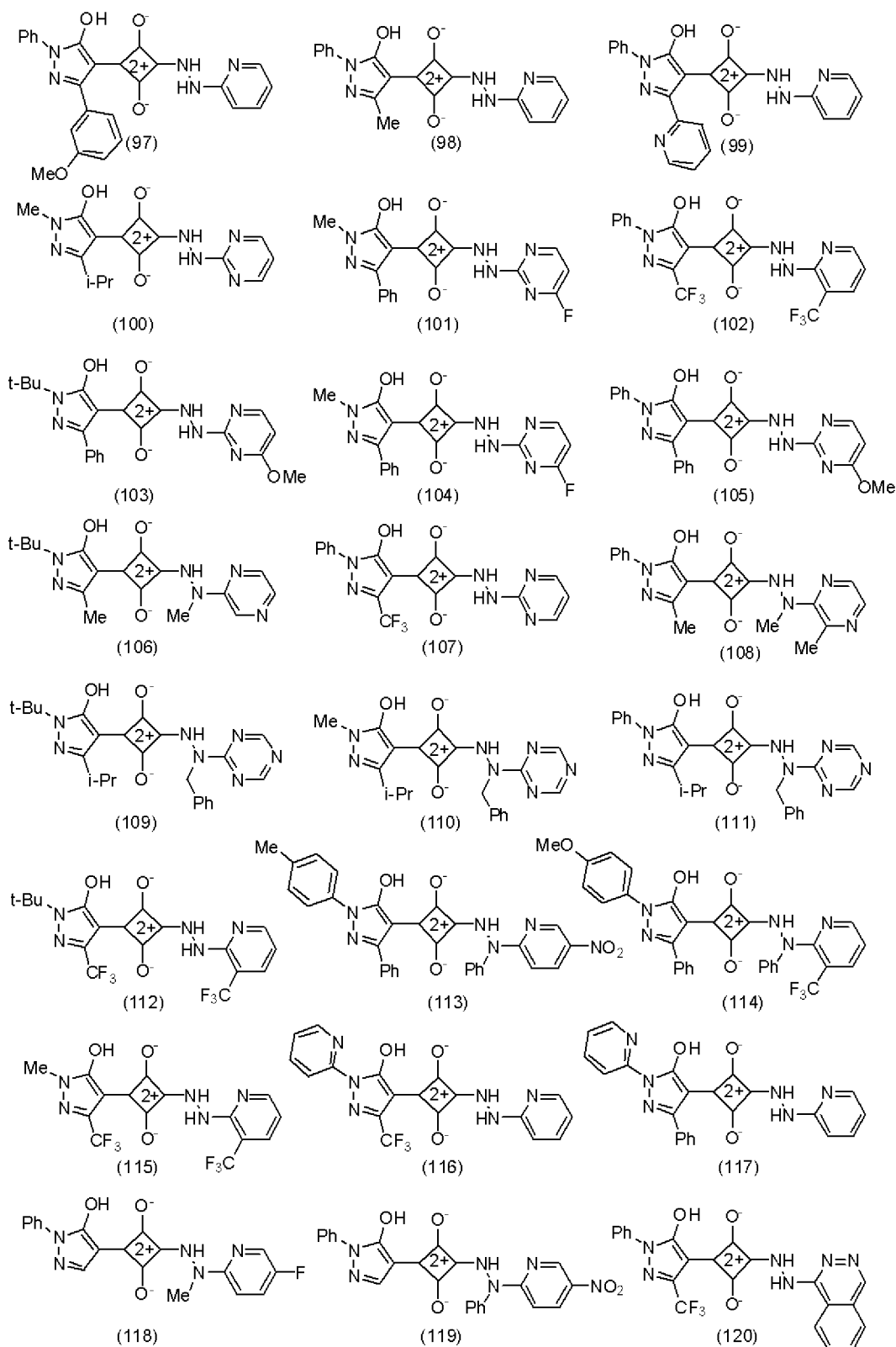
[0057]

[化9]



[0058]

[化10]



[0059] 以下、化合物番号（１）のスクアリリウム化合物を化合物（１）という。

その他の化合物番号の化合物についても同様である。

本発明に用いられる化合物（I）の金属錯体は、光記録媒体用色素、紫外線吸収剤、3次元記録材料としての二光子吸収用色素、短波長レーザー（例えば青紫色レーザー等）光対応の増感色素等として使用することができる。化合物（I）の金属錯体は優れた耐光性、優れた耐候性、優れた耐湿熱性、優れた塗膜性、優れた溶解性等を有するので、光記録媒体用の色素として適している。

[0060] 本発明の光記録媒体は化合物（I）の金属錯体を含有し、青紫色レーザー光に対する高感度な光応答性、優れた記録信号品質等を有する。

本発明の光記録媒体としては、例えば、基板、反射層、記録層、透明保護層およびカバー層を備えているもの等があげられ、基板上に、反射層、記録層、透明保護層およびカバー層がこの順に設けられているものが好ましい。本発明の光記録媒体としては、例えば、化合物（I）の金属錯体を含有する記録層を有するもの等があげられる。化合物（I）の金属錯体を用いて該記録層を形成するとき、化合物（I）の金属錯体は単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。

[0061] 化合物（I）の金属錯体と他の色素とを併用して用いてもよい。他の色素としては、記録用のレーザー光の波長域に吸収を有するものが好ましい。また、情報記録（記録層、反射層または透明保護層、およびカバー層における熱的変形によりレーザー照射箇所形成される記録マーク等）の形成が阻害されないようなものを他の色素として用いることが好ましい。他の色素としては、例えば、含金属アゾ系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、シアニン系色素、アゾ系色素、化合物（I）の金属錯体以外のスクアリリウム系色素、含金属インドアニリン系色素、トリアリールメタン系色素、メロシアニン系色素、アズレニウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素、インドフェノール系色素、キサンテン系色素、オキサジン系色素、ピリリウム系色素等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。他の色素のうち770～830nmの近赤外

レーザー光、620～690 nmの赤色レーザー光等のレーザー光を用いた記録に適する色素と化合物（I）の金属錯体とを併用して、複数の波長域のレーザー光での記録が可能である光記録媒体を作製することもできる。

[0062] 記録層は、必要に応じてバインダーを含有してもよい。バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ケトン樹脂、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。

また、記録層は、記録層の安定性や耐光性向上のために、例えば、一重項酸素クエンチャー、記録感度向上剤等を含有してもよい。

[0063] 一重項酸素クエンチャーとしては、遷移金属キレート化合物（例えば、アセチルアセトネート、ビスフェニルジチオール、サリチルアルデヒドオキシム、ビスジチオ α -ジケトン等と遷移金属とのキレート化合物等）等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。

[0064] 記録感度向上剤としては、遷移金属等の金属が原子、イオン、クラスター等の形で化合物に含まれるものをいい、例えば、エチレンジアミン系錯体、アゾメチン系錯体、フェニルヒドロキシアミン系錯体、フェナントロリン系錯体、ジヒドロキシアゾベンゼン系錯体、ジオキシム系錯体、ニトロソアミノフェノール系錯体、ピリジルトリアジン系錯体、アセチルアセトネート系錯体、メタロセン系錯体、ポルフィリン系錯体等の有機金属化合物等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。

[0065] 本発明の光記録媒体の記録層の厚さは1 nm～5 μ mであるのが好ましく、5～100 nmであるのがより好ましく、さらには20～60 nmであるのが好ましい。

[0066] 記録層は、真空蒸着法、スパッタリング法、ドクターブレード法、キャスト法、スピンコート法、浸漬法等の公知の薄膜形成法で形成することができるが、量産性、コスト面からスピンコート法が好ましい。スピンコート法により記録層を形成する場合、適切な膜厚を得るために、化合物（I）の金属

錯体の濃度を0.3～1.5重量%に調整した溶液を用い、回転数を500～10000rpmにするのが好ましい。スピンコート法により溶液を塗布した後、加熱、減圧乾燥、溶媒蒸気への曝露等の処理を行ってもよい。

[0067] 溶液を塗布することにより記録層を形成する場合（例えば、ドクターブレード法、キャスト法、スピンコート法、浸漬法等）に用いる溶液の溶媒としては、基板および記録層を塗布する前に基板上に形成した層（例えば、反射層等）を侵さない溶媒であればよく、特に限定されない。例えば、ジアセトンアルコール、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン等のケトンアルコール系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、*n*-ブチルシクロヘキサン、*tert*-ブチルシクロヘキサン、シクロオクタン等の炭化水素系溶媒、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系溶媒、テトラフルオロプロパノール、オクタフルオロペンタノール、ヘキサフルオロブタノール等のフルオロアルキルアルコール系溶媒、乳酸メチル、乳酸エチル、イソ酪酸メチル等のエステル系溶媒等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。

