

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7387175号  
(P7387175)

(45)発行日 令和5年11月28日(2023. 11. 28)

(24)登録日 令和5年11月17日(2023. 11. 17)

(51)Int. Cl.		F I	
C 0 7 D 471/06	(2006. 01)	C 0 7 D 471/06	
C 0 7 D 487/06	(2006. 01)	C 0 7 D 487/06	C S P
C 0 8 G 18/38	(2006. 01)	C 0 8 G 18/38	0 4 2
C 0 7 D 487/04	(2006. 01)	C 0 7 D 487/04	1 3 7

請求項の数 7 (全 57 頁)

(21)出願番号	特願2020-505023(P2020-505023)	(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
(86)(22)出願日	平成31年3月4日(2019. 3. 4)	(74)代理人	100167689 弁理士 松本 征二
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/008463	(72)発明者	齊藤 尚平 京都府京都市左京区北白川追分町 国立大 学法人京都大学内
(87)国際公開番号	W02019/172200	(72)発明者	藪 浩 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
(87)国際公開日	令和1年9月12日(2019. 9. 12)	(72)発明者	阿部 博弥 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
審査請求日	令和4年1月13日(2022. 1. 13)		
(31)優先権主張番号	特願2018-39162(P2018-39162)		
(32)優先日	平成30年3月5日(2018. 3. 5)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】化合物および該化合物を含む高分子化合物

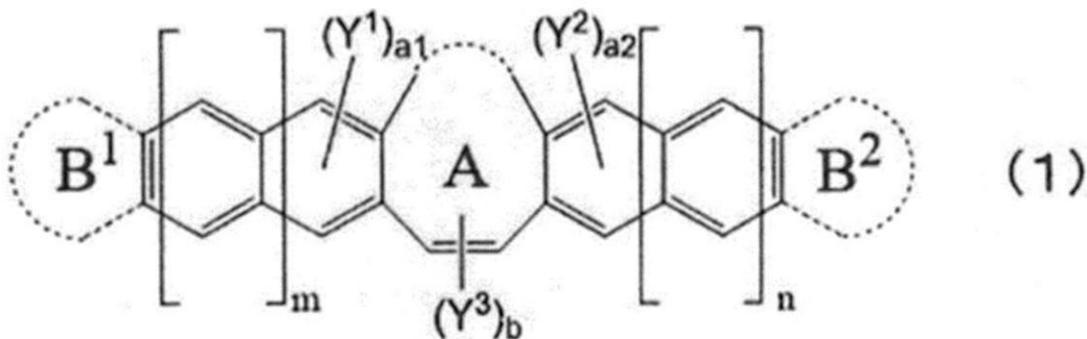
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の(Ⅰ)又は(Ⅱ)の何れかの化合物。

(Ⅰ)下記一般式(1)で表される化合物。

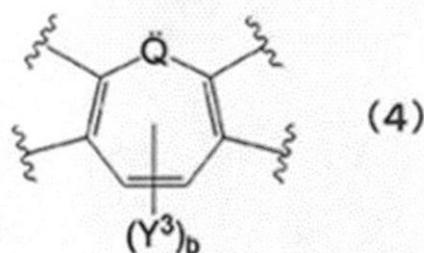
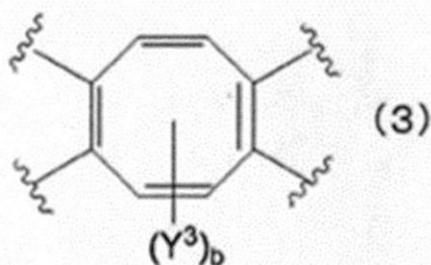
【化1】



【一般式(1)中の記号は以下のとおりである。

Aは、下記一般式(3)又は(4)で表され、Aと結合するベンゼン環と共役系を形成する。

## 【化 2】



一般式(4)において、Qは、O原子、S原子、Se原子、又はアルキル基を置換基として有するN原子、P原子を表す。

$Y^1$ および $Y^2$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1~20の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数1~10のアルコキシ基、シアノ基、環を形成する原子数が5~8の複素環式化合物基から選ばれる置換基を表す。置換基 $Y^1$ 、 $Y^2$ を複数有する場合は、各置換基は互いに同じでも異なってもよい。

a 1は前記置換基 $Y^1$ の数を表し、a 2は前記置換基 $Y^2$ の数を表す。

$Y^3$ は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2~20のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数1~10のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数2~20のカルボン酸エステル基、カルボキシ基、水酸基、シアノ基から選ばれる置換基を表す。置換基 $Y^3$ を複数有する場合は、各置換基は互いに同一でも異なってもよい。

bは、前記置換基 $Y^3$ の数を表す。

mおよびnは、それぞれ独立に、0以上3以下の整数を表す。なお、mが1以上3以下の整数の場合、 $Y^1$ はmで規定される構造部分に置換されてもよい。同様に、nが1以上3以下の整数の場合、 $Y^2$ はnで規定される構造部分に置換されてもよい。

前記 a 1は、

mが0の場合、0~3の整数を表し、

mが1以上3以下の整数の場合、0~mの数に応じて $Y^1$ が置換可能である整数を表し、

前記 a 2は、

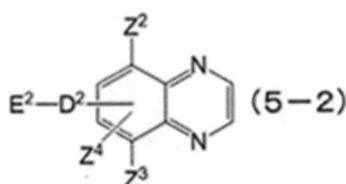
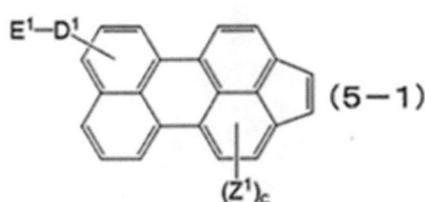
nが0の場合、0~3の整数を表し、

nが1以上3以下の整数の場合、0~nの数に応じて $Y^2$ が置換可能である整数を表し、

前記 b は、0以上4以下の整数を表す。

$B^1$ および $B^2$ は、それぞれ独立に、下記一般式(5-1)または(5-2)で表されるいずれかの構造を表す。下記一般式(5-1)および(5-2)で表される構造の右端の二重結合が、一般式(1)で表される化合物のB 1の右端の二重結合、B 2の左端の二重結合に相当する。

## 【化 3】



20

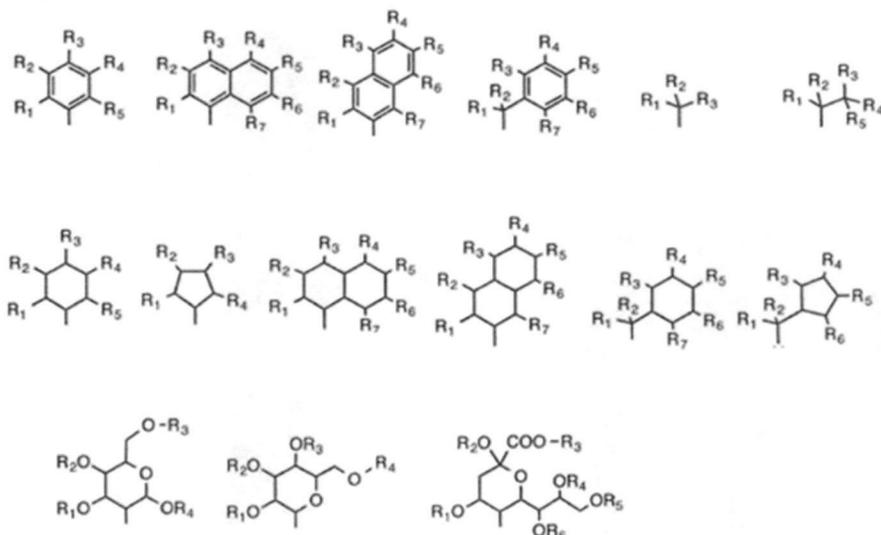
30

40

一般式(5-1)または(5-2)中の記号は以下のとおりである。

D<sup>1</sup>およびD<sup>2</sup>は、凝集を阻害する部分構造を表し、以下の構造のいずれかを有する。

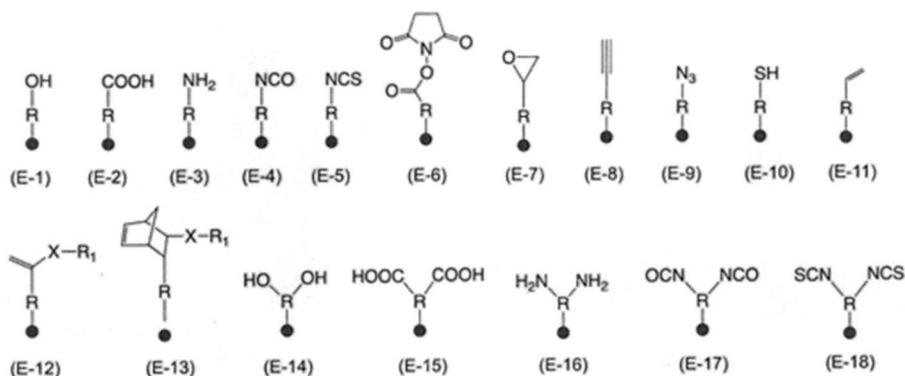
【化4】



(R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>は、H、炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数6~20のアリール基、F、Cl、Br、I、CF<sub>3</sub>、CCl<sub>3</sub>、CN、OCH<sub>3</sub>を表す。R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>は同じであっても異なってもよい。)

E<sup>1</sup>およびE<sup>2</sup>は、重合可能な置換基で、下記(E-1)~(E-18)のいずれかである。

【化5】



(上記式(E-12)および(E-13)中、Xはアミド又はエステルを表すが、含まなくてもよい。上記式(E-12)および(E-13)中のRは、D<sup>1</sup>またはD<sup>2</sup>のR<sub>1</sub>と同じである。また、式(E-1)~(E-18)中のRは、炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数6~20のアリール基を表すが、式(E-1)~(E-11)のRは含まなくてもよい。RはD<sup>1</sup>またはD<sup>2</sup>を表す。)

D<sup>1</sup>またはD<sup>2</sup>が有するR<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>に含まれる一つの原子が一般式(5-1)または(5-2)中のE<sup>1</sup>-D<sup>1</sup>-またはE<sup>2</sup>-D<sup>2</sup>-を形成するために、E<sup>1</sup>またはE<sup>2</sup>で置換することができる。

Z<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2~20のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数1~10のアルコキシ基、シアノ基から選ばれる置換基を表す。置換基Z<sup>1</sup>を複数有する場

合は、各置換基は互いに同じでも異なってもよい。

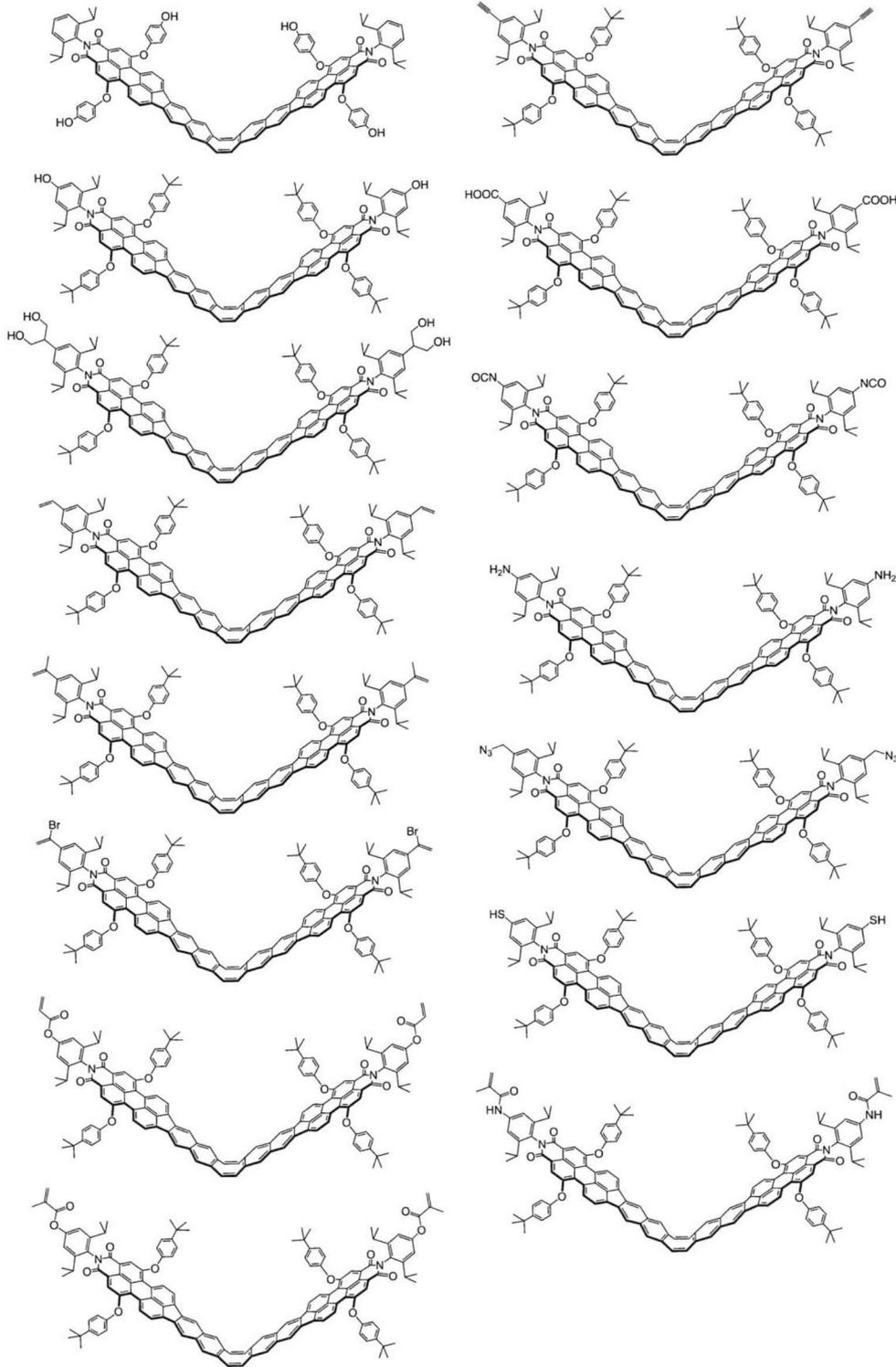
$c$  は置換基  $Z^1$  の数を表す。

$Z^2$  および  $Z^3$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、シアノ基から選ばれる置換基を表す。

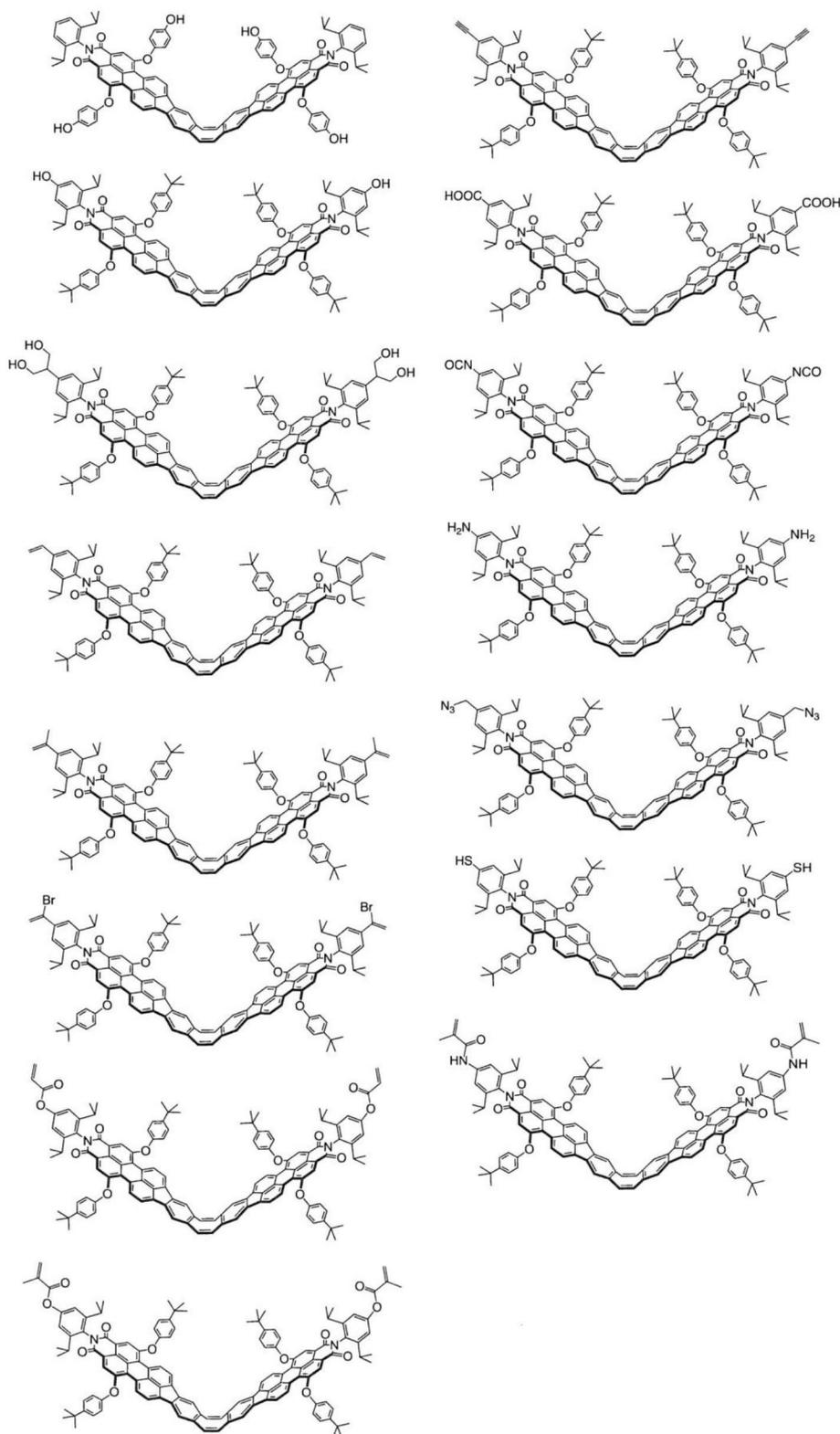
一般式 (5 - 2) 中の  $Z^4$  は、上記  $Z^2$  および  $Z^3$  と同じである。]

( I I ) 下記のいずれかの化学構造式で表される化合物。

## 【化 6】



## 【化 7】



## 【請求項 2】

前記一般式(1)において、前記Aが前記一般式(4)である、請求項1に記載の化合物。

## 【請求項 3】

前記一般式(1)において、前記bが1以上4以下の整数である、請求項1または2に記載の化合物。

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の化合物を重合させてなる、高分子化合物。

## 【請求項 5】

前記高分子化合物において、前記化合物がウレタン結合を介して前記高分子化合物中に結合してなる、請求項 4 に記載の高分子化合物。

## 【請求項 6】

前記化合物が有する化学構造からなる架橋部位を有する、請求項 4 または 5 に記載の高分子化合物。

## 【請求項 7】

前記化合物が有する化学構造を前記高分子化合物の主鎖中に含む、請求項 4 または 5 に記載の高分子化合物。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、化合物および該化合物を含む高分子化合物に関し、特に、応力を可視化できる化合物 (Flexible Aromatic Photofunctional molecules、以下、「FLAP」と記載することがある。) および FLAP を含む高分子化合物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

機能性材料は、その特性に応じて様々な用途が開発されており、その一例として、材料が受ける圧縮、延伸、曲げ等の力学的ストレスを可視化する試みがなされている。

20

## 【0003】

力学的ストレスを可視化する方法として、エキシマーの分散による可視化 (非特許文献 1 参照)、色素分子の結合開裂による可視化 (非特許文献 2 参照)、化学発光によるエネルギー移動による可視化 (非特許文献 3 参照)、小分子の放出による可視化 (非特許文献 4 参照) 等が知られている。

## 【0004】

また、ジアリールピベンゾフラノン構造がウレタン結合またはエステル結合をしているウレタン構造またはエステル構造を繰り返し単位とするポリマーからなるメカノクロミック材料が知られている (特許文献 1 参照)。

30

## 【0005】

ところで、合成 共役分子は、古くから染料や顔料、芳香族系ポリマー、光記録材料の組成物として使われ、近年は有機 EL 光線力学療法用剤、蛍光プローブなどのかたちで実用的に普及している。一般的に、合成 共役分子は剛直な芳香環や多重結合 (おもに  $sp^2$  炭素) から構成されるため、必然的に剛直な構造をもつものが圧倒的に多い。

## 【0006】

剛直な構造は、狙った形の分子骨格を合成することができ、また、構造変化が小さいため無輻射失活過程が遅く高い発光効率を示す等、物性面でも多くの強みを持つ。一方で、基本となる分子骨格が剛直であるということは無機材料に似て、構造の柔軟性に由来する物性の変換は難しく、静的な物性の発現に留まっていると考えることもできる。そのため、本発明者らは、図 1 (A) に示すように、柔軟な共役八員環 (シクロオクタテトラエン) の対面に二つの剛直な「翼」として発光性アントラセンイミドを縮環させた化合物を作成している。この化合物は、図 1 (B) に示すように、八員環の動きに連動して V 字型と字型の反転挙動を示し、立体構造の動きに伴う電子構造の変化により、V 字型の時には青色に、平面状の時には緑色に発光する (非特許文献 5、6 参照)。

40

## 【0007】

上記化合物を利用することで、材料が受ける力学的刺激 (力学的ストレス) の度合いを、発光色変化により視覚的に示すことができる。上記化合物を利用した可視化技術として、例えば、本発明者らは、接着剤に上記化合物を分散させることで、接着剤の硬化過程を

可視化することができ、更に、硬化が不十分な箇所を非接触で判別できることを見出している（特許文献2参照）。

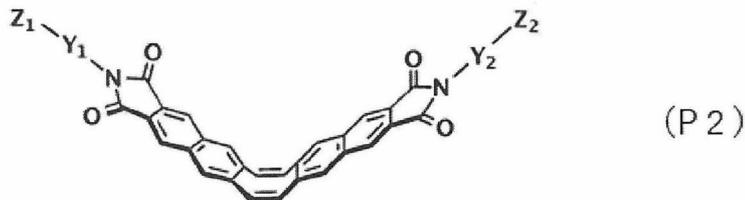
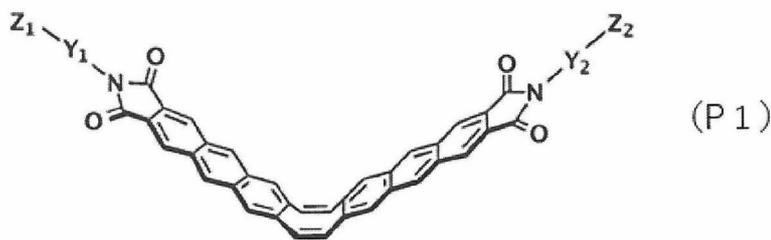
【0008】

また、本発明者らは、(i)下記式(P1)又は(P2)に記載で表されるメカノクロミック発光材料をポリマー鎖に架橋したメカノクロミック樹脂は、延伸・収縮により発光色が迅速かつ可逆的に変化するので、材料にかかるストレスをリアルタイムで可視化できること、(ii)非特許文献5～7に記載されているアントラセンイミド二量体又はナフタレンイミド二量体に単に重合基を導入してもメカノクロミック樹脂の合成は困難であるが、アントラセンイミド二量体又はナフタレンイミド二量体と重合基の間に凝集を阻害する置換基を導入することで、メカノクロミック発光材料を架橋したメカノクロミック樹脂を合成できることを見出している（特許文献3参照）。

10

【0009】

【化1】



(式中、 $Y_1$ および $Y_2$ は式(1)で表されるメカノクロミック発光材料の凝集を阻害する置換基を表し、同じであっても異なってもよい。 $Z_1$ および $Z_2$ は重合基を表し、同じであっても異なってもよい。なお、式(P1)および(P2)中の $Y_1$ および $Y_2$ 、並びに、 $Z_1$ および $Z_2$ は、後述する本発明の $Y_1$ および $Y_2$ 、並びに、 $Z$ と異なる。)

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2014-58606号公報

【特許文献2】特開2015-113312号公報

【特許文献3】国際公開第2016/080358号

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】Christoph Weder et al., "Deformation-Induced Color Changes in Melt-Processed Photoluminescent Polymer Blends", Chem Mater, 2003, 15, p4717-4724

【非特許文献2】N. R. Sottos et al., "Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials", Nature, 2009, Vol. 459, p68-72

【非特許文献3】R. P. Sijbesma et al., "Mechanically

40

y induced chemiluminescence from polymers incorporating a 1,2-dioxetane unit in the main chain", Nature Chem, 2012, Vol. 4, p559-562

【非特許文献4】Stephen L. Craig et al., "Mechanochemical Activation of Covalent Bonds in Polymers with Full and Repeatable Macroscopic Shape Recovery", ACS Macro Lett, 2014, 3, p216-219

【非特許文献5】S. Saito et al., "A  $\pi$ -Conjugated System with Flexibility and Rigidity That Shows Environment-Dependent RGB Luminescence", Journal of the American Chemical Society, 2013, 135, p8842-8845

10

【非特許文献6】S. Saito et al., "Hybridization of a Flexible Cyclooctatetraene Core and Rigid Aceneimide Wings for Multiluminescent FLAPping Systems", Chemistry - A European Journal, 2014, 20, p2193-2200

【非特許文献7】齊藤尚平、山口茂弘、「共役骨格を動かして機能を発現する」、化学、Vol. 69、No. 5 (2014)、p32-37

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

ところで、FLAPをセンサー等に応用する場合、歪み検出の際の空間分解能が高い方が好ましい。そのため、従来のFLAPと比較して、より蛍光量子収率が高く、かつ、光安定性の高い分子が求められている。

【0013】

本発明の目的は、上記課題を解決するためになされたものであり、蛍光量子収率が高く、かつ、光安定性の高い化合物および該化合物を含む高分子化合物を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0014】

