

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4484464号
(P4484464)

(45) 発行日 平成22年6月16日(2010.6.16)

(24) 登録日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl. F1
 C09K 11/06 (2006.01) C09K 11/06 660
 C07F 15/00 (2006.01) C07F 15/00 E
 H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/14 B

請求項の数 6 (全 71 頁)

(21) 出願番号	特願2003-197957 (P2003-197957)	(73) 特許権者	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成15年7月16日(2003.7.16)	(74) 代理人	100095382 弁理士 目次 誠
(65) 公開番号	特開2005-35902 (P2005-35902A)	(74) 代理人	100086597 弁理士 宮▲崎▼ 主税
(43) 公開日	平成17年2月10日(2005.2.10)	(72) 発明者	藤井 祐行 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
審査請求日	平成17年12月8日(2005.12.8)	(72) 発明者	平尾 俊一 兵庫県西宮市樋之池町18番5号
		(72) 発明者	櫻井 英博 大阪府箕面市稲6丁目3番14-203号

最終頁に続く

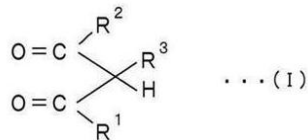
(54) 【発明の名称】 発光材料及び発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

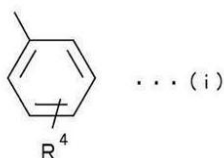
以下の一般式(I)で表わされることを特徴とするジカルボニル化合物を配位子として用いた以下の一般式(II)で表わされる金属錯体からなることを特徴とする発光材料。

【化1】



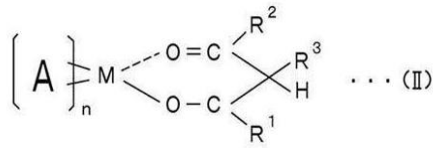
(式中、R¹及びR²は互いに同一であってもよいし異なってもよく、以下の一般式(i)で表わされるフェニレン基、あるいは水素の一部が置換されていてもよい、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、チエニル基、フリル基、またはピロリル基を示し、R³は水素または炭素数20以下のアルキル基を示す。)

【化2】



(式中、 R^4 はアミノ基、アルコキシ基、またはフェニル基を示す。)

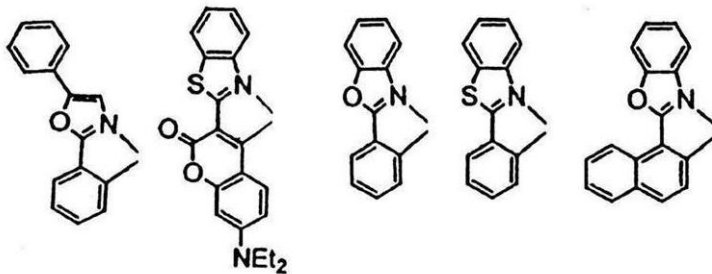
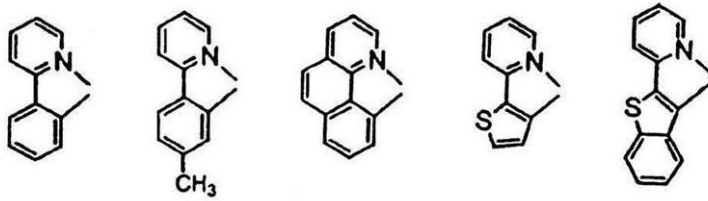
【化3】



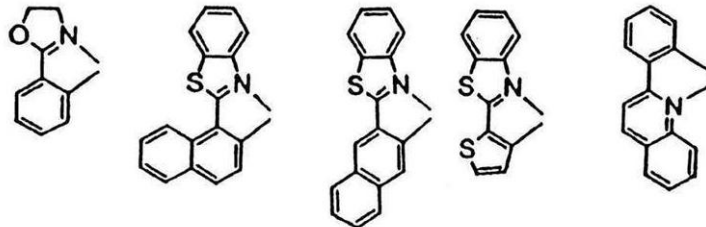
(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は一般式(I)の場合と同様であり、Aは以下に示すグループより選ばれる配位子であり、水素の一部はフッ素または CF_3 で置換されていてもよい。MはIr、PtまたはReであり、nはMがIrまたはReの場合、2であり、MがPtの場合、1である。)

10

【化4】



20



30

【請求項2】

上記一般式(i)中の R^4 が以下の一般式(ii)で表されるアミノ基であることを特徴とする前記請求項1に記載の発光材料。

【化5】



40

(式中、 G^1 及び G^2 は互いに同一であってもよいし異なってもよく、脂肪族基、芳香族基、または複素環基を表し、互いに結合して環を形成していてもよい。但し、 G^1 及び G^2 が同時にフェニル基またはフェニレン基である場合を除く。)

【請求項3】

上記一般式(ii)で表されるアミノ基が、水素の一部が置換されていてもよい、ジアルキルアミノ基、アゼチジノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、アゼピノ基、モルホリノ基、及びピペラジノ基であることを特徴とする前記請求項1または請求項2に記載の発光材

50

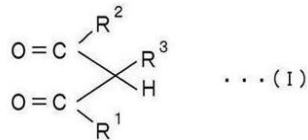
料。

【請求項 4】

第 1 の電極と、第 2 の電極と、前記第 1 の電極及び第 2 の電極に挟まれた発光層とを備える発光素子であって、

前記発光層に、以下の一般式 (I) で表わされるジカルボニル化合物からなる発光材料が含まれていることを特徴とする発光素子。

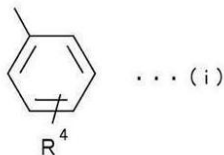
【化 6】



10

(式中、 R^1 及び R^2 は互いに同一であってもよいし異なってもよく、以下の一般式 (i) で表わされるフェニレン基、あるいは水素の一部が置換されていてもよい、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、チエニル基、フリル基、またはピロリル基を示し、 R^3 は水素または炭素数 20 以下のアルキル基を示す。)

【化 7】



20

(式中、 R^4 はアミノ基、アルコキシ基、またはフェニル基を示す。)

【請求項 5】

第 1 の電極と、第 2 の電極と、前記第 1 の電極及び第 2 の電極に挟まれた発光層とを備える発光素子であって、

前記発光層に、前記請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の発光材料が含まれていることを特徴とする発光素子。

【請求項 6】

有機エレクトロルミネッセント素子であることを特徴とする前記請求項 4 または 5 に記載の発光素子。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセント素子などの発光素子の発光材料として用いることができる、ジカルボニル化合物及びその金属錯体並びにこれを用いた発光材料及び発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機エレクトロルミネッセント素子などの発光素子に用いることができる発光材料として、種々の金属錯体が検討されている。

40

【0003】

特許文献 1 には、金属群 { Al, Zn, Mn, Ni, Cr, Co, Eu, Fe, Mg, Be } から選択される金属原子に対して、共役二重結合を含有するアルキル基及び/またはアリル基が置換した 1, 3 - ジケトン誘導体が、2 ないし 4 個配位してなる金属錯体、及びこれを用いた有機多層型エレクトロルミネッセンス素子が開示されている。

【0004】

また、特許文献 2 には、アルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環状基を有していてもよい 1, 3 - ジケトン置換基で置換されたトリフェニルアミン骨格を有する蛍光性化合物、及びその希土類金属錯体が開示されている。

50

【0005】

また、特許文献3には、2-ヒドロキシピリジン-N-オキシドと、オキサジアゾール環が連結した-ジケトン誘導体と、を希土類金属原子の配位子として含む有機金属錯体及びそれを使用した電界発光素子が開示されている。

【0006】

また、特許文献4には、金属群{Ir, Pt, Rh, Pd}から選択される金属原子に対して、炭素数1ないし20の直鎖状または分岐状のアルキル基、またはハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリアルキルシリル基、炭素数1ないし20の直鎖状または分岐状のアルキル基を有していても良い芳香環基で置換された1,3-ジケトン誘導体が、0ないし3個配位してなる金属配位化合物を含む発光素子が開示されている。

10

【0007】

また、非特許文献1には、2,4-ペンタンジオンや、ジベンゾイルメタンなどよりなる金属錯体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子が開示されている。

【0008】

【特許文献1】

特開平11-255700号公報

【特許文献2】

特開2000-319236号公報

【特許文献3】

特開2001-233880号公報

20

【特許文献4】

特開2002-332291号公報

【非特許文献1】

Sergey LamanskyらによるJ. Am. Chem. Soc., 2001, Vol. 123, pp. 4304-4312

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

これらのジカルボニル化合物、及びその金属錯体では、発光強度が不十分であり、より発光強度の優れた発光材料が求められていた。また、発光スペクトルが使用目的に対して最適ではなく、より目的に合致した発光スペクトルが得られる発光材料が求められていた。

30

【0010】

本発明の目的は、発光材料として用いることができる新規なジカルボニル化合物及びその金属錯体並びにこれを用いた発光材料及び発光素子を提供することにある。

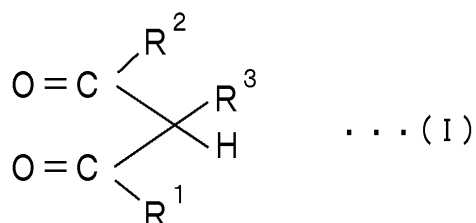
【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明のジカルボニル化合物は、以下の一般式(I)で表されることを特徴としている。

【0012】

【化6】



40

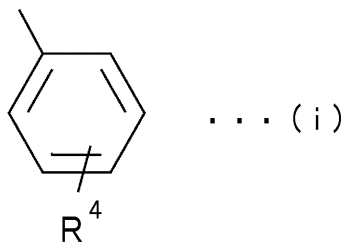
【0013】

(式中、R¹及びR²は互いに同一であってもよいし異なってもよく、以下の一般式(i)で表わされるフェニレン基、あるいは水素の一部が置換されていてもよい、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、チエニル基、フリル基、またはピロリル基を示し、R³は水素または炭素数20以下のアルキル基を示す。)

50

【 0 0 1 4 】

【 化 7 】



10

【 0 0 1 5 】

(式中、 R^4 はアミノ基、アルコキシ基、またはフェニル基を示す。)

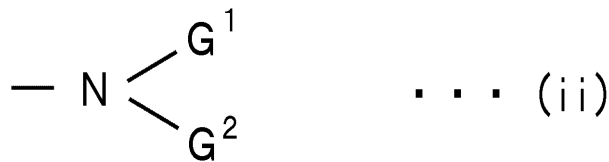
本発明におけるジカルボニル化合物は、上記一般式 (I) で表される化合物の互変異性体を含むものである。

【 0 0 1 6 】

一般式 (i) 中の R^4 のアミノ基としては、以下の一般式 (ii) で表されるアミノ基が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

【 化 8 】



20

【 0 0 1 8 】

(式中、 G^1 及び G^2 は互いに同一であってもよいし異なってもよく、脂肪族基、芳香族基、または複素環基を表し、互いに結合して環を形成していてもよい。但し、 G^1 及び G^2 が同時にフェニル基またはフェニレン基である場合を除く。)

上記一般式 (ii) で表されるアミノ基の具体例としては、水素の一部が置換されていてもよい、ジアルキルアミノ基、アゼチジノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、アゼピノ基、モルホリノ基、及びピペラジノ基などが挙げられる。

30

【 0 0 1 9 】

 R^1 、 R^2 、及び上記アミノ基における水素の一部が置換されていてもよい置換基としては、炭素数 20 以下、好ましくは 10 以下、さらに好ましくは 5 以下のアルキル基が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

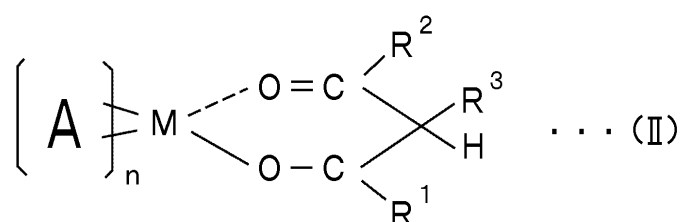
また、 R^3 のアルキル基としては、さらに好ましくは炭素数 10 以下、さらに好ましくは炭素数 5 以下のアルキル基が挙げられる。

本発明の金属錯体は、上記本発明のジカルボニル化合物を配位子として用いた以下の一般式 (II) で表されることを特徴とする金属錯体である。

40

【 0 0 2 1 】

【 化 9 】



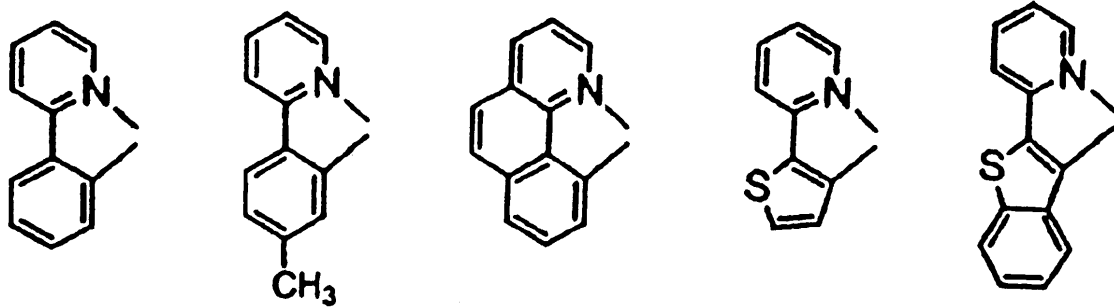
50

【0022】

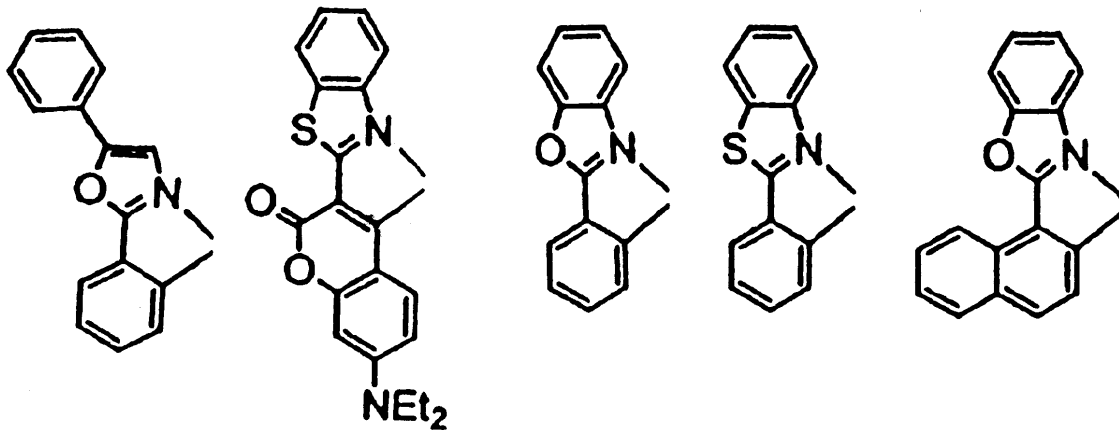
(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は一般式(I)の場合と同様であり、Aは以下に示すグループより選ばれる配位子であり、水素の一部はフッ素または CF_3 で置換されていてもよい。MはIr、PtまたはReであり、nはMがIrまたはReの場合、2であり、MがPtの場合、1である。)

【0023】

【化10】

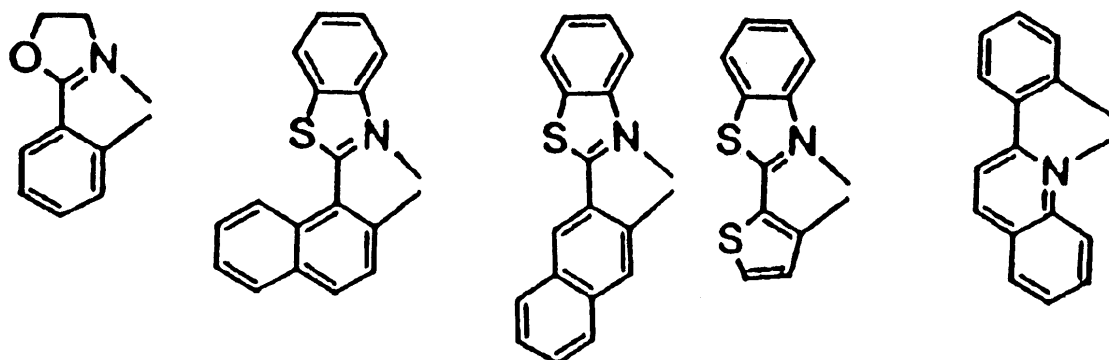


10



20

30



40

【0024】

本発明の発光材料は、上記本発明のジカルボニル化合物または上記本発明の金属錯体からなることを特徴とする発光材料である。具体的には、有機エレクトロルミネッセント素子や電気化学発光素子などの発光素子における発光材料として用いることができる。また、有機エレクトロルミネッセント素子におけるホール(正孔)注入層、ホール(正孔)輸送層、電子注入層、電子輸送層などに用いることも可能である。

【0025】

本発明の発光素子は、第1の電極と、第2の電極と、第1の電極及び第2の電極に挟まれ

50

た発光層とを備え、該発光層に、本発明のジカルボニル化合物または本発明の金属錯体が含まれていることを特徴としている。

【0026】

本発明の発光素子としては、例えば、有機エレクトロルミネッセント素子が挙げられる。本発明の発光素子の素子構造としては、Sergey Lamansky らによる J. Am. Chem. Soc., 2001, Vol. 123, pp. 4304 - 4312 や、特開2003 - 7469号公報等に掲載された様な素子構造が挙げられる。同様に、本発明のジカルボニル化合物または金属錯体を、特開平8 - 315983号公報、特開平8 - 319482号公報、特開平11 - 288786号公報、特許第3208145号公報、米国特許第6008588号公報、米国特許第6229505号公報等に記載の発光性物質や、発光性ドーパントの代わりに用いる事で、強い発光が可能な発光素子とすることができる。

10

【0027】

また、特に、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40 Part 2, No. 9A/B, (2001) pp. L945 ~ L947、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40 Part 2, No. 12A, (2001) pp. L1323 ~ L1326、特開2002 - 324401号公報、等に記載の発光性物質の代わりに用いる事で、強い発光が可能な電気化学発光素子とすることができる。

【0028】

【発明の実施の形態】

本発明の新規なジカルボニル化合物は、文献(J. Org. Chem., 1966, 31, 2319)を参考にして、次のようにして合成した。本明細書では、ケトン誘導体と、カルボン酸エステル誘導体とを、総称してカルボニル誘導体ということにする。

20

【0029】

(1) 環状アミノ基を有するケトン誘導体の合成

環状アミノ基を有するケトン誘導体であるアセトフェノン誘導体A06, A07, A08(次の表1中のEntry 1~3)は、次の合成スキームに従い、物質質量X mmol(但し、X mmol = 49.4 mmol)の4-フルオロアセトフェノンと、1.2 X mmol(1.2 equiv)の環状アミンR'₂NHと、X mmol(1 equiv)の炭酸カリウム(K₂CO₃)とを混合し、{16 · (X / 49.4) cm³}のジメチルスルホキシド(DMSO)を溶媒として用い、4-フルオロアセトフェノンの濃度を約3.09 mol / リットルとなるようにして、100 で6時間、加熱・攪拌して反応させた後、室温まで冷却し、2 X cm³の氷水に注ぎ込み、析出した固体を濾過により取り出し、更に、0.4 X cm³の蒸留水で3回洗浄した後、熱ヘプタンを溶媒として再結晶法により精製し、次の表に示すように、96%(A06), 91%(A07), 96%(A08)の収率(Yield)で得た。

30

【0030】

アセトフェノン誘導体A31(次の表1中のEntry 4)は、前記の合成法に従い、100 で21時間、加熱・攪拌して反応させた後、同様に処理し、熱ヘプタンを溶媒として再結晶法により精製し、88%の収率で得た。

40

【0031】

7員環を有するアセトフェノン誘導体A26(次の表1中のEntry 5)は、同様の合成法に従い、{16 · (X / 49.4) cm³} (但し、X mmol = 29.6 mmol)のジメチルスルホキシド(DMSO)を溶媒として用い、4-フルオロアセトフェノンの濃度を約3.09 mol / リットルとなるようにして、100 で18時間加熱・攪拌して反応させた後、室温まで冷却し、2 X cm³の氷水に注ぎ込み、2 X cm³のジクロロメタンで抽出し、更にジクロロメタンをX cm³の蒸留水で2回洗浄した。ジクロロメタン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去した。得られた混合物を酢酸エチル：ヘキサン = 1 : 5の混合物を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィー法によって精製して91%の収率で得た。

50

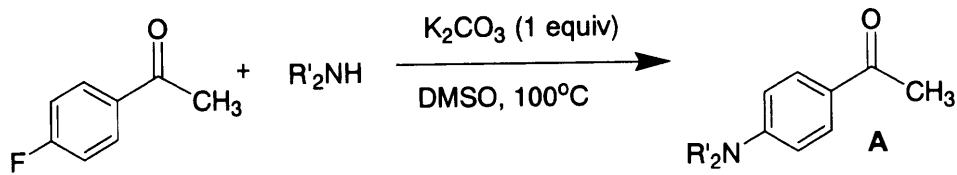
【0032】

また、アゼチジン誘導体とも呼ぶ事ができる、4員環を有するアセトフェノン誘導体 A 25 (次の表1中のEntry 6) は、塩基として炭酸カリウムだけでなく、X mmol (但し、X mmol = 3.7 mmol) のピリジンを添加し、 $\{16 \cdot (X / 49.4)\} \text{ cm}^3$ のジメチルスルホキシド (DMSO) を溶媒として用い、4-フルオロアセトフェノンの濃度を約 3.09 mol / リットルとなるようにして、100 で14時間加熱・攪拌して反応させた後、室温まで冷却し、 $2X \text{ cm}^3$ の氷水に注ぎ込み、 $2X \text{ cm}^3$ のジクロロメタンで抽出し、更にジクロロメタンを $X \text{ cm}^3$ の蒸留水で2回洗浄した。ジクロロメタン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去した。得られた混合物を酢酸エチル：ヘキサン = 1：5の混合物を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィー法によって精製して54%の収率で得た。

10

【0033】

【化11】

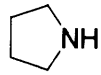
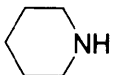
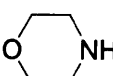
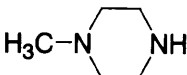
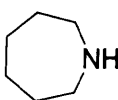
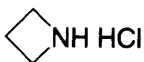


【0034】

【表1】

20

環状アミノ基を有するアセトフェノン誘導体の合成例

Entry	R'2NH	X [mmol]	Time [h]	Yield [%]	No.
1		49.4	6	91	A07
2		49.4	6	96	A06
3		49.4	6	96	A08
4		49.4	21	88	A31
5		29.6	18	91	A26
6	 NH HCl	3.7	14	54	A25

【0035】

以下、各化合物の構造を確認するために測定した赤外分光分析の特徴的なピークの波数（IRと略記）、核磁気共鳴分析（NMR）の化学シフトなどの結果を記す。

【0036】

4 - ピペリジノアセトフェノン〔A06〕の合成

4 - フルオロアセトフェノン（ 6.0 cm^3 , 49.4 mmol ）、ピペリジン（ 5.7 cm^3 , 57.6 mmol ）、炭酸カリウム（ 6.828 g , 49.4 mmol ）をジメチルスホキシド 16 cm^3 を溶媒として 100°C で6時間加熱撹拌した。この溶液を室温まで冷却した後、氷水 100 cm^3 に注ぎ込み、析出した固体をろ別、さらに固体を蒸留水 20 cm^3 で3回洗浄した。得られた化合物を熱ヘプタンから精製することで無色結晶として4 - ピペリジノアセトフェノン〔A06〕（ 9.640 g , 96% ）を得た。

【0037】

IR (KBr, cm^{-1}): 1654 (CO); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $1.63 - 1.69$ (m, 6H), 2.50 (s, 3H, CH_3), $3.34 - 3.38$ (m, 4H), 6.83 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.84 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): 24.4 , 25.4 , 26.1 (CH_3CO), 48.6 , 113.1 , 126.5 , 130.3 , 154.2 , 196.1 (CO).

