



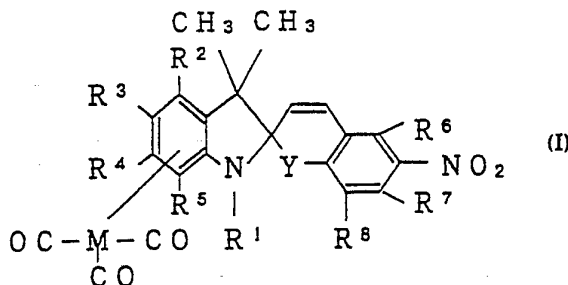
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 5 C07F 11/00, C09K 9/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 92/16538 (43) 国際公開日 1992年10月1日(01. 10. 1992)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP92/00295 (22) 国際出願日 1992年3月12日(12. 03. 92) (30) 優先権データ 特願平3/47202 1991年3月13日(13. 03. 91) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 大塚化学株式会社 (OTSUKA KAGAKU KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒540 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka, (JP) (72) 発明者;および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 宮下 晃(MIYASHITA, Akira)[JP/JP] 〒362 埼玉県上尾市小泉84-90 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541 大阪府大阪市中央区平野町2-1-2 沢の鶴ビル Osaka, (JP) (81) 指定国 AT(欧州特許), BE(欧州特許), CA, CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GR(欧州特許), IT(欧州特許), LU(欧州特許), MC(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.</p>		
<p>添付公開書類</p>		<p>国際調査報告書</p>

(54) Title : TRANSITION METAL-SPIROBENZOPYRAN COMPLEX, PRODUCTION THEREOF, AND PHOTO-CHROMIC MATERIAL COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称 遷移金属スピロベンゾピラン錯体、その製造方法及び該錯体からなるフォトクロミック材料



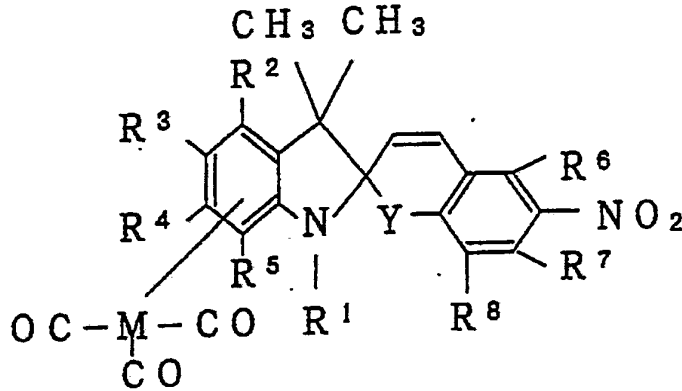
(57) Abstract

A novel compound exhibiting stable photochromism, i.e., a transition metal-spirobenzothiopyran complex represented by general formula (I) and a process for producing the same, wherein R¹ represents C₁ to C₂₀ alkyl; R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ and R⁸ represent each hydrogen, etc.; Y represents oxygen or sulfur; and M represents chromium, etc.

(57) 要約

本発明は、安定なフォトクロミズムを示す新規化合物を提供することを目的とする。

本発明は、一般式



[式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基等を示す。 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は水素原子等を示す。Y は酸素原子又は硫黄原子を示す。M はクロム原子等を示す。]

で表わされる遷移金属スピロベンゾチオピラン錯体、及びその製造方法である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	MG	マダガスカル
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	ML	マリ
BB	バルバドス	FR	フランス	MN	モンゴル
BE	ベルギー	GA	ガボン	MR	モーリタニア
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MW	マラウイ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NL	オランダ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	NO	ノルウェー
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	PL	ポーランド
CA	カナダ	IE	アイルランド	RO	ルーマニア
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CG	コンゴ	JP	日本	SD	スーダン
CH	スイス	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CI	コート・ジボアール	KR	大韓民国	SN	セネガル
CM	カメルーン	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソヴェエト連邦
CS	チェコスロバキア	LK	スリランカ	TD	チャド
DE	ドイツ	LU	ルクセンブルグ	TG	トゴ
DK	デンマーク	MC	モナコ	US	米国

明 細 書

遷移金属スピロベンゾピラン錯体、その製造方法及び該錯体からなるフォトクロミック材料

技 術 分 野

- 5 本発明は、遷移金属スピロベンゾピラン錯体、その製造方法及び該錯体からなるフォトクロミック材料に関する。

背 景 技 術

10 光又は熱エネルギーにより可逆的に発消色する典型的な有機化合物としてスピロピラン誘導体が最もよく知られており、例えばG. H. Brown 著のPhotochromism (John Wiley & Sons, Inc. 1971年)にこれら誘導体の具体例や物性がまとめられている。

15 しかしながら、従来のスピロピラン誘導体を、例えば光応答材料として実用化する場合、発色種が溶液中でも高分子バインダー中でも熱安定性に欠けるために、直ちに消色系に戻るので、十分な発色濃度が安定的に保持できないという致命的欠点を有している。