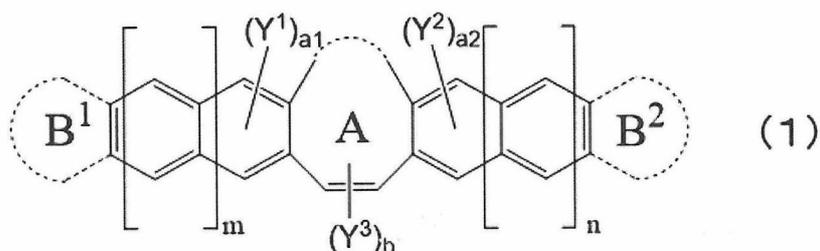
本発明は、以下に示す化合物および該化合物を含む高分子化合物に関する。

【0015】

[1]

下記一般式(1)で表される化合物。

【化2】



一般式(1)中の記号は以下のとおりである。

Aは、置換基を有していてもよい7員環又は8員環構造を表し、Aと結合するベンゼン環と共役系を形成する。

50

$Y^1$ および $Y^2$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルコキシ基、シアノ基、環を形成する原子数が5～8の複素環式化合物基から選ばれる置換基を表す。置換基 $Y^1$ 、 $Y^2$ を複数有する場合は、各置換基は互いに同じでも異なってもよい。

a 1は前記置換基 $Y^1$ の数を表し、a 2は前記置換基 $Y^2$ の数を表す。

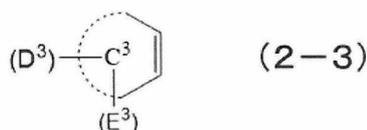
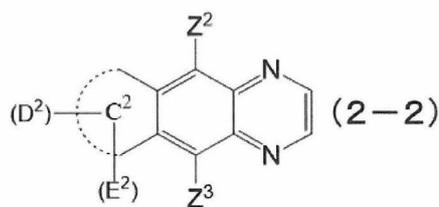
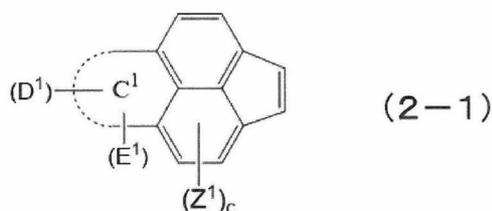
$Y^3$ は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のカルボン酸エステル基、カルボキシル基、水酸基、シアノ基から選ばれる置換基を表す。置換基 $Y^3$ を複数有する場合は、各置換基は互いに同一でも異なってもよい。

bは、前記置換基 $Y^3$ の数を表す。

mおよびnは、それぞれ独立に、0以上3以下の整数を表す。なお、mが1以上3以下の整数の場合、 $Y^1$ はmで規定される構造部分に置換されてもよい。同様に、nが1以上3以下の整数の場合、 $Y^2$ はnで規定される構造部分に置換されてもよい。

$B^1$ および $B^2$ は、それぞれ独立に、下記一般式(2-1)～(2-3)で表されるいずれかの構造を表す。

【化3】



一般式(2-1)～(2-3)中の記号は以下のとおりである。

$C^1$ は環状炭化水素化合物を含む構造を表す。

$C^2$ および $C^3$ は、それぞれ、環状炭化水素化合物を含む構造を表すが、環状炭化水素化合物を含む構造を有しなくてもよい。 $C^2$ および $C^3$ が環状炭化水素化合物を含む構造を有しない場合は、 $D^2$ 、 $D^3$ 、 $E^2$ 、および、 $E^3$ は、一般式(1)で表される化合物の骨格に配置される。

$D^1$ 、 $D^2$ および $D^3$ は、凝集を阻害する部分構造を表す。

$E^1$ 、 $E^2$ および $E^3$ は、重合性を有する部分構造を表す。

$Z^1$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルコキシ基、シアノ基から選ばれる置換基を表し、 $C^1$ と環を形成していてもよい。置換基 $Z^1$ を複数有する場合は、各置換基は互いに同じでも異なってもよい。

cは置換基 $Z^1$ の数を表す。

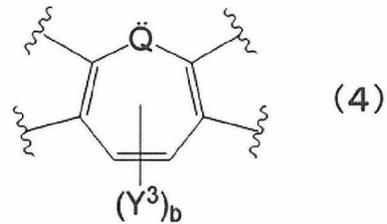
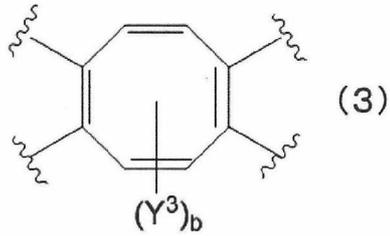
$Z^2$ および $Z^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルコキシ基、シアノ基から選ばれる置換基を表す。 $Z^2$ および $Z^3$

はそれぞれ独立に、 $C^2$ と環を形成していてもよい。

[ 2 ]

前記一般式 ( 1 ) において、前記 A が、下記一般式 ( 3 ) 又は ( 4 ) で表される上記 [ 1 ] に記載の化合物。

【化 4】

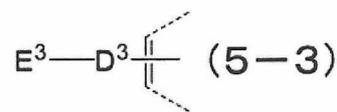
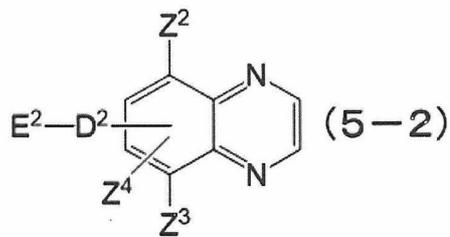
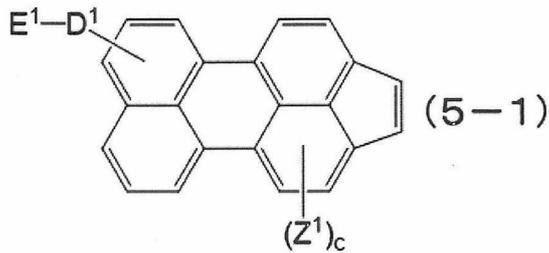


一般式 ( 4 ) において、Q は、O 原子、S 原子、S e 原子、又はアルキル基を置換基として有する N 原子、P 原子を表す。

[ 3 ]

前記一般式 ( 1 ) において、前記 B<sup>1</sup> および B<sup>2</sup> が、以下一般式 ( 5 - 1 ) ~ ( 5 - 3 ) のいずれかの構造を有する、上記 [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の化合物。

【化 5】



一般式 ( 5 - 2 ) 中の Z<sup>1</sup> は、上記 Z<sup>2</sup> および Z<sup>3</sup> と同じである。

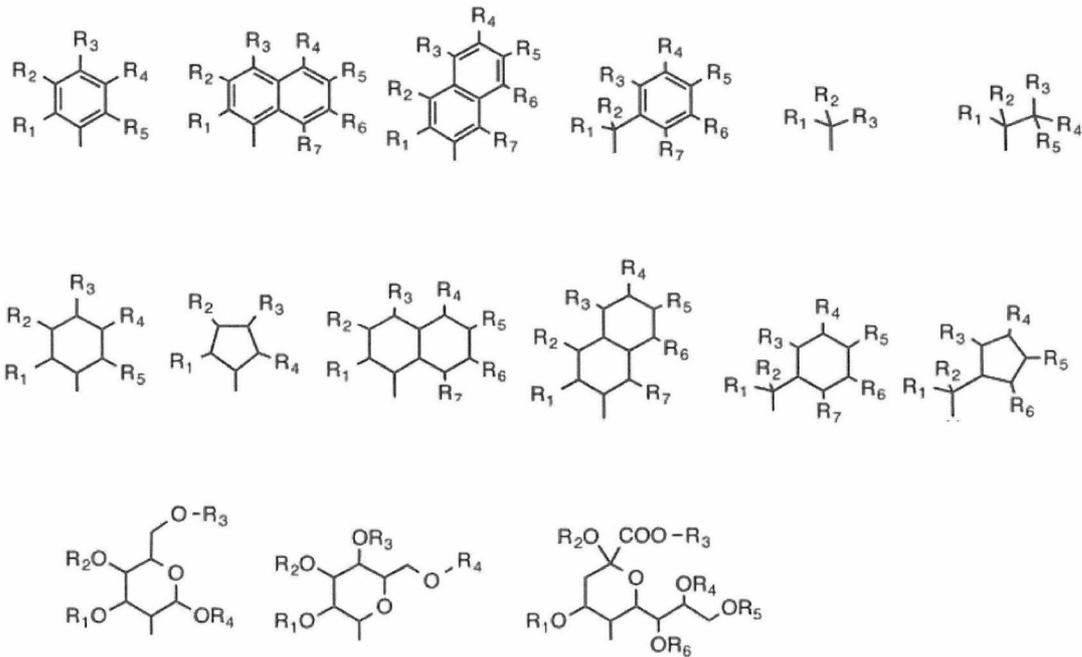
[ 4 ]

前記 E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup> および E<sup>3</sup> が、重合可能な置換基である、上記 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれか 1 つに記載の化合物。

[ 5 ]

前記 D<sup>1</sup>、D<sup>2</sup> および D<sup>3</sup> が、以下の構造のいずれかを有する、上記 [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれか 1 つに記載の化合物。

## 【化6】

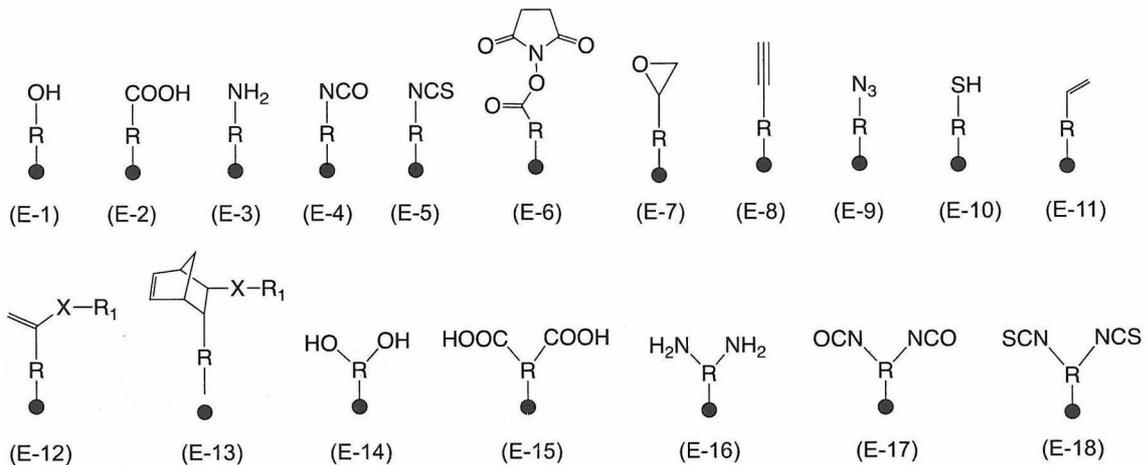


( R<sub>1</sub> ~ R<sub>7</sub> は、 H、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、 F、 Cl、 Br、 I、 CF<sub>3</sub>、 CCl<sub>3</sub>、 CN、 OCH<sub>3</sub> を表す。 R<sub>1</sub> ~ R<sub>7</sub> は同じであっても異なってもよい。 )

## [ 6 ]

前記 E<sup>1</sup>、 E<sup>2</sup> および E<sup>3</sup> が、下記 ( E - 1 ) ~ ( E - 18 ) のいずれかである、上記 [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれか 1 つに記載の化合物。

## 【化7】



( 上記式 ( E - 12 ) および ( E - 13 ) 中、 X はアミド又はエステルを表すが、含まなくてもよい。上記式 ( E - 12 ) および ( E - 13 ) 中の R は、上記 [ 5 ] の R<sub>1</sub> と同じである。また、式 ( E - 1 ) ~ ( E - 18 ) 中の R は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表すが、式 ( E - 1 ) ~ ( E - 11 ) の R は含まなくてもよい。 R は D<sup>1</sup>、 D<sup>2</sup> 又は D<sup>3</sup> を表す。 )

## [ 7 ]

前記一般式 ( 1 ) において、前記 B<sup>1</sup> および B<sup>2</sup> が、前記一般式 ( 5 - 1 ) および ( 5

- 2) のいずれかの構造を有する、上記 [ 3 ] に記載の化合物。

[ 8 ]

前記一般式 ( 1 ) において、前記 B<sup>1</sup> および B<sup>2</sup> が、前記一般式 ( 5 - 3 ) の構造を有し、

前記一般式 ( 1 ) で表される化合物の m および n が、0 又は 3 である、上記 [ 3 ] に記載の化合物。

[ 9 ]

前記一般式 ( 1 ) において、

前記 a<sub>1</sub> は、

m が 0 の場合、0 ~ 3 の整数を表し、

10

m が 1 以上 3 以下の整数の場合、0 ~ m の数に応じて Y<sup>1</sup> が置換可能である整数を表し、

前記 a<sub>2</sub> は、

n が 0 の場合、0 ~ 3 の整数を表し、

n が 1 以上 3 以下の整数の場合、0 ~ n の数に応じて Y<sup>1</sup> が置換可能である整数を表し、

前記 b は、0 以上 4 以下の整数を表す、

上記 [ 1 ] ~ [ 8 ] の何れか一つに記載の化合物。

[ 10 ]

前記一般式 ( 1 ) において、前記 A が上記一般式 ( 4 ) である、上記 [ 2 ] ~ [ 9 ] の何れか一つに記載の化合物。

20

[ 11 ]

前記一般式 ( 1 ) において、前記 b が 1 以上 4 以下の整数である、上記 [ 1 ] ~ [ 10 ] の何れか一つに記載の化合物。

[ 12 ]

上記 [ 1 ] ~ [ 11 ] のいずれか一つに記載の化合物を重合させてなる、高分子化合物。

[ 13 ]

前記高分子化合物において、前記化合物がウレタン結合を介して前記高分子化合物中に結合してなる、上記 [ 12 ] に記載の高分子化合物。

30

[ 14 ]

前記化合物が有する化学構造を前記高分子化合物の主鎖中に含む、上記 [ 12 ] 又は [ 13 ] に記載の高分子化合物。

[ 15 ]

前記化合物が有する化学構造からなる架橋部位を有する、上記 [ 12 ] 又は [ 13 ] に記載の高分子化合物。

【発明の効果】

【0016】

本発明の化合物を用いることで、蛍光量子収率を高くでき、かつ、光安定性が向上する。

40

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1 ( 1 ) および ( 2 ) は、非特許文献 5 に記載されている、柔軟な共役八員環 ( シクロオクタテトラエン ) の対面に二つの剛直な「翼」として発光性アントラセンイミドを縮環させた化合物を示している。

【図2】図2 A および B は、FLAP を高分子の主鎖に含む例を示している。

【図3】図3 A および B は、FLAP を高分子の架橋点として含む例を示している。

【図4】図4 A および B は、FLAP を高分子の架橋点として含む他の例を示している。

【図5】図5 は、実施例 5 および比較例 1 で測定した蛍光減衰の結果を示すグラフである。

50

【図6】図6は、実施例6で測定した蛍光減衰の結果を示すグラフである。

【図7】図7は、比較例2で測定した蛍光減衰の結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下に、化合物（FLAP）および該化合物を含む高分子化合物の実施形態について、具体的に説明する。

【0019】

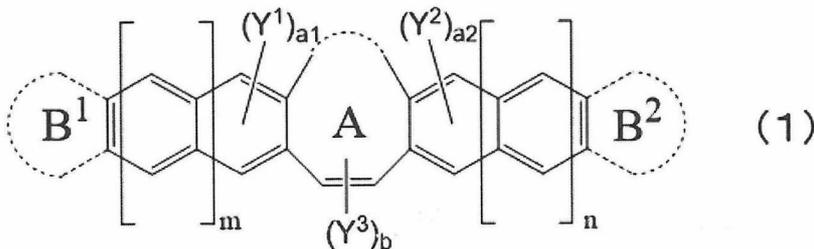
まず、本発明において、「FLAP」とは、力学的なストレスにより発光する波長が変化し、発光色が変化することで応力を可視化できる化合物を意味する。

【0020】

本発明の化合物（FLAP）は、下記式（1）で表される。

【0021】

【化8】



【0022】

上記一般式（1）中の記号は以下のとおりである。

Aは、置換基を有していてもよい7員環又は8員環構造を表し、Aと結合するベンゼン環と共役系を形成する。

Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルコキシ基、シアノ基、環を形成する原子数が5～8の複素環式化合物基から選ばれる置換基を表す。置換基Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>を複数有する場合は、各置換基は互いに同じでも異なっていてもよい。

a<sub>1</sub>は前記置換基Y<sup>1</sup>の数を表し、a<sub>2</sub>は前記置換基Y<sup>2</sup>の数を表す。

Y<sup>3</sup>は、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数2～20のカルボン酸エステル基、カルボキシル基、水酸基、シアノ基から選ばれる置換基を表す。置換基Y<sup>3</sup>を複数有する場合は、各置換基は互いに同一でも異なっていてもよい。

bは、前記置換基Y<sup>3</sup>の数を表す。bは0以上4以下の整数を表す。

mおよびnは、それぞれ独立に、0以上3以下の整数を表す。なお、mが1以上3以下の整数の場合、Y<sup>1</sup>はmで規定される構造部分に置換されてもよい。同様に、nが1以上3以下の整数の場合、Y<sup>2</sup>はnで規定される構造部分に置換されてもよい。

なお、mが1以上3以下の整数の場合、a<sub>1</sub>は0～mの数に応じてY<sup>1</sup>が置換可能である整数を表す。mが0の場合、a<sub>1</sub>は0～3の整数を表す。

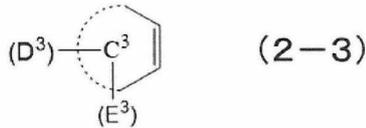
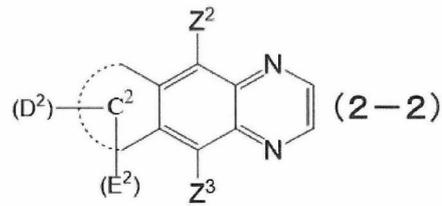
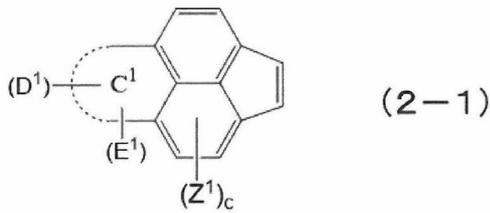
また、nが1以上3以下の整数の場合、a<sub>2</sub>は0～nの数に応じてY<sup>2</sup>が置換可能である整数を表す。nが0の場合、a<sub>2</sub>は0～3の整数を表す。

【0023】

B<sup>1</sup>およびB<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、下記一般式（2-1）～（2-3）で表されるいずれかの構造を表す。なお、下記一般式（2-1）～（2-3）で表される構造の右端の2重結合が、上記一般式（1）で表される化合物のB<sup>1</sup>の右端の2重結合、B<sup>2</sup>の左端の

2重結合に相当する。

【化9】



【0024】

一般式(2-1)~(2-3)中の記号は以下のとおりである。

$C^1$ は環状炭化水素化合物を含む構造を表す。

$C^2$ および $C^3$ は、それぞれ、環状炭化水素化合物を含む構造を表すが、環状炭化水素化合物を含む構造を有しなくてもよい。 $C^2$ および $C^3$ が環状炭化水素化合物を含む構造を有しない場合は、 $D^2$ 、 $D^3$ 、 $E^2$ および $E^3$ は、一般式(1)で表される化合物の骨格に配置される。

20

$D^1$ 、 $D^2$ および $D^3$ は、凝集を阻害する部分構造を表す。

$E^1$ 、 $E^2$ および $E^3$ は、重合性を有する部分構造を表す。

なお、 $D^1$ ~ $D^3$ および $E^1$ ~ $E^3$ は、それぞれ $C^1$ ~ $C^3$ に配置されてもよいが、 $E^1$ ~ $E^3$ は $D^1$ ~ $D^3$ に結合してもよい。

$Z^1$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2~20のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数1~10のアルコキシ基、シアノ基から選ばれる置換基を表し、 $C^1$ と環を形成していてもよい。置換基 $Z^1$ を複数有する場合は、各置換基は互いに同じでも異なってもよい。

30

$c$ は置換基 $Z^1$ の数を表す。 $c$ は1以上4以下の整数を表す。

$Z^2$ および $Z^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2~20のアルキニル基、置換基を有していてもよい炭素数6~20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数1~10のアルコキシ基、シアノ基から選ばれる置換基を表す。 $Z^2$ および $Z^3$ はそれぞれ独立に、 $C^2$ と環を形成していてもよい。

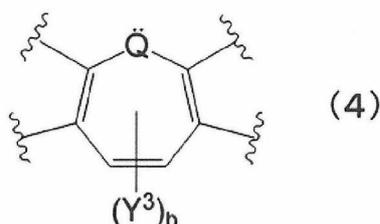
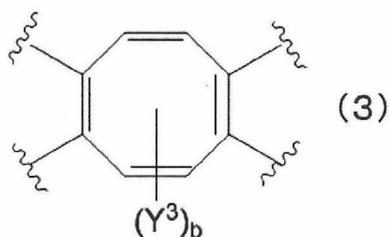
【0025】

前記一般式(1)において、 $A$ はコンフォメーション(構成原子の立体的な位置関係)変化により電子構造が変化し、共役系を形成できれば特に制限はないが、例えば、下記一般式(3)で表される8員環、下記一般式(4)で表される7員環が挙げられる。

40

【0026】

## 【化10】



## 【0027】

上記一般式(4)において、Qは、O原子、S原子、Se原子、又はアルキル基を置換基として有するN原子、P原子を表す。好ましくはO原子、S原子、アルキル基を置換基として有するN原子、又はP原子であり、より好ましくはO原子又はアルキル基を置換基として有するN原子であり、更に好ましくはO原子である。

## 【0028】

上記Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>に記載の置換基を有していてもよい炭素数1~20の脂肪族炭化水素基としては、特に限定はされないが、炭素数1~20のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられ、好ましくは炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のアルキニル基である。

## 【0029】

上記Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>およびZ<sup>3</sup>に記載の置換基を有していてもよい炭素数1~20のアルキル基について、炭素数1~20のアルキル基は、直鎖状、分岐状あるいは環状の何れでもよく、具体例としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、2-プロピル、n-ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、tert-ブチル、n-ペンチル、1-メチルブチル、1-エチルプロピル、tert-ペンチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2,2-ジメチルプロピル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、1-エチルブチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、2-メチルペンタン-3-イル、3,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、イコシル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル又はシクロヘキシル等が挙げられる。前記したアルキル基の中では、炭素数1~16のアルキル基が好ましい。また、置換基としては、フェニル、メチル、2,6-ジイソプロピルフェニル、3,5-ジ(tert-ブチル)フェニル、4-tert-ブチルフェニル等が挙げられる。

## 【0030】

上記Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>およびZ<sup>3</sup>に記載の置換基を有していてもよい炭素数6~20のアルキニル基について、アルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、1-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、1-ヘプチニル基、1-オクチニル基、1-ノニル基、1-デシニル基、1-ウンデシル基、1-ドデシニル基、1-トリデシニル基、1-テトラデシニル基、1-ペンタデシニル基、1-ヘキサデシニル基、1-ヘプタデシニル基、1-オクタデシニル基、1-ノナデシニル基、1-イコシニル基、1-ヘンイコシニル基、1-ドコシニル基、1-トリコシニル基、1-テトラコシニル基、1-ペンタコシニル基、1-ヘキサコシニル基、1-ヘプタコシニル基、1-オクタコシニル基、1-ノナコシニル基、および1-トリアコンチニル基が挙げられる。好ましくはエチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、1-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、1-ヘプチニル基、1-オクチニル基、1-ノニル基、1-デシニル基、1-ウンデシニル基、1-ドデシニル基、1-トリデシニル基、1-テトラデシニル基

、1 - ペンタデシニル基、1 - ヘキサデシニル基、1 - ヘプタデシニル基、1 - オクタデシニル基、1 - ノナデシニル基、および1 - イコシニル基等が挙げられる。置換基の具体例としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリイソプロピルシリル、トリフェニルシリル、tert - ブチルジメチルシリル、tert - ブチルジフェニルシリル、フェニル、メシチル、2, 6 - ジイソプロピルフェニル、3, 5 - ジ (tert - ブチル) フェニル、4 - tert - ブチルフェニル等が挙げられる。

【0031】

上記 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ および $Z^3$ に記載の置換基を有していてもよい炭素数6 ~ 20のアリール基について、炭素数6 ~ 20のアリール基の具体例としては、フェニル、インデニル、ペンタレニル、ナフチル、アズレニル、フルオレニル、フェナントレニル、アントラセニル、アセナフチレニル、ピフェニレニル、ナフタセニル又はピレニル等が挙げられる。なお、置換基は、上記炭素数1 ~ 20のアルキル基の置換基と同じでよい。

10

【0032】

上記 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ および $Z^3$ に記載の置換基を有していてもよい炭素数1 ~ 10のアルコキシ基について、炭素数1 ~ 10のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、tert - ブトキシ基、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、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2 - エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、等が挙げられる。なお、置換基は、上記炭素数1 ~ 20のアルキル基の置換基と同じでよい。

20

【0033】

上記 $Y^1$ および $Y^2$ に記載の環を形成する原子数が5 ~ 8の複素環式化合物基について、具体例としては、ピロリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフェン、ピロール、フラン、チオフェン、ピペリジン、テトラヒドロピラン、テトラヒドロチオピラン、ピリジン、ピリリウムイオン、チアピラン、ヘキサメチレンイミン、ヘキサメチレンオキシド、ヘキサメチレンスルフィド、アザトロピリデン、オキシシクロヘプタトリエン、チオトロピリデン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾリン、ジオキサン、モルホリン、チアジン、トリアゾール、テトラゾール、ジオキソラン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、等が挙げられる。

30

【0034】

上記 $Y^3$ に記載の置換基を有していてもよい炭素数2 ~ 20のカルボン酸エステル基について、カルボン酸エステル基の具体例としては、カルボン酸メチルエステル基、カルボン酸エチルエステル基、カルボン酸プロピルエステル基、カルボン酸ブチルエステル基等、が挙げられる。なお、置換基は、上記炭素数1 ~ 20のアルキル基の置換基と同じでよい。