【0038】

4 - ピロリジノアセトフェノン〔A07〕の合成

4 - フルオロアセトフェノン (6.0 cm³, 49.4 mmol)、ピロリジン (5.8 cm³, 58.5 mmol)、炭酸カリウム (6.828 g, 49.4 mmol) をジメチルスホキシド 16 cm³ を溶媒として 100 で 6 時間加熱撹拌した。この溶液を室温まで冷却した後、氷水 100 cm³ に注ぎ込み、析出した固体をろ別、さらに固体を蒸留水 20 cm³ で 3 回洗浄した。得られた化合物を熱ヘプタンから精製することで黄色結晶として 4 - ピロリジノアセトフェノン [A07] (8.551 g, 91%) を得た。

【0039】

Mp: 93 - 96 ; IR (KBr, cm⁻¹): 1654 (CO); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 2.01 - 2.06 (m, 4H), 2.50 (s, 3H, CH₃), 3.34 - 3.38 (m, 4H), 6.51 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 8.9 Hz, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 25.5, 26.0 (CH₃CO), 47.6, 110.5, 124.7, 130.6, 150.8, 196.1 (CO).

10

【0040】

4 - モルホリノアセトフェノン [A08] の合成

4 - フルオロアセトフェノン (6.0 cm³, 49.4 mmol)、モルホリン (5.1 cm³, 58.5 mmol)、炭酸カリウム (6.828 g, 49.4 mmol) をジメチルスホキシド 16 cm³ を溶媒として 100 で 6 時間加熱撹拌した。この溶液を室温まで冷却した後、氷水 100 cm³ に注ぎ込み、析出した固体をろ別、さらに固体を蒸留水 20 cm³ で 3 回洗浄した。得られた化合物を熱ヘプタンから精製することで黄色結晶として 4 - モルホリノアセトフェノン [A08] (9.719 g, 96%) を得た。

20

【0041】

IR (KBr, cm⁻¹): 1659 (CO); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 2.47 (s, 3H, CH₃), 3.23 - 3.29 (m, 4H), 3.78 - 3.82 (m, 4H), 6.82 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.84 (d, J = 9.0 Hz, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 26.1 (CH₃CO), 47.3, 66.4, 113.0, 127.8, 130.1, 153.9, 196.1 (CO).

【0042】

4 - アゼチジノアセトフェノン [A25] の合成

4 - フルオロアセトフェノン (0.45 cm³, 3.7 mmol)、アゼチジン塩酸塩 (0.413 g, 4.4 mmol)、ピリジン (0.36 cm³, 4.5 mmol)、炭酸カリウム (0.513 g, 3.7 mmol) をジメチルスホキシド 1 cm³ を溶媒として 100 で 14 時間加熱撹拌した。この溶液を室温まで冷却した後、蒸留水 10 cm³ に注ぎ込み、ジクロロメタン 20 cm³ で抽出、更にジクロロメタン層を蒸留水 10 cm³ で 2 回洗浄した。ジクロロメタン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル - ヘキサン、1:5) で精製することで黄色固体として 4 - アゼチジノアセトフェノン [A25] (0.126 g, 54%) を得た。

30

【0043】

Mp: 92 - 94 ; IR (KBr, cm⁻¹): 1654 (CO); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 1.19 (fifth, J = 7.1 Hz, 2H, CH₂N)、2.50 (s, 3H, CH₃CO)、3.99 (t, J = 7.1 Hz, 4H, CH₂N)、6.35 (d, J = 9.0 Hz, 2H)、7.85 (d, J = 9.0 Hz, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 16.6 (CH₂), 26.1 (CH₃CO), 51.6 (CH₂), 109.4, 125.9, 130.3, 154.2, 196.2 (CO); ESI-Mass (m/z): 176 (M⁺ + 1).

40

【0044】

1 - [4 - (ヘキサヒドロ - 1H - アゼピン - 1 - イル) フェニル]エタノン [A26] の合成

50

4 - フルオロアセトフェノン (3.6 cm^3 , 29.6 mmol)、ヘキサメチレンイミン (4.0 cm^3 , 35.5 mmol)、炭酸カリウム (4.099 g , 29.6 mmol) をジメチルスホキシド 16 cm^3 を溶媒として 100°C で 18 時間加熱撹拌した。この溶液を室温まで冷却した後、氷水 100 cm^3 に注ぎ込み、ジクロロメタン 100 cm^3 で抽出、更にジクロロメタン層を蒸留水 50 cm^3 で 2 回洗浄した。ジクロロメタン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル - ヘキサン、 $1 : 5$) で精製することで黄色結晶として $1 - [4 - (\text{ヘキサヒドロ} - 1 \text{H} - \text{アゼピン} - 1 - \text{イル}) \text{フェニル}] \text{エタノン [A26]}$ (5.888 g , 91%) を得た。

【0045】

IR (KBr, cm^{-1}) : 1656 (CO) ; $1\text{H} - \text{NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : $1.52 - 1.57$ (m, 4H , CH_2), $1.75 - 1.82$ (m, 4H , CH_2), 2.49 (s, 3H , CH_3), $3.50 - 3.54$ (m, 4H , CH_2), 6.65 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.84 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H) ; $13\text{C} - \text{NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) : 26.0 (CH_3CO), 26.9 , 27.4 , 49.4 , 110.0 , 124.7 , 130.7 , 152.1 , 195.9 (CO) .

【0046】

4 - (4 - メチルピペラジノ) アセトフェノン [A31] の合成

4 - フルオロアセトフェノン (6.0 cm^3 , 49.4 mmol)、1 - メチルピペラジン (5.1 cm^3 , 58.5 mmol)、炭酸カリウム (6.828 g , 49.4 mmol) をジメチルスホキシド 16 cm^3 を溶媒として 100°C で 6 時間加熱撹拌した。この溶液を室温まで冷却した後、氷水 100 cm^3 に注ぎ込み、析出した固体をろ別、さらに固体を蒸留水 20 cm^3 で 3 回洗浄した。得られた化合物を熱ヘプタンから精製することで橙色結晶として 4 - (4 - メチルピペラジノ) アセトフェノン A31 (9.456 g , 88%) を得た。

【0047】

IR (KBr, cm^{-1}) : 1659 (CO) ; $1\text{H} - \text{NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : 2.33 (s, 3H , CH_3), 2.49 (s, 3H , CH_3), $2.51 - 2.54$ (m, 4H , CH_2), $3.33 - 3.36$ (m, 4H , CH_2), 6.85 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.85 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H) ; $13\text{C} - \text{NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) : 26.1 (CH_3CO), 46.1 , 47.2 , 54.7 , 113.2 , 127.4 , 130.2 , 153.9 , 196.2 (CO) .

【0048】

(2) 環状アミノ基を有するカルボン酸エステル誘導体の合成

環状アミノ基を有するカルボン酸エステル誘導体である安息香酸エステル誘導体 E06, E07, E08, E26, E31 (次の表 2 中の Entry 1 ~ 5) は、次の合成スキームに従い、物質質量 $X \text{ mmol}$ (但し、Entry 1 ~ 3 では $X \text{ mmol} = 49.4 \text{ mmol}$ 、Entry 4 では $X \text{ mmol} = 10 \text{ mmol}$ 、Entry 5 では $X \text{ mmol} = 29.4 \text{ mmol}$) の 4 - フルオロ安息香酸エステルと、 $1.2 X \text{ mmol}$ (1.2 equiv) の環状アミン $\text{R}'_2\text{NH}$ と、塩基として $X \text{ mmol}$ (1 equiv) の炭酸カリウム (K_2CO_3) とを混合し、 $\{ 16 \cdot (X / 49.4) \text{ cm}^3 \}$ のジメチルスホキシド (DMSO) を溶媒として用い、4 - フルオロ安息香酸エステルの濃度を約 $3.09 \text{ mol} / \text{リットル}$ となるようにして、 100°C で $6 \sim 21$ 時間加熱・撹拌して反応させた後、室温まで冷却し、 $2 X \text{ cm}^3$ の氷水に注ぎ込み、析出した固体を濾過により取り出し、更に、 $0.4 X \text{ cm}^3$ の蒸留水で 3 回洗浄した後、熱ヘプタンを溶媒として再結晶法により精製し、表 2 に示すように、 67% (E06)、 77% (E07)、 56% (E08)、 48% (E26)、 49% (E31) の収率で得た。

【0049】

尚、アゼチジン誘導体とも呼ぶ事ができる、4員環を有する安息香酸メチルエステル誘導体 E25 (次の表 2 中の Entry 6) は、原料の環状アミンとして $1.15 X \text{ mmol}$

10

20

30

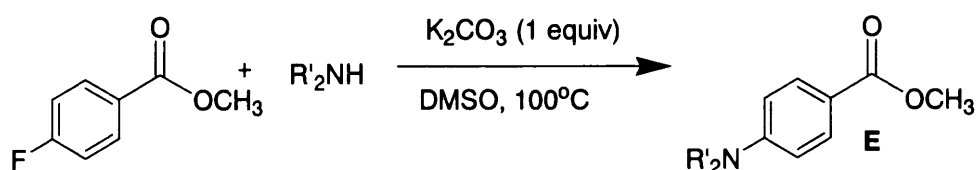
40

50

0.1 のアゼチジン塩酸塩を用いて、前記の塩基である炭酸カリウムの代わりに、 $X \text{ mmol}$ (但し、 $X \text{ mmol} = 3.9 \text{ mmol}$) の炭酸セシウムと、 $1.15 X \text{ mmol}$ のピリジンとを用い、 $\{5 \cdot (X / 3.9) \text{ cm}^3\}$ のジメチルスルホキシド (DMSO) を溶媒として用い、4-フルオロ安息香酸メチルエステルの濃度を約 0.78 mol/l の濃度となるようにして、100 で41時間反応加熱・攪拌して反応させた後、室温まで冷却し、 $2.5 X \text{ cm}^3$ の氷水に注ぎ込み、 $5 X \text{ cm}^3$ のジクロロメタンで抽出し、更にジクロロメタン層を $2.5 X \text{ cm}^3$ の蒸留水で2回洗浄した。ジクロロメタン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去した。得られた混合物を酢酸エチル：ヘキサン = 1 : 5 の混合物を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィー法によって精製して64%の収率で得た。

【0050】

【化12】



【0051】

【表2】

環状アミノ基を有する安息香酸メチルエステル誘導体の合成例

Entry	R'2NH	X [mmol]	Time [h]	Yield [%]	No.
1		49.4	6	77	E07
2		49.4	6	67	E06
3		49.4	6	56	E08
4		10	21	49	E31
5		29.4	18	48	E26
6		3.9	41	64	E25

10

20

30

40

50

【0052】

以下、各化合物の構造を確認するために測定した融点（Mpと略記）、赤外分光分析の特徴的なピークの波数（IRと略記）、核磁気共鳴分析（NMRと略記）の化学シフトなどの結果を記す。

【0053】

メチル 4 - ピペリジノベンゾエート〔E06〕の合成

メチル 4 - フルオロベンゾエート（ 6.4 cm^3 ， 49.4 mmol ）、ピペリジン（ 5.7 cm^3 ， 57.6 mmol ）、炭酸カリウム（ 6.828 g ， 49.4 mmol ）をジメチルスホキシド 16 cm^3 を溶媒として 100°C で6時間加熱撹拌した。この溶液を室温まで冷却した後、氷水 100 cm^3 に注ぎ込み、析出した固体をろ別、さらに固体を蒸留水 20 cm^3 で3回洗浄した。得られた化合物を熱ヘプタンから精製することで無色結晶としてメチル 4 - ピペリジノベンゾエート〔E06〕（ 7.218 g ， 67% ）を得た。

10

【0054】

IR (KBr, cm^{-1}): 1707 (CO); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $1.63 - 1.69$ (m, 6H), $3.30 - 3.34$ (m, 4H), 3.85 (s, 3H, CH_3), 6.84 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.89 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): 24.4 , 25.4 , 48.8 , 51.6 (CH_3), 113.4 , 118.5 , 131.1 , 154.3 , 167.0 (CO).

20

【0055】

メチル 4 - ピロリジノベンゾエート〔E07〕の合成

メチル 4 - フルオロベンゾエート（ 6.4 cm^3 ， 49.4 mmol ）、ピロリジン（ 5.8 cm^3 ， 58.5 mmol ）、炭酸カリウム（ 6.828 g ， 49.4 mmol ）をジメチルスホキシド 16 cm^3 を溶媒として 100°C で6時間加熱撹拌した。この溶液を室温まで冷却した後、氷水 100 cm^3 に注ぎ込み、析出した固体をろ別、さらに固体を蒸留水 20 cm^3 で3回洗浄した。得られた化合物を熱ヘプタンから精製することで無色結晶としてメチル 4 - ピロリジノベンゾエート〔E07〕（ 7.784 g ， 77% ）を得た。

30

【0056】

IR (KBr, cm^{-1}): 1697 (CO); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $2.01 - 2.05$ (m, 4H), $3.32 - 3.37$ (m, 4H), 3.85 (s, 3H, CH_3), 6.51 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.90 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): 25.5 , 47.5 , 51.5 (CH_3), 110.5 , 116.1 , 131.2 , 150.6 , 167.4 (CO).

【0057】

メチル 4 - モルホリノベンゾエート〔E08〕の合成

メチル 4 - フルオロベンゾエート（ 6.4 cm^3 ， 49.4 mmol ）、モルホリン（ 5.1 cm^3 ， 58.5 mmol ）、炭酸カリウム（ 6.828 g ， 49.4 mmol ）をジメチルスホキシド 16 cm^3 を溶媒として 100°C で6時間加熱撹拌した。この溶液を室温まで冷却した後、氷水 100 cm^3 に注ぎ込み、析出した固体をろ別、さらに固体を蒸留水 20 cm^3 で3回洗浄した。得られた化合物を熱ヘプタンから精製することで黄色結晶としてメチル 4 - モルホリノベンゾエート〔E08〕（ 6.072 g ， 56% ）を得た。

40

【0058】

IR (KBr, cm^{-1}): 1701 (CO); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $3.25 - 3.28$ (m, 4H), $3.82 - 3.85$ (m, 4H), 3.85 (s, 3H, CH_3), 6.84 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.91 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): 47.7 , $51.$

50

7 (CH₃), 66.6, 113.3, 120.1, 131.0, 154.0, 166.8 (CO).

【0059】

メチル 4 - アゼチジノベンゾエート〔E25〕の合成

メチル 4 - フルオロベンゾエート (0.50 cm³, 3.9 mmol)、アゼチジン塩酸塩 (0.422 g, 4.5 mmol)、ピリジン (0.36 cm³, 4.5 mmol)、炭酸セシウム (1.260 g, 3.9 mmol) をジメチルスホキシド 5 cm³ を溶媒として 100 で 4 時間加熱撹拌した。この溶液を室温まで冷却した後、氷水 10 cm³ に注ぎ込み、ジクロロメタン 20 cm³ で抽出、更にジクロロメタン層を蒸留水 10 cm³ で 2 回洗浄した。ジクロロメタン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル - ヘキサン、1 : 5) で精製することで無色固体としてメチル 4 - アゼチジノベンゾエート〔E25〕 (0.548 g, 64%) を得た。

10

【0060】

Mp: 100 - 101 ; IR (KBr, cm⁻¹): 1691 (CO); 1H - NMR (CDCl₃, 300 MHz): 2.42 (fifth, J = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 3.85 (s, 3H, CH₃), 3.97 (t, J = 7.4 Hz, 4H, CH₂), 6.36 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 9.0 Hz, 2H); 13C - NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 16.7, 43.0, 51.6, 51.7, 109.6, 117.6, 131.0, 154.3, 167.3 (CO); ESI - Mass (m/z): 191 (M⁺).

20

【0061】

メチル 4 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) ベンゾエート〔E26〕

メチル 4 - フルオロベンゾエート (3.8 cm³, 29.4 mmol)、ヘキサメチレンイミン (4.0 cm³, 35.5 mmol)、炭酸カリウム (4.099 g, 29.6 mmol) をジメチルスホキシド 16 cm³ を溶媒として 100 で 18 時間加熱撹拌した。この溶液を室温まで冷却した後、氷水 100 cm³ に注ぎ込み、析出した固体をろ別、さらに固体を蒸留水 20 cm³ で 3 回洗浄した。得られた化合物を熱ヘプタンから精製することで無色結晶としてメチル 4 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) ベンゾエート〔E26〕 (3.290 g, 48%) を得た。

30

【0062】

Mp: 56 - 57 ; IR (KBr, cm⁻¹): 1697 (CO); 1H - NMR (CDCl₃, 300 MHz): 1.52 - 1.57 (m, 4H, CH₂), 1.75 - 1.82 (m, 4H, CH₂), 3.49 - 3.53 (m, 4H, CH₂), 3.84 (s, 3H, CH₃), 6.64 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 9.0 Hz, 2H); 13C - NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 26.9, 27.4, 49.4, 51.5, 110.0, 116.0, 131.4, 152.0, 168.4 (CO); ESI - Mass (m/z): 234 (M⁺ + 1).

【0063】

メチル 4' - (4 - メチルピペラジノ) ベンゾエート〔E31〕の合成

メチル 4 - フルオロベンゾエート (1.3 cm³, 10.0 mmol)、1 - メチルピペラジン (1.3 cm³, 11.7 mmol)、炭酸カリウム (1.382 g, 10.0 mmol) をジメチルスホキシド 8 cm³ を溶媒として 100 で 2 時間加熱撹拌した。この溶液を室温まで冷却した後、氷水 100 cm³ に注ぎ込み、析出した固体をろ別、さらに固体を蒸留水 20 cm³ で 3 回洗浄した。得られた化合物を熱ヘプタンから精製することで黄色結晶としてメチル 4' - (4 - メチルピペラジノ) ベンゾエート〔E31〕 (1.143 g, 49%) を得た。

40

【0064】

IR (KBr, cm⁻¹): 1705 (CO); 1H - NMR (CDCl₃, 300 MHz): 2.35 (s, 3H, CH₃), 2.53 - 2.57 (m, 4H, CH₂), 3.3

50

鎖状アルキルアミノ基を有するカルボニル誘導体の合成例

Entry	R'I	R	Yield [%]	No.
1	C ₂ H ₅ I	CH ₃	92	A32
2	C ₂ H ₅ I	CH ₃	98	A33
3	n-C ₄ H ₉ I	OC ₂ H ₅	98	E32
4	n-C ₄ H ₉ I	OC ₂ H ₅	72	E33

10

20

【0071】

以下、各化合物の構造を確認するために測定した赤外分光分析の特徴的なピークの波数（IRと略記）、核磁気共鳴分析（NMR）の化学シフトなどの結果を記す。

【0072】

4 - (N, N - ジエチルアミノ) アセトフェノン [A32] の合成

4 - アミノアセトフェノン (1.352 g, 10.0 mmol)、ヨードエタン (2.4 cm³, 30.0 mmol)、炭酸ナトリウム (3.300 g, 31.1 mmol) をヘキサメチルホスホリアミド 10 cm³ を溶媒として 100 で 24 時間加熱攪拌した。この溶液を室温まで冷却した後、氷水 100 cm³ に注ぎ込み、ジクロロメタン 100 cm³ で抽出、更にジクロロメタン層を蒸留水 50 cm³ で 2 回洗浄した。ジクロロメタン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル - ヘキサン、1 : 5）で精製することで無色油状物質として 4 - (N, N - ジエチルアミノ) アセトフェノン [A32] (1.760 g, 92%) を得た。

30

【0073】

IR (neat, cm⁻¹): 1661 (CO); ¹H - NMR (CDCl₃, 300 MHz): 1.19 (t, J = 7.1 Hz, 6H, CH₃), 2.48 (s, 3H, CH₃CO), 3.41 (q, J = 7.1 Hz, 4H, CH₂), 6.61 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.83 (d, J = 9.0 Hz, 2H); ¹³C - NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 12.6 (CH₃), 25.9 (CH₂), 44.5 (CH₃CO), 109.9, 124.4, 130.7, 150.9, 195.8 (CO).

