

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7254297号
(P7254297)

(45)発行日 令和5年4月10日(2023.4.10)

(24)登録日 令和5年3月31日(2023.3.31)

(51)Int. Cl.

C 0 7 C 225/10 (2006.01)
C 0 7 C 209/28 (2006.01)
C 0 7 C 211/56 (2006.01)
C 0 7 C 221/00 (2006.01)
C 0 7 C 253/30 (2006.01)

F I

C 0 7 C 225/10
C 0 7 C 209/28
C 0 7 C 211/56
C 0 7 C 221/00
C 0 7 C 253/30

C S P

請求項の数 12 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-503156(P2019-503156)
 (86)(22)出願日 平成30年3月2日(2018.3.2)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2018/008116
 (87)国際公開番号 W02018/159834
 (87)国際公開日 平成30年9月7日(2018.9.7)
 審査請求日 令和3年2月19日(2021.2.19)
 (31)優先権主張番号 特願2017-39057(P2017-39057)
 (32)優先日 平成29年3月2日(2017.3.2)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 503360115
 国立研究開発法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
 (74)代理人 110000084
 弁理士法人アルガ特許事務所
 (72)発明者 永島 英夫
 福岡県春日市春日公園6-1 国立大学法
 人九州大学 先導物質化学研究所内
 (72)発明者 田原 淳士
 福岡県春日市春日公園6-1 国立大学法
 人九州大学 先導物質化学研究所内
 (72)発明者 北原 いくみ
 福岡県春日市春日公園6-1 国立大学法
 人九州大学 先導物質化学研究所内

最終頁に続く

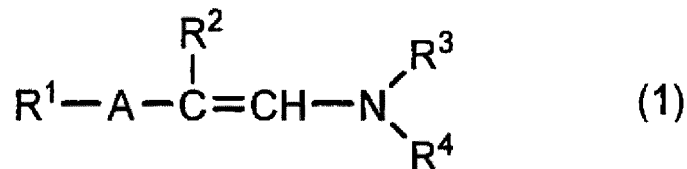
(54)【発明の名称】エナミン化合物及びその用途

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

【化1】



(式中、 R^1 は、ハロゲン原子、ニトロ基、 C_{1-4} アルカノイル基、ホルミル基、シアノ基、ジフェニルボリル基、ジ(メシチル)ボリル基、ベンゾチアジゾリル基、及び $-\text{A}^1-\text{C}(\text{R}^5)=\text{CH}-\text{N}(\text{R}^6)(\text{R}^7)$ (この基は、 R^1 がベンゾチアジゾリル基のときに存在し、 A^1 はフェニレン基又はチオフェニレン基を示し、 R^5 は水素原子、 C_{1-4} アルキル基又はフェニル基を示し、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって、フェニル基又は C_{1-4} アルコキシフェニル基を示すか、隣接する窒素原子とともにビスベンゾモルホリン環を形成してもよい)で示される基から選ばれる電子求引性基を示し；

A は、フェニレン基又はチオフェニレン基を示し；

R^1 は、水素原子、 C_{1-4} アルキル基又はフェニル基を示し；

R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、フェニル基又はC₁₋₄アルコキシフェニル基を示すか、隣接する窒素原子とともにビスベンゾモルホリン環を形成してもよい)で表されるエナミン化合物。

【請求項2】

R^2 が、水素原子、メチル基又はフェニル基である請求項1に記載のエナミン化合物。

【請求項3】

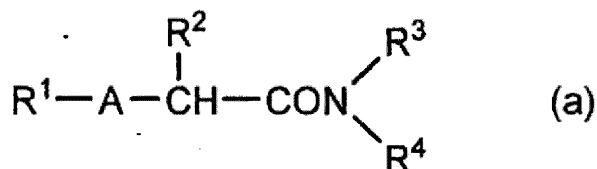
R^1 が、ハロゲン原子、ニトロ基、アセチル基、ホルミル基、シアノ基、ジ(メシチル)ボリル基、ベンゾチアジアゾリル基、及び - A¹ - C(R⁵) = CH - N(R⁶)(R⁷) (この基は、 R^1 がベンゾチアジアゾリル基のときに存在し、A¹はフェニレン基又はチオフェニレン基を示し、 R^5 は水素原子、メチル基又はフェニル基を示し、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって、フェニル基又はメトキシフェニル基を示すか、隣接する窒素原子とともにビスベンゾモルホリン環を形成してもよい)で示される基から選ばれる電子求引性基を示す請求項1又は2に記載のエナミン化合物。

10

【請求項4】

イリジウム錯体の存在下に、一般式(a)

【化2】



(式中、 R^1 は、ハロゲン原子、ニトロ基、C₁₋₄アルカノイル基、ホルミル基、シアノ基、ジフェニルボリル基、ジ(メシチル)ボリル基、ベンゾチアジアゾリル基、及び - A¹ - C(R⁵) = CH - N(R⁶)(R⁷) (この基は、 R^1 がベンゾチアジアゾリル基のときに存在し、A¹はフェニレン基又はチオフェニレン基を示し、 R^5 は水素原子、C₁₋₄アルキル基又はフェニル基を示し、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって、フェニル基又はC₁₋₄アルコキシフェニル基を示すか、隣接する窒素原子とともにビスベンゾモルホリン環を形成してもよい)で示される基から選ばれる電子求引性基を示し；

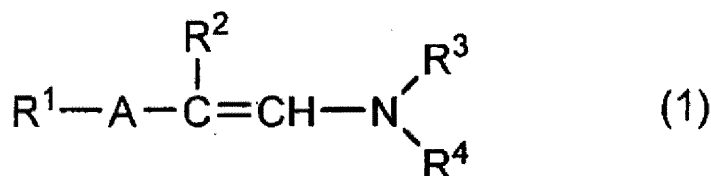
Aは、フェニレン基又はチオフェニレン基を示し；

R^2 は、水素原子、C₁₋₄アルキル基又はフェニル基を示し；

R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、フェニル基又はC₁₋₄アルコキシフェニル基を示すか、隣接する窒素原子とともにビスベンゾモルホリン環を形成してもよい)で表されるアミド化合物とヒドロシラン化合物を反応させることを特徴とする、一般式(1)

30

【化3】

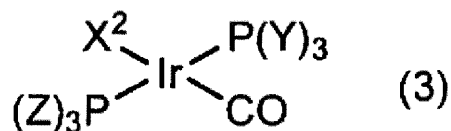


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及びAは前記と同じ)で表されるエナミン化合物の製造法。

【請求項5】

イリジウム錯体が、次の一般式(3)

【化 4】

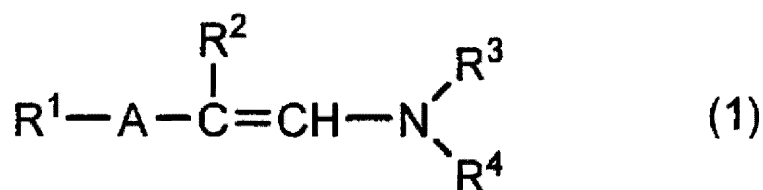


(式中 X^2 はハロゲン原子を示し、 Y 及び Z は、それぞれ、フェニル基、フェノキシ基、ピロリル基、パーフルオロフェノキシ基又はパーフルオロアルコキシ基を示す)
で表される錯体である請求項 4 記載の製造法。

【請求項 6】

一般式 (1)

【化 5】



(式中、 R^1 は、ハロゲン原子、ニトロ基、 C_{1-4} アルカノイル基、ホルミル基、シアノ基、ジフェニルボリル基、ジ(メシチル)ボリル基、ベンゾチアジアゾリル基、及び $-\text{A}^1 - \text{C}(\text{R}^5) = \text{CH} - \text{N}(\text{R}^6)(\text{R}^7)$ (この基は、 R^1 がベンゾチアジアゾリル基のときに存在し、 A^1 はフェニレン基又はチオフェニレン基を示し、 R^5 は水素原子、 C_{1-4} アルキル基又はフェニル基を示し、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって、フェニル基又は C_{1-4} アルコキシフェニル基を示すか、隣接する窒素原子とともにビスベンゾモルホリン環を形成してもよい) で示される基から選ばれる電子求引性基を示し；

A は、フェニレン基又はチオフェニレン基を示し；

R^2 は、水素原子、 C_{1-4} アルキル基又はフェニル基を示し；

R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、フェニル基又は C_{1-4} アルコキシフェニル基を示すか、隣接する窒素原子とともにビスベンゾモルホリン環を形成してもよい)

で表されるエナミン化合物を含有する蛍光発光剤組成物。

【請求項 7】

さらに、電子受容体を含有する請求項 6 記載の蛍光発光剤組成物。

【請求項 8】

電子受容体が、カチオン供与体であることを特徴とする請求項 7 記載の蛍光発光剤組成物。

【請求項 9】

カチオン供与体がプロトン又はハロゲンカチオンである請求項 8 記載の蛍光発光剤組成物。

【請求項 10】

プロトンがブレンステッド酸である請求項 9 記載の蛍光発光剤組成物。

【請求項 11】

ハロゲンカチオンが、ハロゲン結合供与体である請求項 9 記載の蛍光発光剤組成物。

【請求項 12】

電子受容体がルイス酸である請求項 7 記載の蛍光発光剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子求引性基を有するエナミン化合物並びにこれを含有する蛍光発光剤及び光増感剤に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

分子内に電子供与基であるドナーと電子求引基であるアクセプターとを π 共役構造を介して結合されている化合物は、可視領域に強い吸収帯を有することから、光増感太陽電池用色素として、また蛍光を生じることから蛍光色素等としての利用が期待され、多くの化合物が報告されている（特許文献1～3）。

【0003】

一方、エナミン構造を有する化合物の中には、電子写真感光体として、あるいは有機電界発光素子材料としての用途が期待されている化合物が知られている（特許文献4、5）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2012-144447号公報

【特許文献2】特開2013-193957号公報

【特許文献3】特開2010-65069号公報

【特許文献4】特開2006-269834号公報

【特許文献5】特開2014-2413号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0005】

しかしながら、種々の用途において従来のドナーアクセプター型化合物は、化学構造が複雑で、製造工程が長く、未だ実用化に至っていないのが現状である。

一方、従来知られているエナミン化合物は、アルデヒドとアミンから合成されるため、その化学構造には制限があり、多様な化学構造を有する化合物は報告されていない。

本発明の課題は、新たな構造を有するドナーアクセプター型化合物及びその利用を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

そこで本発明者は、金属錯体を用いた新たな化合物の合成について種々検討してきたところ、イリジウム錯体の存在下にアミド化合物にヒドロシラン化合物を反応させたところ、全く意外にも、電子求引性基が反応せず、アミド結合のみが選択的に還元され、エナミン構造をドナー部分とし、アクセプター部分としての電子求引性基を有する新規な化合物が容易に得られ、得られたエナミン化合物は、紫外光～可視光を吸収して強い蛍光を高効率で発光する特性を有し、蛍光発光剤や光増感剤として有用であることを見出し、本発明を完成した。

30

【0007】

すなわち、本発明は、次の〔1〕～〔29〕を提供するものである。

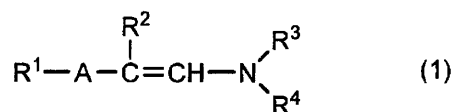
【0008】

〔1〕一般式（1）

40

【0009】

【化1】



【0010】

（式中、 R^1 は、電子求引性基を示し；

Aは、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい2価の不飽和脂肪族炭化水素基を

示し；

R^2 は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し；

R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示すか、あるいは R^3 と R^4 が一緒になって、置換基を有していてもよい窒素原子を2個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを有する二環系芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基を示し；

R^2 とA、又は R^2 と R^3 は、それぞれ一緒になって、環状構造を形成してもよい）で表されるエナミン化合物。

【0011】

10

〔2〕 R^1 が、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、シアノ基、炭化水素オキシカルボニル基、置換基を有していてもよいカルボキサミド基、パーフルオロアルキル基、ジシアノエテニル基、ルイス酸残基、芳香族複素環式基及び $-A^1-C(R^5)=CH-N(R^6)(R^7)$ （ここで、 A^1 は単結合、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい2価の不飽和脂肪族炭化水素基を示し、 R^5 は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示すか、 R^6 と R^7 が一緒になって、置換基を有していてもよい窒素原子を2個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを有する二環系芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基を示し、 R^5 と A^1 、又は R^5 と R^6 は、それぞれ一緒になって、環状構造を形成してもよい）で示される基から選ばれる基である〔1〕記載のエナミン化合物。

20

〔3〕 R^2 が、水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基である〔1〕又は〔2〕記載のエナミン化合物。

〔4〕 R^2 が、水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～10の芳香族炭化水素基である〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のエナミン化合物。

〔5〕 R^1 が、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、シアノ基、炭化水素オキシカルボニル基、アルキル基が置換していてもよいカルボキサミド基、ジシアノエテニル基、少なくともヘテロ原子を1～4個有する芳香族複素環式基及び $-A^1-C(R^5)=CH-N(R^6)(R^7)$ （ここで、 A^1 は置換基を有していてもよいヘテロ原子を1～4個有する芳香族複素環式基を示し、 R^5 、 R^6 及び R^7 は請求項2と同じ意味を示す）で示される基から選ばれる基である〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のエナミン化合物。

30

〔6〕Aが、置換基を有していてもよい炭素数6～18の2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環式基、置換基を有していてもよいアルケニレン基又は置換基を有していてもよいアルキニレン基である〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のエナミン化合物。

〔7〕 R^2 とA、又は R^2 と R^3 が、それぞれ一緒になって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を形成する〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のエナミン化合物。

〔8〕置換基の少なくとも1個が、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、シアノ基、炭化水素オキシカルボニル基、アルキル基が置換していてもよいカルボキサミド基、パーフルオロアルキル基、ジシアノエテニル基及びヘテロ原子を1～4個有する芳香族複素環式基から選ばれる電子求引性基である〔7〕記載のエナミン化合物。

40

〔9〕 R^3 と R^4 又は R^5 と R^7 が一緒になって形成する置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基が、カルバゾリル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基又はジヒドロフェナジニル基（この複素環式基には、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、ハロゲン原子、スルフィド基、アミノ基、ボリル基、シリル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、又はカルボキサミド基が置換していてもよい）である〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のエナミン化合物。

〔10〕 R^2 とA又は R^5 と A^1 が一緒になって形成する環状構造が、インデニル基、ベンゾ

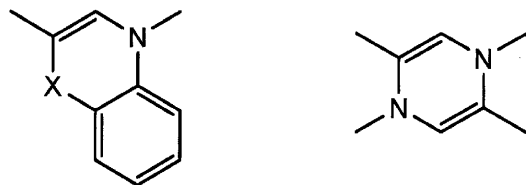
50

フラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、ベンゾボローリル基又はベンゾシローリル基（これらの基には、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基又はハロゲン原子が置換していてもよい）である〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のエナミン化合物。

〔11〕 R^2 と R^3 又は R^5 と R^6 が一緒になって形成する環状構造が、次の式

【0012】

【化2】



【0013】

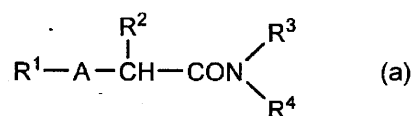
（ここで、Xは、O、S、 NR^{11} 、 BR^{12} 、 $C(R^{11})_2$ 又は $Si(R^{12})_2$ を示す。ここで、 R^{11} は水素原子又はアルキル基を示し、 R^{12} はアルキル基を示す）

（これらの環状構造には、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、ホルミル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルボキサミド基、パーフルオロアルキル基、ジシアノエチニル基又は芳香族複素環式基が置換していてもよい）で表される構造である〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のエナミン化合物。

〔12〕イリジウム錯体の存在下に、一般式（a）

【0014】

【化3】



【0015】

（式中、 R^1 は、電子求引性を有する基を示し；

Aは、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい2価の不飽和脂肪族炭化水素基を示し；

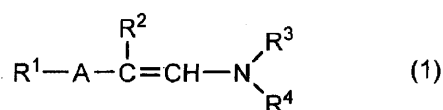
R^2 は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し；

R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示すか、 R^3 と R^4 が一緒になって、置換基を有していてもよい窒素原子を2個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを有する二環系芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基を示し；

R^2 とA、又は R^2 と R^3 は、それぞれ一緒になって、環状構造を形成してもよい）で表されるアミド化合物とヒドロシラン化合物を反応させることを特徴とする、一般式（1）