[0068] 本発明の光記録媒体の基板は、レーザー光による記録再生のため、表面上に螺旋状に形成される案内溝が形成されているものが好ましい。基板としては、狭トラックピッチである微細な溝を形成しやすいものが好ましく、具体的には、例えば、ガラス、プラスチック等が挙げられる。プラスチックとしては、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ニトロセルロース、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂、脂環式ポリオレフィン樹脂等が挙げられるが、高生産性、コスト、耐吸湿性等の点からポリカーボネート樹脂であるのが好ましい。

[0069] 基板は前記のプラスチックを射出成形して作製するのが好ましい。射出成形により基板を作製する方法としては、案内溝が形成されたNi等の金属か

らなるスタンパーを用いる方法等が挙げられる。

該スタンパーを作製するための原盤は、例えば、以下のようにして作製される。円盤状のガラス基板の表面を平滑になるよう研磨する。その基板上に所望の溝深さに応じて厚さを調整したフォトレジストを塗布する。次いで青紫色レーザー光よりも短い波長のレーザー光または電子ビームを用いてフォトレジストを露光し、現像を行うことにより、案内溝が形成された原盤を作製する。

[0070] 次いで、この原盤表面にNi等の導電膜を真空製膜し、メッキ工程を経て、案内溝が形成されたNi等の金属からなるスタンパーを作製する。このスタンパーを用いて前記のプラスチックを射出成形することにより、表面上に案内溝が形成された基板を作製する。

[0071] 該案内溝としては、凹凸の頂点面と底辺面の高低差（溝深さ）が15～80nmであるのが好ましく、25～50nmであるのがより好ましい。凸部と凹部の幅の比率としては40%：60%～60%：40%（凸部：凹部）の範囲であるのが好ましい。

[0072] 反射層は金属であるのが好ましい。金属としては、例えば、金、銀、アルミニウムまたはそれらの合金等が挙げられるが、550nm以下の波長のレーザー光に対する反射率や表面の平滑性の点から、銀または銀を主成分とする合金が好ましい。該銀を主成分とする合金は銀を90%程度以上含むものが好ましく、銀以外の成分としてCu、Pd、Ni、Si、Au、Al、Ti、Zn、Zr、NbおよびMoの群から選ばれる1種類以上を含むものが好ましい。反射層は、例えば、蒸着法、スパッタリング法（例えば、DCスパッタリング法等）、イオンプレーティング法等によって基板上に形成することができる。記録再生特性を向上させるため、または反射率を調整する等の目的で、反射層と記録層との間に中間層を設けてもよい。中間層の材料としては、例えば、金属、金属酸化物、金属窒化物等が挙げられる。反射層の厚さは5～300nmであるのが好ましく、30～100nmであるのがより好ましい。

- [0073] 透明保護層としては、記録再生時に使用するレーザー光に対して吸収を有しないか、わずかな吸収しか有しないものが好ましく、屈折率の実数部が比較的大きく、1.5～2.0前後の値を有するものが好ましい。透明保護層の材料としては、例えば、金属酸化物、金属窒化物、金属硫化物、これらの混合物等が挙げられる。
- [0074] 透明保護層の厚さは、5～50nmであるのが好ましい。保護層の厚さが5nm以上の場合には、記録層に変形を生じさせて形成した記録マークがこの記録マーク間の未記録部分と明確に分離できるためより良好な信号が得られる。また、保護層の厚さが50nm以下の場合には、透明保護層の変形が生じやすいためより良好な信号が得られる。透明保護層はスパッタリング法（例えば、RFスパッタリング法等）等によって記録層の上に形成することができる。
- [0075] カバー層は、例えば、表面に記録再生レーザー光に対して透明、かつ、粘着力のある接着層を有する厚さ約0.1mmのポリカーボネート製のシートを用い、接着層を介してシートを透明保護層に加圧接着することにより、透明保護層の上に形成することができる。接着層としては、情報記録の際に記録層および透明保護層の変形を阻害しないものが好ましい。カバー層は紫外線硬化樹脂を用いて形成することもでき、該紫外線硬化樹脂としては、接着層と同様に、情報記録の際に記録層および透明保護層の変形を阻害しないものが好ましい。
- [0076] 本発明の光記録媒体は化合物（I）の金属錯体を含有することから、記録時に使用するレーザー光の波長は350～530nmであるのが好ましい。一般的に、記録時に使用するレーザー光の波長が短いほど高密度な記録が可能となる。
- [0077] レーザー光の具体例としては、例えば、中心波長が405nm、410nm等である青紫色レーザー光、中心波長が515nmである青緑色の高出力半導体レーザー光等が挙げられ、中でも中心波長が405nmである青緑色の高出力半導体レーザー光が好ましい。

基本発振波長が740～960nmである連続発振可能な半導体レーザー光、半導体レーザー光によって励起されかつ基本発振波長が740～960nmである連続発振可能な固体レーザー光等を、第二高調波発生素子（SHG）により波長変換することによって得られる光を用いてもよい。SHGとしては、反射対称性を欠くピエゾ素子であればいかなるものでもよいが、KDP（ KH_2PO_4 ）、ADP（ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ）、BNN（ $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ）、KN（ KNbO_3 ）、LBO（ LiB_3O_5 ）、化合物半導体等がSHGの好ましい具体例として挙げられる。

[0078] SHGにより波長変換することによって得られる光（第二高調波）の具体例としては、例えば、基本発振波長が860nmである半導体レーザー光を波長変換した430nm光、基本発振波長が860nmである半導体レーザー励起の固体レーザー光を波長変換した430nm光等が挙げられる。

本発明の光記録媒体はBDであるのが好ましい。BDは波長405nmの青紫色レーザーを使用し、対物レンズのNAを0.85とすることによりレーザースポット径を小さくして、より高密度の情報を記録する光記録媒体である。BD-Rでは基板上に反射層と、記録層と、透明保護層と、基板よりも薄いカバー層とが順次積層されている。カバー層側から青紫色レーザー光を照射して記録再生を行う。

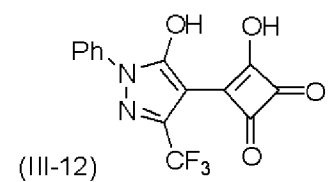
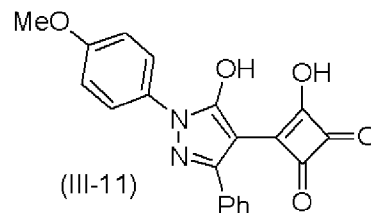
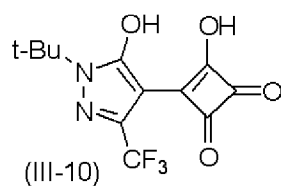
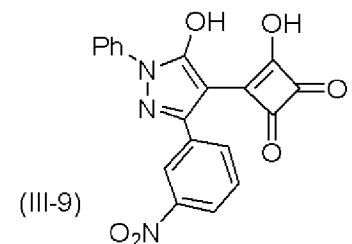
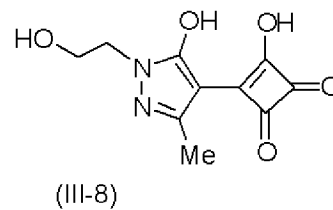
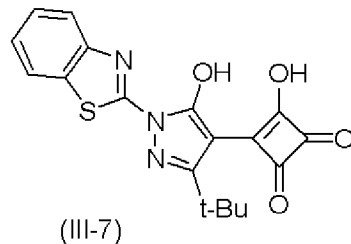
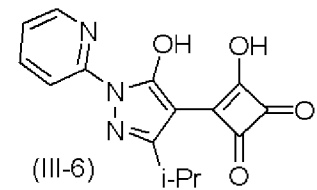
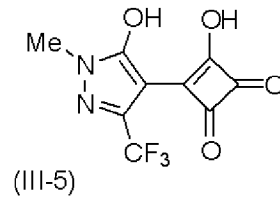
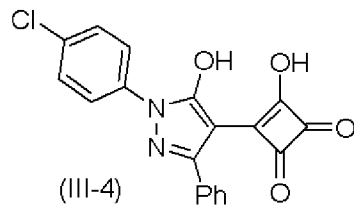
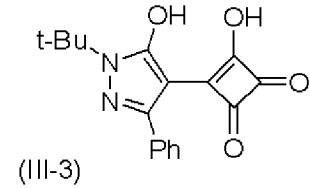
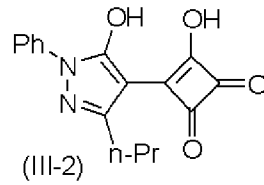
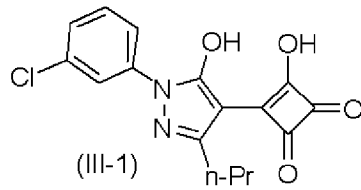
実施例