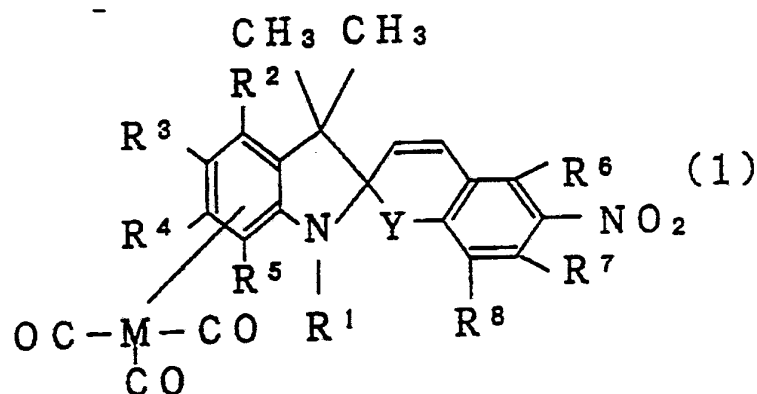
20 本発明の一つの目的は、従来のスピロピラン誘導体の前記欠点を解消する化合物を提供することにある。

本発明の他の一つの目的は、安定なフォトクロミズムを示す化合物を提供することにある。

発 明 の 開 示

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定の遷移金属スピロベンゾピラン錯体が上記目的を達成することを見い出し、本発明を完成するに至った。本発明によって、従来熱安定性に欠けるとされていたスピロピランの発色状態の固定化が達成された。

本発明の遷移金属スピロベンゾピラン錯体は、文献未記載の新規な化合物であって、下記一般式(1)



[式中、 R^1 は炭素数1～20のアルキル基又はアラルキル基を示す。 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を示す。 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を示す。 R^8 は水素原子、炭素数

1～6のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、クロルメチル基、メタクリロキシメチル基又はビニル基を示す。Yは酸素原子又は硫黄原子を示す。Mはクロム原子、モリブデン原子又はタングステン原子を示す。]

5 で表わされる遷移金属スピロベンゾピラン錯体である。

ところで、これまでにスピロピラン、スピロナフトオキサジン等のフォトクロミック化合物に金属塩を添加して発色状態の安定化を達成しようとする試みが例えばJ.

Amer. Chem. Soc., 87, 4020 (1965)、J. Chem. Soc.

10 Chem. Commun., 1477 (1989)、日化第58春季年会予稿集、

1874 (1989)及び日化第59春季年会予稿集、1983 (1990)

等に記されている。しかしながら例えば山本明夫著 有機金属化学—基礎と応用 (裳華房、1982年)による

15 と有機金属化合物とは金属元素あるいは類金属 (メタロイド) 元素が有機基としての炭素原子に少なくとも1個

以上結合しているものを指すのであるが、ここに例示したものに代表される従来の例は全てヘテロ原子 (酸素、

窒素等) を介して炭素化合物が金属と結合を作っている

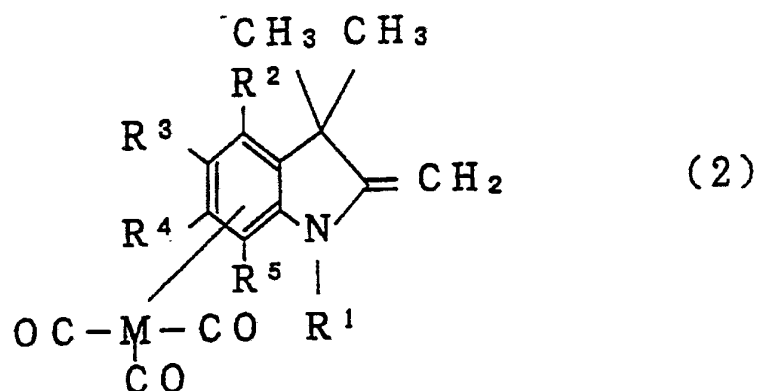
ものであって、通常これらを有機金属化合物とは呼ばな

20 い。

即ち、本発明の錯体はインドリノスピロベンゾピランのインドリン部分と第VIB族遷移金属の間に6個の金

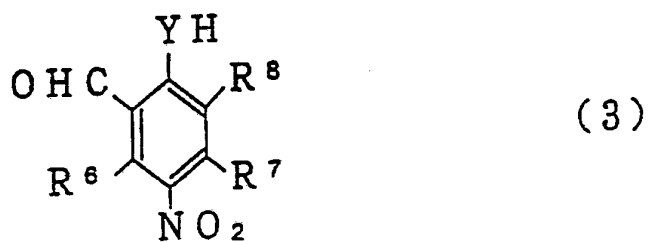
属-炭素結合を有する真の意味での有機金属化合物であ
って、全く新規な遷移金属スピロベンゾピラン錯体であ
る。

本発明の一般式(1)で表わされる遷移金属スピロベン
ゾピラン錯体は、一般式



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及びMは前記に
同じ。]