【0016】

【化4】



【0017】

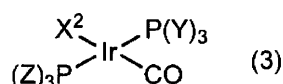
（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及びAは前記と同じ）

で表されるエナミン化合物の製造法。

〔13〕イリジウム錯体が、次の一般式（3）

【 0 0 1 8 】

【 化 5 】



【 0 0 1 9 】

(式中 X^2 はハロゲン原子を示し、 Y 及び Z は、それぞれ、フェニル基、フェノキシ基、ピロリル基、パーフルオロフェノキシ基又はパーフルオロアルコキシ基を示す)

で表される錯体である〔 1 2 〕記載の製造法。

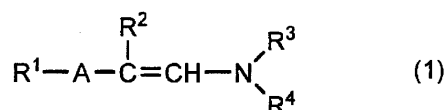
10

〔 14 〕電子供与基としてのエナミン構造と、エナミンと共役する位置に配置された電子求引性基を有することを特徴とするエナミン化合物を含有する蛍光発光剤組成物。

〔 15 〕一般式 (1)

【 0 0 2 0 】

【 化 6 】



【 0 0 2 1 】

(式中、 R^1 は、電子求引性基を示し；

A は、置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい 2 価の芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい 2 価の不飽和脂肪族炭化水素基を示し；

R^2 は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し；

R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示すか、あるいは R^3 と R^4 が一緒になって、置換基を有していてもよい窒素原子を 2 個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを有する二環系芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基を示し；

30

R^1 と A 、又は R^2 と R^3 は、それぞれ一緒になって、環状構造を形成してもよい) で表されるエナミン化合物を含有する蛍光発光剤組成物。

〔 16 〕さらに、電子受容体を含有する〔 1 4 〕又は〔 1 5 〕記載の蛍光発光剤組成物。

〔 17 〕電子受容体が、カチオン供与体であることを特徴とする〔 1 6 〕記載の蛍光発光剤組成物。

〔 18 〕カチオン供与体がプロトン又はハロゲンカチオンである〔 1 7 〕記載の蛍光発光剤組成物。

〔 19 〕プロトンがブレンステッド酸である〔 1 8 〕記載の蛍光発光剤組成物。

〔 20 〕ハロゲンカチオンが、ハロゲン結合供与体である〔 1 8 〕記載の蛍光発光剤組成物

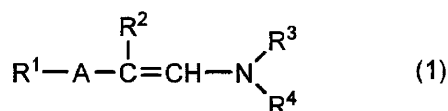
40

。〔 21 〕電子受容体がルイス酸である〔 1 6 〕記載の蛍光発光剤組成物。

〔 22 〕電子供与基としてのエナミン構造と、エナミンと共役する位置に配置された電子求引性基を有することを特徴とするエナミン化合物を含有する光増感剤組成物。

〔 23 〕一般式 (1)

【 化 7 】



(式中、 R^1 は、電子求引性基を示し；

Aは、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい2価の不飽和脂肪族炭化水素基を示し；

R^2 は、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し；

R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示すか、あるいは R^3 と R^4 が一緒になって、置換基を有していてもよい窒素原子を2個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを有する二環系芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基を示し；

10

R^2 とA、又は R^2 と R^3 は、それぞれ一緒になって、環状構造を形成してもよい)で表されるエナミン化合物を含有する光増感剤組成物。

〔24〕さらに、電子受容体を含有する〔22〕又は〔23〕記載の光増感剤組成物。

〔25〕電子受容体が、カチオン供与体である〔24〕記載の光増感剤組成物。

〔26〕カチオン供与体がプロトンまたはハロゲンカチオンで〔25〕記載の光増感剤組成物。

〔27〕プロトンがブレンステッド酸である〔26〕記載の光増感剤組成物。

〔28〕ハロゲンカチオンが、ハロゲン結合供与体である〔26〕記載の光増感剤組成物。

〔29〕電子受容体がルイス酸である〔24〕記載の光増感剤組成物。

【発明の効果】

20

【0022】

本発明の方法によれば、電子求引性基が反応せず、アミド結合のみが選択的に還元されるため、アミド化合物を原料として、種々の電子求引性基を有する化合物が容易に製造できる。本発明のエナミン化合物は、消光基とされるニトロ基を有するエナミン化合物であっても優れた蛍光発光性を示し、ヘキサンのような脂溶性条件でも蛍光を発光し、また赤色発光も可能であり、かつ量子収率も高いので、蛍光発光剤、光増感剤として有用である。このような光増感効果を考慮すれば、本発明のエナミン化合物は、蛍光プローブだけでなく、有機太陽電池、有機トランジスタ、有機EL、さらに非線形光学材料(光波長の変換, 光の増幅, 光強度に応じた屈折率変化の機能)等への応用も可能である。

【図面の簡単な説明】

30

【0023】

【図1】化合物(III)の紫外可視吸収スペクトル(ヘキサン、トルエン、THF、クロロホルム、ジクロロメタン、DMF溶媒中、 $1.0 \times 10^{-5} M$)を示す。

【図2】化合物(III)の蛍光スペクトル(ヘキサン、トルエン、THF、クロロホルム、ジクロロメタン、DMF溶媒中、 $1.0 \times 10^{-5} M$)を示す。

【図3】本発明の化合物と類似の化合物発光の量子収率を示す。

【図4】化合物(IV)の紫外可視吸収スペクトル(ヘキサン、トルエン、THF、クロロホルム、ジクロロメタン、DMF溶媒中、 $1.0 \times 10^{-5} M$)を示す。

【図5】化合物(IV)の蛍光スペクトル(ヘキサン、トルエン、THF、クロロホルム、ジクロロメタン、DMF溶媒中、 $1.0 \times 10^{-5} M$)を示す。

40

【図6】化合物(VIII)の紫外可視吸収スペクトル(ヘキサン、トルエン、THF、クロロホルム、ジクロロメタン、DMF溶媒中、 $1.0 \times 10^{-5} M$)を示す。

【図7】化合物(VIII)の蛍光スペクトル(ヘキサン、トルエン、THF、クロロホルム、ジクロロメタン、DMF溶媒中、 $1.0 \times 10^{-5} M$)を示す。

【図8】化合物(III)、(XI)、(XII)、(XIII)および試薬C、D、Eを添加した際の紫外可視吸収スペクトル(塩化メチレン溶媒中、 $1.0 \times 10^{-4} M$)を示す。実線：添加剤あり。点線：添加剤なし。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明のエナミン化合物は、電子供与基としてのエナミン構造と、エナミンと共役する

50

位置に配置された電子求引性基を有することを特徴とする。本発明のエナミン化合物中には、エナミン構造を1個または2個以上有する。エナミンである電子供与基と電子吸引基の間には、電子供与基と電子吸引基が共役するための共役構造を存在させる。共役構造の長さ、共役構造の置換基の種類や数によって蛍光を発するための電子エネルギー準位を調節することができる。共役構造は、蛍光波長や蛍光強度を調節する点から各エナミン構造に隣接していることが好ましく、少なくとも1つの共役構造は2価であることがより好ましい。

【0025】

本発明のエナミン化合物の具体例は、一般式(1)で表され、 R^1 に電子求引性基を有することを特徴とする。

10

【0026】

R^1 で示される電子求引性基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、シアノ基、炭化水素オキシカルボニル基、置換基を有していてもよいカルボキサミド基、パーフルオロアルキル基、ジシアノエテニル基、ルイス酸残基、芳香族複素環式基及び $-A^1-C(R^5)=CH-N(R^6)(R^7)$ (ここで、 A^1 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は前記と同じ意味を示す)で示される基から選ばれる基が挙げられる。

【0027】

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。

アシル基としては、アルカノイル基が挙げられる。具体的には、 C_{1-6} アルカノイル基が挙げられる。

20

炭化水素オキシカルボニル基としては、アラルキルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基等が挙げられる。具体的にはフェニル C_{1-6} アルキルオキシカルボニル基、 C_{1-6} アルコキシカルボニル基、 C_{1-12} アリーロキシカルボニル基等が挙げられる。

置換基を有していてもよいカルボキサミド基としては、アルキル基を有していてもよいカルボキサミド基が挙げられ、具体的にはカルボキサミド基、N-アルキルカルボキサミド基、N,N-ジアルキルカルボキサミド基が挙げられる。

ジシアノエテニル基としては、 $(CN)_2C=CH-$ 基が挙げられる。

ルイス酸残基としては、ピナコールボリル基、カテコールボリル基、ジアリールボリル基等が挙げられる。

30

芳香族複素環式基としては、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有する単環又は縮合環の芳香族複素環式基が挙げられる。具体的には、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ベンゾチアゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアジン、キノキサリン、シノリン、ブラジン、キナゾリン、キノリン、イソキノリン、チアゾロチアゾール、オキサゾロオキサゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、チアゾール、フルオレン基、ジベンゾフラン基、ジベンゾチオフエン基、カルバゾール基等由来の基が挙げられる。このうち、含窒素芳香族複素環式基が好ましく、 $-C=N-$ 結合を2個以上有する芳香族複素環式基がより好ましく、ベンゾチアジアゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾトリアゾール、キノキサリン、チアゾロチアゾール、オキサゾロオキサゾール由来の基が特に好ましい。

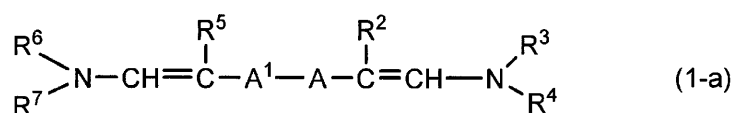
40

【0028】

R^1 が、 $-A^1-C(R^5)=CH-N(R^6)(R^7)$ で示される基であるエナミン化合物は、以下の構造を有する。

【0029】

【化8】



【0030】

(式中、A、A¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は前記と同じ)

【0031】

この化合物(1-a)は、エナミン構造のドナーを2個有し、A及びA¹中にアクセターをする化合物の例である。

【0032】

A及びA¹は、それぞれ、単結合、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい2価の不飽和脂肪族炭化水素基を示す。ただし、A及びA¹の両方が同時に単結合とはならない。このうち、炭素数6～18の2価の芳香族炭化水素基、酸素原子若しくは硫黄原子を有する芳香族複素環式基、アルケニレン基、アルキニレン基が好ましい(1又は2以上の置換基が置換していてもよい)。

10

A及びA¹の芳香族炭化水素基、芳香族複素環式基又は不飽和脂肪族炭化水素基の置換基は、1又は2以上、好ましくは1～4個、より好ましくは1～3個である。これらの置換基が2個以上の場合、それらは同一でも異なってもよい。

式(1)において、R¹がA¹-C(R⁶)=CH-N(R⁶)(R⁷)以外の基の場合には、A上の置換基は電子求引性基であっても電子供与性基であってもよい。電子供与性基としては、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

式(1)において、R¹が-A¹-C(R⁶)=CH-N(R⁶)(R⁷)である場合には、A及びA¹上の置換基の少なくとも1個は、電子求引基であることが好ましい。このような電子求引性基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、シアノ基、炭化水素オキシカルボニル基、アルキル基が置換していてもよいカルボキサミド基、パーフルオロアルキル基、ジシアノエチレン基及びヘテロ原子を1～4個有する芳香族複素環式基から選ばれる電子求引性基であることがより好ましい。

20

2価の芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ナフタレニレン基、ビフェニレン基、トリフェニレン基、インデニレン基、フルオレン基、アントラセニレン基、フェナントレニレン基、ナフタセニレン基、ピレニレン基、クリセニレン基、コロネリネン基等が挙げられる。2価の芳香族複素環式基としては、チエニレン基、フラニレン基、ポローレン基(ボラシクロペンタジエニレン基)、シローレン基(シラシクロペンタジエニレン基)等が挙げられる。アルケニレン基、アルキニレン基としては、ビニレン基、ジ(ビニレン)基、アセチレン基、ジ(アセチレン)基等が挙げられる。これらの基には、1又は2以上の電子求引性基が置換していてもよい。

30

【0033】

R²及びR³は、それぞれ、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。炭化水素基としては、炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～18の芳香族炭化水素基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、フェニル基が挙げられる。これらの炭化水素基に置換し得る基としては、ハロゲン原子、C₁₋₄アルキル基、C₁₋₄アルコキシ基、スルフィド基、アミノ基、ボリル基、シリル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルボキサミド基等が挙げられる。

【0034】

R³、R⁴、R⁶及びR⁷は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基を示すか、R³とR⁴又はR⁶又とR⁷が一緒になって、置換基を有していてもよい窒素原子を2個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを有する二環系芳香族複素環式基又は置換基を有していてもよい三環系芳香族複素環式基を示す。このうち、置換基を有していてもよい炭素数6～18の芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい窒素原子、酸素原子若しくは硫黄原子の1～4個を有する芳香族複素環式基が好ましい。

40

ここで芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、トリフェニル基、アントラセニル基等が好ましい。芳香族複素環式基としては、チエニル基、フリル基、ピロリル基、ピリジル基、ベンゾフラニル基、キノリル基、等が挙げられる。芳香

50

族炭化水素基又は芳香族複素環式基に置換し得る基としては、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、スルフィド基、アミノ基、ボリル基、シリル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルボキサミド基等が挙げられる。

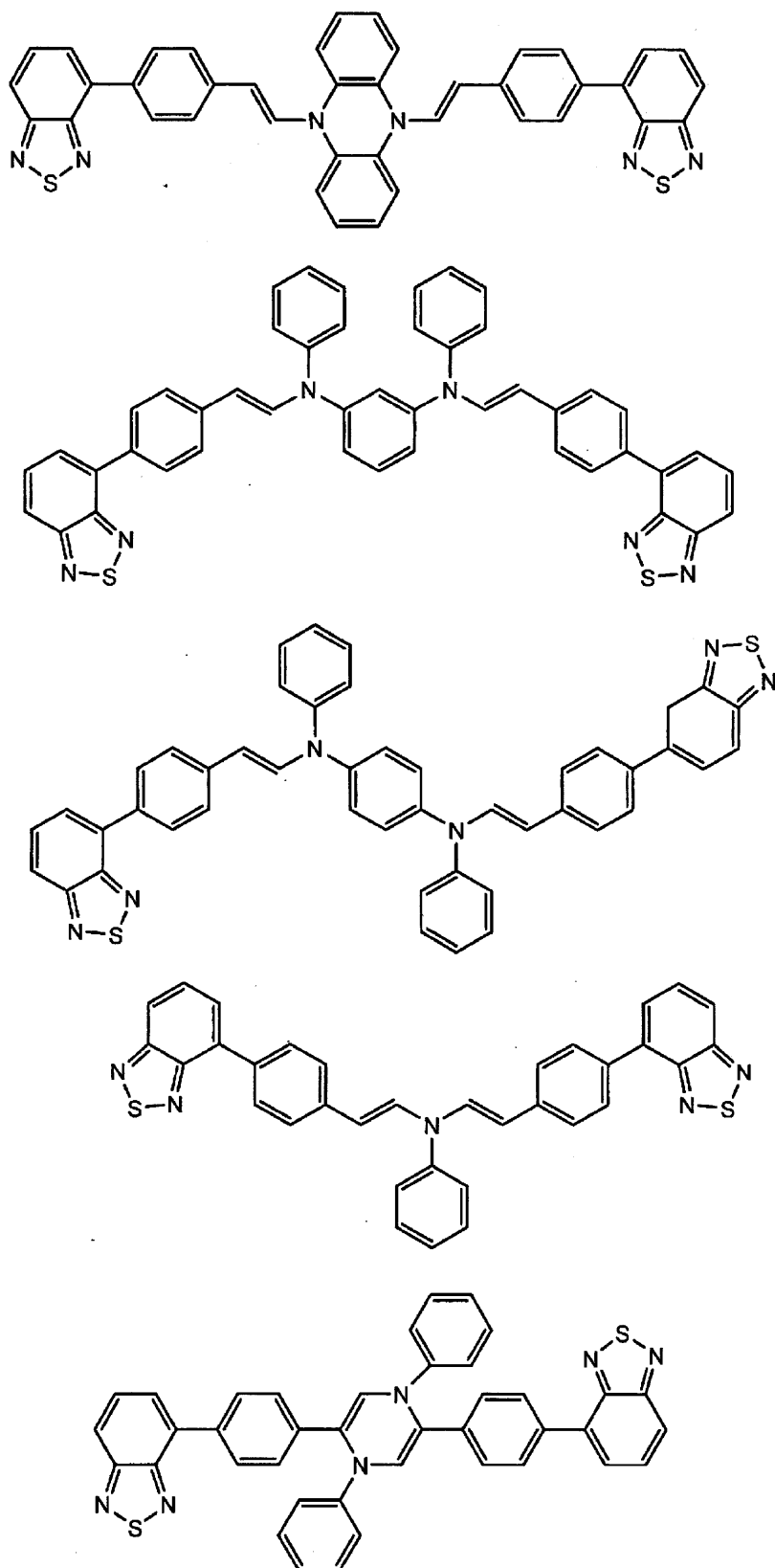
【 0 0 3 5 】

また R^3 又は R^4 で示される置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基の例としては、 $-R^3-N(R^{10})-CH=C(R^9)-A^2-R^8$ (R^3 は炭化水素基又は芳香族複素環式基を示し、 R^8 は前記 R^1 と同じ基を示し、 A^2 は前記 A と同じ意味を示し、 R^9 は前記 R^2 と同じ意味を示し、 R^{10} は前記 R^7 と同じ意味を示す) で示される基が挙げられる。また、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び A^2 の具体例としては、前記 R^2 、 R^3 、 R^4 及び A と同じものが挙げられる。 R^3 又は R^4 が、この式で表される基を示すエナミン化合物の例としては、次の化合物が挙げられる。