[0079] 以下、実施例および参考例により、本発明をさらに具体的に説明する。

スクアリリウム化合物の原料として用いた化合物（III-1）～（III-12）は、公知の方法、例えば国際公開第2001/44233号パンフレット等に記載された方法に準じて製造した。式中、Me、n-Pr、i-Pr、t-BuおよびPhは、それぞれ前記と同義である。

[0080]

[化11]



[0081] (スクアリリウム化合物の製造)

[参考例 1-1] 化合物 (2)

3-ヒドロキシ-4-[1-(3-クロロフェニル)-5-ヒドロキシ-3-プロピルピラゾール-4-イル]シクロブテン-1,2-ジオン [化合物 (III-1)] 1060 mg および N-エチル-4-クロロアニリン 0.53 g をブタノール 7 mL および トルエン 15 mL の混合溶媒中、100~120℃で7.0時間反応させた。反応液中のトルエンを留去し、残渣にメタノール 6 mL を添加し、析出した固体を濾取することにより化合物 (2)

) 1. 30 g (収率86%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) δ (CDCl_3) ppm: 0.95–1.06 (3H, m), 1.35 (3H, m), 1.73 (2H, m), 2.85 (1H, t), 2.92 (1H, t), 4.33 (1H, dd), 4.46 (1H, dd), 7.22–7.37 (4H, m), 7.46–7.48 (2H, m), 7.76 (1H, dd), 7.87 (1H, d).

吸収極大波長 (CHCl_3): 430.5 nm

モル吸光係数 (CHCl_3): $56300 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

[0082] [参考例1–2] 化合物(4)

化合物(III–1)およびN–エチル–4–クロロアニリンの代わりに3–ヒドロキシ–4–(5–ヒドロキシ–1–フェニル–3–プロピルピラゾール–4–イル)シクロブテン–1, 2–ジオン [化合物(III–2)] およびモルホリンを用いる以外は参考例1–1と同様な操作を行い、化合物(4) (収率81%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) δ (CDCl_3) ppm: 1.02 (9H, t), 1.74 (2H, m), 2.88 (2H, m), 3.89 (4H, t), 4.00 (2H, bs), 4.12 (2H, bs), 7.26–7.30 (1H, m), 7.41–7.46 (2H, m), 7.78–7.82 (2H, m), 14.3 (1H, bs).

吸収極大波長 (CHCl_3): 412.5 nm

モル吸光係数 (CHCl_3): $64100 (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

[0083] [参考例1–3] 化合物(7)

化合物(III–1)およびN–エチル–4–クロロアニリンの代わりに3–ヒドロキシ–4–(5–ヒドロキシ–3–フェニル–1–tert–ブチルピラゾール–4–イル)シクロブテン–1, 2–ジオン [化合物(III–3)] およびN–メチル–2–フルオロアニリンを用いる以外は参考例1–1と同様な操作を行い、化合物(7) (収率67%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) δ (CDCl_3) ppm: 1.61 (9H, s

), 3.86 (3H, s), 7.10–7.50 (7H, bm), 7.63 (2H, bs), 14.7 (1H, bs).

吸収極大波長 (CHCl₃) : 427.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 47700 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0084] [参考例 1–4] 化合物 (17)

3-ヒドロキシ-4-[1-(4-クロロフェニル)-5-ヒドロキシ-3-フェニルピラゾール-4-イル]シクロブテン-1,2-ジオン [化合物 (III-4)] 3.67 g およびモルホリン 0.96 g を、n-ブタノール 10 mL およびトルエン 5 mL の混合溶媒中、130°C で 4 時間反応させた。反応液を冷却後、反応液にメタノール 10 mL を添加して析出した固体を濾取してメタノールで洗浄することにより化合物 (17) 4.17 g (収率 96%) を得た。

¹H-NMR (400 MHz) δ (CDCl₃) ppm : 3.85–3.87 (4H, m), 4.04 (4H, s), 7.39–7.45 (5H, m), 7.66–7.69 (2H, m), 7.87–7.89 (2H, m).

吸収極大波長 (CHCl₃) : 415.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 43600 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0085] [参考例 1–5] 化合物 (24)

化合物 (III-4) の代わりに 3-ヒドロキシ-4-(5-ヒドロキシ-1-メチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-イル)シクロブテン-1,2-ジオン [化合物 (III-5)] を用いる以外は参考例 1–4 と同様な操作を行い、化合物 (24) (収率 67%) を得た。

¹H-NMR (400 MHz) δ (CDCl₃) ppm : 1.79 (3H, s), 3.66 (4H, s), 4.06 (6H, s), 14.25 (1H, bs).

吸収極大波長 (CHCl₃) : 398.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 40000 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0086] [参考例 1–6] 化合物 (29)

化合物 (I I I - 4) の代わりに化合物 (I I I - 1) を用いる以外は参考例 1 - 4 と同様な操作を行い、化合物 (2 9) (収率 7 9 %) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (4 0 0 MHz) δ (CDCl_3) p p m : 1. 0 2 (3 H, t, $J = 7. 3 \text{ Hz}$), 1. 7 0 - 1. 7 6 (2 H, m), 2. 8 7 (2 H, t, $J = 7. 6 \text{ Hz}$), 3. 9 0 - 3. 9 3 (4 H, m), 4. 0 2 (2 H, s), 4. 1 4 (2 H, s), 7. 2 3 - 7. 2 5 (1 H, m), 7. 3 3 - 7. 3 7 (1 H, m), 7. 6 2 - 7. 7 7 (1 H, m), 7. 8 8 - 7. 8 9 (1 H, m) .

吸収極大波長 (CHCl_3) : 4 1 3. 0 nm

モル吸光係数 (CHCl_3) : 5 9 6 0 0 (mol/L) $^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

[0087] [参考例 1 - 7] 化合物 (3 5)

化合物 (I I I - 4) およびモルホリンの代わりに 3 - ヒドロキシ - 4 - [5 - ヒドロキシ - 3 - イソプロピル - 1 - (2 - ピリジル) ピラゾール - 4 - イル] シクロブテン - 1, 2 - ジオン [化合物 (I I I - 6)] およびビス (2 - エトキシエチル) アミンを用いる以外は参考例 1 - 4 と同様な操作を行い、化合物 (3 5) (収率 6 2 %) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (4 0 0 MHz) δ (CDCl_3) p p m : 1. 1 9 (6 H, t, $J = 7. 0 \text{ Hz}$), 1. 3 4 - 1. 3 6 (7 H, m), 3. 5 0 - 3. 5 6 (4 H, m), 3. 7 1 - 3. 7 3 (4 H, m), 4. 1 2 - 4. 1 5 (4 H, m), 7. 1 9 - 7. 2 2 (1 H, m), 7. 5 7 (1 H, d, $J = 5. 1 \text{ Hz}$), 7. 8 0 - 7. 8 2 (2 H, m) .

吸収極大波長 (CHCl_3) : 4 1 2. 5 nm

モル吸光係数 (CHCl_3) : 3 9 6 0 0 (mol/L) $^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

[0088] [参考例 1 - 8] 化合物 (3 9)

化合物 (I I I - 4) の代わりに 3 - ヒドロキシ - 4 - [1 - (2 - ベンゾチアゾリル) - 5 - ヒドロキシ - 3 - t e r t - ブチルピラゾール - 4 - イル] シクロブテン - 1, 2 - ジオン [化合物 (I I I - 7)] を用いる以外は参考例 1 - 4 と同様な操作を行い、化合物 (3 9) (収率 8 1 %) を得

た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) δ (CDCl_3) ppm: 1.48 (9H, s), 3.89–3.92 (4H, m), 4.06–4.09 (4H, m), 7.29–7.32 (1H, m), 7.41–7.45 (1H, m), 7.76 (1H, d, $J=7.1\text{ Hz}$), 7.92 (1H, bs).

吸収極大波長 (CHCl_3): 422.5 nm

モル吸光係数 (CHCl_3): 51100 (mol/L) $^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

[0089] [参考例 1–9] 化合物 (44)

化合物 (III–4) の代わりに 3-ヒドロキシ-4-[5-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシエチル)-3-メチルピラゾール-4-イル] シクロブテン-1, 2-ジオン [化合物 (III–8)] を用いる以外は参考例 1–4 と同様な操作を行い、化合物 (44) (収率 79%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) δ (CDCl_3) ppm: 2.40 (3H, s), 3.90–3.98 (12H, m).