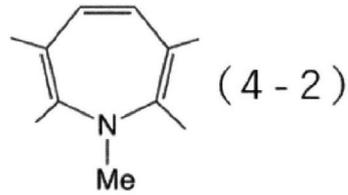
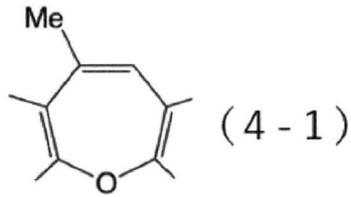
【0035】

上記 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ および $Z^3$ については、合成したFLAPの凝集が阻害される任意の組合せを採用することができ、また十分に溶媒に溶解できる溶解度を有するものが好ましい。前記の観点では、上記置換基の数は少ない方が好ましく、上記 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ および $Z^3$ の存在しない、具体的には置換基を有さないものが好ましい。

40

【0036】

尚、上記一般式(4)において、上記 $Y^3$ を一つ有する場合(即ち、 $b = 1$ )における具体的な部分化学構造としては、例えば、以下に示す、メチル化ジベンゾオキセピン系化合物が有するような環構造(4-1)や、N - メチル化ジベンゾアゼピン系化合物が有するような環構造(4-2)等を好ましく挙げるができる。



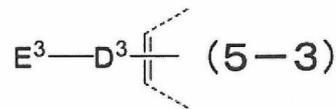
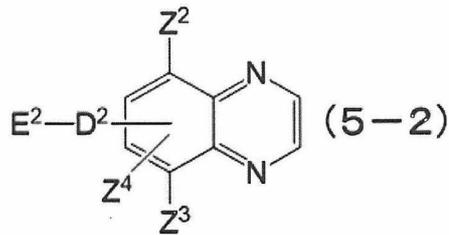
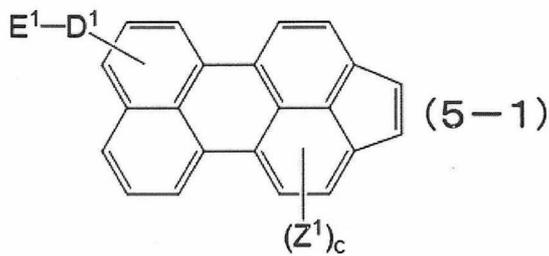
【0037】

また、上記一般式(2-1)~(2-3)で表されるいずれかの構造のより具体的な例として、下記一般式(5-1)~(5-3)のいずれかの構造が挙げられる。

10

【0038】

【化11】



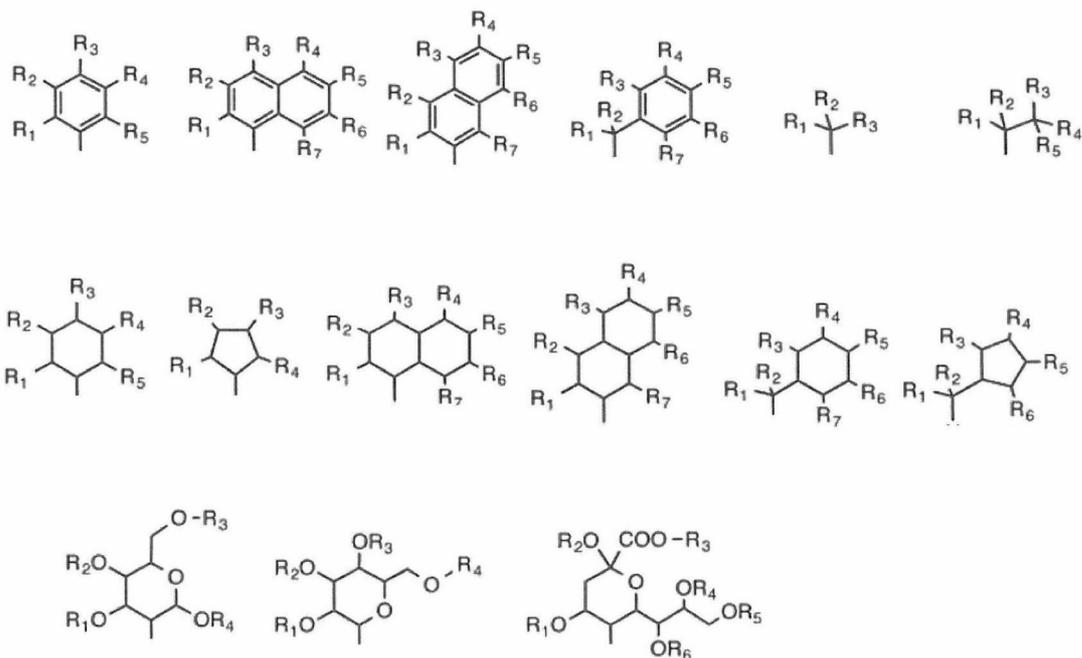
【0039】

上記一般式(5-2)中のZ<sup>1</sup>は、上記Z<sup>2</sup>およびZ<sup>3</sup>と同じである。

【0040】

前記D<sup>1</sup>、D<sup>2</sup>およびD<sup>3</sup>の凝集を阻害する部分構造の具体例としては、以下に示す構造が挙げられる。なお、凝集を阻害する部分構造は、溶液中で化合物(F L A P)の凝集が抑えられるので、ポリマー鎖に架橋、或いは、ポリマー主鎖中に化合物(F L A P)を導入する反応がし易くなる。

## 【化 1 2】



## 【0041】

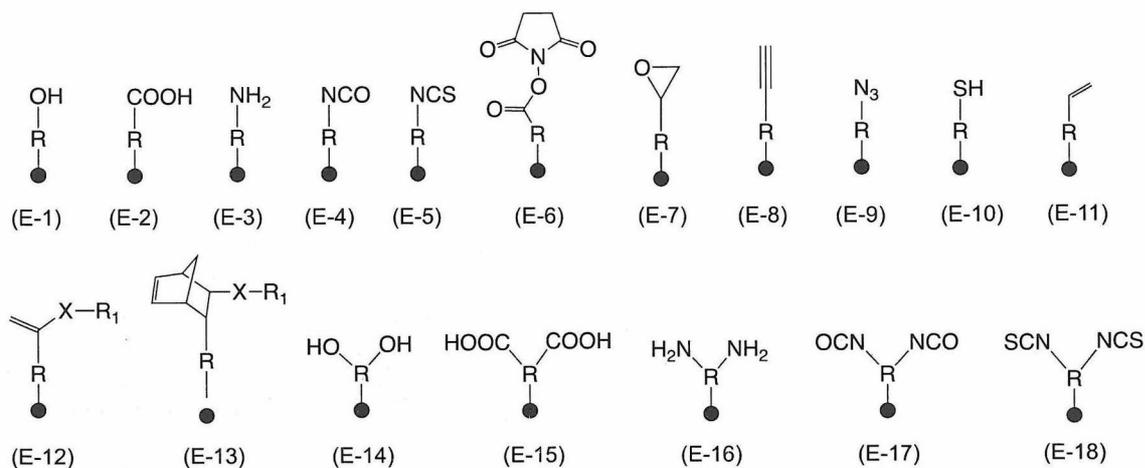
上記凝集を阻害する部分構造の R<sub>1</sub> ~ R<sub>7</sub> は、H、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、F、Cl、Br、I、CF<sub>3</sub>、CCl<sub>3</sub>、CN、OCH<sub>3</sub>を表す。R<sub>1</sub> ~ R<sub>7</sub> は同じであっても異なってもよい。なお、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基は、上記 Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup> および Z<sup>3</sup> に記載の具体例と同じである。

## 【0042】

前記 E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup> および E<sup>3</sup> で表される重合可能な置換基の具体例として、以下に示す (E-1) ~ (E-18) が挙げられる。

## 【0043】

## 【化 1 3】



## 【0044】

式 (E-1) ~ (E-18) 中の R は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表すが、式 (E-1) ~ (E-13) の R は

含まれなくてもよい。  $D^1$ 、 $D^2$  又は  $D^3$  を表す。

【0045】

上記式 (E - 1) ~ (E - 7) で表される置換基は重付加および重縮合反応のモノマーである。(E - 1) で表されるモノマーとしては、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシペンチル、ヒドロキシヘキシル、ヒドロキシシクロプロピル、ヒドロキシフェニル等が挙げられる。(E - 2) で表されるモノマーとしては、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシプロピル、カルボキシブチル、カルボキシペンチル、カルボキシヘキシル、カルボキシシクロプロピル、カルボキシフェニル等が挙げられる。(E - 3) で表されるモノマーとしては、アミノメチル、アミノエチル、アミノプロピル、アミノブチル、アミノペンチル、アミノヘキシル、アミノシクロプロピル、アミノフェニル等が挙げられる。上記式 (E - 4) で表されるモノマーとしては、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ペンチルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、シクロプロピルイソシアネート、フェニルイソシアネート等が挙げられる。式 (E - 5) で表されるモノマーとしては、メチルイソチオシアネート、エチルイソチオシアネート、プロピルイソチオシアネート、ブチルイソチオシアネート、ペンチルイソチオシアネート、ヘキシルイソチオシアネート、シクロプロピルイソチオシアネート、フェニルイソチオシアネート等が挙げられる。上記式 (E - 6) で表されるモノマーは、一般的なエステルを N - ヒドロキシスクシンイミド (NHS) によって活性化させたものであり、メチル NHS エステル、エチル NHS エステル、プロピル NHS エステル、ブチル NHS エステル、ペンチル NHS エステル、ヘキシル NHS エステル、シクロプロピル NHS エステル、フェニル NHS エステル等が挙げられる。上記式 (E - 7) で表されるモノマーは、グリシジル、エチルエポキシ、プロピルエポキシ、ブチルエポキシ、ペンチルエポキシ、ヘキシルエポキシ、シクロプロピルエポキシ、フェニルエポキシ等が挙げられる。

10

20

【0046】

上記式 (E - 8) ~ (E - 11) で表される置換基はクリック反応モノマーである。上記式 (E - 8) で表されるモノマーとしては、メチルアセチレン、エチルアセチレン、プロピルアセチレン、ブチルアセチレン、ペンチルアセチレン、ヘキシルアセチレン、シクロプロピルアセチレン、フェニルアセチレン等が挙げられる。上記式 (E - 9) で表されるモノマーとしては、メチルアジド、エチルアジド、プロピルアジド、ブチルアジド、ペンチルアジド、ヘキシルアジド、シクロプロピルアジド、フェニルアジド等が挙げられる。上記式 (E - 10) で表されるモノマーとしては、メチルチオール、エチルチオール、プロピルチオール、ブチルチオール、ペンチルチオール、ヘキシルチオール、シクロプロピルチオール、チオフェノール等が挙げられる。上記式 (E - 11) で表されるモノマーとしては、ビニル、エチルビニル、プロピルビニル、ブチルビニル、ペンチルビニル、ヘキシルビニル、シクロプロピルビニル、フェニルビニル、マレイミド等が挙げられる。なお、クリック反応の場合、アジドとアルキン、ビニルとチオールが反応する。したがって、重合基として式 (E - 8) のモノマーを用いた場合は、後述するポリマー鎖を構成する重合性モノマーはアジドを有するモノマーを用いればよい。同様に、重合基として式 (E - 9) のモノマーを用いた場合はアルキンを有する重合性モノマー、重合基として式 (E - 10) のモノマーを用いた場合はビニルを有する重合性モノマー、重合基として式 (E - 11) のモノマーを用いた場合はチオールを有する重合性モノマー、を用いればよい。

30

40

【0047】

上記式 (E - 12) および (E - 13) 中、X はアミド又はエステルを表すが、含まれなくてもよい。上記式 (E - 12) および (E - 13) 中の R は、上記凝集を阻害する部分構造の  $R_1$  と同じである。

【0048】

上記式 (E - 12) で表される置換基はラジカル重合モノマーであり、具体的には、メチル(メタ)アクリルアミド、エチル(メタ)アクリルアミド、n - プロピル(メタ)アクリルアミド、2 - プロピル(メタ)アクリルアミド、n - ブチル(メタ)アクリルアミ

50

ド、1 - メチルプロピル(メタ)アクリルアミド、2 - メチルプロピル(メタ)アクリルアミド、tert - ブチル(メタ)アクリルアミド、n - ペンチル(メタ)アクリルアミド、1 - メチルブチル(メタ)アクリルアミド、1 - エチルプロピル(メタ)アクリルアミド、tert - ペンチル(メタ)アクリルアミド、2 - メチルブチル(メタ)アクリルアミド、3 - メチルブチル(メタ)アクリルアミド、2, 2 - ジメチルプロピル(メタ)アクリルアミド、n - ヘキシル(メタ)アクリルアミド等のアルキル(メタ)アクリルアミド類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n - プロピル(メタ)アクリレート、2 - プロピル(メタ)アクリレート、n - ブチル(メタ)アクリレート、1 - メチルプロピル(メタ)アクリレート、2 - メチルプロピル(メタ)アクリレート、tert - ブチル(メタ)アクリレート、n - ペンチル(メタ)アクリレート、1 - 10  
 メチルブチル(メタ)アクリレート、1 - エチルプロピル(メタ)アクリレート、tert - ペンチル(メタ)アクリレート、2 - メチルブチル(メタ)アクリレート、3 - メチルブチル(メタ)アクリレート、2, 2 - ジメチルプロピル(メタ)アクリレート、n - ヘキシル(メタ)アクリレート、1 - メチルペンチル(メタ)アクリレート、1 - エチルブチル(メタ)アクリレート、2 - メチルペンチル(メタ)アクリレート、3 - メチルペンチル(メタ)アクリレート、4 - メチルペンチル(メタ)アクリレート、2 - メチルペンタン - 3 - イル(メタ)アクリレート、3, 3 - ジメチルブチル(メタ)アクリレート、2, 2 - ジメチルブチル(メタ)アクリレート、1, 1 - ジメチルブチル(メタ)アクリレート、1, 2 - ジメチルブチル(メタ)アクリレート、1, 3 - ジメチルブチル(メタ)アクリレート、2, 3 - ジメチルブチル(メタ)アクリレート、1 - エチルブチル(メタ)アクリレート、2 - エチルブチル(メタ)アクリレート、ヘブチル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類；プロピルレン、2 - メチル - 1 - プロピレン、1 - ブテン、2 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、3, 3 - ジメチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 2 - エチル - 1 - ブテン、2, 3 - ジメチル - 1 - ブテン、2 - tert - ブチル - 3, 3 - ジメチル - 1 - ブテン、1 - ペンテン、2 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、2 - メチル - 3 - エチル - 1 - ペンテン、2, 4, 4 - トリメチル - 1 - ペンテン、1 - ヘキセン等のシクロペンテン又はシクロヘキセン；ビニルベンゼン(スチレン)、1 - ビニルインデン、5 - ビニルインデン、1 - ビニルペンタレン、1 - ビニルナフタレン、2 - ビニルナフタレン、2 - ビニルアズレン、9 - ビニル - 9H - フルオレン、2 - ビニル - 9H - フルオレン、1 - ビニルフェナントレン、2 - ビニルフェナントレン、3 - ビニルフェナントレン、6 - ビニルフェナントレン、8 - ビニルフェナントレン、1 - ビニルアントラセン、2 - ビニルアントラセン、9 - ビニルアントラセン、1 - ビニルアセナフチレン、2 - ビニルビフェニレン、1 - ビニルナフタセン、2 - ビニルナフタセン、1 - ビニルピレン、4 - ビニルピレン等のビニルアリーール類；等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0049】

上記(E - 13)で表される置換基はメタセシス開環重合モノマーであり、具体的には、ノルボルネン、アセチルノルボルネン、5 - メチルノルボルネン、5 - エチルノルボルネン、5 - ブチルノルボルネン、5 - フェニルノルボルネン、5 - ベンジルノルボルネン、5 - アセチルノルボルネン、5 - アセチルオキシノルボルネン、5 - メトキシカルボニルノルボルネン、5 - エトキシカルボニルノルボルネン、5 - メチル - 5 - メトキシカルボニルノルボルネン等を挙げることができる。

【0050】

上記式(E - 14) ~ (E - 18)で表される置換基は二官能性モノマーである。上記式(E - 14)で表されるモノマーとしては、メチルジオール、エチルジオール、プロピルジオール、ブチルジオール、ペンチルジオール、ヘキシルジオール、シクロプロピルジオール、フェニルジオール等が挙げられる。上記式(E - 15)で表されるモノマーとしては、メチルジカルボン酸、エチルジカルボン酸、プロピルジカルボン酸、ブチルジカルボン酸、ペンチルジカルボン酸、ヘキシルジカルボン酸、シクロプロピルジカルボン酸、フェニルジカルボン酸等が挙げられる。上記式(E - 16)で表されるモノマーとしては

、メチルジアミン、エチルジアミン、プロピルジアミン、ブチルジアミン、ペンチルジアミン、ヘキシルジアミン、シクロプロピルジアミン、フェニルジアミン等が挙げられる。上記式(E-17)で表されるモノマーとしては、メチルジイソシアネート、エチルジイソシアネート、プロピルジイソシアネート、ブチルジイソシアネート、ペンチルジイソシアネート、ヘキシルジイソシアネート、シクロプロピルジイソシアネート、フェニルジイソシアネート等が挙げられる。式(E-18)で表されるモノマーとしては、メチルジイソチオシアネート、エチルジイソチオシアネート、プロピルジイソチオシアネート、ブチルジイソチオシアネート、ペンチルジイソチオシアネート、ヘキシルジイソチオシアネート、シクロプロピルジイソチオシアネート、フェニルジイソチオシアネート等が挙げられる。クリック反応と同様、二官能性モノマーを用いた場合も、当該二官能性モノマーと反応することができる重合性モノマーを、ポリマー鎖用の重合性モノマーとして適宜選択すればよい。例えば、重合基がジカルボン酸を含む場合は、ジアミン又はジオールを含む重合性モノマーを選択すればよい。

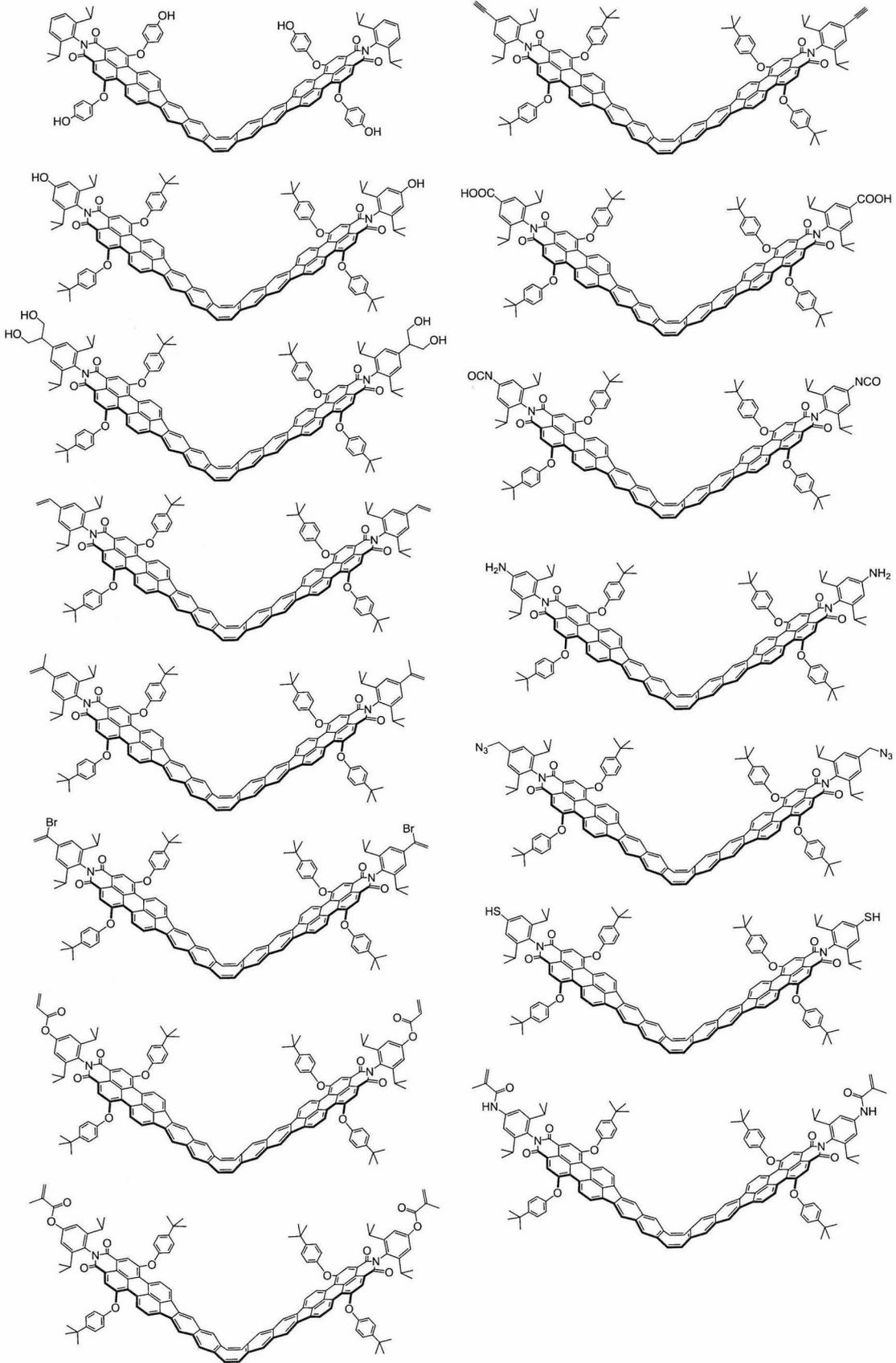
10

**【0051】**

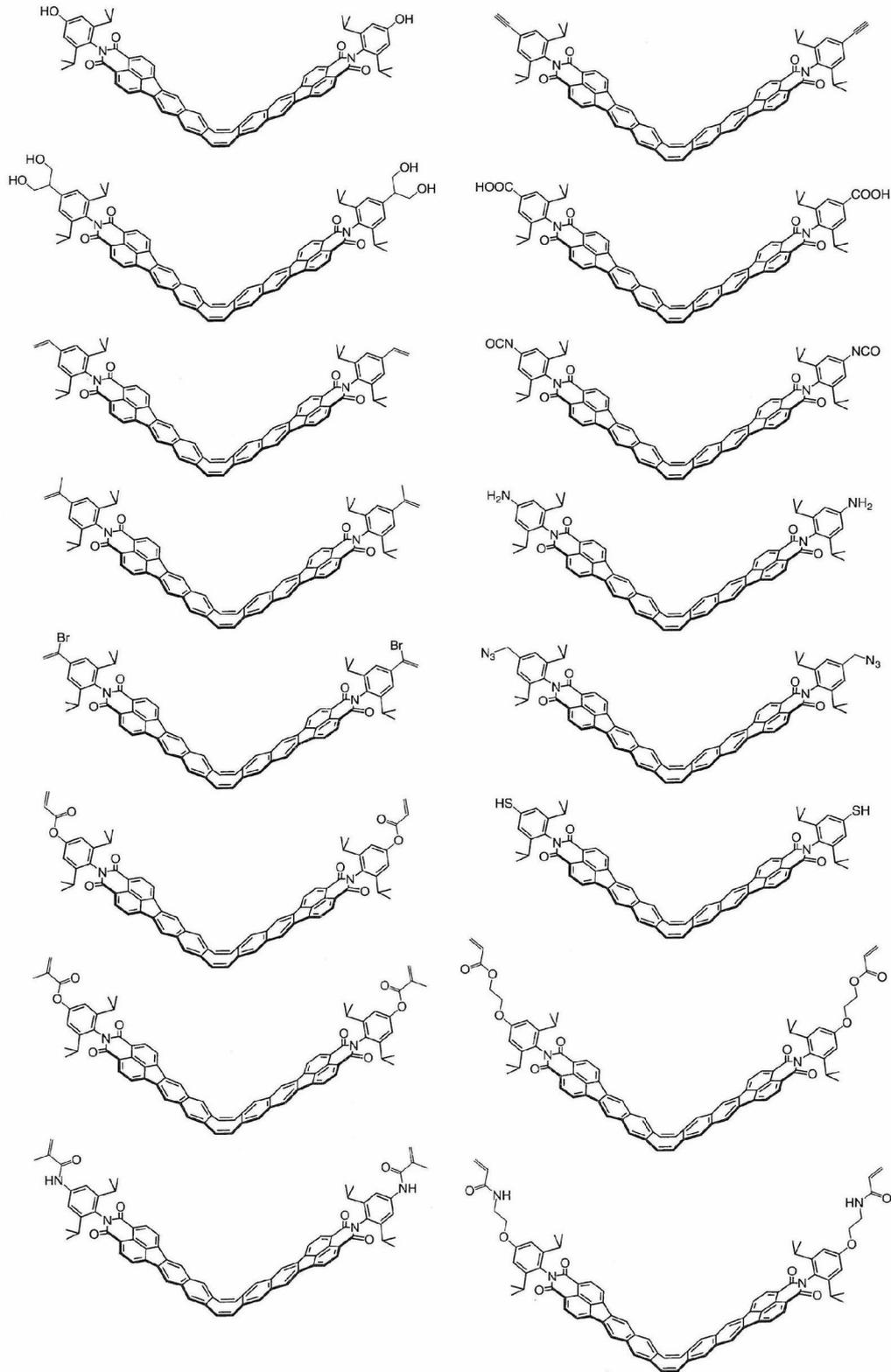
上記一般式(1)で表す化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。なお、以下の例示は理解を深めるためのものであって、一般式(1)で表される化合物を限定するものではない。

