



SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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).

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：新規化合物とその合成方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属元素の錯形成による捕捉に有用なアセチルアセトン誘導体とその簡便かつ汎用性の高い合成方法に関する。より詳しくは、3-位に置換基を有するアセチルアセトン誘導体に関し、そのアセチルアセトン基と適切なリガンドの組成物によって構造体を形成しうるアセチルアセトン誘導体とその合成方法に関する。

背景技術

[0002] アセチルアセトン基は希土類元素との高い錯形成能により発光材料のリガンドとして有用に用いられている(特許文献1)。また、その高い錯形成能を利用し希薄な溶存状態からでも効率的に各種重金属元素を捕捉するための水処理剤としての利用が提案されている(特許文献2)。特に、海水に溶存するウランウムやリチウムなどの希少元素を効率的に捕捉しようとする研究はすでに米国において1960年代には始まっており、特にリチウムに関しては、アセチルアセトンとフォスフィンオキシドの組合せが好ましいことが報告されている(非特許文献1)。今世紀に入り、1-または5-位に置換基を有する市販のアセチルアセトン誘導体とトリオクチルフォスフィンオキシドをジビニルベンゼンによって重合、固体化することが検討された(非特許文献2)が、それ以降最近まで、この系統のアセチルアセトン誘導体を用いた研究報告は見られない。

[0003] アセチルアセトン誘導体は、2分子のエステルが塩基の存在下にクライゼン縮合し、1-位もしくは5-位に長鎖アルキル基、芳香環や複素環等の置換基を有するものが比較的簡便に入手できる(非特許文献3)。それは3-位に活性メチレン部位を有し、そこからアミノ基やカルボニル基と縮合して共役系を伸長することで、色素や染料の前駆体として有用に用いられてきた。それゆえ、3-位に置換基を導入する必要がなかった。

[0004] ところが、海水を始め、一般的な廃液から金属イオンを効率的に捕捉するには、その金属塩を形成することが好ましいため、できるだけ低 pK_a であることが求められる。アセチルアセトンの場合、塩酸水による捕捉金属の溶出も考慮すると適切な pK_a は 3 乃至 6 であると期待され、そのような低 pK_a を実現するには 1, 5-位の塞がったヘキサフルオロアセチルアセトンが好ましいので、唯一残った 3-位から側鎖が伸長した化合物の簡便な合成方法が現在求められている。しかしながら、先に述べた合成法の発展の経緯から、3-位に比較的長鎖また種々の機能性基を有する側鎖を導入したアセチルアセトン誘導体については、その化合物例も極めて少なく、その簡便な合成法はほとんど知られていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1: WO 2011111607 A1

特許文献2: 特許第5565377号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1: T. V. HEALY, *Inorg, nucl. chem.*, 1968. Vol. 30, pp. 1025 to 1136.

非特許文献2: 鎌田一郎, 荒木康祐, 後藤雅宏, 迫口明浩, 中塩文行, 古崎新太郎 *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, 56, 228-233 (2002).

非特許文献3: Carey, Francis A. (2006). *Organic Chemistry (Sixth ed.)*. New York, NY 展 McGraw-Hill.

非特許文献4: 液晶便覧 3. 6 金属錯体液晶 b. 配位立体化学 339頁
液晶便覧編集委員会 編 丸善株式会社 2000年発行

非特許文献5: Debasis Banerjee and John B. Parise, *Crystal Growth & Design*, Vol. 11, 4704頁 2011.

非特許文献6：A. Thirumurugan, Jin-Chong Tan, and Anthony K. Cheetham, Crystal Growth & Design, Vol. 10, No. 4, 1736頁, 2010.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

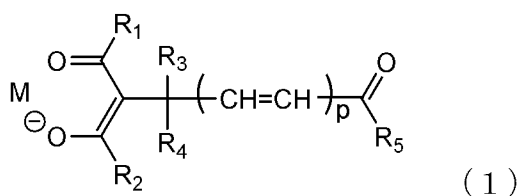
[0007] 本発明は、単純な構造で比較的安価なアセチルアセトン誘導体を出発原料とし、その3-位に汎用的な置換基を導入する、簡便な合成方法を提供し、その3-位置換アセチルアセトン誘導体を通して、金属元素を高選択的に捕捉することが可能な機能性素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の目的は以下の手段により達成することが出来る。

[0009] [1] 下記一般式(1)で表される化合物。

[化1]



(式中、

Mは水素原子または配位子を有してもよい1価以上の金属イオンを表し；

R₁及びR₂は、それぞれ独立して、置換または無置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基又は複素環基を表し、これらの基は重合性基を含んでいてもよく；

R₃及びR₄は、それぞれ独立して、水素原子、置換または無置換のアルキル基、アリール基又は複素環基を表し、これらの基は重合性基を含んでいてもよく；

R₅は、置換または無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基又

はアリールアミノ基を表し、これらの基は重合性基を含んでいてもよく；

$R_1 \sim R_5$ の各々には重合性基は含まれないか、または、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも一つに重合性基が含まれる；

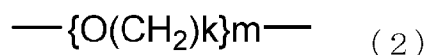
p は1または0を表し、但し、 $p=0$ のとき、 R_5 は炭素数4以下のアルコキシ基ではない。）

[2] R_1 及び R_2 の少なくとも一つがトリフルオロメチル基である、[1]に記載の化合物。

[3] R_5 に重合性基が含まれる、[1]又は[2]に記載の化合物。

[4] R_5 に下記一般式(2)で表される二価残基が含まれる、[1]～[3]のいずれか1項に記載の化合物。

[化2]



(式中、 k は2または3を表し、 m は1乃至20の整数を表す。)

[5] M がリチウムイオンである、[1]～[4]のいずれか1項に記載の化合物。

[6] 一般式(1)で表される化合物の pK_a が3～6である、[1]～[5]のいずれか1項に記載の化合物。

[7] 一般式(1)で表される化合物が液晶性を発現する、[1]～[6]のいずれか1項に記載の化合物。

[8] M が配位子を有してもよい1価以上の金属イオンである、[1]～[7]のいずれか1項に記載の化合物からなる組成物。

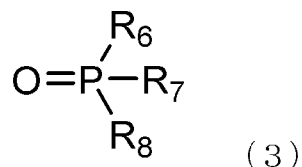
[9] 一般式(1)で表される化合物が重合性基を有し、当該化合物を構成単位とする重合体を含む重合組成物。

[10] 一般式(1)における M が配位子を有してもよい1価以上の金属イオンである、[9]に記載の重合組成物。

[11] 自己組織化による累積構造を有する、[8]～[10]のいずれか1項に記載の組成物。

[12] [1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載の化合物と、一般式 (3) で表される化合物を含むことを特徴とする組成物。

[化3]



(式中、 R_6 、 R_7 及び R_8 は、それぞれ独立して、置換または無置換のアルキル基、アリール基又は複素環基を表し、これらの基は重合性基を含んでいてもよく；

R_6 、 R_7 及び R_8 のいずれか 2 つは一緒になって、これらが結合している燐原子を含む 5 ~ 7 員の環を形成してもよく；

R_6 、 R_7 及び R_8 のいずれか 1 を介して 2 量体を形成してもよく；

$\text{R}_6 \sim \text{R}_8$ の各々には重合性基は含まれないか、または $\text{R}_6 \sim \text{R}_8$ の少なくとも一つに重合性基が含まれる。)

[13] 一般式 (1) で表される化合物及び一般式 (3) で表される化合物の少なくとも一つが重合性基を有し、重合性基を有する化合物を構成単位とする重合体を含む、[12] に記載の組成物。

[14] 一般式 (1) における M が配位子を有してもよい 1 価以上の金属イオンである、[12] 又は [13] に記載の組成物。

[15] 自己組織化による累積構造を有する、[12] ~ [14] のいずれか 1 項に記載の組成物。

[16] M が配位子を有してもよい 1 価以上の金属イオンであり、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ の少なくとも一つに重合性基が含まれる一般式 (1) で表される化合物からなる組成物を重合した後、その金属塩を溶出し、M を水素原子に置換したことを含む、重合組成物の製造方法。

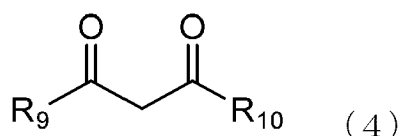
[17] M が配位子を有してもよい 1 価以上の金属イオンである一般式 (1) で表される化合物及び一般式 (3) で表される化合物を含み、両方の化合物の

少なくとも一つが重合性基を有する、組成物を重合した後、その金属塩を溶出し、Mを水素原子に置換したことを含む、重合組成物の製造方法。

[18] [16] 又は [17] に記載の方法で得られる重合組成物を用いて、金属イオンを選択的に捕捉する方法。

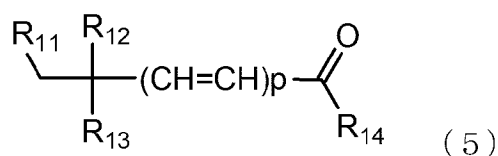
[19] 下記一般式(4)で表される化合物と一般式(5)で表される化合物を反応させることを含む、一般式(1)で表される化合物を製造する方法。

[化4]



(式中、 R_9 及び R_{10} は置換または無置換のアルキル基、アリール基、複素環基を表し、これらの基は重合性基を含んでいてもよい。)

[化5]



(式中、 R_{11} はハロゲン元素を表し、 R_{12} 及び R_{13} は、水素原子、置換または無置換のアルキル基、アリール基、複素環基を表し、 R_{14} は置換または無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を表し、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{14}$ として定義される基は重合性基を含んでいてもよく、 p は0または1を表し、但し、 $p=0$ のとき、 R_{14} は炭素数4以下のアルコキシ基ではない。)

[20] 有機化合物のヨード塩の共存下で、一般式(4)で表される化合物と一般式(5)で表される化合物を反応させる、[19]に記載の方法。

発明の効果

[0010] 3-位に置換基を有するアセチルアセトンの簡便な合成方法はこれまで知られていなかったが、その理由のひとつは、アセチルアセトン基のケト-エノ

ール互変異性で生じる水酸基の反応性が大きく、一度置換すると穏和な条件で脱離させることが極めて困難であり、他の官能基が共存する化合物の合成が困難であるためであり、もうひとつは、中性溶液からの金属の効率的な捕捉のためには低 pK_a のアセチルアセトン基が必要であるが、その好ましい構造のひとつはヘキサフルオロアセチルアセトン基であるが、その基をステップワイズに合成することは高価な合成原料を用い、反応の制御も難しいと考えられる。従って、最終段階でアセチルアセトンと反応させることが好ましいが、そのアセチルアセトンと穏和な条件で反応する試剤は、ハロゲン化ベンジルしか知られていなかった。しかし、その縮合体も置換基によっては熱的に極めて不安定であることが分かった。

これに対して、本発明においては、活性ハロゲン化合物であり、構造的な多様性の点でも好ましい α -ハロアセチル化合物を置換アセチルアセトンと一段階で、比較的穏和な条件で反応させ、容易にその3-位置換体を得ることができる。その α -ハロアセチル化合物は、3-位置換基となるのであるが、ケトン、エステル、アミドとして多くの官能基や液晶メソゲンや重合性基を付与したままの状態、その側鎖の末端にアセチル基を配していれば、直前にN-ブロモスクシンイミドで容易に末端を臭素化できるので、合成的に汎用性の高い合成中間体となる。

また、単独または他のリガンド（配位子）と共に用いられ、種々の金属イオンとの良好な錯形成能を特徴とする本発明のアセチルアセトン誘導体は、その3-位に種々の機能性置換基を配することが可能であり、それが直鎖形状のメソゲン基の場合には隣接する親水性の金属アセトナート基同士が向かい合いメソゲン基がその両側に直線上に並ぶことで、過去に報告例のない（非特許文献4）新規な正4面体構造の金属アセトナート液晶の形成も期待され、その誘導体の新規な錯形成能の発現を含め、産業上の利用価値は高い。

図面の簡単な説明

[0011] [図1] (1)-1、(1)-1L、(1)-1L TOPO錯体、(1)-1L TOPO錯体（加熱処理後）、(1)-13及び(1)-13LのFT-

IRスペクトル。

[図2] (1) - 1 L TOPO錯体、(1) - 1 N TOPO錯体、(1) - 1 3 L及び(1) - 1 3 NのFT-IRスペクトル。

[図3]化合物(1) - 1 3の室温での偏光顕微鏡観察像。

[図4]化合物(1) - 2 6の室温での偏光顕微鏡観察像。

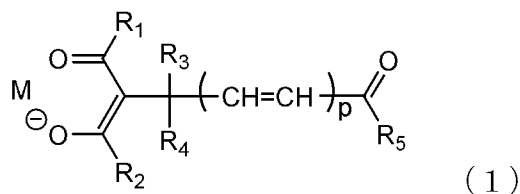
[図5]化合物(1) - 2 6 Lについての紫外線照射前後でのFT-IRの測定結果。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明に係る各構成要素の詳細について、順次説明する。

[0013] 本発明の1つの態様は、以下の一般式(1)で表される化合物である。

[化1]



[0014] 一般式(1)において、Mは水素イオン又は配位子を有してもよい一価以上の金属イオンを表す。アセチルアセトンが金属イオンと錯体を形成してなるいわゆるアセチルアセトナートとしては、はほぼ全ての金属イオンが該当する。従って、どの金属原子が好ましいと限定されるものではないが、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、第一乃至第四遷移金属イオン、土類金属イオン、ホウ素族のイオンが含まれる。

他方、溶存する金属を選択的に捕捉するという本発明の用途の1つからは、Mとして、希少金属元素イオンが挙げられ、金属を保持した累積構造膜という機能からは、発光材料、磁石、水素吸蔵合金などに用いられる希土類元素イオンが挙げられる。具体的には、プラチナ、パラジウム、インジウム、ガリウム、セシウム、ルビジウム、モリブデン、バナジウム、スカンジウム、イットリウム、ウラニウム、リチウムなどのイオンが挙げられる。

また、近年の電気自動車(EV)等に用いられるリチウムイオン二次電池

等の構成成分として炭酸リチウムの需要が高まっており、塩湖等から溶存するリチウムイオンを選択的に捕捉するという用途からは、Mはリチウムイオンであることが好ましい。

[0015] 一般式(1)において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、置換または無置換のアルキル基、アリール基、複素環基、アルケニル基又はアルキニル基を表し、好ましくは、置換または無置換のアルキル基、アリール基又は複素環基である。