10

【 0 0 3 6 】

【化 9】



【 0 0 3 7 】

R^3 と R^4 又は R^6 と R^7 が一緒になって形成する窒素原子を2個以上又は窒素原子と酸素原子若しくは硫黄原子とを有する二環系芳香族複素環式基としては、プリニル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、ベンゾオキサジニル

基、ベンゾチアジニル基等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

R^3 と R^4 又は R^6 と R^7 が一緒になって形成する三環系の芳香族複素環式基としては、 R^3 と R^4 又は R^6 と R^7 に隣接する窒素原子を含む三環系の芳香族複素環式基であり、カルバゾリル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基、ジヒドロフェナジニル基等が挙げられる。この複素環式基に置換し得る基としては、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、スルフィド基、アミノ基、ボリル基、シリル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルボキサミド基等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

R^2 とA又は R^5 とA¹が一緒になって形成する環状構造としては、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環式基が挙げられる。これらの環としては、インデニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、ベンゾボローリル基、ベンゾシローリル基が挙げられる。これらの基に置換し得る基としては、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

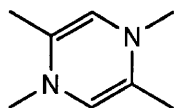
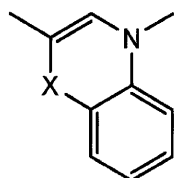
10

【 0 0 4 0 】

R^2 と R^3 又は R^5 と R^6 が一緒になって形成する環状構造としては、置換基を有していてもよい複素環式基が挙げられる。この環の例としては、次の基が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

【 化 1 0 】



【 0 0 4 2 】

(ここで、Xは、O、S、 NR^{11} 、 BR^{12} 、 $C(R^{11})_2$ 又は $Si(R^{12})_2$ を示す。ここで、 R^{11} は水素原子又はアルキル基を示し、 R^{12} はアルキル基を示す)

これらの環状構造に置換し得る基としては、 C_{1-6} アルキル基、 C_{1-6} アルコキシ基の他、電子求引性基、例えばハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルボキサミド基、パーフルオロアルキル基、ジシアノエテニル基、芳香族複素環式基が挙げられる。

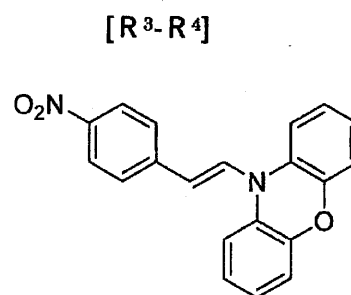
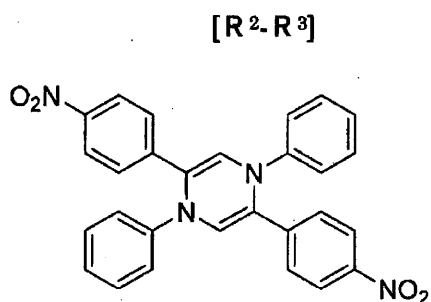
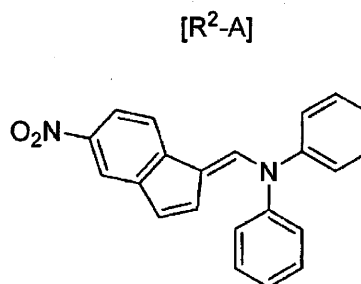
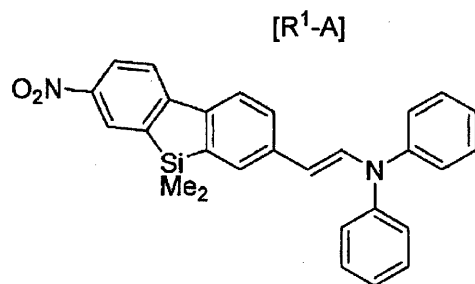
30

【 0 0 4 3 】

ここで R^2 とA、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 が一緒になって環を形成した化合物の具体例を示す。

【 0 0 4 4 】

【化 1 1】



【 0 0 4 5】

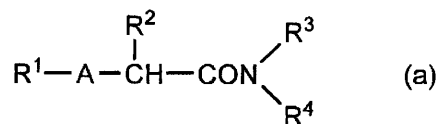
また、本発明のエナミン化合物には、幾何異性体、シス - トランス異性体、及び光学異性体が含まれる。

【 0 0 4 6】

本発明のエナミン化合物 (1) は、例えば、イリジウム錯体の存在下に、一般式 (a)

【 0 0 4 7】

【化 1 2】



【 0 0 4 8】

(式中、R¹、A、R²、R³及びR⁴は前記と同じ)

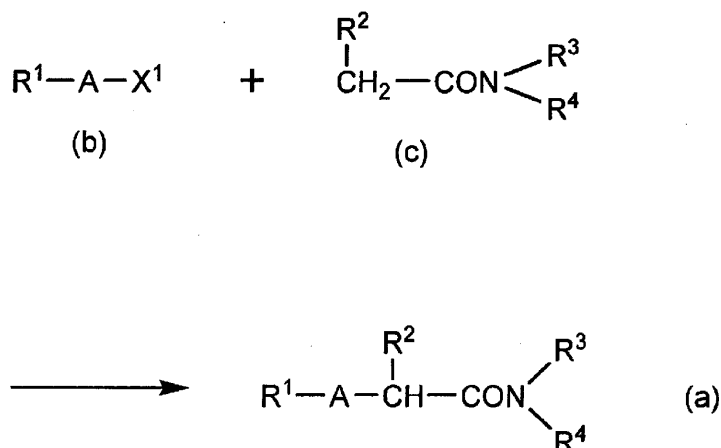
で示されるアミド化合物とヒドロシラン化合物を反応させることにより製造できる。

【 0 0 4 9】

原料であるアミド化合物 (a) は、例えば次式に従って製造される。

【 0 0 5 0】

【化 1 3】



【0051】

(式中、 X^1 は脱離基、好ましくはハロゲン原子を示し、 A 、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は前記と同じ)

【0052】

すなわち、式(b)の化合物と式(c)の化合物とをパラジウム触媒を用いてクロスカップリングさせることにより式(a)のアミド化合物が製造できる。

20

【0053】

クロスカップリング反応は、例えば式(c)のアミド化合物にブチルリチウム等の塩基を反応させ、次いで塩化亜鉛、塩化アルミニウム等を反応させた後に、パラジウム触媒の存在下に式(b)のハロゲン化合物を反応させればよい。

【0054】

式(a)のアミド化合物と反応させるヒドロシラン化合物としては、ヒドロシラン(SiH)基を有する化合物であれば特に限定されないが、例えばテトラメチルジシロキサン($\text{Me}_2\text{HSiOSiHMe}_2$)、オクタメチルテトラシロキサン $\text{Me}_3\text{SiOSiHMeOSiHMeOSiMe}_3$ 、ポリメチルヒドロシロキサン(MeHSiO)等が用いられる。

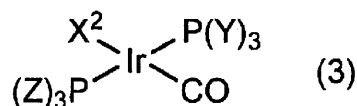
30

【0055】

イリジウム錯体としては、次の一般式(3)

【0056】

【化 1 4】



【0057】

(式中、 X^2 はハロゲン原子を示し、 Y 及び Z は、それぞれ、フェニル基、フェノキシ基、ピロリル基、パーフルオロフェノキシ基又はパーフルオロアルコキシ基を示す)で表される錯体が挙げられる。

40

【0058】

式(a)のアミド化合物とヒドロシラン化合物との反応は、少量のイリジウム錯体の存在下、トルエン、ベンゼン、キシレン、THF、塩化メチレン等の溶媒中、不活性ガス雰囲気下で15～50℃で30分～10時間反応を行えばよい。

【0059】

本発明のエナミン化合物(1)は、エナミン構造をドナー部分とし、電子求引性基をアクセプター部分とするドナー-アクセプター化合物であり、紫外光～可視光を吸収し蛍光

50

発光を生じる。その蛍光発光特性は、消光基とされる安定なニトロ基を有する化合物でさえも強い蛍光を生じる。また、本発明エナミン化合物の蛍光発光は、ヘキサン等の脂溶性媒体中でも生じるとともに、溶媒の極性の変化によって蛍光の色調が変化するという蛍光ソルバトクロミズム現象を示す。さらに、本発明エナミン化合物(1)の蛍光発光の量子収率は、極めて高く、より長波長側である赤色発光も可能である。従って、本発明エナミン化合物(1)は、種々の分野における蛍光発光剤、光増感剤として有用である。当該応用分野としては、有機太陽電池、有機トランジスタ、有機EL、生体分子の蛍光プローブ、さらに非線形光学材料(光波長の変換、光の増幅、光強度に応じた屈折率変化の機能等)、多光子吸収材料等が挙げられる。特に、生体分子の蛍光プローブにおいては、生体膜プローブ、抗原抗体反応の検出用プローブ、部位特異的塩基配列検出用プローブ等として有用である。

10

【0060】

本発明のエナミン化合物(1)を蛍光発光剤や光増感剤として用いる場合には、当該エナミン化合物(1)のみを用いてもよいが、これらの用途に適した形態、例えばエナミン化合物(1)を含有する組成物の形態で用いることができる。当該組成物には、エナミン化合物(1)の他、電子受容体や溶剤、その他用途に応じて必要な物質を含むことが出来る。

電子受容体は、電子対を受け入れ可能な空軌道を有し、当該エナミン化合物(1)と相互作用してエナミン化合物から電子対を受け取り複合体を形成する。電子受容体としては、ルイス酸のほか、カチオン種が挙げられる。カチオン種は、プロトンやハロゲンカチオンに代表される。通常、プロトンはブレンステッド酸により提供され、ハロゲンカチオンは、ハロゲン結合供与体により提供される。またエナミンなどの電子供与体と反応すると電荷移動錯体を形成するテトラシアノエチレンやキノン類なども電子受容体として挙げることができる。

20

【0061】

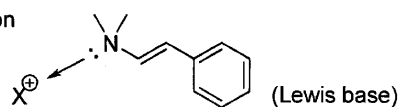
ハロゲンカチオンは電子対を受け入れる空軌道を有し、エナミン化合物と相互作用して電子対を受け入れ、複合体を形成することができる。さらに、ハロゲン同士が結合した化合物I-Clの場合、電気陰性度の差が大きいため $I(\delta+) - Cl(\delta-)$ に分極し、ヨウ素上に電子対を受け入れる空軌道が生じた状態となるためエナミン化合物と複合体を形成する。また、I-C6F5は、Fの電気陰性度が大きいためベンゼン環上の電子密度が低くなり、ヨウ素上に存在する非共有電子対がベンゼン環上の電子密度を補てんするように動き、ヨウ素が正に強く分極した共鳴構造により安定化する。この構造においても、同様に電子対を受け入れる空軌道を有することからエナミン化合物と複合体を形成する。さらに、ヨードイミダゾリニウム塩の場合は、PF6アニオンとイミダゾールカチオンの塩を作ることから安定であり、イミダゾール環上の電子密度を補てんするように動き、ヨウ素が正に強く分極した共鳴構造により安定化する。ヨウ素上には電子対を受け入れる空軌道が形成されるためエナミン化合物の不對電子と複合体を形成する。

30

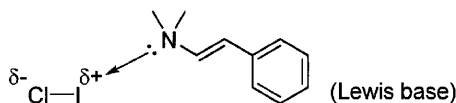
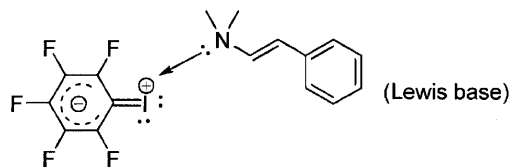
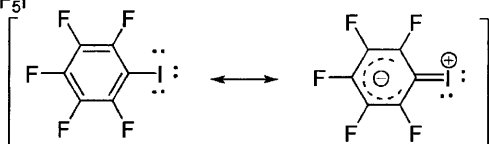
【0062】

【化 1 5】

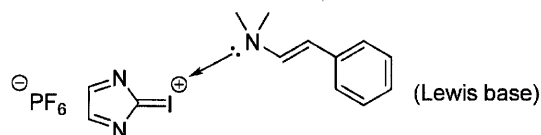
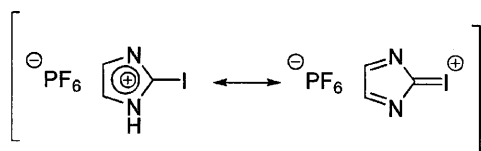
1) halogen cation



2) I-Cl

3) C₆F₅I

4) Iodoimidazolinium salt



【0063】

ブレンステッド酸としては、酢酸、トリフルオロ酢酸等のカルボン酸、フルオロスルホン酸、メタンスルホン酸、エチルスルホン酸、4-ドデシルベンゼンスルホン酸、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸、カンファースルホン酸、p-トルエンスルホン酸、2,4-ジニトロベンゼンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、メシチレンスルホン酸等のスルホン酸、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、tert-ブチルホスホン酸、オクチルホスホン酸、ヘキサデシルホスホン酸等のホスホン酸、ジメルチルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ジイソオクチルホスフィン酸等のホスフィン酸等が挙げられる。ルイス酸としては、BF₃、BBr₃、B(NMe₂)₃、トリス(ピロリジノ)ボラン、トリス(メシチル)ボラン、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、アルピンボラン、トリフェニルボラン、B(C₆F₅)₃、AlCl₃、FeCl₃、FeBr₃、ZnCl₂、InCl₃、TiCl₄、金属トリフラート塩が挙げられる。ハロゲン結合供与体は、ハロゲン供与体自身の構造により生じる空軌道にエナミンやフェニルピリジンなどのルイス塩基官能基の対電子を受容することができる。具体的には、パーフルオロヨードベンゼン、ハロゲン分子、ハロゲンカチオン、パーフルオロヨードアルカン、N-ハロゲノジカルボン酸イミド、1,2,3-トリアゾリニウム-5-ハライド、N,N-ジアルキルイミダゾリニウム-2-ハライド、2-ハロゲノイソインドリル-1,3-ジオン、2-ハロゲノベンゾ[d]イソチアゾール-3(2H)-オン、1,1-ジオキシド、2-ハロゲノ-5-ニトロイソインドリル-1,3-ジオン、2-ハロゲノ-3,4-ジメチルチアゾール-3-ニウム、トリフルオロスルホナート等が挙げられる。

【実施例】

【0064】

次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0065】

イリジウム錯体の合成は、シュレンクテクニックまたはグローブボックスを用いてすべての操作を不活性ガス雰囲気下で行い、遷移金属化合物の調整に用いた溶媒は、全て公知の方法で脱酸素、脱水を行った後に用いた。

エナミン化合物の合成反応アミド化合物とヒドロシランの反応および溶媒精製は、全て不活性ガス雰囲気下で行い、各種反応に用いた溶媒等は、全て予め公知の方法で脱酸素、脱水を行った後に用いた。

^1H 、 ^{13}C 、 ^{31}P 、 ^{19}F - NMRの測定は日本電子(株)製JNM-ECA600、JNM-ECA400を、IR測定は日本分光(株)製FT/IR-550を、元素分析はPerkin Elmer製2400II/CHNを用いてそれぞれ行った。吸収スペクトルは日本分光(株)製V-570型分光光度計を用い、1cm四方の石英容器を使用して透過光を測定した。蛍光スペクトルは日立(株)製F-4500型蛍光分光光度計を使用して測定した。サンプルは1cm四方の全透明SQセルを用いて反射光を測定した。