40

【0074】

4 - (N, N - ジブチルアミノ) アセトフェノン [A33] の合成

4 - アミノアセトフェノン (1.352 g, 10.0 mmol)、ヨードブタン (3.4 cm³, 29.7 mmol)、炭酸ナトリウム (3.300 g, 31.1 mmol) をヘキサメチルホスホリアミド 10 cm³ を溶媒として 100 で 24 時間加熱攪拌した。この溶液を室温まで冷却した後、氷水 100 cm³ に注ぎ込み、ジクロロメタン 100 cm³ で抽出、更にジクロロメタン層を蒸留水 50 cm³ で 2 回洗浄した。ジクロロメタン層を

50

無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル - ヘキサン、1 : 5）で精製することで無色油状物質として4 - (N, N - ジブチルアミノ) アセトフェノン (2.420 g, 98%) [A33] を得た。

【0075】

IR (neat, cm^{-1}): 1662 (CO); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 0.96 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.38 (sex, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 4H, CH_2), 1.59 (fifth, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 4H, CH_2), 2.49 (s, 3H, CH_3), 3.33 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 4H, CH_2), 6.58 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.83 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): 14.1, 20.4, 26.0, 29.4, 50.8, 110.1, 124.4, 130.6, 151.4, 195.8 (CO).

10

【0076】

エチル 4 - (N, N - ジエチルアミノ) ベンゾエート [E32]

エチル 4 - アミノベンゾエート (1.652 g, 10.0 mmol)、ヨードエタン (2.4 cm^3 , 30.0 mmol)、炭酸ナトリウム (3.300 g, 31.1 mmol) をヘキサメチルホスホアミド 10 cm^3 を溶媒として100 で24時間加熱撹拌した。この溶液を室温まで冷却した後、氷水 100 cm^3 に注ぎ込み、ジクロロメタン 100 cm^3 で抽出、更にジクロロメタン層を蒸留水 50 cm^3 で2回洗浄した。ジクロロメタン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル - ヘキサン、1 : 5）で精製することで無色油状物質としてエチル 4 - (N, N - ジエチルアミノ) エンゾエート [E32] (2.169 g, 98%) を得た。

20

【0077】

IR (neat, cm^{-1}): 1700 (CO); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 1.19 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.35 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 3.40 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 4H, CH_2), 4.31 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2H, CH_2), 6.61 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.88 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): 12.4, 14.5, 44.4, 59.9, 109.9, 116.1, 131.2, 150.6, 166.7 (CO).

30

【0078】

エチル 4 - (N, N - ジブチルアミノ) ベンゾエート [E33] の合成

エチル 4 - アミノベンゾエート (1.652 g, 10.0 mmol)、ヨードブタン (3.4 cm^3 , 29.7 mmol)、炭酸ナトリウム (3.300 g, 31.1 mmol) をヘキサメチルホスホアミド 10 cm^3 を溶媒として100 で24時間加熱撹拌した。この溶液を室温まで冷却した後、氷水 100 cm^3 に注ぎ込み、ジクロロメタン 100 cm^3 で抽出、更にジクロロメタン層を蒸留水 50 cm^3 で2回洗浄した。ジクロロメタン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去した。得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル - ヘキサン、1 : 5）で精製することで無色油状物質として4 - (N, N - ジブチルアミノ) アセトフェノン (2.001 g, 72%) [E33] を得た。

40

【0079】

IR (neat, cm^{-1}): 1703 (CO); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 0.96 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.35 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 1.36 (sex, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 4H, CH_2), 1.58 (fifth, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 4H, CH_2), 3.31 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 4H, CH_2), 4.30 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 2H, CH_2), 6.57 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.87 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): 14.0, 14.5, 20.2, 29.2, 50.6, 59.9, 111

50

0.0, 116.0, 131.2, 151.0, 166.7 (CO).

【0080】

(4) 1, 3 - ジカルボニル化合物の合成

1, 3 - ジカルボニル化合物 L 0 3 ~ L 3 3 (次の表 4 ~ 表 6 中の E n t r y 1 ~ 3 0) は、次の合成スキームに従い、前記の様に得られた、または市販のケトン誘導体 A、カルボン酸エステル誘導体 E とを原料として、非プロトン性極性溶媒中で、クライゼン縮合させることにより合成した。

【0081】

物質 X mmol (但し、Entry 1 ~ 28 では X mmol = 10 mmol、Entry 29 ~ 30 では X mmol = 5 mmol) のアセトフェノン誘導体と、X mmol の安息香酸エステル誘導体と、非プロトン性極性溶媒として用いる 10 X cm³ のテトラヒドロフラン (THF) とを混合し、塩基として用いる 2 X mmol のナトリウムアミド (NaNH₂) を加え、12 時間、加熱還流 (reflux) して、1, 3 - ジカルボニル化合物の互変異性体であるエノール塩を生成させた。続いて、質量 X g のシリカゲル (SiO₂) を固体酸として加えて、1 時間、加熱還流した後、室温まで冷却し、20 X cm³ のジクロロメタンを加えて攪拌後、シリカゲル等の不溶物を濾過により除き、得られたる液から溶媒を減圧留去して、粗生成物を得た。

【0082】

その後、L 0 3 ~ L 1 2、L 2 5 ~ L 2 9、L 3 1 (次の表 4 ~ 表 6 中の E n t r y 1 ~ 1 0、2 2 ~ 2 6、2 8) は、前記の粗生成物に、ジクロロメタンとヘキサンとの 1 : 10 混合溶媒を 5 . 5 X cm³ 加えて洗浄し、溶け残った固体を濾過により取り出して減圧乾燥し、表 4 ~ 表 6 に示すように、39 ~ 76 % の収率で得た。

【0083】

また、L 1 3 ~ L 2 4、L 3 0 (次の表 5 ~ 表 6 中の E n t r y 1 1 ~ 2 1 および 2 7) は、熱エタノールを溶媒として再結晶法により、前記の粗生成物を精製し、表 4 に示すように、43 ~ 76 % の収率で得た。

【0084】

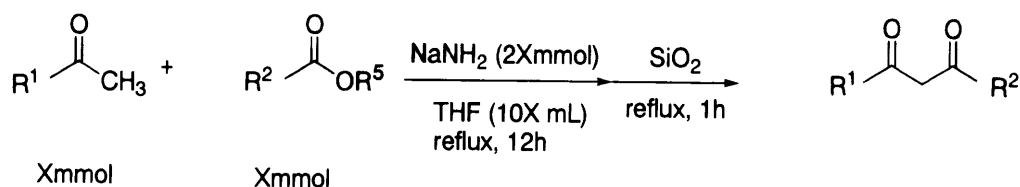
また、L 3 2、L 3 3 (次の表 6 中の E n t r y 2 9、3 0) は、酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 5 の混合物を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィー法によって精製し、表 6 に示すように、55 % (L 3 2)、59 % (L 3 3) の収率で得た。

【0085】

尚、ここでは、物質 X mmol を 5 ~ 10 mmol として行ったが、スケールを適宜変更して行っても良い。

【0086】

【化 1 4】



【0087】

【表 4】

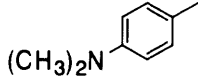
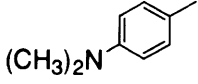
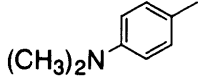
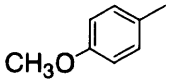
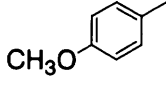
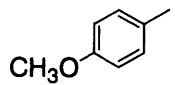
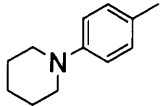
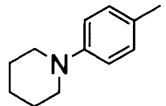
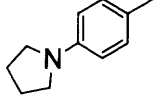
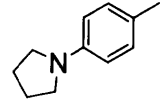
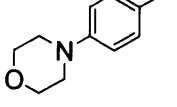
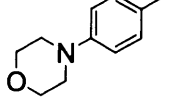
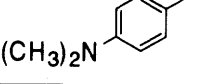

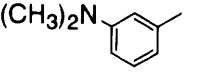
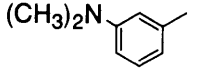
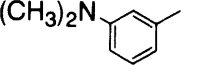
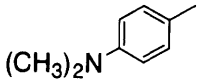
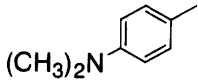
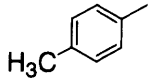
10

20

30

40

1, 3-ジカルボニル化合物の合成例

entry	R ¹	R ²	R ⁵	X mmol	Yield %	No.
1			C ₂ H ₅	10	76	L03
2			C ₂ H ₅	10	62	L04
3			C ₂ H ₅	10	75	L05
4			CH ₃	10	56	L06
5			CH ₃	10	43	L07
6			CH ₃	10	56	L08
7			C ₂ H ₅	10	59	L09
8			CH ₃	10	47	L10
9			C ₂ H ₅	10	54	L11
10			C ₂ H ₅	10	43	L12

【 0 0 8 8 】

【 表 5 】

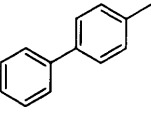
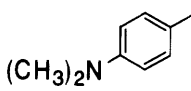
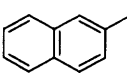
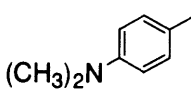

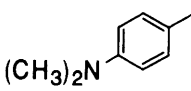

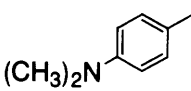


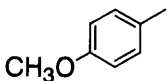

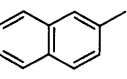
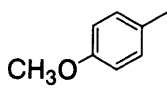
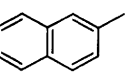

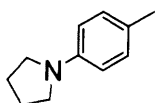

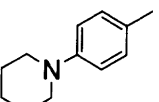

10

20

30

40

1, 3-ジカルボニル化合物の合成例

entry	R ¹	R ²	R ⁵	X mmol	Yield %	No.
11			C ₂ H ₅	10	51	L13
12			C ₂ H ₅	10	48	L14
13			C ₂ H ₅	10	52	L15
14			C ₂ H ₅	10	51	L16
15			C ₂ H ₅	10	75	L17
16			C ₂ H ₅	10	69	L18
17			C ₂ H ₅	10	77	L19
18			C ₂ H ₅	10	68	L20
19			C ₂ H ₅	10	50	L22
20			C ₂ H ₅	10	40	L23

【 0 0 8 9 】

【 表 6 】

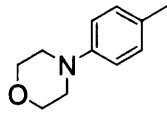

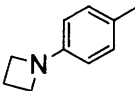
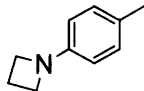
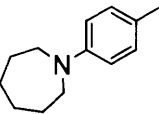
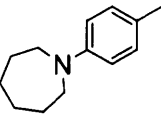
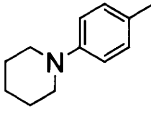
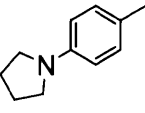
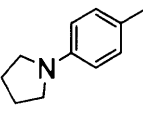
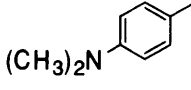
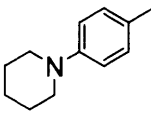
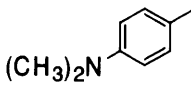
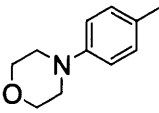
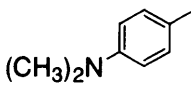
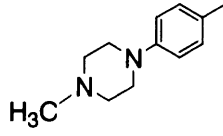
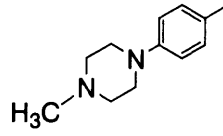
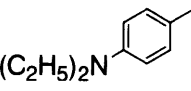
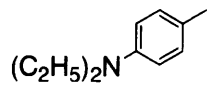
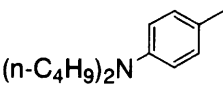
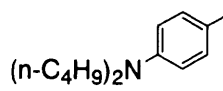
10

20

30

40

1, 3-ジカルボニル化合物の合成例

entry	R ¹	R ²	R ⁵	X mmol	Yield %	No.
21			C ₂ H ₅	10	39	L24
22			CH ₃	2	41	L25
23			CH ₃	10	74	L26
24			CH ₃	10	51	L27
25			C ₂ H ₅	10	63	L28
26			C ₂ H ₅	10	60	L29
27			C ₂ H ₅	10	46	L30
28			CH ₃	10	39	L31
29			C ₂ H ₅	5	55	L32
30			C ₂ H ₅	5	59	L33

【 0 0 9 0 】

以下、各化合物の構造を確認するために測定した赤外分光分析の特徴的なピークの波数（IRと略記）、核磁気共鳴分析（NMR）の化学シフトなどの結果を記す。

【 0 0 9 1 】

1, 3-ビス（4-ジメチルアミノフェニル）-1, 3-プロパンジオン〔L03〕の合成

4-ジメチルアミノアセトフェノン（1.632g, 10.0mmol）、エチル 4-ジメチルアミノベンゾエート（1.933g, 10.0mmol）のテトラヒドロフラン

10

20

30

40

50

100 cm³溶液にナトリウムアミド(0.780g, 20.0 mmol)を加え、12時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル(10g)を加え、さらに1時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン200 cm³を加える過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物をジクロロメタン/ヘキサン(1/10)混合溶液55 cm³を加えて攪拌、ろ過し、得られた固体を減圧乾燥することで黄色固体として1,3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-プロパンジオン〔L03〕(2.344g, 76%)を得た。

【0092】

Mp: 200 - 202 ; IR (KBr, cm⁻¹): 2902, 2857, 2803, 1604, 1559, 1490, 1437, 1374, 1244, 1183, 1136, 948, 825, 786, 712; 1H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) enol type: 3.06 (s, 12H, CH₃), 6.68 (s, 1H, CH), 6.70 (d, J = 9.3 Hz, 4H), 7.90 (d, J = 9.3 Hz, 4H); keto type: 3.04 (s, 12H, CH₃N), 4.44 (s, 2H, CH₂), 6.63 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 7.96 (d, J = 9.0 Hz, 4H); 13C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 40.1 (CH₃N), 89.8 (CH), 111.0, 123.0, 128.6, 152.7, 183.8 (CO); GC-MS: m/z 310 (M+); Anal. Calcd for C₁₉H₂₂N₂O₂: C, 73.52; H, 7.14; N, 9.03. Found: C, 73.30; H, 7.06; N, 8.96

10

20

【0093】

1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(4-メトキシフェニル)-1,3-プロパンジオン〔L04〕の合成

4-ジメチルアミノアセトフェノン(1.632g, 10.0 mmol)、エチル 4-メトキシベンゾエート(1.7 cm³, 10.4 mmol)のテトラヒドロフラン100 cm³溶液にナトリウムアミド(0.780g, 20.0 mmol)を加え、12時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル(20g)を加え、さらに1時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン200 cm³を加える過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物をジクロロメタン/ヘキサン(1/10)混合溶液55 cm³を加えて攪拌、ろ過し、得られた固体を減圧乾燥することで黄色固体として1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(4-メトキシフェニル)-1,3-プロパンジオン〔L04〕(1.838g, 62%)を得た。

30

【0094】

Mp: 117 - 118 ; IR (KBr, cm⁻¹): 2908, 2839, 1604, 1491, 1437, 1379, 1308, 1258, 1238, 1172, 1119, 1031, 946, 843, 825, 788, 722, 575, 510; 1H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) enol type: 3.08 (s, 6H, CH₃N), 3.88 (s, 3H, CH₃O), 6.70 (s, 1H, CH), 6.71 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.97 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.91 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.94 (d, J = 9.0 Hz, 2H); keto type: 3.06 (s, 6H, CH₃N), 3.85 (s, 3H, CH₃O), 4.49 (s, 2H, CH₂); 13C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 40.1, 55.5, 90.7, 111.0, 113.7, 122.6, 128.4, 128.7, 128.9, 153.0, 162.4, 182.7 (CO), 185.3 (CO); GC-MS: m/z 297 (M+).

40

【0095】

1,3-ビス(4-メトキシフェニル)-1,3-プロパンジオン〔L05〕の合成
4-メトキシアセトフェノン(1.502g, 10.0 mmol)、エチル 4-メトキシベンゾエート(1.7 cm³, 10.4 mmol)のテトラヒドロフラン100 cm³溶液にナトリウムアミド(0.780g, 20.0 mmol)を加え、12時間加熱還流さ

50

せた。この溶液にシリカゲル(10 g)を加え、さらに1時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン200 cm³を加える過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物をジクロロメタン/ヘキサン(1/10)混合溶液55 cm³を加えて攪拌、ろ過し、得られた固体を減圧乾燥することで無色固体として1,3-ビス(4-メトキシフェニル)-1,3-プロパンジオン〔L05〕(2.020 g, 75%)を得た。

【0096】

Mp: 117 - 118 ; IR (KBr, cm⁻¹): 2961, 2839, 1604, 1560, 1491, 1438, 1303, 1258, 1229, 1186, 1171, 1117, 1022, 841, 780, 635, 576, 507; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) enol type: 3.89 (s, 6H, CH₃), 6.74 (s, 1H, CH), 6.97 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 7.97 (d, J = 9.0 Hz, 4H); keto type: 3.87 (s, 6H, CH₃), 4.53 (s, 2H, CH₂), 6.93 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 8.01 (d, J = 9.0 Hz, 4H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 55.5, 91.4, 113.8, 128.1, 129.0, 162.8, 184.4 (CO); ESI-Mass (m/z): 285 (M⁺ + 1).

10

【0097】

1,3-ビス(4-ピペリジノフェニル)-1,3-プロパンジオン〔L06〕の合成
4-ピペリジノアセトフェノン(2.033 g, 10.0 mmol)、メチル4-ピペリジノベンゾエート(2.193 g, 10.0 mmol)のテトラヒドロフラン100 cm³溶液にナトリウムアミド(0.780 g, 20.0 mmol)を加え、12時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル(10 g)を加え、さらに1時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン200 cm³を加える過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物をジクロロメタン/ヘキサン(1/10)混合溶液55 cm³を加えて攪拌、ろ過し、得られた固体を減圧乾燥することで橙色固体として1,3-ビス(4-ピペリジノフェニル)-1,3-プロパンジオン〔L06〕(2.201 g, 56%)を得た。

20

【0098】

Mp: 170 - 173 ; IR (KBr, cm⁻¹): 2934, 2853, 1602, 1563, 1507, 1473, 1391, 1350, 1225, 1188, 1124, 916, 786, 604, 518, 502; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) enol type: 1.64 - 1.69 (m, 12H, CH₂), 3.33 - 3.37 (m, 8H, CH₂), 6.68 (s, 1H, CH), 6.90 (d, J = 9.2 Hz, 4H), 7.88 (d, J = 9.2 Hz, 4H); keto type: 1.64 - 1.69 (m, 12H, CH₂), 3.33 - 3.37 (m, 8H, CH₂), 4.44 (s, 2H, CH₂), 6.82 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 7.93 (d, J = 9.0 Hz, 4H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 24.5, 25.5, 48.9, 90.3, 113.8, 124.5, 128.6, 153.9, 183.8 (CO); GC-MS: m/z 390 (M⁺).

30

【0099】

1,3-ビス(4-ピロリジノフェニル)-1,3-プロパンジオン〔L07〕の合成
4-ピロリジノアセトフェノン(1.893 g, 10.0 mmol)、メチル4-ピロリジノベンゾエート(2.053 g, 10.0 mmol)のテトラヒドロフラン100 cm³溶液にナトリウムアミド(0.780 g, 20.0 mmol)を加え、12時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル(10 g)を加え、さらに1時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン200 cm³を加える過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物をジクロロメタン/ヘキサン(1/10)混合溶液55 cm³を加えて攪拌、ろ過し、得られた固体を減圧乾燥することで黄色固体として1,3-ビス(4-ピロリジノフェニル)-1,3-プロパンジオン〔L07〕(1.446 g, 43%)を得た。

40

50

【0100】

Mp: 275 - 280 ; IR (KBr, cm^{-1}): 2917, 2853, 1603, 1560, 1507, 1473, 1391, 1350, 1240, 1178, 1125, 962, 818, 781, 631, 503; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) enol type: 2.02 - 2.06 (m, 8H, CH_2), 3.32 - 3.40 (m, 8H, CH_2), 6.56 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 4H), 6.67 (s, 1H, CH), 7.89 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 4H); keto type: 2.02 - 2.06 (m, 8H, CH_2), 3.32 - 3.40 (m, 8H, CH_2), 4.43 (s, 2H, CH_2), 6.49 (d, $J = 9.3 \text{ Hz}$, 4H), 7.95 (d, $J = 9.3 \text{ Hz}$, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): 25.6, 47.6, 89.6, 110.9, 122.4, 128.7, 146.6, 183.7 (CO); ESI-Mass (m/z): 362 (M^+).

10

【0101】

1,3-ビス(4-モルホリノフェニル)-1,3-プロパンジオンL〔08〕の合成
4-モルホリアセトフェノン(2.053g, 10.0mmol)、メチル4-モルホリノベンゾエート(2.221g, 10.0mmol)のテトラヒドロフラン100 cm^3 溶液にナトリウムアミド(0.780g, 20.0mmol)を加え、12時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン200 cm^3 を加える過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物をジクロロメタン/ヘキサン(1/10)混合溶液55 cm^3 を加えて攪拌、ろ過し、得られた固体を減圧乾燥することで黄色固体として1,3-ビス(4-モルホリノフェニル)-1,3-プロパンジオンL08(2.227g, 56%)を得た。

20

【0102】

Mp: 130 - 134 ; IR (KBr, cm^{-1}): 2934, 2853, 1600, 1563, 1507, 1448, 1382, 1224, 1195, 1112, 1052, 928, 787, 627, 512; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) enol type: 3.27 - 3.32 (m, 8H, CH_2), 3.83 - 3.89 (m, 8H, CH_2), 6.70 (s, 1H, CH), 6.91 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 4H), 7.90 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 4H); keto type: 3.27 - 3.32 (m, 8H, CH_2), 3.83 - 3.89 (m, 8H, CH_2), 4.48 (s, 2H, CH_2), 6.84 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 4H), 7.91 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): 47.8, 66.6, 91.0, 113.7, 126.0, 128.6, 153.6, 183.9 (CO); ESI-Mass (m/z): 395 ($\text{M}^+ + 1$).