アルキル基には、直鎖、分岐、環状アルキル基が含まれ、直鎖、分岐のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、メトキシエトキシエチル基等が挙げられ、好ましくは、メチル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロアルキル基、例えば、ペンタフルオロエチル基、ノナフルオロブチル基、ペンタフルオロヘプチル基等である。環状アルキル基(シクロアルキル基)としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

複素環基としては、例えば、ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スリホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等が挙げられる。

アルケニル基としては、例えば、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基等、シクロアルケニル基、例えば、シクロプロベニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられ、アルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロパルギル基等が挙げられる。

上記アルキル基、アリール基、複素環基アルケニル基又はアルキニル基は置換されていてもよく、置換基としては、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、エトキシエト

キシ基、エトキシジエチレンオキシ基)、アミノ基(例えば、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジメチルアミノエチルアミノ基)が挙げられる。

また、上記した置換または無置換のアルキル基、アリール基、複素環基、アルケニル基又はアルキニル基の内部又は末端には、後述する重合性基が含まれていてもよい。

[0016] R_3 及び R_4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換または無置換のアルキル基、アリール基、複素環基を表し、水素原子が好ましい。置換または無置換のアルキル基、アリール基、複素環基については、 R_1 及び R_2 について説明したのと同様である。

[0017] R_5 は、置換または無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表し、好ましくは、置換または無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基又はアリールアミノ基である。

[0018] R_5 の置換または無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクタデシルオキシエチル基、ヘプタデシルオキシメチル基、アクリロイルオキシメチル基、アクリロイルオキシエチルアミノカルボニルオキシプロピル基、グリシジルオキシメチル基、ヘキサデシルオキシテトラエチレンオキシメチル基、ヘキサデカジエニルオキシテトラエチレンオキシメチル基等が挙げられる。

置換または無置換のアルケニル基としては、例えば、エテニル基、プロペニル基等が挙げられる。

置換または無置換のアルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロパギル基等が挙げられる。

置換または無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、メトキシフェニル基、オクチルオキシフェニル基、アクリロイルオキシフェニル基、

グリシジルオキシフェニル基、アクリロイルオキシエチルアミノカルボニルオキシフェニル基、ヘキサデシルオキシテトラエチレンオキシフェニル基、ヘキサデカジエニルオキシテトラエチレンオキシフェニル基等が挙げられる。

置換または無置換の複素環基としては、ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スリホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基、チアジアゾリル基等が挙げられる。

置換または無置換のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、プロペニルオキシ基、プロパギルオキシ基、アクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシエチルアミノカルボニルオキシエチルアミノ基、グリシジルオキシ基、オクタデシルオキシ基、ヘプタデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシテトラエチレンオキシ基、ヘキサデカジエニルオキシテトラエチレンオキシ基等が挙げられる。

置換または無置換のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基等が挙げられる。

置換または無置換のアルキルアミノ基としては、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ペンチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、プロペニルアミノ基、プロパギルアミノ基、アクリロイルアミノ基、グリシジルアミノ基、オクタデシルアミノ基、ヘプタデシルアミノ基、ヘキサデシルオキシトリエチレンオキシエチルアミノ基、ヘキサデカジエニルオキシトリエチレンオキシエチルアミノ基等が挙げられる。

置換または無置換のアリールアミノ基としては、例えば、フェニルアミノ基、メトキシフェニルアミノ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシフェニルアミノ基、シクロヘキシルオキシフェニルアミノ基、プロペニルオ

キシフェニルアミノ基、プロパギルオキシフェニルアミノ基、アクリロイルオキシフェニルアミノ基、グリシジルオキシフェニルアミノ基、オクタデシルオキシフェニルアミノ基、ヘキサデシルオキシテトラエチレンオキシフェニルアミノ基、ヘキサデカジエニルオキシテトラエチレンオキシフェニルアミノ基等が挙げられる。

置換または無置換のアルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、ヘキサデシルチオ基等が挙げられ、置換または無置換のアリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基等が挙げられる。

また、置換または無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基の内部又は末端には、後述する重合性基が含まれていてもよい。

[0019] 一般式(1)において、 $R_1 \sim R_5$ の各々には重合性基は含まれないか、または、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも一つに重合性基が含まれる。

重合性基としては、エチニル基、プロパギル基、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、エポキシ基、グリシジル基、ブタンジエニル基、ソルビル基等が挙げられる。これら重合性基は含まれなくともよいが、好ましくは、 R_1 乃至 R_5 の少なくとも一つに含まれ、 R_5 に含まれるのが好ましく、 R_5 の末端に含まれるのがより好ましい。

[0020] R_5 に重合性基が含まれる場合の非限定的な好ましい例として、アクリロイル基、メタアクリロイル基、グリシジル基、ブタンジエニル基、ソルビル基が R_5 に含まれる。このような R_5 を有する化合物の非限定的な例は後述する(1)-1～(1)-31で示されている。

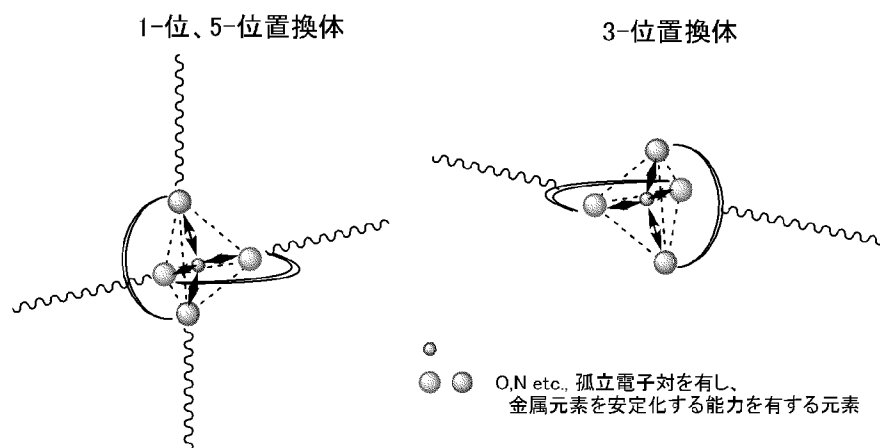
[0021] 一般式(1)において、 p は1または0を表す。但し、 $p=0$ のとき、 R_5 は炭素数4以下のアルコキシ基ではない。

[0022] 一般式(1)で表される化合物の1つの側面において、 R_1 及び R_2 の少なくとも一つがトリフルオロメチル基であることが好ましく、両方ともトリフルオロメチル基であることがより好ましい。それは、金属塩を形成するアセチ

ルアセトン基が解離して金属塩を形成することが必要であり、そのためには R_1 及び R_2 が電子吸引基であることが好ましいからである。また海水をはじめ、一般的に金属を捕捉、回収するためのかん水、塩湖水や廃液は中性に近いことが多いこと、さらに、本発明の化合物、及び当該化合物を含む組成物が捕捉した金属塩を溶出、回収するためにはあまり小さな pK_a の場合には、強酸を用いる必要があり、本発明の化合物やそれからなる組成物の繰返し耐久性を考慮すると、 pK_a が 1 乃至 8 が好ましく、2 乃至 7 がより好ましく、3 乃至 6 が最も好ましい場合が多い。しかし、特殊な pH の廃液から金属を回収する場合には、その pH に対応した pK_a の本発明の化合物を選択するのが好ましいことは言うまでもない。この点からも R_1 及び R_2 の両方ともトリフルオロメチル基であることが好ましい。そして、この場合の一般式 (4) のテトラフルオロアセチルアセトン、銅やパラジウム、プラチナなどと熱的に安定で揮発しやすい金属錯体を形成し、CVD に用いられることから、その原料としても有用に用いられる市販素材である。

[0023] 本発明の化合物においては、アセチルアセトン誘導体の 3 一位に長鎖置換基を有することが重要である。理論に拘束されることを意図するものではないが、錯形成により正四面体構造を形成するアセチルアセトン誘導体の長鎖置換基が 1 一位、5 一位またはその両方に有する場合、以下の模式図 1 に示すように、正四面体構造を形成するもう一方のリガンドの置換基は、一般的にアセチルアセトン誘導体の長鎖置換基と垂直方向に伸長する可能性が高く、両者の置換基は金属を中心に交叉する。一方、3 一位に長鎖置換基を有するアセチルアセトン誘導体の場合は、対するリガンドの置換基も逆方向に伸長し、全体として棒状構造となり、3 一位置換アセチルアセトン誘導体が相対的に積層構造または異方性構造を形成し易いと期待される。

[0024] 模式図 1



[0025] このように、アセチルアセトン基の3一位に置換基を導入するという必要性は、アセチルアセトン基が金属をリガンドと共に捕捉し易いという従来の知見から導かれるものではなく、アセチルアセトン基で金属を捕捉する機能部位に熱力学的な安定性を積極的に付与するために累積構造化するという発想があって初めて出てくるものであることが分かる。

[0026] 一般式(1)において、 $R_1 \sim R_5$ の各々には重合性基は含まれないか、または、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも一つに重合性基が含まれる。

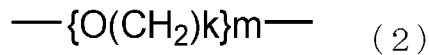
重合性基としては、エチニル基、プロパギル基、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、エポキシ基、グリシジル基、ブタンジエニル基、ソルビル基等が挙げられる。これら重合性基は含まれなくともよいが、好ましくは、 R_1 乃至 R_5 の少なくとも一つに含まれ、 R_5 に含まれるのが好ましく、 R_5 の末端に含まれるのがより好ましい。

また、一般式(1)の R_5 に、好ましくはその末端に重合性基があると、分子の末端のアセチルアセトン基が金属塩となった際に期待する液晶性の発現に影響を与える懸念が小さく、より温和に迅速に3一位置換アセチルアセトン誘導体の配向を固定化することができると期待される。

[0027] 本発明の化合物の1つの側面においては、 R_5 に下記一般式(2)で表される二価残基が含まれる。即ち、 R_5 として規定した選択肢である、置換または無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基

、アルキルチオ基又はアリールチオ基の内部に、一般式（２）で表される二価残基が含まれる。

[化2]



[0028] 式（２）中、 k は２または３を表し、２が好ましい。 m は１乃至２０の整数を表すが、２乃至１０が好ましく、３乃至６がより好ましい。

[0029] R_5 に一般式（２）で表される二価残基が含まれる場合の非限定的の例として、エチレンオキシ基、ジエチレンオキシ基、トリエチレンオキシ基、テトラエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、ジプロピレンオキシ基、トリプロピレンオキシ基、ブチレンオキシ基、ジブチレンオキシ基である。これらの基を含む重合物は透水性の点で好ましく、また長鎖アルキル基との組合せで液晶性の発現が期待される。これらの点ではトリエチレンオキシ基、テトラエチレンオキシ基がより好ましい。

[0030] 本発明の１つの好ましい側面においては、一般式（１）で表される化合物は、基本的に棒状構造であり、適切な官能基を選択することで液晶性を発現する可能性を有している。液晶に関しては非特許文献４全般に渡って詳細に記載されている。液晶とは、結晶と液体の中間状態のうち、粒子の方向の何らかの秩序は保っているものの、３次元的な位置の秩序を失った状態である。液晶は大きくサーモトロピック液晶とリオトロピック液晶に分類される。サーモトロピック液晶は、熱や圧力によってのみ相変化をするものであるが、リオトロピック液晶は、多成分からなり、温度と成分の構成によって相変化をする。代表的な液晶相としてネマティック液晶やスメクティック液晶などがある。ネマティック液晶は上述の異方的液体に対応する液晶のことである。位置の規則性がないので、液体と同様の流動性を有している。スメクティック液晶は少なくとも１次元的な重心秩序、別の言葉で言うなら層状構造を有する液晶である。また、層構造に対して分子が傾いているかどうかや、それぞれの層の内部で各々の分子がどのような秩序を有しているのかなどから

、さらにいくつかの相に分類される。

本発明に用いられる液晶は、上記のサーモトロピック液晶とリオトロピック液晶、ネマティック液晶やスメクティック液晶のいずれであってもよい。液晶を用いる利点は、金属イオンの輸送、保持、水素イオンとの置換を柔軟に行い、且つ金属イオンの有無に関わらず、規則的な分子、ひいては様々な官能基が金属イオンを同じような配座で取り巻き、その状態を維持することで、金属イオンの選択性をより高められると期待されるからである。

[0031] 一般式(1)で表される化合物が液晶性を発現することは、金属塩、特にリチウム塩を回収する素材として用いられる場合により好ましいと考えられる。

理論に拘束されることを意図するものではないが、本発明の化合物からなる組成物は、所望の金属塩を含む液体から金属塩を捕捉し、次に溶出するという操作を繰り返すことを想定しているので、その組成物は膨張、収縮の繰り返しに対する耐久性が求められる。従って、剛直な結晶体や金属有機構造体MOF(Metal Organic Framework)では金属塩の捕捉時は安定であるが、溶出時、金属イオンが水素原子に置換された状態は熱力学的な不安定状態であり、その繰り返し耐久性が問題となる。また、捕捉と溶出とはいずれも金属イオンが多量に高速にその組成物内を移動する必要があり、金属イオンの捕捉部位の近傍には、その金属イオンの通り道となる部位が必要であり、構造的な柔軟性が求められる。その点で、本発明の化合物が液晶性を発現すると、化合物は柔軟性を有し、均質な加工性を有する点でも好ましい。

[0032] もう一つの液晶性の利点は、結晶のような規則的構造が累積されることである。例えば、リチウム塩は正四面体構造で安定化することが知られており、その際のリチウムイオンと酸素原子の距離は2.0オングストロームであり(非特許文献5)、液晶に組込むことで、一定の大きさの正四面体構造を形成できる位置関係で累積構造をより安定化できる。なお、ナトリウムによる正四面体構造の場合のナトリウムイオンと酸素原子の距離は 2.4 ± 0.2

オングストロームであり(非特許文献6)、かなり大きな差異があることが分る。従って、本発明の化合物のリチウム塩を、好ましくはその液晶構造を呈するリチウム塩の組織構造を重合固定化し、その重合組成物からリチウムイオンを溶出した組成物は、相対的にナトリウムイオンよりリチウムイオンをより選択的に捕捉しやすいと期待される。

[0033] 本発明の化合物において3一位に液晶性のメソゲン基を置換させることにより、自己組織化構造による高密度化を図ることが可能となる。

[0034] 本発明のもう1つの態様は、一般式(1)においてMが配位子を有してもよい1価以上の金属イオンである化合物からなる組成物である。

[0035] 本発明のもう1つの態様は、一般式(1)で表される化合物が重合性基を有し、その重合性基によって該化合物が重合して、当該化合物を構成単位(繰返し単位)とする重合体を含む重合組成物である。