吸収極大波長 (CHCl_3): 416.0 nm

モル吸光係数 (CHCl_3): 37400 (mol/L) $^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

[0090] [参考例 1–10] 化合物 (48)

3-ヒドロキシ-4-[5-ヒドロキシ-3-(3-ニトロフェニル)-1-フェニルピラゾール-4-イル] シクロブテン-1, 2-ジオン [化合物 (III–9)] 0.75 g および N -(2-tert-ブトキシエチル) シクロペンチルアミン 0.41 g を、 n -ブタノール 8 mL および トルエン 4 mL の混合溶媒中、硫酸 0.03 g の存在下、130°C で 28 時間反応させた。反応液中の溶媒を留去し、残渣に 2-プロパノール 2 mL を添加し、析出した固体を濾取してメタノールで洗浄することにより化合物 (48) 0.84 g (収率 77%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) δ (CDCl_3) ppm: 1.18 (9H, s), 1.65 (2H, bs), 1.85 (4H, bs), 2.05 (2H, bs), 3.68 (4H, bs), 3.88 (4H, bs), 7.31–7

. 35 (1H, m), 7.46–7.50 (2H, m), 7.59–7.62 (1H, m), 7.86–7.91 (1H, m), 8.05–8.07 (1H, m), 8.64 (1H, s).

吸収極大波長 (CHCl₃) : 404.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 84200 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0091] [参考例 1-11] 化合物 (49)

3-ヒドロキシ-4-(5-ヒドロキシ-1-tert-ブチル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-イル)シクロブテン-1,2-ジオン [化合物 (III-10)] 1500 mg および 2-ヒドラジノピリジン 0.59 g を、アセトニトリル 10 mL 中、70°C で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してアセトニトリルで洗浄することにより化合物 (49) 1.50 g (収率 77%) を得た。

¹H-NMR (400 MHz) δ (DMSO-d₆) ppm: 1.54 (9H, s), 6.95 (1H, t, J=6.1 Hz), 7.41 (1H, d, J=9.0 Hz), 7.91–7.99 (2H, m), 11.68 (1H, bs).

吸収極大波長 (CHCl₃) : 411.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 30500 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0092] [参考例 1-12] 化合物 (54)

2-ヒドラジノピリジンの代わりに 2-ヒドラジノ-4,6-ジメトキシピリミジンを用いる以外は参考例 1-11 と同様の操作を行い、化合物 (54) (収率 87%) を得た。

¹H-NMR (400 MHz) δ (DMSO-d₆) ppm: 1.54 (9H, s), 3.86 (6H, s), 5.67 (1H, s), 10.07 (1H, bs).

吸収極大波長 (CHCl₃) : 394.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 36100 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0093] [参考例 1-13] 化合物 (61)

化合物（ⅠⅠⅠ－１０）の代わりに化合物（ⅠⅠⅠ－５）を用いる以外は参考例１－１１と同様の操作を行い、化合物（６１）（収率７４％）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ （４００MHz） δ （DMSO- d_6 ）ppm：３．５６（３H，s），６．９５（１H，t， $J=6.6\text{ Hz}$ ），７．４０（１H，d， $J=9.0\text{ Hz}$ ），７．９１－７．９８（２H，m），１１．６５（１H，bs），１３．５３（１H，bs）。

吸収極大波長（CHCl₃）：４０６．５nm

モル吸光係数（CHCl₃）：２８０００（mol/L）⁻¹・cm⁻¹

[0094] [参考例１－１４] 化合物（６３）

化合物（ⅠⅠⅠ－１０）および２－ヒドラジノピリジンの代わりに化合物（ⅠⅠⅠ－５）および２－ヒドラジノ－４，６－ジメトキシピリミジンを用いる以外は参考例１－１１と同様の操作を行い、化合物（６３）（収率８７％）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ （４００MHz） δ （DMSO- d_6 ）ppm：３．５６（３H，s），３．８６（６H，s），５．７０（１H，s），１０．１１（１H，bs）。

吸収極大波長（CHCl₃）：３８０．５nm

モル吸光係数（CHCl₃）：３９９００（mol/L）⁻¹・cm⁻¹

[0095] [参考例１－１５] 化合物（７１）

化合物（ⅠⅠⅠ－１０）および２－ヒドラジノピリジンの代わりに化合物（ⅠⅠⅠ－５）および２－ヒドラジノピリミジンを用いる以外は参考例１－１１と同様の操作を行い、化合物（７１）（収率８８％）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ （４００MHz） δ （DMSO- d_6 ）ppm：３．５６（３H，s），７．０２（１H，t， $J=5.1\text{ Hz}$ ），８．５９（２H，m），１１．３８（１H，bs）。

[0096] [参考例１－１６] 化合物（７７）

化合物（ⅠⅠⅠ－１０）および２－ヒドラジノピリジンの代わりに３－ヒ

ドロキシ-4-[5-ヒドロキシ-1-(4-メトキシフェニル)-3-フェニルピラゾール-4-イル]シクロブテン-1,2-ジオン[化合物(III-11)]および2-ヒドラジノピリミジンを用いる以外は参考例1-11と同様の操作を行い、化合物(77)(収率88%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) δ (DMSO- d_6) ppm: 3.80 (3H, s), 6.98-7.06 (3H, m), 7.36-7.38 (3H, m), 7.70-7.72 (4H, m), 8.58 (2H, m), 11.39 (1H, bs).

吸収極大波長(CHCl₃): 385.0 nm

モル吸光係数(CHCl₃): 26400 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0097] [参考例1-17] 化合物(84)

化合物(III-10)の代わりに3-ヒドロキシ-4-(5-ヒドロキシ-1-フェニル-3-トリフルオロメチルピラゾール-4-イル)シクロブテン-1,2-ジオン[化合物(III-12)]を用いる以外は参考例1-11と同様の操作を行い、化合物(84)(収率61%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) δ (DMSO- d_6) ppm: 6.97 (1H, t, J=6.4 Hz), 7.39-7.42 (2H, m), 7.52 (2H, t, J=7.6 Hz), 7.76 (2H, d, J=7.6 Hz), 7.93-7.98 (2H, m), 11.68 (1H, bs).

吸収極大波長(CHCl₃): 407.5 nm

モル吸光係数(CHCl₃): 27900 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0098] [参考例1-18] 化合物(93)

化合物(III-10)および2-ヒドラジノピリジンの代わりに化合物(III-12)および2-ヒドラジノ-4,6-ジメトキシピリミジンを用いる以外は参考例1-11と同様の操作を行い、化合物(93)(収率86%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) δ (DMSO- d_6) ppm: 3.85 (3H, s), 5.62 (1H, s), 7.37 (1H, t, J=7.6 Hz)

, 7.51 (2H, t, J=7.6 Hz), 7.76 (1H, d, J=9.6 Hz), 9.82 (1H, bs).

吸収極大波長 (CHCl₃) : 393.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 42100 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0099] [参考例 1-19] 化合物 (102)

化合物 (III-10) および 2-ヒドラジノピリジンの代わりに化合物 (III-12) および 2-ヒドラジノ-3-トリフルオロメチルピリジンを用いる以外は参考例 1-11 と同様の操作を行い、化合物 (102) (収率 83%) を得た。

¹H-NMR (400 MHz) δ (DMSO-d₆) ppm: 7.12 (1H, t, J=6.6 Hz), 7.40 (1H, t, J=7.6 Hz), 7.53 (2H, t, J=7.6 Hz), 7.75 (2H, d, J=7.6 Hz), 8.27 (1H, d, J=5.6 Hz), 8.43 (1H, d, J=7.6 Hz), 10.99 (1H, bs).

吸収極大波長 (CHCl₃) : 415.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 23700 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0100] [参考例 1-20] 化合物 (107)

化合物 (III-10) および 2-ヒドラジノピリジンの代わりに化合物 (III-12) および 2-ヒドラジノピリミジンを用いる以外は参考例 1-11 と同様の操作を行い、化合物 (107) (収率 92%) を得た。

¹H-NMR (400 MHz) δ (DMSO-d₆) ppm: 7.05 (1H, t, J=5.1 Hz), 7.39 (1H, t, J=7.6 Hz), 7.52 (2H, t, J=7.6 Hz), 7.76 (2H, d, J=7.8 Hz), 8.62 (2H, m), 11.52 (1H, bs).

吸収極大波長 (CHCl₃) : 370.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 20700 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0101] [参考例 1-21] 化合物 (112)

2-ヒドラジノピリジンの代わりに 2-ヒドラジノ-3-トリフルオロメ

チルピリジンを用いる以外は参考例 1-11 と同様の操作を行い、化合物 (112) (収率 98%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) δ (DMSO- d_6) ppm: 1.53 (9H, s), 7.09 (1H, t, $J=7.1\text{ Hz}$), 8.24 (1H, d, $J=5.9\text{ Hz}$), 8.40 (1H, d, $J=7.8\text{ Hz}$).