30

【0103】

1-フェニル-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-プロパンジオン〔L09〕の合成
4-ジメチルアミノアセトフェノン(1.632g, 10.0mmol)、エチルベンゾエート(1.5 cm^3 , 10.4mmol)のテトラヒドロフラン100 cm^3 溶液にナトリウムアミド(0.780g, 20.0mmol)を加え、12時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル(10g)を加え、さらに1時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン200 cm^3 を加える過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物をジクロロメタン/ヘキサン(1/10)混合溶液55 cm^3 を加えて攪拌、ろ過し、得られた固体を減圧乾燥することで黄色固体として1-フェニル-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-プロパンジオン〔L09〕(1.577g, 59%)を得た。

40

【0104】

Mp: 132 - 134 ; IR (KBr, cm^{-1}): 2915, 2825, 1610, 1559, 1539, 1521, 1507, 1490, 1457, 1437, 1375, 1339, 1239, 1205, 1137, 1052, 802, 774, 740, 705,

50

6 9 3 ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) enol type: 3.09 (s, 6H, CH_3N), 6.71 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H), 6.77 (s, 1H, CH), 7.48 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.50 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.94 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H), 7.96 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H); keto type: 3.06 (s, 6H, CH_3N), 4.54 (s, 2H, CH_2), 6.65 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): 40.2 (CH_3N), 91.7 (CH), 109.2, 111.0, 126.7, 128.4, 129.2, 131.6, 135.8, 153.1, 182.0 (CO), 186.6 (CO).

【0105】

1, 3 - ビス (3 - ジメチルアミノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン [L 1 0] の合成

3 - ジメチルアミノアセトフェノン (1.632 g, 10.0 mmol)、メチル 3 - ジメチルアミノベンゾエート (1.792 g, 10.0 mmol) のテトラヒドロフラン 100 cm^3 溶液にナトリウムアミド (0.780 g, 20.0 mmol) を加え、12 時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル (10 g) を加え、さらに1 時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン 200 cm^3 を加える過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物をジクロロメタン / ヘキサン (1 / 10) 混合溶液 55 cm^3 を加えて攪拌、ろ過し、得られた固体を減圧乾燥することで黄色固体として 1, 3 - ビス (3 - ジメチルアミノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン [L 1 0] (1.473 g, 47%) を得た。

【0106】

Mp: 81 - 82 ; IR (KBr, cm^{-1}) : 2982, 2890, 2808, 1606, 1560, 1490, 1438, 1362, 1309, 1242, 1182, 1065, 998, 968, 857, 840, 807, 766, 715, 676, 627, 527; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 3.03 (s, 12H, CH_3N), 6.82 (s, 1H, CH), 6.91 (ddd, $J = 1.6, 2.7, 7.8$ Hz, 2H), 7.29 (t, $J = 1.6$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.34 (dd, $J = 1.6, 2.7$ Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): 40.7, 93.7, 110.6, 115.2, 116.2, 129.1, 136.3, 150.5, 186.2 (CO); ESI - Mass (m/z): 310 (M^+).

【0107】

1 - (3 - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン [L 1 1] の合成

3 - ジメチルアミノアセトフェノン (1.632 g, 10.0 mmol)、エチル 4 - ジメチルアミノベンゾエート (1.933 g, 10.0 mmol) のテトラヒドロフラン 100 cm^3 溶液にナトリウムアミド (0.780 g, 20.0 mmol) を加え、12 時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル (10 g) を加え、さらに1 時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン 200 cm^3 を加える過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物をジクロロメタン / ヘキサン (1 / 10) 混合溶液 55 cm^3 を加えて攪拌、ろ過し、得られた固体を減圧乾燥することで黄色固体として 1 - フェニル - 3 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン [L 1 1] (1.690 g, 54%) を得た。

【0108】

Mp: 151 - 152 ; IR (KBr, cm^{-1}) : 2894, 2801, 1604, 1508, 1438, 1375, 1231, 1191, 1063, 993, 945, 830, 800, 783, 710, 674, 562, 505; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 3.02 (s, 6H, CH_3N), 3.08 (s, 6H, CH_3N), 6.71 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H), 6.75 (s, 1H, CH), 6.88 (ddd,

J = 1.4, 2.9, 7.8 Hz, 1H), 7.27 (t, J = 1.4 Hz, 1H), 7.30 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.33 (dd, J = 1.4, 2.9 Hz, 1H), 7.92 (d, J = 9.3 Hz, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 40.1, 40.6, 91.9, 110.4, 110.9, 114.9, 115.6, 122.6, 128.9, 129.1, 136.6, 150.5, 153.0, 183.3 (CO), 186.1 (CO); ESI-Mass (m/z): 310 (M⁺).

【0109】

1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(4-メチルフェニル)-1,3-プロパンジオン〔L12〕の合成

4-ジメチルアミノアセトフェノン(1.632g, 10.0mmol)、エチル 4-メチルベンゾエート(1.6cm³, 10.0mmol)のテトラヒドロフラン100cm³溶液にナトリウムアミド(0.780g, 20.0mmol)を加え、12時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル(20g)を加え、さらに1時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン200cm³を加える過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物をジクロロメタン/ヘキサン(1/10)混合溶液55cm³を加えて攪拌、ろ過し、得られた固体を減圧乾燥することで黄色固体として1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(4-メチルフェニル)-1,3-プロパンジオン〔L12〕(1.210g, 43%)を得た。

【0110】

Mp: 132-133; IR (KBr, cm⁻¹): 2911, 2862, 2821, 1604, 1559, 1521, 1491, 1437, 1375, 1235, 1185, 947, 825, 783, 720, 569; ¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) enol type: 2.42 (s, 3H, CH₃), 3.08 (s, 6H, CH₃N), 6.70 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 6.74 (s, 1H, CH), 7.27 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.92 (d, J = 9.2 Hz, 2H); keto type: 2.39 (s, 3H, CH₃), 3.06 (s, 6H, CH₃N), 4.51 (s, 2H, CH₂); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 21.7, 40.1, 91.3, 110.9, 122.6, 126.7, 129.0, 133.0, 142.2, 153.0, 182.3 (CO), 186.2 (CO); ESI-Mass (m/z): 281 (M⁺).

【0111】

1-ピフェニル-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-プロパンジオン〔L13〕の合成

4-アセチルピフェニル(1.962g, 10.0mmol)、エチル 4-ジメチルアミノベンゾエート(1.933g, 10.0mmol)のテトラヒドロフラン100cm³溶液にナトリウムアミド(0.780g, 20.0mmol)を加え、20時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル(10g)を加え、さらに1時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン200cm³を加える過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物を熱エタノールから再結晶で精製することで黄色固体として1-ピフェニル-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-プロパンジオン〔L13〕(1.751g, 51%)を得た。

【0112】

Mp: 164-165; IR (KBr, cm⁻¹): 3060, 3033, 2904, 2811, 1606, 1570, 1534, 1508, 1484, 1443, 1375, 1306, 1236, 1195, 1123, 1059, 1005, 947, 838, 793, 769, 744, 713, 693; ¹H-NMR (CDCl₃, 300MHz) enol type: 3.08 (s, 6H, CH₃N), 6.72 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 6.81 (s, 1H, CH), 7.35-7.50 (m, 2H), 7.58-7.75 (m, 3H), 7.94 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 8.03 (d, J = 9.0

Hz, 2H), 8.23 (d, J = 9.0 Hz, 2H); keto type: 3.07 (s, 6H, CH₃N), 4.59 (s, 2H, CH₂); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 40.1 (CH₃), 91.7, 111.0, 119.6, 122.6, 127.1 - 156.2 (m), 181.5 (CO), 186.6 (CO); ESI-Mass (m/z): 343 (M⁺).

【0113】

1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-ナフチル)-1,3-プロパンジオン〔L14〕の合成

2-アセトナフトン(1.702g, 10.0 mmol)、エチル 4-ジメチルアミノベンゾエート(1.933g, 10.0 mmol)のテトラヒドロフラン100 cm³溶液にナトリウムアミド(0.780g, 20.0 mmol)を加え、20時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル(10g)を加え、さらに1時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン200 cm³を加える過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物を熱エタノールから再結晶で精製することで黄色固体として1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-ナフチル)-1,3-プロパンジオン〔L14〕(1.524g, 48%)を得た。

【0114】

Mp: 153 - 154 ; IR (KBr, cm⁻¹): 3055, 2916, 2862, 2804, 1597, 1560, 1540, 1522, 1508, 1442, 1375, 1297, 1194, 1131, 1058, 947, 912, 867, 829, 787, 713, 563, 553; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) enol type: 3.09 (s, 6H, CH₃), 6.72 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.92 (s, 1H, CH), 7.54 - 7.58 (m, 2H), 7.87 - 8.01 (m, 6H), 8.52 (Brs, 1H); keto type: 3.06 (s, 6H, CH₃), 4.63 (s, 2H, CH₂); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 40.1 (CH₃), 92.1, 111.0, 122.7, 123.2, 126.5, 127.5, 127.6, 128.1, 129.1, 129.3, 132.7, 133.0, 134.9, 153.2, 169.3, 181.7 (CO), 186.7 (CO); GC-MS: m/z 317 (M⁺); Anal. Calcd for C₂₁H₁₉N₂O₂: C, 79.47; H, 6.03; N, 4.41. Found: C, 79.18; H, 5.97; N, 4.33.

【0115】

1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-チオフェン)-1,3-プロパンジオン〔L15〕の合成

2-アセチルチオフェン(1.1 cm³, 10.2 mmol)、エチル 4-ジメチルアミノベンゾエート(1.933g, 10.0 mmol)のテトラヒドロフラン100 cm³溶液にナトリウムアミド(0.780g, 20.0 mmol)を加え、12時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル(10g)を加え、さらに1時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン200 cm³を加える過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物を熱エタノールから再結晶で精製することで橙色針状結晶として1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-チオフェン)-1,3-プロパンジオン〔L15〕(1.422g, 52%)を得た。

【0116】

Mp: 124 - 125 ; IR (KBr, cm⁻¹): 3088, 2903, 2820, 1608, 1560, 1522, 1444, 1374, 1293, 1236, 1196, 1053, 857, 822, 784, 715, 502; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 3.07 (s, 6H, CH₃), 6.59 (s, 1H, CH), 6.70 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.14 (dd, J = 3.6, 5.0 Hz, 1H), 7.57 (dd, J = 1.2, 5.0 Hz, 1H), 7.75 (dd, J = 1.2, 3.6 Hz, 1H), 7.87 (d, J = 9.0 Hz, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 7

5.5 MHz): 40.1 (CH₃), 91.0, 111.0, 121.2, 128.0, 128.8, 129.0, 131.1, 142.3, 153.0, 179.9 (CO), 182.4 (CO); GC-MS: m/z 273 (M⁺); Anal. Calcd for C₁₅H₁₅NO₂S: C, 65.91; H, 5.53; N, 5.12. Found: C, 65.62; H, 5.42; N, 5.04.

【0117】

1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(3-チオフェン)-1,3-プロパンジオン〔L16〕の合成

3-アセチルチオフェン(1.262 g, 10.0 mmol)、エチル 4-ジメチルアミノベンゾエート(1.933 g, 10.0 mmol)のテトラヒドロフラン100 cm³溶液にナトリウムアミド(0.780 g, 20.0 mmol)を加え、12時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル(10 g)を加え、さらに1時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン200 cm³を加える過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物を熱エタノールから再結晶で精製することで橙色針状結晶として1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(3-チオフェン)-1,3-プロパンジオン〔L16〕(1.398 g, 51%)を得た。

【0118】

Mp: 112-113; IR (KBr, cm⁻¹): 3087, 2906, 2857, 2816, 1610, 1522, 1443, 1375, 1237, 1201, 1064, 946, 870, 819, 777, 737, 701, 629, 578; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 3.06 (s, 6H, CH₃), 6.58 (s, 1H, CH), 6.69 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.36 (dd, J = 3.0, 5.2 Hz, 1H), 7.53 (dd, J = 1.3, 5.2 Hz, 1H), 7.89 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.04 (dd, J = 1.3, 3.0 Hz, 1H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 40.1 (CH₃), 92.1, 110.9, 122.3, 125.6, 126.2, 128.3, 129.0, 139.4, 153.1, 177.6 (CO), 186.1 (CO); GC-MS: m/z 273 (M⁺); Anal. Calcd for C₁₅H₁₅NO₂S: C, 65.91; H, 5.53; N, 5.12. Found: C, 65.75; H, 5.41; N, 5.10.

【0119】

1,3-ビス(2-チオフェン)-1,3-プロパンジオン〔L17〕の合成

2-アセチルチオフェン(1.1 cm³, 10.2 mmol)、エチル 2-チオフェンカルボキシレート(1.4 cm³, 10.4 mmol)のテトラヒドロフラン100 cm³溶液にナトリウムアミド(0.796 g, 20.4 mmol)を加え、12時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル(10 g)を加え、さらに1時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン200 cm³を加える過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物を熱エタノールから再結晶で精製することで黄色針状結晶として1,3-ビス(2-チオフェン)-1,3-プロパンジオン〔L17〕(1.808 g, 75%)を得た。

【0120】

Mp: 97; IR (KBr, cm⁻¹): 3101, 1533, 1406, 1359, 1344, 1288, 1237, 1089, 1062, 1034, 861, 842, 779, 752, 728, 720, 700, 627, 601, 561, 461; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 6.54 (s, 1H, CH), 7.16 (dd, J = 3.6, 5.0 Hz, 1H), 7.61 (dd, J = 1.2, 5.0 Hz, 1H), 7.78 (dd, J = 1.2, 3.6 Hz, 1H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 91.6, 128.2, 129.6, 131.9, 140.5, 178.5 (CO); Anal. Calcd for C₁₁H₈O₂S₂: C, 55.91; H, 3.41. Found: C, 55.77; H, 3.39.

【0121】

1 - (4 - メトキシフェニル) - 3 - (2 - チオフェン) - 1, 3 - プロパンジオン〔L 18〕の合成

4 - メトキシアセトフェノン (1.502 g, 10.0 mmol)、エチル 2 - チオフェンカルボキシレート (1.4 cm³, 10.4 mmol) のテトラヒドロフラン 100 cm³ 溶液にナトリウムアミド (0.780 g, 20.0 mmol) を加え、12 時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル (10 g) を加え、さらに 1 時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン 200 cm³ を加えろ過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物を熱エタノールから再結晶で精製することで黄色固体として 1 - (4 - メトキシフェニル) - 3 - (2 - チオフェン) - 1, 3 - プロパンジオン〔L 18〕 (1.796 g, 69%) を得た。

10

【0122】

Mp: 124 ; IR (KBr, cm⁻¹): 3102, 2999, 2841, 1608, 1560, 1517, 1453, 1438, 1408, 1354, 1261, 1235, 1191, 1120, 1081, 1057, 1023, 962, 865, 850, 837, 804, 778, 755, 732, 717, 705, 672, 633, 588, 504 ; ¹H - NMR (CDCl₃, 300 MHz): 3.88 (s, 3H, CH₃), 6.62 (s, 1H, CH), 6.98 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.16 (dd, J = 3.6, 5.0 Hz, 1H), 7.61 (dd, J = 1.2, 5.0 Hz, 1H), 7.79 (dd, J = 1.2, 3.6 Hz, 1H), 7.92 (d, J = 9.0 Hz, 2H) ; ¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 55.5, 92.0, 113.9, 126.8, 128.1, 128.8, 129.8, 131.9, 142.0, 162.9, 181.1 (CO), 181.5 (CO) ; Anal. Calcd for C₁₄H₁₂O₃S₂: C, 64.60 ; H, 4.65. Found: C, 64.44 ; H, 4.63.

20

【0123】

1 - (4 - メトキシフェニル) - 3 - (2 - ナフチル) - 1, 3 - プロパンジオン〔L 19〕の合成

2 - アセトナフトン (1.702 g, 10.0 mmol)、エチル 4 - メトキシベンゾエート (1.7 cm³, 10.4 mmol) のテトラヒドロフラン 100 cm³ 溶液にナトリウムアミド (0.780 g, 20.0 mmol) を加え、12 時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル (10 g) を加え、さらに 1 時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン 200 cm³ を加えろ過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物を熱エタノールから再結晶で精製することで黄色固体として 1 - (4 - メトキシフェニル) - 3 - (2 - ナフチル) - 1, 3 - プロパンジオン〔L 19〕 (2.343 g, 77%) を得た。

30

【0124】

Mp: 123 - 124 ; IR (KBr, cm⁻¹): 3049, 2972, 2931, 2839, 1598, 1522, 1295, 1250, 1211, 1192, 1175, 1117, 1057, 1029, 950, 920, 871, 842, 823, 791, 771, 756, 726, 683, 637, 609, 559, 504 ; ¹H - NMR (CDCl₃, 300 MHz): 3.89 (s, 3H, CH₃), 6.94 (s, 1H, CH), 6.98 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.51 - 7.62 (m, 2H), 7.87 - 8.04 (m, 6H), 8.52 (s, 1H) ; ¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 55.5, 92.7, 113.9, 123.1, 126.6, 127.6, 127.9, 129.1, 129.2, 132.7, 135.0, 163.1, 183.5 (CO), 186.0 (CO).

40

【0125】

1 - (2 - ナフチル) - 3 - (2 - チオフェン) - 1, 3 - プロパンジオン〔L 20〕の合成

2 - アセトナフトン (1.702 g, 10.0 mmol)、エチル 2 - チオフェンカル

50

ボキシレート (1.4 cm³, 10.4 mmol) のテトラヒドロフラン 100 cm³ 溶液にナトリウムアミド (0.780 g, 20.0 mmol) を加え、12 時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル (10 g) を加え、さらに 1 時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン 200 cm³ を加える過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物を熱エタノールから再結晶で精製することで黄色固体として 1 - (2 - ナフチル) - 3 - (2 - チオフェン) - 1, 3 - プロパンジオン [L20] (1.906 g, 68%) を得た。

【0126】

Mp: 104 - 105 ; IR (KBr, cm⁻¹): 3093, 3050, 1608, 1590, 1560, 1517, 1447, 1426, 1387, 1350, 1291, 1250, 1231, 1211, 1191, 1158, 1132, 1059, 1011, 953, 912, 871, 862, 853, 840, 826, 786, 768, 749, 723, 712, 659, 614, 553, 518; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 6.83 (s, 1H, CH), 7.19 (dd, J = 3.6, 5.0 Hz, 1H), 7.55 - 7.60 (m, 2H), 7.65 (dd, J = 1.2, 5.0 Hz, 1H), 7.85 (dd, J = 1.2, 3.6 Hz, 1H), 7.90 - 7.99 (m, 6H), 8.51 (s, 1H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 93.4, 122.8, 126.7, 127.6, 127.8, 128.0, 128.2, 128.3, 129.2, 130.3, 131.5, 132.5, 132.6, 135.1, 142.2, 180.3 (CO), 182.8 (CO).

【0127】

1 - フェニル - 3 - (4 - ピロリジノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン [L22] の合成

4 - ピロリジノアセトフェノン (1.893 g, 10.0 mmol)、エチルベンゾエート (1.5 cm³, 10.4 mmol) のテトラヒドロフラン 100 cm³ 溶液にナトリウムアミド (0.780 g, 20.0 mmol) を加え、12 時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル (10 g) を加え、さらに 1 時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン 200 cm³ を加える過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物を熱エタノールから再結晶で精製することで黄色固体として 1 - フェニル - 3 - (4 - ピロリジノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン [L22] (1.460 g, 50%) を得た。

【0128】

Mp: 158 - 160 ; IR (KBr, cm⁻¹): 2970, 2871, 2844, 1610, 1559, 1507, 1490, 1457, 1400, 1352, 1313, 1299, 1239, 1197, 1162, 1119, 1053, 964, 826, 805, 776, 706, 694, 619; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) enol type: 2.03 - 2.07 (m, 4H, CH₂), 3.37 - 3.41 (m, 4H, CH₂), 6.57 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.76 (s, 1H, CH), 7.26 - 7.54 (m, 3H), 7.92 (dd, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 7.96 (d, J = 9.0 Hz, 2H); keto type: 2.03 - 2.07 (m, 4H, CH₂), 3.37 - 3.41 (m, 4H, CH₂), 4.53 (s, 1H, CH₂), 6.52 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.26 - 7.54 (m, 3H), 7.86 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.03 (d, J = 7.8 Hz, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 25.5, 47.6, 91.6, 111.0, 122.0, 126.6, 128.4, 129.4, 131.5, 135.8, 150.8, 181.6 (CO), 182.5 (CO); ESI-Mass (m/z): 294 (M⁺ + 1).

【0129】

1 - (4 - ピペリジノフェニル) - 3 - フェニル - 1, 3 - プロパンジオン [L23] の合成

10

20

30

40

50

4 - ピペリジノアセトフェノン (2.033 g, 10.0 mmol)、エチルベンゾエート (1.5 cm³, 10.4 mmol) のテトラヒドロフラン 100 cm³ 溶液にナトリウムアミド (0.780 g, 20.0 mmol) を加え、12 時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル (10 g) を加え、さらに 1 時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン 200 cm³ を加えろ過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物を熱エタノールから再結晶で精製することで黄色固体として 1 - (4 - ピペリジノフェニル) - 3 - フェニル - 1, 3 - プロパンジオン [L23] (1.243 g, 40%) を得た。

【0130】

Mp: 122 - 126 ; IR (KBr, cm⁻¹): 2933, 2858, 1606, 1560, 1540, 1507, 1228, 1196, 1125, 1022, 918, 771, 526, 511; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) enol type: 1.64 - 1.72 (m, 6H, CH₂), 3.36 - 3.40 (m, 4H, CH₂), 6.77 (s, 1H, CH), 6.90 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.44 - 7.52 (m, 3H), 7.91 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.96 (dd, J = 1.5, 8.0 Hz, 2H); keto type: 1.64 - 1.72 (m, 6H, CH₂), 3.36 - 3.40 (m, 4H, CH₂), 4.54 (s, 2H, CH₂), 6.83 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.44 - 7.52 (m, 3H), 7.90 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.03 (dd, J = 1.5, 7.8 Hz, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 24.4, 25.4, 48.6, 91.8, 113.5, 124.0, 126.7, 128.4, 129.1, 131.6, 135.7, 154.1, 182.5 (CO), 186.2 (CO); ESI-Mass (m/z): 308 (M⁺ + 1).