**【0052】**

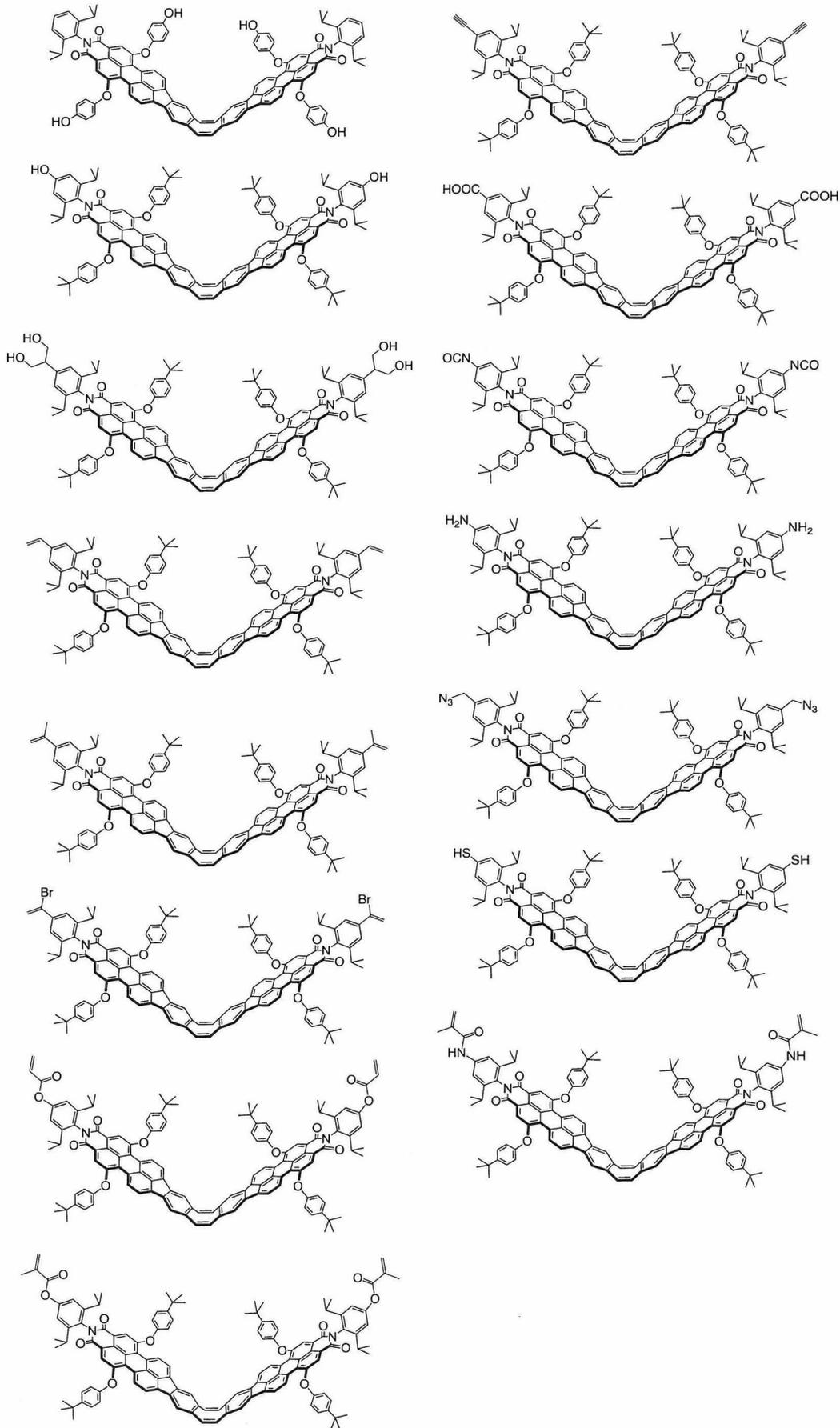
【化 1 4】



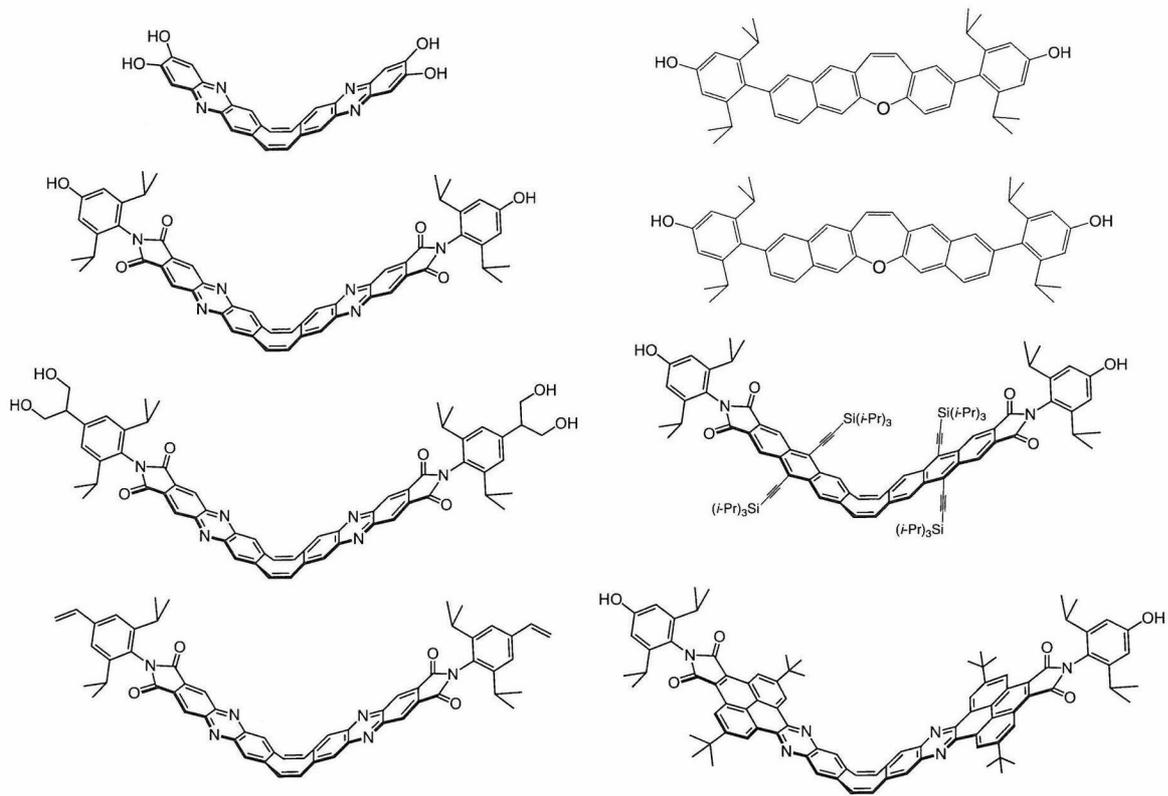
## 【化 15】



【化 1 6】



## 【化 17】

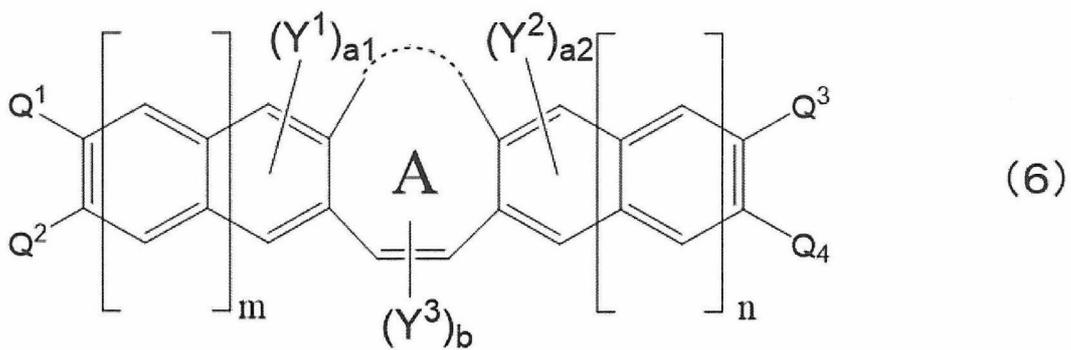


## 【0053】

一般式(1)で表される化合物(FLAP)は、式(6)で表される前駆体と共役系化合物を、パラジウム(Pd)触媒等を用いたカップリング反応等により合成することができる。

## 【0054】

## 【化 18】



## 【0055】

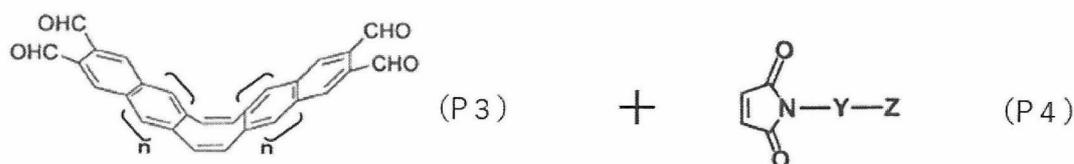
上記一般式(6)において、A、 $Y^1 \sim Y^3$ 、 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $b$ 、 $m$ および $n$ は、一般式(1)と同じである。

$Q_1 \sim Q_4$ は、ハロゲン原子又はアミノ基である。

## 【0056】

ところで、上記特許文献3に記載されている式(P1)および(P2)で表されるメカノクロミック発光材料は、下記式(P3)と(P4)で表される化合物をアセン伸長反応することで合成されている。

## 【化 19】



## 【0057】

10

上記式(P3)中、nは0～3の整数を表す。上記式(P4)中、Yは式(P1)又は(P2)で表されるメカノクロミック発光材料の凝集を阻害する置換基を表し、Zは重合基を表す。YとZの具体例は、上記特許文献3に記載されている。

## 【0058】

しかしながら、式(P3)で表される化合物を出発化合物にしてメカノクロミック発光材料を合成する場合、(P3)のアルデヒド基の炭素があることから、合成できる共役系が限られるという問題があった。一方、本明細書で開示する実施形態では、式(6)で表される前駆体を用いることで、カップリング反応により式(6)のQ<sub>1</sub>～Q<sub>4</sub>の位置に共役系を導入できる。したがって、特許文献3のアルデヒドの炭素がないことから、前駆体とカップリングさせる共役系化合物の選択肢が広がる。そのため、ペリレン環等の複素環式構造を導入することができ、空間分解能が高い化合物(F LAP)が得られる。その他、例えば、共役系の構造を若干変えた共役系化合物と前駆体とをカップリング反応させることで、同じ応力をかけた際に発光波長の異なるシリーズ化合物(F LAP)を合成することもできる。また、発光する波長域も調整し易いことから、生物に悪影響を与える紫外線の波長領域を外して発光するF LAP等も合成できる。

20

## 【0059】

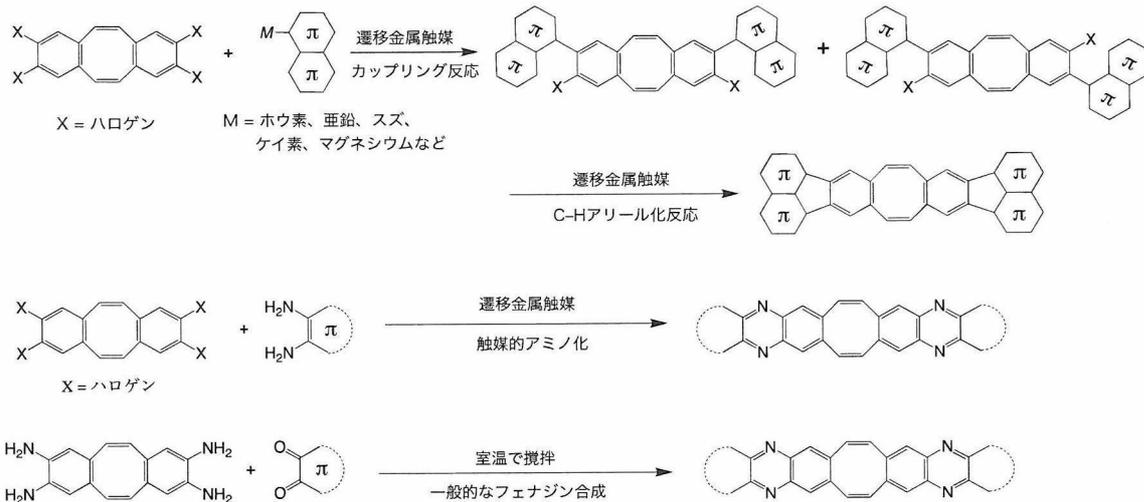
カップリング反応は、Pd触媒を使って有機ホウ素をもつ共役化合物と結合させる鈴木宮浦カップリング、Pd触媒を使って有機亜鉛をもつ共役化合物と結合させる根岸カップリング、Pd触媒を使って有機スズをもつ共役化合物と結合させるStilleカップリング、Pd触媒を使って有機ケイ素をもつ共役化合物と結合させる檜山カップリング、PdおよびCu触媒を使ってアセチレンをもつ共役化合物と結合させる菌頭カップリング、Pd触媒を使ってアミノ基をもつ共役化合物と結合させるBuckwald-Hartwigカップリング、Ni触媒を使って有機マグネシウムをもつ共役化合物と結合させる熊田玉尾カップリング、およびPdなどの遷移金属触媒を使って官能基をもたない共役化合物と結合させるC-Hアリール化反応等が挙げられ、これらを段階的に組み合わせて用いても良い。

30

## 【0060】

以下に、一般式(6)で表される前駆体からF LAPの合成手順の例を示す。

## 【化 2 0】



## 【0061】

高分子化合物の実施形態は、化合物（FLAP）を重合成分として含む。図2～4は、高分子化合物の実施形態の例を示している。図2Aは、FLAPを高分子の主鎖に含む例を示している。図2Aに示す実施形態は、図2Bに示すように、両末端に1官能重合基を1つずつ（重合基は計2つ）を導入したFLAPを用いることで得られる。図2に示す実施形態では、重合基としてE-1～E-11に例示した重合基を用いればよい。なお、図2Bは重合基の位置を説明するために例示したものであり、勿論、他の化合物（FLAP）を用いてもよい。後述する図3Bおよび図4Bも同様である。

20

## 【0062】

図3Aは、FLAPを高分子の架橋点として含む例を示している。図3Aに示す実施形態は、図3Bに示すように、両末端に2官能重合基を1つずつ（重合基は計4つ）を導入したFLAPを用いることで得られる。図3に示す実施形態では、重合基としてE-12～E-18に例示した重合基を用いればよい。

## 【0063】

図4Aは、FLAPを高分子の架橋点として含む他の例を示している。図4Aに示す実施形態は、図4Bに示すように、各腕に1官能重合基を2つずつ（重合基は計4つ）を導入したFLAPを用いることで得られる。図4に示す実施形態では、重合基としてE-1～E-11に例示した重合基を用いればよい。

30

## 【0064】

図2A～図4Aで表される高分子化合物は、図2B～図4Bで表されるFLAP、重合性モノマー、および触媒あるいは開始剤を有機溶媒中で混合することで合成することができる。

## 【0065】

高分子化合物の主鎖を構成する重合性モノマーは、図2B～図4Bで表されるFLAPを含むことができ、主鎖に力が加わった時にFLAPがコンフォメーション変化できれば特に制限は無い。例えば、重合性モノマーとしては、重付加や重縮合などの逐次重合、ラジカル重合、開環重合、クリック反応ができるモノマーが挙げられる。

40

## 【0066】

重付加（例えば、ポリウレタン合成）および重縮合できるモノマーとしては、上記式（E-1）～（E-7）に例示する重合基を含むモノマーが挙げられる。また、クリック反応できるモノマーとしては、上記のとおり、一般式（1）に記載のFLAPの重合基（E<sup>1</sup>～E<sup>3</sup>）として式（E-8）のモノマーを用いた場合は、アジドを有する重合性モノマーを用いればよい。同様に、重合基（E<sup>1</sup>～E<sup>3</sup>）として式（E-9）のモノマーを用いた場合はアルキンを有する重合性モノマー、重合基（E<sup>1</sup>～E<sup>3</sup>）として式（E-10）

のモノマーを用いた場合はビニルを有する重合性モノマー、重合基 ( $E^1 \sim E^3$ ) として式 (E-11) のモノマーを用いた場合はチオールを有する重合性モノマー、を用いればよい。

【0067】

開環重合できるモノマーとしては、ノルボルネン、アセチルノルボルネン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、エチレンイミン、トリメチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、 $\epsilon$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどが挙げられる。

【0068】

ラジカル重合できるモノマーとしては、エチレン、ビニル芳香族モノマー、例えばスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $o$ -クロロスチレン又はビニルトルエン、ビニルアルコールと1~18個の炭素原子を有するモノカルボン酸とのエステル、例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニル- $n$ -ブチレート、ビニラウレートおよびビニルステアレート、有利に3~6個の炭素原子を有する、 $\alpha$ -モノエチレン性不飽和モノカルボン酸およびジカルボン酸、殊にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸と、一般に1~12個、有利に1~8個、殊に1~4個の炭素原子を有するアルコールとのエステル、例えば殊にメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ジメチルマレエート、ジ- $n$ -ブチルマレエート、 $\alpha$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸のニトリル、例えばアクリロニトリル、およびC4~C8共役ジエン、例えば1,3-ブタジエンおよびイソプレン等が挙げられる。

【0069】

合成の際には、上記モノマーを単独で用いてもよいし、2種類以上用いることでランダム共重合体としてもよい。

【0070】

触媒あるいは開始剤は、重合性モノマー、化合物 (FLAP) から高分子化合物が合成できれば特に制限は無い。例えば、触媒としては、Grubbs'触媒、Hoveyda-Grubbs'触媒、Ru錯体、塩化タングステン、テトラメチルスズなど等が挙げられる。また、開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、ジ-tert-ブチルペルオキシド、過酸化水素-鉄 (II) 塩、過硫酸塩-亜硫酸水素ナトリウム、トリエチルボランなどが挙げられる。

【0071】

主鎖については、所期の樹脂特性となるように、上記重合性モノマーを適宜選択すればよい。例えば、硬いポリマー (高Tg・高降伏応力・伸び小) を合成したい場合は、主鎖がポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等となる重合性モノマーを用いればよい。また、柔らかいポリマー (低Tg・低降伏応力・伸び大) を合成したい場合は、主鎖がポリウレタン、ポリブタジエン、ポリアセチルノルボルネン、ポリジメチルシロキサン等となる重合性モノマーを用いればよい。

【0072】

実施形態に示す化合物は、例えば特許文献2に示したのと同様の方法により粘度プローブに用いることができる。

【0073】

以下に実施例を掲げ、本発明を具体的に説明するが、この実施例は単に具体的な態様の参考のために提供されているものである。これらの例示は本願で開示する発明の範囲を限定したり、あるいは制限することを表すものではない。

【実施例】

【0074】

以下実施例において、特に記載のない限り、試薬は購入したものをそのまま使用した。

シリカゲルカラムクロマトグラフィーは、Wakogel, C-300またはC-400 (和光純薬社製)を使用した。

得られた化合物の構造決定は、 $^1\text{H}$ および $^{13}\text{C}$ NMRスペクトル測定を用いた。

( $^1\text{H}$ および $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル測定)

装置 : JEOL社製 ECA-600

測定周波数 :  $^1\text{H}$ -NMR測定時 600 MHz、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定時 151 MHz

Z

内部標準 :  $\text{CDCl}_3$

分子量の測定は、高分解能大気圧化学イオン化法 (APCI) に基づく質量分析により求めた。

10

(質量分析)

装置 : BRUKER社製 micro TOF 飛行時間型質量分析計

【0075】

また各種光学的分析は下記の条件によりおこなった。

(紫外および可視吸収スペクトル測定)

装置 : 島津製作所社製、Shimadzu, UV-3600およびUV-2550,

(紫外および可視蛍光スペクトル測定)

装置 : 島津製作所社製、Shimadzu, RF5300PC

(絶対蛍光量子収率測定)

20

装置 : 浜松ホトニクス社製 HAMAMATSU, C9920-02S

(単一分子蛍光イメージング)

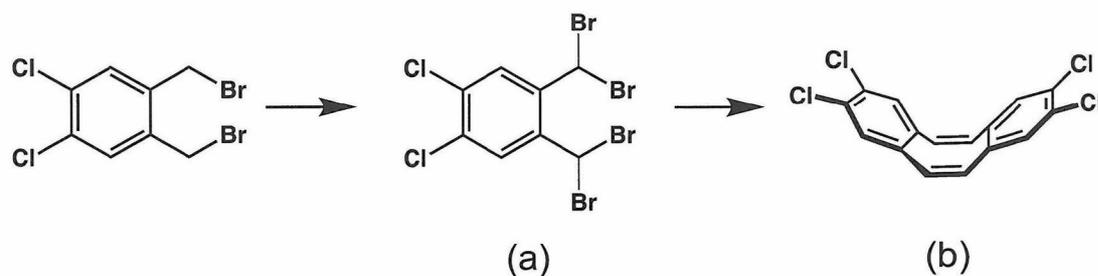
装置 : オリンパス社製 倒立型顕微鏡, IX71、分光計器社製 顕微鏡接続用イメージング分光器 CLP-50、およびアンドールテクノロジー社製 電子増倍型CCDカメラ iXon (3点を複合して使用)

【0076】

[前駆体の合成1]

下記の合成ルートに沿って、化合物(b)を合成した。

【化21】



【0077】

40

< 1,2-ビス(ジブromoメチル)-4,5-ジクロロベンゼン(化合物(a))の合成 >

1,2-ビス(ブromoメチル)-4,5-ジクロロベンゼン (Synthetic communication, 1983, 13, p639-648に記載の方法に準拠して合成、5.0 g、15 mmol)、N-ブromoスクシンイミド (8.0 g、45 mmol)、およびアゾビスイソブチロニトリル (20 mg、0.08 mmol) を、UV照射反応容器中で、ベンゾトリフルオリド (100 mL) に溶解した。この溶液を、 $\text{N}_2$ 雰囲気下、100、高圧水銀灯によるUV照射下で7時間攪拌した。引き続きこの溶液を常温に冷却後、混合物を濾過し、溶媒を留去した。ヘキサンを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物(a)を白色固体 (3.9 g、収率53%) として得た。化合物

50

( a ) のスペクトルデータは以下の通りであった。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  7.78 (br, 2H), 6.99 (br, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  137.32 (br), 134.78, 131.45 (br), 33.96; APCI-HRMS:  $m/z$  406.7249 ( $[\text{M}-\text{Br}]^+$ ,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_3\text{Cl}_2$  requires: 406.7235).

【 0 0 7 8 】

< 2 , 3 , 8 , 9 - テトラクロロジベンゾ [ a , e ] シクロオクタテトラエン ( 化合物 ( b ) ) の合成 >

1 , 2 - ビス ( ジブromoメチル ) - 4 , 5 - ジクロロベンゼン ( 0 . 8 5 g 、 1 . 7 m m o l ) および  $\text{NaI}$  ( 1 . 6 g 、 1 0 m m o l ) を、無水ジメチルホルムアミド ( 1 0 m L ) に溶解した。この溶液を加熱還流し、 $\text{N}_2$  雰囲気下で 4 . 5 時間撹拌した。引き続きこの溶液を常温に冷却後、ヘキサンを用いたカラムクロマトグラフィーにより、化合物 ( b ) を白色固体 ( 6 4 m g 、 収率 2 2 % ) として得た。化合物 ( b ) のスペクトルデータは以下の通りであった。

10

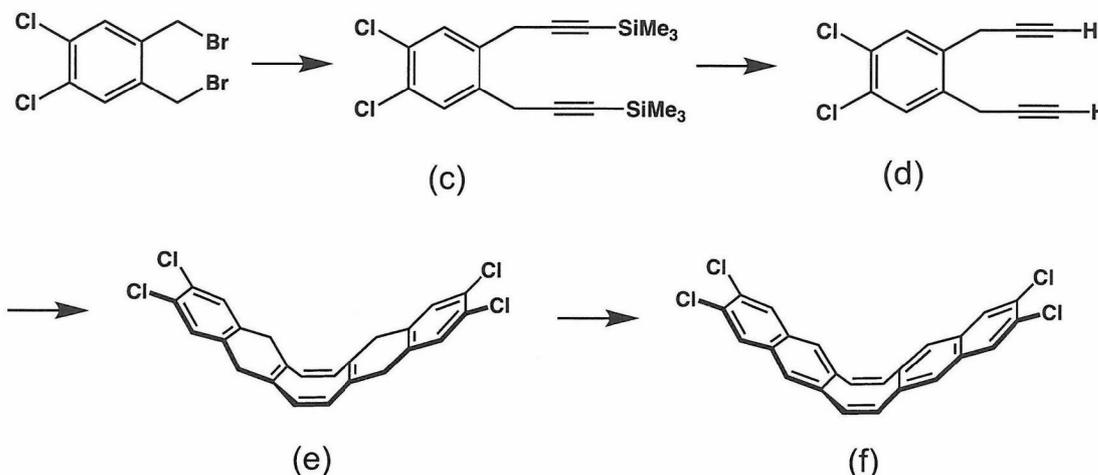
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6(1\%)$ , 600 MHz):  $\delta$  7.18 (s, 4H), 6.70 (s, 4H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6(1\%)$ , 150 MHz):  $\delta$  136.53, 132.60, 131.53, 130.70; APCI-HRMS:  $m/z$  339.9375 ( $[\text{M}]^+$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Cl}_4$  requires: 339.9380).

【 0 0 7 9 】

[ 前駆体の合成 2 ]

下記の合成ルートに沿って、化合物 ( f ) を合成した。

【 化 2 2 】



【 0 0 8 0 】

< 1 , 2 - ビス ( トリメチルシリルプロピニル ) - 4 , 5 - ジクロロベンゼン ( 化合物 ( c ) ) の合成 >

以下に記載する全手順は、 $\text{N}_2$  雰囲気下で行った。

トリメチルシリルアセチレン ( 1 5 m L 、 1 1 0 m m o l ) を  $\text{THF}$  ( 6 0 m L ) に溶解し、氷水浴中にて冷却した。次に、この溶液にイソプロピルマグネシウムクロライドのテトラヒドロフラン (  $\text{THF}$  ) 溶液 ( 2 M 、 5 4 m L 、 1 1 0 m m o l ) をゆっくり加え、添加終了後、常温で 1 時間撹拌した。その後、臭化銅 ( I ) ( 2 . 8 g 、 1 9 m m o l ) を加え、この混合物をさらに 3 0 分間撹拌した。更に 1 , 2 - ビス ( プロモメチル ) - 4 , 5 - ジクロロベンゼン ( 7 . 1 g 、 2 1 m m o l ) を加え、混合物を 4 . 5 時間加熱還流した。その後、常温に冷却後、混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液 ( 8 0 0 m L )

40

50

に注ぎ、生成物をヘキサンで抽出した。カラムクロマトグラフィー（ヘキサン/酢酸エチル、100/0.5、v/v）により、化合物（c）を白色粉末として得た（4.3 g、収率55%）。化合物（c）のスペクトルデータは以下の通りであった。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  7.54 (s, 2H), 3.56 (s, 4H), 0.19 (s, 18H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  134.49, 131.08, 130.66, 102.02, 88.84, 23.44, 0.12; APCI-HRMS:  $m/z$  367.0883 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{Si}_2$  requires: 367.0866).