前記重合組成物の好ましい側面において、一般式(1)で表される化合物はMとして配位子を有してもよい1価以上の金属イオンを含む。アセチルアセトンが金属イオンと錯体を形成してなるいわゆるアセチルアセトナートとしては、はほぼ全ての金属イオンが該当する。従って、どの金属原子のイオンが好ましいと限定されるものではないが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、第一乃至第四遷移金属、土類金属、ホウ素族のイオンが含まれる。

他方、溶存する金属を選択的に捕捉するという本発明の用途の1つからは、希少金属元素のイオンが挙げられ、具体的には、プラチナ、パラジウム、インジウム、ガリウム、セシウム、ルビジウム、モリブデン、バナジウム、スカンジウム、イットリウム、ウラニウム、リチウムなどのイオンが挙げられる。

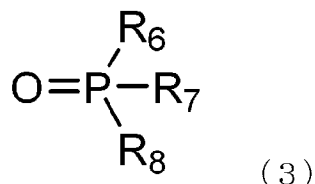
また、近年の電気自動車(EV)等に用いられるリチウムイオン二次電池等の構成成分として炭酸リチウムの需要が高まっており、塩湖等から溶存するリチウムイオンを選択的に捕捉するという用途からは、Mはリチウムイオンであることが好ましい。

[0036] 上記組成物又は重合組成物は、好ましくは、自己組織化による累積構造を

有する。

[0037] 本発明のもう1つの態様は、前記一般式(1)表される化合物と、下記一般式(3)で表される化合物を含む組成物である。

[化3]



[0038] 式(3)中、 R_6 、 R_7 及び R_8 は、それぞれ独立して、置換または無置換のアルキル基、アリール基又は複素環基を表し、これらの基は、 R_5 で詳述した重合性基を含んでいてもよい。

ここで、 R_6 、 R_7 及び R_8 のいずれか2つは一緒になって、これらが結合している燐原子を含む5～7員の環を形成してもよい。

また、 R_6 、 R_7 及び R_8 のいずれか1を介して2量体を形成してもよい。

$\text{R}_6 \sim \text{R}_8$ の各々には重合性基は含まれないか、または $\text{R}_6 \sim \text{R}_8$ の少なくとも一つに重合性基が含まれる。

[0039] 置換または無置換のアルキル基、アリール基、複素環基については、 R_1 及び R_2 について説明したのと同様である。

[0040] R_6 、 R_7 及び R_8 のいずれか2つは一緒になって、これらが結合している燐原子を含む5～7員の環は、更に、N、O又はS原子を含んでもよい。

また、5～7員の環は、不飽和結合を含んでもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、エトキシエトキシ基、エトキシジエチレンオキシ基)、アミノ基(例えば、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジメチルアミノエチルアミノ基)が挙げられる。

[0041] R_6 、 R_7 及び R_8 のいずれか1を介して2量体を形成してもよい。このような化合物としては、例えば、アルキル(メチレン基、エチレン基等)を介して2量体を形成する場合(後述する化合物(3)-7、(3)-8)、ベン

ゼン環を介して2量体を形成する場合（後述する化合物（3）－9、（3）－10）等が挙げられる。

[0042] すなわち、一般式（1）で表される化合物は、さらに一般式（3）で表されるフォスフィンオキシド化合物と安定なリチウム塩を形成することが分った。その場合、フォスフィンオキシド化合物はアセチルアセトンの二倍当量が好ましい。

従って、二官能のフォスフィンオキシド基が隣り合う炭素原子に置換された一分子のフォスフィンオキシド化合物はより好ましい。一般式（3）の R_6 、 R_7 及び R_8 は、置換または無置換のアルキル基、アリール基、複素環基を表し、その各々には重合性基は含まれないか、または R_6 乃至 R_8 の少なくとも一つに含まれる。

前記重合組成物の好ましい側面において、一般式（1）で表される化合物はMとして配位子を有してもよい1価以上の金属イオンを含む。

[0043] 本発明のもう1つの態様は、一般式（1）で表される化合物及び一般式（2）で表される化合物の少なくとも一つが重合性基を有し、その重合性基によって当該化合物が重合して、当該化合物を構成単位（繰返し単位）とする重合体を含む、重合組成物である。

前記重合組成物の好ましい側面において、一般式（1）で表される化合物はMとして配位子を有してもよい1価以上の金属イオンを含む。

[0044] 上記組成物又は重合組成物は、好ましくは、自己組織化による累積構造を有する。

それゆえ重合組成物は、重合時にその自己組織化による累積構造を維持したまま固定化されることが好ましいので、重合性基を含む側鎖が一分子に複数本含まれるか、重合時には前述した重合性基が一分子に複数個含まれる分子、すなわち架橋性分子が含まれることも好ましい態様である。

[0045] 本発明の更に1つの態様は、Mが配位子を有してもよい1価以上の金属イオンであり、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも一つに重合性基が含まれる一般式（1）で表される化合物からなる組成物を重合した後、その金属塩を溶出し、Mを水

素原子に置換することを含む、重合組成物の製造方法である。

[0046] また、本発明の更に1つの態様は、Mが配位子を有してもよい1価以上の金属イオンである一般式(1)で表される化合物及び一般式(3)で表される化合物を含む組成物であって、両方の化合物の少なくとも一つが重合性基を有し、この組成物を重合した後、その金属塩を溶出し、Mを水素原子に置換することを含む、重合組成物の製造方法である。

[0047] また、本発明の更に1つの態様は、上記した重合組成物の製造方法で得られる重合組成物を用いて、金属イオンを選択的に捕捉する方法である。

[0048] 理論に拘束されることを意図するものではないが、Mが配位子を有してもよい1価以上の金属イオンである一般式(1)で表される化合物は、アセチルアセトン基の3-位に導入された機能性置換基、または、一般式(3)で表される化合物等の共存化合物によるMへの配位等によってなる組成物を構成し、さらにその組成物は、上記機能性置換基によって相分離し、好ましくは、組成物内に累積構造を有する。そして、その化合物が重合性基を有し、または、共存化合物が重合性基を有すると、その相分離構造、累積構造の異方性配向状態を固定化することが可能となり、金属イオンMの安定な鑄型構造を形成することができるため好ましい。

重合性基としては、エチニル基、プロパギル基、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、エポキシ基、グリシジル基、ブタンジエニル基、ソルビル基等が挙げられるが、非極性なブタンジエニル基は長鎖アルキル基末端に含まれてもその疎水性、立体構造に大きな変化を及ぼさないので、不安定な液晶相構造を再現しやすく、その異方性構造を維持しながら重合することが期待される。また、アクリロイル基などは極性基ではあるが、他官能アクリロイル基を含む架橋性化合物を共存させることで架橋反応が高速に進み、異方性構造を維持しつつ高分子量の架橋重合物が得られる。従って、どのような重合物が必要かによって、重合性基は適宜選択される。

更に、その組成物が重合される過程で、上記異方性配向状態が固定化され

てなり、結果的に、その金属イオンMが溶出されたときに、その組成物が金属イオンMを選択的に捕捉できる鋳型構造機能を発現することができる。前記した本発明の重合組成物の製造方法には、この一連の製造過程が包含される。

[0049] 本発明の1つの実施態様は、一般式(1)で表されるMがリチウムイオンであり、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも一つに重合性基が含まれる有機金属化合物からなる組成物を重合したのち、そのリチウムイオンを塩酸で溶出し、Mが水素原子に置換された重合組成物を製造する方法である、ここで得られる重合組成物は、大量に溶存するナトリウム塩と希薄に溶存するリチウム塩を含む海水から、高選択的にリチウム塩のみを回収する機能を有するものである。従って、他の金属によって同様の操作を施せば、その金属を高選択的に回収できる重合組成物となる。

[0050] 具体的操作としては、一般式(1)で表される化合物と、好ましくは等当量以上の捕捉しようとする金属イオンMの塩(例えば、塩酸塩、臭酸塩、リン酸塩、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩等)、及び一般式(1)で表される化合物を十分に解離させ得る等当量以上の塩基(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、ピリジン、トリエチルアミン、ジアザビスクロウンデカノン等)を適切な溶媒(例えば、水、メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等およびこれらの混合物)に完全に溶解させることが好ましい。

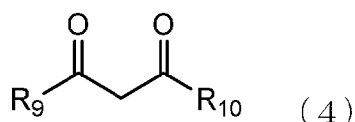
次に、一般的には、溶媒の溜去または貧溶媒の添加及びまたは冷却操作により生成した有機金属塩を単離するが、溶液状態で熱、紫外線などにより重合させたのち、塗布法により薄膜化したり、または重合させる過程で微粒子化させるなどして、所望の形態の重合組成物として得ることができる。

好ましい重合組成物としては、液晶相構造を形成させ、その相分離構造、累積構造を重合により固定化して得られるものである。この時に、液晶相構造の配向秩序度が温度に依存し、低いほどその秩序度が大きいので、その低い温度下で重合することが好ましい。

[0051] 以下に、本発明の一般式（１）で表される化合物の製造方法について述べる。

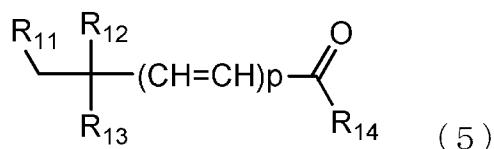
一般式（１）で表される化合物（Mが水素イオンの場合）は、適切な塩基の存在下、一般式（４）で表されるアセチルアセトンまたはその誘導体と一般式（５）で表される α -ハロアセチル化合物または α -ハロクロトニル化合物の縮合反応により合成される。反応速度に応じて、加熱してもよい。

[0052] [化4]



[0053] 式（４）中、 R_9 及び R_{10} は置換または無置換のアルキル基、アリール基、複素環基、アルケニル基又はアルキニル基を表し、好ましくは、置換または無置換のアルキル基、アリール基又は複素環基である。これらの基は、 R_5 で詳述した重合性基を含んでいてもよい。

[0054] [化5]



[0055] 式（５）中、 R_{11} はハロゲン元素を表し、 R_{12} 及び R_{13} は、水素原子、置換または無置換のアルキル基、アリール基、複素環基を表し、 R_{14} は置換または無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を表す。これらの基は、 R_5 で詳述した重合性基を含んでいてもよい。 p は0または1を表す。

[0056] R_{11} のハロゲン元素としては、塩素、臭素、フッ素が挙げられ、塩素、臭素が好ましい。

[0057] 式（４）における R_9 及び R_{10} は、夫々、式（１）における R_1 及び R_2 に対応する。また、式（５）における R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} は、夫々、式（１）に

における R_3 、 R_4 及び R_5 に対応する。従って、 R_9 及び R_{10} における置換または無置換のアルキル基、アリール基、複素環基、アルケニル基又はアルキニル基、 R_{12} 及び R_{13} における置換または無置換のアルキル基、アリール基、複素環基、 R_{14} における置換または無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基については、式 (1) における $R_1 \sim R_5$ について説明したのと同様である。

[0058] 一般式 (4) における R_9 及び R_{10} 、一般式 (5) における R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} の各々には重合性基は含まれないか、または、これらの少なくとも一つに重合性基が含まれる。

重合性基としては、エチニル基、プロパギル基、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、エポキシ基、グリシジル基、ブタンジエニル基、ソルビル基等が挙げられる。これら重合性基は含まれなくともよいが、好ましくは、 $R_9 \sim R_{10}$ 、 $R_{12} \sim R_{14}$ の少なくとも一つに含まれ、 R_{14} に含まれるのが好ましく、 R_{14} の末端に含まれるのがより好ましい。

一般式 (5) において、 p は 1 または 0 を表す。但し、 $p = 0$ のとき、 R_{14} は炭素数 4 以下のアルコキシ基ではない。

[0059] 反応に用いる溶媒としては、求核性のない非プロトン性溶媒が好ましい。例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、トルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルプロピレン尿素、ジメチルスルホキシドが好ましく用いられる。

[0060] 化合物の製造条件として、特に機能性の官能基、例えば重合性基を分子内に有する場合には、本発明の製造方法では、最終段階で反応性の低 pK_a アセチルアセトン誘導体を反応させることが好ましく、したがって、温和な、

低温で素早く反応が進行する反応条件が好ましい。本発明者は、この観点で反応条件を詳細に検討し、用いる塩基の種類及びヨード塩の存在の有無が反応条件に大きく影響することを見出した。

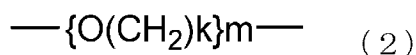
[0061] 塩基としては、無機塩基及び有機塩基を用いることができ、無機塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムが挙げられるが、本発明の製造法b法においては、有機塩基を用いることがより好ましい。有機塩基としては、例えば、トリエチルアミン、ジアザビシクロノネン（1，5－ジアザビシクロ〔4．3．0〕ノン－5－エン）やジアザビシクロウンデセン（1，8－ジアザビシクロ〔5．4．0〕ウンデカー7－エン）が好ましく用いられ、特にジメチルアミノピリジンが好ましい。

[0062] さらに、反応系中にヨード塩が共存すると反応が促進されることから好ましい。ヨード塩としては、ヨウ化カリウムやヨウ化テトラヘキシルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましく用いられる。その際、反応に用いられる溶媒に対してこれらヨード塩の溶解度が小さい場合が多く、その場合には、少量の水を共存させて溶解させることが好ましい。

水はプロトン性溶剤であるから、系内が塩基性であると加水分解が副反応として並行して起こるため、反応系をできるだけ中性に保つことが好ましい。実際に低 pK_a のアセチルアセトン誘導体を反応原料に用いる場合は、予め用いる塩基との塩形成を見込んで当量性を調節することが好ましい。

[0063] 本発明の好ましい側面においては、 R_{14} には下記一般式（2）で表される二価残基が含まれる。

[化6]



[0064] 式（2）中、 k は2または3を表し、2が好ましい。 m は1乃至20の整数を表すが、2乃至10が好ましく、3乃至6がより好ましい。

[0065] 上記の適切な塩基とは、一般式（4）あるいは一般式（5）で表される化合物がエステル基など塩基性加水分解が懸念される場合には、縮合によって水

を発生するプロトン性溶媒およびアルカリ金属の水酸化物や炭酸塩を避け、アセトンなどの非プロトン性溶媒と有機塩基(例えば、トリエチルアミン、ジアザビスクロノナン等)やアルカリ金属水素化物(例えば、水素化ナトリウム等)が好ましく用いられる。