【0131】

1 - (4 - モルホリノフェニル) - 3 - フェニル - 1, 3 - プロパンジオン [L24] の合成

4 - モルホリノアセトフェノン (2.055 g, 10.0 mmol)、エチルベンゾエート (1.5 cm³, 10.4 mmol) のテトラヒドロフラン 100 cm³ 溶液にナトリウムアミド (0.780 g, 20.0 mmol) を加え、12 時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル (10 g) を加え、さらに 1 時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン 200 cm³ を加えろ過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物を熱エタノールから再結晶で精製することで黄色固体として 1 - (4 - モルホリノフェニル) - 3 - フェニル - 1, 3 - プロパンジオン [L24] (1.190 g, 39%) を得た。

【0132】

Mp: 132 - 134 ; IR (KBr, cm⁻¹): 2966, 2898, 2855, 1603, 1559, 1507, 1382, 1228, 1198, 1121, 1052, 927, 833, 771, 687, 621, 514; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) enol type: 3.31 - 3.35 (m, 4H, CH₂), 3.86 - 3.89 (m, 4H, CH₂), 6.78 (s, 1H, CH), 6.93 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.45 - 7.53 (m, 3H), 7.94 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.96 (dd, J = 1.5, 8.1 Hz, 2H); keto type: 3.31 - 3.35 (m, 4H, CH₂), 3.86 - 3.89 (m, 4H, CH₂), 4.56 (s, 2H, CH₂), 6.85 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.44 - 7.52 (m, 3H), 7.91 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.02 (dd, J = 1.5, 7.8 Hz, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 47.5, 66.5, 92.0, 113.5, 125.6, 126.8, 128.5, 129.0, 131.8, 135.5, 153.9, 183.0 (CO), 186.0 (CO); ESI-Mass (m/z): 310 (M⁺ + 1).

【0133】

10

20

30

40

50

1, 3 - ビス (4 - アゼチジノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン [L 2 5] の合成
 4 - アゼチジノアセトフェノン (0 . 3 4 9 g , 2 . 0 m m o l) 、メチル 4 - アゼチ
 ジノベンゾエート (0 . 3 8 1 g , 2 . 0 m m o l) のテトラヒドロフラン 3 0 c m³ 溶
 液にナトリウムアミド (0 . 1 5 6 g , 4 . 0 m m o l) を加え、1 2 時間加熱還流させ
 た。この溶液にシリカゲル (5 g) を加え、さらに1 時間加熱還流させた。室温まで冷却
 後、反応物にジクロロメタン 2 0 0 c m³ を加えろ過し、得られたろ液を減圧濃縮させ
 た。濃縮物をジクロロメタン / ヘキサン (1 / 1 0) 混合溶液 1 1 c m³ を加えて攪拌、ろ
 過し、得られた固体を減圧乾燥することで黄色固体として1, 3 - ビス (4 - アゼチジノ
 フェニル) - 1, 3 - プロパンジオン [L 2 5] (0 . 2 7 4 g , 4 1 %) を得た。

【 0 1 3 4 】

Mp : 2 2 1 - 2 2 4 ; IR (K B r , c m⁻¹) : 2 9 1 6 , 2 8 5 4 , 1 6 0 4 , 1
 5 7 7 , 1 5 7 0 , 1 5 6 0 , 1 5 5 5 , 1 5 4 0 , 1 5 2 2 , 1 5 0 7 , 1 4 9 1 , 1
 4 6 6 , 1 3 9 5 , 1 3 0 2 , 1 2 3 3 , 1 1 6 8 , 1 1 3 8 , 8 2 6 , 7 8 4 , 6 5 6
 , 6 3 1 ; 1 H - NMR (C D C l₃ , 3 0 0 M H z) e n o l t y p e : 2 . 4
 2 (f i f t h , J = 7 . 2 H z , 2 H , C H₂) , 3 . 9 8 (t , J = 7 . 2 H z , 4 H
 , C H₂) , 6 . 4 1 (d , J = 9 . 0 H z , 4 H) , 6 . 6 4 (s , 1 H , C H) , 7
 . 8 5 (d , J = 9 . 0 H z , 4 H) ; k e t o t y p e : 2 . 4 2 (f i f t h
 , J = 7 . 2 H z , 2 H , C H₂) , 3 . 9 8 (t , J = 7 . 2 H z , 4 H , C H₂) , 4
 . 4 2 (s , 2 H , C H₂) , 6 . 3 2 (d , J = 8 . 7 H z , 4 H) , 7 . 9 2 (d ,
 J = 8 . 7 H z , 4 H) ; 1 3 C - NMR (C D C l₃ , 7 5 . 5 M H z) : 1 6 . 7
 , 5 1 . 8 , 9 0 . 0 , 1 0 9 . 9 , 1 2 3 . 8 , 1 2 8 . 5 , 1 5 3 . 9 , 1 8 3 . 9
 (C O) ; E S I - M a s s (m / z) : 3 3 5 (M⁺ + 1) .

【 0 1 3 5 】

1, 3 - ビス [4 - (ヘキサヒドロ - 1 H - アゼピン - 1 - イル) フェニル] - 1, 3 - プ
 ロパンジオン [L 2 6] の合成

1 - [4 - (ヘキサヒドロ - 1 H - アゼピン - 1 - イル) フェニル] エタノン (1 . 0 8 7
 g , 5 . 0 m m o l) 、メチル 4 - (1 - ヘキサメチレンイミノ) ベンゾエート (1 .
 1 6 7 g , 5 . 0 m m o l) のテトラヒドロフラン 3 0 c m³ 溶液にナトリウムアミド (0 .
 3 9 0 g , 1 0 . 0 m m o l) を加え、1 2 時間加熱還流させた。この溶液にシリカ
 ゲル (1 0 g) を加え、さらに1 時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロ
 ロメタン 2 0 0 c m³ を加えろ過し、得られたろ液を減圧濃縮させた。濃縮物をジクロ
 ロメタン / ヘキサン (1 / 1 0) 混合溶液 5 5 c m³ を加えて攪拌、ろ過し、得られた固体
 を減圧乾燥することで黄色固体として1, 3 - ビス [4 - (ヘキサヒドロ - 1 H - アゼピ
 ン - 1 - イル) フェニル] - 1, 3 - プロパンジオン [L 2 6] (1 . 5 4 9 g , 7 4 %)
 を得た。

【 0 1 3 6 】

Mp : 1 8 9 - 1 9 6 ; IR (K B r , c m⁻¹) : 2 9 2 6 , 2 8 4 8 , 1 6 0 2 , 1
 5 6 5 , 1 5 0 8 , 1 4 9 0 , 1 4 5 8 , 1 3 9 9 , 1 3 5 4 , 1 2 6 9 , 1 2 4 2 , 1
 1 8 8 , 1 1 6 2 , 1 1 3 3 , 1 0 0 1 , 8 9 5 , 8 2 5 , 7 8 5 , 6 9 0 , 6 3 5 , 6
 2 0 ; 1 H - NMR (C D C l₃ , 3 0 0 M H z) e n o l t y p e : 1 . 5 4 - 1
 . 5 8 (m , 8 H , C H₂) , 1 . 7 8 - 1 . 8 6 (m , 8 H , C H₂) , 3 . 5 1 - 3 .
 5 5 (m , 8 H , C H₂) , 6 . 6 5 (s , 1 H , C H) , 6 . 7 1 (d , J = 9 . 0 H
 z , 4 H) , 7 . 8 7 (d , J = 9 . 0 H z , 4 H) ; k e t o t y p e : 1 . 5
 4 - 1 . 5 8 (m , 8 H , C H₂) , 1 . 7 8 - 1 . 8 6 (m , 8 H , C H₂) , 3 . 4 9
 - 3 . 5 1 (m , 8 H , C H₂) , 4 . 4 2 (s , 2 H , C H₂) , 6 . 7 1 (d , J = 9
 . 0 H z , 4 H) , 7 . 8 7 (d , J = 9 . 0 H z , 4 H) ; 1 3 C - NMR (C D C l₃
 , 7 5 . 5 M H z) : 2 6 . 9 , 2 7 . 5 , 4 9 . 4 , 8 9 . 5 , 1 1 0 . 4 , 1 2
 2 . 3 , 1 2 8 . 9 , 1 3 1 . 6 , 1 5 1 . 5 , 1 8 3 . 6 (C O) ; E S I - M a s s
 (m / z) : 4 1 9 (M⁺ + 1) .

【 0 1 3 7 】

10

20

30

40

50

1 - (4 - ピペリジノフェニル) - 3 - (4 - ピロリジノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン〔L27〕の合成

4 - ピペリジノアセトフェノン (2.033 g, 10.0 mmol)、メチル4 - ピロリジノベンゾエート (2.053 g, 10.0 mmol) のテトラヒドロフラン 30 cm³ 溶液にナトリウムアミド (0.780 g, 20.0 mmol) を加え、12時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル (10 g) を加え、さらに1時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン 200 cm³ を加えろ過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物をジクロロメタン/ヘキサン (1/10) 混合溶液 55 cm³ を加えて攪拌、ろ過し、得られた固体を減圧乾燥することで黄色固体として1 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (4 - ピロリジノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン〔L27〕 (1.848 g, 51%) を得た。

【0138】

Mp: 124 - 126 ; IR (KBr, cm⁻¹): 2933, 2853, 1603, 1565, 1508, 1477, 1448, 1389, 1230, 1182, 1124, 916, 825, 786, 614; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 1.64 - 1.72 (m, 6H, CH₂), 2.02 - 2.06 (m, 4H, CH₂), 3.32 - 3.40 (m, 8H, CH₂), 6.57 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.67 (s, 1H, CH), 6.91 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.89 (d, J = 9.0 Hz, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 24.4, 25.5, 25.6, 47.6, 48.9, 90.0, 110.9, 113.9, 122.3, 124.7, 128.5, 128.9, 150.4, 153.8, 182.9 (CO), 184.6 (CO); ESI-Mass (m/z): 377 (M⁺ + 1).

【0139】

1 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (4 - ピロリジノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン〔L28〕の合成

4 - ピロリジノアセトフェノン (1.893 g, 10.0 mmol)、エチル4 - ジメチルアミノベンゾエート (1.932 g, 10.0 mmol) のテトラヒドロフラン 30 cm³ 溶液にナトリウムアミド (0.780 g, 20.0 mmol) を加え、12時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル (10 g) を加え、さらに1時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン 200 cm³ を加えろ過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物をジクロロメタン/ヘキサン (1/10) 混合溶液 55 cm³ を加えて攪拌、ろ過し、得られた固体を減圧乾燥することで黄色固体として1 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (4 - ピロリジノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン〔L28〕 (2.103 g, 63%) を得た。

【0140】

Mp: 224 - 227 ; IR (KBr, cm⁻¹): 2961, 2907, 2861, 1604, 1560, 1473, 1437, 1375, 1242, 1182, 948, 823, 785, 658, 581, 519; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) enol type: 2.02 - 2.06 (m, 4H, CH₂), 3.06 (s, 6H, CH₃N), 3.35 - 3.40 (m, 4H, CH₂), 6.56 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.67 (s, 1H, CH), 7.71 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.90 (d, J = 9.0 Hz, 4H); keto type: 2.02 - 2.06 (m, 4H, CH₂), 3.04 (s, 6H, CH₃N), 3.35 - 3.40 (m, 4H, CH₂), 4.44 (s, 2H, CH₂), 6.49 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.63 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.95 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.96 (d, J = 9.0 Hz, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 25.5, 40.2, 47.6, 89.7, 110.9, 111.0, 122.3, 123.0, 128.6, 150.3, 152.6, 183.4 (CO), 184.1 (CO); ESI-Mass (m/z): 337 (M⁺ + 1).

【0141】

1 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (4 - ピペリジノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン〔L29〕の合成

4 - ピペリジノアセトフェノン (2.033 g, 10.0 mmol)、エチル 4 - ジメチルアミノベンゾエート (1.932 g, 10.0 mmol) のテトラヒドロフラン 30 cm³ 溶液にナトリウムアミド (0.780 g, 20.0 mmol) を加え、12 時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル (10 g) を加え、さらに 1 時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン 200 cm³ を加えろ過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物をジクロロメタン/ヘキサン (1/10) 混合溶液 55 cm³ を加えて攪拌、ろ過し、得られた固体を減圧乾燥することで黄色固体として 1 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (4 - ピペリジノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン〔L29〕 (2.104 g, 60%) を得た。

10

【0142】

Mp: 172 - 173 ; IR (KBr, cm⁻¹): 2933, 2853, 1604, 1570, 1491, 1442, 1375, 1235, 1189, 1125, 947, 915, 827, 785, 700, 668, 635, 581, 512; 1H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) enol type: 1.64 - 1.72 (m, 6H, CH₂), 3.07 (s, 6H, CH₃N), 3.33 - 3.50 (m, 4H, CH₂), 6.68 (s, 1H, CH), 6.70 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.91 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.88 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.90 (d, J = 8.7 Hz, 2H); keto type: 1.64 - 1.72 (m, 6H, CH₂), 3.07 (s, 6H, CH₃N), 3.33 - 3.50 (m, 4H, CH₂), 4.44 (s, 2H, CH₂), 6.63 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.82 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.94 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.95 (d, J = 9.0 Hz, 2H); 13C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 24.4, 25.5, 40.1, 48.9, 90.1, 111.0, 113.8, 122.9, 124.6, 128.5, 128.7, 152.7, 153.8, 183.2 (CO), 184.3 (CO); ESI-Mass (m/z): 351 (M⁺ + 1).

20

【0143】

1 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (4 - モルホリノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン〔L30〕の合成

4 - モルホリノアセトフェノン (2.053 g, 10.0 mmol)、エチル 4 - ジメチルアミノベンゾエート (1.933 g, 10.0 mmol) のテトラヒドロフラン 100 cm³ 溶液にナトリウムアミド (0.780 g, 20.0 mmol) を加え、12 時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル (10 g) を加え、さらに 1 時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン 200 cm³ を加えろ過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物を熱エタノールから再結晶で精製することで黄色固体として 1 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (4 - モルホリノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン〔L30〕 (1.623 g, 46%) を得た。

30

【0144】

Mp: 169 - 171 ; IR (KBr, cm⁻¹): 2959, 2853, 1599, 1560, 1508, 1438, 1382, 1234, 1194, 1119, 926, 787, 513; 1H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) enol type: 3.07 (s, 6H, CH₃N), 3.29 - 3.32 (m, 4H, CH₂), 3.84 - 3.89 (m, 4H, CH₂), 6.69 (s, 1H, CH), 6.71 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.91 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.90 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.91 (d, J = 9.0 Hz, 2H); keto type: 3.04 (s, 6H, CH₃N), 3.29 - 3.32 (m, 4H, CH₂), 3.84 - 3.89 (m, 4H, CH₂), 4.45 (s, 2H, CH₂), 6.63 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.87 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.89 (d, J = 9.0 Hz, 2H)

40

50

, 7.91 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): 40.1, 47.8, 66.6, 90.3, 110.9, 113.7, 122.7, 126.2, 128.4, 130.2, 152.8, 153.4, 182.8 (CO), 184.7 (CO); ESI-Mass (m/z): 353 ($M^+ + 1$).

【0145】

1,3-ビス[4'-(4-メチルピペラジノフェニル)]-1,3-プロパンジオン〔L31〕の合成

4-メチルピペラジノアセトフェノン(2.183 g, 10.0 mmol)、メチル 4-メチルピペラジノベンゾエート(2.343 g, 10.0 mmol)のテトラヒドロフラン100 cm³溶液にナトリウムアミド(0.780 g, 20.0 mmol)を加え、12時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル(10 g)を加え、さらに1時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン200 cm³を加えろ過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物をジクロロメタン/ヘキサン(1/10)混合溶液55 cm³を加えて攪拌、ろ過し、得られた固体を減圧乾燥することで黄色固体として1,3-ビス[4'-(4-メチルピペラジノフェニル)]-1,3-プロパンジオン〔L31〕(1.648 g, 39%)を得た。

10

【0146】

Mp: 194 - 200 ; IR (KBr, cm^{-1}): 2934, 2839, 2795, 1602, 1563, 1508, 1499, 1458, 1448, 1381, 1298, 1226, 1198, 1142, 1062, 1008, 923, 827, 789, 631, 564, 553, 519; ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) enol type: 2.36 (s, 6H, CH_3), 2.55 - 2.58 (m, 8H, CH_2), 3.35 - 3.39 (m, 8H, CH_2), 6.69 (s, 1H, CH), 6.92 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 4H), 7.90 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 4H); keto type: 2.35 (s, 6H, CH_3), 2.51 - 2.53 (m, 8H, CH_2), 3.30 - 3.32 (m, 8H, CH_2), 4.46 (s, 1H, CH_2), 6.85 (d, $J = 9.1 \text{ Hz}$, 4H), 7.94 (d, $J = 9.1 \text{ Hz}$, 4H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): 46.2, 47.5, 54.8, 90.6, 113.8, 125.4, 128.6, 153.5, 183.9 (CO); ESI-Mass (m/z): 421 ($M^+ + 1$).

20

30

【0147】

1,3-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1,3-プロパンジオン〔L32〕の合成

4-ジエチルアミノアセトフェノン(0.956 g, 5.0 mmol)、エチル 4-ジエチルアミノベンゾエート(1.107 g, 5.0 mmol)のテトラヒドロフラン50 cm³溶液にナトリウムアミド(0.390 g, 10.0 mmol)を加え、12時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル(5 g)を加え、さらに1時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン100 cm³を加えろ過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン = 1:5)から精製することで黄色固体として1,3-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1,3-プロパンジオン〔L32〕(0.999 g, 55%)を得た。

40

【0148】

Mp: 102 - 104 ; IR (KBr, cm^{-1}): 2971, 2936, 2903, 1597, 1560, 1507, 1491, 1404, 1375, 1351, 1271, 1244, 1188, 1154, 1077, 827, 790, 690, 503; ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) enol type: 1.21 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 12H, CH_3), 3.43 (q, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 8H, CH_2), 6.64 (s, 1H, CH), 6.67 (d, $J = 9.3 \text{ Hz}$, 4H), 7.87 (d, $J = 9.3 \text{ Hz}$, 4H); keto type: 1.20 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 12H, CH_3), 3.43 (q, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 8H, CH_2), 4.41 (s, 2H, CH_2), 6.6

50

0 (d, $J = 9.3 \text{ Hz}$, 4H), 7.94 (d, $J = 9.3 \text{ Hz}$, 4H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): 12.5, 44.4, 89.3, 110.3, 122.0, 128.8, 150.2, 183.4 (CO); ESI-Mass (m/z): 367 ($M^+ + 1$).

【0149】

1, 3 - ビス(4 - ジブチルアミノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン〔L33〕の合成

4 - ジブチルアミノアセトフェノン(1.237 g, 5.0 mmol)、エチル 4 - ジブチルアミノベンゾエート(1.387 g, 5.0 mmol)のテトラヒドロフラン 50 cm^3 溶液にナトリウムアミド(0.390 g, 10.0 mmol)を加え、12時間加熱還流させた。この溶液にシリカゲル(5 g)を加え、さらに1時間加熱還流させた。室温まで冷却後、反応物にジクロロメタン 100 cm^3 を加えろ過し、得られたる液を減圧濃縮させた。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン = 1 : 5)から精製することで黄色油状物質として1, 3 - ビス(4 - ジブチルアミノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン〔L33〕(1.418 g, 59%)を得た。

【0150】

IR (neat, cm^{-1}): 2957, 2930, 2866, 1599, 1479, 1405, 1359, 1290, 1186, 1059, 926, 827, 783, 734; ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) enol type: 0.97 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 12H, CH_3), 1.36 (sex, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 8H, CH_2), 1.59 (m, 8H, CH_2), 3.34 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 8H, CH_2), 6.63 (s, 1H, CH), 6.63 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 4H), 7.85 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 4H); keto type: 0.95 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 12H, CH_3), 1.36 (sex, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 8H, CH_2), 1.56 (m, 8H, CH_2), 3.31 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 8H, CH_2), 4.40 (s, 2H, CH_2), 6.57 (d, $J = 9.3 \text{ Hz}$, 4H), 7.94 (d, $J = 9.3 \text{ Hz}$, 4H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): 14.1, 20.4, 29.4, 50.8, 89.5, 110.5, 122.1, 128.8, 150.7, 183.5 (CO); ESI-Mass (m/z): 479 ($M^+ + 1$).