なお、以下に示す構造式は慣用的な表現法に従って水素原子を省略している。また、Meはメチル基を、Phはフェニル基を表す。

10

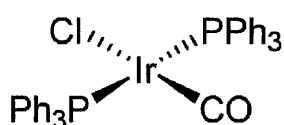
【0066】

(1) イリジウム錯体の合成

[実施例1] イリジウム錯体Aの合成

【0067】

【化16】



【0068】

50mLシュレンク反応管に、攪拌子、 $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 100mg (0.15mmol) 及びトリフェニルホスフィン 158mg (0.60mmol) を量り取り、アルゴン置換を3回行った。反応容器を-78℃に冷却した状態で脱水THF 5mLを加え、-78℃のまま1時間攪拌した。その後、液体窒素を用いて溶液を凍結し、減圧下で脱気する操作を3回行った。反応容器を再度-78℃に戻し、容器内をCO(1atm)で置換した。その後、-78℃および室温で1時間ずつ攪拌を行った。減圧下で溶媒を留去し、得られた黄色固体を脱水ヘキサンで洗浄した(5mL×3回)。その後減圧乾燥することで、イリジウム錯体 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (A)を黄色の固体として得た(171mg、収率73%)。得られた化合物は、 ^1H -NMR、 ^{31}P -NMR、IRスペクトルにより同定した。

30

【0069】

^1H -NMR(CDCl_3 , 400MHz): δ 7.38 - 7.72 (m, 30H, Ph)

^{31}P -NMR(CDCl_3 , 243MHz): δ -24.73 (s)

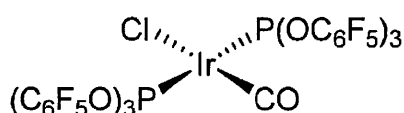
IR(KBr pellet): ν = 1953 (CO) cm^{-1}

【0070】

[実施例2] イリジウム錯体Bの合成

【0071】

【化17】



40

【0072】

50mLシュレンク反応管に攪拌子を加え、グローブボックス内で $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 100mg (0.15mmol) 及びトリス(ペンタフルオロフェニル)ホスファイト 345mg (0.60mmol) を量り取った。反応容器を-78℃に冷却した状態で脱水THF 5mLを加え、-78℃のまま1時間攪拌した。その後、液体窒素を用

50

いて溶液を凍結し、減圧下で脱気する操作を3回行った。反応容器を再度 - 78 に戻し、容器内をCO (1 atm) で置換した。その後、- 78 で1時間撹拌した後、- 78 のまま減圧下で溶媒を留去した。得られた黄色固体を脱水THF 1 mLを用いて濾過し、濾液を濃縮後、脱水ペンタン 20 mLに溶解させ - 30 で24時間静置することにより、イリジウム錯体 $\text{IrCl}(\text{CO})\{\text{P}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3\}_2$ (B) を黄色針状結晶として得た (178 mg、収率84%)。得られた化合物は、 ^{13}C -NMR、 ^{19}F -NMR、 ^{31}P -NMR、IRスペクトル、元素分析により同定し、単結晶X線構造解析によりその構造を確認した。

【0073】

^{13}C { ^{19}F } - NMR (CDCl₃, 151 MHz) : δ 125.0 (ipso - C_6F_5), 138.1 (C_6F_5), 140.0 (C_6F_5), 141.0 (C_6F_5), 165.1 (CO)

10

^{19}F - NMR (CDCl₃, 565 MHz) : δ - 161.7 (dd, $J_{\text{F-F}} = 20.7 \text{ Hz}$, m - C_6F_5), - 156.7 (t, $J_{\text{F-F}} = 20.7 \text{ Hz}$, p - C_6F_5), - 151.8 (d, $J_{\text{F-F}} = 20.7 \text{ Hz}$, o - C_6F_5)

^{31}P - NMR (CDCl₃, 243 MHz) : δ 108.0 (s)

IR (KBr pellet) : $\nu = 2052$ (CO) cm^{-1}

Anal. Calcd for $\text{C}_{37}\text{O}_7\text{F}_{30}\text{P}_2\text{ClIr}$: C, 31.39; H, 0.00 Found : C, 31.56; H, 0.12

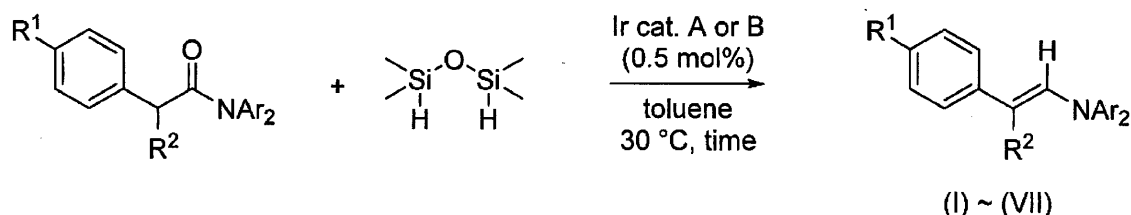
【0074】

20

(2) イリジウム錯体を用いたアミド化合物とヒドロシランの反応

【0075】

【化18】



【0076】

[実施例3] イリジウム錯体Aを用いたN - (2 - (4 - アセチルフェニル) - ビニル) - N, N - ジフェニルアミン (I ; $\text{R}^1 = \text{COMe}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{NAr}_2 = \text{NPh}_2$) の合成

20 mLのナスフラスコに撹拌子を入れ、4 - アセチルフェニル - N, N - ジフェニルアセトアミド 165 mg (0.5 mmol) を量取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、イリジウム錯体A (2.0 mg, 0.0025 mmol) を溶解させた脱水トルエン 1 mL 溶液からマイクロシリンジを用いて 0.5 mL 取り出して加えた。その後、反応容器に脱水トルエン 4 mL および内部標準試薬としてアニソール (54 μL , 0.5 mmol) を加え、5分間撹拌し均一溶液とした後、 ^1H -NMR測定を行った。その後、1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン (177 μL , 1.0 mmol) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で30 にて2時間撹拌を行った。2時間後の ^1H -NMR測定から、原料のアミドの転化率は99%以上であった。溶媒留去後、0 で脱水ペンタンを加え5分間撹拌し、再度減圧下で溶媒を留去すると黄色の固体が得られた。得られた黄色の固体を再度グローブボックス内へ持ち込み、脱水ペンタン 5 mL に溶解し、バイアル管に移して冷蔵庫内にて12時間静置し、生じた黄色固体を濾取することで、目的物 (I) を得た (20 mg, 単離収率13%)。得られた生成物は ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、IR、HR-MS、および融点測定を行い同定した。これらの結果をエントリー1として表1に示す。

40

【0077】

^1H - NMR (CDCl₃, 400 MHz) : δ 2.55 (s, 3H, CH_3), 5.58

50

(d, $J_{\text{H-H}} = 13.7 \text{ Hz}$, 1H, -CH=CH-), 7.07 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$, 4H, o-Ph^N), 7.13 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$, 2H, p-Ph^N), 7.24 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, o-Ph), 7.38 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$, 4H, m-Ph^N), 7.58 (d, $J_{\text{H-H}} = 13.7 \text{ Hz}$, 1H, -CH=CH-), 7.82 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, m-Ph).

¹³C {¹H} - NMR (CDCl₃, 100 MHz): 26.5, 107.2, 118.0, 124.1, 124.8, 129.2, 129.8, 133.5, 136.1, 143.9, 145.0, 197.4

IR (KBr pellet): $\nu = 1662 \text{ (CO) cm}^{-1}$

m.p.: 115 - 116

HRMS (EI) calcd for C₂₂H₁₉NO: 313.1467, Found: 313.1466.

【0078】

[実施例4] イリジウム錯体Bを用いたN-(2-(4-シアノフェニル)-ビニル)-N,N-ジフェニルアミン(II; R¹=CN, R²=H, NAr₂=NPh₂)の合成

10 mLのナスフラスコに撹拌子を入れ、4-シアノフェニル-N,N-ジフェニルアセトアミド156 mg (0.5 mmol)およびイリジウム錯体B (3.5 mg, 0.0025 mmol)を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、脱水トルエン5 mLおよび内部標準試薬としてアニソール (54 μ l, 0.5 mmol)を加え、5分間撹拌し均一溶液とした後、¹H-NMR測定を行った。その後、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン (177 μ l, 1.0 mmol)を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で30℃にて1時間撹拌を行った。2時間後の¹H-NMR測定から、原料のアミドの転化率は99%以上であった。溶媒留去後、110℃で1時間加熱し、得られた黄色固体を脱水ペンタン5 mLで洗浄することで、目的物(II)を黄色固体として得た (107 mg, 0.70 mmol, 単離収率40%)。得られた生成物は¹H-NMR、¹³C-NMR、IR、HR-MS、および融点測定を行い同定した。これらの結果をエントリー2として表1に示す。

【0079】

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 5.52 (d, $J_{\text{H-H}} = 14.2 \text{ Hz}$, 1H, -CH=CH-), 7.11 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$, 4H, o-Ph^N), 7.19 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$, 2H, p-Ph^N), 7.22 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, o-Ph), 7.38 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$, 4H, m-Ph^N), 7.47 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7 \text{ Hz}$, 2H, m-Ph), 7.53 (d, $J_{\text{H-H}} = 14.2 \text{ Hz}$, 1H, -CH=CH-).

¹³C {¹H} - NMR (CDCl₃, 100 MHz): 106.3, 107.0, 119.9, 124.1, 124.44, 125.0, 129.9, 132.5, 136.6, 143.6, 144.8.

IR (KBr pellet): $\nu = 1583 \text{ (CO) cm}^{-1}$

m.p.: 113 - 114

HRMS (EI) calcd for C₂₁H₁₆N₂: 296.1313, Found: 296.1313.

【0080】

[実施例5] イリジウム錯体Bを用いたN-(2-(4-ニトロフェニル)-ビニル)-N,N-ジフェニルアミン(III; R¹=NO₂, R²=H, NAr₂=NPh₂)の合成

10 mLのナスフラスコに撹拌子を入れ、4-ニトロフェニル-N,N-ジフェニルアセトアミド166 mg (0.5 mmol)およびイリジウム錯体B (3.5 mg, 0.0025 mmol)を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、脱水トルエン5 mLおよび内部標準試薬としてアニソール (54 μ l, 0.5 mmol)を加え、5分間撹拌し均一溶液とした後、¹H-NMR測定を行った。その後、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン (177 μ l, 1.0 mmol)を加え、

密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で30℃にて6時間撹拌を行った。6時間後の¹H-NMR測定から、原料のアミドの転化率は99%以上であった。溶媒留去後、得られた赤色粘性固体を脱水ペンタン5mLに溶解させ、30℃で12時間静置することで、目的物(III)を赤色固体として得た(97mg, 0.31mmol, 単離収率61%)。得られた生成物は¹H-NMR、¹³C-NMR、IR、HR-MS、および融点測定を行い同定した。これらの結果をエントリー3として表1に示す。

【0081】

¹H-NMR(CDCl₃, 400MHz): δ 5.60 (d, J_{H-H} = 13.5 Hz, 1H, -CH=CH-), 7.11 (d, J_{H-H} = 7.7 Hz, 4H, o-Ph^H), 7.22 (t, J_{H-H} = 7.7 Hz, 2H, p-Ph^H), 7.30 (d, J_{H-H} = 8.7 Hz, 2H, o-Ph), 7.43 (dd, J_{H-H} = 7.7 Hz, 4H, m-Ph^H), 7.67 (d, J_{H-H} = 13.5 Hz, 1H, -CH=CH-), 8.10 (d, J_{H-H} = 8.7 Hz, 2H, m-Ph).

10

¹³C{¹H}-NMR(CDCl₃, 100MHz): 105.9, 124.0, 124.2, 124.5, 125.3, 129.5, 129.9, 137.6, 144.4, 144.7.

IR(KBr pellet): ν = 1575 cm⁻¹
m.p.: 150-151

HRMS(EI) calcd for C₂₆H₁₆N₂O₂: 316.1212, Found: 316.1211.

20

【0082】

[実施例6] イリジウム錯体Bを用いたN-(2-(4-(ベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール-4-イル)フェニル)-ビニル)-N,N-ジフェニルアミン(IV; R¹=ベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール-4-イル, R²=H, NAr₂=NP h₂)の合成

10mLのナスフラスコに撹拌子を入れ、4-(ベンゾ[c][1,2,5]チアジアゾール-4-イル)-フェニル-N,N-ジフェニルアセトアミド211mg(0.5mmol)およびイリジウム錯体B(3.5mg, 0.0025mmol)を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、脱水トルエン5mLおよび内部標準試薬としてアニソール(54μL, 0.5mmol)を加え、5分間撹拌し均一溶液とした後、¹H-NMR測定を行った。その後、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(177μL, 1.0mmol)を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で30℃にて2時間撹拌を行った。2時間後の¹H-NMR測定から、原料のアミドの転化率は99%以上であった。溶媒留去後、得られた赤色粘性固体を脱水ペンタン5mLに溶解させ、30℃で12時間静置することで、目的物(IV)を赤色固体として得た(89mg, 0.21mmol, 単離収率42%)。得られた生成物は¹H-NMR、¹³C-NMR、IR、HR-MS、および融点測定を行い同定した。これらの結果をエントリー4として表1に示す。

30

【0083】

¹H-NMR(CDCl₃, 400MHz): δ 5.69 (d, J_{H-H} = 14.3 Hz, 1H, -CH=CH-), 7.14-7.17 (m, 6H, Ph), 7.36-7.39 (m, 6H, Ph), 7.50 (d, J_{H-H} = 14.3 Hz, 1H, -CH=CH-), 7.67 (t, J_{H-H} = 8.2 Hz, 2H, Ph), 7.85 (d, J_{H-H} = 8.2 Hz, 2H, Ph), 7.96 (d, J_{H-H} = 8.2 Hz, 1H, Ph).

40

¹³C{¹H}-NMR(CDCl₃, 100MHz): 102.3, 111.5, 112.3, 114.6, 114.9, 115.2, 117.0, 119.0, 119.1, 122.5, 122.9, 123.1, 126.5, 131.7, 140.1

IR(KBr pellet): ν = 1632, 1588 cm⁻¹
m.p.: 134-135

HRMS(EI) calcd for C₂₆H₁₉N₃S: 405.1300, Found

50

: 4 0 5 . 1 3 0 0 .

【 0 0 8 4 】

[実施例 7] イリジウム錯体 B を用いた N - (2 - (4 ' - ニトロ - (1 , 1 ' - ビフェニル) - 4 - イル) - ビニル) - N , N - ジフェニルアミン (V ; $R^1 = Ph - NO_2$, $R^2 = H$, $NAr_2 = NPh_2$) の合成

1 0 m L のナスフラスコに撹拌子を入れ、4 ' - ニトロ - (1 , 1 ' - ビフェニル) - 4 - イル - N , N - ジフェニルアセトアミド 2 0 4 m g (0 . 5 m m o l) およびイリジウム錯体 B (3 . 5 m g , 0 . 0 0 2 5 m m o l) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、脱水トルエン 5 m L および内部標準試薬としてアニソール (5 4 μ l , 0 . 5 m m o l) を加え、5 分間撹拌し均一溶液とした後、¹H - NMR 測定を行った。その後、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン (1 7 7 μ l , 1 . 0 m m o l) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で 3 0 ° にて 3 時間撹拌を行った。3 時間後の¹H - NMR 測定から、原料のアミドの転化率は 9 9 % 以上であった。溶媒留去後、得られた赤色粘性固体を脱水ペンタン 5 m L に溶解させ、3 0 ° で 1 2 時間静置することで、目的物 (V) を赤色固体として得た (1 1 5 m g , 0 . 2 6 m m o l , 単離収率 5 9 %) 。得られた生成物は¹H - NMR、¹³C - NMR、IR、HR - MS、および融点測定を行い同定した。これらの結果をエントリー 5 として表 1 に示す。

10

【 0 0 8 5 】

¹H - NMR (CDCl₃ , 4 0 0 M H z) : δ 5 . 6 2 (d , $J_{H-H} = 1 4 . 2$ H z , 1 H , - CH = CH -) , 7 . 1 1 - 7 . 1 9 (m , 6 H , Ph) , 7 . 3 1 (d , $J_{H-H} = 8 . 2$ H z , 2 H , Ph) , 7 . 3 5 (dd , $J_{H-H} = 7 . 7$ H z , 4 H , m - Ph) , 7 . 4 9 - 7 . 5 4 (m , 3 H , Ph , - CH = CH -) , 7 . 7 2 (d , $J_{H-H} = 8 . 8$ H z , 2 H , Ph) , 8 . 2 7 (d , $J_{H-H} = 8 . 8$ H z , 2 H , Ph) .