[0066] 上記により得られた一般式(1)で表される化合物(Mが水素イオンの場合)を水、有機溶媒(メタノール、エタノール、イソプロパノール等)に溶解し、得られた溶液に略等当量の塩基(水酸化リチウム、炭酸リチウム、水酸化ナトリウム、水素化ナトリウム)を加え、所定時間攪拌後、溶媒を留去、真空乾燥することで一般式(1)で表される化合物のリチウム塩やナトリウム塩を得ることができる。それ以外の一般的方法としては、上記の一般式(1)で表される化合物またはその重合組成物を、該化合物が完全に解離できるバッファー(緩衝)液中に捕捉する金属塩を溶解した水溶液または有機溶剤との混合溶液中に溶解、分散し、所望の金属塩とし、それを適切な方法で単離する。

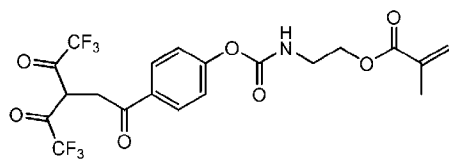
または、捕捉する金属塩を溶解した水溶液または有機溶剤との混合溶液を、その溶液のpHで完全に解離するpKaの上記の一般式(1)で表される化合物またはその重合組成物の固体(微粒子あるいは薄膜)と接触させて溶液中の金属と水素が置換するような適切な条件を設定することで、所望の金属塩を得ることができる。

[0067] 以下、前記一般式(1)から一般式(5)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

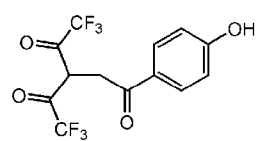
[0068]

[化7]

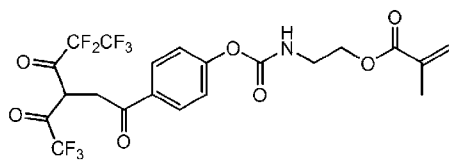
(1)-1



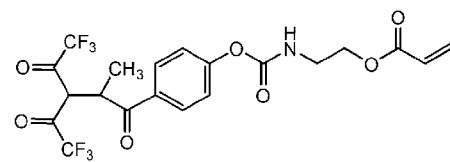
(1)-2



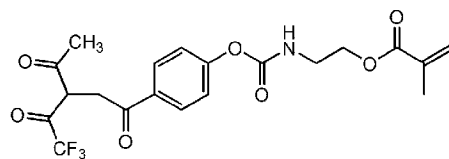
(1)-3



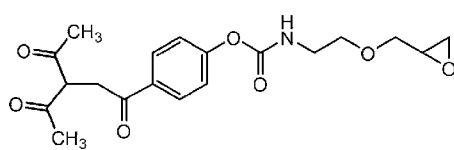
(1)-4



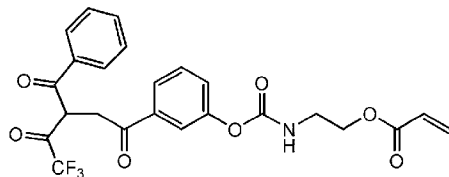
(1)-5



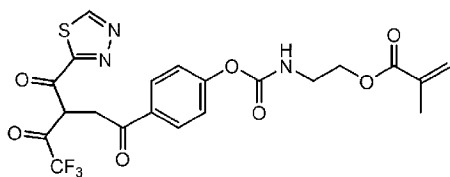
(1)-6



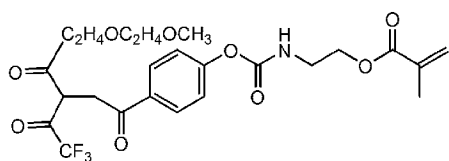
(1)-7



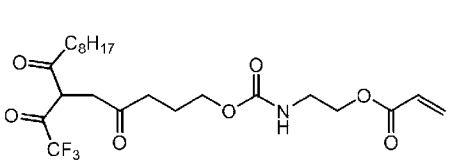
(1)-8



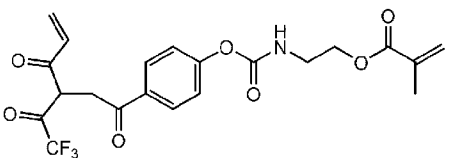
(1)-9



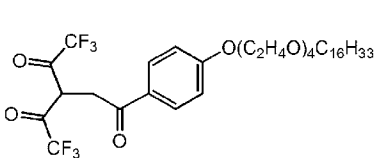
(1)-10



(1)-11



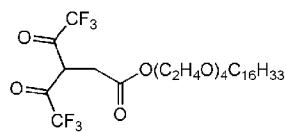
(1)-12



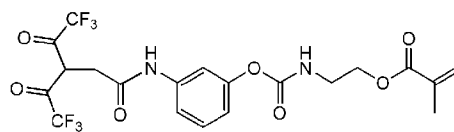
[0069]

[化8]

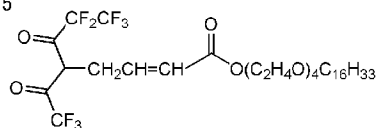
(1)-13



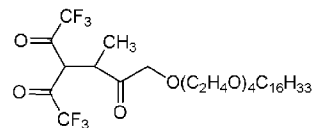
(1)-14



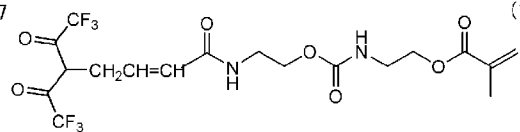
(1)-15



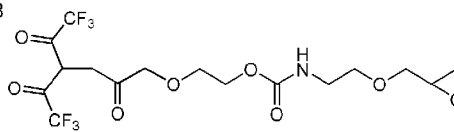
(1)-16



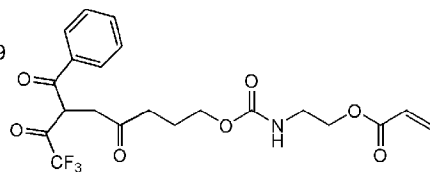
(1)-17



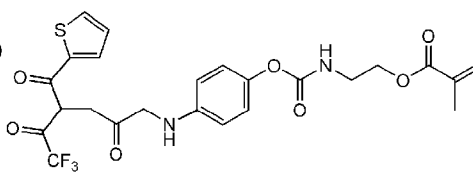
(1)-18



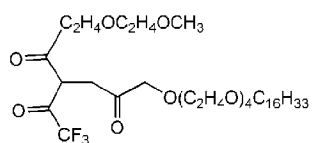
(1)-19



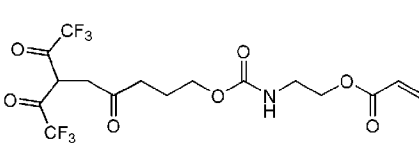
(1)-20



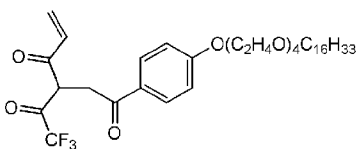
(1)-21



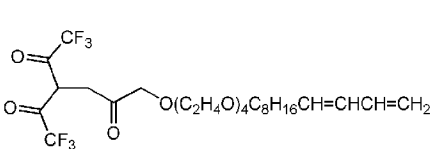
(1)-22



(1)-23



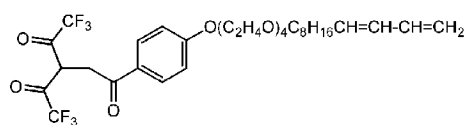
(1)-24



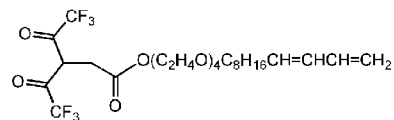
[0070]

[化9]

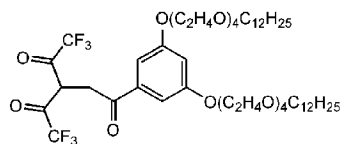
(1)-25



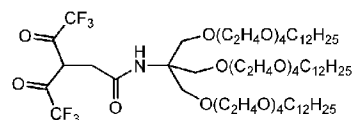
(1)-26



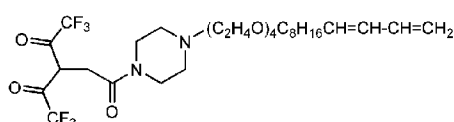
(1)-27



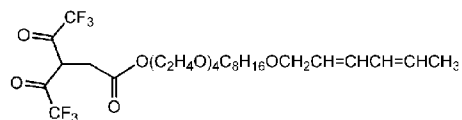
(1)-28



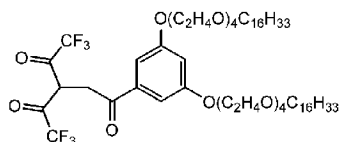
(1)-29



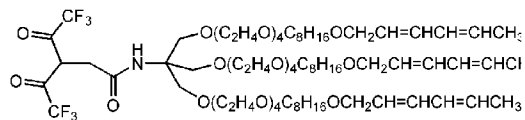
(1)-30



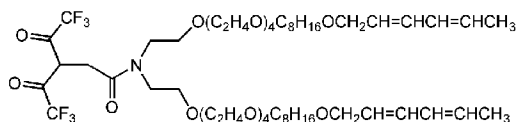
(1)-31



(1)-32

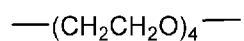


(1)-33

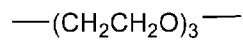


[0071] [化10]

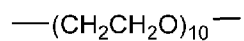
(2)-1



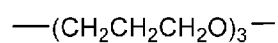
(2)-2



(2)-3



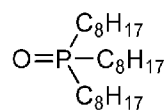
(2)-4



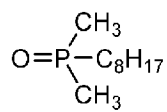
[0072]

[化11]

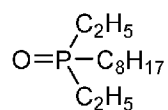
(3)-1



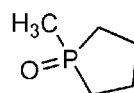
(3)-2



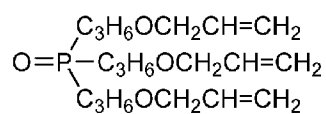
(3)-3



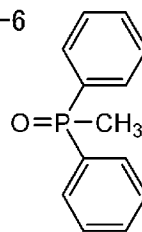
(3)-4



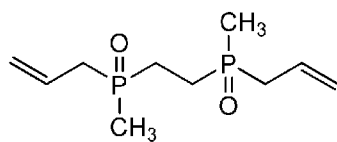
(3)-5



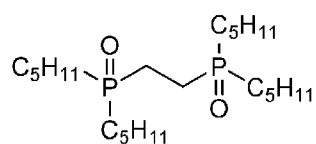
(3)-6



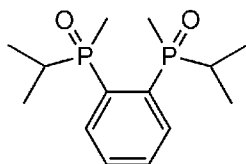
(3)-7



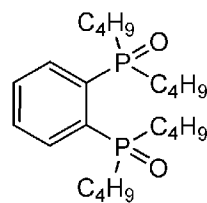
(3)-8



(3)-9



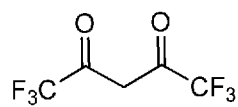
(3)-10



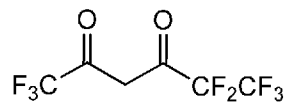
[0073]

[化12]

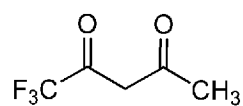
(4)-1



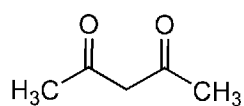
(4)-2



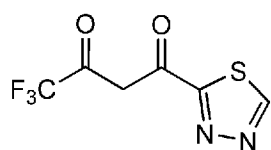
(4)-3



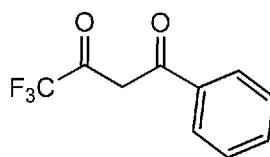
(4)-4



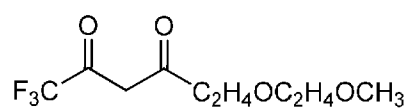
(4)-5



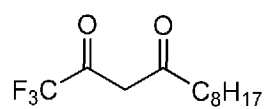
(4)-6



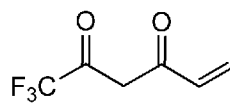
(4)-7



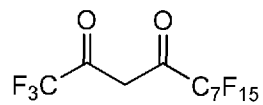
(4)-8



(4)-9



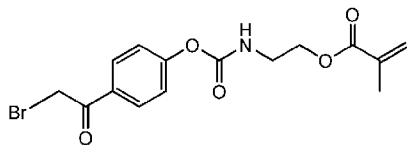
(4)-10



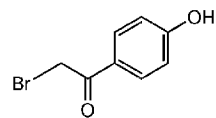
[0074]

[化13]

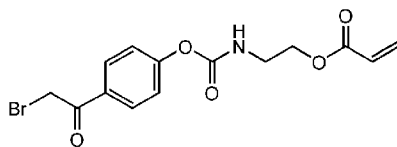
(5)-1



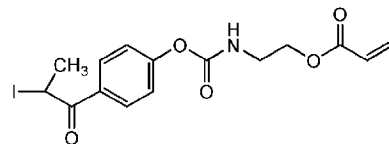
(5)-2



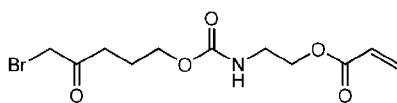
(5)-3



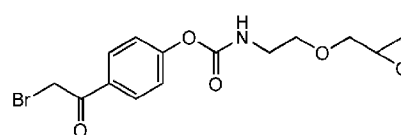
(5)-4



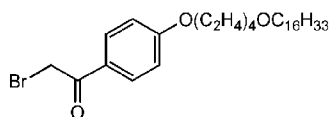
(5)-5



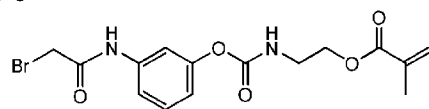
(5)-6



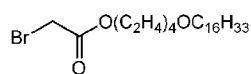
(5)-7



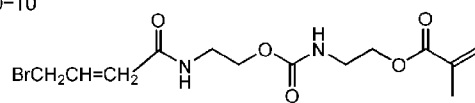
(5)-8



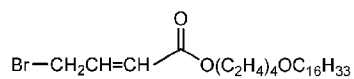
(5)-9



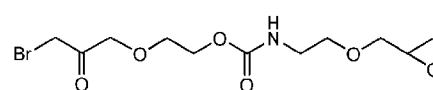
(5)-10



(5)-11



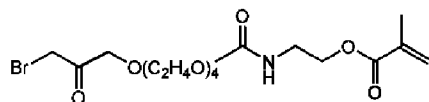
(5)-12



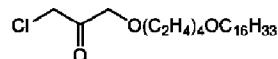
[0075]