### 【0081】

< 1, 2 - ジプロピニル - 4, 5 - ジクロロベンゼン（化合物（d））の合成 >

10

前記で合成した1, 2 - ビス（トリメチルシリルプロピニル） - 4, 5 - ジクロロベンゼン（210 mg、0.57 mmol）、および硝酸銀（0.97 g、5.7 mmol）を、ジクロロメタン（10 mL）、水（1.4 mL）およびアセトン（1 mL）の混合溶液に加えた。この混合溶液を常温で1時間激しく攪拌し、懸濁液に、35質量%濃塩酸を穏やかに添加した。この混合物をさらに1時間攪拌し、濾過した。有機相を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムパッドに通し、続いてセライトパッドに通した。化合物（d）を無色固体として得た（128 mg、収率100%）。化合物（d）のスペクトルデータは以下の通りであった。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  7.57 (s, 2H), 3.55 (d,  $J = 2.8$  Hz, 4H), 2.25 (t,  $J = 2.8$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  134.14, 131.38, 130.65, 79.82, 72.21, 22.07; APCI-HRMS:  $m/z$  223.0069 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_2$  requires: 223.0076).

### 【0082】

< 化合物（e）の合成 >

次に、シュレンク中で、前記の方法で合成した化合物（d）（130 mg、0.57 mmol）、 $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ （43 mg、0.14 mmol）、活性化亜鉛粉末（17 mg、0.28 mmol）および水（2.4  $\mu\text{L}$ 、0.14 mmol）を、THF（2.5 mL）で溶解した。前記混合物を凍結脱気し、続いて $\text{N}_2$ 雰囲気下でシュレンクを密閉し、混合物を攪拌しながら60 で1時間加熱した。その後、混合物を常温に冷却し、セライトで濾過した。溶媒を留去し、化合物（e）を淡黄色粉末として得た（120 mg、収率94%）。化合物（e）のスペクトルデータは以下の通りであった。

30

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  7.20 (s, br, 4H), 5.83 (s, br, 4H), 3.25 (s, br, 8H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  134.30, 133.01, 131.50, 129.76, 129.46, 34.36; APCI-HRMS:  $m/z$  445.0088 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{Cl}_4$  requires: 445.0079).

### 【0083】

< 化合物（f）の合成 >

40

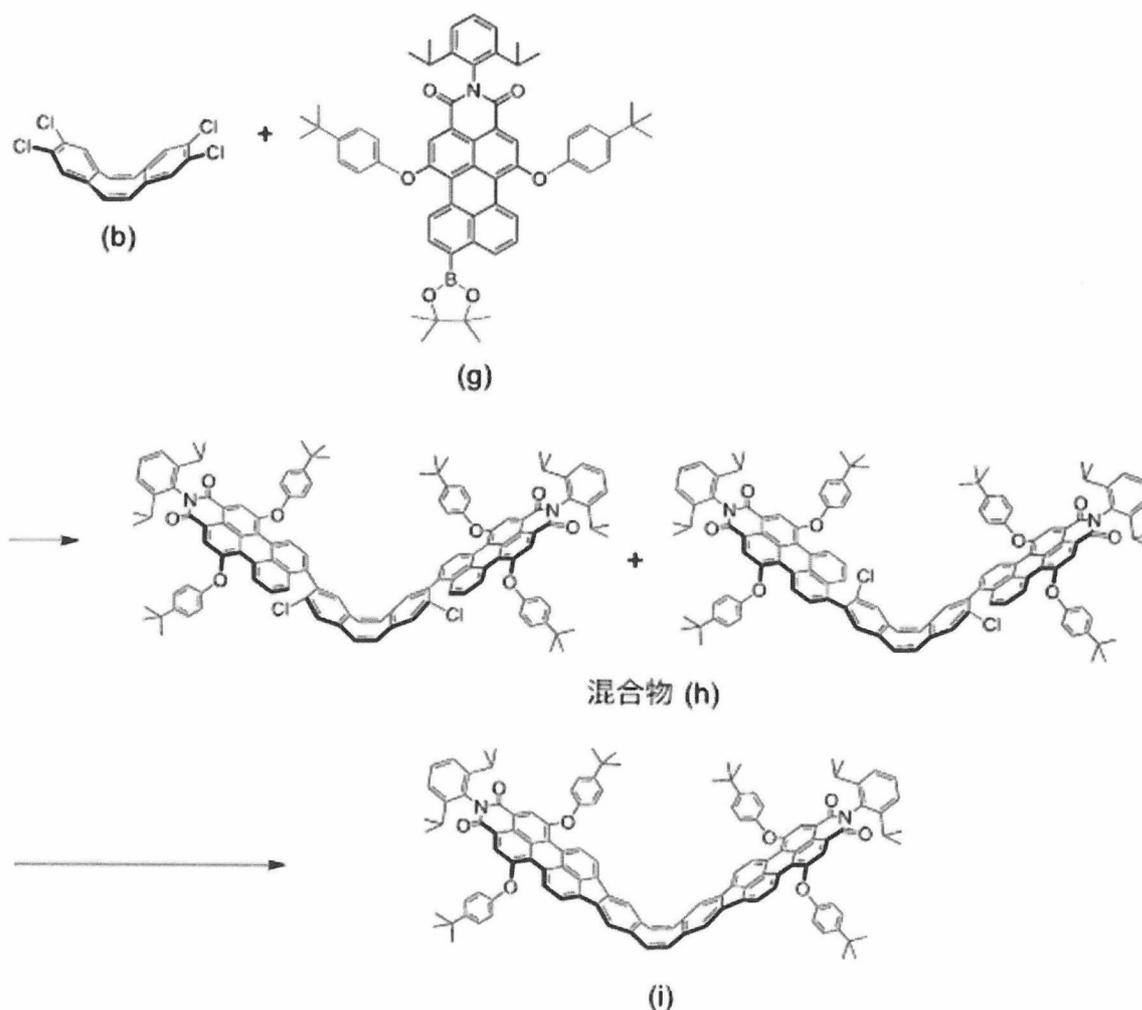
前記の方法で得られた化合物（e）（120 mg、0.27 mmol）および2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシアノ - 1, 4 - ベンゾキノン（東京化成工業社製、134 mg、0.59 mmol）をトルエン（3.5 mL）に溶解し、常温で1時間攪拌した。得られた混合物を濾過し、濾液にシリカゲルを加えて溶媒を留去することで、残渣をシリカゲルに吸着させた。化合物（f）が吸着したシリカゲルをもちいてシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン、続いてジクロロメタン）により精製し、化合物（f）を白色粉末として得た（26 mg、収率22%）。化合物（f）のスペクトルデータは以下の通りであった。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  7.79 (s, 4H), 7.48 (s, 4H), 7.03 (s, 4H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  136.10, 133.24, 131.30, 130.47, 128.47, 126.94; APCI-HRMS:  $m/z$  440.9763 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{Cl}_4$  requires: 440.9766).

【 0 0 8 4 】

〔 F L A P 前駆体の合成 1 〕

【 化 2 3 】



9 - ( 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラニル ) - N - ( 2 , 6 - ジイソプロピルフェニル ) - 1 , 6 - ビス ( 4 - tert - ブチルフェノキシ ) ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミド ( 化合物 ( g ) ; *New Journal of Chemistry* , 2016 , 40 , p 8032 - 8052 ) に記載の方法に準拠して合成、200 mg、0.22 mmol)、[前駆体の合成 1]で合成した化合物 ( b ) ( 34 mg、0.10 mmol)、酢酸パラジウム ( II ) (  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  ) ( 2.3 mg、10  $\mu\text{mol}$  )、2 - シクロヘキシルホスフィノ - 2' , 4' , 6' - トリイソプロピルピフェニル ( XPhos ; 9.5 mg、20  $\mu\text{mol}$  )、リン酸三カリウム (  $\text{K}_3\text{PO}_4$  ; 110 mg、0.50 mmol ) および水 ( 30  $\mu\text{L}$  ) の混合物を、シュレンク中で THF ( 5 mL ) に溶解した。

得られた混合物を凍結脱気し、続いて  $\text{N}_2$  雰囲気下でシュレンクを密閉し、混合物を攪拌しながら 60 ° で一晩加熱した。その後、混合物を常温に冷却し、溶媒を蒸発させ、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン/ジクロロメタン、1/1、v/v) により、異性体

混合物 (h) を赤色固体として得た (62 mg、収率34%)。前記 (h) のスペクトルデータは以下の通りであった。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  9.38 – 9.36 (m, 4H), 8.33 – 8.32 (m, 4H), 7.58 – 7.46 (m, 4H), 7.46 – 7.39 (m, 11H), 7.34 (s, 1H), 7.30 – 7.28 (m, 5H), 7.16 (s, 1H), 7.12 – 7.07 (m, 11H), 6.88 (d,  $J = 5.0$  Hz, 1H), 6.80 (d,  $J = 2.8$  Hz, 1H), 6.74 (d,  $J = 5.0$  Hz, 1H), 2.73 – 2.71 (m, 4H), 1.34 – 1.33 (m, 36H), 1.15 – 1.13 (m, 24H),

#### 【 0 0 8 5 】

次に、前記異性体混合物 (h) (45 mg、0.025 mmol) および  $\text{PdCl}_2(\text{PCy}_3)_2$  (6.0 mg、8.1  $\mu\text{mol}$ ) をシュレンク中で真空乾燥させた。これに 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (25  $\mu\text{L}$ 、0.17 mmol) およびジメチルアセトアミド (2.5 mL) を添加し、混合した。得られた混合物を凍結脱気し、続いてN<sub>2</sub>雰囲気下でシュレンクを密閉し、混合物を攪拌しながら 140 °C で 24 時間加熱した。その後、混合物を常温まで冷却し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/ジクロロメタン、1/2、v/v) を用いて分離し、化合物 (i) を紫色の固体 (13 mg、収率30%) として得た。化合物 (i) のスペクトルデータは以下の通りであった。

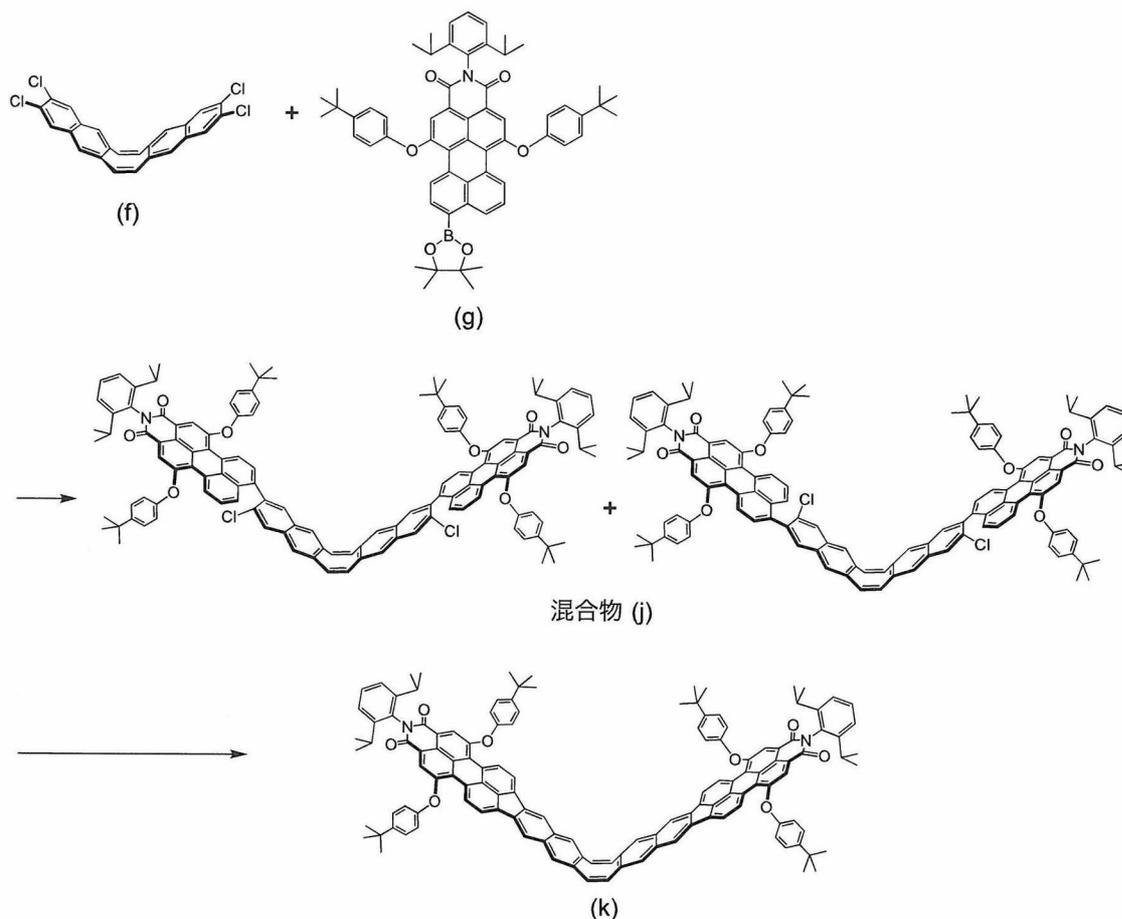
10

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6(1\%)$ , 600 MHz):  $\delta$  9.48 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4H), 8.38 (s, 4H), 7.93 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4H), 7.67 (s, 4H), 7.48 – 7.46 (m, 10H), 7.32 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 7.17 – 7.15 (m, 8H), 7.01 (s, 4H), 2.79 – 2.75 (m, 4H), 1.39 (s, 36H), 1.18 (d,  $J = 6.9$  Hz, 24H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6(1\%)$ , 150 MHz):  $\delta$  163.33, 155.15, 153.09, 147.65, 145.77, 138.10, 137.50, 137.02, 134.00, 129.78, 129.56, 128.38, 127.38, 126.81, 126.23, 124.05, 123.85, 122.80, 122.32, 121.55, 118.95, 34.60, 31.60, 29.23, 24.15. UV-vis-NIR (toluene):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 319 ( $9.1 \times 10^4$ ), 522 ( $8.9 \times 10^4$ ), 566 ( $1.3 \times 10^5$ ).

#### 【 0 0 8 6 】

[ F L A P 前駆体の合成 2 ]

## 【化 2 4】



## 【 0 0 8 7】

[FLAP前駆体の合成1]で合成した化合物(g) (45 mg、50  $\mu\text{mol}$ )、[前駆体の合成2]で合成した化合物(f) (8.8 mg、20  $\mu\text{mol}$ )、酢酸パラジウム(II) ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ) (0.45 mg、2.0  $\mu\text{mol}$ )、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルピフェニル(XPhos; 1.9 mg、4.0  $\mu\text{mol}$ )、リン酸三カリウム(21 mg、0.10 mmol)および水(20  $\mu\text{L}$ )の混合物を、シュレンク中でTHF(1.5 mL)に溶解した。得られた混合物を凍結脱気し、続いて $\text{N}_2$ 雰囲気下でシュレンクを密閉し、混合物を攪拌しながら60で一晩加熱した。その後混合物を常温に冷却し、溶媒を蒸発させた。カラムクロマトグラフィ(ヘキサン/ジクロロメタン、1/1、v/v)により精製し、異性体混合物(j)を赤色固体として得た(16 mg、収率42%)。前記(j)のスペクトルデータは以下の通りであった。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  9.42–9.40 (m, 2H), 9.36–9.34 (m, 2H), 8.34–8.33 (m, 4H), 7.91 (d,  $J = 11$  Hz, 2H), 7.45 (d,  $J = 11$  Hz, 2H), 7.66–7.60 (m, 4H), 7.54–7.49 (m, 4H), 7.47–7.40 (m, 12H), 7.30–7.29 (m, 4H), 7.16–7.06 (m, 12H), 2.74–2.72 (m, 4H), 1.34–1.33 (m, 36H), 1.16–1.15 (m, 24H); ESI-HRMS:  $m/z$  1923.7869 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ,  $\text{C}_{132}\text{H}_{113}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8$  requires: 1923.7869).

## 【 0 0 8 8】

前記異性体混合物(j) (30 mg、0.016 mmol)および $\text{PdCl}_2$  (4.0 mg、5.4  $\mu\text{mol}$ )をシュレンク中で真空乾燥した。これに1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(15  $\mu\text{L}$ 、0.10 mmol)およびジメチルアセトアミド(2.5 mL)を添加し、混合物とした。得られた混合物を凍結脱気し、続いて

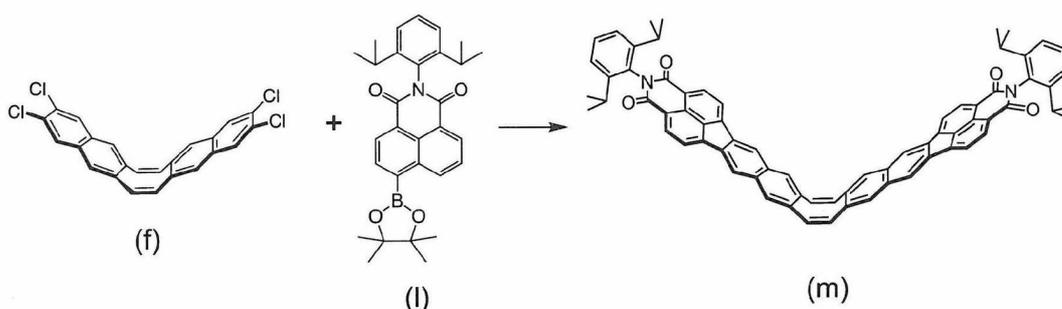
$N_2$ 雰囲気下でシュレンクを密閉し、混合物を攪拌しながら140℃で22時間加熱した。その後混合物を常温まで冷却し、カラムクロマトグラフィー（ヘキサン/ジクロロメタン、1/2、v/v）を用いて分離した。ベンゼン/メタノール共溶媒系での沈殿により、化合物(k)を暗青色の固体(9.0mg、30%)として得た。化合物(k)のスペクトルデータは以下の通りであった。化合物(k)のトルエン溶液中での蛍光波長は603nmであり、蛍光量子収率は72%であった。

$^1H$  NMR ( $CDCl_3/C_6D_6(1\%)$ , 600 MHz):  $\delta$  9.54 (d,  $J=7.8$  Hz, 4H), 8.42 (s, 4H), 8.17 (s, 4H), 8.03 (d,  $J=7.8$  Hz, 4H), 7.74 (s, 4H), 7.50–7.47 (m, 10H), 7.35 (d,  $J=7.8$  Hz, 4H), 7.16–7.15 (m, 12H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3/C_6D_6(1\%)$ , 150 MHz):  $\delta$  163.34, 154.66, 153.21, 147.51, 145.78, 137.91, 137.37, 135.58, 134.98, 133.42, 132.57, 131.57, 130.84, 130.18, 129.56, 129.36, 127.36, 126.69, 124.19, 124.04, 123.76, 122.10, 120.86, 120.80, 118.72, 34.58, 31.60, 29.24, 24.16; ESI-HRMS:  $m/z$  1851.8486 ( $[M+H]^+$ ,  $C_{132}H_{111}N_2O_8$  requires: 1851.8335); UV-vis-NIR (toluene):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 338 ( $7.3 \times 10^4$ ), 503 ( $2.7 \times 10^4$ ), 542 ( $7.8 \times 10^4$ ), 590 ( $1.3 \times 10^5$ ).

### 【0089】

〔FLAP前駆体の合成3〕

### 【化25】



### 【0090】

化合物(I) (Chemistry of Materials, 2014, 26, p 4433-4446に記載の方法に準拠して合成、73mg, 0.16mmol)、〔前駆体の合成2〕で合成した化合物(f) (28mg, 63 $\mu$ mol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (1.5mg, 6.6 $\mu$ mol), XPhos (6.0mg, 21 $\mu$ mol), K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (67mg, 0.32mmol), H<sub>2</sub>O (10 $\mu$ L)をシュレンク中でTHF (2.5mL)に溶解した。〔FLAP前駆体の合成2〕の化合物(j)の合成方法と同様の操作の後、60℃で12時間加熱した。その後、塩化メチレンを溶媒に用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離し、鈴木カップリング生成物を混合物として得た。

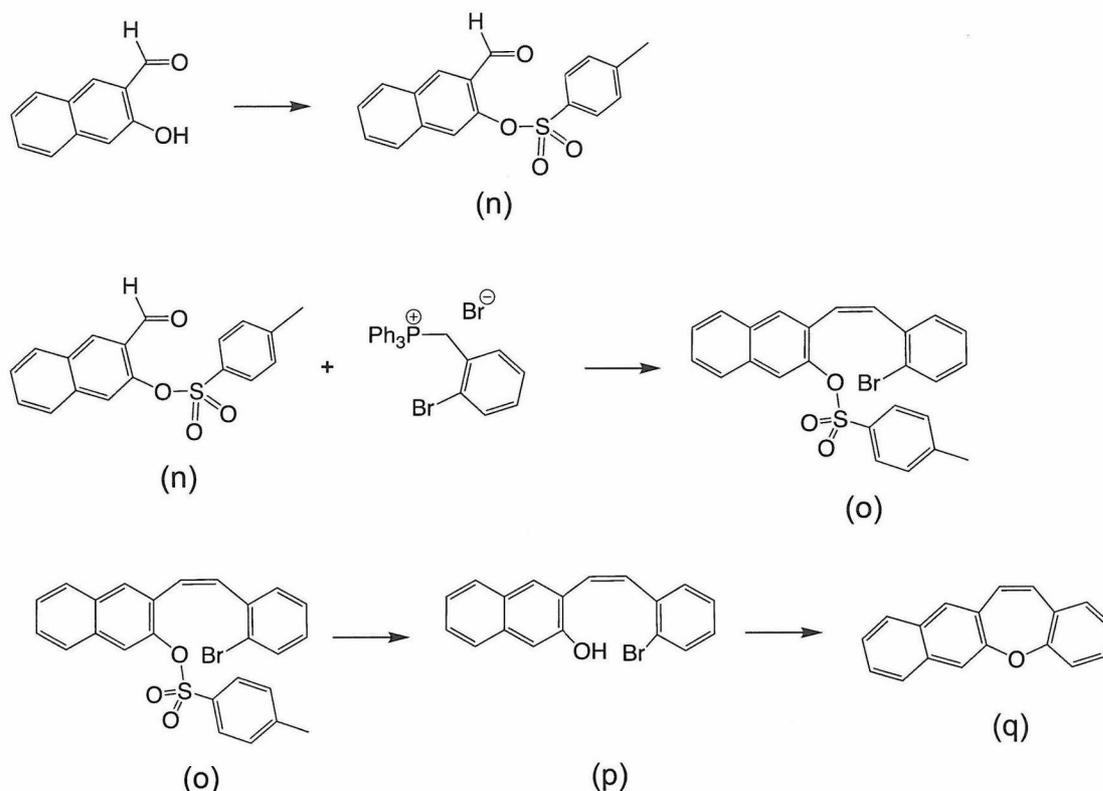
得られた混合物をPdCl<sub>2</sub> (9.0mg, 12 $\mu$ mol)と混ぜ、シュレンク中で真空乾燥した。さらに1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(45 $\mu$ L, 0.32mmol)とジメチルアセトアミド(2.1mL)を加え、〔FLAP前駆体の合成2〕の化合物(k)の合成方法と同様の操作を経た後、140℃で24時間加熱し反応を行った。混合物を常温まで冷却し、カラムクロマトグラフィー（ヘキサン/ジクロロメタン、1/4、v/v）を用いて分離した。ジクロロメタン/メタノール共溶媒系での沈殿により、化合物(m)を橙色の固体(20mg, 収率31%)として得た。化合物(m)のスペクトルデータは以下の通りであった。化合物(m)のトルエン溶液中での蛍光波長は497nmであり、蛍光量子収率は52%であった。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  8.57 (d,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 8.19 (s, 4H), 8.05 (d,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 7.72 (s, 4H), 7.46 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.32 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 7.14 (s, 4H), 2.79 – 2.76 (m, 4H), 1.15 (d,  $J = 6.4$  Hz, 24H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  164.11, 145.95, 142.75, 137.55, 136.65, 134.52, 133.52, 133.30, 132.97, 131.30, 129.67, 129.55, 126.67, 124.09, 122.93, 121.84, 120.06, 29.24, 24.13; APCI-HRMS:  $m/z$  1010.4168 ( $[\text{M}]^-$ ;  $\text{C}_{72}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4$  requires: 1010.4078); UV-vis-NIR (toluene):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 343 ( $1.1 \times 10^5$ ), 447 ( $6.3 \times 10^4$ ), 477 ( $8.2 \times 10^4$ ).