20

¹³C { ¹H } - NMR (CDCl₃ , 1 0 0 M H z) : 1 0 7 . 7 , 1 1 7 . 9 , 1 2 1 . 1 , 1 2 4 . 0 , 1 2 5 . 1 , 1 2 7 . 1 , 1 2 7 . 7 , 1 2 7 . 9 , 1 2 8 . 1 , 1 2 9 . 5 , 1 2 9 . 8 , 1 3 0 . 6 , 1 3 4 . 8 , 1 4 2 . 3 , 1 4 2 . 5 , 1 4 5 . 2
IR (KBr pellet) : $\nu = 1 5 8 6 , 1 5 5 2$ cm⁻¹
m . p . : 1 9 4 - 1 9 5

HRMS (EI) calcd for C₂₆H₂₀N₂O₂ : 3 9 2 . 1 5 2 5 , Found : 3 9 2 . 1 5 2 5 .

30

【 0 0 8 6 】

[実施例 8] イリジウム錯体 B を用いた N - (2 - (4 - ニトロフェニル) - 2 - メチルビニル) - N , N - ジフェニルアミン (VI ; $R^1 = NO_2$, $R^2 = Me$, $NAr_2 = NPh_2$) の合成

2 0 m L のナスフラスコに撹拌子を入れ、4 - ニトロフェニル - N , N - ジフェニルプロパンアミド 6 9 3 m g (2 . 0 m m o l) およびイリジウム錯体 B (1 4 . 0 m g , 0 . 0 1 m m o l) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、脱水トルエン 2 m L および内部標準試薬としてアニソール (2 1 6 μ l , 2 . 0 m m o l) を加え、5 分間撹拌し均一溶液とした後、¹H - NMR 測定を行った。その後、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン (7 1 2 μ l , 4 . 0 m m o l) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で 3 0 ° にて 3 0 分撹拌を行った。3 0 分後の¹H - NMR 測定から、原料のアミドの転化率は 9 9 % 以上であった。溶媒留去後、脱水トルエン 2 m L を加え、1 0 0 ° で 3 0 分加熱し、再度減圧乾燥した。得られた赤色の粘性液体をシリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン、ヘキサン / 酢酸エチル = 9 : 1) にて 2 回精製を行い、目的物 (VI) を赤色固体として得た (3 8 3 m g , 1 . 1 6 m m o l , 単離収率 5 8 %) 。なお、生成物は、トランス体 : シス体 = 9 5 : 5 の混合物であった。得られた生成物は¹H - NMR、¹³C - NMR、IR、HR - MS、および融点測定を行い同定した。これらの結果をエントリー 6 として表 1 に示す。

40

【 0 0 8 7 】

50

^1H - NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 1.68 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.4 \text{ Hz}$, 3 H, -CH=CMe-), 6.82 (q, $J_{\text{H-H}} = 1.4 \text{ Hz}$, 1 H, -CH=CMe-), 7.06 - 7.14 (m, 6 H, Ph), 7.33 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$, 4 H, Ph), 7.55 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$, 2 H, Ph), 8.16 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$, 2 H, Ph).

^{13}C { ^1H } - NMR (CDCl₃, 100 MHz): 16.0, 121.0, 122.7, 123.6, 123.9, 125.3, 129.4, 134.4, 145.7, 146.2, 149.1

IR (KBr pellet): $\nu = 1581 \text{ cm}^{-1}$

m.p.: 120 - 121

HRMS (EI) calcd for C₂₁H₁₈N₂O₂: 330.1368, Found: 330.1364.

【0088】

[実施例9] イリジウム錯体Bを用いた10-(2-(4-ニトロフェニル)-ビニル)-10H-フェノキサジン(VII; R¹ = NO₂, R² = H, NAr₂ = 10H-Phenoxazinyl)の合成

10 mLのナスフラスコに撹拌子を入れ、10-(4-ニトロフェニル)-フェノキサジン-10H-イルアセトアミド173 mg (0.5 mmol)およびイリジウム錯体B (3.5 mg, 0.0025 mmol)を量取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、脱水トルエン1 mLおよび内部標準試薬としてアニソール(54 μ l, 0.5 mmol)を加え、5分間撹拌し均一溶液とした後、 ^1H -NMR測定を行った。その後、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン(177 μ l, 1.0 mmol)を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で30にて1時間撹拌を行った。1時間後の ^1H -NMR測定から、原料のアミドの転化率は99%以上であった。溶媒留去後、80で30分加熱し、得られた赤色の粘性液体を脱水ペンタン10 mLに溶解させ、-30で12時間静置することで、赤色結晶を得た。その後、シリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン、ヘキサン/酢酸エチル = 49:1)にて3回精製を行い、目的物(VII)を赤色固体として得た(66 mg、0.20 mmol, 単離収率40%)。得られた生成物は ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、IR、HRMS、および融点測定を行い同定した。これらの結果をエントリー7として表1に示す。

【0089】

^1H - NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 6.55 (d, $J_{\text{H-H}} = 14.6 \text{ Hz}$, 1 H, -CH=CH-) 7.00 - 7.12 (m, 6 H, Ph), 7.27 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.3 \text{ Hz}$, 2 H, Ph), 7.34 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7 \text{ Hz}$, 2 H, Ph), 7.37 (d, $J_{\text{H-H}} = 14.6 \text{ Hz}$, 2 H, -CH=CH-), 8.13 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7 \text{ Hz}$, 2 H, Ph).

^{13}C { ^1H } - NMR (CDCl₃, 100 MHz): 105.1, 117.3, 119.1, 124.0, 124.5, 124.6, 125.4, 131.6, 134.5, 145.0, 145.3, 149.3

IR (KBr pellet): $\nu = 1579 \text{ cm}^{-1}$

m.p.: 178 - 179

HRMS (EI) calcd for C₂₀H₁₄N₂O₃: 330.1004, Found: 330.1004.

【0090】

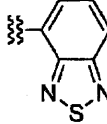
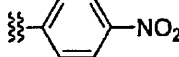
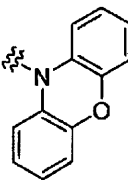
10

20

30

40

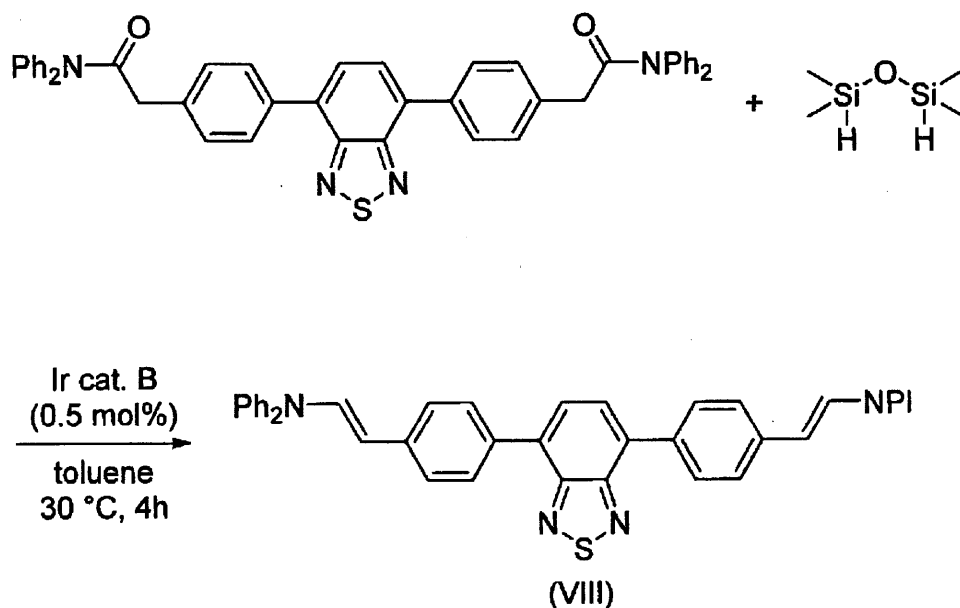
【表 1】

エントリー	化合物	R ¹	R ²	NAr ₂	Ir 触媒	時間	転換率 [%]	収率 [%]
1	(I)		H	NPh ₂	A	2	>99	13
2	(II)	-CN	H	NPh ₂	B	2	>99	40
3	(III)	-NO ₂	H	NPh ₂	B	6	>99	61
4	(IV)		H	NPh ₂	B	2	>99	42
5	(V)		H	NPh ₂	B	3	>99	59
6	(VI)	-NO ₂	Me	NPh ₂	B	0.5	>99	58
7	(VII)	-NO ₂	H		B	1	>99	40

単離収率 (%)

【0091】

【化19】



【0092】

【実施例 10】イリジウム錯体 B を用いた N, N' - ((1 E , 1 ' E) - (ベンゾ [c] [1 , 2 , 5] チアジアゾール - 4 , 7 - ジイルビス (4 , 1 - フェニレン)) ビス (エテン - 2 , 1 - ジイル)) ビス (N - フェニルアニリン) (V I I I) の合成

10 mL のナスフラスコに攪拌子を入れ、2, 2' - (ベンゾ [c] [1 , 2 , 5] チアジアゾール - 4 , 7 - ジイルビス (4 , 1 - フェニレン)) ビス (N , N' - ジフェニルアセトアミド) 353 mg (0.5 mmol) およびイリジウム錯体 B (7.1 mg , 0.005 mmol) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックス

スへ持ち込み、脱水トルエン 7 mL および内部標準試薬としてアニソール (54 μ l, 0.5 mmol) を加え、5 分間攪拌し均一溶液とした後、 ^1H -NMR 測定を行った。その後、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン (177 μ l, 1.0 mmol) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で 30 $^{\circ}\text{C}$ にて 4 時間攪拌を行った。4 時間後の ^1H -NMR 測定から、原料のアミドの転化率は 99% 以上であった。溶媒留去後、80 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分加熱し、得られた赤色の粘性液体を脱水ペンタン 10 mL に溶解させ、-30 $^{\circ}\text{C}$ で 12 時間静置することで、目的物 (VII) を赤色結晶として得た (400 mg, 0.45 mmol, 単離収率 89%)。得られた生成物は ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR, HR-MS, および融点測定を行い同定した。

【0093】

10

^1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 5.70 (d, $J_{\text{H-H}} = 14.2$ Hz, 2 H, -CH=CH-), 7.14-7.20 (m, 12 H, Ph), 7.30-7.42 (m, 12 H, Ph), 7.50 (d, $J_{\text{H-H}} = 14.2$ Hz, 1 H, -CH=CH-), 7.75 (s, 2 H, Ph), 7.90 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.2$ Hz, 4 H, Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, 100 MHz): 108.7, 121.1, 123.9, 124.3, 124.7, 127.5, 129.5, 129.7, 134.3, 138.6, 145.4, 154.3

IR (KBr pellet): $\nu = 1631, 1589$ cm⁻¹
m.p.: 227-228

HRMS (EI) calcd for C₄₆H₃₄N₄S: 674.2504, Found: 674.2504.

20

【0094】

(3) エナミン化合物 (I) ~ (VII) の蛍光特性

紫外可視吸収スペクトルは 1×10^{-5} M、蛍光スペクトルは 1×10^{-5} M の濃度でそれぞれ測定した。溶液の調製は、以下のように行った。化合物 (I) ~ (VII) を極性の異なる溶媒 (ヘキサン、トルエン、THF、クロロホルム、ジクロロメタン、DMF) にそれぞれ溶解させて 1×10^{-4} M の溶液を作成した。 1×10^{-4} M の溶液 1 mL を 10 mL メスフラスコにガスタイトシリンジ (1 mL) を用いてそれぞれ量り取り、メスフラスコ標線まで対応する溶媒を追加して、 1×10^{-5} M の溶液とした。 1×10^{-5} M の溶液を同様の手法で 1×10^{-6} M 溶液へと希釈した。蛍光量子収率の測定は浜松ホトニクス製の絶対 PL 量子収率測定装置を用いて 1×10^{-5} M で測定した。各種溶媒中における (I) ~ (VII) の最大吸収波長 (λ_{abs})、モル吸光係数 (ϵ)、励起波長 (λ_{ex})、最大蛍光波長 (λ_{f})、及び蛍光量子収率 (ϕ) の値をまとめて「表 2」に記載した。また、化合物 (III) の吸収スペクトルを図 1、蛍光スペクトルを図 2、類似構造の比較物性を図 3 に示した。また、化合物 (IV) の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを「図 4」および「図 5」に示した。また、化合物 (VII) の吸収スペクトルを「図 6」、蛍光スペクトルを「図 7」に示した。

30

表 2、及び図 1 と図 2、図 4 と図 5、図 6 と図 7 から明らかなように、本発明のエナミン化合物は、溶媒の種類 (極性) により最大吸収波長 λ_{abs} 、最大蛍光波長 λ_{f} が変化 (シフト)、すなわち、発光色が変化する「ソルバトクロミズム (Solvatochromism)」特性を示すことがわかる。

40

例えば、本発明の化合物 (III) の吸収スペクトル (図 1) と蛍光スペクトル (図 2) をみると、溶媒の極性が大 (hexane $\rightarrow$ toluene $\rightarrow$ THF $\rightarrow$ CHCl₃ $\rightarrow$ CH₂Cl₂ $\rightarrow$ DMF) となるに従い、最大吸収波長 λ_{abs} 、最大蛍光波長 λ_{f} が顕著に長波長シフトし、また、目視で確認できるレベルの蛍光強度を有している。溶媒が hexane と DMF の場合の蛍光スペクトルを比較すると、最大蛍光波長 λ_{f} (nm) のシフト量は 117 nm と極めて大きいことがわかる。

これらの挙動は、化合物 (IV) および化合物 (VII) においても同様に認められ、本発明の化合物が極めて顕著なソルバトクロミズム特性を示すことが見出された。このように、本発明の化合物は幅広い可視光領域での強い吸収・発光を可能とするものであり、生体組織透過性の高い橙色領域 (595nm ~ 610nm) や赤色波長域 (610nm ~ 750nm) での発

50

光に好適であり、生体プローブやセンサー等への適用も可能である。なお、本発明の化合物は分子設計により、さらに長波長側の近赤外領域での発光も可能ならしめるものである。

【 0 0 9 5 】

【 表 2 】

化合物	溶媒	λ_{abs}^a (nm)	ϵ	λ_{ex}^b (nm)	λ_{f}^b (nm)	$\Phi^{a,c}$
(I)	トルエン	381	25,000	390	433	0.01
		379	25,000	390	428	0.02
	THF				453	
					469	
					476	0.00
(II)	トルエン	389	32,000	390	476	0.00
		386	44,000	390	483	0.00
	CHCl ₃	388	22,000	390	481	0.06
	CH ₂ Cl ₂					
	DMF					
	トルエン	370	31,000	370	417	<0.01 ^d
		370	23,800	370	416	
(III)	トルエン				449	<0.01 ^d
					472	
	CHCl ₃	374	25,800	370	418	<0.01 ^d
					443	
	CH ₂ Cl ₂	374	22,900	370	418	<0.01 ^d
					454	
	DMF				474	
					415	<0.01 ^d
	Hexane	375	26,700	370	453	
(IV)	Hexane	404	26,000	405	474	0.02
		424	21,700	420	522	0.54
	Toluene	431	30,200	430	549	0.65
		438	24,200	440	576	0.09
	THF	439	22,200	440	586	0.05
		446	22,400	445	591	0.03
	CHCl ₃					
	CH ₂ Cl ₂					
(V)	Hexane	419	10,000	430	500	0.37
		426	12,100	430	552	0.61
	Toluene	425	11,600	430	589	0.26
		426	11,500	430	592	0.08
	THF	422	9,600	430	603	0.04
		422	10,000	430	—	0.01
	CHCl ₃					
	CH ₂ Cl ₂					
(VI)	Hexane	413	26,000	415	—	0.64
		415	26,200	415	—	0.05
	Toluene	419	26,000	—	—	0.00
		419	22,200	—	—	0.00
	THF	420	25,500	—	—	0.00
	CHCl ₃					
	CH ₂ Cl ₂					
(VII)	Hexane	425	12,800	430	562	0.13 ^d
		428	14,400	430	605	0.17 ^d
	Toluene	436	15,100	440	675	0.01 ^d
		436	14,500	440	—	—
	THF	435	14,200	440	—	—
	CHCl ₃					
	CH ₂ Cl ₂					
(VIII)	Hexane	431	17,000	430	494	<0.01 ^d
		433	17,100	430	493	<0.01 ^d
	Toluene	442	17,300	440	—	—
		440	14,600	440	508	<0.01 ^d
	THF	444	13,400	440	—	—
	CHCl ₃					
	CH ₂ Cl ₂					
(IX)	Hexane	464	34,300	460	571	0.29
		465	34,100	460	605	0.05
	Toluene	463	30,000	460	602	0.31
		462	22,200	460	613	0.17
	THF	467	22,000	460	—	—
	CHCl ₃					
	CH ₂ Cl ₂					

^aat 1.0x10⁻⁵M. ^bat 1.0x10⁻⁶M. ^c絶対蛍光量子収率. ^d対キニネ硫酸塩 (λ_{f} 0.55, λ_{ex} 350nm)

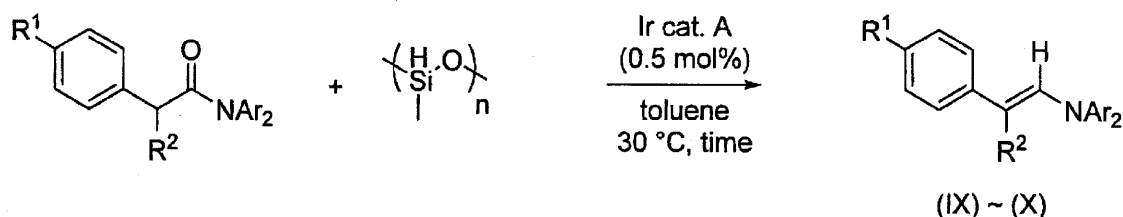
m) 0.5M 硫酸中.