【0151】

(5) ジカルボニル化合物の金属錯体の合成

テトラキス[2 - (2 - ピリジニル)フェニル - N, C2'] (μ -ジクロロ)ジイリジウム(III)は、Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974, 47, 767に記載の方法に従い合成した。

【0152】

ジカルボニル化合物の金属錯体は、次の合成スキームに従い、物質 X mmolのテトラキス[2 - (2 - ピリジニル)フェニル - N, C2'] (μ -ジクロロ)ジイリジウム(III)と、2.2 X mmolのジカルボニル化合物と、2.2 X mmolの炭酸ナトリウムとを混合し、50 X cm^3 の2 - エトキシエタノールを溶媒として用い、90で21時間、加熱・攪拌した後、室温まで冷却し、1000 X cm^3 の蒸留水を加えた。

【0153】

S01 ~ S31 (次の表7 ~ 表9中のEntry 1 ~ 28)は、前記の蒸留水を加えた混合物から、析出した固体を濾過により取り出し、10 X cm^3 のメタノールを加えて洗浄し、次いで、100 X cm^3 のジエチルエーテルを加えて洗浄し、溶け残った固体を濾過により取り出して減圧乾燥し、表5に示すように、33 ~ 93%の収率で得た。

【0154】

また、S32, S33 (次の表9中のEntry 29, 30)は、前記の蒸留水を加えた混合物から、1000 X cm^3 のジクロロメタンで抽出し、さらにジクロロメタン層を500 X cm^3 の蒸留水で3回洗浄した。ジクロロメタン層を無水硫酸マグネシウム

10

20

30

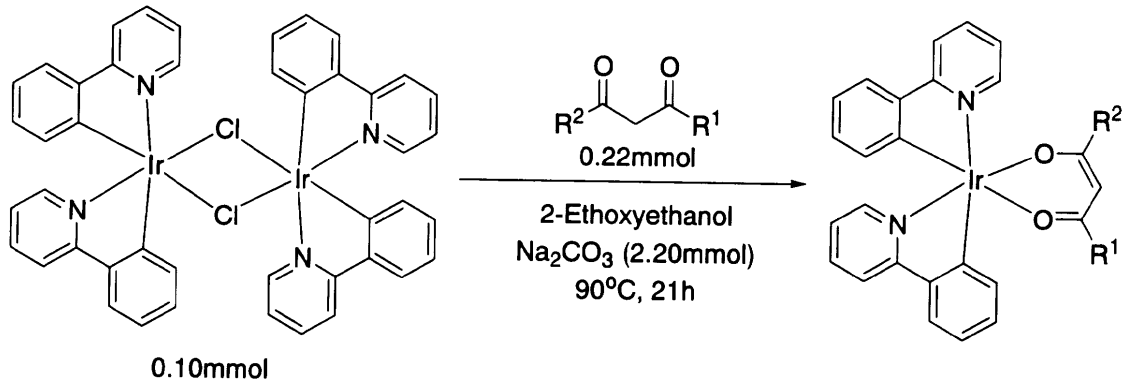
40

50

で乾燥後、ろ過し、ろ液を減圧留去した。得られた混合物を、酢酸エチル：ヘキサン = 1 : 5 の混合物を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィー法によって精製し、更に、得られた固体に $20 \times \text{cm}^3$ のジエチルエーテルを加えて洗浄し、溶け残った固体を濾過により取り出して減圧乾燥し、表 9 に示すように、40 ~ 84 % の収率で得た。尚、ここでは、物質 $X \text{ mmol} = 0.10 \text{ mmol}$ として行ったが、スケールを適宜変更して行っても良い。

【 0 1 5 5 】

【 化 1 5 】



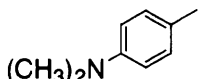
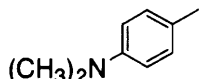
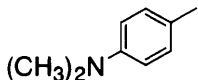
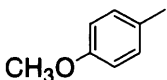
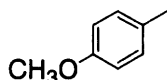
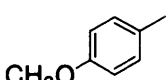
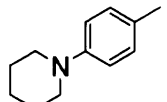
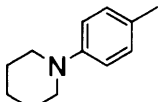
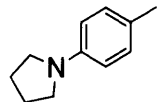
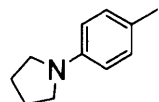
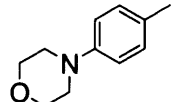
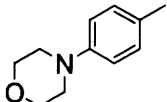
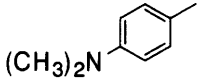

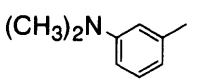
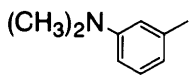
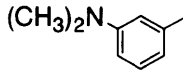
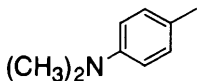
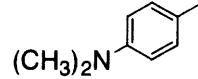
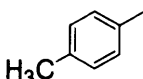
10

【 0 1 5 6 】

【 表 7 】

20

ジカルボニル化合物の金属錯体の合成

entry	R ¹	R ²	Yield [%]	No.
1			74	S03
2			69	S04
3			70	S05
4			71	S06
5			86	S07
6			74	S08
7			68	S09
8			43	S10
9			69	S11
10			70	S12

10

20

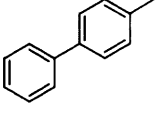
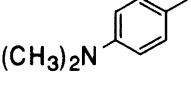
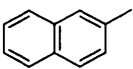
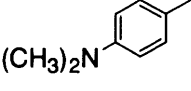

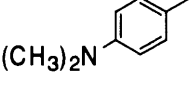

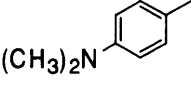


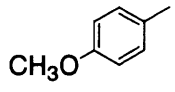

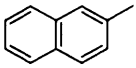
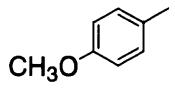
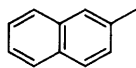

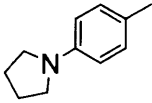

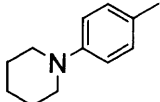

30

40

【 0 1 5 7 】

【 表 8 】

ジカルボニル化合物の金属錯体の合成

entry	R ¹	R ²	Yield [%]	No.
11			33	S13
12			60	S14
13			72	S15
14			60	S16
15			72	S17
16			52	S18
17			51	S19
18			53	S20
19			91	S22
20			56	S23

10

20

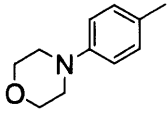

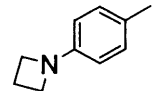
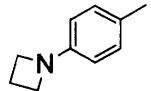
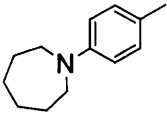
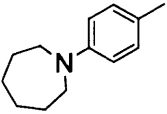
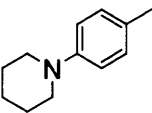
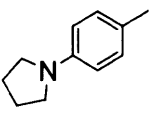
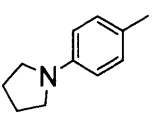
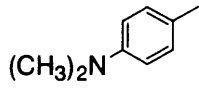
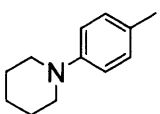
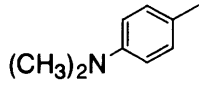
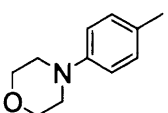
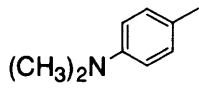
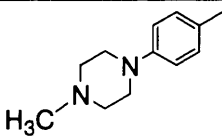
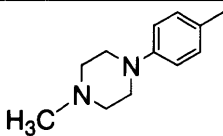
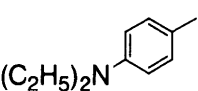
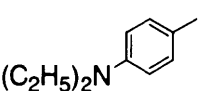
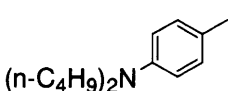
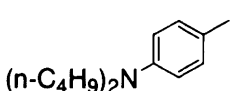
30

40

【 0 1 5 8 】

【 表 9 】

ジカルボニル化合物の金属錯体の合成

entry	R ¹	R ²	Yield [%]	No.
21			84	S24
22			59	S25
23			91	S26
24			88	S27
25			93	S28
26			89	S29
27			62	S30
28			85	S31
29			84	S32
30			40	S33

【0159】

以下、各化合物の構造を確認するために測定した赤外分光分析の特徴的なピークの波数（IRと略記）、核磁気共鳴分析（NMR）の化学シフトなどの結果を記す。

【0160】

イリジウム（III）ビス（フェニルピリジナト-N, C2'）[1,3-ビス（4-ジメチルアミノベンゾイル）]メタン〔S03〕の合成

テトラキス〔2-（2-ピリジニル）フェニル-N, C2'〕（μ-ジクロロ）ジイリジ

10

20

30

40

50

ウム (III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1,3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-プロパンジオン(68.3 g, 0.22 mmol)および炭酸ナトリウム(233.2 mg, 2.20 mmol)を2-エトキシエタノール中、90で21時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水100 cm³を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール1 cm³、ジエチルエーテル10 cm³で洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1,3-ビス(4-ジメチルアミノベンゾイル)]メタン[S03](121.0 mg, 74%)を得た。

【0161】

Mp: >300 ; IR (KBr, cm⁻¹): 3037, 2981, 2889, 2801, 1604, 1569, 1492, 1473, 1414, 1391, 1363, 1242, 1195, 1133, 1060, 1030, 945, 827, 780, 756, 630, 608, 576, 551, 527, 511; 1H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 2.97 (s, 12H, CH₃), 6.41 (dd, J = 1.0, 7.5 Hz, 2H), 6.53 (s, 1H, CH), 6.61 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 6.75 (td, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 6.87 (td, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 7.02 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.60 (dd, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 7.66 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.79 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 7.84 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.66 (ddd, J = 1.0, 1.5, 5.7 Hz, 2H); 13C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 40.3 (CH₃), 96.7 (CH), 111.1, 118.0, 120.0, 121.2, 122.3, 123.4, 128.5, 133.1, 136.3, 144.9, 148.2, 149.4, 151.5, 168.5, 177.2 (CO); Fab-Mass (m/z): 825 (M⁺).

【0162】

イリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-3-(4-メトキシベンゾイル)]メタン[S04]の合成
テトラキス[2-(2-ピリジニル)フェニル-N, C2'] (μ-ジクロロ)ジイリジウム(III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(4-メトキシフェニル)-1,3-プロパンジオン(65.4 g, 0.22 mmol)および炭酸ナトリウム(233.2 mg, 2.20 mmol)を2-エトキシエタノール中、90で21時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水100 cm³を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール1 cm³、ジエチルエーテル10 cm³で洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-3-(4-メトキシベンゾイル)]メタン[S04](110.7 mg, 69%)を得た。

【0163】

Mp: >300 ; IR (KBr, cm⁻¹): 3058, 2995, 2834, 1604, 1582, 1562, 1528, 1491, 1477, 1432, 1419, 1392, 1366, 1315, 1304, 1290, 1265, 1232, 1199, 1173, 1136, 1110, 1060, 1029, 1007, 947, 932, 841, 827, 781, 756, 746, 729, 703, 669, 630, 609; 1H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 2.95 (s, 6H, CH₃), 3.78 (s, 3H, CH₃O), 6.37 (dd, J = 1.0, 7.5 Hz, 2H), 6.49 (s, 1H, CH), 6.57 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.72 (td, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 6.78 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.84 (td, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 7.00 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.58 (dd, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 7.64 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.78 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.83 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.66 (ddd, J =

1.0, 1.5, 5.7 Hz, 2H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): 40.3 (CH_3), 55.7 (CH_3O), 92.5 (CH), 109.2, 111.0, 113.2, 118.0, 120.2, 121.2, 123.5, 128.3, 128.4, 128.7, 129.9, 133.1, 136.5, 144.9, 148.2, 148.8, 151.6, 160.8, 168.4, 176.7 (CO), 178.0 (CO); $\text{F}ab\text{-Mass}$ (m/z): 811 ($\text{M}^+ - 1$).

【0164】

イリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1, 3-(4-メトキシベンゾイル)]メタン[S05]の合成

テトラキス[2-(2-ピリジニル)フェニル-N, C2'] (μ -ジクロロ)ジイリジウム(III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1, 3-ビス(4-メトキシフェニル)-1, 3-プロパンジオン (61.1 mg, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を2-エトキシエタノール中、90 で21時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水 100 cm^3 を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール 1 cm^3 、ジエチルエーテル 10 cm^3 で洗浄し、減圧乾燥することで黄色固体としてイリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1, 3-(4-メトキシベンゾイル)]メタン[S05] (109.0 mg, 70%) を得た。

【0165】

Mp : >300 ; IR (KBr, cm^{-1}): 3041, 2835, 1604, 1585, 1560, 1537, 1490, 1477, 1429, 1390, 1304, 1254, 1226, 1173, 1133, 1107, 1061, 1030, 1007, 933, 842, 782, 756, 730, 669, 631, 614; ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 3.79 (s, 6H, CH_3O), 6.36 (dd, $J = 1.0, 7.5$ Hz, 2H), 6.49 (s, 1H, CH), 6.72 (td, $J = 1.5, 7.5$ Hz, 2H), 6.79 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 6.85 (dd, $J = 1.5, 7.5$ Hz, 2H), 7.02 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5$ Hz, 2H), 7.58 (dd, $J = 1.5, 7.5$ Hz, 2H), 7.67 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5$ Hz, 2H), 7.79 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 7.84 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 8.59 (ddd, $J = 1.0, 1.5, 5.7$ Hz, 2H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): 55.4 (CH_3O), 93.2, 113.3, 118.1, 120.3, 121.3, 123.5, 128.5, 128.7, 133.1, 133.9, 136.6, 144.8, 148.1, 155.2, 161.0, 168.4 (CO); $\text{F}ab\text{-Mass}$ (m/z): 800 ($\text{M}^{++} + 1$).

【0166】

イリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1, 3-(4-ピペリジノベンゾイル)]メタン[S06]の合成

テトラキス[2-(2-ピリジニル)フェニル-N, C2'] (μ -ジクロロ)ジイリジウム(III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1, 3-ビス(4-ピペリジノフェニル)-1, 3-プロパンジオン (85.9 mg, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を2-エトキシエタノール中、90 で21時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水 100 cm^3 を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール 1 cm^3 、ジエチルエーテル 10 cm^3 で洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1, 3-(4-ピペリジノベンゾイル)]メタン[S06] (127.1 mg, 71%) を得た。

【0167】

Mp : >300 ; IR (KBr, cm^{-1}): 3041, 2933, 2852, 1604, 1576, 1524, 1490, 1451, 1429, 1387, 1313, 1267, 1222, 1196, 1159, 1126, 1060, 1023, 919, 780, 7

5.5, 7.28; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 1.60 - 1.63 (m, 12H), 3.18 - 3.21 (m, 8H), 6.37 (dd, $J = 1.0, 7.5$ Hz, 2H), 6.50 (s, 1H, CH), 6.71 (td, $J = 1.5, 7.5$ Hz, 2H), 6.76 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 6.83 (td, $J = 1.5, 7.5$ Hz, 2H), 7.00 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5$ Hz, 2H), 7.57 (dd, $J = 1.5, 7.5$ Hz, 2H), 7.64 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 7.82 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 8.60 (ddd, $J = 1.0, 1.5, 5.7$ Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): 24.4, 25.5, 49.5, 92.4, 114.3, 118.0, 120.1, 121.2, 123.5, 128.2, 128.6, 131.1, 133.1, 136.4, 144.9, 148.2, 149.0, 152.8, 168.4, 177.2 (CO); Fab-Mass (m/z): 905 (M^+).

【0168】

イリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1, 3 - (4 - ピロリジノベンゾイル)]メタン [S07] の合成

テトラキス [2 - (2 - ピリジニル) フェニル - N, C2'] (μ -ジクロロ)ジイリジウム(III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1, 3 - ビス(4 - ピロリジノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン (76.7 mg, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を 2 - エトキシエタノール中、90 で 21 時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水 100 cm^3 を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール 1 cm^3 、ジエチルエーテル 10 cm^3 で洗浄し、減圧乾燥することで黄色固体としてイリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1, 3 - (4 - ピロリジノベンゾイル)]メタン [S07] (144.6 mg, 86%) を得た。

【0169】

Mp: > 300; IR (KBr, cm^{-1}): 3052, 2967, 2839, 1604, 1570, 1528, 1495, 1478, 1459, 1436, 1422, 1380, 1306, 1265, 1227, 1185, 1159, 1132, 1059, 1029, 1006, 964, 930, 866, 825, 779, 754, 740, 729, 694, 670, 650, 634; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 1.96 - 2.00 (m, 8H), 3.24 - 3.28 (m, 8H), 6.37 (dd, $J = 1.0, 7.5$ Hz, 2H), 6.41 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 6.50 (s, 1H, CH), 6.71 (td, $J = 1.5, 7.5$ Hz, 2H), 6.83 (td, $J = 1.5, 7.5$ Hz, 2H), 6.98 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5$ Hz, 2H), 7.57 (dd, $J = 1.5, 7.5$ Hz, 2H), 7.62 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 7.81 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 8.64 (ddd, $J = 1.0, 1.5, 5.7$ Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): 40.3 (CH_3) 25.5, 47.6, 94.3, 110.6, 118.0, 120.0, 121.2, 122.3, 123.4, 128.4, 128.5, 133.1, 136.3, 144.9, 148.3, 149.0, 149.6, 169.0, 177.2 (CO); Fab-Mass (m/z): 877 (M^+).

【0170】

イリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1, 3 - (4 - モルホリノベンゾイル)]メタン [S08] の合成

テトラキス [2 - (2 - ピリジニル) フェニル - N, C2'] (μ -ジクロロ)ジイリジウム(III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1, 3 - ビス(4 - モルホリノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン (86.8 mg, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を 2 - エトキシエタノール中、90 で 21 時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水 100 cm^3 を加え、析出した固体をろ

10

20

30

40

50

別した。得られた固体をメタノール 1 cm^3 、ジエチルエーテル 10 cm^3 で洗浄し、減圧乾燥することで黄色固体としてイリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, C 2') [1, 3 - (4 - モルホリノベンゾイル)] メタン [S 0 8] (1 3 1 . 6 \text{ mg} , 7 4 \%) を得た。

【 0 1 7 1 】

Mp : > 3 0 0 ; IR (K B r , cm^{-1}) : 3 0 4 2 , 2 9 6 1 , 2 8 5 4 , 1 6 0 4 , 1 5 7 9 , 1 5 5 9 , 1 5 2 5 , 1 4 9 0 , 1 4 4 8 , 1 4 2 9 , 1 3 8 7 , 1 3 0 5 , 1 2 6 6 , 1 2 2 1 , 1 1 9 7 , 1 1 6 1 , 1 1 1 4 , 1 0 6 1 , 1 0 3 0 , 1 0 0 6 , 9 2 8 , 8 3 2 , 7 8 2 , 7 5 7 , 7 2 9 , 6 9 1 , 6 6 8 , 6 3 2 ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 3 0 0 \text{ MHz}) : 3 . 1 5 - 3 . 1 8 (m , 8 \text{ H}) , 3 . 8 1 - 3 . 8 5 (m , 8 \text{ H}) , 6 . 3 6 (dd , J = 1 . 0 , 7 . 5 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) , 6 . 5 0 (s , 1 \text{ H} , \text{CH}) , 6 . 7 3 (td , J = 1 . 5 , 7 . 5 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) , 6 . 7 6 (d , J = 9 . 0 \text{ Hz} , 4 \text{ H}) , 6 . 8 4 (td , J = 1 . 5 , 7 . 5 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) , 7 . 0 0 (ddd , J = 1 . 5 , 5 . 7 , 7 . 5 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) , 7 . 5 9 (dd , J = 1 . 5 , 7 . 5 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) , 7 . 6 6 (ddd , J = 1 . 5 , 5 . 7 , 7 . 5 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) , 7 . 7 7 (d , J = 9 . 0 \text{ Hz} , 4 \text{ H}) , 7 . 8 3 (d , J = 7 . 5 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) , 8 . 5 9 (ddd , J = 1 . 0 , 1 . 5 , 5 . 7 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) ; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 7 5 . 5 \text{ MHz}) : 4 8 . 4 , 6 6 . 7 , 9 2 . 7 , 1 1 4 . 0 , 1 1 8 . 1 , 1 2 0 . 2 , 1 2 1 . 3 , 1 2 3 . 5 , 1 2 8 . 2 , 1 2 8 . 6 , 1 3 2 . 3 , 1 3 3 . 1 , 1 3 6 . 5 , 1 4 4 . 8 , 1 4 8 . 1 , 1 4 8 . 6 , 1 5 2 . 3 , 1 6 8 . 4 , 1 7 7 . 3 (\text{CO}) ; F a b - M a s s (m / z) : 9 1 0 (\text{M}^+ + 1) .

【 0 1 7 2 】

イリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, C 2') [1 - ベンゾイル - 3 - (4 - ジメチルアミノベンゾイル)] メタン [S 0 9] の合成
テトラキス [2 - (2 - ピリジニル) フェニル - N, C 2'] (μ - ジクロロ) ジイリジウム (III) (1 0 7 . 2 \text{ mg} , 0 . 1 0 \text{ mmol})、1 - フェニル - 3 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン (5 8 . 8 \text{ mg} , 0 . 2 2 \text{ mmol}) および炭酸ナトリウム (2 3 3 . 2 \text{ mg} , 2 . 2 0 \text{ mmol}) を 2 - エトキシエタノール中、90 で 2 1 時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水 100 cm^3 を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール 1 cm^3 、ジエチルエーテル 10 cm^3 で洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, C 2') [1 - ベンゾイル - 3 - (4 - ジメチルアミノベンゾイル)] メタン [S 0 9] (1 0 4 . 1 \text{ mg} , 6 8 \%) を得た。

【 0 1 7 3 】

Mp : > 3 0 0 ; IR (K B r , cm^{-1}) : 3 0 5 5 , 2 8 9 4 , 2 8 0 2 , 1 6 0 5 , 1 5 8 3 , 1 5 6 2 , 1 5 2 6 , 1 5 0 6 , 1 4 7 7 , 1 4 5 6 , 1 4 4 7 , 1 4 2 3 , 1 3 9 6 , 1 3 6 7 , 1 3 0 4 , 1 2 6 7 , 1 2 3 0 , 1 1 9 6 , 1 1 6 1 , 1 1 3 6 , 1 0 6 1 , 1 0 3 0 , 1 0 0 7 , 9 4 5 , 8 5 6 , 8 2 8 , 7 9 5 , 7 5 5 , 7 2 9 , 7 1 6 , 6 9 4 , 6 5 9 , 6 3 0 , 6 1 2 ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 3 0 0 \text{ MHz}) : 2 . 9 6 (s , 6 \text{ H} , \text{CH}_3) , 6 . 3 7 (ddd , J = 1 . 0 , 1 . 5 , 7 . 5 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) , 6 . 5 2 (s , 1 \text{ H} , \text{CH}) , 6 . 5 7 (d , J = 9 . 0 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) , 6 . 7 2 (ddd , J = 1 . 5 , 2 . 7 , 7 . 5 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) , 6 . 8 4 (ddd , J = 1 . 5 , 2 . 7 , 7 . 5 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) , 7 . 0 1 (ddd , J = 1 . 5 , 5 . 7 , 7 . 5 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) , 7 . 2 7 - 7 . 3 1 (m , 2 \text{ H}) , 7 . 3 6 (t , J = 7 . 5 \text{ Hz} , 1 \text{ H}) , 7 . 5 8 (dd , J = 1 . 5 , 7 . 5 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) , 7 . 6 6 (ddd , J = 1 . 5 , 5 . 7 , 7 . 5 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) , 7 . 7 7 (dd , J = 1 . 5 , 5 . 7 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) , 7 . 7 8 (d , J = 9 . 0 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) , 7 . 8 3 (d , J = 7 . 5 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) , 8 . 6 2 (ddd , J = 1 . 0 , 1 . 5 , 5 . 7 \text{ Hz} , 2 \text{ H}) ; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 7 5 . 5 \text{ MHz}) : 4 0 . 3 , 9 3 . 3 , 1 1 1 . 0 , 1 1 8 . 1 , 1 2 0 . 2 , 1 2 1 . 3 , 1 2 3 . 5 , 1 2 6 . 7 , 1 2 8 . 0 , 1 2 8 . 5 , 1 2 8 . 6 , 1 2 8 . 7 ,

129.5, 133.1, 136.5, 141.8, 144.8, 148.1, 148.5, 148.7, 151.7, 168.4, 177.3 (CO), 178.4 (CO); ESI-Mass (m/z): 767 (M⁺).