[化14]

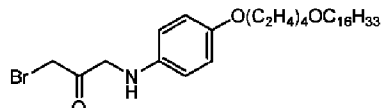
(5)-13



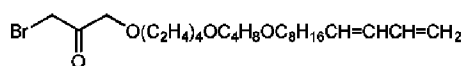
(5)-14



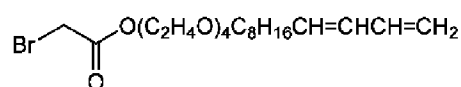
(5)-15



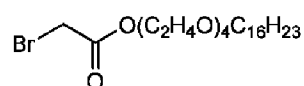
(5)-16



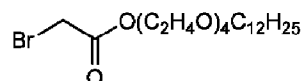
(5)-17



(5)-18



(5)-19



実施例

[0076] 以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0077] <材料および合成>

以下の実施例において、試薬および溶媒はすべて、アルドリッチケミカル社または東京化成工業（株）または和光純薬工業（株）から入手した。

[0078] <機器分析>

^1H -および ^{13}C { ^1H } -NMRスペクトルは、日本電子（株）（JEOL）製 JNM-ECX400Delta V5 スペクトロメータを用いて測定した。

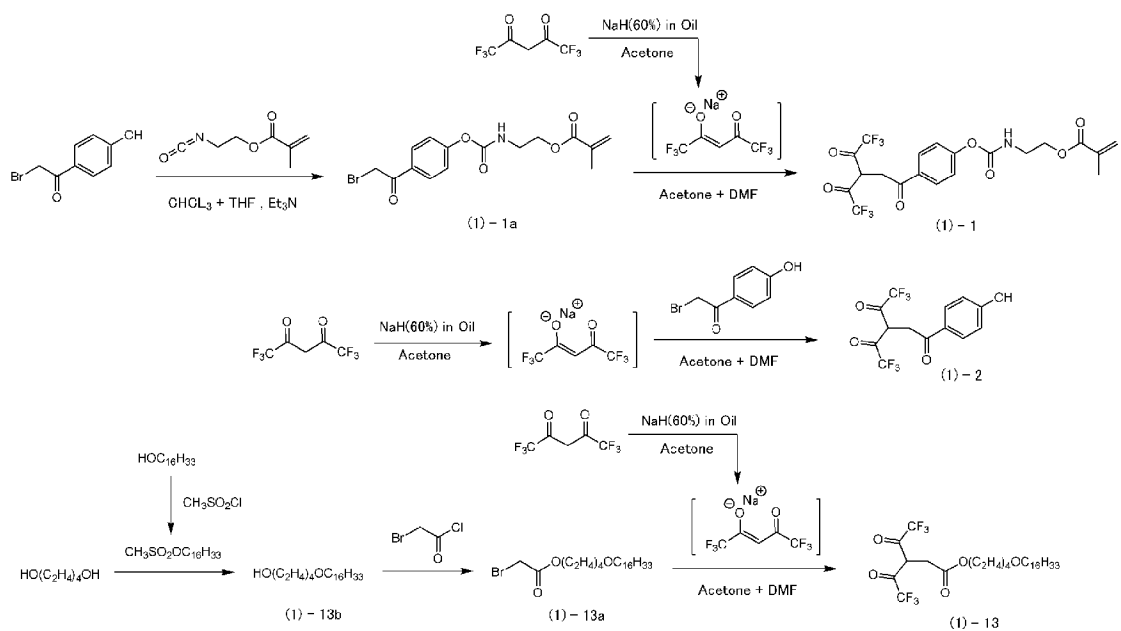
FT-IRスペクトルの測定は、METTLER TOLEDO(株)製 FP-90 Central Processor で制御された FP82HT ホット

ステージを装備した日本分光（株）（JASCO）製 I R T - 5 0 0 0 顕微鏡および J A S C O 製 F T - I R 6 1 0 0 スペクトロメータで行った。

X線回折（XRD）パターンは、加熱装置を装備したリガク社（R i g a k u）製 R I N T - 2 5 0 0 回折装置により、線源：C u K α 線を用いて測定した。

[0079] 下記スキーム 1 に示す合成経路を用いて化合物（1）- 1、（1）- 2 および（1）- 1 3 を得た。

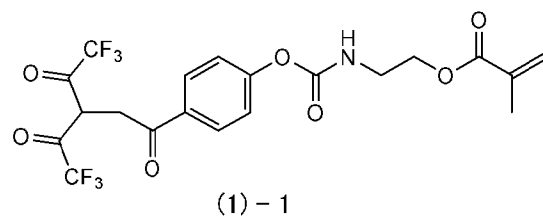
< スキーム 1 >



[0080] （合成実施例 1）

化合物（1）- 1 の合成

[0081]



[0082] 工程 1 : 2 - ((4 - (2 - ブロモアセチル) フェノキシ) カルボニル) アミノ) エチル メタクリレート (1) - 1 a の合成

2 - ブロモ - 1 - (4 - ヒドロキシフェニル) エタン - 1 - オン (2.2

3 g, 10.4 mmol) および 2-イソシアノエチル メタクリレート (1.60 mL, 11.3 mmol) の乾燥テトラヒドロフラン (4.0 mL) 溶液に、0 °C で、ゆっくりとトリエチルアミン (0.35 mL, 2.5 mmol) を添加した。その後、混合物を室温で 3 時間攪拌した。反応混合物を、希塩酸 (ca. 5 %) 中に加え、生成物を酢酸エチルで抽出した。有機相を水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過、次いで溶媒を留去した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカ、n-ヘキサン : 酢酸エチル (2 : 1)) で精製し、真空乾燥して、標題の化合物を白色固体で得た (収量 3.01 g、収率 81%)。

[0083] ^1H NMR (400 MHz, DMSO, δ): 8.10 (t, 1H), 7.95 (d, 2H), 7.25 (d, 2H), 6.06 (d, 1H), 5.65 (d, 1H), 4.88 (s, 2H), 4.15 (t, 2H), 3.35 (t, 2H), 1.84 (s, 3H) ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ): 191.16, 167.07, 155.79, 154.30, 136.31, 131.25, 130.98, 130.31, 126.58, 122.66, 122.34, 63.60, 34.56, 18.53 I R (neat) cm^{-1} : 3355.5, 2955.4, 1741.4, 1716.3, 1682.6, 1636.3, 1601.6, 1638.0, 1500.4, 1455.0, 1434.8, 1413.6, 1320.0, 1298.8, 1281.5, 1215.9, 1197.6, 1167.7, 1110.8, 1040.4, 1011.5, 993.2, 951.7, 852.4, 815.7, 761.7, 701.0

[0084] 工程 2 : 2-((4-(5,5,5-トリフルオロ-4-オキソ-3-(2,2,2-トリフルオロアセチル)ペンタノイル)フェノキシ)カルボニル)アミノ)エチル メタクリレート (1) - 1 の合成

1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロペンタン-2,4-ジオン (1.15 mL, 8.13 mmol) のアセトン (5.0 mL) 溶液に、0 °C で、ゆっくりと水素化ナトリウム in Oil (60%) (0.324 g, 8.1 mmol) を添加した。30 分攪拌した後、2-((4-(2-ブロモアセチル)フェノキシ)カルボニル)アミノ)エチル メタクリレート (1.5 g, 4.05 mmol) を添加した。その後、この混合物にジメチルホルムアミド (15 mL) を添加し、100 °C で 10 時間攪拌した。反応混合物に、n-ヘキサン : 酢酸エチル (2 : 1) 50 mL を加え、0 °C で 2 時

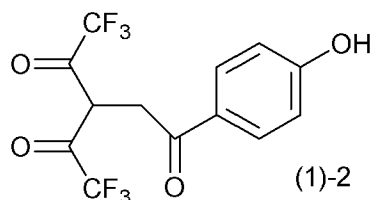
間攪拌した後、生成した白色沈積物をろ過した。これを酢酸エチル（10 mL）に加熱溶解し、メタノール／氷浴中で2時間攪拌した後、30分間静置し、上澄み溶液をデカントした。この操作を6度繰り返し、標題の化合物を白色固体で得た（収量0.30 g、収率15%）。

[0085] ^1H NMR (400 MHz, DMSO, δ): 8.05 (t, 1H), 7.95 (d, 2H), 7.20 (d, 2H), 6.06 (d, 1H), 5.65 (d, 1H), 5.04 (t, 1H), 4.75 (d, 2H), 4.15 (t, 2H), 3.35 (t, 2H), 1.84 (s, 3H) ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ): 198.60, 167.08, 155.40, 154.40, 154.26, 136.31, 131.90, 129.74, 126.57, 122.59, 122.27, 122.12, 70.31, 65.81, 63.61, 18.51 IR (neat) cm^{-1} : 3428.8, 3377.7, 3323.7, 3071.1, 2959.2, 2935.1, 2899.5, 2791.5, 1713.4, 1681.6, 1638.2, 1602.6, 1545.7, 1501.6, 1451.2, 1420.3, 1338.4, 1296.9, 1271.8, 1226.5, 1171.5, 1110.8, 978.7, 860.1, 814.8

[0086] (合成実施例2)

化合物(1)－2の合成

[0087]



[0088] 工程1 : 5, 5, 5-トリフルオロ-1-(4-ヒドロキシフェニル)-3-(2, 2, 2-トリフルオロアセチル)ペンタン-1, 4-ジオン(1)－2の合成

1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロペンタン-2, 4-ジオン(5.31 mL、37.5 mmol)のアセトン(10.0 mL)溶液に、室温下、水酸化カリウム(2.18 g、38.9 mmol)とポリエチレングリコール400(0.75 mL)を添加した。2時間攪拌した後、2-ブロモ-1-(4-ヒドロキシフェニル)エタン-1-オン(8.065 g、37.5 mmol)を添加した。その後、この混合物を10時間加熱還流した。反応混合物を濃縮した後、希塩酸(c a. 5%)を加え、生成物を酢酸エチル

で抽出した。有機相を水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過、次いで溶媒を留去した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー（シリカ、クロロホルム：酢酸エチル（2：1））で精製し、真空乾燥して、標題の化合物を白色固体で得た（収量 13.1 g、収率 70%）。

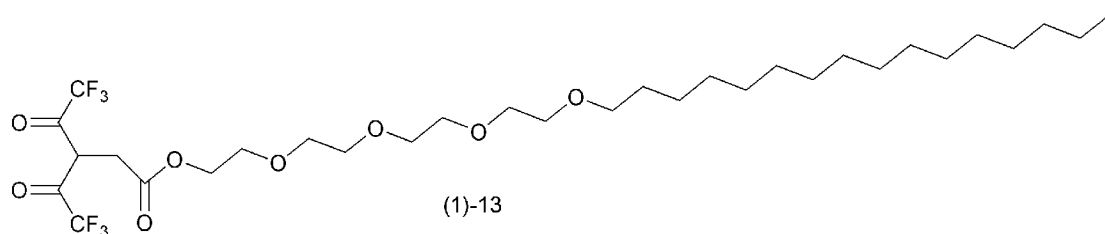
[0089] ^1H NMR (400 MHz, DMSO, δ): 10.35(s, 1H), 7.80(d, 2H), 6.86(d, 2H), 4.90(t, 1H), 4.70(d, 2H), ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ): 197.64, 162.74, 130.61, 126.54, 115.84, 65.32

IR (neat) cm^{-1} : 3417.2, 3250.4, 1676.8, 1606.4, 1592.9, 1518.7, 1456.0, 1413.6, 1312.3, 1279.5, 1227.5, 1171.5, 1115.6, 1088.6, 978.7, 833.1, 700.0

[0090] (合成実施例 3)

化合物 (1) - 13 の合成

[0091]



[0092] 工程 1 : 3, 6, 9, 12-テトラオキサオクタコサン-1-オール (1) - 13b の合成

ヘキサデカノール (84.3 g、348 mmol) のテトラヒドロフラン (250 mL) 溶液に、氷冷下、ゆっくりとメタンスルホニルクロリド (41.84 g、365 mmol) を添加したのち、ゆっくりとピリジン (30.0 mL、365 mmol) を添加した。その後、混合物を室温で 10 時間攪拌した。反応混合物を濃縮し、希塩酸 (ca. 5%) 中に加え、生成物を酢酸エチルで抽出した。有機相を水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過、次いで溶媒を留去し、真空乾燥して、無色固体のヘキサデシルメタンスルホナートを得た。

テトラエチレングリコール (35.6 g、183 mmol) に、室温下、 t -ブトキシカリウム (6.06 g、54.0 mmol) を添加し、30分

間攪拌した後、140℃に加熱した。2-ブロモ-1-(4-ヒドロキシフェニル)エタン-1-オン(8.065g、37.5mmol)を添加した。その混合物に、ヘキサデシルメタンスルホナート(17.3g、54.0mmol)を4回に分けて添加し、さらに5時間加熱した。反応混合物を冷却した後、希塩酸(ca. 5%)を加え、生成物を酢酸エチルで抽出した。有機相を水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過、次いで溶媒を留去した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー(シリカ、酢酸エチル)で精製し、真空乾燥して、(1)-13bを白色固体で得た(収量13.6g、収率60%)。

[0093] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 3.71(t, 2H), 3.55–3.68(m, 14H), 3.43(t, 2H), 1.55(t, 2H), 1.25(s, 26H), 0.86(t, 3H)

[0094] 工程2: 3, 6, 9, 12-テトラオキサオクタコシル 2-ブロモアセテート(1)-1aの合成

3, 6, 9, 12-テトラオキサオクタコサン-1-オール(5.0g、11.9mmol)のジクロロメタン(9.0mL)溶液に、トリエチルアミン(2.8mL、20.2mmol)を添加した。これに、ブロモアセチルクロリド(1.5mL、17.9mmol)を-78℃でゆっくりと添加した。3時間攪拌した後、終夜で室温まで戻した。希塩酸(ca. 5%)を加え、生成物をジクロロメタンで抽出した。有機相を水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過、次いで溶媒を留去した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー(シリカ、酢酸エチル:クロロホルム(1:9))で精製し、真空乾燥して、(1)-13aを淡黄色wax状固体で得た(収量4.7g、収率73%)。

[0095] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 4.32(t, 2H), 4.10(s, 2H), 3.72(t, 2H), 3.63–3.65(m, 10H), 3.57(t, 2H), 3.43(t, 2H), 1.57(m, 2H), 1.15–1.30(m, 26H), 0.85(t, 3H)