【 0 0 9 1 】

[ F L A P 前駆体の合成 4 ]

【 化 2 6 】



【 0 0 9 2 】

< オキセピン F L A P ( 化合物 ( q ) の合成 ) >

2 - ヒドロキシ - 3 - ナフトアルデヒド ( *Journal of Organic Chemistry*, 1988, 53, p5345 - 5348 に記載の方法に準拠して合成、90 mg, 0.50 mmol)、炭酸カリウム (0.14 g, 1.0 mmol) をアセトニトリル (2 mL) に溶解し、氷浴中にて冷却した。この溶液に、トシルクロライド (0.12 g, 0.60 mmol) のアセトニトリル (2 mL) 溶液を加えた。次に氷浴を取り除き、この溶液を常温で 2 時間攪拌した。反応をクエンチさせるため水を加え、その後、酢酸エチルで生成物を抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムとシリカゲルカラムに通し、化合物 ( n ) を粗生成物として得た。

【 0 0 9 3 】

次に、2 - ブロモベンジルトリフェニルホスホニウムブロミド ( *Organic Letters*, 2013, 15, p5448 - 5451 に記載の方法に準拠して合成、0.31 g, 0.6 mmol) を、無水 THF 中で懸濁し、氷浴中にて冷却した。カリウム t

- ブトキシド (  $t\text{-BuOK}$  : 80 mg , 0.71 mmol ) を氷浴中の溶液に加え、窒素雰囲気下、0 で 30 分撹拌した。その後、粗生成物である化合物 ( n ) を THF ( 5 mL ) に溶かして氷浴中の反応混合物に加え、反応温度を徐々に常温に戻しつつ 12 時間撹拌した。水 ( 25 mL ) と酢酸エチル ( 50 mL ) を加えて生成物を抽出し、有機層を無水硫酸ナトリウムおよびシリカゲルカラムに通した。溶媒を留去し、化合物 ( o ) を粗生成物として得た。

【 0094 】

化合物 ( o ) をエタノール ( 15 mL ) および水 ( 15 mL ) に溶かし、水酸化カリウム ( 0.9 g , 16 mmol ) を加えて反応混合物を 1 時間加熱還流し、その後常温に戻した。次に 10 質量%塩酸を用いて pH を 4 に調整し、ジクロロメタンで抽出した。有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムとシリカゲルカラムに通した。その後、溶媒を留去し、化合物 ( p ) を粗生成物として得た。

【 0095 】

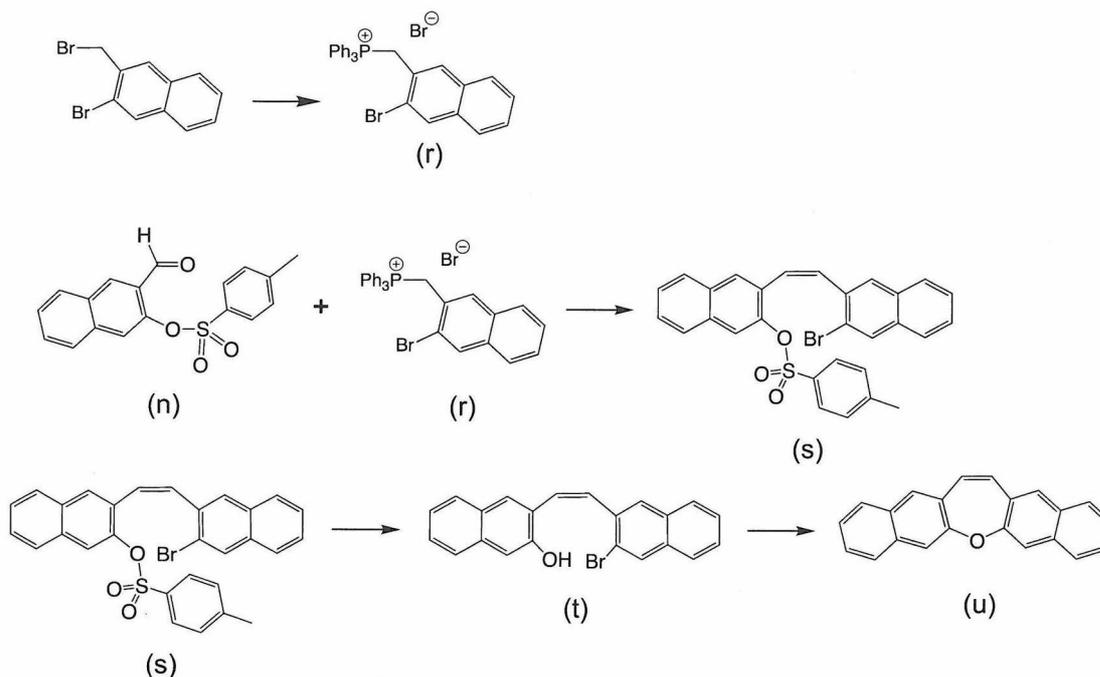
粗生成物 ( p ) を炭酸カリウム ( 0.28 g , 2.0 mmol ) と混合して NMP ( 6 mL ) に溶かし、窒素下、120 で 20 時間加熱した。反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( ヘキサン / ジクロロメタン , 体積比 3 / 1 ) にかき、化合物 ( q ) を無色の固体 ( 69 mg , 57% ) として得た。化合物 ( q ) のスペクトルデータは以下の通りであった。化合物 ( q ) のジクロロメタン溶液中での蛍光波長は 476 nm であり、蛍光量子収率は 10% であった。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  7.77 – 7.75 (m, 2H), 7.62 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.44 – 7.38 (m, 2H), 7.32 – 7.28 (m, 2H), 7.21 – 7.18 (m, 1H), 7.14 – 7.11 (m, 1H), 6.87 (d,  $J = 12$  Hz, 1H), 6.70 (d,  $J = 12$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  157.60, 156.38, 134.51, 131.24, 130.74, 130.51, 130.18, 129.87, 129.77, 128.89, 127.90, 127.20, 126.62, 125.65, 125.05, 121.67, 117.96.

【 0096 】

[ FLAP 前駆体の合成 5 ]

【 化 27 】



【 0097 】

## &lt; 化合物 ( r ) の合成 &gt;

2-ブロモ-3-ブロモメチルナフタレン ( *Angewandte Chemistry International Edition*, 2016, 55, p 11120-11123 に記載の方法に準拠して合成、60 mg, 0.20 mmol)、トリフェニルホスフィン (  $\text{PPh}_3$ 、60 mg, 0.23 mmol) を脱水ジメチルホルムアミド ( 2 mL ) に溶解し、常温、窒素雰囲気下で 12 時間攪拌した。その後、塩化メチレン ( 2 mL ) とジエチルエーテル ( 40 mL ) を加え、生成物を沈殿させた。懸濁液を濾過し、ジエチルエーテルで洗浄することで化合物 ( r ) を白色固体 ( 87 mg, 収率 80% ) として得た。化合物 ( r ) のスペクトルデータは以下の通りであった。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  8.09 (d,  $J=3.7$  Hz, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.80 – 7.71 (m, 9H), 7.67 – 7.60 (m, 8H), 7.50 – 7.43 (m, 2H), 5.88 (d,  $J=14$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  135.25, 134.40, 134.33, 133.81, 132.94, 132.89, 132.08, 131.57, 130.33, 130.24, 128.17, 127.82, 127.05, 126.55, 124.22, 124.15, 123.62, 117.64, 117.08, 31.09, 30.76;  $^{31}\text{P NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 243 MHz):  $\delta$  22.96.

## 【 0 0 9 8 】

## &lt; オキセピン F L A P ( 化合物 ( u ) ) の合成 &gt;

前記化合物 ( r ) ( 87 mg, 0.16 mmol ) を無水 T H F ( 2.5 mL ) 中で懸濁し、氷浴中で冷却した。t - B u O K ( 20 mg, 0.18 mmol ) を氷浴中の溶液に加え、窒素雰囲気下、0 で 30 分攪拌した。その後、実施例 6 に記載の方法の 25 モル% スケールで合成した化合物 ( n ) の粗生成物を、T H F ( 1 mL ) に溶かして、氷浴中の反応混合物に加え、反応温度を徐々に常温に戻しつつ、12 時間攪拌した。水 ( 7 mL ) と酢酸エチル ( 15 mL ) を加えて生成物を抽出し、有機層を無水硫酸ナトリウムおよびシリカゲルカラムに通した。溶媒を留去し、化合物 ( s ) を粗生成物として得た。

20

## 【 0 0 9 9 】

化合物 ( s ) をエタノール ( 5 mL ) および水 ( 5 mL ) に溶かし、水酸化カリウム ( 0.30 g, 5.3 mmol ) を加えて反応混合物を 1 時間還流し、常温に戻した。この反応液を、以下、実施例 6 の化合物 ( p ) と同様の操作により、化合物 ( t ) を粗生成物として得た。

30

## 【 0 1 0 0 】

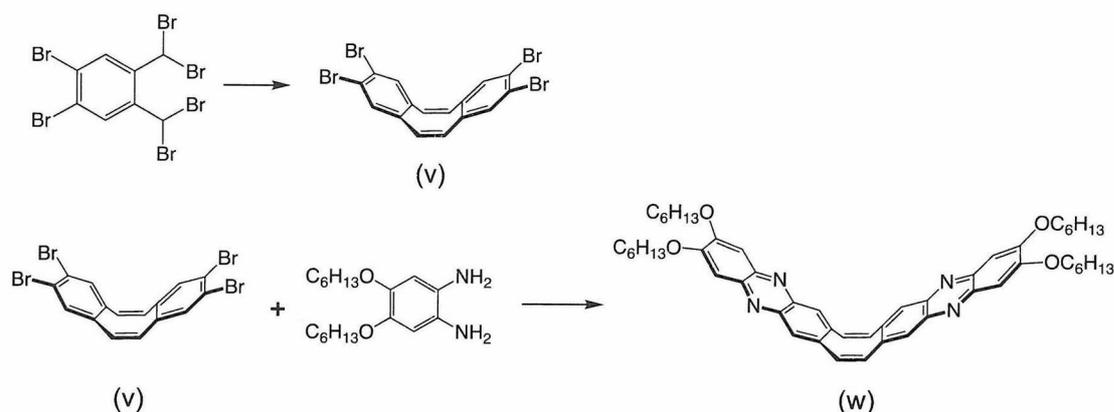
粗生成物 ( t ) を炭酸カリウム ( 90 mg, 0.64 mmol ) と混合して N M P ( 2 mL ) に溶かし、窒素下、120 で 20 時間加熱した。反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( ヘキサン / ジクロロメタン, 体積比 4 / 1 ) にかき、化合物 ( u ) を難溶性の無色の固体 ( 6.0 mg, 収率 13% ) として得た。化合物 ( u ) のスペクトルデータは以下の通りであった。化合物 ( u ) のジクロロメタン溶液中での蛍光波長は 479 nm であり、蛍光量子収率は 5% であった。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 120°C, 600 MHz):  $\delta$  7.88 – 7.85 (m, 6H), 7.79 (s, 2H), 7.49 – 7.45 (m, 4H), 6.98 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 120°C, 150 MHz):  $\delta$  154.80, 133.38, 130.30, 129.54, 128.93, 128.52, 127.11, 126.34, 126.10, 125.05, 116.96.

## 【 0 1 0 1 】

[ F L A P 前駆体の合成 6 ]

## 【化 2 8】



## 【 0 1 0 2 】

## &lt; 化合物 ( v ) の合成 &gt;

1,2,3,4,5-ヘキサブromo-o-キシレン (東京化成工業社製) (1.21 g, 2.0 mmol) とヨウ化ナトリウム (3.0 g, 20 mmol) をシュレンク中で10分間真空乾燥した後、アルゴン雰囲気下、超脱水DMFを3 mL加え、170に加熱し、4時間撹拌した。この反応混合物を常温に放冷し、チオ硫酸ナトリウム水溶液を加え、ヘキサン/ジクロロメタン混合溶媒 (体積比10:1) で抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムに通して水を除き、溶媒を留去することで粗生成物の褐色固体を得た。粗生成物に対しシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/ジクロロメタン混合溶媒、30:1) による精製を行い、化合物 (v) を白色固体 (158 mg, 30%) として得た。化合物 (v) のスペクトルデータは以下の通りであった。

20

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz): δ/ppm = 7.31 (s, 4H), 6.65 (s, 4H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz): δ/ppm = 137.32 (4C), 133.8141 (4C), 133.8141 (4C), 132.5693 (4C); MARDI-TOF-MS: m/z = 519.73

## 【 0 1 0 3 】

## &lt; フェナジン系 FLAP 前駆体 (化合物 (w)) の合成 &gt;

シュレンク中で化合物 (v) (156 mg, 0.30 mmol)、4,5-ジヘキシルオキシ-1,2-フェニレンジアミン (J. Mater. Chem., 2012, 22, 4450 記載の方法で合成、196 mg, 0.64 mmol)、酢酸パラジウム (II) (14 mg, 0.06 mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル (SPhos; 25 mg, 0.06 mmol)、炭酸セシウム (650 mg, 6.6 mmol) を10分間真空乾燥させ、アルゴン雰囲気下で脱気したトルエン 2.4 mLを加え、110で32時間加熱した。酢酸パラジウム (II) (14 mg, 0.06 mmol) と SPhos (25 mg, 0.06 mmol) を追加し、さらに110で16時間加熱した。この反応混合物を常温まで放冷し、過剰量のクロロホルムで希釈し、吸引ろ過し、ろ液をロータリーエバポレータで濃縮して褐色固体の粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (ジクロロメタン/酢酸エチル混合溶媒、体積比5:1)、さらにゲル濾過クロマトグラフィー (クロロホルム、0.5% トリエチルアミン混合溶媒) により精製し、褐色の粗結晶を得た。良溶媒にクロロホルム、貧溶媒にメタノールを用いて再結晶を行い、化合物 (w) を黄色結晶 (11 mg, 4%) として得た。化合物 (w) のスペクトルデータは以下の通りであった。化合物 (w) のジクロロメタン溶液中での蛍光波長は518 nmであり、蛍光量子収率は42%であった。また高分子薄膜中では、蛍光波長460 nm, 蛍光量子収率13%であった。ジクロロメタン溶液中では平面型由来の長波長蛍光を示したのに対して、高分子薄膜中ではV字型由来の短波

40

50

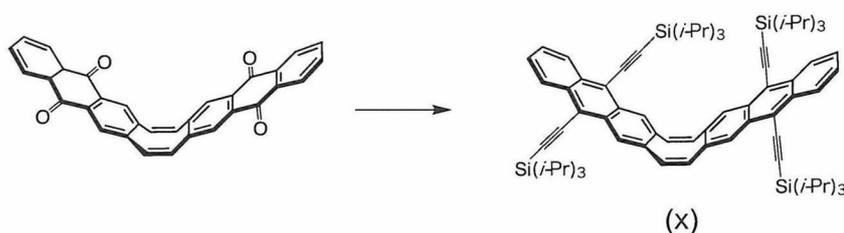
長蛍光を示した。平面型とV字型ではそれぞれ異なる 共役構造をもっていることを示しているため、化合物 (w) は応力プローブとして機能することが期待できる。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 Hz):  $\delta$ /ppm = 7.92 (s, 4H), 7.24 (s, 4H), 7.23 (s, 4H), 7.30 (s, 4H), 4.18 (t,  $J = 6.6$  Hz, 8H), 1.92 (tt,  $J_1 = 6.7$  Hz,  $J_2 = 6.7$  Hz, 8H), 1.35-1.38 (m, 24H), 0.91 (t,  $J = 7.0$  Hz, 12H).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$ /ppm = 154.63 (4C, C), 142.49 (4C, CH), 140.86 (4C, C), 137.95 (4C, C), 133.27 (4C, CH), 128.38 (4C, C), 105.57 (4C, CH), 69.40 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 31.65 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 28.81 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 25.82 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 22.73 (4C,  $\text{CH}_2$ ), 14.15 (4C,  $\text{CH}_3$ ). MARDI-TOF-MS:  $m/z = 808.71$

【 0 1 0 4 】

[ F L A P 前駆体の合成 7 ]

【 化 2 9 】



【 0 1 0 5 】

< アセチレン修飾 F L A P 前駆体の合成 >

イソプロピルマグネシウムクロリド溶液 (2.0 M, テトラヒドロフラン 11 mL, 22 mmol) およびテトラヒドロフラン (20 mL) をシュレンクに入れ、アルゴン下、トリイソプロピルシリルアセチレン (4.9 mL, 22 mmol) を滴下した。反応混合液を 60 に加熱し、20分攪拌した。常温に戻してから、シクロオクタテトラエン縮環アントラキノン2量体 (Zhurnal Organicheskoi Khimii (1977), 13 (6), 1341 記載の方法に準拠して合成)、(0.84 g, 1.8 mmol) とテトラヒドロフラン (5 mL) を反応混合液に加え、懸濁液を 60 で35時間攪拌した。常温に戻した後、10質量%希塩酸 (10 mL) に溶かした塩化スズ (II) (2.1 g, 11 mmol) を加え、60 で2時間攪拌した。反応液を塩化メチレンで希薄、抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ヘキサン、その後ヘキサン/ジクロロメタン混合液, 体積比 20/1) にかき、化合物 (x) を黄色の固体 (250 mg, 12%) として得た。さらに、ジクロロメタンとメタノール溶媒から再結晶することで生成物を精製することができた。生成物のスペクトルデータは以下の通りであった。化合物 (x) のジクロロメタン溶液中での蛍光波長は 470 nm および 504 nm であり、蛍光量子収率は 18% であった。結晶中では蛍光波長 544 nm および 588 nm, 蛍光量子収率 10% を示した。ジクロロメタン溶液中ではV字型由来の短波長蛍光を示したのに対して、結晶中では平面型由来の長波長蛍光を示した。この結果は、平面型とV字型ではそれぞれ異なる 共役構造をもっていることを示しているため、化合物 (x) は応力プローブとして機能することが期待できる。

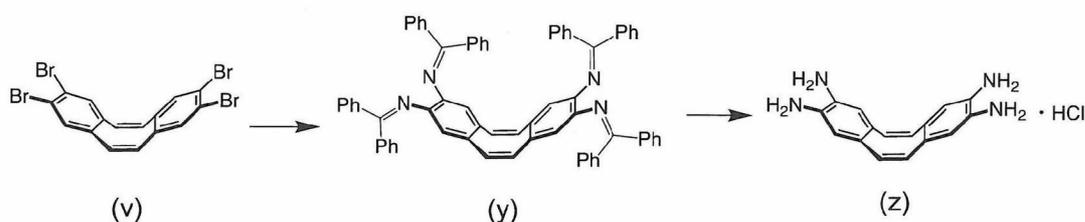
$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.51 (dd,  $J = 6.9, 3.3$  Hz, 4H), 8.45 (s, 4H), 7.51 (dd,  $J = 6.6, 3.0$  Hz, 4H), 7.17 (s, 4H), 1.34–1.29 (m, 12H), and 1.27 (d,  $J = 5.4$  Hz, 72H) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  135.8, 133.4, 132.6, 131.6, 128.1, 127.4, 126.9, 118.4, 105.2, 103.5, 19.0, and 11.7 ppm; melting point:  $> 200$  °C; UV-visible absorption (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 319, 410, 434,$  and  $461$  nm; fluorescence (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 410$  nm):  $\lambda_{\text{max}} = 470$  and  $504$  nm,  $\Phi_{\text{F}} = 0.18$ .

## 【 0 1 0 6 】

[ 前駆体の合成 3 ]

【 化 3 0 】

10



## 【 0 1 0 7 】

&lt; 化合物 ( y ) の合成 &gt;

トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(44 mg, 48  $\mu\text{mol}$ )と *rac*-BINAP (60 mg, 96  $\mu\text{mol}$ ) をフラスコに入れ、アルゴン雰囲気下でトルエン (7.5 mL) を加えた。凍結脱気を3回行った後、110 で30分攪拌した。常温まで放冷し、ベンゾフェノンイミン(0.26 mL, 1.6 mmol)、化合物 ( v ) (160 mg, 0.30 mmol)、*t*-ブトキシナトリウム (150 mg, 1.56 mmol) を加え、110 で13時間攪拌した。室温まで放冷した後、反応混合物をセライトでろ過し、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 溶出液: 酢酸エチル/ヘキサン/トリエチルアミン = 10/88/2 ) により精製し、化合物 ( y ) の粗生成物を得た。さらに粗生成物をジクロロメタン/ヘキサンで再沈殿することにより、化合物 ( y ) を黄色固体として得た ( 190 mg, 収率 67% )。

20

30

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  / ppm = 7.66 (d, 8H), 7.38 (t, 4H), 7.33-7.27 (m, 12H), 7.19 (t, 8H), 6.85 (d, 8H), 6.20 (s, 4H), 6.09 (4H).

## 【 0 1 0 8 】

&lt; アミノ基で修飾した前駆体 ( 化合物 ( z ) ) の合成 &gt;

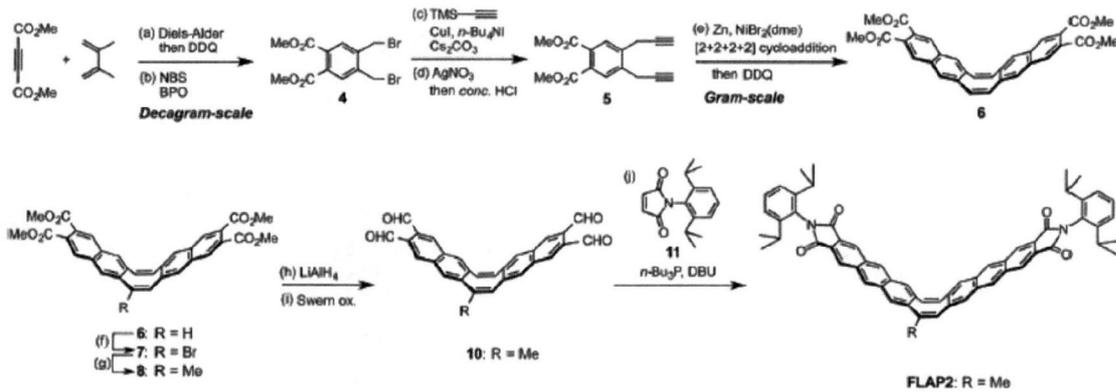
化合物 ( y ) ( 46 mg, 50  $\mu\text{mol}$  )、テトラヒドロフラン ( 3.0 mL )、2.0 M 塩酸 ( 0.1 mL ) を入れ、常温で3時間攪拌した。反応液から溶媒を留去し、ろ過によって化合物 ( z ) を薄茶色の固体として得た ( 21 mg, 100% )。

40

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ , 600 MHz):  $\delta$  / ppm = 6.67 (s), 6.55 (s), 3.7 (s, broad).

## 【 0 1 0 9 】

[ F L A P 前駆体の合成 8 ]



## 【 0 1 1 0 】

(a) ジメチルアセチレンジカルボキシレート (1.0 当量)、および、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン (1.0 当量) をトルエンに溶解し、70 で18時間攪拌した。次いで、DDQ (2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン; 1.1 当量) を添加し、70 で6時間攪拌した。

(b) NBS (N-プロモスクシンイミド; 2.2 当量)、BPO (過酸化ベンゾイル; 5 mol %)、および、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / トリフルオロトルエンを加え、100 で10時間攪拌することで化合物4を得た。

(c)  $\text{CuI}$  (2.0 当量)、 $n\text{-Bu}_4\text{NI}$  (2.0 当量)、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (2.1 当量)、TMS (トリメチルシリル) アセチレン (5.0 当量)、MeCNを加え、50 で20時間攪拌した。

## 【 0 1 1 1 】

(d)  $\text{AgNO}_3$  (1.0 当量)、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / アセトン /  $\text{H}_2\text{O}$  を加え、室温で1時間攪拌した。次いで、濃塩酸を過剰量添加し、室温で1時間攪拌することで化合物5を得た。

(e) Zn (5.0 mol %)、 $\text{NiBr}_2(\text{dme})$  (1,2-ジメトキシエタン) (2.5 mol %)、および、THF /  $\text{H}_2\text{O}$  を加え、60 で2時間攪拌した。次いで、DDQ (4.2 当量)、トルエンを加え、室温で30分攪拌することで化合物6を得た。

(f)  $\text{Br}_2$  (1.1 当量)、および、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  を加え、40 で2時間攪拌した。次いで、DBU (1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン; 1.0 当量)、ベンゼンを加え、80 で1時間攪拌した。

## 【 0 1 1 2 】

(g)  $\text{MeB}(\text{OH})_2$  (4.0 当量)、 $\text{K}_3\text{PO}_4$  (4.0 当量)、 $\text{PPh}_3$  (4.0 mol %)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (1.0 mol %)、および、THFを加え、24時間還流した。

(h)  $\text{LiAlH}_4$  (4.5 当量)、および、THFを加え、60 で4時間攪拌した。

(i)  $(\text{COCl})_2$  (4.4 当量)、DMSO (8.8 当量)、および、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  を加え、-78 で6時間攪拌した。その後、 $\text{NEt}_3$  (3.5 当量) を加え、0 で2時間攪拌した。

(j) マレイミド (化合物11) (2.4 当量)、 $\text{PBu}_3$  (2.6 当量)、DBU (0.20 当量)、および、1,2-ジクロロエタンを加え、80 で40時間攪拌することで、FLAP前駆体化合物 (FLAP2) を得た。

## 【 0 1 1 3 】

[ FLAPの合成 ]

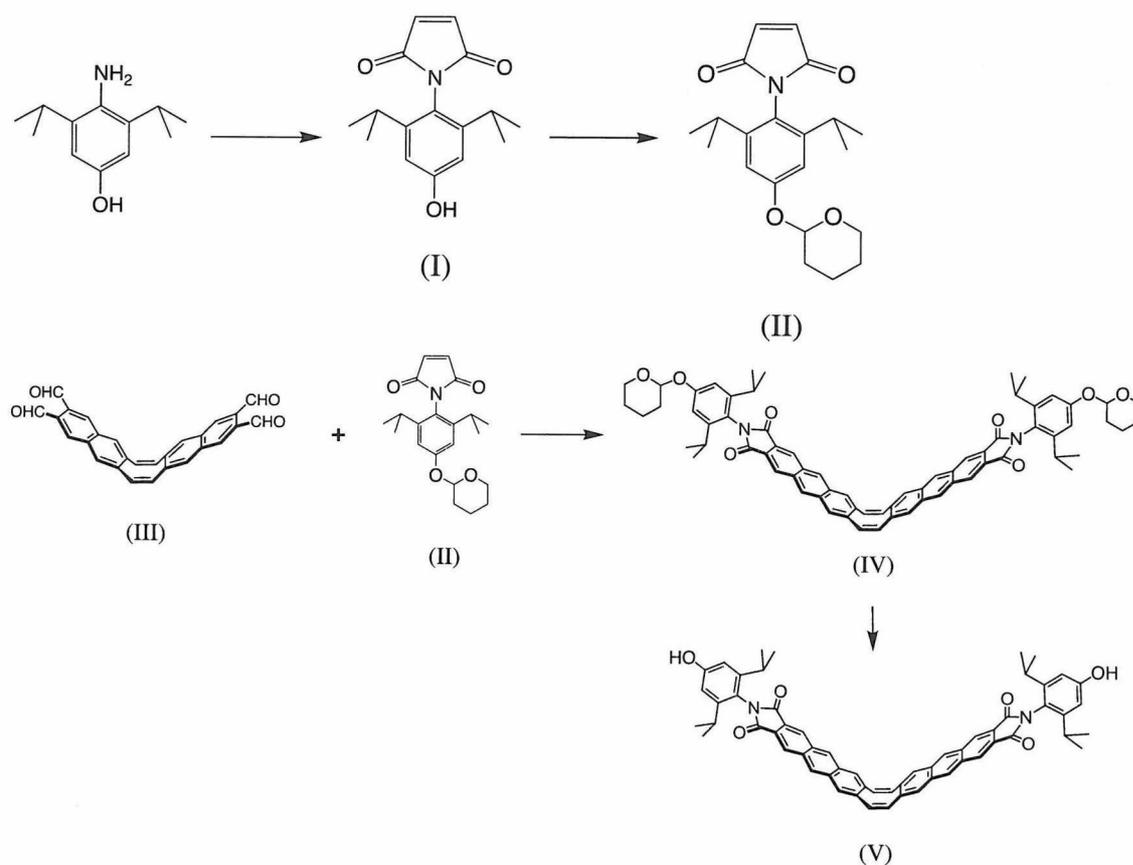
< 実施例 1 a >

20

30

40

## 【化 3 1】



## 【 0 1 1 4 】

< N - ( 4 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジイソプロピルフェニル ) マレイミド ( 化合物 ( I ) ) の合成 >

アルゴン雰囲気下、4 - アミノ - 3, 5 - ジイソプロピルフェニル ( Advanced Synthesis & Catalysis, 2014, 356, p460 - 474 に記載の方法に準拠して合成、2.8 g、14 mmol ) と、マレイン酸無水物 ( 1.7 g、17 mmol ) を酢酸 ( 70 mL ) に溶かし、110 で14時間攪拌した。その後、反応混合物を酢酸で希釈し、炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水を用いて抽出し、有機層を無水硫酸ナトリウムに通じて脱水したのち、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 溶出液 : 塩化メチレン / 酢酸エチル = 20 / 1 ) で精製した後、ヘキサンを用いて再結晶することで白色固体として化合物 ( I ) を得た ( 3.08 g、79% )。化合物 ( I ) のスペクトルデータは以下の通り。

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 6.87 (s, 2H)、6.69 (s, 2H)、4.80 (s, 1H)、2.56 (sept,  $J=6.9$  Hz, 2H) and 1.13 (d,  $J=6.9$  Hz, 12H);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 171.0, 157.1, 149.5, 134.4, 119.0, 111.2, 29.5 and 24.0; HR-APCI TOF-MS ( $m/z$ ) found 273.1358, calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ : 273.1365 [M].