吸収極大波長 (CHCl_3): 379.0 nm

モル吸光係数 (CHCl_3): 18500 (mol/L) $^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

[0102] [参考例 1-22] 化合物 (115)

化合物 (III-10) および 2-ヒドラジノピリジンの代わりに化合物 (III-5) および 2-ヒドラジノ-3-トリフルオロメチルピリジンを用いる以外は参考例 1-11 と同様の操作を行い、化合物 (115) (収率 77%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) δ (DMSO- d_6) ppm: 3.57 (3H, s), 7.10 (1H, t, $J=6.8\text{ Hz}$), 8.25 (1H, d, $J=5.6\text{ Hz}$), 8.42 (1H, d, $J=7.3\text{ Hz}$), 11.00 (1H, bs).

吸収極大波長 (CHCl_3): 378.5 nm

モル吸光係数 (CHCl_3): 19900 (mol/L) $^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

[0103] [参考例 1-23] 化合物 (120)

化合物 (III-5) のカリウム塩 1.50 g および 1-ヒドラジノフタラジン塩酸塩 0.81 g を、エタノール 60 mL 中、70°C で 3 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (120) 1.95 g (収率 100%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) δ (DMSO- d_6) ppm: 7.39 (1H, t, $J=6.8\text{ Hz}$), 7.54 (1H, t, $J=6.8\text{ Hz}$), 7.66 (1H, d, $J=6.8\text{ Hz}$), 8.13-8.21 (3H, m), 8.44-8.46 (1H, m), 8.94 (1H, s), 14.38 (1H, bs).

吸収極大波長 (CHCl₃) : 425.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 31900 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

(スクアリリウム化合物の金属錯体の製造)

[0104] [参考例 2-1] 化合物 (2) と鉄との 3 : 1 錯体 [化合物 (2-F)]

化合物 (2) 522 mg および鉄トリス (2, 4-ペンタンジオネート) 113 mg を、エタノール中、70~80℃で3.5時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (2-F) 460 mg (収率 85%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 430.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 108000 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0105] [参考例 2-2] 化合物 (4) とコバルトとの 2 : 1 錯体 [化合物 (4-CO)]

化合物 (4) 0.51 g および酢酸コバルト (II) 四水和物 0.18 g を、エタノール 7 mL 中、70~80℃で3.5時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (4-CO) 0.52 g (収率 94%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 413.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 143000 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

分子量 : 791 [FAB-MS : m/z 792 (M+H)⁺]

[0106] [参考例 2-3] 化合物 (7) とアルミニウムとの 3 : 1 錯体 [化合物 (7-A)]

化合物 (7) 0.89 g およびアルミニウムトリス (エチルアセトアセテート) 0.29 g を、エタノール 10 mL 中、70~80℃で3.5時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (7-A) 0.78 g (収率 87%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 421.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 108000 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0107] [参考例 2-4] 化合物 (17) とアルミニウムとの 3 : 1 錯体 [化合物

(17-A)]

化合物 (17) 0.92 g およびアルミニウムトリス (エチルアセトアセテート) 0.29 g を、エタノール 4.8 mL 中、70°C で 7 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (17-A) 0.92 mg (収率 88%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 406.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 128000 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0108] [参考例 2-5] 化合物 (17) とコバルトとの 2 : 1 錯体 [化合物 (17-CO)]

化合物 (17) 0.70 g および酢酸コバルト (II) 四水和物 0.20 g を、エタノール 4.8 mL 中、70°C で 7 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (17-CO) 0.72 g (収率 97%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 413.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 65000 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0109] [参考例 2-6] 化合物 (24) とコバルトとの 2 : 1 錯体 [化合物 (24-CO)]

化合物 (24) 0.53 g および酢酸コバルト (II) 四水和物 0.20 g を、エタノール 5.3 mL 中、70°C で 4 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (24-CO) 0.52 g (収率 91%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 398.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 50600 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0110] [参考例 2-7] 化合物 (29) とニッケルとの 2 : 1 錯体 [化合物 (29-N)]

化合物 (29) 0.64 g および酢酸ニッケル (II) 四水和物 0.20 g を、エタノール 4.8 mL 中、70°C で 7 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (29

—N) 0.66 g (収率96%)を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 413.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 76900 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0111] [参考例2-8] 化合物(35)と銅との2:1錯体 [化合物(35-CU)]

化合物(35) 0.62 g および酢酸銅(II)一水和物 0.14 g を、エタノール 12.4 mL 中、70°Cで4時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物(35-CU) 0.66 g (収率100%)を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 422.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 86800 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0112] [参考例2-9] 化合物(39)とコバルトとの2:1錯体 [化合物(39-CO)]

化合物(39) 0.53 g および酢酸コバルト(II)四水和物 0.20 g を、エタノール 5.3 mL 中、70°Cで4時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物(39-CO) 0.52 g (収率91%)を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 429.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 75600 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0113] [参考例2-10] 化合物(44)とコバルトとの2:1錯体 [化合物(44-CO)]

化合物(44) 0.53 g およびトリス(カルボネート)コバルト(III)酸ナトリウム塩 0.14 g を、エタノール 3.7 mL 中、酢酸 0.024 g の存在下、70°Cで3時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物(44-CO) 0.39 g (収率100%)を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 404.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 74900 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0114] [参考例 2-11] 化合物 (48) とニッケルとの 2 : 1 錯体 [化合物 (48-N)]

化合物 (48) 0.33 g および酢酸ニッケル (II) 四水和物 0.07 g を、エタノール 3.3 mL 中、70°C で 3 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (48-N) 0.34 g (収率 99%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 417.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 65600 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0115] [実施例 1] 化合物 (49) とニッケルとの 2 : 1 錯体 [化合物 (49-N)]

化合物 (49) 0.50 g および酢酸ニッケル (II) 四水和物 0.16 g を、エタノール 5 mL 中、70°C で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (49-N) 0.52 g (収率 97%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 415.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 97900 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0116] [実施例 2] 化合物 (49) とコバルトとの 2 : 1 錯体 [化合物 (49-CO)]

化合物 (49) 0.50 g および酢酸コバルト (II) 四水和物 0.16 g を、エタノール 5 mL 中、70°C で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (49-CO) 0.52 g (収率 97%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 407.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 82500 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

分子量 : 847 [FAB-MS : m/z 848 (M+H)⁺]

[0117] [実施例 3] 化合物 (49) とアルミニウムとの 3 : 1 錯体 [化合物 (49-A)]

化合物 (49) 0.30 g およびアルミニウムトリス (エチルアセトアセ

テート) 0.093 g を、エタノール 3 mL 中、70°C で 3 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (49-A) 0.24 g (収率 79%) を得た。

吸収極大波長 (2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール) : 398.0 nm

[0118] [実施例 4] 化合物 (54) とニッケルとの 2 : 1 錯体 [化合物 (54-N)]

化合物 (54) 0.20 g および酢酸ニッケル (II) 四水和物 0.06 g を、エタノール 5 mL 中、70°C で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (54-N) 0.18 g (収率 86%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 415.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 97900 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0119] [実施例 5] 化合物 (54) とコバルトとの 2 : 1 錯体 [化合物 (54-CO)]

化合物 (54) 0.20 g および酢酸コバルト (II) 四水和物 0.06 g を、エタノール 5 mL 中、70°C で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (54-CO) 0.14 g (収率 64%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 395.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 88200 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0120] [実施例 6] 化合物 (61) とニッケルとの 2 : 1 錯体 [化合物 (61-N)]

化合物 (61) 0.30 g および酢酸ニッケル (II) 四水和物 0.11 g を、エタノール 5 mL 中、70°C で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (61-N) 0.35 g (収率 95%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 412.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 75200 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

分子量 : 762 [FAB-MS : m/z 763 (M+H)⁺]

[0121] [実施例 7] 化合物 (61) とコバルトとの 2 : 1 錯体 [化合物 (61-CO)]

化合物 (61) 0.30 g および酢酸コバルト (II) 四水和物 0.11 g を、エタノール 5 mL 中、70°C で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (61-CO) 0.35 g (収率 97%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 404.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 92400 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0122] [実施例 8] 化合物 (63) とニッケルとの 2 : 1 錯体 [化合物 (63-N)]

化合物 (63) 0.50 g および酢酸ニッケル (II) 四水和物 0.15 g を、エタノール 5 mL 中、70°C で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (63-N) 0.48 g (収率 90%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 396.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 94500 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

分子量 : 885 [FAB-MS : m/z 886 (M+H)⁺]

[0123] [実施例 9] 化合物 (63) とコバルトとの 2 : 1 錯体 [化合物 (63-CO)]