【 0 0 9 6 】

(4) イリジウム錯体を用いたアミド化合物とヒドロシランの反応

【 0 0 9 7 】

【 化 2 0 】



【 0 0 9 8 】

[実施例 1 1] イリジウム錯体 A を用いた N - (2 - (4 - (ジメシチルポリル) フェニル) - ビニル) - N , N - ジフェニルアミン (I X ; $R^1 = B(mesityl)_2$, $R^2 = H$, $NAr_2 = NPh_2$) の合成

3 回以上脱気 / A r 置換した 2 0 m L シュレンク管に、基質アミドに対して [I r] = 0 . 5 m o l % になるよう希釈調整した脱水トルエン 0 . 5 m L と、ポリメチルヒドロシロキサン (P M H S) を H - S i 換算で 4 . 0 m m o l (0 . 2 6 6 g) 入れ、室温で 3 0 分攪拌し均一溶液を調整した。その後、基質アミド 1 . 0 m m o l を添加し、室温で 1 時間反応させた。反応後、形成した不溶性ケイ素樹脂より、ジエチルエーテルで抽出しながら、綿ろ過に通し、細かい不溶性ケイ素樹脂を除去した。抽出した反応溶液から減圧により溶媒を留去することで、目的の化合物 (I X) を得た (単離収率 7 0 %) 。得られた生成物は 1H - NMR、IR、HR - MS、および融点測定を行い同定した。これらの結果をエントリー 8 として表 3 に示す。

20

【 0 0 9 9 】

1H - NMR ($CDCl_3$, 270 MHz) : δ 2 . 0 3 (s , 1 2 H , CH_3) , 2 . 3 0 (s , 6 H , CH_3) , 5 . 5 9 (d , $J_{H-H} = 13 . 9$ Hz , 1 H , - $CH=CH$ -) , 6 . 8 1 (s , 4 H , mesityl) , 7 . 0 5 - 7 . 4 5 (m , 1 4 H , Ph) , 7 . 5 5 (d , $J_{H-H} = 13 . 9$ Hz , 1 H , - $CH=CH$ -) .

30

IR (KBr pellet) : $\nu = 1584$ cm^{-1}

m . p . : 95 - 97

HRMS (FAB) calcd for $C_{38}H_{38}NB$: 519 . 3097 , Found : 519 . 3106 .

【 0 1 0 0 】

[実施例 1 2] イリジウム錯体 A を用いた N - (2 - (4 - (ジメシチルポリル) フェニル) - ビニル) - N , N - ビス (p - メトキシフェニル) アミン (X ; $R^1 = B(mesityl)_2$, $R^2 = H$, $NAr_2 = N(p-MeOC_6H_4)_2$) の合成

3 回以上脱気 / A r 置換した 2 0 m L シュレンク管に、基質アミドに対して [I r] = 0 . 5 m o l % になるよう希釈調整した脱水トルエン 0 . 5 m L と、ポリメチルヒドロシロキサン (P M H S) を H - S i 換算で 4 . 0 m m o l (0 . 2 6 6 g) 入れ、室温で 3 0 分攪拌し均一溶液を調整した。その後、基質アミド 1 . 0 m m o l を添加し、室温で 1 時間反応させた。反応後、形成した不溶性ケイ素樹脂より、ジエチルエーテルで抽出しながら、綿ろ過に通し、細かい不溶性ケイ素樹脂を除去した。抽出した反応溶液から減圧により溶媒を留去することで、目的の化合物 (X) を得た (単離収率 6 2 %) 。得られた生成物は 1H - NMR、 ^{13}C - NMR、IR、HR - MS、および融点測定を行い同定した。これらの結果をエントリー 9 として表 3 に示す。

40

【 0 1 0 1 】

1H - NMR ($CDCl_3$, 270 MHz) : δ 2 . 0 3 (s , 1 2 H , CH_3) , 2 . 3 0 (s , 6 H , CH_3) , 3 . 8 1 (s , 6 H , OCH_3) , 5 . 4 9 (d , $J_{H-H} = 14$

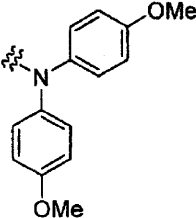
50

. 0 Hz, 1 H, -CH=CH-), 6.81 (s, 4 H, mesityl), 6.88 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7 \text{ Hz}$, 4 H, Ar), 7.03 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7 \text{ Hz}$, 4 H, Ar), 7.13 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.7 \text{ Hz}$, 4 H, Ar), 7.38 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.7 \text{ Hz}$, 4 H, Ar), 7.49 (d, $J_{\text{H-H}} = 14.0 \text{ Hz}$, 1 H, -CH=CH-).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 21.3, 23.5, 55.6, 106.3, 114.9, 123.4, 125.2, 125.4, 128.1, 128.3, 129.1, 136.4, 137.9, 138.2, 138.7, 140.9, 141.5, 142.0, 1143.0, 156.6
 IR (KBr pellet): $\nu = 1585 \text{ cm}^{-1}$
 m.p.: 100 - 103
 HRMS (FAB) calcd for C₄₀H₄₂NO₂B: 579.3309, Found: 579.3310.

10

【0102】

【表3】

エントリー	化合物	R ¹	R ²	NAr ₂	Ir 触媒	時間	転換率 [%]	収率 [%]
8 ^b	(IX) エントリー 化合物	-B(mesityl) ₂	H	NPh ₂	A	1	>99	70
9 ^b	(X)	-B(mesityl) ₂	H		A	1	>99	62

^a単離収率 [%] ^bポリメチルヒドロシロキサン (PMHS) 使用

【0103】

(5) エナミン化合物 (IX) ~ (X) の蛍光物性

紫外可視吸収スペクトルは $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、蛍光スペクトルは $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ の濃度でそれぞれ測定した。溶液の調製は、以下のように行った。化合物 (IX) ~ (X) を極性の異なる溶媒 (シクロヘキサン、エタノール) にそれぞれ溶解させて $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ の溶液を作成した。 $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ の溶液 1 mL を 10 mL メスフラスコにガスタイトシリンジ (1 mL) を用いてそれぞれ量り取り、メスフラスコ標線まで対応する溶媒を追加して、 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ の溶液とした。 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ の溶液を同様の手法で $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ 溶液へと希釈した。蛍光量子収率の測定は $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ で測定した。各種溶媒中における (IX) ~ (X) の最大吸収波長 (λ_{abs})、モル吸光係数 (ϵ)、励起波長 (λ_{ex})、最大蛍光波長 (λ_{f})、及び蛍光量子収率 (Φ) の値をまとめて「表4」に記載した。

30

【0104】

【表4】

化合物	溶媒	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	ϵ	λ_{ex} (nm)	$\lambda_{\text{f}}^{\text{b}}$ (nm)	Φ^{a}
(IX)	シクロヘキサン ^c	405	—	300	—	0.03
	エタノール ^d	405	—	300	478	<0.01
(X)	シクロヘキサン ^c	418	—	300	461	0.08
	エタノール ^d	418	—	300	509	<0.01

^aat $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$. ^bat $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$. ^c対 9,10-ジフェニルアントラセン. ^d対アントラセン.

【 0 1 0 5 】

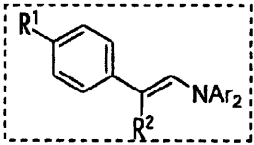
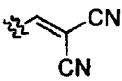
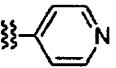
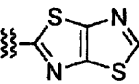
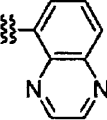
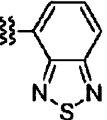
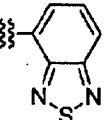
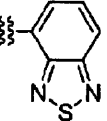
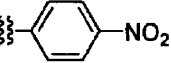
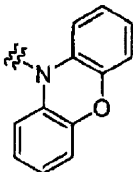
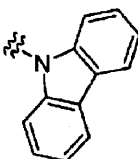
(6) D F T 計算によるエナミン化合物の吸収波長のシミュレーション

計算には G a u s s i a n 0 9 r e v . c ソフトウェアを用いた。対象分子の構造最適化においては、汎関数に B 3 L Y P を、基底関数に 6 - 3 1 G⁺⁺を採用した。吸光波長は構造最適化によって得られた分子構造について、T D 計算によって算出した。T D 計算については、汎関数に B 3 L Y P を、基底関数に 6 - 3 1 G⁺⁺を採用した。

計算によって得られた吸光波長、H O M O、L U M O のエネルギー (e V)、および H O M O - L U M O 間のエネルギー差 (e V) を表 5 に記載した。R¹はアクセプター部位、R²はエナミン上の置換基、N A r₁はドナー部位をそれぞれ表す。

【 0 1 0 6 】

【表 5】

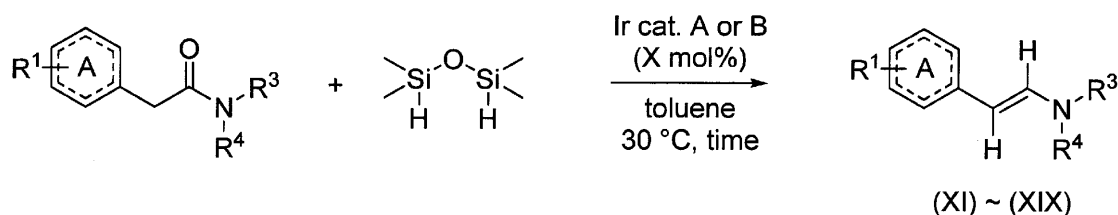
							
Entry	R ¹	R ²	NAr ₂	$\lambda_{\text{abs,calc}}$ (nm)	HOMO _{calc} (eV)	LUMO _{calc} (eV)	Eg,calc (eV)
1		H	NPh ₂	343	-5.05	-1.50	3.55
1		H	NPh ₂	379	-5.13	-1.63	3.50
2	-CF ₃	H	NPh ₂	343	-5.09	-1.12	3.97
2	-CN	H	NPh ₂	360	-5.21	-1.49	3.72
3	-NO ₂	H	NPh ₂	417	-5.32	-2.14	3.18
1		H	NPh ₂	461	-5.39	-2.57	2.82
5		H	NPh ₂	373	-4.96	-1.30	3.66
5		H	NPh ₂	427	-4.95	-1.78	3.17
4		H	NPh ₂	486	-4.79	-1.87	2.92
4		H	NPh ₂	547	-4.84	-2.24	2.60
4		Me	NPh ₂	548	-4.91	-2.32	2.59
4		Ph	NPh ₂	552	-4.88	-2.30	2.58
5		H	NPh ₂	525	-5.37	-2.75	2.62
7	-NO ₂	H		534	-5.49	-2.89	2.60
7	-NO ₂	H		442	-5.97	-2.89	3.08

【0107】

(イリジウム錯体を用いたアミド化合物とヒドロシランの反応)

【 0 1 0 8 】

【 化 2 1 】



【 0 1 0 9 】

10

[実施例 1 3] イリジウム錯体 A を用いた N - (2 - (4 - フルオロフェニル) - ビニル) - N , N - ジフェニルアミン (X I ; $R^1 = F$, $A = 1,4 - C_6H_4$, $R^3 = R^4 = Ph$) の合成

20 mL のナスフラスコに撹拌子を入れ、4 - フルオロフェニル - N , N - ジフェニルアセトアミド 152 mg (0 . 5 mmol) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、イリジウム錯体 A (0 . 2 mg , 0 . 25 μ mol) 、脱水トルエン 0 . 5 mL および内部標準試薬としてアニソール (54 μ l , 0 . 5 mmol) を加え、その後、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン (177 μ l , 1 . 0 mmol) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で 30 にて 2 時間撹拌を行った。2 時間後の 1H - NMR 測定から、原料のアミドの転化率は 97 % であった。溶媒留去後、- 78 で脱水ペンタンを用いて洗浄し、再度減圧下で乾燥することで白色の固体として目的物 (X I) を得た (132 mg , 単離収率 91 %) 。得られた生成物は 1H - NMR 測定を行い同定した。これらの結果をエントリー 1 として表 6 に示す。

20

【 0 1 1 0 】

1H - NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) : δ 5 . 57 (d , $J_{H-H} = 13.7$ Hz , 1 H , - $\underline{CH} = CH$ -) , 6 . 93 (t , $J_{H-H} = 7.8$ Hz , 2 H , p - Ph^H) , 7 . 09 - 7 . 16 (8 H , o - Ph^H , F - $\underline{Ph}$) , 7 . 32 (d , $J_{H-H} = 13.7$ Hz , 1 H , - $\underline{CH} = \underline{CH}$ -) , 7 . 35 (dd , $J_{H-H} = 7.8$ Hz , 4 H , m - Ph^H) .

【 0 1 1 1 】

30

[実施例 1 4] イリジウム錯体 A を用いた N - (2 - (4 - クロロフェニル) - ビニル) - N , N - ジフェニルアミン (X I I ; $R^1 = Cl$, $A = 1,4 - C_6H_4$, $R^3 = R^4 = Ph$) の合成

20 mL のナスフラスコに撹拌子を入れ、4 - クロロフェニル - N , N - ジフェニルアセトアミド 161 mg (0 . 5 mmol) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、イリジウム錯体 A (0 . 2 mg , 0 . 25 μ mol) 、脱水トルエン 0 . 5 mL および内部標準試薬としてアニソール (54 μ l , 0 . 5 mmol) を加え、その後、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン (177 μ l , 1 . 0 mmol) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で 30 にて 2 時間撹拌を行った。2 時間後の 1H - NMR 測定から、原料のアミドの転化率は 95 % であった。溶媒留去後、- 78 で脱水ペンタンを用いて洗浄し、再度減圧下で乾燥することで白色の固体として目的物 (X I I) を得た (109 mg , 単離収率 71 %) 。得られた生成物は 1H - NMR 測定を行い同定した。これらの結果をエントリー 2 として表 6 に示す。

40

【 0 1 1 2 】

1H - NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) : δ 5 . 53 (d , $J_{H-H} = 13.7$ Hz , 1 H , - $\underline{CH} = CH$ -) , 7 . 09 - 7 . 19 (10 H , o - Ph^H , p - Ph^H , $Cl - \underline{Ph}$) , 7 . 35 (dd , $J_{H-H} = 7.8$ Hz , 4 H , m - Ph^H) , 7 . 36 (d , $J_{H-H} = 13.7$ Hz , 1 H , - $\underline{CH} = \underline{CH}$ -) .