## 【 0 1 1 5 】

< N - ( 2, 6 - ジイソプロピル - 4 - ( テトラヒドロピラニルオキシ ) フェニル ) - マレイミド ( 化合物 ( II ) ) の合成 >

アルゴン雰囲気下、化合物 ( I ) ( 3.1 g、11 mmol )、パラトルエンスルホン酸ピリジニウム ( 310 mg、1.2 mmol ) を塩化メチレン ( 85 mL ) に溶か

し、3、4-ジヒドロ-2H-ピラン(2.9 mL、33 mmol)を0 で加え、常温で12時間攪拌した。反応溶液に水を加え、飽和食塩水で洗浄した後、有機層を無水硫酸ナトリウムに通して脱水し、溶媒を留去した。塩化メチレンとヘキサンの混合溶媒から再結晶することで化合物(II)を白色粉末として得た(3.86 g、96%)。化合物(II)のスペクトルデータは以下の通り。

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 6.92 (s, 2H)、6.86 (s, 2H)、5.45 (m, 1H)、3.92 (m, 1H)、3.63 (m, 1H)、2.57 (sept,  $J=6.9$  Hz, 2H)、2.02 (m, 1H)、1.87 (m, 2H)、1.67–1.69 (m, 2H)、1.62–1.63 (m, 1H) and 1.13 (d,  $J=6.9$  Hz, 12H);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 170.9、158.7、148.9、134.4、119.5、111.2、96.3、61.9、30.5、29.5、25.4、24.0 and 18.7.

#### 【0116】

<化合物(IV)の合成法>

アルゴン雰囲気下、化合物(II)(560 mg、1.6 mmol)を1,2-ジクロロエタン(12 mL)に溶かし、トリブチルホスフィン(410  $\mu\text{L}$ 、1.7 mmol)を0 で加え、常温で30分攪拌した。この反応溶液に、化合物(III)(*Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5, p5248-5256 に記載の方法に準拠して合成、270 mg、0.65 mmol)の1,2-ジクロロエタン溶液(10 mL)を0 で加え、その後ジアザビシクロウンデセン(20  $\mu\text{L}$ 、0.13 mmol)を加えた。反応溶液を80 で15時間攪拌した。反応溶液に水を加え、飽和食塩水で洗浄した後、有機層を無水硫酸ナトリウムに通して脱水し、溶媒を留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液:塩化メチレン/ヘキサン/酢酸エチル=1/1/1)で精製することで黄色固体として化合物(IV)を得た(140 mg、20%)。化合物(IV)のスペクトルデータは以下の通り。

20

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 8.55 (s, 4H)、8.54 (s, 4H)、7.94 (s, 4H)、7.24 (s, 4H)、6.98 (s, 4H)、5.49 (m, 2H)、3.95 (m, 2H)、3.64 (m, 4H)、2.71 (sept,  $J=6.9$  Hz, 4H)、2.04 (m, 2H)、1.87 (m, 4H)、1.71–1.70 (m, 4H)、1.60–1.62 (m, 2H) and 1.15 (d,  $J=6.9$  Hz, 24H);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 168.1、158.9、148.5、136.7、133.4、132.5、132.3、129.9、128.6、126.7、120.8、112.1、96.4、62.0、30.6、29.7、25.5、24.1 and 18.8 (一部のシグナルが被っているため、20炭素に対して19ピークが観測された)。

#### 【0117】

<両末端OH修飾FLAP(化合物(V))の合成>

化合物(IV)(140 mg、0.13 mmol)を塩化メチレン(30 mL)およびメタノール(10 mL)に溶かし、トリフルオロ酢酸(2.0 mL、0.16 mmol)を加えて常温で4時間攪拌した。反応溶液に水を加え、飽和食塩水で洗浄した後、有機層を無水硫酸ナトリウムに通して脱水し、溶媒を留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液:塩化メチレン/酢酸エチル=1/1)で精製し、さらに塩化メチレンとヘキサンの混合溶媒から再結晶することで黄色固体として化合物(V)を得た(110 mg、92%)。化合物(V)のスペクトルデータは以下の通り。

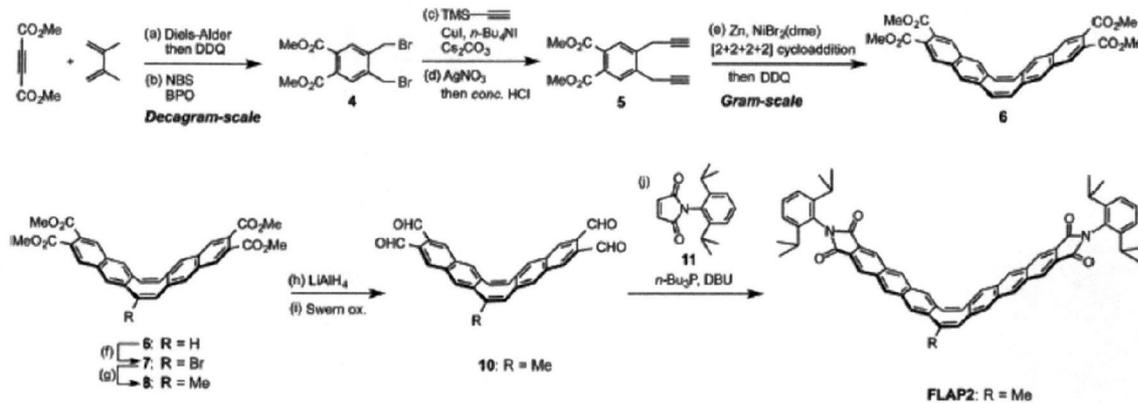
40

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 8.55 (m, 8H)、7.94 (s, 4H)、7.24 (s, 4H)、6.75 (s, 4H)、4.83 (s, 4H)、2.70 (sept,  $J=6.9$  Hz, 4H) and 1.14 (d,  $J=6.9$  Hz, 24H);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  (ppm) 167.5, 158.6, 147.9, 136.1, 133.1, 131.9, 131.4, 130.0, 128.3, 126.6, 125.7, 118.4, 110.5, 28.6 and 23.5.

【 0 1 1 8 】

< 実施例 1 b >

【 化 3 2 】



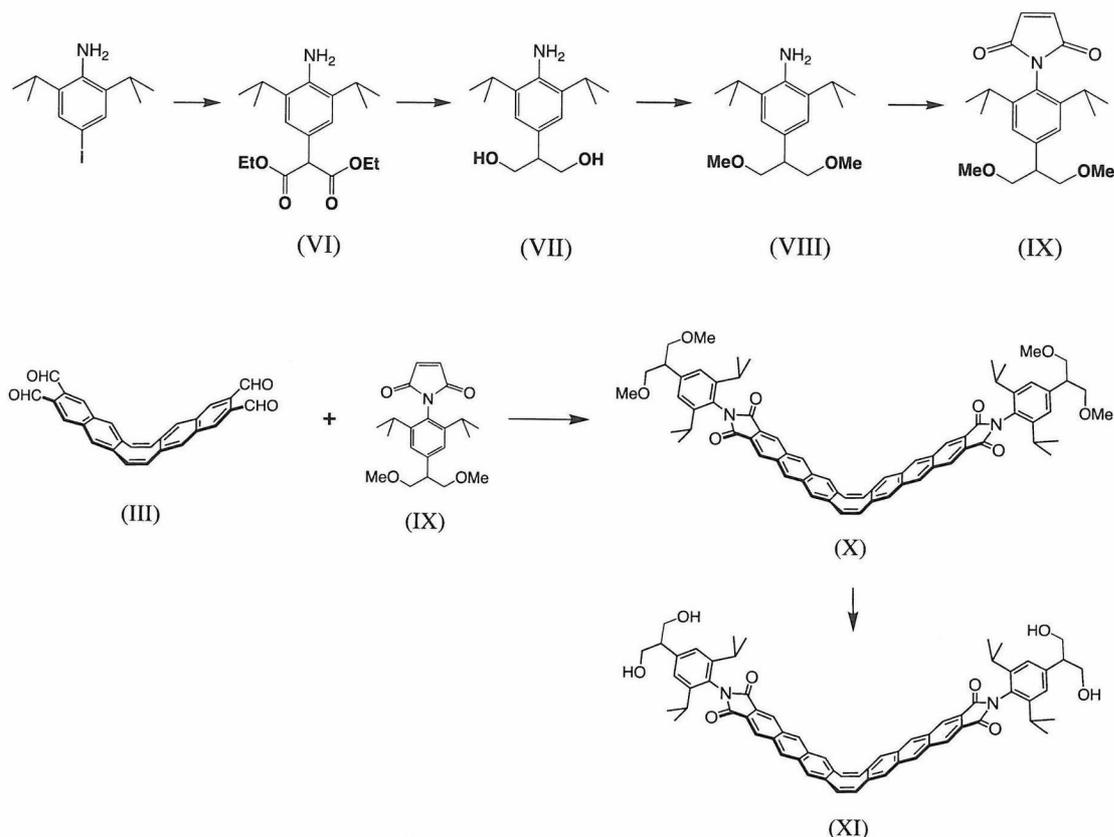
< 環 A に置換基を有する、両末端 OH 修飾 FLAP (化合物 (V')) の合成 >

化 3 2 に記載される「FLAP2: R = Me」で示される FLAP の両末端が重合基としての OH 基により修飾された FLAP である化合物 (V') を得るために、化 3 2 に記載される化合物 (11) (即ち、N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-マレイミド) に代えて、(a) 化 3 1 に記載される化合物 (II) (即ち、N-(2,6-ジイソプロピル-4-(テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)-マレイミド) または (b) 以下に示す化 3 3 に記載される化合物 (IX) (即ち、N-(4-(1,3-ジメトキシプロパニル)-2,6-ジイソプロピルフェニル)-マレイミド) を用いること以外は、化 3 2 に記載される方法と同様な方法を用いて、環 A に置換基を有する FLAP の両末端に保護基を有する OH 基を導入する。得られた、環 A に置換基を有する FLAP の両末端に保護基を有する OH 基が導入された化合物を、(a) 化 3 1 に記載される化合物 (IV) から化合物 (V) 又は (b) 以下に示す化 3 3 に記載される化合物 (X) から化合物 (XI) を得るための脱保護化反応と同様な方法を用いて、前記保護基を脱保護化することにより、環 A に置換基を有する、両末端に重合基としての OH 基により修飾された FLAP である化合物 (V') を得る。

【 0 1 1 9 】

< 実施例 2 >

## 【化 3 3】



## 【 0 1 2 0】

< 2 - ( 4 - アミノ - 3 , 5 - ジイソプロピルフェニル ) マロン酸ジエチル ( 化合物 ( V I ) ) の合成 >

アルゴン雰囲気下、4 - ヨード - 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン ( Dalton T r a n s a c t i o n , 2 0 1 2 , 4 1 , p 6 8 0 3 - 6 8 1 2 ) に記載の方法に準拠して合成、6 . 1 g、2 0 m m o l )、ヨウ化銅 ( 2 9 0 m g、1 . 5 m m o l )、炭酸セシウム ( 9 . 8 g、3 0 m m o l )、2 - フェニルフェノール ( 5 1 0 m g、3 . 0 m m o l ) をテトラヒドロフラン ( 2 0 m L ) に溶かしてマロン酸ジエチル ( 6 . 1 m L、4 0 m m o l ) を加え、7 0 °C で 2 4 時間攪拌した。反応溶液に水を加えて酢酸エチルで希釈し、飽和食塩水で洗浄した後、有機層を無水硫酸ナトリウムに通して脱水し、溶媒を留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 溶出液 : 塩化メチレン ) で精製し、茶色の油状物質として化合物 ( V I ) を得た ( 4 . 0 g、5 5 % )。化合物 ( V I ) のスペクトルデータは以下の通り。

30

$^1\text{H NMR}$  ( 600 MHz、 $\text{CDCl}_3$  )  $\delta$  ( ppm ) 7.04 ( s、2H )、4.50 ( s、1H )、4.25–4.16 ( m、4H )、3.75 ( s、2H )、2.90 ( sept、 $J=6.9$  Hz、2H ) and 1.28–1.25 ( m、18H ) ;  $^{13}\text{C NMR}$  ( 150 MHz、 $\text{CDCl}_3$  )  $\delta$  ( ppm ) 169.0、140.4、132.4、124.0、122.6、61.6、58.0、28.2、22.5 and 14.2.

## 【 0 1 2 1】

< 2 - ( 4 - アミノ - 3 , 5 - ジイソプロピルフェニル ) プロパン - 1 , 3 - ジオール ( 化合物 ( V I I ) ) の合成 >

アルゴン雰囲気下、リチウムアルミニウムヒドريد ( 4 0 0 m g、1 0 m m o l ) のテトラヒドロフラン懸濁液 ( 1 0 m L ) に対し、化合物 ( V I ) ( 1 . 5 g、4 . 2 m m o l ) のテトラヒドロフラン溶液 ( 1 0 m L ) を 0 °C で加え、常温で 4 時間攪拌した。硫

50

酸ナトリウム水溶液を加えた後、懸濁液を濾過してアルミニウム塩を除き、濾液をシリカゲルカラム（溶出液：酢酸エチル）に通し、粗生成物を得た。塩化メチレンとヘキサンの混合溶媒から再結晶することで白色固体として化合物（VII）（910 mg、87%）を得た。化合物（VII）のスペクトルデータは以下の通り。

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 6.87 (s, 2H)、3.98–3.94 (m, 2H)、3.91–3.88 (m, 2H)、3.70 (s, 2H)、3.03 (tt,  $J=7.8, 5.4$  Hz, 1H)、2.92 (sept,  $J=6.6$  Hz, 2H)、1.92 (t,  $J=5.4$  Hz, 2H) and 1.26 (d,  $J=6.6$  Hz), 12H);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 139.4, 133.0, 128.7, 122.4, 66.5, 49.7, 28.1 and 22.5; HR-APCI TOF-MS ( $m/z$ ) found 252.1968, calcd for  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ : 252.1958 [ $M+H$ ] $^+$ .

#### 【0122】

<4-(1,3-ジメトキシプロパニル)-2,6-ジイソプロピルアニリン（化合物（VIIII））の合成>

アルゴン雰囲気下、水素化ナトリウム（60%、流動パラフィンに分散、400 mg、10 mmol）とヨウ化メチル（450  $\mu\text{L}$ 、7.2 mmol）のテトラヒドロフラン懸濁液（9.0 mL）に対して、化合物（VI）（900 mg、3.6 mmol）のテトラヒドロフラン（4.5 mL）溶液を0 で加え、常温で1時間攪拌した。反応溶液を酢酸エチル（20 mL）で希釈した後、溶媒を留去し、粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：塩化メチレン/ヘキサン/エーテル = 1/1/1）で精製し、茶色の油状物質として化合物（VIIII）を得た（930 mg、93%）。化合物（VIIII）のスペクトルデータは以下の通り。

20

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 6.92 (s, 2H)、3.63 (dd,  $J=9.2, 6.8$  Hz, 2H)、3.57 (dd,  $J=9.7, 6.4$  Hz, 2H)、3.39 (s, 6H)、3.06 (tt,  $J=9.2, 6.4$  Hz, 1H)、2.91 (sept,  $J=6.9$  Hz, 2H), and 1.27 (d,  $J=6.9$  Hz, 12H);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 139.1, 132.4, 130.5, 122.4, 74.5, 59.0, 45.8, 28.1 and 22.5; HR-APCI TOF-MS ( $m/z$ ) found 280.2271, calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NO}_2$ : 280.2271 [ $M+H$ ] $^+$ .

#### 【0123】

<N-(4-(1,3-ジメトキシプロパニル)-2,6-ジイソプロピルフェニル)-マレイミド（化合物（IX））の合成>

アルゴン雰囲気下、化合物（VIIII）（1.0 g、3.7 mmol）とマレイン酸無水物（720 mg、7.4 mmol）を酢酸（2.2 mL）に溶かし、常温で10時間攪拌した。その後、硫酸（95%、370  $\mu\text{L}$ ）と無水酢酸（180  $\mu\text{L}$ ）を反応溶液に加え、60 に加熱して10時間攪拌した。反応溶液に水を加えて酢酸エチルで希釈し、飽和食塩水で洗浄した後、有機層を無水硫酸ナトリウムに通して脱水し、溶媒を留去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：塩化メチレン/エーテル = 6/1）で精製し、白色固体として化合物（IX）を得た（1.1 g、80%）。化合物（IX）のスペクトルデータは以下の通り。

40

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 7.12 (s, 2H), 6.88 (s, 2H), 3.67–3.64 (m, 2H), 3.63–3.60 (m, 2H), 3.35 (s, 6H), 3.13 (tt,  $J=7.2, 6.0$  Hz, 1H), 2.59 (sept,  $J=6.9$  Hz, 2H) and 1.15 (d,  $J=6.9$  Hz, 12H);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 170.8, 147.2, 142.9, 134.4, 124.5, 124.0, 74.0, 59.0, 46.4, 29.4, and 24.1; HR-APCI TOF-MS ( $m/z$ ) found 359.2096, calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NO}_4$ : 359.2097 [ $M+H$ ] $^+$ .

**【 0 1 2 4 】**

< 化合物 ( X ) の合成 >

10

アルゴン雰囲気下、化合物 ( IX ) ( 680 mg、1.90 mmol ) を 1, 2 - ジクロロエタン ( 30 mL ) に溶かし、トリブチルホスフィン ( 510  $\mu\text{L}$ 、2.1 mmol ) を 0 で加え、常温で 30 分撹拌した。その後、反応溶液に対して化合物 ( III ) ( 330 mg、0.79 mmol ) の 1, 2 - ジクロロエタン溶液 ( 15 mL ) を 0 で加え、ジアザピシクロウンデセン ( 24  $\mu\text{L}$ 、0.16 mmol ) を加え、80 で 12 時間撹拌した。反応溶液に水を加えてから飽和食塩水で分液し、有機層を無水硫酸ナトリウムに通して脱水し、溶媒を留去し、粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 溶出液 : 塩化メチレン / エーテル = 5 / 1 ) で精製し、黄色固体として化合物 ( X ) を得た ( 208 mg、25% )。化合物 ( X ) のスペクトルデータは以下の通り。

20

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 8.55 (s, 4H+4H), 7.94 (s, 4H), 7.24 (s, 4H), 7.16 (s, 4H), 3.70–3.67 (m, 4H), 3.66–3.63 (m, 4H), 3.37 (s, 12H), 3.16 (tt,  $J=7.2, 6.0$  Hz, 2H), 2.72 (sept,  $J=6.8$  Hz, 4H) and 1.15 (d,  $J=6.8$  Hz, 24H);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 167.9, 146.7, 142.8, 136.6, 133.4, 132.4, 132.2, 129.8, 128.4, 126.64, 126.59, 125.9, 123.8, 76.9, 59.1, 46.4, 29.5, and 24.0.

**【 0 1 2 5 】**

< 化合物 ( XI ) の合成 >

30

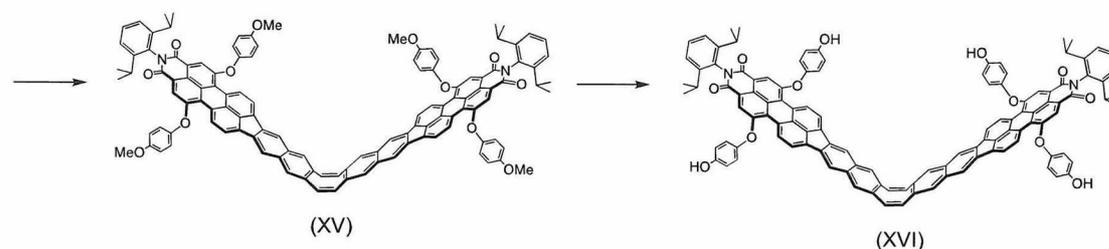
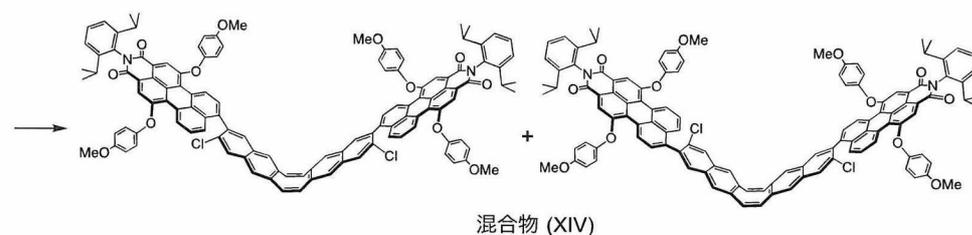
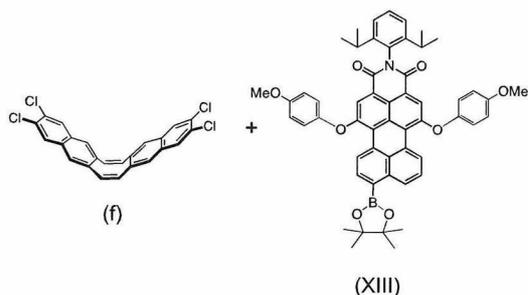
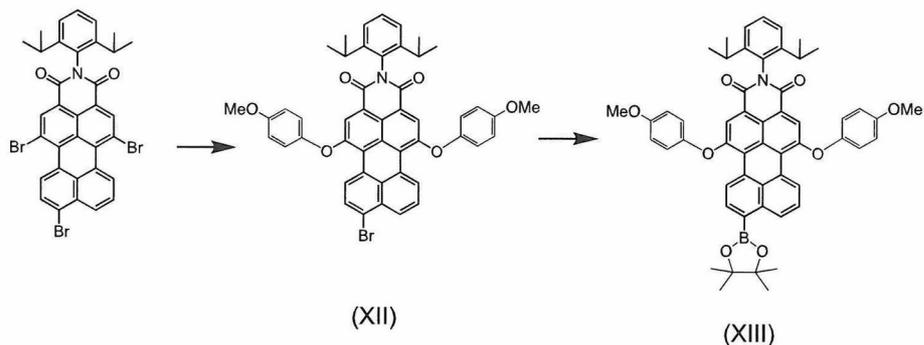
アルゴン雰囲気下、化合物 ( X ) ( 170 mg、0.16 mmol ) を塩化メチレン ( 12 mL ) に溶かし、三臭素化ホウ素の塩化メチレン溶液 ( 1.0 M、2.48 mL ) を -78 で加え、徐々に常温に戻しながら 4 時間撹拌した。反応溶液に水を加えてから飽和食塩水で分液し、有機層を無水硫酸ナトリウムに通して脱水し、溶媒を留去し、粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 溶出液 : エーテル ) で精製し、黄色固体として化合物 ( XI ) を得た ( 21 mg、13% )。化合物 ( XI ) のスペクトルデータは以下の通り。

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 8.55 (m, 8H), 7.94 (s, 4H), 7.24 (s, 4H), 7.16 (s, 4H), 3.70–3.67 (m, 4H), 3.66–3.63 (m, 4H), 3.37 (s, 12H), 3.16 (tt,  $J=7.2, 6.0$  Hz, 2H), 2.72 (sept,  $J=6.8$  Hz, 4H) and 1.15 (d,  $J=6.8$  Hz, 24H);  $^{13}\text{C NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 167.9, 146.7, 142.8, 136.6, 133.4, 132.4, 132.2, 129.8, 128.4, 126.64, 126.59, 125.9, 123.8, 76.9, 59.1, 46.4, 29.5, and 24.0.