【0174】

イリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1,3-ビス(3-ジメチルアミノベンゾイル)]メタン[S10]の合成

テトラキス[2-(2-ピリジニル)フェニル-N, C2'] (μ-ジクロロ)ジイリジウム(III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1,3-ビス(3-ジメチルアミノフェニル)-1,3-プロパンジオン (68.3 g, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を2-エトキシエタノール中、90 で21時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水100 cm³を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール1 cm³、ジエチルエーテル10 cm³で洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1,3-ビス(3-ジメチルアミノベンゾイル)]メタン[S10] (69.6 mg, 43%)を得た。

10

【0175】

Mp: >300 ; IR (KBr, cm⁻¹): 3055, 2894, 2801, 1605, 1583, 1561, 1526, 1506, 1477, 1447, 1423, 1396, 1367, 1304, 1267, 1227, 1196, 1160, 1061, 1030, 945, 827, 795, 756, 729, 694, 659, 630; 1H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 2.87 (s, 12H, CH₃), 6.40 (dd, J = 1.0, 7.5 Hz, 2H), 6.49 (s, 1H, CH), 6.68 - 6.79 (m, 4H), 6.83 (td, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 7.02 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.09 - 7.18 (m, 6H), 7.66 (dd, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 7.79 (td, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 7.84 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.62 (ddd, J = 1.0, 1.5, 5.7 Hz, 2H); 13C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 40.6, 89.8, 95.5, 111.0, 114.2, 115.2, 118.0, 120.4, 121.3, 123.4, 128.6, 128.7, 133.3, 136.6, 142.3, 144.8, 148.1, 148.2, 150.4, 168.4, 179.9 (CO); ESI-Mass (m/z): 811 (M⁺+1).

20

30

【0176】

イリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1-(3-ジメチルアミノベンゾイル)-3-(4-ジメチルアミノベンゾイル)]メタン[S11]の合成
テトラキス[2-(2-ピリジニル)フェニル-N, C2'] (μ-ジクロロ)ジイリジウム(III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1-(3-ジメチルアミノフェニル)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-プロパンジオン (68.3 g, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を2-エトキシエタノール中、90 で21時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水100 cm³を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール1 cm³、ジエチルエーテル10 cm³で洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1-(3-ジメチルアミノベンゾイル)-3-(4-ジメチルアミノベンゾイル)]メタン[S11] (112.8 mg, 69%)を得た。

40

【0177】

Mp: 235 - 236 ; IR (KBr, cm⁻¹): 3037, 2894, 2797, 1605, 1559, 1526, 1507, 1477, 1436, 1419, 1394, 1362, 1226, 1195, 1061, 1030, 755, 729; 1H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 2.86 (s, 6H, CH₃), 2.95 (s, 6H, CH₃), 6.39 (dd, J = 1.5, 7.5, 14 Hz, 2H), 6.48 (s, 1H, C

50

H), 6.57 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.67 - 6.76 (m, 3H), 6.83 (dtd, J = 1.5, 7.514 Hz, 2H), 7.00 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.06 - 7.10 (m, 1H), 7.12 - 7.15 (m, 2H), 7.54 - 7.63 (m, 2H), 7.62 - 7.68 (m, 2H), 7.77 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.83 (ddd, J = 1.5, 3.9, 7.5 Hz, 2H), 8.66 (ddd, J = 1.0, 1.5, 5.7 Hz, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 40.3, 40.7, 93.7, 111.0, 111.2, 115.2, 117.9, 121.1, 120.2, 121.2, 121.3, 123.4, 128.5, 128.6, 133.2, 136.5, 141.7, 142.8, 148.9, 150.4, 151.7, 166.6, 168.4, 178.3 (CO), 178.7 (CO); ESI-Mass (m/z): 811 (M⁺+1).

10

【0178】

イリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-3-(4-メチルベンゾイル)]メタン[S12]の合成
テトラキス[2-(2-ピリジニル)フェニル-N, C2'] (μ-ジクロロ)ジイリジウム(III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(4-メチルフェニル)-1,3-プロパンジオン (61.9 g, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を2-エトキシエタノール中、90 で21時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水100 cm³を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール1 cm³、ジエチルエーテル10 cm³で洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-3-(4-メチルベンゾイル)]メタン[S12] (108.6 mg, 70%)を得た。

20

【0179】

Mp: 207 - 208 ; IR (KBr, cm⁻¹): 3042, 2912, 2852, 1605, 1580, 1559, 1526, 1491, 1477, 1419, 1388, 1363, 1294, 1266, 1234, 1197, 1136, 1061, 1030, 946, 827, 777, 755, 728; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 2.29 (s, 6H, CH₃), 2.95 (s, 6H, CH₃O), 6.37 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 6.52 (s, 1H, CH), 6.57 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.72 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 6.84 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.00 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.07 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.58 (dd, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 7.64 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.69 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.77 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.83 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.66 (ddd, J = 1.0, 1.5, 5.7 Hz, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 21.5, 40.3, 93.0, 111.0, 118.1, 120.2, 121.2, 123.4, 123.5, 126.7, 128.4, 128.6, 133.1, 136.5, 139.0, 139.7, 144.8, 148.1, 148.7, 148.8, 151.7, 168.4, 177.3 (CO), 178.2 (CO); ESI-Mass (m/z): 781 (M⁺).

30

40

【0180】

イリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-3-(4-フェニルベンゾイル)]メタン[S13]の合成
テトラキス[2-(2-ピリジニル)フェニル-N, C2'] (μ-ジクロロ)ジイリジウム(III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1-ビフェニル-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-プロパンジオン (76.0 mg, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を2-エトキシエタノール中、90 で21時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水100 cm³を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール1 cm³、ジエチルエーテル10 cm³で

50

洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム (I I I) ビス (フェニルピリジナト - N , C 2 ') [1 - (4 - ジメチルアミノベンゾイル) - 3 - (4 - フェニルベンゾイル)] メタン [S 1 3] (5 5 . 8 m g , 3 3 %) を得た。

【 0 1 8 1 】

Mp : > 3 0 0 ; IR (K B r , c m ⁻¹) : 3 0 5 1 , 2 8 9 8 , 2 7 9 9 , 1 6 0 5 , 1 5 7 0 , 1 5 5 9 , 1 5 2 6 , 1 4 9 8 , 1 4 8 1 , 1 4 5 7 , 1 4 1 8 , 1 3 8 7 , 1 3 6 3 , 1 3 1 3 , 1 1 9 5 , 1 0 6 1 , 1 0 3 0 , 7 5 5 ; 1 H - NMR (C D C l ₃ , 3 0 0 M H z) : 2 . 9 6 (s , 6 H , C H ₃) , 6 . 3 8 (d d , J = 1 . 0 , 7 . 5 H z , 2 H) , 6 . 5 8 (d , J = 9 . 0 H z , 2 H) , 6 . 5 9 (s , 1 H , C H) , 6 . 7 4 (t d , J = 1 . 5 , 7 . 5 H z , 2 H) , 6 . 8 8 (t d , J = 1 . 5 , 7 . 5 H z , 2 H) , 7 . 0 4 (d d d , J = 1 . 5 , 5 . 7 , 7 . 5 H z , 2 H) , 7 . 3 2 (d , J = 8 . 4 H z , 1 H) , 7 . 4 4 (t , J = 7 . 5 H z , 2 H) , 7 . 5 0 (d , J = 8 . 4 H z , 2 H) , 7 . 5 7 (t , J = 7 . 5 H z , 2 H) , 7 . 5 8 (t , J = 8 . 4 H z , 2 H) , 7 . 6 6 (d d d , J = 1 . 5 , 5 . 7 , 7 . 5 H z , 2 H) , 7 . 8 0 (d , J = 9 . 0 H z , 4 H) , 7 . 8 4 (d , J = 7 . 5 H z , 2 H) , 7 . 8 7 (d , J = 8 . 4 H z , 2 H) , 8 . 6 2 (d d d , J = 1 . 0 , 1 . 5 , 5 . 7 H z , 2 H) ; 1 3 C - NMR (C D C l ₃ , 7 5 . 5 M H z) : 4 0 . 3 , 9 3 . 3 , 1 1 1 . 0 , 1 1 8 . 1 , 1 2 0 . 3 , 1 2 1 . 3 , 1 2 3 . 5 , 1 2 6 . 7 , 1 2 6 . 9 , 1 2 7 . 2 , 1 2 7 . 4 , 1 2 8 . 5 , 1 3 1 . 7 , 1 3 3 . 1 , 1 3 6 . 6 , 1 4 0 . 6 , 1 4 2 . 3 , 1 4 2 . 8 , 1 4 4 . 9 , 1 4 8 . 2 , 1 4 8 . 5 , 1 4 8 . 7 , 1 5 1 . 7 , 1 6 8 . 5 , 1 7 6 . 7 (C O) , 1 7 8 . 4 (C O) ; E S I - M a s s (m / z) : 8 4 4 (M ⁺ + 1) .

【 0 1 8 2 】

イリジウム (I I I) ビス (フェニルピリジナト - N , C 2 ') [1 - (4 - ジメチルアミノベンゾイル) - 3 - (2 - ナフチルカルボニル)] メタン [S 1 4] の合成
テトラキス [2 - (2 - ピリジニル) フェニル - N , C 2 '] (μ - ジクロロ) ジイリジウム (I I I) (1 0 7 . 2 m g , 0 . 1 0 m m o l) 、 1 - (4 - ジメチルアミノフェニル) - 3 - (2 - ナフチル) - 1 , 3 - プロパンジオン (6 9 . 8 m g , 0 . 2 2 m m o l) および炭酸ナトリウム (2 3 3 . 2 m g , 2 . 2 0 m m o l) を 2 - エトキシエタノール中、90 で 2 1 時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水 1 0 0 c m ³ を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール 1 c m ³ 、ジエチルエーテル 1 0 c m ³ で洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム (I I I) ビス (フェニルピリジナト - N , C 2 ') [1 - (4 - ジメチルアミノベンゾイル) - 3 - (2 - ナフチルカルボニル)] メタン [S 1 4] (9 8 . 7 m g , 6 0 %) を得た。

【 0 1 8 3 】

Mp : 2 9 7 - 2 9 8 ; IR (K B r , c m ⁻¹) : 3 0 5 4 , 2 8 9 4 , 2 7 9 7 , 1 6 0 5 , 1 5 7 7 , 1 5 5 9 , 1 5 2 7 , 1 4 9 7 , 1 4 7 7 , 1 4 3 7 , 1 4 2 0 , 1 3 9 9 , 1 3 6 3 , 1 2 9 2 , 1 2 6 7 , 1 1 9 2 , 1 1 6 1 , 1 1 2 8 , 1 0 6 1 , 1 0 3 0 , 9 4 6 , 8 2 7 , 7 8 3 , 7 5 4 , 7 2 8 , 6 7 0 , 6 3 0 ; 1 H - NMR (C D C l ₃ , 3 0 0 M H z) : 2 . 9 7 (s , 6 H , C H ₃) , 6 . 3 9 (d d d , J = 1 . 0 , 3 . 2 , 7 . 5 H z , 2 H) , 6 . 5 9 (d , J = 9 . 0 H z , 2 H) , 6 . 6 8 (s , 1 H , C H) , 6 . 7 4 (t , J = 7 . 5 H z , 2 H) , 6 . 8 6 (t , J = 7 . 5 H z , 2 H) , 7 . 0 2 (t , J = 7 . 5 H z , 2 H) , 7 . 4 3 - 7 . 4 7 (m , 2 H) , 7 . 5 8 (m , 1 2 H) , 8 . 3 0 (s , 1 H) , 8 . 6 5 (d d d , J = 1 . 0 , 1 . 5 , 5 . 7 H z , 2 H) ; 1 3 C - NMR (C D C l ₃ , 7 5 . 5 M H z) : 4 0 . 2 , 9 3 . 8 , 1 1 1 . 0 , 1 1 8 . 1 , 1 2 0 . 2 , 1 2 0 . 3 , 1 2 1 . 2 , 1 2 1 . 3 , 1 2 3 . 5 , 1 2 3 . 6 , 1 2 4 . 5 , 1 2 6 . 0 , 1 2 6 . 2 , 1 2 6 . 4 , 1 2 7 . 5 , 1 2 8 . 4 , 1 2 8 . 5 , 1 2 8 . 6 , 1 2 8 . 7 , 1 3 2 . 8 , 1 3 3 . 1 , 1 3 3 . 2 , 1 3 3 . 9 , 1 3 6 . 6 , 1 3 9 . 2 , 1 4 4 . 8 , 1 4 4 . 9 , 1 4 8 . 1 , 1 4 8 . 2 , 1 4 8 . 5 , 1 4 8 . 6 , 1 5 1 . 7 , 1 6 8 . 4 , 1 7 7 . 3 (

CO), 178.4 (CO); ESI-Mass (m/z): 817 (M⁺).

【0184】

イリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-3-(2-チオフェンカルボニル)]メタン[S15]の合成
 テトラキス[2-(2-ピリジニル)フェニル-N, C2'] (μ-ジクロロ)ジイリジウム(III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-チオフェン)-1,3-プロパンジオン (60.2 g, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を2-エトキシエタノール中、90 °C で21時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水100 cm³を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール1 cm³、ジエチルエーテル10 cm³で洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-3-(2-チオフェンカルボニル)]メタン[S15] (111.4 mg, 72%)を得た。

10

【0185】

Mp: 293 - 298 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3035, 2894, 2802, 1606, 1581, 1564, 1521, 1493, 1477, 1415, 1401, 1368, 1349, 1293, 1267, 135, 1186, 1161, 1122, 1061, 1030, 946, 926, 858, 829, 777, 752, 729, 704, 670, 630, 615; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 2.96 (s, 6H, CH₃), 6.35 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 6.45 (s, 1H, CH), 6.57 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.74 (td, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 6.84 (td, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 6.95 (dd, J = 3.6, 5.1 Hz, 1H), 7.02 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.31 (dd, J = 1.3, 5.1 Hz, 1H), 7.54 - 7.58 (m, 3H), 7.66 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.83 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.61 (ddd, J = 1.0, 1.5, 5.7 Hz, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 40.2, 92.9, 111.0, 118.1, 120.3, 121.3, 123.5, 126.5, 127.5, 128.0, 128.2, 128.4, 128.6, 130.7, 133.1, 136.5, 144.9, 148.1, 148.4, 151.7, 168.5, 170.7 (CO), 178.1 (CO); ESI-Mass (m/z): 773 (M⁺ + 1).

20

30

【0186】

イリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-3-(3-チオフェンカルボニル)]メタン[S16]の合成
 テトラキス[2-(2-ピリジニル)フェニル-N, C2'] (μ-ジクロロ)ジイリジウム(III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-チオフェン)-1,3-プロパンジオン (60.2 g, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を2-エトキシエタノール中、90 °C で21時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水100 cm³を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール1 cm³、ジエチルエーテル10 cm³で洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-3-(3-チオフェンカルボニル)]メタン[S16] (92.7 mg, 60%)を得た。

40

【0187】

Mp: 219 - 224 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3042, 2889, 2810, 1605, 1568, 1559, 1539, 1506, 1496, 1476, 1457, 1496, 1476, 1457, 1436, 1418, 1363, 1286, 1232, 1191, 1132, 1061, 1030, 945, 827, 776, 756, 729; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 2.95 (s, 6H, CH₃), 6.35 (

50

dd, $J = 1.0, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.41 (s, 1H, CH), 6.57 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H), 6.72 (td, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.86 (td, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.02 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.16 (dd, $J = 3.6, 5.1 \text{ Hz}$, 1H), 7.40 (dd, $J = 1.3, 5.1 \text{ Hz}$, 1H), 7.57 (dd, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.66 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.74 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.77 (dd, $J = 1.3, 3.6 \text{ Hz}$, 1H), 7.83 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 8.61 (ddd, $J = 1.0, 1.5, 5.7 \text{ Hz}$, 2H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75.5 MHz): 40.2, 93.8, 111.0, 118.1, 120.2, 121.3, 123.5, 124.9, 126.2, 126.6, 128.4, 128.6, 133.1, 136.5, 144.8, 145.2, 148.1, 148.5, 148.7, 151.7, 168.4, 172.4 (CO), 178.3 (CO); ESI-Mass (m/z): 733 (M^+).

【0188】

イリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, C 2') [1, 3 - (2 - チオフェンカルボニル)] メタン [S 17] の合成

テトラキス [2 - (2 - ピリジニル) フェニル - N, C 2'] (μ - ジクロロ) ジイリジウム (III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1, 3 - ビス (2 - チオフェン) - 1, 3 - プロパンジオン (52.0 mg, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を 2 - エトキシエタノール中、90 で 21 時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水 100 cm^3 を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール 1 cm^3 、ジエチルエーテル 10 cm^3 で洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, C 2') [1, 3 - (2 - チオフェンカルボニル)] メタン [S 17] (105.6 mg, 72%) を得た。

【0189】

Mp: > 300 ; IR (KBr, cm^{-1}): 3047, 1605, 1581, 1553, 1527, 1500, 1476, 1423, 1408, 1345, 1267, 1237, 1159, 1123, 1060, 1030, 857, 756, 728; ^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 6.31 (dd, $J = 1.0, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.38 (s, 1H, CH), 6.71 (td, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.84 (td, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.97 (dd, $J = 3.6, 5.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.07 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.36 (dd, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.56 - 7.58 (m, 4H), 7.69 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.85 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 8.58 (ddd, $J = 1.0, 1.5, 5.7 \text{ Hz}$, 2H); ESI-Mass (m/z): 737 ($M^+ + 1$).

【0190】

イリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, C 2') [1 - (4 - メトキシベンゾイル) - 3 - (2 - チオフェンカルボニル)] メタン [S 18] の合成

テトラキス [2 - (2 - ピリジニル) フェニル - N, C 2'] (μ - ジクロロ) ジイリジウム (III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1 - (4 - メトキシフェニル) - 3 - (2 - チオフェン) - 1, 3 - プロパンジオン (57.3 mg, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を 2 - エトキシエタノール中、90 で 21 時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水 100 cm^3 を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール 1 cm^3 、ジエチルエーテル 10 cm^3 で洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, C 2') [1 - (4 - メトキシベンゾイル) - 3 - (2 - チオフェンカルボニル)] メタン [S 18] (79.3 mg, 52%) を得た。

【0191】

10

20

30

40

50

Mp : 265 - 270 ; IR (KBr, cm^{-1}) : 3037, 2996, 2824, 1605, 1582, 1559, 1539, 1507, 1491, 1477, 1457, 1424, 1398, 1305, 1266, 1235, 1173, 1061, 1030, 778, 756, 729 ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : 3.79 (s, 3H, CH_3O), 6.34 (dd, $J = 1.0, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.44 (s, 1H, CH), 6.72 (td, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.80 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H), 6.85 (td, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.96 (dd, $J = 3.6, 5.0 \text{ Hz}$, 1H), 7.04 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.34 (dd, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 1H), 7.56 - 7.59 (m, 3H), 7.67 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.76 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.84 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 8.59 (ddd, $J = 1.0, 1.5, 5.7 \text{ Hz}$, 2H) ; ESI-Mass (m/z) : 760 (M^+).

【0192】

イリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, $\text{C}2'$) [1 - (4 - メトキシベンゾイル) - 3 - (2 - ナフチルカルボニル)] メタ [S19] の合成
 テトラキス [2 - (2 - ピリジニル) フェニル - N, $\text{C}2'$] (μ - ジクロロ) ジイリジウム (III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1 - (4 - メトキシフェニル) - 3 - (2 - ナフチル) - 1, 3 - プロパンジオン (61.7 mg, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を 2 - エトキシエタノール中、90 で 21 時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水 100 cm^3 を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール 1 cm^3 、ジエチルエーテル 10 cm^3 で洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, $\text{C}2'$) [1 - (4 - メトキシベンゾイル) - 3 - (2 - ナフチルカルボニル)] メタン [S19] (82.6 mg, 51%) を得た。

【0193】

Mp : 210 - 212 ; IR (KBr, cm^{-1}) : 3055, 2974, 1605, 1583, 1559, 1540, 1495, 1477, 1437, 1423, 1396, 1345, 1304, 1247, 1224, 1198, 1173, 1119, 1062, 1031, 958, 842, 785, 755, 729, 670, 630 ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : 3.80 (s, 3H, CH_3O), 6.38 (dd, $J = 1.0, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.68 (s, 1H, CH), 6.74 (td, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.82 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 2H), 6.87 (td, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.04 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.46 (ddd, $J = 1.0, 3.6, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.60 (ddd, $J = 1.0, 3.6, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.66 - 7.88 (m, 10H), 8.30 (s, 1H), 8.63 (ddd, $J = 1.0, 1.5, 5.7 \text{ Hz}$, 2H) ; ESI-Mass (m/z) : 805 ($\text{M}^+ + 1$).