IR (neat) cm^{-1} : 2952.5, 2917.8, 2850.3, 1756.8, 1467.6, 1415.5, 1376.9, 1351.9, 1293.0, 1251.6, 1184.1, 1133.0, 1036.6, 963.3, 870.7, 780.1

, 721.2

[0096] 工程3：3, 6, 9, 12-テトラオキサオクタコシル 5, 5, 5-トリフルオロ-4-オキソ-3-(2, 2, 2-トリフルオロアセチル)ペンタノエート(1)-13の合成

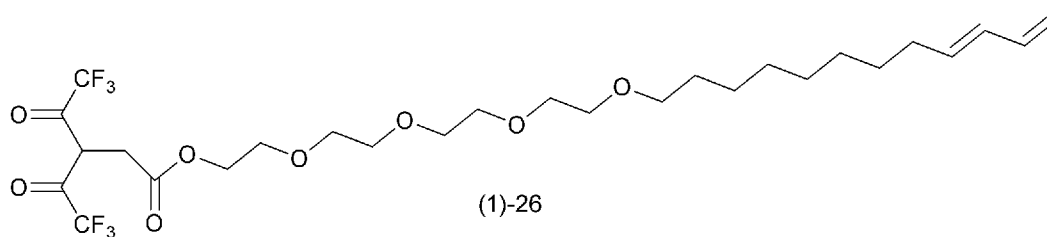
1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロペンタン-2, 4-ジオン(0.539 mL, 3.81 mmol)のテトライドロフラン(5.0 mL)溶液に、0℃で、ゆっくりと水素化ナトリウム in Oil (60%) (0.148 g, 3.7 mmol)を添加した。30分撹拌した後、2-((4-(2-ブロモアセチル)フェノキシ)カルボニル)アミノ)エチル メタクリレート(1.0 g, 1.85 mmol)を添加した。その後、120℃で24時間撹拌した。反応混合物を、希塩酸(ca. 5%)中に加え、生成物を酢酸エチルで抽出した。有機相を水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過、次いで溶媒を留去した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー(シリカ、クロロホルム：酢酸エチル(3：1))で精製し、真空乾燥して、(1)-13を淡褐色固体で得た(収量0.60 g、収率24%)。

[0097] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 4.40(t, 1H), 4.30-4.36(m, 2H), 3.77(t, 1H), 3.71(t, 1H), 3.60-3.66(m, 8H), 3.56(m, 2H), 3.43(t, 2H), 1.5-1.58(m, 2H), 1.20-1.32(m, 14H), 0.85(t, 3H) ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ): 198.71, 168.92, 167.46, 162.59, 158.61, 158.34, 157.92, 157.66, 101.38, 71.64, 70.71, 70.66, 70.60, 70.04, 69.17, 68.82, 68.46, 65.91, 65.24, 63.68, 63.23, 63.17, 40.90, 31.98, 29.75, 29.67, 29.60, 29.54, 29.41, 27.00, 26.11, 22.74, 14.17, 13.97 IR (neat) cm^{-1} : 3448.1, 2951.5, 2917.8, 2850.3, 1750.1, 1637.3, 1467.6, 1377.9, 1350.9, 1323.9, 1278.6, 1223.9, 1101.6, 1039.4, 991.2, 951.7, 871.7, 721.2

[0098] (合成実施例4)

化合物(1)-26の合成

[0099]



[0100] 工程 1 : 3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラコシル-21, 23-ジエニル-1-オール (1) -26b の合成

1, 3-ジエニル-12-ヨードウンデカン (4.0 g、13.7 mmol) とテトラエチレングリコール (8.0 g、41.6 mmol) のテトラヒドロフラン (250 mL) 溶液に、氷冷下、水素化ナトリウム (0.56 g、14.0 mmol) を添加し、3時間攪拌した後、40℃で24時間加熱した。反応混合物を冷却した後、希塩酸 (ca. 5%) を加え、生成物を酢酸エチルで抽出した。有機相を水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過、次いで溶媒を留去した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカ、酢酸エチル) で精製し、真空乾燥して、(1) -26b を無色液体で得た (収量 3.49 g、収率 71%)。

[0101] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 6.30(m, 1H), 6.05(m, 1H), 5.70(m, 1H), 5.10(d, 1H), 4.95(d, 1H), 3.73(t, 2H), 3.65(m, 8H), 3.60(t, 2H), 3.45(t, 2H), 3.20(br, 1H), 2.06(t, 2H), 1.5-1.58(m, 2H), 1.20-1.32(m, 10H), ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 137.5, 136.0, 131.0, 115.0, 73.0, 71.8, 71.0, 70.8, 70.0, 62.0, 61.0, 55.0, 33.0, 30.5, 30.0, 29.5, 26.5, 21.0, 14.5 IR (neat) cm^{-1} : 3451.0, 2927.4, 2857.0, 1694.2, 1650.8, 1602.6, 1641.8, 1350.9, 1298.8, 1249.7, 1123.3, 1004.7, 950.7, 895.8

[0102] 工程 2 : 3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラコサン-21, 23-ジエニル 2-ブロモアセテート (1) -26a (= (5) -17) の合成

3, 6, 9, 12-テトラオキサオクタコシル-21, 23-ジエニル-1-オールを用い、(1) -13aの方法に準じて合成し、3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラコサン-21, 23-ジエニル 2-ブロモアセテート (1) -26a (= (5) -17) 無色透明液体を得た (収量 3.3 g

) 。

[0103] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 6.30(m, 1H), 6.05(m, 1H), 5.70(m, 1H), 5.10(d, 1H), 4.95(d, 1H), 4.33(m, 2H), 4.10(s, 1H), 3.88(s, 1H) 3.73(t, 2H), 3.65(m, 8H), 3.60(t, 2H), 3.43(t, 2H), 2.06(t, 2H), 1.5–1.58(m, 2H), 1.20–1.32(m, 10H), ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 167.5, 137.5, 136.0, 131.0, 115.0, 71.8, 71.0, 70.8, 69.0, 65.0, 41.0, 33.0, 30.5, 30.0, 29.5, 26.0 IR (neat) cm^{-1} : 3084.6, 2927.4, 2856.1, 1756.8, 1741.4, 1650.8, 1602.6, 1454.1, 1350.9, 1285.3, 1121.4, 1037.5, 1004.7, 951.7, 897.7

[0104] 工程 3 : 3, 6, 9, 12-テトラオキサオクタコシル-21, 23-ジエニル 5, 5, 5-トリフルオロ-4-オキソ-3-(2, 2, 2-トリフルオロアセチル)ペンタノエート (1)-26 の合成

3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラコサン-21, 23-ジエニル 2-ブロモアセテート (0.992 mL、2.07 mmol) のアセトン (32.5 mL) 溶液に、室温下、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロペンタン-2, 4-ジオン (0.585 mL、4.06 mmol) を滴下し、さらに、ヨウ化テトラエチルアンモニウム (0.535 mg、2.08 mmol) を添加したのち、ジメチルアミノピリジン (0.500 mg、4.10 mmol) をゆっくりと添加した。30分撹拌した後、水 3.0 mL を添加した。その後、24時間撹拌した。反応混合物を減圧濃縮したのち、3N塩酸と酢酸エチルの混合物を加え、生成物を酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ろ過、次いで溶媒を留去した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカ、*n*-ヘキサン:酢酸エチル (3:2)) で精製し、真空乾燥して、淡々黄色粘性液体の (1)-26 を得た (収量 0.77 g、収率 61%) 。

[0105] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 6.30(m, 1H), 6.05(m, 1H), 5.70(m, 1H), 5.10(d, 1H), 4.95(d, 1H), 4.30–4.36(m, 2H), 4.10(s, 1H), 3.73(t, 2H), 3.65(m, 8H), 3.60(t, 2H), 3.43(t, 2H), 2.06(t, 2H), 1.5–1.58(m, 2H), 1.20–1.32(m, 10H), ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ): 169.0, 167.5, 137.5, 136.0, 133.0, 132.5

, 131.5, 129.5, 116.5, 115.0, 71.8, 70.8, 69.0, 65.0, 41.0, 33.0, 30.5, 30.0, 29.5, 26.5, -5.5 ^{19}F NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ) : -76.0, -87.0 IR (neat) cm^{-1} : 3447.1, 3086.3, 2927.4, 2857.0, 1736.6, 1693.2, 1650.8, 1602.6, 1456.0, 1416.5, 1350.9, 1266.0, 1138.8, 1037.5, 1005.7, 962.7, 901.6, 874.6, 783.0, 723.2, 655.7

[0106] [実施例 1]

上記で合成した化合物 (1) - 1、(1) - 13、(1) - 26 のメタノール溶液に等当量の水酸化リチウムを加え、1 時間攪拌後、溶媒を留去、真空乾燥して、(1) - 1、(1) - 13、(1) - 26 のリチウム塩 (1) - 1 L、(1) - 13 L、(1) - 26 L を得た。また、(1) - 1 のリチウム塩 (1) - 1 L については、その二倍当量のトリオクチルフォスフィンオキシド (T O P O) を加えたメタノール溶液を、同様に 1 時間攪拌後、溶媒を留去、真空乾燥して、(1) - 1 L T O P O 錯体を得た。さらに、その錯体をシリコン基板上で 145 °C 15 分間加熱し、(1) - 1 L T O P O 錯体の加熱膜を得た。

[0107] (1) - 1 のリチウム塩 (1) - 1 L

[0108] IR (neat) cm^{-1} : 3351.7, 2956.3, 2892.7, 2811.7, 1714.4, 1656.6, 1638.2, 1592.0, 1545.7, 1508.1, 1456.0, 1430.9, 1371.1, 1299.8, 1267.0, 1172.5, 1114.7, 1098.3, 1040.4, 1002.8, 977.7, 946.9, 846.6, 822.5, 781.0, 702.0

[0109] (1) - 1 のリチウム塩 (1) - 1 L T O P O 錯体

[0110] IR (neat) cm^{-1} : 3296.7, 2953.5, 2923.6, 2854.1, 1720.2, 1656.6, 1633.4, 1572.7, 1543.7, 1505.2, 1465.6, 1429.0, 1367.3, 1334.5, 1300.8, 1284.4, 1250.6, 1195.7, 1166.7, 1145.5, 1099.2, 999.9, 977.7, 845.6, 823.5, 720.3

[0111] (1) - 1 のリチウム塩 (1) - 1 L T O P O 錯体の加熱膜

[0112] IR (neat) cm^{-1} : 2954.4, 2925.5, 2855.1, 1632.5, 1600.6, 1573.6, 1516.7, 1465.6, 1388.5, 1310.4, 1277.6, 1242.9, 1198.5, 1159.0, 1086.7, 847

.6, 794.5, 722.2

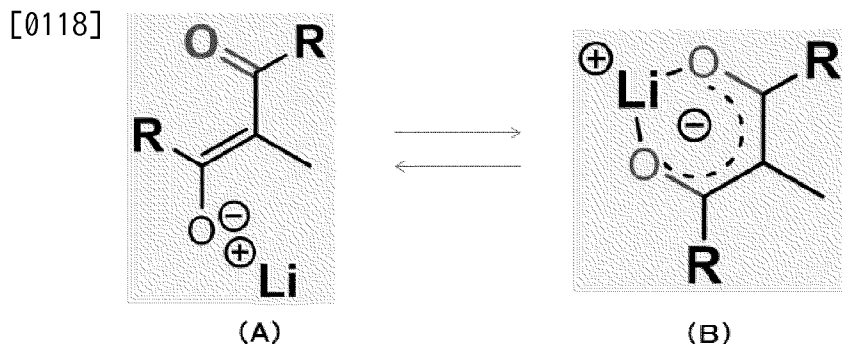
[0113] (1) - 13のリチウム塩 (1) - 13 L

[0114] IR (neat) cm^{-1} : 3426.9, 2917.8, 2850.3, 1677.8, 1605.5, 1467.6, 1419.4, 1350.9, 1325.8, 1299.8, 1239.0, 1121.4, 945.9, 884.2, 721.2

[0115] (1) - 26のリチウム塩 (1) - 26 L

[0116] IR (neat) cm^{-1} : 3447.1, 3084.6, 2927.4, 2857.0, 1649.8, 1602.5, 1457.0, 1435.7, 1350.9, 1297.9, 1259.3, 1180.2, 1122.4, 1003.8, 949.8, 898.7, 789.7, 680.7

[0117] 一般的に、 β -ジケトン $1660\sim1740\text{ cm}^{-1}$ に共役カルボニル基 $[-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}]$ (A) の吸収を示すが、リチウムイオン等の金属イオンとの塩形成により二つのカルボニル基とともに等価な共鳴環構造 (B) をとると $1550\sim1680\text{ cm}^{-1}$ に特徴的な幅広い吸収を与えることが知られている。



[0119] 図1の左は、(1) - 1、及びそのリチウム塩 (1) - 1 L、さらに (1) - 1 のリチウム塩 (1) - 1 L については、その二倍当量のトリオクチルフォスフィンオキシド (TOPO) を加えた (1) - 1 L TOPO 錯体及びその (1) - 1 L TOPO 錯体の加熱処理後のFT-IRスペクトルを示している。

図1の右は、(1) - 13、及びそのリチウム塩 (1) - 13 L のFT-IRスペクトルを示している。

[0120] 化合物 (1) - 1 は、 1713.4 cm^{-1} と 1681.6 cm^{-1} に大きな共役カルボニル基 (A) の吸収を示し、そのリチウム塩も 1714.4 cm^{-1}

¹と1656.6 cm⁻¹に同様に大きな共役カルボニル基（A）の吸収を示す。ところが、T O P Oが二当量存在すると、顕著に共鳴環構造（B）に平衡が偏り、それを加熱すると、完全に共役カルボニル基（A）が消失し、全て安定な共鳴環構造（B）のリチウム塩を形成したことが分かる。すなわち、化合物（1）-1は二当量のT O P Oがリチウム塩の捕捉を促進して安定なリチウム塩を形成する機能を有していることが分った。

一方、分子内にテトラエチレンオキシ基を有する化合物（1）-13は、単独しかも室温で完全に安定な共鳴環構造（B）のリチウム塩を形成する機能を有していることが分った。

すなわち、β-ジケトン分子末端に有する化合物は、単独または適切なリガンドを選択することにより熱的に安定なリチウム塩を形成し、リチウムを保持できることが分った。

[0121] [実施例2]