で表わされる有機金属錯体と一般式

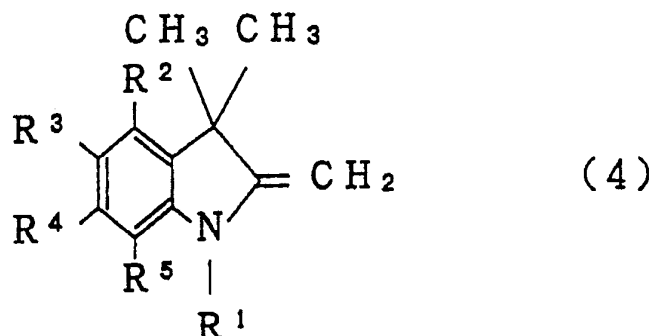


[式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 及びYは前記に同じ。]

で表わされる5-ニトロ(チオ)サリチルアルデヒド誘
導体を反応させることにより製造される。

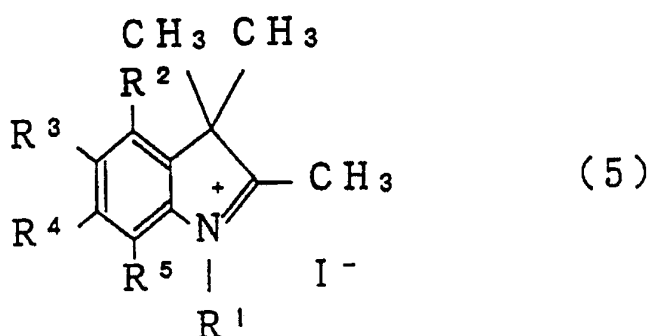
本発明において、出発原料として用いられる一般式

(2) で表わされる化合物は、一般式



[式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は前記に同じ。]
 で表わされる 3, 3-ジメチル-2-メチレンインドリン誘導体に、日本化学会編，新実験化学講座，第12巻，有機金属化学，第114頁（丸善、1979年）等に記載される公知の方法に従ってヘキサカルボニルクロム、ヘキサカルボニルモリブデンもしくはヘキサカルボニルタングステンと反応させることにより得ることができる。

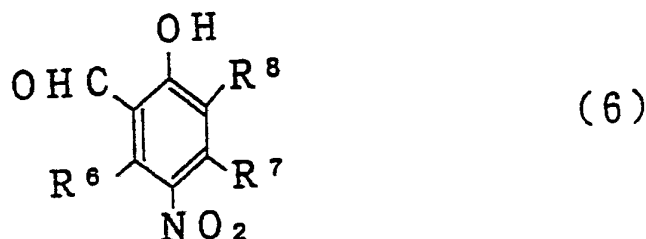
また上記一般式 (4) で表わされる化合物は一般式



[式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は前記と同じ。]
 で表わされる沃化 2, 3, 3-トリメチルインドレニウム塩を一旦苛性アルカリ等の塩基で処理することにより

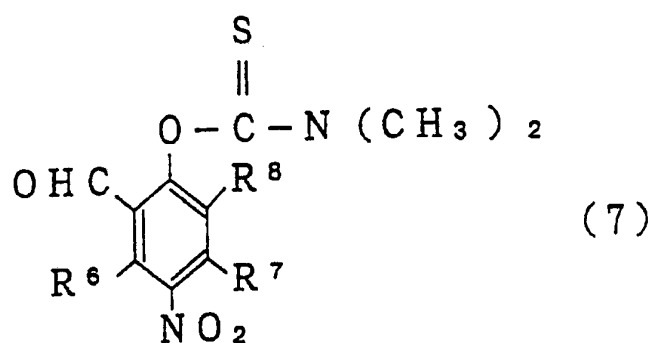
容易に製造することができる。上記 2, 3, 3-トリメチルインドレニン誘導体は、*Helv. Chim. Acta*, 23, 2471 (1940)、特公昭 58-58654 号公報、特開昭 62-232461 号公報、特公昭 62-21780 号公報、特開昭 63-267783 号公報等に記載されている公知の化合物であるか又はこれらの文献に記載の方法に従い容易に製造され得る化合物である。

一方前記一般式 (3) で表わされる化合物のうち Y が S であるものは、入手容易な Y が O である一般式 (6) で表わされる 5-ニトロサリチルアルデヒド誘導体を、例えば特開昭 60-54388 号公報に記載の方法と同様にして一般式



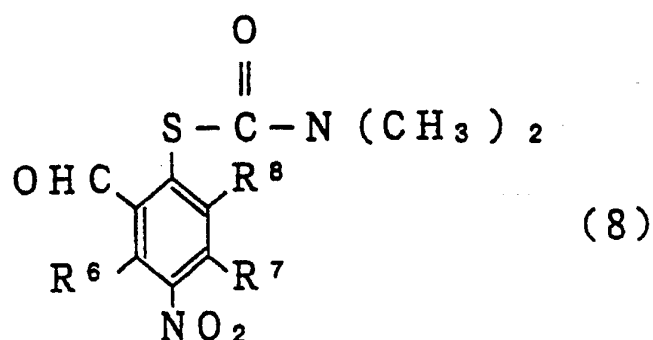
[式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は前記に同じ。]