【 0 1 1 3 】

50

【実施例 15】イリジウム錯体 B を用いた N - (2 - (4 - ブロモフェニル) - ビニル) - N , N - ジフェニルアミン (X I I I ; $R^1 = Cl$, $A = 1$, 4 - C_6H_4 , $R^3 = R^4 = Ph$) の合成

20 mL のナスフラスコに撹拌子を入れ、4 - ブロモフェニル - N , N - ジフェニルアセトアミド 183 mg (0.5 mmol) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、イリジウム錯体 B (0.2 mg , 0.15 μ mol) 、脱水トルエン 0.5 mL および内部標準試薬としてアニソール (54 μ l , 0.5 mmol) を加え、その後、1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン (177 μ l , 1.0 mmol) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で 30 にて 2 時間撹拌を行った。2 時間後の 1H - NMR 測定から、原料のアミドの転化率は 99 % 以上であった。溶媒留去後、- 78 で脱水ペンタンを用いて洗浄し、再度減圧下で乾燥することで白色の固体として目的物 (X I I I) を得た (144 mg , 単離収率 82 %) 。得られた生成物は 1H - NMR 測定を行い同定した。これらの結果をエントリー 3 として表 6 に示す。

10

【0114】

1H - NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) : δ 5.50 (d , $J_{H-H} = 13.7$ Hz , 1 H , - $CH = CH$ -) , 7.08 - 7.16 (8 H , o - Ph^N , p - Ph^N , Br - Ph) , 7.33 (dd , $J_{H-H} = 7.8$ Hz , 4 H , m - Ph^N) , 7.35 (d , $J_{H-H} = 7.8$ Hz , 2 H , Br - Ph) , 7.38 (d , $J_{H-H} = 13.7$ Hz , 1 H , - $CH = CH$ -) .

20

【0115】

【実施例 16】イリジウム錯体 A を用いた N - (2 - (4 - ホルミルフェニル) - ビニル) - N , N - ジフェニルアミン (X I V ; $R^1 = CHO$, $A = 1$, 4 - C_6H_4 , $R^3 = R^4 = Ph$) の合成

20 mL のナスフラスコに撹拌子を入れ、4 - ホルミルフェニル - N , N - ジフェニルアセトアミド 315 mg (1.0 mmol) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、イリジウム錯体 A (78 μ g , 0.10 μ mol) 、脱水トルエン 5 mL および内部標準試薬としてアニソール (108 μ l , 1.0 mmol) を加え、その後、1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン (353 μ l , 2.0 mmol) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で室温にて 2 時間撹拌を行った。2 時間後の 1H - NMR 測定から、原料のアミドの転化率は 99 % 以上であった。溶媒留去後、- 78 で脱水ペンタンを用いて洗浄し、再度減圧下で乾燥することで白色粘性固体として目的物 (X I V) を得た (242 mg , 単離収率 81 %) 。得られた生成物は 1H - NMR 測定を行い同定した。これらの結果をエントリー 4 として表 6 に示す。

30

【0116】

1H - NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) : δ 5.81 (d , $J_{H-H} = 13.7$ Hz , 1 H , - $CH = CH$ -) , 7.23 (d , $J_{H-H} = 7.6$ Hz , 4 H , o - Ph^N) , 7.25 (d , $J_{H-H} = 8.2$ Hz , 2 H , CHO - Ph) , 7.36 - 7.46 (6 H , m - Ph^N , p - Ph^N) , 7.86 (d , $J_{H-H} = 13.7$ Hz , 1 H , - $CH = CH$ -) , 8.06 (d , $J_{H-H} = 8.2$ Hz , 2 H , CHO - Ph) , 10.11 (s , 1 H , CHO) .

40

【0117】

【実施例 17】イリジウム錯体 B を用いた N - (2 - (3 - ニトロフェニル) - ビニル) - N , N - ジフェニルアミン (X V ; $R^1 = NO_2$, $A = 1$, 3 - C_6H_4 , $R^3 = R^4 = Ph$) の合成

20 mL のナスフラスコに撹拌子を入れ、3 - ニトロフェニル - N , N - ジフェニルアセトアミド 332 mg (1.0 mmol) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、イリジウム錯体 B (7.1 mg , 0.005 mmol) 、脱水トルエン 0.5 mL および内部標準試薬としてアニソール (108 μ l , 1.0

50

mmol)を加え、その後、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン(353 μ l, 2.0 mmol)を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で30℃にて2時間撹拌を行った。2時間後の¹H-NMR測定から、原料のアミドの転化率は99%以上であった。溶媒留去後、-78℃で脱水ペンタンを用いて洗浄し、再度減圧下で乾燥することで橙色固体として目的物(XV)を得た(285 mg, 単離収率90%)。得られた生成物は¹H-NMR測定を行い同定した。これらの結果をエントリー5として表6に示す。

【0118】

¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz): δ 5.51 (d, $J_{H-H}=13.7$ Hz, 1 H, -CH=CH-), 6.77 (dd, $J_{H-H}=7.3$ Hz, 1 H, NO₂-Ph), 6.87 (d, $J_{H-H}=8.2$ Hz, 1 H, NO₂-Ph), 6.98 (d, $J_{H-H}=7.6$ Hz, 4 H, o-Ph^N), 7.00 (t, $J_{H-H}=7.6$ Hz, 2 H, p-Ph^N), 7.16 (dd, $J_{H-H}=7.3, 8.2$ Hz, 4 H, m-Ph^N), 7.30 (d, $J_{H-H}=13.7$ Hz, 1 H, -CH=CH-), 7.75 (d, $J_{H-H}=8.2$ Hz, 1 H, NO₂-Ph), 7.97 (s, 1 H, NO₂-Ph).

10

【0119】

[実施例18] イリジウム錯体Bを用いたN-(2-(2-ニトロフェニル)-ビニル)-N,N-ジフェニルアミン(XVI; R¹=NO₂, A=1, 2-C₆H₄, R³=R⁴=Ph)の合成

20 mLのナスフラスコに撹拌子を入れ、2-ニトロフェニル-N,N-ジフェニルアセトアミド332 mg(1.0 mmol)を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、イリジウム錯体B(7.1 mg, 0.005 mmol)、脱水トルエン0.5 mLおよび内部標準試薬としてアニソール(108 μ l, 1.0 mmol)を加え、その後、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン(353 μ l, 2.0 mmol)を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で30℃にて2時間撹拌を行った。2時間後の¹H-NMR測定から、原料のアミドの転化率は99%以上であった。溶媒留去後、-78℃で脱水ペンタンを用いて洗浄し、再度減圧下で乾燥することで赤色粘性固体として目的物(XVI)を得た(266 mg, 単離収率84%)。得られた生成物は¹H-NMR測定を行い同定した。これらの結果をエントリー6として表6に示す。

20

30

【0120】

¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz): δ 6.53 (d, $J_{H-H}=13.7$ Hz, 1 H, -CH=CH-), 6.65 (dd, $J_{H-H}=7.3$ Hz, 1 H, NO₂-Ph), 6.96-7.03 (7 H, o-Ph^N, p-Ph^N, NO₂-Ph), 7.13-7.18 (5 H, m-Ph^N, NO₂-Ph), 7.31 (d, $J_{H-H}=13.7$ Hz, 1 H, -CH=CH-), 7.65 (d, $J_{H-H}=9.2$ Hz, 1 H, NO₂-Ph).

【0121】

[実施例19] イリジウム錯体Bを用いたN-(2-(4-ニトロフェニル)-ビニル)-N,N-ジ(4-メトキシフェニル)アミン(XVII; R¹=NO₂, A=1, 4-C₆H₄, R³=R⁴=(4-MeO)C₆H₄)の合成

40

20 mLのナスフラスコに撹拌子を入れ、4-ニトロフェニル-N,N-ジ(4-メトキシフェニル)アセトアミド392 mg(1.0 mmol)を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、イリジウム錯体B(7.1 mg, 0.005 mmol)、脱水トルエン0.5 mLおよび内部標準試薬としてアニソール(108 μ l, 1.0 mmol)を加え、その後、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン(353 μ l, 2.0 mmol)を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で30℃にて2時間撹拌を行った。2時間後の¹H-NMR測定から、原料のアミドの転化率は99%以上であった。溶媒留去後、-78℃で脱水ペンタンを用いて洗浄し、再度減圧下で乾燥することで濃赤色固体として目的物(XVII)を得た(237 mg, 単離収率63%)。得られた生成物は¹H-NMR測定を行い同定した。こ

50

これらの結果をエントリー 7 として表 6 に示す。

【 0 1 2 2 】

^1H - NMR (CDCl_3 , 400 MHz) : δ 3 . 8 3 (s , 6 H , OMe) , 5 . 8 6 (d , $J_{\text{H-H}} = 13 . 7 \text{ Hz}$, 1 H , - CH = CH -) , 6 . 9 1 (d , $J_{\text{H-H}} = 8 . 7 \text{ Hz}$, 4 H , Ar^N) , 7 . 0 4 (d , $J_{\text{H-H}} = 8 . 7 \text{ Hz}$, 4 H , Ar^N) , 7 . 1 9 (d , $J_{\text{H-H}} = 8 . 7 \text{ Hz}$, 2 H , NO₂ - Ph) , 7 . 5 5 (d , $J_{\text{H-H}} = 13 . 7 \text{ Hz}$, 1 H , - CH = CH -) , 8 . 0 5 (d , $J_{\text{H-H}} = 8 . 7 \text{ Hz}$, 2 H , NO₂ - Ph) .

【 0 1 2 3 】

[実施例 2 0] イリジウム錯体 B を用いた N - (2 - (4 - (ベンゾ [c] [1 , 2 , 5] チアジアゾール - 4 - イル) チオフェニル) - ビニル) - N , N - ジフェニルアミン (X V I I I ; R¹ = ベンゾ [c] [1 , 2 , 5] チアジアゾール - 4 - イル , A = 2 , 5 - SC₄H₂ , R³ = R⁴ = Ph) の合成

10

10 mL のナスフラスコに撹拌子を入れ、4 - (ベンゾ [c] [1 , 2 , 5] チアジアゾール - 4 - イル) - チオフェニル - N , N - ジフェニルアセトアミド 428 mg (1 . 0 mmol) およびイリジウム錯体 B (7 . 1 mg , 0 . 0025 mmol) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、脱水トルエン 0 . 5 mL および内部標準試薬としてアニソール (108 μ l , 1 . 0 mmol) を加え、その後、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン (353 μ l , 2 . 0 mmol) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で 30 にて 2 時間撹拌を行った。2 時間後の ^1H - NMR 測定から、原料のアミドの転化率は 99 % 以上であった。溶媒留去後、- 78 で脱水ペンタンを用いて洗浄し、再度減圧下で乾燥することで濃赤色固体として目的物 (X V I I I) を得た (288 mg , 単離収率 70 %) 。得られた生成物は ^1H - NMR 測定を行い同定した。これらの結果をエントリー 8 として表 6 に示す。

20

【 0 1 2 4 】

^1H - NMR (CDCl_3 , 400 MHz) : δ 5 . 7 7 (d , $J_{\text{H-H}} = 13 . 7 \text{ Hz}$, 1 H , - CH = CH -) , 6 . 7 4 (d , $J_{\text{H-H}} = 3 . 7 \text{ Hz}$, 1 H , SC₄H₂) , 7 . 1 3 (d , $J_{\text{H-H}} = 8 . 7 \text{ Hz}$, 4 H , o - Ph^N) , 7 . 1 7 (t , $J_{\text{H-H}} = 7 . 3 \text{ Hz}$, 2 H , p - Ph^N) , 7 . 3 8 (dd , $J_{\text{H-H}} = 8 . 7 , 7 . 3 \text{ Hz}$, 4 H , m - Ph^N) , 7 . 4 5 (d , $J_{\text{H-H}} = 13 . 7 \text{ Hz}$, 1 H , - CH = CH -) , 7 . 5 7 (dd , $J_{\text{H-H}} = 6 . 7 , 8 . 7 \text{ Hz}$, 1 H , ベンゾチアジアゾール - 4 - イル) , 7 . 7 4 (d , $J_{\text{H-H}} = 6 . 7 \text{ Hz}$, 1 H , ベンゾチアジアゾール - 4 - イル) , 7 . 8 3 (d , $J_{\text{H-H}} = 8 . 7 \text{ Hz}$, 1 H , ベンゾチアジアゾール - 4 - イル) , 7 . 9 8 (d , $J_{\text{H-H}} = 3 . 7 \text{ Hz}$, 1 H , SC₄H₂) .

30

【 0 1 2 5 】

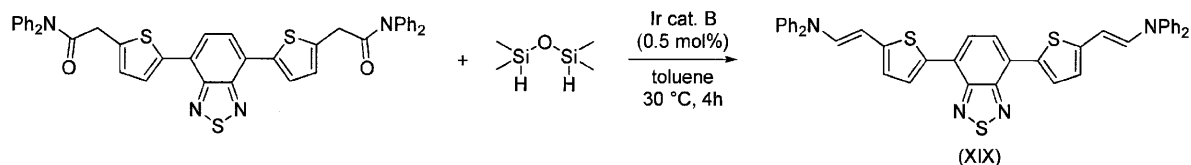
【表 6】

Entry	Compound	R ¹	-A-	R ³ , R ⁴	Ir cat.	time	conv. [%]	^a yield [%]
1	(XI)	-F		Ph	A	2	97	91
2	(XII)	-Cl		Ph	A	2	95	71
3	(XIII)	-Br		Ph	B	2	>99	82
4	(XIV)			Ph	A	2	>99	81
5	(XV)	-NO ₂		Ph	B	2	>99	90
6	(XVI)	-NO ₂		Ph	B	2	>99	84
7	(XVII)	-NO ₂			B	2	>99	63
8	(XVIII)			Ph	B	4	>99	70

^aIsolated yield [%]

【 0 1 2 6 】

【化 2 2】



【 0 1 2 7 】

【実施例 2 1】イリジウム錯体 B を用いた N, N' - ((1 E , 1 ' E) - (ベンゾ [c] [1 , 2 , 5] チアジアゾール - 4 , 7 - ジイルビス (4 , 1 - チオフェニレン)) ビス (エテン - 2 , 1 - ジイル)) ビス (N - フェニルアニリン) (X I X) の合成

10 mL のナスフラスコに攪拌子を入れ、2, 2' - (ベンゾ [c] [1 , 2 , 5] チアジアゾール - 4 , 7 - ジイルビス (4 , 1 - チオフェニレン)) ビス (N , N' - ジフェニルアセトアミド) 71.8 mg (0.1 mmol) およびイリジウム錯体 B (0.7 mg , 0.5 μmol) を量り取り、三方コックを取り付けた。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、脱水トルエン 0.5 mL および内部標準試薬としてアニソール (54 μl , 0.5 mmol) を加え、5 分間攪拌し均一溶液とした後、¹H - NMR 測定を行った。その後、1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン (36 μl , 0.1 mmol) を加え、密閉してグローブボックスから取り出し、不活性ガス雰囲気下で 30 °C にて 4 時間攪拌を行った。4 時間後の ¹H - NMR 測定から、原料のアミドの転化率は 99 % 以上であった。溶媒留去後、-78 °C で脱水ペンタンを用いて洗浄し、再度減圧下で乾燥することで濃赤色固体として目的物 (X I X) を得た (41 mg , 単離収率 60 %) 。得られた生成物は ¹H - NMR 測定を行い同定した。

【 0 1 2 8 】

^1H - NMR (CDCl_3 , 400 MHz) : δ 5.78 (d , $J_{\text{H-H}} = 13.7 \text{ Hz}$, 2 H , - $\text{CH} = \text{CH}$ -) , 6.72 (d , $J_{\text{H-H}} = 3.7 \text{ Hz}$, 2 H , SC_4H_2) , 7.13 (d , $J_{\text{H-H}} = 8.7 \text{ Hz}$, 8 H , o - Ph^{N}) , 7.17 (t , $J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$, 4 H , p - Ph^{N}) , 7.38 (dd , $J_{\text{H-H}} = 8.7$, 7.3 Hz , 8 H , m - Ph^{N}) , 7.45 (d , $J_{\text{H-H}} = 13.7 \text{ Hz}$, 2 H , - $\text{CH} = \text{CH}$ -) , 7.74 (s , 2 H , ベンゾチアジアゾール - 4 - イル) , 7.96 (d , $J_{\text{H-H}} = 3.7 \text{ Hz}$, 2 H , SC_4H_2) .