上記で合成した化合物（1）-1、（1）-13および（1）-26のメタノール溶液に等当量の水素化ナトリウムを加え、1時間攪拌後、溶媒を留去、真空乾燥して、（1）-1、（1）-13および（1）-26のナトリウム塩（1）-1N、（1）-13Nおよび（1）-26Nを得た。

[0122] （1）-1のナトリウム塩（1）-1N

[0123] IR (neat) cm⁻¹: 3539.7, 3346.9, 2956.3, 1719.2, 1656.6, 1640.2, 1592.9, 1565.9, 1510.0, 1453.1, 1429.0, 1320.0, 1300.8, 1261.2, 1214.9, 1169.6, 1110.8, 1087.7, 1039.4, 1000.9, 974.8, 945.0, 842.7, 817.7, 780.1

[0124] （1）-1のナトリウム塩（1）-1N T O P O錯体の加熱膜

[0125] IR (neat) cm⁻¹: 3302.5, 2925.5, 1711.5, 1656.6, 1594.8, 1511.0, 1433.8, 1321.0, 1263.2, 1253.5, 1177.3, 1092.5, 999.9, 979.7, 847.6

[0126] （1）-13のナトリウム塩（1）-13N

[0127] IR (neat) cm⁻¹: 3290.2, 2952.5, 2916.8, 2850.3, 1738.5, 1681.6, 1600.6, 1504.2, 1466.6, 1406.8, 1349.0, 1321.0, 1308.5, 1284.4, 1224.6, 110

6.0, 990.3, 964.2, 941.1, 884.2, 867.8, 721.2

[0128] 化合物(1)-1、(1)-13および(1)-26は、ともにリチウム塩の場合は、平衡が全て熱的に安定な共鳴環構造(B)に偏るが、ナトリウム塩の場合は必ず一部フリー体構造が残る。これはリチウム塩とナトリウム塩では、相対的にナトリウム塩よりリチウム塩の方が熱的に安定共鳴環構造(B)に平衡が偏っていることが示唆され、本発明の化合物はリチウム塩の高選択的な分離能を有していることが期待される。

[0129] [実施例3]

以下のX線回折(XRD)および偏光顕微鏡観察により、(1)-13は、層状構造をもったスメクチック液晶相を呈する液晶化合物であることが分かった。

<XRD>

23℃(液晶状態)における(1)-13のX線回折パターンを表1に示す。d格子面間隔比が1:1/2:1/3:1/4を示すことから層状構造をもつことを確認した。

[0130] [表1]

peak-No.	2θ [deg]	d [Å]	d格子面間隔比
1	1.98	44	1
2	4.18	21	1/2
3	6.4	13	1/3
4	8.6	10	1/4

[0131] 以下のX線回折(XRD)および偏光顕微鏡観察により、(1)-13のリチウム塩(1)-13Lも、層状構造をもったスメクチック液晶相を呈する液晶化合物であることが分かった。

<XRD>

23℃(液晶状態)における(1)-13LのX線回折パターンを表2に示す。(1)-13と酷似しているが、水素イオンがリチウムイオンに置き

換わったために、若干 d 格子面間隔は大きくなっているが、格子面間隔比は同様に $1 : 1/2 : 1/3 : 1/4$ を示すことから (1) - 13 L も同様に層状構造をもつことを確認した。

[0132] [表2]

peak-No.	2 θ [deg]	d [Å]	d格子面間隔比
1	1.97	44.9	1
2	4.13	21.4	1/2
3	7.02	12.6	1/3
4	8.42	10.5	1/4

[0133] [実施例4]

< 偏光顕微鏡観察 >

図3は、化合物 (1) - 13 の室温での偏光顕微鏡観察像である。液晶状態 (26℃) では、クロスニコル条件下、スメクチックB相に特有のテクスチャーが観察された。

図4は、化合物 (1) - 13 L の室温での偏光顕微鏡観察像である。液晶状態 (50℃) では、クロスニコル条件下、スメクチックB相に特有のテクスチャーが観察された。

[0134] [実施例5]

< 光重合反応の FT-IR による検証 >

(1) - 26 のリチウム塩 (1) - 26 L が薄膜状態で重合することを確認した。

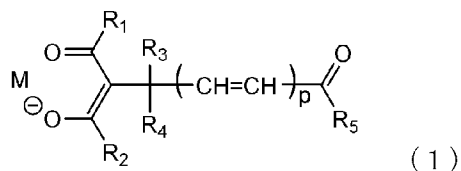
(1) - 26 L に 15 wt % の光重合開始剤である 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンを混合した 2 μ m 厚の薄膜を金蒸着基板上に形成し、紫外光を 30 分間照射し、その照射前後の FT-IR を測定した。その結果、図5に示すように、紫外光照射前 (緑色曲線) に存在したブタンジエニル基の 3086.5 cm^{-1} 、3033.5 cm^{-1} および 3003.6 cm^{-1} の C-H 伸縮振動 peak と 1646.9 cm^{-1} および 1600.6 cm^{-1}

のC=C伸縮振動p e a kがすべて紫外光照射30分後（青色曲線）に消失したことによって、（1）-26Lの重合が紫外光照射によって進行することを確認した。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される化合物。

[化1]



（式中、

Mは水素イオンまたは配位子を有してもよい1価以上の金属イオンを表し；

R₁及びR₂は、それぞれ独立して、置換または無置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基又は複素環基を表し、これらの基は重合性基を含んでいてもよく；

R₃及びR₄は、それぞれ独立して、水素原子、置換または無置換のアルキル基、アリール基又は複素環基を表し、これらの基は重合性基を含んでいてもよく；

R₅は、置換または無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基又はアリールアミノ基を表し、これらの基は重合性基を含んでいてもよく；

R₁～R₅の各々には重合性基は含まれないか、または、R₁～R₅の少なくとも一つに重合性基が含まれ；

pは1または0を表し、但し、p＝0のとき、R₅は炭素数4以下のアルコキシ基ではない。）

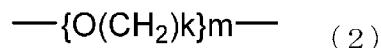
[請求項2] R₁及びR₂の少なくとも一つがトリフルオロメチル基である、請求項1に記載の化合物。

[請求項3] R₅に重合性基が含まれる、請求項1又は2に記載の化合物。

[請求項4] R₅に下記一般式（２）で表される二価残基が含まれる、請求項1～

3 のいずれか 1 項に記載の化合物。

[化2]



(式中、k は 2 または 3 を表し、m は 1 乃至 20 の整数を表す。)

[請求項5] M がリチウムイオンである、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の化合物。

[請求項6] 一般式 (1) で表される化合物の pK_a が 3 ～ 6 である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の化合物。

[請求項7] 一般式 (1) で表される化合物が液晶性を発現する、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の化合物。

[請求項8] M が配位子を有してもよい 1 価以上の金属イオンである、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の化合物からなる組成物。

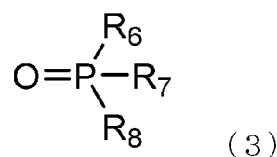
[請求項9] 一般式 (1) で表される化合物が重合性を有し、当該化合物を構成単位とする重合体を含む重合組成物。

[請求項10] 一般式 (1) における M が配位子を有してもよい 1 価以上の金属イオンである、請求項 9 に記載の重合組成物。

[請求項11] 自己組織化による累積構造を有する、請求項 8 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の組成物。

[請求項12] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の化合物と、一般式 (3) で表される化合物を含む組成物。

[化3]



(式中、R₆、R₇ 及び R₈ は、それぞれ独立して、置換または無置換のアルキル基、アリール基又は複素環基を表し、これらの基は重合性基を含んでいてもよく；

R_6 、 R_7 及び R_8 のいずれか2つは一緒になって、これらが結合している燐原子を含む5～7員の環を形成してもよく；

R_6 、 R_7 及び R_8 のいずれか1を介して2量体を形成してもよく；

$R_6 \sim R_8$ の各々には重合性基は含まれないか、または $R_6 \sim R_8$ の少なくとも一つに重合性基が含まれる。）

[請求項13] 一般式(1)で表される化合物及び一般式(3)で表される化合物の少なくとも一つが重合性基を有し、重合性基を有する化合物を構成単位とする重合体を含む、請求項12に記載の組成物。

[請求項14] 一般式(1)におけるMが配位子を有してもよい1価以上の金属イオンである、請求項12又は13に記載の組成物。

[請求項15] 自己組織化による累積構造を有する、請求項12～14のいずれか1項に記載の組成物。

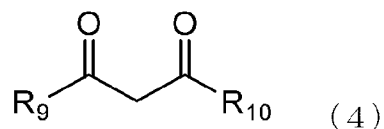
[請求項16] Mが配位子を有してもよい1価以上の金属イオンであり、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも一つに重合性基が含まれる一般式(1)で表される化合物からなる組成物を重合した後、その金属塩を溶出し、Mを水素原子に置換することを含む、重合組成物の製造方法。

[請求項17] Mが配位子を有してもよい1価以上の金属イオンである一般式(1)で表される化合物及び一般式(3)で表される化合物を含み、両方の化合物の少なくとも一つが重合性基を有する、組成物を重合した後、その金属塩を溶出し、Mを水素原子に置換することを含む、重合組成物の製造方法。

[請求項18] 請求項16又は17に記載の方法で得られる重合組成物を用いて、金属イオンを選択的に捕捉する方法。

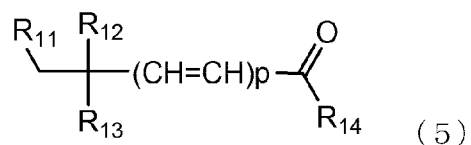
[請求項19] 下記一般式(4)で表される化合物と一般式(5)で表される化合物を反応させることを含む、一般式(1)で表される化合物を製造する方法。

[化4]



(式中、 R_9 及び R_{10} は置換または無置換のアルキル基、アリール基、複素環基を表し、これらの基は重合性基を含んでいてもよい。)

[化5]

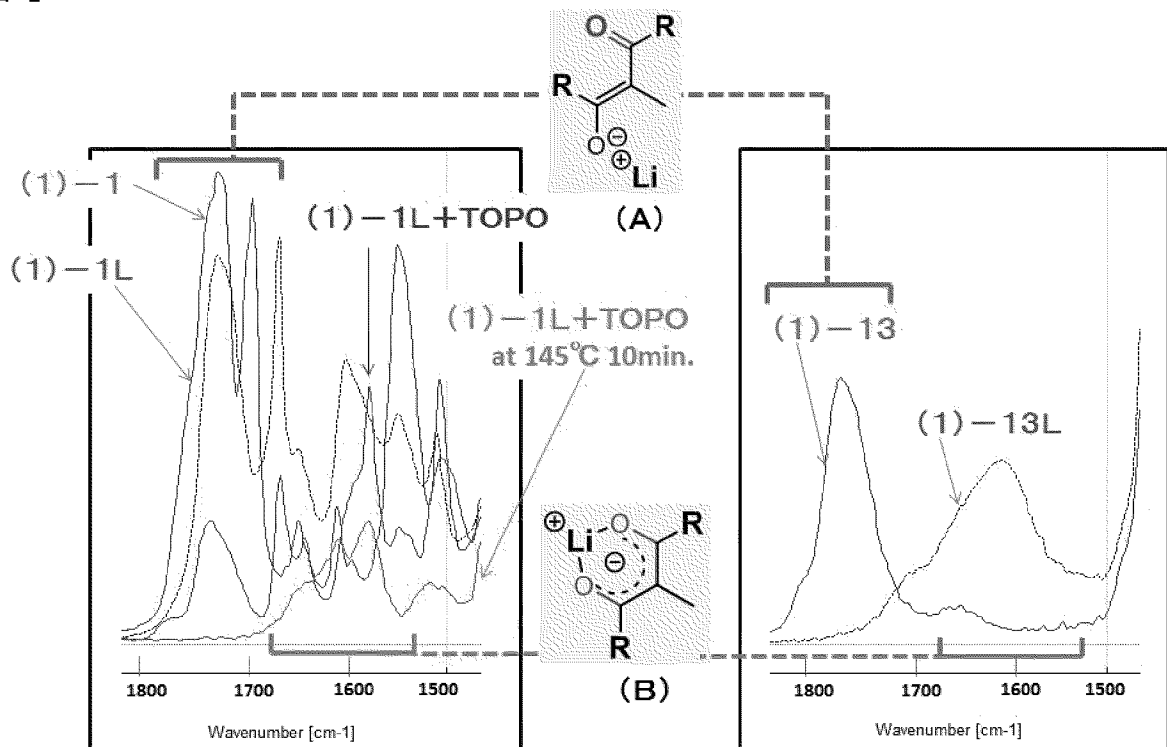


(式中、 R_{11} はハロゲン元素を表し、 R_{12} 及び R_{13} は、水素原子、置換または無置換のアルキル基、アリール基、複素環基を表し、 R_{14} は置換または無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を表し、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{14}$ として定義される基は重合性基を含んでいてもよく、 p は0または1を表し、但し、 $p=0$ のとき、 R_{14} は炭素数4以下のアルコキシ基ではない。)

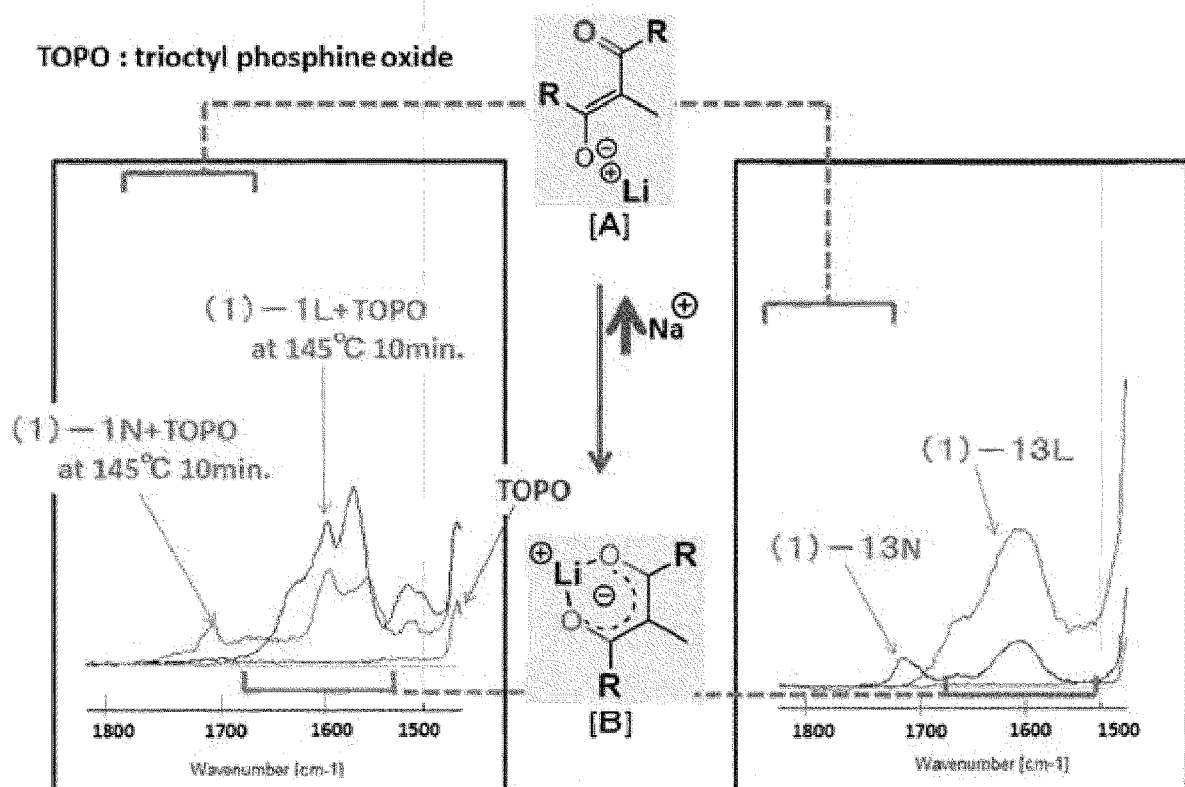
[請求項20]