で表わされる、N, N-ジメチルチオカルバモイルクロライドと反応させて一般式



〔式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は前記に同じ。〕

で表わされる 2-O-(N, N-ジメチルチオカルバモイル) ベンズアルデヒド誘導体とし、引き続きこれを加熱して異性化して一般式



〔式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は前記に同じ。〕

で表わされる 2-S-(N, N-ジメチルチオカルバモイル) ベンズアルデヒド誘導体に導き、引き続きアルカリ加水分解処理することにより製造される。

本発明の一般式 (1) で表わされる遷移金属スピロベンゾピラン錯体は、上記で得られる一般式 (2) で表わされる有機金属錯体と一般式 (3) で表わされる 5-ニトロ(チオ)サリチルアルデヒド誘導体を空気を遮断し

た雰囲気の有機溶媒中で反応させることにより製造される。

ここで一般式(1)の遷移金属スピロベンゾピラン錯体を製造する際に用いられる有機溶媒としては、該反応条件で不活性なものである限り広く使用することができ、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノール等の低級アルコール類、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンのエーテル類、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の低級カルボン酸エステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等を挙げることができる。斯かる溶媒の使用量は一般式(2)で表わされる化合物濃度が0.001 mol/l ~ 飽和濃度の範囲でよい。反応温度は使用する溶媒にもよるが、0℃~使用する溶媒の沸点、より好ましくは室温~100℃で実施できる。反応時間は通常1~150時間でよい。

このようにして得られる一般式(1)で表わされる錯

体は、反応溶液中から通常は結晶として析出してくるので、濾過、遠心分離等の汎用手段で単離できるし、結晶として析出しない場合も反応液を濃縮することにより単離できる。

- 5 上記に示す方法により製造される本発明の一般式(1)で表わされる遷移金属スピロベンゾピラン錯体は、安定なフォトクロミズムを示す。一般式(1)の錯体を適当な溶媒に溶解した後紫外光照射して生成した発色種は、とりわけ熱的に安定であり、遷移金属に配位子として結合して
- 10 合していないフリーのスピロベンゾピラン誘導体の発色種が室温で速やかに無色化するのに対し、本発明の化合物の発色種は若干の初期退色の後に熱的に安定に固定化されるところに特徴がある。

- 本発明の錯体をフォトクロミック材料として使用する
- 15 場合につき以下に説明する。

- 本発明の錯体を例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶媒に高分子物質と
- 20 と共に溶解し、製膜するかもしくは支持体に塗布、乾燥することにより、フォトクロミック材料とすることができる。ここで高分子物質としては、本発明の錯体との相

溶性に優れ、均一フィルムが調製できるものである限り、従来公知のものを広く使用でき、例えばポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン等を挙げることができる。また支持体としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ガラス、金属等が挙げられる。

本発明のフォトクロミック材料は、紫外光照射により発色し、可視光（500 nm以上）照射により元の無色状態に戻すことができ、且つこのサイクルを繰返すことができる。このような特性を有する本発明の材料は、例えば記録材料、レーザー用感光体、光学フィルター、ディスプレイ、装飾等々の広範囲の分野に有効に使用され得る。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明をより一層明らかにする。

実施例 1

2, 3, 3-トリメチルインドレニン（3.26 g、20.5 mmol）をクロロホルム 7 ml に加え、ヨウ化メチル（3.20 g、22.5 mmol）を加えてアンブル中、80℃で17時間反応させた。このとき反応溶液は、赤

色溶液から赤色懸濁液に変化した。反応終了後、この懸濁液を吸引濾過して赤色固体を取りだし、水冷しながらクロロホルムとジエチルエーテルを用いて洗浄した。こうして得られた桃色粉末は、1, 2, 3, 3-テトラメ
5 チルインドレニウムヨージドであった。

収量：5.7 g、収率：94%

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) ; δ ppm

1.65 (s, 6H, 3- CH_3)、2.87 (s,
3H, 2- CH_3)、4.10 (s, 3H, N- CH_3)
10、7.5-7.8 (m, 4H, 芳香族H)

実施例2

1, 2, 3, 3-テトラメチルインドレニウムヨージド (1.5133 g、5.03 mmol) を水酸化カリウム水溶液 (0.7 mol/l, 107 mmol) に懸濁させ、室
15 温で1時間攪拌した。このとき反応系に黄色の油状物質が生成した。この油層をジエチルエーテルを用いて抽出し、抽出液を飽和塩化ナトリウム水溶液で水層が中性になるまで洗浄した後に無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。乾燥後、エーテルを留去することにより、1, 3,
20 3-トリメチル-2-メチレンインドリンを赤色液体として得た。

収量：807.2 mg、収率：93%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; δ ppm

1. 3 (s, 6H, 3- CH_3)、3. 1 (s, 3H, N- CH_3)、4. 0 (s, 2H, = CH_2)、6. 5 - 7. 2 (m, 4H, 芳香族H)