**【 0 1 2 6 】**

< 実施例 3 >

## 【化 3 4】



## 【 0 1 2 7 】

< N - ( 2 , 6 - ジイソプロピルフェニル ) - 1 , 6 - ビス ( 4 - メトキシフェノキシ ) - 9 - プロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミド ( 化合物 ( X I I ) ) の合成 >

N - ( 2 , 6 - ジイソプロピルフェニル ) - 1 , 6 , 9 - トリプロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミド ( Journal of Materials Chemistry , 1998 , 8 , p 2357 - 2369 に記載の方法に準拠して合成 )、 0 . 50 g、 0 . 70 mmol )、 炭酸カリウム (  $K_2CO_3$  ; 0 . 21 g、 1 . 5 mmol )、 4 - メトキシフェノール ( 0 . 16 g、 1 . 3 mmol ) をシュレンクに入れ、 N - メチル - 2 - ピロリドン ( 15 mL ) に溶かし、窒素雰囲気下 80 で 3 . 5 時間攪拌した。反応液を常温に戻し、濃塩酸 ( 15 mL ) と水 ( 30 mL ) の混合液に対して加えた。析出した沈殿物をろ過して乾燥し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 溶出液 : ヘキサン / ジクロロメタン = 1 / 2、v / v ) で精製することにより化合物 ( X I I ) を赤色固体として得た ( 0 . 18 g、 31 % )。化合物 ( X I I ) のスペクトルデータは以下の通り

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz) :  $\delta$  9.40 (dd,  $J=7.8$  Hz,  $J=0.9$  Hz, 1H)、9.17 (d,  $J=8.4$  Hz, 1H)、8.35 (dd,  $J=7.8$  Hz,  $J=0.9$  Hz, 1H)、8.25 (s, 1H)、8.24 (s, 1H)、7.90 (d,  $J=8.4$  Hz, 1H)、7.71 (t,  $J=8.4$  Hz, 1H)、7.43 (t,  $J=7.8$  Hz, 1H)、7.28 (d,  $J=8.4$  Hz, 1H)、7.10–7.07 (m, 4H)、6.95–6.93 (m, 4H)、3.82 (s, 6H)、2.70–2.67 (m, 2H)、1.12 (d,  $J=6.8$  Hz, 12H) ;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz) :  $\delta$  163.26、163.24、156.76、156.74、154.68、154.60、149.15、149.07、145.78、132.18、131.65、131.14、131.08、130.81、129.55、129.43、129.40、128.80、128.28、127.96、127.78、126.24、126.12、125.43、124.03、123.70、123.59、122.78、122.03、122.00、120.56、120.54、115.62、55.88、29.23、24.14.

## 【 0 1 2 8 】

< 化合物 ( X I I I ) の合成 >

N - ( 2 , 6 - ジイソプロピルフェニル ) - 1 , 6 - ビス ( 4 - メトキシフェノキシ ) - 9 - プロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシミド ( 0 . 1 8 g 、 0 . 2 2 m m o l ) 、 ビスピナコラートジボロン ( ( B P i n ) <sub>2</sub> ; 9 0 m g 、 0 . 3 5 m m o l ) 、 酢酸カリウム ( 7 0 m g 、 0 . 6 7 m m o l ) 、 [ 1 , 1 ' - ビス ( ジフェニルホスフィノ ) フェロセン ] パラジウム ( I I ) ジクロリド ( P d C l <sub>2</sub> ( d p p f ) ; 1 0 m g 、 1 3  $\mu$  m o l ) をシュレンク中で真空乾燥させ、1 , 4 - ジオキサン ( 7 m L ) を加えてから、凍結脱気を行った。その後、窒素雰囲気下、7 0 で2 4 時間攪拌した。反応溶液は常温になるまで放冷し、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 溶出液 : ヘキサン / ジクロロメタン = 1 / 2 、 v / v ) で精製することにより化合物 ( X I I I ) を赤色固体として得た ( 0 . 1 5 g 、 8 2 % ) 。化合物 ( X I I I ) のスペクトルデータは以下の通り。

20

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz) :  $\delta$  9.36 (d,  $J=7.8$  Hz, 1H)、9.32 (d,  $J=8.4$  Hz, 1H)、8.92 (d,  $J=8.4$  Hz, 1H)、8.300 (s, 1H)、8.298 (s, 1H)、8.22 ( $J=7.8$  Hz, 1H)、7.67 (t,  $J=8.4$  Hz, 1H)、7.45 (t,  $J=7.8$  Hz, 1H)、7.30 (d,  $J=7.8$  Hz, 2H)、7.10–7.07 (m, 4H)、6.94–6.92 (m, 4H)、3.82 (s, 6H)、2.75–2.72 (m, 2H)、1.46 (s, 12H)、1.16 (d,  $J=6.8$  Hz, 12H) ;  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz) :  $\delta$  163.30、156.48、156.45、154.50、154.21、149.41、145.78、137.19、136.18、131.95、131.14、130.90、130.26、129.48、129.28、128.68、127.72、127.59、127.45、127.09、127.02、124.08、124.02、123.98、123.00、121.97、121.39、120.33、120.13、115.48、84.19、55.82、29.18、25.08、24.12.

## 【 0 1 2 9 】

< 化合物 ( X V ) の合成 >

化合物 ( X I I I ) ( 0 . 1 5 g 、 0 . 1 8 m m o l ) 、 化合物 ( f ) ( 3 4 m g 、 0 . 0 7 8 m m o l ) 、 酢酸パラジウム ( I I ) ( 1 . 9 m g 、 8 . 4  $\mu$  m o l ) 、 2 - シクロヘキシルホスフィノ - 2 ' , 4 ' , 6 ' - トリイソプロピルピフェニル ( X P h o s ; 7 . 8 m g 、 1 6  $\mu$  m o l ) 、 リン酸三カリウム (  $\text{K}_3\text{PO}_4$  ; 8 4 m g 、 0 . 4 0 m m o l ) 、 水 ( 2 5  $\mu$  L ) をシュレンク中でテトラヒドロフラン ( 6 . 0 m L ) に溶かし、凍結脱気を行った。その後、窒素雰囲気下、6 0 で一晩攪拌した。反応溶液は常温になるまで放冷し、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 溶出液 : ジクロロメタン ) で精製することにより異性体の混合物 ( X I V ) を赤色固体の粗生成物として得た。

40

得られた異性体の混合物 ( X I V ) と P d C l <sub>2</sub> ( P C y <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( 1 1 m g 、 1 5  $\mu$  m o l ) をシュレンク中で真空乾燥させた。1 , 8 - ジアザピシクロ [ 5 . 4 . 0 ] - 7 -

50

ウンデセン (53  $\mu$ L、0.35 mmol) とジメチルアセトアミド (2.7 mL) を加えて真空脱気をした。窒素雰囲気下、反応液を 140 で 22 時間攪拌した。反応液を常温まで放冷してからメタノール (20 mL) を加え、析出した沈殿物をろ過した。得られた沈殿物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: ジクロロメタン) とリサイクル HPLC (溶出液: クロロホルム) で精製した後、さらにクロロホルム/メタノール混合溶媒から再沈殿を行い、濾別した固体をクロロホルムによって洗浄することで化合物 (XV) を青色固体として得た (2.2 mg、1.6%)。化合物 (XV) のスペクトルデータは以下の通り。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  9.52 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H)、8.26 (s, 4H)、8.17 (s, 4H)、8.05 (d,  $J=8.4$  Hz, 4H)、7.71 (s, 4H)、7.42 (d,  $J=8.4$  Hz, 2H)、7.27 (d,  $J=7.8$  Hz, 4H)、7.13–7.11 (m, 12H)、6.94 (d,  $J=9.0$  Hz, 8H)、3.82 (s, 12H)、2.70–2.67 (m, 4H)、1.11 (d,  $J=6.8$  Hz, 24H)。

### 【0130】

< 化合物 (XVI) の合成 >

化合物 (XV) (5.0 mg、2.8  $\mu$ mol) を脱水ジクロロメタン (2.5 mL) に溶かし、窒素雰囲気下、三臭化ホウ素の塩化メチレン溶液 (1 M、0.10 mL、0.10 mmol) を加え、常温で 2 時間攪拌した。塩化メチレンを窒素気流で蒸発させた後、メタノール (2.5 mL) と水 (2.5 mL) を加えた。得られた懸濁液を 1 分加熱した後放冷し、水を用いて濾別し、真空乾燥することで化合物 (XVI) を紫色固体として得た (4.3 mg、90%)。化合物 (XVI) のスペクトルデータは以下の通り。

20

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ , at 120°C, 600 MHz):  $\delta$  9.52–9.51 (m, 4H)、9.11 (br, 4H)、8.42 (br, 4H)、8.29–8.28 (m, 4H)、8.10 (br, 4H)、7.84 (br, 4H)、7.43–7.39 (m, 2H)、7.29–7.27 (m, 4H)、7.15–7.13 (m, 12H)、6.91–6.89 (m, 8H)、2.67–2.65 (m, 4H)、1.06–1.04 (m, 24H)。

### 【0131】

< 実施例 4 >

[ FLAP をポリウレタンの架橋点に入れた高分子フィルムの合成 ]

実施例 3 で合成した微量の化合物 (XVI) とポリテトラヒドロフラン ( $M_n \sim 650$ 、2.09 g) を、フラスコ中、真空下で乾燥させた後、脱水ジメチルホルムアミド 4.1 mL を加えて溶解させる。さらにヘキサメチレンジイソシアナート (0.78 mg、4.86 mmol)、トリエタノールアミン (0.15 mL、148 mg、1.12 mmol) を加えて攪拌した後、ジラウリン酸ジブチルすず (7 滴) を加え、室温で 5 分攪拌した。得られた粘稠な液状混合物を、フィルム試験片を型どったポリテトラフルオロエチレン鑄型に流し込み、窒素雰囲気下、常温で 2 日間放置し、重合反応を進行させた。その後、鑄型を一晚真空乾燥させてフィルム状のポリウレタンを作製した。鑄型ごとフィルム試験片を 1, 4 - ジオキサン溶媒に 1 日浸して洗浄し、鑄型から外れたフィルム試験片を溶媒から取り出して再び一晚真空乾燥することによって赤色発光性の FLAP 架橋ポリウレタンフィルムを得た。

40

### 【0132】

[ 光安定性の確認 ]

< 実施例 5 >

光安定性の実験は、化合物 (k) を脱気していないジクロロメタン溶媒に溶解し、初期濃度 24  $\mu$ M の溶液とした。この溶液を 1 cm 角の蛍光測定用石英セルに入れて蓋をした。

50

次に365 nmの波長のUV-LEDを石英セルから10 cm離れたところに固定し、石英セル中の溶液を攪拌しながらUV光（照射強度：40 mW/cm<sup>2</sup>）を連続照射した。10分おきに蛍光スペクトルを測定し（励起波長：365 nm）、光分解による蛍光減衰の早さを測定した。測定結果を図5に示す。

【0133】

<比較例1>

シクロオクタテトラエン縮環アントラセンイミド2量体（Chem. Eur. J. 2014, 20, 2193-2200に記載の「化合物3d」。構造は図5参照）を、初期濃度12 μMのジクロロメタン溶液とした以外は、実施例5と同様の方法で蛍光スペクトルを測定した。図5に結果を示す。

【0134】

図5に示すように、比較例1では、2時間のUV照射で著しく蛍光強度が減衰したのに対し、実施例5では依然として高い蛍光強度を保った。以上の結果より、従来の化合物と比較して、実施形態に係る新規のFLAPは、光安定性が向上することが明らかになった。

【0135】

<実施例6>

実施例5の溶媒を用いた実験に代え、化合物(k)を1 nM~100 nMの低濃度で高分子薄膜（Zeonex、膜厚100 nm程度）にドープし、36 W/cm<sup>2</sup>の強度で光照射したときの蛍光の減衰の早さを測定した。結果を図6に示す。

【0136】

<比較例2>

化合物(k)に代え、シクロオクタテトラエン縮環アントラセンイミド2量体（上記特許文献3の実施例1の化合物A1）を用いた以外は、実施例6と同様の方法で評価した。結果を図7に示す。

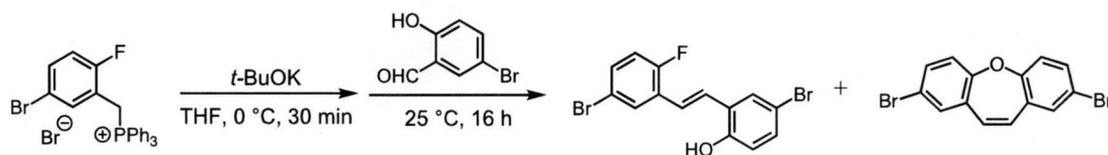
【0137】

まず、図7に示すとおり、比較例2では、36 W/cm<sup>2</sup>の強度で光照射開始後、0.5秒後にはほとんどの輝点が消失した。一方、実施例6では、図6に示すとおり、10秒照射後でも明確な輝点が確認できた。さらに、各輝点における蛍光スペクトルを測定したところ、トルエン溶液中の蛍光スペクトルと形状が一致したことから、単一分子蛍光イメージングに十分な光安定性と蛍光量子収率を備えていることが明らかになった。

【0138】

[FLAP前駆体を製造するための中間体の合成例]

【化35】



(5-bromo-2-fluorobenzyl)triphenylphosphonium bromide (2.0 g、3.77 mmol)のTHF溶液にt-BuOK (423 mg、3.77 mmol)を加え、0 で30分攪拌した後、5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde (51.7 mg、1.72 mmol)を加えて、25 で16時間攪拌した。反応溶液に希塩酸を加えて反応を停止させた後、ジクロロメタンを用いて分液した有機層を抽出して溶媒を留去した。残渣はジクロロメタン/ヘキサン（体積比1：1）を展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。その結果、主生成物である(E)-4-bromo-2-(5-bromo-2-fluorostyryl)phenol (430 mg、収率66%)の他に、目的とする7員環構造をもつ2,8-dibromodibenzo[b,f]oxepineを

得た ( 1 1 0 m g 、 収率 1 8 % ) 。 スペクトルデータは以下の通り。

$^1\text{H NMR}$ :  $\delta$ /ppm (重クロロホルム中) 7.39 (dd,  $J = 8.7, 2.3$  Hz, 2H), 7.29 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H), 7.02 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 6.63 (s, 2H).  $^{13}\text{C NMR}$ :  $\delta$ /ppm (重クロロホルム中) 156.26, 132.92, 132.15, 132.08, 130.04, 123.10, 118.04.

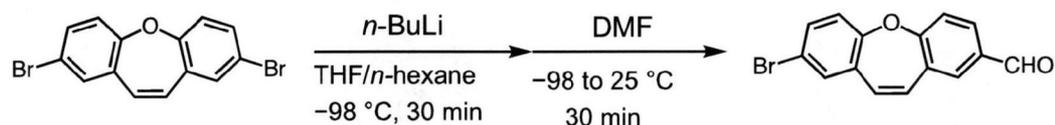
【 0 1 3 9 】

なお、(E)-4-bromo-2-(5-bromo-2-fluorostyryl)phenolの化合物のスペクトルデータは以下の通り。

$^1\text{H NMR}$ :  $\delta$ /ppm (重クロロホルム中) 7.74 (dd,  $J = 6.6, 2.4$  Hz, 1H), 7.69 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 7.34 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1H), 7.34 (ddd,  $J = 4.4, 4.2, 2.4$  Hz, 1H), 7.26 (dd,  $J = 8.4, 2.4$  Hz, 1H), 7.18 (d,  $J = 16.5$  Hz, 1H), 6.97 (dd,  $J = 9.9, 8.4$  Hz, 1H), 6.71 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 4.92 (s, 1H).

【 0 1 4 0 】

【 化 3 6 】



2,8-dibromodibenzo[b,f]oxepine (100 mg、0.284 mmol) の THF 溶液を -98 に冷却し、n-BuLi の n-ヘキサン溶液 (0.18 mol/L、1.6 mL、0.29 mmol) を加え、-98 で 30 分撹拌した後、ジメチルホルムアミド (0.22 mL、2.8 mmol) を加え、30 分かけて 25 まで昇温した。反応溶液に水を加えて反応を停止させた後、ジクロロメタンを用いて分液した有機層を抽出して溶媒を留去した。残渣はジクロロメタン/ヘキサン (体積比 4 : 1) を展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。その結果、8-bromodibenzo[b,f]oxepine-2-carbaldehyde を得た (75.7 mg、収率 88%)。スペクトルデータは以下の通り。

30

$^1\text{H NMR}$ : (重クロロホルム中)  $\delta$ /ppm 9.94 (s, 1H), 7.83 (dd,  $J = 8.4, 1.8$  Hz, 1H), 7.69 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 7.41 (dd,  $J = 8.4, 2.4$  Hz, 1H), 7.30 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 7.28 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 7.05 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 6.75 (d,  $J = 11.5$  Hz, 1H), 6.66 (d,  $J = 11.5$  Hz, 1H).  $^{13}\text{C NMR}$ :  $\delta$ /ppm (重クロロホルム中) 190.76, 162.01, 155.83, 133.80, 133.09, 132.22, 132.10, 131.81, 131.36, 131.05, 130.38, 130.13, 123.29, 122.47, 118.41.

【 0 1 4 1 】

上記の反応と同様に、n-BuLi を 2 当量用いて DMF を作用させることにより、dibenzo[b,f]oxepine-2,8-dicarbaldehyde が合成できる。さらに  $\text{NaBH}_4$  を作用させてアルデヒドを還元してアルコールへ変換することにより、重合基であるヒドロキシ基をもつ dibenzo[b,f]oxepine-2,8-diyldimethanol を得ることができる。また、中央に 8 員環構造をもつ FLAP の場合と同様の化学変換を施すことにより、中央の 7 員環にメチル基を導入した (10-methyldibenzo[b,f]oxepine-2,8-diyldimethanol) が合成できる。このようにして FLAP 前駆体を製造するための中間体を得る。次いで該中間体に、凝集を阻害する部分構造を形成するための置換基、および、さらに必要に応じて重合性を有する部分構造を形成するための置換基を導入すること

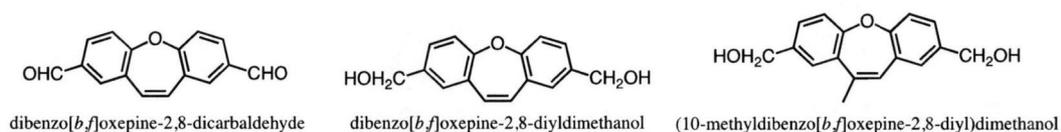
40

50

により、FLAP前駆体を得る。なお、両末端にヒドロキシ基をもつモノマーからポリウレタンを得る方法は中央に8員環構造をもつFLAPの場合に準ずる。

【0142】

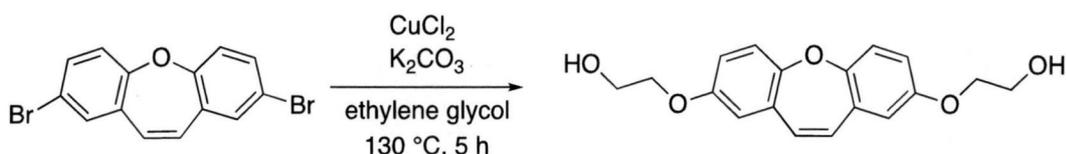
【化37】



【0143】

さらに、重合基を導入する方法として、以下の別法が挙げられる。

【化38】



2,8-dibromodibenzo[*b,f*]oxepine (78.0 mg、0.221 mmol)、塩化銅(II) (1.5 mg、0.011 mmol)、炭酸カリウム (91.2 mg、0.659 mmol) のエチレングリコール溶液 (1.0 mL) を、130 5 時間攪拌した後、反応溶液に水を加えて反応を停止させ、ジクロロメタンを用いて分液した有機層を抽出して溶媒を留去した。残渣はジクロロメタン/酢酸エチル (体積比 1 : 1) を展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。その結果、2,2'-(dibenzo[*b,f*]oxepine-2,8-diyl)bis(oxy)bis(ethan-1-ol) を得た (30.0 mg、収率 43%)。スペクトルデータは以下の通り。

$^1\text{H NMR}$ : (重クロロホルム中)  $\delta$ /ppm 7.09 (d,  $J=9.2$  Hz, 2H), 6.84 (dd,  $J=9.2, 2.8$  Hz, 2H), 6.70 (d,  $J=2.8$  Hz, 2H), 6.67 (s, 2H), 7.05 (d,  $J=8.4$  Hz, 1H), 6.75 (d,  $J=11.5$  Hz, 1H), 6.66 (d,  $J=11.5$  Hz, 1H), 4.04 (dd,  $J=4.8, 4.2$  Hz, 4H), 3.94 (m, 4H), 1.95 (dd,  $J=6.6, 6.0$  Hz, 2H).

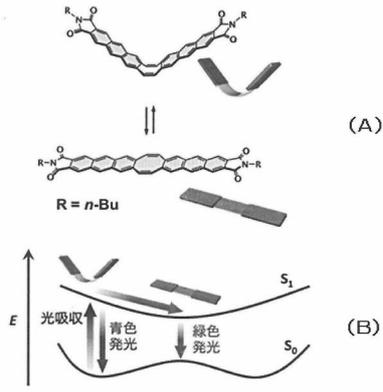
$^{13}\text{C NMR}$ :  $\delta$ /ppm (重クロロホルム中) 155.64, 151.92, 131.23, 130.43, 122.01, 115.99, 114.77, 69.89, 61.62.

【産業上の利用可能性】

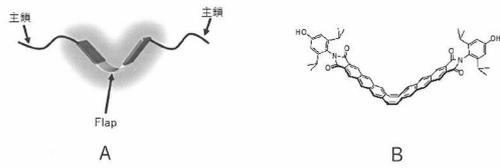
【0144】

実施形態に示す化合物を用いることで、従来のFLAPと比較して、より蛍光量子収率が高く、かつ、光安定性の高い分子が得られる。したがって、当該化合物および化合物を含む高分子化合物を、粘度プローブ等の測定用の材料として用いることができる。

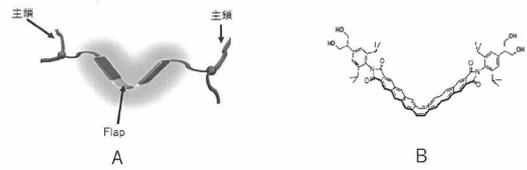
【図1】



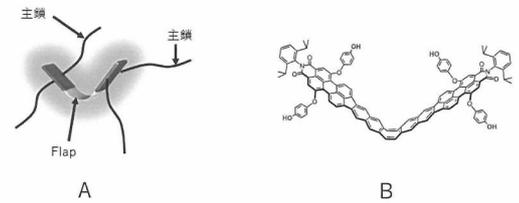
【図2】



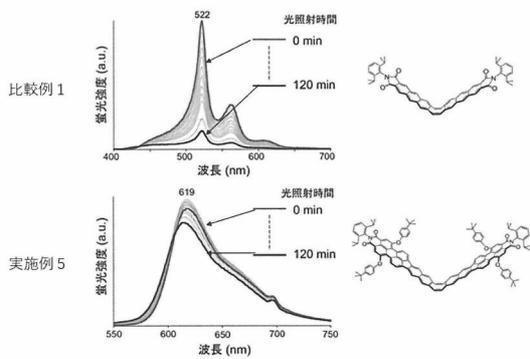
【図3】



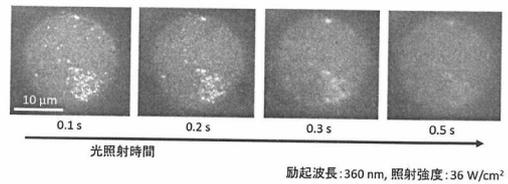
【図4】



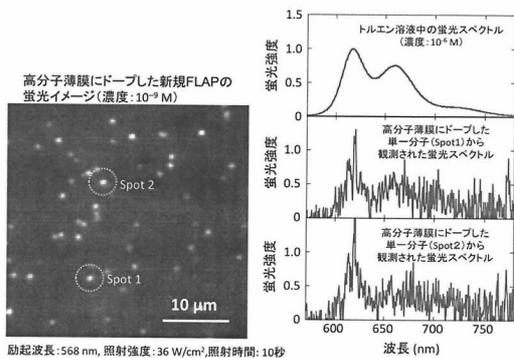
【図5】



【図7】



【図6】



フロントページの続き

審査官 早乙女 智美

(56)参考文献 国際公開第2016/080358(WO, A1)

特開2015-157769(JP, A)

特開2015-113312(JP, A)

KOTANI, R. et al., Flapping viscosity probe that shows polarity independent ratiometric fluorescence, *Journal of Materials Chemistry C*, 2017年, 5, pp. 5248-5256, S1-S34, ISSN: 2050-7256

櫛田亜希ら, 2P090 テトラプロモジベンゾCOTを鍵前駆体とした新規光機能分子FLAPの合成検討, 第28回基礎有機化学討論会要旨集, 第28回基礎有機化学討論会実行委員会事務局, 2017年, p. 226

小谷亮太ら, 発光張カプローブFLAPのライブラリー化に向けた化学修飾, 日本化学会第97春季年会(2017), 公益社団法人日本化学会, 2017年, 4-F8-05

齋藤尚平ら, 共役骨格を動かして機能を発現する - 立体構造も電子構造も変えられるハイブリッド共役分子, *化学*, 2014年, 69(5), pp. 32-37

YUAN, C. et al., A Conjugated System with Flexibility and Rigidity That Shows Environment Dependent RGB Luminescence, *Journal of the American Chemical Society*, 2013年, 135(24), pp. 8842-8845, ISSN: 0002-7863

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 471/06

C07D 487/04

C07D 487/06

C08G 18/38

CAPLUS/REGISTRY(STN)

JSTPLUS(JDreamIII)

JST7580(JDreamIII)

JSTChina(JDreamIII)