有機化合物のヨード塩の共存下で、一般式(4)で表される化合物と一般式(5)で表される化合物を反応させる、請求項19に記載の方法。

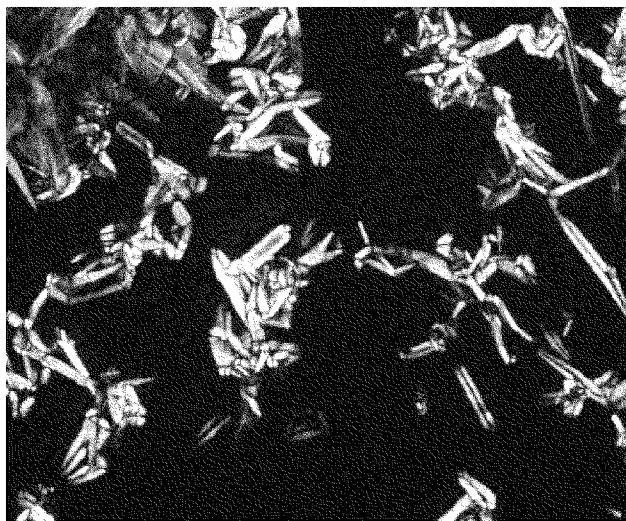
[図1]



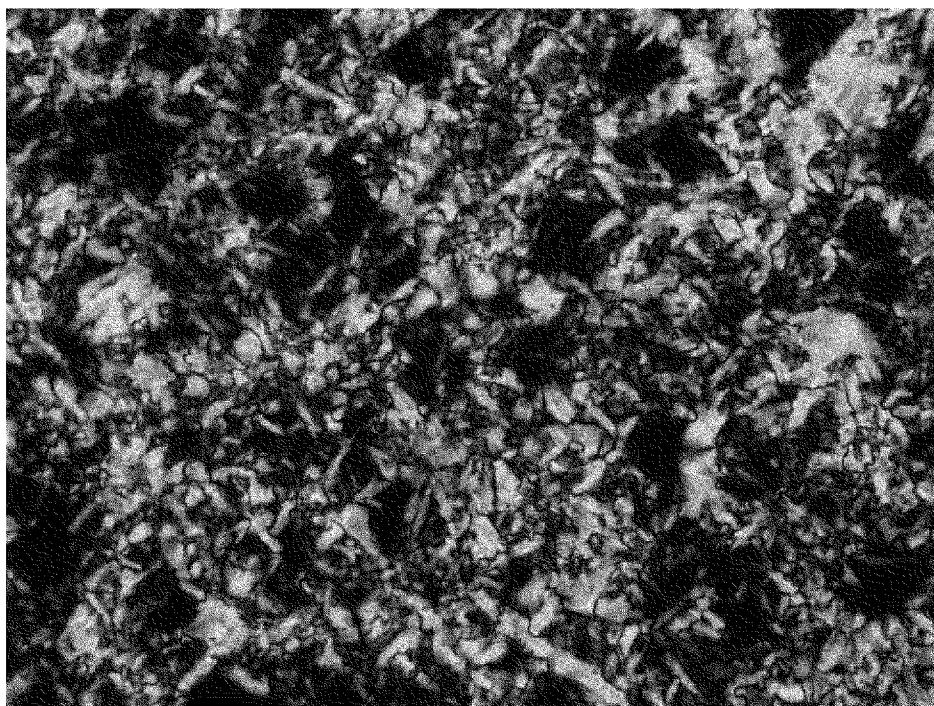
[図2]



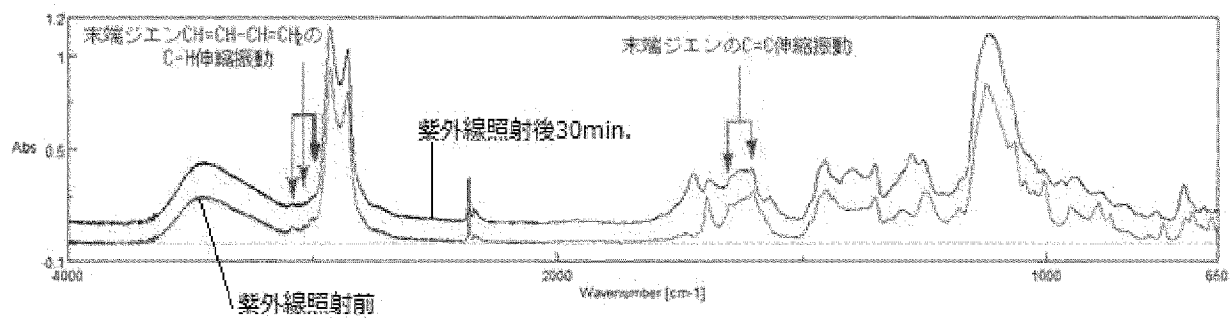
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C271/48(2006.01)i, C07C45/68(2006.01)i, C07C49/825(2006.01)i, C07C49/92(2006.01)i, C07C67/343(2006.01)i, C07C69/716(2006.01)i, C07C269/06(2006.01)i, C07F9/53(2006.01)i, C08F22/20(2006.01)i, C08L101/00(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)

C07C271/00, C07C45/00, C07C49/00, C07C67/00, C07C69/00, C07C269/00, C07F9/00, C08F22/00, C08L101/00, C09K3/00

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 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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	LI, Nan-Sheng et al., Synthesis of 2-Acyl-1,4-diketones via the Diacylation of α,β -Unsaturated Ketones, Organometallics, 1998, 17(17), p.3815-3818, page 3816, table 1, 7th to 11th compounds	1-8
X	BARUAH, Jubaraj B. et al., Copper(I) promoted allylic nucleophilic substitutions: a synthetic and mechanistic study, New Journal of Chemistry, 1994, 18(8-9), p.961-971, page 963, table 1, 8th compound	1-11
X	US 4500601 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 19 February 1985 (19.02.1985), claims 7 to 9 & EP 188037 A1	1-11

☒ 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
15 June 2017 (15.06.17)

Date of mailing of the international search report
18 July 2017 (18.07.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013404

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	IBATA, Toshikazu et al., Reaction of diazo ketones in the presence of metal chelates. Reaction with β -diketones, Chemistry Letters, 1976, (11), p.1267-1270, page 1268, compounds (3), (4)	1-8
X	MENG, Xu et al., Heterogeneous synthesis of 1,4-enediones and 1,4-diketones with manganese oxide molecular sieves OMS-2 as a recyclable catalyst, Catalysis Communications, 2015, 69, p. 239-242, page 241, table 3, page 242, table 4	1-8, 19-20
X	KUMARI, Neetu et al., Synthesis of some novel β -diketones and β -ketoesters of 4-methyl sulphonyl benzoyl methylene bromide, Chemical Science Transactions, 2013, 2(1), p.81-84, page 82, compounds 4a to 4e	1-8
X	JP 2014-504632 A (Lupin Ltd.), 24 February 2014 (24.02.2014), paragraphs [0097], [0123], [0131], [0145], [0159], [0161], [0191], [0193], [0212], [0214], [0240], [0242] & US 2013/0310419 A1 paragraphs [0104], [0147], [0160], [0186], [0204], [0205], [0246], [0247], [0263], [0264], [0289], [0290], [0305] & WO 2012/104782 A1 & EP 2670744 A1 & CN 103443092 A	1-8
X	FAN, Xuesen et al., Tandem reaction of 1,2-allenic ketone with α -halo ketone or α -halo ester in water: an efficient and sustainable synthesis of 1,3,4'-tricarbonyl compounds, Green Chemistry, 2011, 13(11), p.3218-3223, pages 3220 to 3221, compounds 3a to 3q	1-8
X	MATANO, Yoshihiro et al., A novel synthesis of alkylbismuthonium salts and their reaction with some nucleophiles. First x-ray structural analysis of a stabilized alkylbismuthonium tetrafluoroborate, Tetrahedron Letters, 1993, 34(52), p.8457-8460, page 8459, scheme 2, compounds 4a, 4d, 4e	1-8
X	JP 59-31768 A (Montedison S.p.A.), 20 February 1984 (20.02.1984), page 10, compounds 2.4, 2.10 & US 4894384 A table 2, compounds 2.4, 2.10 & GB 2121042 A & DE 3319990 A	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013404

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	STETTER, Hermann et al., Addition of aldehydes to activated double bonds. XXV. Syntheses and reactions of branched tricarbonyl compounds, <i>Chemische Berichte</i> , 1981, 114(2), p.564-580, page 565, compounds 1 to 5	1-8
X	JP 2002-138069 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 14 May 2002 (14.05.2002), claims 1 to 2; paragraphs [0037] to [0041] (Family: none)	1-8, 19-20
A	JP 11-199855 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 27 July 1999 (27.07.1999), claims 1, 3 (Family: none)	1-20
A	JP 11-1625 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 January 1999 (06.01.1999), claims 1 to 2 (Family: none)	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013404

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C09K3/00(2006.01)i

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C271/48(2006.01)i, C07C45/68(2006.01)i, C07C49/825(2006.01)i, C07C49/92(2006.01)i,
C07C67/343(2006.01)i, C07C69/716(2006.01)i, C07C269/06(2006.01)i, C07F9/53(2006.01)i,
C08F22/20(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C271/00, C07C45/00, C07C49/00, C07C67/00, C07C69/00, C07C269/00, C07F9/00, C08F22/00, C08L101/00,
C09K3/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	LI, Nan-Sheng et al., Synthesis of 2-Acyl-1,4-diketones via the Diacylation of α, β -Unsaturated Ketones, Organometallics, 1998, 17(17), p.3815-3818, 第3816頁の表1の7-11番目の化合物	1-8
X	BARUAH, Jubaraj B. et al., Copper(I) promoted allylic nucleophilic substitutions: a synthetic and mechanistic study, New Journal of Chemistry, 1994, 18(8-9), p.961-971, 第963頁の表1の8番目の化合物	1-11

☒ 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

15.06.2017

国際調査報告の発送日

18.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

8318

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 4500601 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.) 1985.02.19, クレーム 7-9 & EP 188037 A1	1-11
X	IBATA, Toshikazu et al., Reaction of diazo ketones in the presence of metal chelates. Reaction with β -diketones, Chemistry Letters, 1976, (11), p.1267-1270, 第 1 2 6 8 頁の化 合物(3), (4)	1-8
X	MENG, Xu et al., Heterogeneous synthesis of 1,4-enediones and 1,4-diketones with manganese oxide molecular sieves OMS-2 as a recyclable catalyst, Catalysis Communications, 2015, 69, p.239-242, 第 2 4 1 頁の表 3、第 2 4 2 頁の表 4	1-8, 19-20
X	KUMARI, Neetu et al., Synthesis of some novel β -diketones and β -ketoesters of 4-methyl sulphonyl benzoyl methylene bromide, Chemical Science Transactions, 2013, 2(1), p.81-84, 第 8 2 頁 の化合物 4 a - 4 e	1-8
X	JP 2014-504632 A (ルピン・リミテッド) 2014.02.24, [0097] [0123] [0131] [0145] [0159] [0161] [01 91] [0193] [0212] [0214] [0240] [0242] & US 2013/0310419 A1, [0104] [0147] [0160] [0186] [0204] [0205] [0246] [0247] [0263] [0264] [0289] [0290] [0305] & WO 2012/104782 A1 & EP 2670744 A1 & CN 103443092 A	1-8
X	FAN, Xuesen et al., Tandem reaction of 1,2-allenic ketone with α -halo ketone or α -halo ester in water: an efficient and sustainable synthesis of 1,3,4'-tricarboxyl compounds, Green Chemistry, 2011, 13(11), p.3218-3223, 第 3 2 2 0 - 3 2 2 1 頁の化合物 3 a - 3 q	1-8
X	MATANO, Yoshihiro et al., A novel synthesis of alkylbismuthonium salts and their reaction with some nucleophiles. First x-ray structural analysis of a stabilized alkylbismuthonium tetrafluoroborate, Tetrahedron Letters, 1993, 34(52), p.8457-8460, 第 8 4 5 9 頁のスキーム 2 の化合物 4 a, 4 d, 4 e	1-8
X	JP 59-31768 A (モンテデイソン・エツセ・ピ・ア) 1984.02.20, 第 1 0 頁の化合物 2. 4, 2. 1 0 & US 4894384 A, 表 2 の化合物 2. 4 及び 2. 10 & GB 2121042 A & DE 3319990 A	1-8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	STETTER, Hermann et al., Addition of aldehydes to activated double bonds. XXV. Syntheses and reactions of branched tricarbonyl compounds, Chemische Berichte, 1981, 114(2), p. 564-580, 第 5 6 5 頁の化合物 1 - 5	1-8
X	JP 2002-138069 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002.05.14, 請求項 1 - 2、[0037] - [0041] (ファミリーなし)	1-8, 19-20
A	JP 11-199855 A (日本ペイント株式会社) 1999.07.27, 請求項 1, 3 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 11-1625 A (三菱化学株式会社) 1999.01.06, 請求項 1 - 2 (ファミリーなし)	1-20