5 実施例 3

ヘキサカルボニルクロム (1. 64 g、7. 47 mmol) に 1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリン (1. 26 g、7. 28 mmol) の乾燥ブチルエーテル溶液 (3 ml) を窒素気流下に加え、更に乾燥ブチルエーテルを 4 ml 及び乾燥テトラヒドロフラン 1. 5 ml を加えた。この溶液を窒素気流下で 100 W 低圧水銀灯を照射しながら 140 °C で 28 時間加熱した。反応終了後、熱時に窒素下でセライト濾過し、濾液の黄色溶液から得られた淡黄色針状晶は (η^6 -1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンインドリン (トリカルボニル) クロムであった。

収量 : 1. 21 g, 収率 : 53%

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ; δ ppm

1. 35 (s, 3H, 3- CH_3)、1. 51 (s, 3H, 3- CH_3)、2. 92 (s, 3H, N- CH_3)、4. 12 (s, 2H, 2- CH_2)、4. 71 (t, 1H, 5-CH)、4. 81 (d, 1H, 7-CH)、5. 51 (t, 1H, 6-CH)、5. 70 (d, 1H,

4 - C H)

I R (K B r) ; 2 9 7 1 , 1 9 4 2 , 1 8 6 5 ,
1 8 4 7 , 1 6 3 3 , 1 5 5 1 cm^{-1}

M S (E I , 2 0 e V) $m/z = 3 0 9 (M^+)$

5 実施例 4

(η^6 -1, 3, 3-トリメチル-2-メチレンイン
ドリン (トリカルボニル) クロム (498.8 mg,
1.61 mmol) を窒素気流下で乾燥メタノール (25 ml)
に溶解し、5-ニトロサリチルアルデヒド (270 mg、
10 1.60 mmol) の乾燥メタノール溶液 (3.7 ml) を少
しずつ滴下した。25℃で141時間攪拌することによ
り、赤色溶液とオレンジ色沈殿の懸濁溶液が得られた。
このオレンジ色の沈殿を分離して取り出し、メタノール
で沈殿を洗浄した後に真空乾燥した。こうして得られた
15 黄色粉末は (1, 3, 3-トリメチル-6'-ニトロスピロ
ピロ [(2'-H)-1'-ベンゾピラン-2', 2'-
(η^6 -インドリン) (トリカルボニル) クロム] であ
った。

収量 : 262.7 mg, 収率 : 36%

20 得られた黄色粉末の I R スペクトルを図 1 に示す。

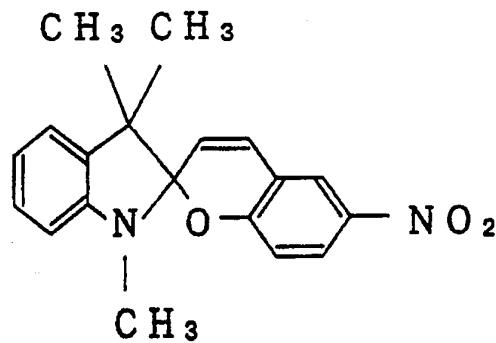
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) ; δ ppm

1.21 (s, 3H, 3- CH_3)、1.33 (s,

3 H, 3-CH₃)、2.72 (s, 3 H, N-CH₃)
、4.82 (t, 1 H, J=4.85 Hz, 5-CH)、
4.85 (d, 1 H, J=4.93 Hz, 7-CH)、
5.53 (t, 1 H, J=5.17 Hz, 6-CH)、
5 5.57 (d, 1 H, J=4.96 Hz, 4-CH)、
5.62 (d, 1 H, J=10.28 Hz, 3'-CH)
、6.93 (d, 1 H, J=10.28 Hz,
4'-CH)、7.20 (d, 1 H, J=9.00 Hz,
8'-CH)、8.01 (d, 1 H, J=2.56 Hz,
10 5-CH)、8.11 (dd, 1 H, J=9.04 Hz,
2.64 Hz, 7'-CH)
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) ; δ ppm
21.3 (3-CH₃)、26.4 (3-CH₃)、
28.3 (N-CH₃)、51.2, 70.5 (5-
15 CH)、83.0 (7-CH)、90.5 (6-CH)、
94.7 (4-CH)、103.4, 104.3,
116.5 (8'-CH)、120.0 (3'-CH)、
122.6 (5'-CH)、126.4 (7'-CH)、
128.8 (4'-CH)、141.5, 158.4,
20 183.9, 234.2 (Cr-CO)

このようにして得た有機クロム錯体はベンゼン、塩化メチレン、アセトン等の溶媒中でフォトクロミズムを示

した。即ち500Wの超高压水銀灯を用いて波長を350nm付近に絞った紫外光を照射すると赤系統色に着色した。アセトン中では極大吸収波長(λ_{max}) = 564nmであり、これは金属に配位子として結合していないフリーのスピロピラン体