化合物 (63) 0.50 g および酢酸コバルト (II) 四水和物 0.15 g を、エタノール 5 mL 中、70°C で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (63-CO) 0.47 g (収率 89%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 392.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 84600 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0124] [実施例 10] 化合物 (71) とニッケルとの 2 : 1 錯体 [化合物 (71

—N)]

化合物 (71) 0.20 g および酢酸ニッケル (II) 四水和物 0.07 g を、エタノール 3 mL 中、70°C で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (71-N) 0.21 g (収率 99%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 410.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 76400 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0125] [実施例 11] 化合物 (71) とコバルトとの 2 : 1 錯体 [化合物 (71-CO)]

化合物 (71) 0.20 g および酢酸コバルト (II) 四水和物 0.07 g を、エタノール 3 mL 中、70°C で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (71-CO) 0.21 g (収率 96%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 401.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 66300 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0126] [実施例 12] 化合物 (77) とニッケルとの 2 : 1 錯体 [化合物 (77-N)]

化合物 (77) 0.20 g および酢酸ニッケル (II) 四水和物 0.06 g を、エタノール 5 mL 中、70°C で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (77-N) 0.21 g (収率 100%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 426.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 63200 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0127] [実施例 13] 化合物 (77) とコバルトとの 2 : 1 錯体 [化合物 (77-CO)]

化合物 (77) 0.20 g および酢酸コバルト (II) 四水和物 0.06 g を、エタノール 5 mL 中、70°C で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (77-CO) 0.21 g (収率 96%) を得た。

O) 0.21 g (収率94%)を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 417.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 77600 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

分子量 : 965 [FAB-MS : m/z 966 (M+H)⁺]

[0128] [実施例14] 化合物(77)とアルミニウムとの3:1錯体[化合物(77-A)]

化合物(77) 0.30 g およびアルミニウムトリス(エチルアセトアセテート) 0.08 mg を、エタノール3 mL 中、70°Cで3時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物(77-A) 0.30 g (収率92%)を得た。

吸収極大波長 (2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール) : 354.5 nm

[0129] [実施例15] 化合物(84)とニッケルとの2:1錯体[化合物(84-N)]

化合物(84) 0.30 g および酢酸ニッケル(II)四水和物 0.09 g を、エタノール5 mL 中、70°Cで2時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物(84-N) 0.31 g (収率100%)を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 414.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 90100 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0130] [実施例16] 化合物(84)とコバルトとの2:1錯体[化合物(84-CO)]

化合物(84) 0.30 g および酢酸コバルト(II)四水和物 0.09 g を、エタノール5 mL 中、70°Cで2時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物(84-CO) 0.31 g (収率100%)を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 405.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 76400 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0131] [実施例 17] 化合物 (93) とニッケルとの 2 : 1 錯体 [化合物 (93-N)]

化合物 (93) 0.15 g および酢酸ニッケル (II) 四水和物 0.04 g を、エタノール 5 mL 中、70°C で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (93-N) 0.13 g (収率 83%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 399.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 90300 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

分子量 : 1008 [FAB-MS : m/z 1009 (M+H)⁺]

[0132] [実施例 18] 化合物 (93) とコバルトとの 2 : 1 錯体 [化合物 (93-CO)]

化合物 (93) 0.30 g および酢酸コバルト (II) 四水和物 0.08 g を、エタノール 5 mL 中、70°C で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (93-CO) 0.31 g (収率 100%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 395.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 90100 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0133] [実施例 19] 化合物 (102) とニッケルとの 2 : 1 錯体 [化合物 (102-N)]

化合物 (102) 0.15 g および酢酸ニッケル (II) 四水和物 0.04 g を、エタノール 5 mL 中、70°C で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (102-N) 0.16 g (収率 97%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 419.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 104800 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0134] [実施例 20] 化合物 (102) とコバルトとの 2 : 1 錯体 [化合物 (102-CO)]

化合物 (102) 0.30 g および酢酸コバルト (II) 四水和物 0.0

8 g を、エタノール 5 mL 中、70℃で2時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (102-CO) 0.33 g (収率 100%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 412.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 101500 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0135] [実施例 21] 化合物 (107) とニッケルとの 2 : 1 錯体 [化合物 (107-N)]

化合物 (107) 0.15 g および酢酸ニッケル (II) 四水和物 0.05 g を、エタノール 5 mL 中、70℃で2時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (107-N) 0.17 g (収率 100%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 412.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 90300 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0136] [実施例 22] 化合物 (107) とコバルトとの 2 : 1 錯体 [化合物 (107-CO)]

化合物 (107) 0.20 g および酢酸コバルト (II) 四水和物 0.06 g を、エタノール 5 mL 中、70℃で2時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (107-CO) 0.20 g (収率 100%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 404.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 73400 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0137] [実施例 23] 化合物 (112) とニッケルとの 2 : 1 錯体 [化合物 (112-N)]

化合物 (112) 0.20 g および酢酸ニッケル (II) 四水和物 0.06 g を、エタノール 5 mL 中、70℃で2時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (112-N) 0.17 g (収率 79%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 421.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 83100 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0138] [実施例 24] 化合物 (112) とコバルトとの 2 : 1 錯体 [化合物 (112-CO)]

化合物 (112) 0.20 g および酢酸コバルト (II) 四水和物 0.06 g を、エタノール 5 mL 中、70℃で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (112-CO) 0.21 g (収率 98%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 412.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 58700 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0139] [実施例 25] 化合物 (115) とニッケルとの 2 : 1 錯体 [化合物 (115-N)]

化合物 (115) 0.25 g および酢酸ニッケル (II) 四水和物 0.07 g を、エタノール 5 mL 中、70℃で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (115-N) 0.24 g (収率 89%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 417.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 91600 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0140] [実施例 26] 化合物 (115) とコバルトとの 2 : 1 錯体 [化合物 (115-CO)]

化合物 (115) 0.25 g および酢酸コバルト (II) 四水和物 0.07 g を、エタノール 5 mL 中、70℃で 2 時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (115-CO) 0.25 g (収率 92%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 409.5 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 71500 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0141] [実施例 27] 化合物 (120) とニッケルとの 2 : 1 錯体 [化合物 (120-N)]

化合物 (120) 0.20 g および酢酸ニッケル (II) 四水和物 0.0

5 g を、エタノール 2 mL 中、70℃で2時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (120-N) 0.21 g (収率 100%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 423.0 nm

モル吸光係数 (CHCl₃) : 63300 (mol/L)⁻¹ · cm⁻¹

[0142] [実施例 28] 化合物 (120) とコバルトとの 2 : 1 錯体 [化合物 (120-CO)]

化合物 (120) 0.20 g および酢酸コバルト (II) 四水和物 0.05 g を、エタノール 2 mL 中、70℃で2時間反応させた。反応液を冷却後、析出した固体を濾取してエタノールで洗浄することにより化合物 (120-CO) 0.15 g (収率 73%) を得た。

吸収極大波長 (CHCl₃) : 417.5 nm

[0143] 以下に本発明の具体的な光記録媒体の実施例として図 1 に示した追記型 Blu-ray Disc (BD-R) の構成に準拠したディスクを試作して説明するが、本発明は、これら実施例により限定されるものではない。

[0144] [実施例 29 ~ 37]

<基板 101>

ポリカーボネート樹脂を射出成形して板厚 1.1 mm、直径 12 cm の基板を作製した。

基板表面には、BD-R ディスク規格に準拠した、アドレス信号等のプレフォーマット情報として、約 5 μm の周期で 20 nm の振幅でウォブリングさせて入れた螺旋状のトラッキング用案内溝を形成した。

該案内溝は、原子間力顕微鏡による観察測定からトラックピッチが 0.32 μm であり、溝深さが 42 nm であり、溝幅 (上部と底部の半値幅) が 147 nm であった。

[0145] <反射層 102>

基板 101 上に、DC スパッタリング法にて Ag-Pd-Cu 合金 (含有量 Ag ; 98 重量%、Pd ; 1 重量%、Cu ; 1 重量%) からなる反射層 1

02を形成した。該反射層の膜厚は電子顕微鏡による断面観察から45nmであった。

[0146] <記録層103>

光記録媒体の記録層を形成する色素として、表1に記載のスクアリリウム化合物の金属錯体を使用した。

[0147] 表1に記載のスクアリリウム化合物の金属錯体のそれぞれを2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに約35℃にて超音波溶解し、該金属錯体の濃度が0.5重量%である溶液を調製した。

この溶液を反射層102上に外周から内周にスパイラル状に約0.5g滴下し、スピコート法にて回転数2000rpmで塗布し、その後オーブンで70℃、30分間加熱し、記録層103を形成した。該記録層において記録が実行される溝部（凹部）の膜厚は、電子顕微鏡による断面観察から、約30nmであった。