【 0 1 2 9 】

(エナミン化合物 (X I) ~ (X I X) の紫外可視光吸収および蛍光物性)

[実施例 2 2] 紫外可視吸収スペクトルは $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、蛍光スペクトルは $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ の濃度でそれぞれ測定した。各測定は日本分光製の紫外可視吸収波長測定装置および蛍光発光波長測定装置を用いた。溶液の調製は、以下のように行った。化合物 (X I) ~ (X I X) を極性の異なる溶媒 (ヘキサン、トルエン、THF) にそれぞれ溶解させて $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ の溶液を作成した。 $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ の溶液 1 mL を 10 mL メスフラスコにガスタイトシリンジ (1 mL) を用いてそれぞれ量り取り、メスフラスコ標線まで対応する溶媒を追加して、 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ の溶液とした。各種溶媒中における (X I) ~ (X I X) の最大吸収波長 (λ_{abs})、モル吸光係数 (ϵ)、励起波長 (λ_{ex})、最大蛍光波長 (λ_{f})、及び蛍光量子収率 (ϕ) の値をまとめて (表 7) に記載した。

【 0 1 3 0 】

【表 7】

Compound	Solvent	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	ϵ	λ_{ex} (nm)	$\lambda_{\text{f}}^{\text{a}}$ (nm)	Φ^{b}
(XI)	CH ₂ Cl ₂	310	2, 100	310	398	<0. 01
(XII)	CH ₂ Cl ₂	344	2, 500	340	411	<0. 01
(XIII)	CH ₂ Cl ₂	347	2, 900	350	414	<0. 01
(XIV)	Hexane	381	5, 700	380	426	<0. 01
	Toluene	391	6, 200	390	451	0. 01
					469	
	THF	392	1, 800	390	455	0. 02
(XV)	Hexane	335	17, 700	335	492	<0. 01
	Toluene	341	34, 200	340	589	<0. 01
	THF	341	29, 300	340	662	<0. 01
(XVI)	Hexane	405	8, 800	405	517	<0. 01
	Toluene	424	9, 100	420	565	<0. 01
	THF	426	6, 500	425	579	<0. 01
(XVII)	Hexane	422	3, 000	420	508	0. 15
	Toluene	445	18, 200	445	574	0. 12
	THF	452	21, 000	450	633	<0. 01
(XVIII)	Hexane	484	14, 100	480	586	0. 22
	Toluene	492	18, 800	490	637	0. 19
	THF	492	13, 600	490	708	0. 11
(XIX)	Hexane	563	4, 600	560	665	0. 91
	Toluene	566	9, 900	560	731	0. 53
	THF	572	7, 600	570	766	0. 25

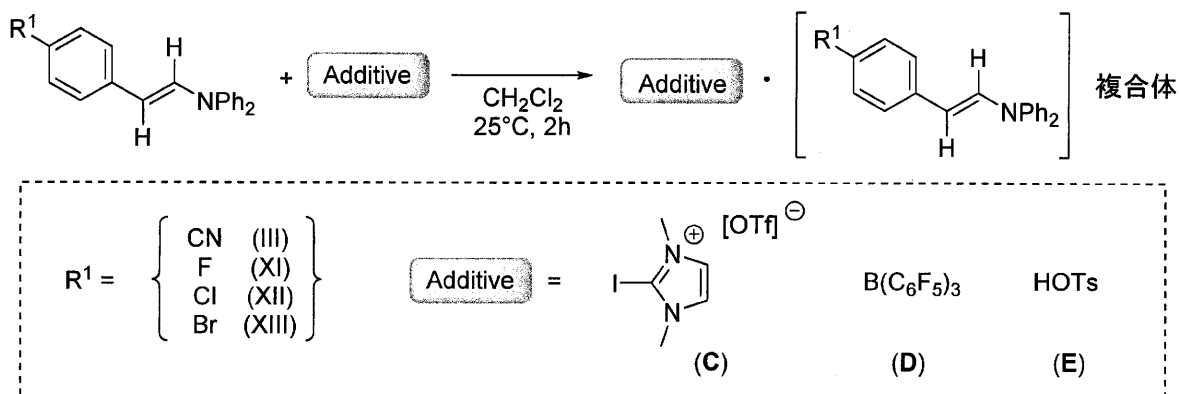
^aat 1.0×10^{-5} M. ^bRelative to quinine sulfite (λ_{f} 0. 55, ex350nm) in 0. 5M sulfuric acid.

【 0 1 3 1 】

(エナミン化合物への試薬添加による溶液発光)

【 0 1 3 2 】

【化 2 3】



【 0 1 3 3】

[実施例 2 3] 5 mL スクリュー管に攪拌子を入れ、エナミン化合物 (I I I) または (X I) または (X I I) または (X I I I)、をそれぞれ 0 . 0 1 mmol ずつ量り取った。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、溶媒として脱水塩化メチレン (1 mL)、試薬として 2 - ヨード - 1 , 3 - ジメチル - 1 H イミダゾール - 3 - イウムトリフルオロメタンスルホネート C (3 . 7 mg , 0 . 0 1 mmol) または トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン D (5 . 1 mg , 0 . 0 1 mmol) または p - トルエン sulfonic acid 一水和物 E (1 . 9 mg , 0 . 0 1 mmol) を加え、室温で 2 時間攪拌した。反応後、溶液を暗室にて 365 nm の UV ランプに照射したところ、いずれのエナミンも添加剤がない場合は溶液発光を示さない (表 1、表 6 を参照) ところが、試薬 C、D、E を添加したすべての系において、目視での溶液発光を確認した。その後、溶液を 1.0×10^{-4} M まで希釈し、UV スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した。UV スペクトルについては添加剤の有無によってシグナルの変化が観察されたが、蛍光スペクトルにおいてはいずれも有意なシグナルが得られなかった。以上の 12 サンプルの結果を表 8 にまとめた。また 12 サンプルに関する UV スペクトルを図 8 に示した。

20

【 0 1 3 4】

【表 8】

30

試薬	量 (mg)	エナミン化合物	量 (mg)	UV スペクトル		蛍光 (目視情報)	
				λ_{abs} (nm) ^a	ϵ_{max}	発光強度 ^b	色
C	3.7	(III)	3.0	374	1,500	△	青～黄
C	3.0	(XI)	2.9	295, 340	2,300	○	紫～青
C	3.0	(XII)	3.1	290, 338	1,900	○	青
C	2.9	(XIII)	3.6	291, 344	1,700	○	青
D	2.9	(III)	3.0	379, 427	2,000	○	黄
D	2.9	(XI)	2.9	286, 372	2,500	△	青
D	3.1	(XII)	3.1	290, 344	2,000	△	青
D	3.1	(XIII)	3.6	270, 346	1,800	△	青
E	3.1	(III)	3.0	282, 376	1,600	△	黄
E	3.6	(XI)	2.9	285, 340	2,100	△	青～緑
E	3.6	(XII)	3.1	283, 338	2,200	△	青～緑
E	3.6	(XIII)	3.6	281, 340	2,400	△	青～緑

^a in CH_2Cl_2 , 1.0×10^{-4} M ^b △ : 弱く発光、○ 強く発光

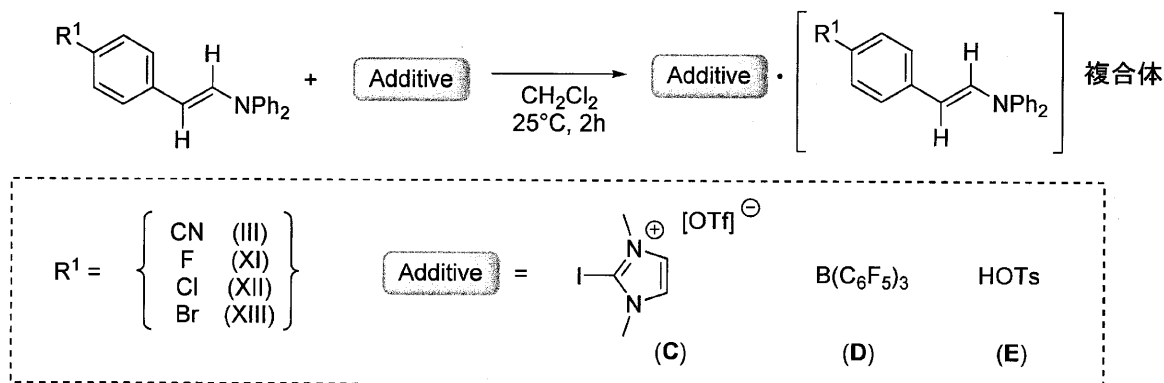
【 0 1 3 5】

50

(エナミン化合物への試薬添加による固体発光)

【0136】

【化24】



【0137】

〔実施例24〕5 mL スクリュー管に攪拌子を入れ、エナミン化合物 (III) または (XI) または (XII) または (XIII)、をそれぞれ 0.01 mmol ずつ量り取った。反応容器をグローブボックスへ持ち込み、溶媒として脱水塩化メチレン (1 mL)、試薬として 2-ヨード-1,3-ジメチル-1H-イミダゾール-3-イウムトリフルオロメタンスルホネート C (3.7 mg, 0.01 mmol) または トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン D (5.1 mg, 0.01 mmol) または p-トルエンスルホン酸一水和物 (1.9 mg, 0.01 mmol) を加え、室温で 2 時間攪拌した。反応後、溶媒を留去し、それぞれ粘性固体を得た。得られた固体を暗室にて 365 nm の UV ランプに照射したところ、いずれのエナミンも添加剤がない場合は固体発光を示さないが、試薬 C、D、E を添加したいくつかの系において、目視での固体発光を確認した。特に強度が強かった 4 サンプルについては、浜松ホトニクス製の蛍光測定装置を用いて、固体発光の吸収波長および蛍光波長を測定した。以上の 12 サンプルの結果を表 9 にまとめた。

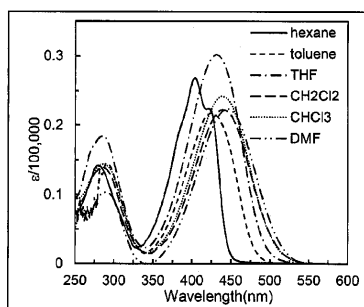
【0138】

【表9】

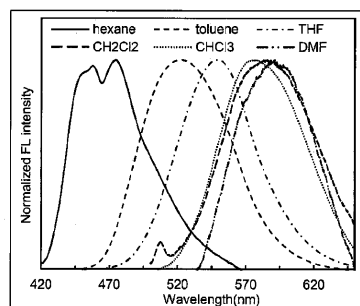
試薬	量 (mg)	エナミン化合物	量 (mg)	蛍光 (目視情報)		蛍光 (測定)	
				発光強度 ^b	色	励起波長	蛍光波長
C	3.7	(III)	3.0	△	黄	—	—
C	3.0	(XI)	2.9	○	紫	370	427
C	3.0	(XII)	3.1	○	青	380	445
C	2.9	(XIII)	3.6	○	青	380	449
D	2.9	(III)	3.0	○	黄	420	565
D	2.9	(XI)	2.9	—	—	—	—
D	3.1	(XII)	3.1	—	—	—	—
D	3.1	(XIII)	3.6	—	—	—	—
E	3.1	(III)	3.0	—	—	—	—
E	3.6	(XI)	2.9	—	—	—	—
E	3.6	(XII)	3.1	—	—	—	—
E	3.6	(XIII)	3.6	—	—	—	—

^a in CH₂Cl₂, 1.0 × 10⁻⁴ M. ^b △ : 弱く発光, ○ 強く発光

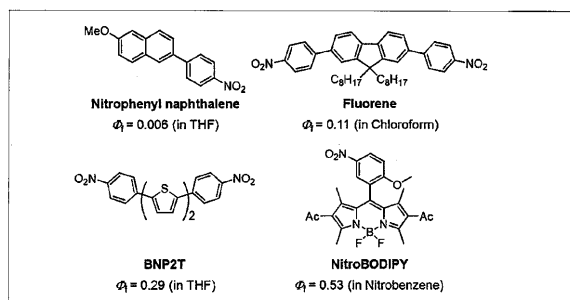
【図 1】



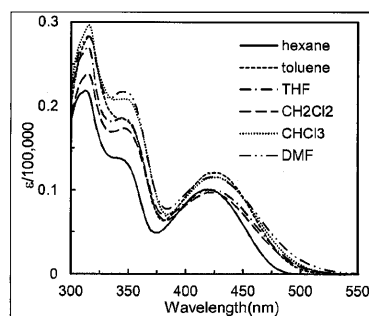
【図 2】



【図 3】

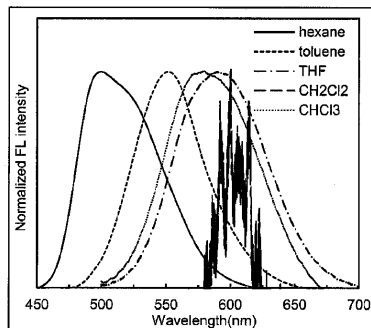


【図 4】

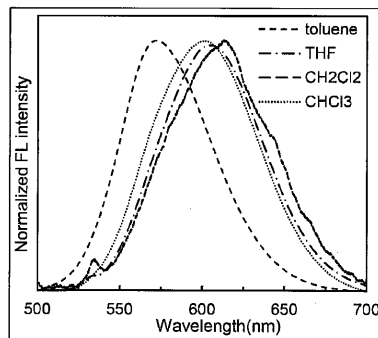


10

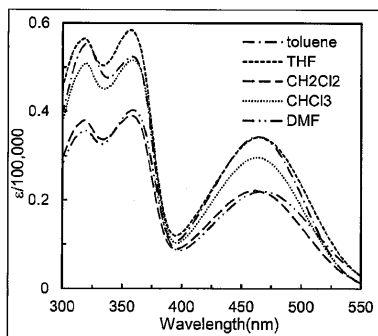
【図 5】



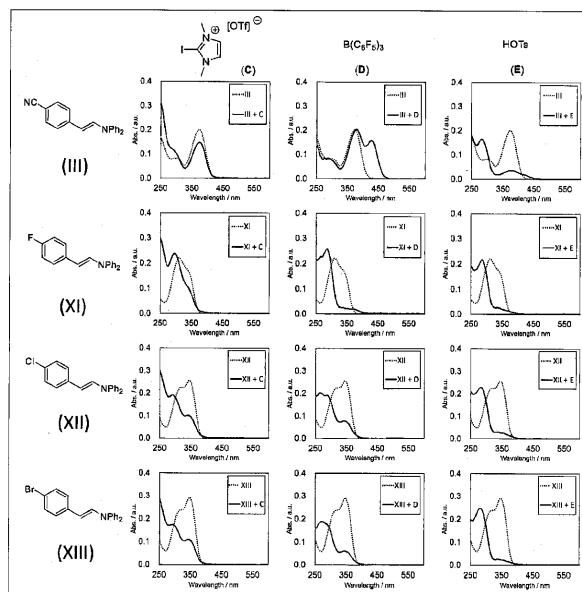
【図 7】



【図 6】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 255/58	(2006.01)	C 0 7 C 255/58	
C 0 7 D 265/38	(2006.01)	C 0 7 D 265/38	
C 0 7 D 285/14	(2006.01)	C 0 7 D 285/14	
C 0 7 F 5/02	(2006.01)	C 0 7 F 5/02	
C 0 9 K 11/06	(2006.01)	C 0 9 K 11/06	
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 9 K 11/06	6 2 0
		C 0 7 B 61/00	3 0 0

(72)発明者 國信 洋一郎

福岡県春日市春日公園 6 - 1 国立大学法人九州大学 先導物質化学研究所内

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 6 - 0 0 7 7 7 3 6 (K R , A)

特開 2 0 0 2 - 0 8 2 4 5 8 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 2 3 9 2 3 8 (J P , A)

特開 2 0 1 2 - 1 4 4 4 4 7 (J P , A)

特開平 0 2 - 0 2 4 6 6 3 (J P , A)

特開 2 0 1 0 - 1 2 6 5 7 1 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 3 2 7 1 3 0 (J P , A)

特開平 0 6 - 0 7 3 0 5 8 (J P , A)

Journal of the American Chemical Society , 2011年 , 133(39) , p.15661-15673

Tetrahedron Letters , 2007年 , 48(24) , p.4249-4253

Tetrahedron , 2007年 , 63(5) , p.1107-1115

Tetrahedron Letters , 2011年 , 52(21) , P.2710-2714

Physical Chemistry Chemical Physics , 2008年 , 10(8) , P.1177-1191

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 C 2 2 5 /

C 0 7 C 2 0 9 /

C 0 7 C 2 1 1 /

C 0 7 C 2 2 1 /

C 0 7 C 2 5 3 /

C 0 7 C 2 5 5 /

C 0 7 D 2 6 5 /

C 0 7 D 2 8 5 /

C 0 7 F 5 /

C 0 9 K 1 1 /

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)