とほぼ同じであったのに対し、ベンゼン及び塩化メチレン中では $\lambda_{max} = 500\text{nm}$ と短波長シフトしていた。これら着色溶液は500nm以上の可視光照射により黄色に戻った。更に先の紫外光照射により生成した発色種は室温下で極めて安定であり、若干の初期退色の後に安定に固定された。ベンゼン中での固定化の様子を図2に示す。フリーのスピロピランが室温下で無色化したのと比べ対照的であった。

実施例5

(η^6 -1,3,3-トリメチル-2-メチレンインドリン(トリカルボニル)クロム(309mg, 1.00mmol)を窒素気流下で乾燥メタノール(20ml)に溶解

し、これに5-ニトロチオサリチルアルデヒド (183 mg、1.00 mmol) を乾燥メタノール (2 ml) に溶かした液を滴下した。室温で22時間攪拌することにより、
5 橙色結晶が生成した。この結晶を分離して取り出し、真空乾燥することにより、(1, 3, 3-トリメチル-6'-ニトロスピロ [(2'-H) -1'-ベンゾチオピラン-2, 2'-(η^6 -インドリン) (トリカルボニル) クロム] を黄色結晶として得た。

収量: 135 mg, 収率: 28.5%

10 得られた結晶の¹H-NMR、質量分析及びIRの結果を以下に示す。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) ; δ ppm
1.28 (s, 3H, 3-CH₃)、1.45 (s, 3H, 3-CH₃)、2.70 (s, 3H, N-CH₃)
15 、5.20 (t, 1H, 5-CH)、5.25 (d, 1H, 7-CH)、5.59 (t, 1H, 6-CH)、5.75 (d, 1H, 4-CH)、5.77 (d, 1H, 3'-CH)、6.73 (d, 1H, 4'-CH)、7.25 (d, 1H, 8'-CH)、7.99 (d, 20 1H, 7'-CH)、8.07 (d, 1H, 5'-CH)
MS (EI, 20 eV) m/z = 474 (M⁺), 428 (M⁺ - NO₂), 400 (M⁺ - NO₂ -

CO_2), 338 ($\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$)

IR (KBr); 1954, 1867, 1518,

1344, 667 cm^{-1}

このようにして得た有機クロム錯体は、メタノール中
5 でフォトクロミズムを示した。即ち、500Wの超高圧
水銀灯を用いて波長を350nm付近に絞った紫外光を
照射すると、赤系統色に着色した。極大吸収波長
(λ_{max}) = 550nmであった。

実施例6

10 実施例4で得た黄色結晶20mg、市販のポリメチルメ
タクリレート100mgをベンゼン20mlに溶解させ、ア
ルゴン雰囲気下でガラス基板上にキャストして淡黄色の
フォトクロミック薄膜を得た。

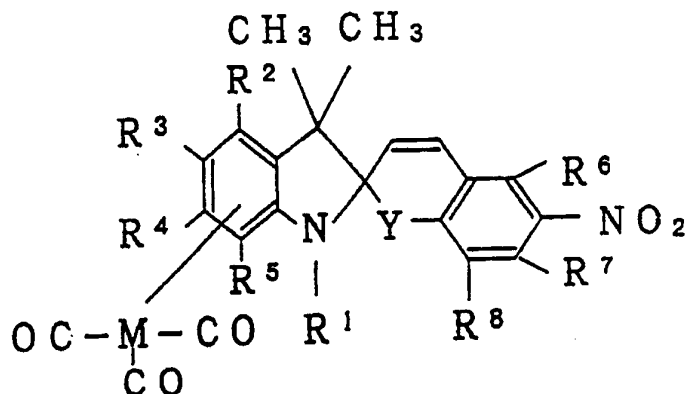
この薄膜に350nm付近の紫外光を透過させるバン
15 ドパスフィルターを装着した500W超高圧水銀灯を用
いて紫外光を30秒照射すると、赤紫色に発色した。発
色後のフィルムに500nm以上の光を透過させるバン
ドパスフィルターを装着した500W超高圧水銀灯で可
視光を2分間照射すると、速やかに退色が起り、元の淡
20 黄色薄膜に戻った。この発消色のサイクルは繰返し行な
うことができた。

図面の簡単な説明

図1は、実施例4で得られる本発明錯体のIRスペクトル図である。図2は、該本発明錯体の発色状態が固定化されたことを示す吸光度スペクトル図である。

請求の範囲

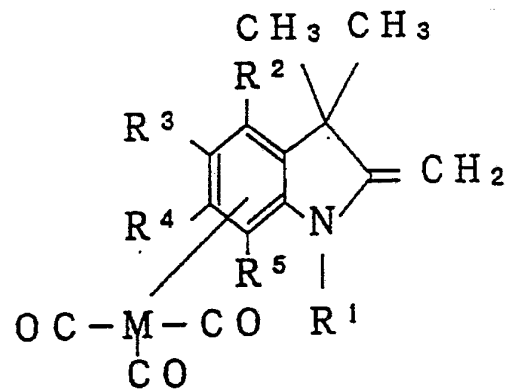
1 一般式



[式中、 R^1 は炭素数 1～20 のアルキル基又はアラルキル基を示す。 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、同一又は異なって、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、アリアル基、アラルキル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を示す。 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、アリアル基、アラルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を示す。 R^8 は水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、クロルメチル基、メタクリロキシメチル基又はビニル基を示す。Y は酸素原子又は硫黄原子を示す。M はクロム原子、モリブデン原子又はタングステン原子を示す。]