[0148] 使用した色素のディスク薄膜状態での吸光度を青紫色レーザーの波長である405nmにおいて測定した結果を表1に示す。

[0149]

[表1]

実施例	色素	ディスク薄膜の 405nmにおける 吸光度
29	化合物(2-F)	0.126
30	化合物(17-A)	0.211
31	化合物(17-CO)	0.131
32	化合物(24-CO)	0.164
33	化合物(29-N)	0.141
34	化合物(63-N)	0.172
35	化合物(63-CO)	0.154
36	化合物(77-N)	0.183
37	化合物(77-CO)	0.171

[0150] <透明保護層104>

記録層の保護、ならびに記録信号品質および保存特性の向上のために記録層103の上に、 $ZnS-SiO_2$ ($ZnS=80$ モル%、 $SiO_2=20$ モル%)の透明誘電体薄膜をRFスパッタリング法にて成膜し透明保護層104を形成した。この記録層の膜厚は電子顕微鏡による断面観察から17nmであった。

[0151] <カバー層105>

透明保護層104の上に、ポリカーボネート製フィルムシートに透明粘着剤を塗布した厚さ100 μm のカバーシート（リンテック社製、商品名 Opteria）をシートローラーで貼り合わせ、その後15秒間加圧脱泡を行って、カバー層105を形成した。

[0152] 以上のような材料、手順、試作条件にて実施例 29～37 の BD-R 型の光記録媒体を作製した。これらの光記録媒体に対し、波長 405 nm、開口数 NA 0.85 のピックアップヘッドをもつディスク評価機（PULSTEC 社製 ODU-1000）を用い、線速 4.92 m/秒にて最短マーク 0.149 μ m、RLL（1-7）変調方式の信号を図 2 に示すような 3 値のマルチパルスで変調し、オングループに 5 トラックの記録を行った。また記録された 5 トラックの中央の 3 トラック目において再生パワー 0.30 mW にて再生を行った。波形等価器にて波形等価を実施した後、リミットイコライザを経て 2 値化した信号の立ち上がりおよび立ち下りと、クロック信号の立ち上がりとのタイミング差のジッタをウィンドウ幅 T で割った値（ジッタ値）で評価を行った。各実施例の記録条件は、ジッタ値が最小になるように記録パワーとマルチパルス変調の最適化を行い設定した。表 2 に、記録再生で得られたジッタ値と図 2 に示す記録時のパワーのピーク値を P_{w0} として記す。

[0153]

[表2]

実施例	色素	ジッタ値 (%)	P w o (m W)
2 9	化合物(2-F)	6.6	4.8
3 0	化合物(17-A)	6.5	4.4
3 1	化合物(17-CO)	6.7	4.8
3 2	化合物(24-CO)	6.2	4.6
3 3	化合物(29-N)	6.4	4.4
3 4	化合物(63-N)	6.4	5.0
3 5	化合物(63-CO)	7.0	5.3
3 6	化合物(77-N)	6.4	5.0
3 7	化合物(77-CO)	6.7	5.0

[0154] その結果、実施例で得られた光記録媒体がBD-Rの規格（ジッタ値；7%以下、P w o；6 mW以下）を満足することが確認できた。

また、実施例で得られた光記録媒体を用いてジッタ値が7%以下になるように記録したときのP w oは6 mW以下と低かった。これは、実施例で得られた光記録媒体が青紫色レーザー光に対する高感度な光応答性を有することを表す。

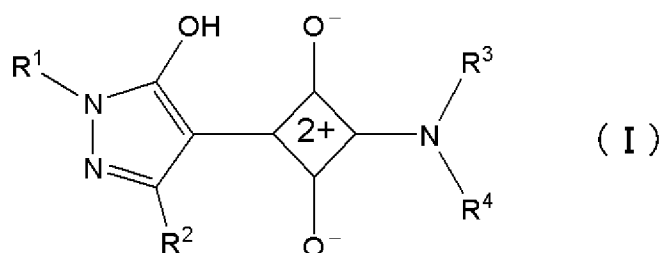
産業上の利用可能性

[0155] 本発明により、青紫色レーザー光に対する高感度な光応答性等を有するスクアリリウム化合物の金属錯体を含む光記録媒体等を提供できる。

請求の範囲

[請求項1] 式 (I) :

[化1]



[式中、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、 R^2 は水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、 R^3 および R^4 は同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基または NR^5R^6 （式中、 R^5 および R^6 は同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表す）を表し、 R^3 および R^4 は隣接する窒素原子と一緒に置換基を有していてもよい脂環式複素環を形成してもよい。但し、 R^3 および R^4 は同時に水素原子を表すことはない] で表されるスク

アリリウム化合物の金属錯体を含む光記録媒体。

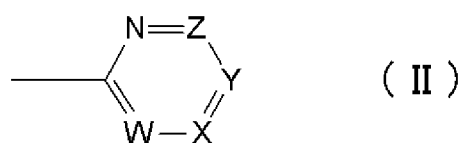
[請求項2] R^3 および R^4 が同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基であるか、あるいは R^3 および R^4 が隣接する窒素原子と一緒に置換基を有していてもよい脂環式複素環を形成する請求項1記載の光記録媒体。

[請求項3] R^3 および R^4 のうち少なくとも一つが NR^5R^6 （式中、 R^5 および R^6 はそれぞれ前記と同義である）である請求項1記載の光記録媒体。

[請求項4] R^3 および R^4 の一方が NR^5R^6 （式中、 R^5 および R^6 はそれぞれ前記と同義である）であり、他方が水素原子である請求項1記載の光記録媒体。

[請求項5] R^5 および R^6 のうち少なくとも一つが式（II）：

[化2]



〔式中、Wは窒素原子または $C-R^7$ （式中、 R^7 は水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表す）を表し、Xは窒素原子または $C-R^8$ （式中、 R^8 は前記 R^7 と同義である）を表し、Yは窒素原子または $C-R^9$ （式中、 R^9 は前記 R^7 と同義である）を表し、Zは窒素原子または $C-R^{10}$ （式中、 R^{10} は前記 R^7 と同義である）を表し、Wが $C-R$

⁷でありXがC-R⁸であるときR⁷とR⁸はそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒にあって置換基を有していてもよい炭化水素環を形成してもよく、XがC-R⁸でありYがC-R⁹であるときR⁸とR⁹はそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒にあって置換基を有していてもよい炭化水素環を形成してもよく、YがC-R⁹でありZがC-R¹⁰であるときR⁹とR¹⁰はそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒にあって置換基を有していてもよい炭化水素環を形成してもよい]で表される請求項3または4記載の光記録媒体。

[請求項6] Wが窒素原子であり、XがC-R⁸であり、YがC-R⁹であり、ZがC-R¹⁰である請求項5記載の光記録媒体。

[請求項7] R⁵およびR⁶の一方が式(I I)であり、他方が水素原子である請求項5または6記載の光記録媒体。

[請求項8] R¹およびR²が同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基である請求項1～7のいずれかに記載の光記録媒体。

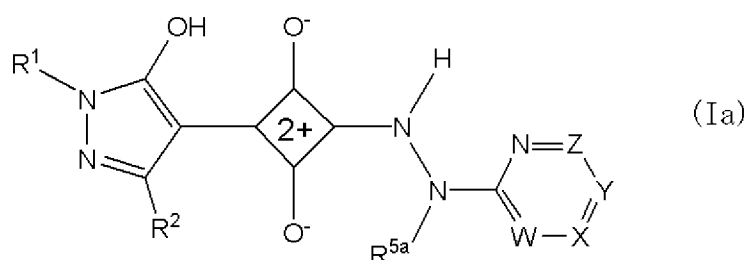
[請求項9] 金属がニッケル、コバルト、アルミニウム、銅、亜鉛または鉄である請求項1～8のいずれかに記載の光記録媒体。

[請求項10] 金属がニッケルまたはコバルトである請求項1～8のいずれかに記載の光記録媒体。

[請求項11] 350～530nmの記録波長により記録可能である請求項1～10のいずれかに記載の光記録媒体。

[請求項12] 式(I a) :

[化3]



[式中、 R^1 は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、 R^2 は水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、 R^{5a} は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表し、 W は窒素原子または $C-R^7$ （式中、 R^7 は水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基を表す）を表し、 X は窒素原子または $C-R^8$ （式中、 R^8 は前記 R^7 と同義である）を表し、 Y は窒素原子または $C-R^9$ （式中、 R^9 は前記 R^7 と同義である）を表し、 Z は窒素原子または $C-R^{10}$ （式中、 R^{10} は前記 R^7 と同義である）を表し、 W が $C-R^7$ であり X が $C-R^8$ であるとき R^7 と R^8 はそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒になって置換基を有していてもよい炭化水素環を形成してもよく、 X が $C-R^8$ であり Y が $C-R^9$ であるとき R^8 と R^9 はそれぞれが隣接する2つの炭素原子と一緒になって置換基を有していてもよい炭化水素環を形成してもよく、 Y が $C-R^9$ であり Z が $C-R^{10}$ であるとき R^9 と R^{10} は