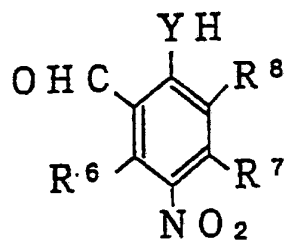
で表わされる遷移金属スピロベンゾピラン錯体。

2 一般式



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及びMは前記に同じ。]

で表わされる有機金属錯体と一般式



[式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 及びYは前記に同じ。]

で表わされる5-ニトロ(チオ)サリチルアルデヒド誘導体とを反応させることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の遷移金属スピロベンゾピラン錯体の製造方法。

3 請求の範囲第1項に記載の遷移金属スピロベンゾピラン錯体からなるフォトクロミック材料。

图 1

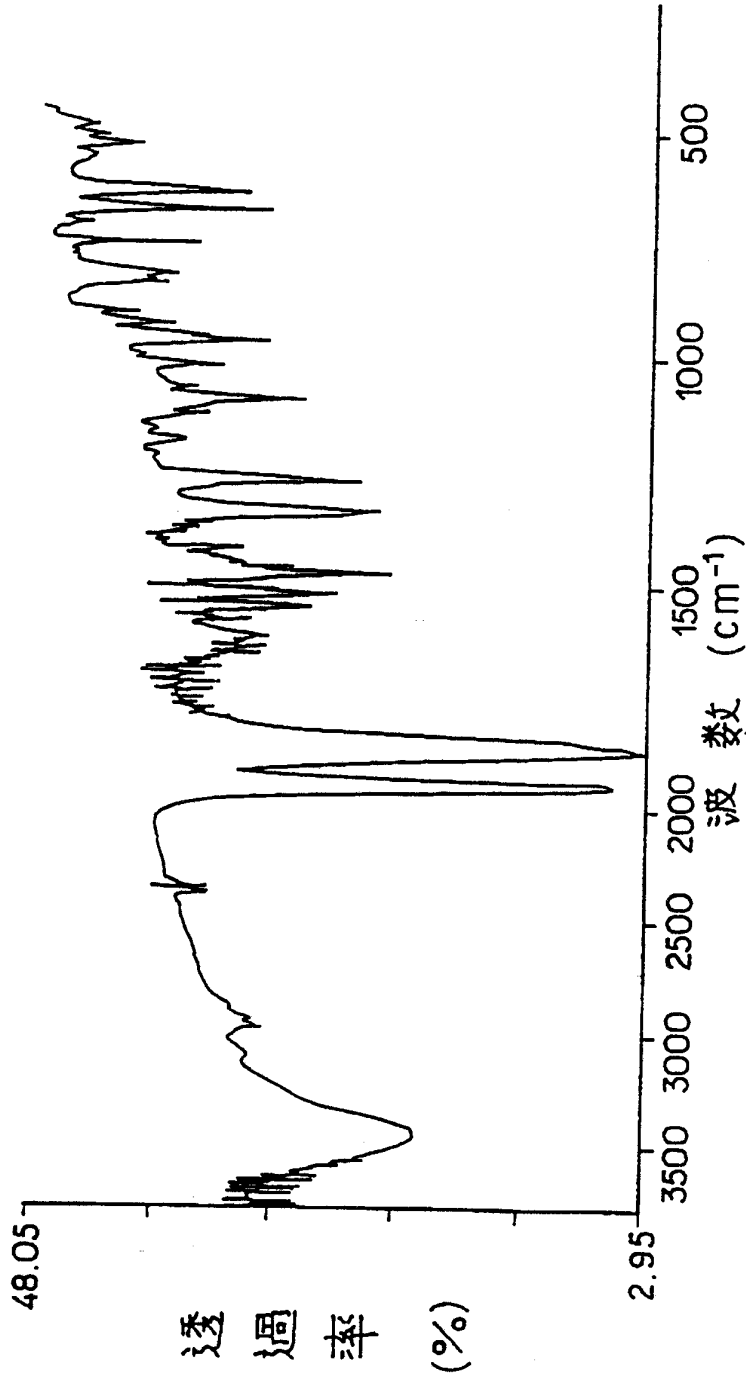
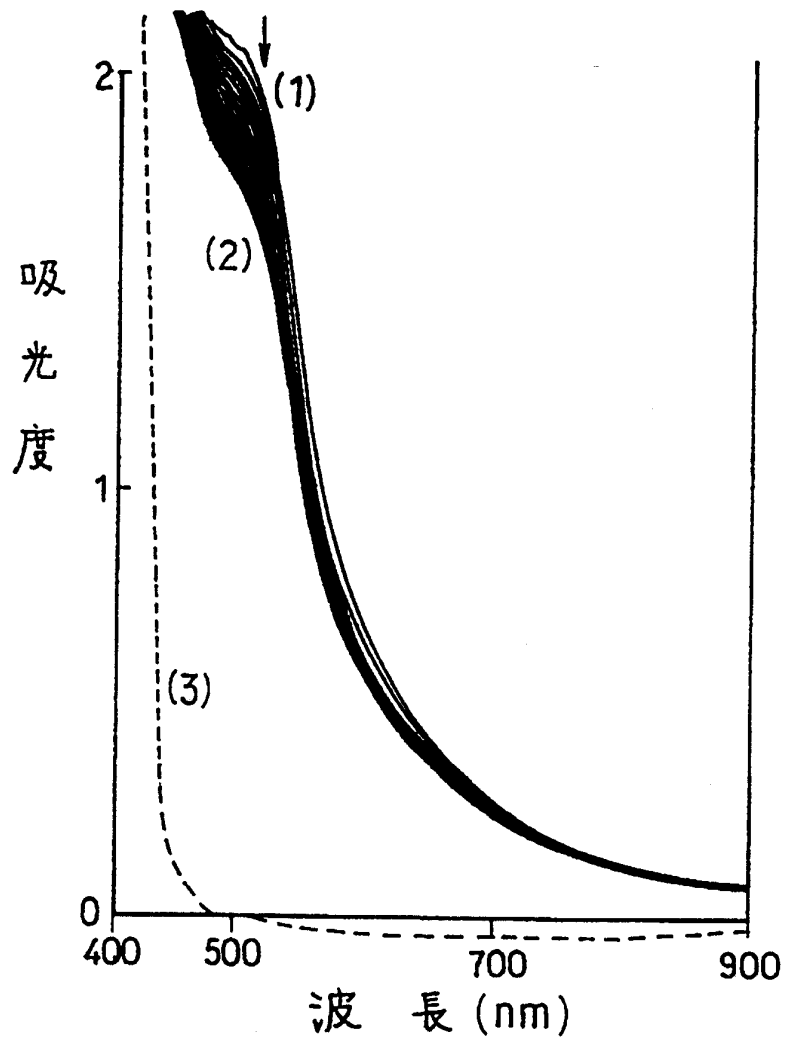



図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/00295

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int. Cl ⁵ C07F11/00, C09K9/02				
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁷				
Classification System	Classification Symbols			
IPC	C07F11/00, C09K9/02			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹				
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³		
A	JP, A, 63-267783 (Seiko Epson Corp.), November 4, 1988 (04. 11. 88), Claim, lines 13 to 17, upper right column, page 2 (Family: none)	1, 3		
A	JP, A, 60-54388 (Sony Corp.), March 28, 1985 (28. 03. 85), Claim, line 15, upper right column to line 2, lower left column, page 2 & EP, A1, 115201 & US, A, 4565779 & CA, A, 1207330	1, 3		
A	JP, A, 59-202270 (Suwa Seikosha K.K.), November 16, 1984 (16. 11. 84), Claim, lines 15 to 19, upper left column, page 2 & US, A, 4556605	1, 3		
A	Edited by Japan Chemical Society "New experimental chemical lecture (No. 12) organic metal chemistry", March 20, 1976 (20. 03. 76), Marzen p. 114	1, 2		
<p>⁹ Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document 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> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <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</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> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document 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</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>
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document 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</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>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
May 1, 1992 (01. 05. 92)	May 26, 1992 (26. 05. 92)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
Japanese Patent Office				

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int. Cl. ⁵ C07F11/00, C09K9/02		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C07F11/00, C09K9/02	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
A	JP, A, 63-267783 (セイコーエプソン株式会社), 4. 11月. 1988 (04. 11. 88), 特許請求の範囲, 2頁右上欄13行-17行 (ファミリーなし)	1, 3
A	JP, A, 60-54388 (ソニー株式会社), 28. 3月. 1985 (28. 03. 85), 特許請求の範囲, 2頁右上欄15行-左下欄2行 &EP, A1, 115201&US, A, 4565779 &CA, A, 1207330	1, 3
A	JP, A, 59-202270 (株式会社 諏訪精工舎), 16. 11月. 1984 (16. 11. 84), 特許請求の範囲, 2頁左上欄15行-19行 &US, A, 4556605	1, 3
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「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</p> <p>「T」国際出願日又は優先日の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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
01. 05. 92	26.05.92	
国際調査機関	権限のある職員	4 H 9 1 6 0
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	塚 中 哲 雄 

第2ページから続く情報

(頁欄の続き)

A 日本化学会編「新実験化学講座(第12巻)有機金属化学」,
20. 3月. 1976(20. 03. 76) 丸善 p. 114

1, 2

V. 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。
追加手数料異議の申立てに関する注意
 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。