それぞれが隣接する2つの窒素原子と一緒にあって置換基を有していてもよい炭化水素環を形成してもよい] で表されるスクアリリウム化合物の金属錯体。

[請求項13] Wが窒素原子であり、XがC-R⁸であり、YがC-R⁹であり、ZがC-R¹⁰である請求項12記載の金属錯体。

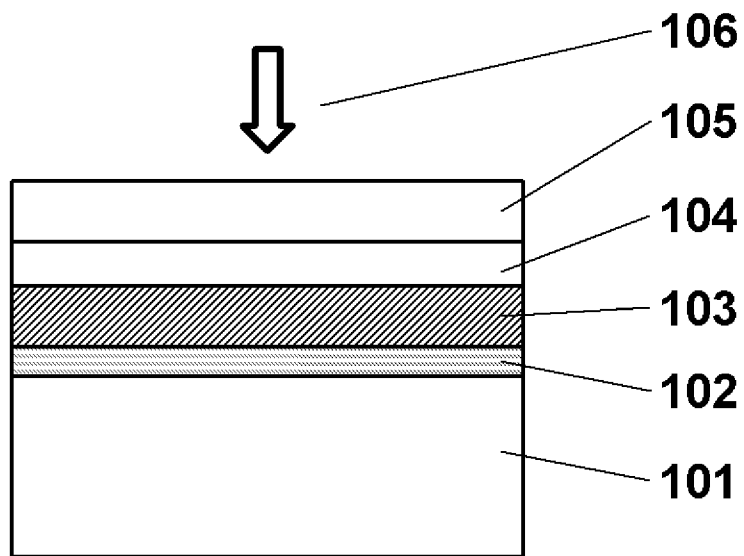
[請求項14] R^{5a}が水素原子である請求項12または13記載の金属錯体。

[請求項15] R¹およびR²が同一または異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよい複素環基である請求項12～14のいずれかに記載の金属錯体。

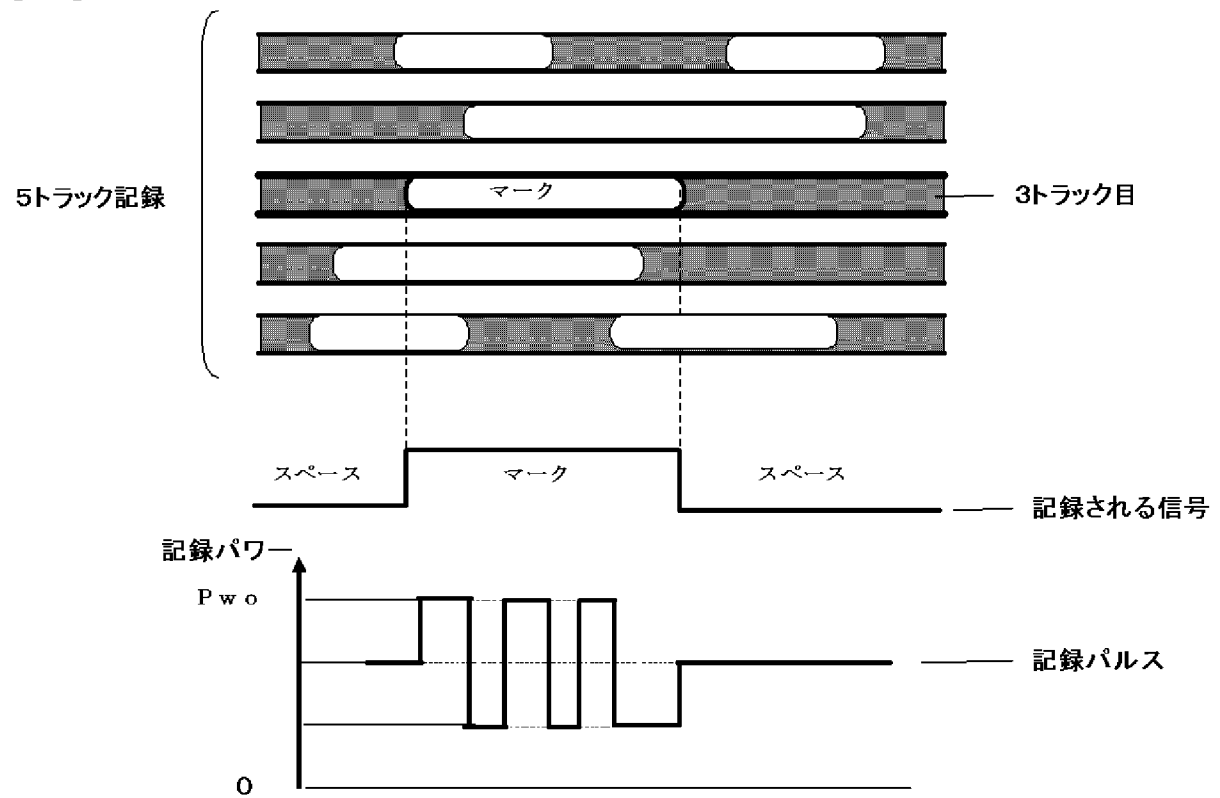
[請求項16] 金属がニッケル、コバルト、アルミニウム、銅、亜鉛または鉄である請求項12～15のいずれかに記載の金属錯体。

[請求項17] 金属がニッケルまたはコバルトである請求項12～15のいずれかに記載の金属錯体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/067508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M5/26(2006.01)i, C07D231/20(2006.01)i, C07D401/12(2006.01)i,
C07D403/12(2006.01)i, C09B57/00(2006.01)i, G11B7/24(2006.01)i, G11B7/244
(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41M5/26, C07D231/20, C07D401/12, C07D403/12, C09B57/00, G11B7/24,
G11B7/244

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

CAPLUS (STN), 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, Y A	WO 2006/38685 A1 (Kyowa Hakko Chemical Co., Ltd.), 13 April 2006 (13.04.2006), claims; paragraphs [0027] to [0030], [0034], [0067], [0069] & EP 1808464 A1 & US 2007/212622 A1	1-4, 8-11 5-7, 12-17
Y A	WO 2005/59608 A1 (Kyowa Hakko Chemical Co., Ltd.), 30 June 2005 (30.06.2005), claims; page 10, lines 1 to 11; page 11, lines 11 to 18; tables 1, 2 & EP 1698916 A1 & US 2007/105988 A1	1-4, 8-11 5-7, 12-17

☒ 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 November, 2009 (19.11.09)

Date of mailing of the international search report
08 December, 2009 (08.12.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/067508

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2006/11514 A1 (Kyowa Hakko Chemical Co., Ltd.), 02 February 2006 (02.02.2006), claims; paragraphs [0035] to [0040], [0067], [0069] & EP 1772755 A1 & US 2007/260059 A1	1-4, 8-11 5-7, 12-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B41M5/26(2006.01)i, C07D231/20(2006.01)i, C07D401/12(2006.01)i, C07D403/12(2006.01)i, C09B57/00(2006.01)i, G11B7/24(2006.01)i, G11B7/244(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B41M5/26, C07D231/20, C07D401/12, C07D403/12, C09B57/00, G11B7/24, G11B7/244

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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 (STN), 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, Y A	WO 2 0 0 6 / 3 8 6 8 5 A 1 (協和発酵ケミカル株式会社) 2 0 0 6 . 0 4 . 1 3, 請求の範囲, [0027] ~ [0030], [0034], [0067], [0069] & EP 1 8 0 8 4 6 4 A 1 & US 2 0 0 7 / 2 1 2 6 2 2 A 1	1-4, 8-11 5-7, 12-17
Y A	WO 2 0 0 5 / 5 9 6 0 8 A 1 (協和発酵ケミカル株式会社) 2 0 0 5 . 0 6 . 3 0, 請求の範囲, 第 10 頁第 1 行 ~ 第 11 行, 第 11 頁第 11 行 ~ 第 18 行, 表 1, 表 2	1-4, 8-11 5-7, 12-17

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 1 1 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 勲

2 H

9 1 2 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	& EP 1698916 A1 & US 2007/105988 A1 WO 2006/11514 A1 (協和発酵ケミカル株式会社) 2006.02.02, 請求の範囲, [0035]~[0040], [0067], [0069] & EP 1772755 A1 & US 2007/260059 A1	1-4, 8-11 5-7, 12-17