【0194】

イリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, $\text{C}2'$) [1 - (2 - ナフチルカルボニル) - 3 - (2 - チオフェンカルボニル)] メタン [S20] の合成
 テトラキス [2 - (2 - ピリジニル) フェニル - N, $\text{C}2'$] (μ - ジクロロ) ジイリジウム (III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1 - (2 - ナフチル) - 3 - (2 - チオフェン) - 1, 3 - プロパンジオン (61.7 mg, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を 2 - エトキシエタノール中、90 で 21 時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水 100 cm^3 を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール 1 cm^3 、ジエチルエーテル 10 cm^3 で洗浄し、減圧乾燥することで赤色固体としてイリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, $\text{C}2'$) [1 - (2 - ナフチルカルボニル) - 3 - (2 - チオフェンカルボニル)] メタン [S20] (84.6 mg, 53%) を得た。

【0195】

Mp: 250 - 252 ; IR (KBr, cm^{-1}): 3055, 1559, 1540, 1522, 1507, 1477, 1457, 1437, 1405, 1267, 1061, 1031, 782, 755, 728; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 6.37 (dd, $J = 1.0, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.63 (s, 1H, CH), 6.74 (tdd, $J = 1.5, 3.6, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.86 (tdd, $J = 1.5, 3.6, 5.0 \text{ Hz}$, 2H), 6.99 (dd, $J = 3.6, 7.5 \text{ Hz}$, 1H), 7.06 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.38 (dd, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 1H), 7.42 - 7.51 (m, 3H), 7.59 (ddd, $J = 1.0, 3.6, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.64 (dd, $J = 1.0, 3.6 \text{ Hz}$, 1H), 7.66 - 7.87 (m, 7H), 8.29 (s, 1H), 8.64 (ddd, $J = 1.0, 1.5, 5.7 \text{ Hz}$, 2H); ESI-Mass (m/z): 781 ($\text{M}^+ + 1$).

10

【0196】

イリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1-ベンゾイル-3-(4-ピロリジノベンゾイル)]メタン [S22] の合成
 テトラキス[2-(2-ピリジニル)フェニル-N, C2'] (μ -ジクロロ)ジイリジウム(III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1-フェニル-3-(4-ピロリジノフェニル)-1,3-プロパンジオン (61.5 mg, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を2-エトキシエタノール中、90 で21時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水 100 cm^3 を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール 1 cm^3 、ジエチルエーテル 10 cm^3 で洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1-ベンゾイル-3-(4-ピロリジノベンゾイル)]メタン [S22] (143.6 mg, 91%) を得た。

20

【0197】

Mp: 210 - 212 ; IR (KBr, cm^{-1}): 3056, 2977, 2862, 1606, 1583, 1559, 1526, 1507, 1480, 1419, 1387, 1305, 1267, 1227, 1192, 1160, 1061, 1030, 826, 756, 729, 645; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 1.98 - 2.00 (m, 4H, CH_2), 3.24 - 3.29 (m, 4H, CH_2), 6.37 (ddd, $J = 1.0, 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.41 (d, $J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H), 6.52 (s, 1H, CH), 6.72 (ddd, $J = 1.5, 2.7, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.84 (ddd, $J = 1.5, 2.7, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.02 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.29 - 7.38 (m, 3H), 7.58 (dd, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.65 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.76 (d, $J = 8.9 \text{ Hz}$, 2H), 7.77 (dd, $J = 1.5, 5.7 \text{ Hz}$, 2H), 7.83 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 8.62 (ddd, $J = 1.0, 1.5, 5.7 \text{ Hz}$, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): 25.5, 47.6, 93.2, 110.7, 118.0, 118.1, 120.2, 120.2, 123.5, 123.5, 126.7, 127.6, 127.9, 128.6, 128.7, 129.4, 133.1, 136.5, 141.9, 144.8, 144.9, 148.1, 148.2, 148.6, 148.8, 149.3, 168.4, 168.4, 177.1 (CO), 178.6 (CO); ESI-Mass (m/z): 794 ($\text{M}^+ + 1$).

30

40

【0198】

イリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1-ベンゾイル-3-(4-ピペリジノベンゾイル)]メタン [S23] の合成
 テトラキス[2-(2-ピリジニル)フェニル-N, C2'] (μ -ジクロロ)ジイリジウム(III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1-フェニル-3-(4-ピペリジノフェニル)-1,3-プロパンジオン (64.5 mg, 0.22 mmol) および

50

炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を 2 - エトキシエタノール中、90 で 21 時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水 100 cm³ を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール 1 cm³、ジエチルエーテル 10 cm³ で洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, C 2') [1 - ベンゾイル - 3 - (4 - ピペリジノベンゾイル)] メタン [S 23] (89.9 mg, 56%) を得た。

【0199】

Mp: 250 - 252 ; IR (KBr, cm⁻¹): 3056, 2932, 2848, 1604, 1584, 1559, 1527, 1501, 1477, 1448, 1423, 1395, 1305, 1266, 1224, 1197, 1159, 1126, 1061, 1030, 920, 831, 795, 756, 729, 695, 670, 631; 1H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 1.61 - 1.65 (m, 6H, CH₂), 3.20 - 3.23 (m, 4H, CH₂), 6.37 (ddd, J = 1.0, 1.5, 7.5 Hz, 2H), 6.53 (s, 1H, CH), 6.73 (ddd, J = 1.5, 2.7, 7.5 Hz, 2H), 6.76 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.84 (ddd, J = 1.5, 2.7, 7.5 Hz, 2H), 7.02 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.27 - 7.39 (m, 3H), 7.58 (dd, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 7.66 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.77 (dd, J = 1.5, 5.7 Hz, 2H), 7.83 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.60 (ddd, J = 1.0, 1.5, 5.7 Hz, 2H); 13C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 24.4, 25.4, 49.3, 93.6, 114.2, 118.1, 120.3, 120.3, 121.3, 121.3, 123.5, 123.5, 126.7, 128.0, 128.6, 128.7, 129.6, 130.3, 133.1, 136.6, 141.7, 144.8, 144.8, 148.0, 148.1, 148.3, 148.5, 152.9, 168.4, 168.4, 177.6 (CO), 178.2 (CO); ESI-Mass (m/z): 807 (M⁺).

【0200】

イリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, C 2') [1 - (4 - モルホリノベンゾイル) - 3 - ベンゾイル] メタン [S 24] の合成
テトラキス [2 - (2 - ピリジニル) フェニル - N, C 2'] (μ - ジクロロ) ジイリジウム (III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1 - (4 - モルホリノフェニル) - 3 - フェニル - 1, 3 - プロパンジオン (68.0 mg, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を 2 - エトキシエタノール中、90 で 21 時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水 100 cm³ を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール 1 cm³、ジエチルエーテル 10 cm³ で洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, C 2') [1 - (4 - モルホリノベンゾイル) - 3 - ベンゾイル] メタン [S 24] (135.2 mg, 84%) を得た。

【0201】

Mp: 225 - 230 ; IR (KBr, cm⁻¹): 3056, 2959, 2852, 1605, 1584, 1559, 1532, 1503, 1477, 1448, 1424, 1399, 1304, 1266, 1225, 1200, 1159, 1122, 1061, 1030, 929, 832, 798, 757, 729, 694, 670, 642; 1H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 3.16 - 3.19 (m, 4H, CH₂), 3.81 - 3.85 (m, 4H, CH₂), 6.37 (ddd, J = 1.0, 1.5, 7.5 Hz, 2H), 6.53 (s, 1H, CH), 6.73 (ddd, J = 1.5, 2.7, 7.5 Hz, 2H), 6.77 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.85 (ddd, J = 1.5, 2.7, 7.5 Hz, 2H), 7.02 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.28 - 7.39 (m, 3H), 7.58 (dd, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H).

z, 2H), 7.67 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.77 (dd, J = 1.5, 5.7 Hz, 2H), 7.83 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.59 (ddd, J = 1.0, 1.5, 5.7 Hz, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 48.3, 66.7, 93.8, 114.0, 118.1, 118.2, 120.3, 120.4, 121.3, 121.3, 123.5, 123.6, 126.7, 128.0, 128.3, 128.7, 128.7, 129.7, 131.9, 133.1, 133.1, 136.6, 141.5, 144.8, 144.8, 148.0, 148.1, 148.3, 152.4, 168.4, 177.9 (CO), 178.0 (CO); ESI-Mass (m/z): 809 (M⁺).

10

【0202】

イリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1, 3-(4-アゼチジノベンゾイル)]メタン[S25]の合成
 テトラキス[2-(2-ピリジニル)フェニル-N, C2'] (μ-ジクロロ)ジイリジウム(III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1, 3-ビス(4-アゼチジノフェニル)-1, 3-プロパンジオン (73.6 mg, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を2-エトキシエタノール中、90 で21時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水100 cm³を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール1 cm³、ジエチルエーテル10 cm³で洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1, 3-(4-アゼチジノベンゾイル)]メタン[S25] (97.9 mg, 59%)を得た。

20

【0203】

Mp: > 300 ; IR (KBr, cm⁻¹): 3046, 2967, 2927, 2852, 1604, 1577, 1526, 1492, 1474, 1433, 1420, 1388, 1304, 1266, 1231, 1183, 1132, 1060, 1029, 931, 835, 780, 755, 741, 730, 664, 630, 563, 556; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 2.35 (fifth, J = 7.2 Hz, 4H), 3.86 (t, J = 7.2 Hz, 8H), 6.28 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 6.37 (dd, J = 1.0, 7.5 Hz, 2H), 6.46 (s, 1H, CH), 6.71 (td, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 6.83 (td, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 7.00 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.57 (dd, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 7.64 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.72 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 7.82 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.61 (ddd, J = 1.0, 1.5, 5.7 Hz, 2H); ESI-Mass (m/z): 835 (M⁺ + 1).

30

【0204】

イリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1, 3-ビス[4-(ヘキサヒドロ-1H-アゼピン-1-イル)ベンゾイル]]メタン[S26]の合成
 テトラキス[2-(2-ピリジニル)フェニル-N, C2'] (μ-ジクロロ)ジイリジウム(III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1, 3-ビス[4-(ヘキサヒドロ-1H-アゼピン-1-イル)フェニル]-1, 3-プロパンジオン (92.1 mg, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を2-エトキシエタノール中、90 で21時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水100 cm³を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール1 cm³、ジエチルエーテル10 cm³で洗浄し、減圧乾燥することで黄色固体としてイリジウム(III)ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1, 3-ビス[4-(ヘキサヒドロ-1H-アゼピン-1-イル)ベンゾイル]]メタン[S26] (166.5 mg, 91%)を得た。

40

【0205】

50

Mp : 245 - 247 ; IR (KBr, cm^{-1}) : 3041, 2924, 2851, 1604, 1570, 1523, 1490, 1437, 1420, 1391, 1437, 1420, 1391, 1365, 1316, 1266, 1237, 1191, 1165, 1136, 1059, 1029, 998, 896, 826, 777, 756, 728, 693, 669, 630 ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : 1.49 (brs, 8H, CH_2), 1.74 (brs, 8H, CH_2), 3.44 (t, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 8H, CH_2), 6.37 (dd, $J = 1.0, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.48 (s, 1H, CH), 6.54 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 4H), 6.71 (td, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.83 (td, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.99 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.56 (dd, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.62 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.73 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 4H), 7.81 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 8.63 (ddd, $J = 1.0, 1.5, 5.7 \text{ Hz}$, 2H) ; ESI-Mass (m/z) : 919 ($M^+ + 1$) .

【0206】

イリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, C2') [1 - (4 - ピペリジノベンゾイル) - 3 - (4 - ピロリジノベンゾイル)]メタン [S27] の合成
 テトラキス [2 - (2 - ピリジニル) フェニル - N, C2'] (μ -ジクロロ) ジイリジウム (III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1 - (4 - ピペリジノフェニル) - 3 - (4 - ピロリジノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン (82.8 mg, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を 2 - エトキシエタノール中、90 で 21 時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水 100 cm^3 を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール 1 cm^3 、ジエチルエーテル 10 cm^3 で洗浄し、減圧乾燥することで黄色固体としてイリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, C2') [1 - (4 - ピペリジノベンゾイル) - 3 - (4 - ピロリジノベンゾイル)]メタン [S27] (153.6 mg, 88%) を得た。

【0207】

Mp : 225 - 230 ; IR (KBr, cm^{-1}) : 3047, 2932, 2844, 1604, 1571, 1560, 1522, 1492, 1481, 1437, 1492, 1481, 1437, 1420, 1382, 1305, 1225, 1192, 1126, 1060, 1030, 780, 755, 729 ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) : 1.59 - 1.65 (m, 6H, CH_2), 1.95 - 2.00 (m, 4H, CH_2), 3.17 - 3.21 (m, 4H, CH_2), 3.24 - 3.28 (m, 4H, CH_2), 6.37 (dd, $J = 1.0, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.41 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H), 6.49 (s, 1H, CH), 6.72 (td, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.77 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H), 6.83 (td, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.99 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.57 (dd, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.63 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.73 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H), 7.75 (d, $J = 8.7 \text{ Hz}$, 2H), 7.81 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 8.62 (ddd, $J = 1.0, 1.5, 5.7 \text{ Hz}$, 2H) ; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) : 24.4, 25.5, 25.5, 47.6, 49.6, 92.1, 110.6, 111.7, 114.4, 118.0, 120.1, 121.2, 123.4, 128.1, 128.5, 131.4, 133.1, 136.4, 144.9, 148.2, 149.1, 149.3, 152.7, 168.5, 176.8 (CO), 177.7 (CO) ; ESI-Mass (m/z) : 877 ($M^+ + 1$) .

【0208】

イリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, C2') [1 - (4 - ジメチルアミノベンゾイル) - 3 - (4 - ピロリジノベンゾイル)]メタン [S28] の合成
 テトラキス [2 - (2 - ピリジニル) フェニル - N, C2'] (μ -ジクロロ) ジイリジ

ウム (III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(4-ピロリジノフェニル)-1,3-プロパンジオン (74.0 mg, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を2-エトキシエタノール中、90 °C で21時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水100 cm³を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール1 cm³、ジエチルエーテル10 cm³で洗浄し、減圧乾燥することで黄色固体としてイリジウム (III) ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-3-(4-ピロリジノベンゾイル)]メタン [S28] (160.8 mg, 93%) を得た。

【0209】

Mp: >300 °C ; IR (KBr, cm⁻¹): 3042, 2846, 1604, 1570, 1527, 1494, 1480, 1437, 1421, 1383, 1306, 1266, 1238, 1191, 1134, 1060, 1030, 946, 826, 779, 754, 729, 669 ; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 1.96-2.00 (m, 4H, CH₂), 2.94 (s, 6H, CH₃), 3.24-3.28 (m, 4H, CH₂), 6.37 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 6.41 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.49 (s, 1H, CH), 6.58 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.71 (td, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 6.83 (td, J = 8.7 Hz, 2H), 6.99 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.57 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.63 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 7.81 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.62 (ddd, J = 1.0, 1.5, 5.7 Hz, 2H) ; ESI-Mass (m/z): 837 (M⁺+1) .

【0210】

イリジウム (III) ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-3-(4-ピペリジノベンゾイル)]メタン [S29] の合成
テトラキス[2-(2-ピリジニル)フェニル-N, C2'] (μ-ジクロロ)ジイリジウム (III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(4-ピペリジノフェニル)-1,3-プロパンジオン (77.1 mg, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を2-エトキシエタノール中、90 °C で21時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水100 cm³を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール1 cm³、ジエチルエーテル10 cm³で洗浄し、減圧乾燥することで黄色固体としてイリジウム (III) ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1-(4-ジメチルアミノベンゾイル)-3-(4-ピペリジノベンゾイル)]メタン [S29] (152.0 mg, 89%) を得た。

【0211】

Mp: >300 °C ; IR (KBr, cm⁻¹): 3042, 2934, 2852, 2811, 1604, 1571, 1560, 1522, 1491, 1420, 1389, 1363, 1314, 1266, 1227, 1197, 1126, 1060, 1030, 827, 780, 755, 729 ; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 1.60-1.65 (m, 6H, CH₂), 2.95 (s, 6H, CH₃), 3.18-3.21 (m, 4H, CH₂), 6.37 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 6.50 (s, 1H, CH), 6.57 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.71 (td, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 6.77 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.83 (d, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 6.99 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.57 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.63 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.73 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.81 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.61 (ddd, J = 1.0, 1.5, 5.7 Hz, 2H) ; ESI-Mass (m/z): 851 (M⁺+1) .

【0212】

イリジウム (III) ビス(フェニルピリジナト-N, C2') [1-(4-ジメチルア

10

20

30

40

50

ミノベンゾイル) - 3 - (4 - モルホリノベンゾイル)]メタン [S 3 0] の合成
 テトラキス [2 - (2 - ピリジニル) フェニル - N , C 2 '] (μ - ジクロロ) ジイリジ
 ウム (I I I) (1 0 7 . 2 m g , 0 . 1 0 m m o l) 、 1 - (4 - ジメチルアミノフェ
 ニル) - 3 - (4 - モルホリノフェニル) - 1 , 3 - プロパンジオン (7 7 . 5 m g , 0
 . 2 2 m m o l) および炭酸ナトリウム (2 3 3 . 2 m g , 2 . 2 0 m m o l) を 2 - エ
 トキシエタノール中、 9 0 ° で 2 1 時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水 1 0 0 c
 m³を加え、析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール 1 c m³、ジエチルエー
 テル 1 0 c m³で洗浄し、減圧乾燥することで黄色固体としてイリジウム (I I I) ビス
 (フェニルピリジナト - N , C 2 ') [1 - (4 - ジメチルアミノベンゾイル) - 3 - (4
 - モルホリノベンゾイル)]メタン [S 3 0] (1 0 5 . 8 m g , 6 2 %) を得た。

10

【 0 2 1 3 】

Mp : > 3 0 0 ° ; IR (K B r , c m⁻¹) : 3 0 5 1 , 2 9 6 8 , 2 8 5 3 , 1 6 0 4
 , 1 5 7 7 , 1 5 6 0 , 1 5 2 7 , 1 4 9 1 , 1 4 2 0 , 1 3 9 5 , 1 3 0 3 , 1 2 6 6
 , 1 2 2 5 , 1 1 9 9 , 1 1 2 3 , 1 0 6 0 , 1 0 3 0 , 9 2 9 , 7 8 0 , 7 5 5 , 7 3
 0 , 6 6 9 , 6 5 5 , 5 1 8 , 5 1 1 ; 1 H - NMR (C D C l₃ , 3 0 0 M H z) : 2
 . 9 5 (s , 6 H , C H₃) , 3 . 1 4 - 3 . 1 7 (m , 4 H , C H₂) , 3 . 8 1 - 3 .
 8 4 (m , 4 H , C H₂) , 6 . 3 7 (d , J = 7 . 5 H z , 2 H) , 6 . 5 0 (s , 1
 H , C H) , 6 . 5 7 (d , J = 9 . 0 H z , 2 H) , 6 . 7 1 (t d , J = 1 . 5 , 7
 . 5 H z , 2 H) , 6 . 7 7 (d , J = 9 . 0 H z , 2 H) , 6 . 8 4 (t d , J = 1 .
 5 , 7 . 5 H z , 2 H) , 6 . 9 9 (d d d , J = 1 . 5 , 5 . 7 , 7 . 5 H z , 2 H)
 , 7 . 5 7 (d d , J = 1 . 5 , 7 . 5 H z , 2 H) , 7 . 6 4 (d d d , J = 1 . 5 ,
 5 . 7 , 7 . 5 H z , 2 H) , 7 . 7 5 (d , J = 9 . 0 H z , 2 H) , 7 . 7 6 (d ,
 J = 9 . 0 H z , 2 H) , 7 . 8 1 (d , J = 7 . 5 H z , 2 H) , 8 . 6 1 (d d d ,
 J = 1 . 0 , 1 . 5 , 5 . 7 H z , 2 H) ; E S I - M a s s (m / z) : 8 5 3 (M⁺
 + 1) .

20

【 0 2 1 4 】

イリジウム (I I I) ビス (フェニルピリジナト - N , C 2 ') [1 , 3 - ビス [4 ' - (4
 - メチルピペラジノベンゾイル)]メタン [S 3 1] の合成
 テトラキス [2 - (2 - ピリジニル) フェニル - N , C 2 '] (μ - ジクロロ) ジイリジ
 ウム (I I I) (1 0 7 . 2 m g , 0 . 1 0 m m o l) 、 1 , 3 - ビス [4 ' - (4 - メ
 チルピペラジノフェニル)] - 1 , 3 - プロパンジオン (9 2 . 5 m g , 0 . 2 2 m m o
 l) および炭酸ナトリウム (2 3 3 . 2 m g , 2 . 2 0 m m o l) を 2 - エトキシエタノ
 ール中、 9 0 ° で 2 1 時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水 1 0 0 c m³を加え、
 析出した固体をろ別した。得られた固体をメタノール 1 c m³、ジエチルエーテル 1 0 c
 m³で洗浄し、減圧乾燥することで橙色固体としてイリジウム (I I I) ビス (フェニル
 ピリジナト - N , C 2 ') [1 , 3 - ビス [4 ' - (4 - メチルピペラジノベンゾイル)]
 メタン [S 3 1] (1 5 7 . 0 m g , 8 5 %) を得た。

30

【 0 2 1 5 】

Mp : > 3 0 0 ° ; IR (K B r , c m⁻¹) : 3 0 3 7 , 2 9 3 6 , 2 8 3 9 , 2 7 9 0
 , 1 6 0 4 , 1 5 7 7 , 1 5 6 0 , 1 5 2 6 , 1 4 9 1 , 1 4 3 2 , 1 4 2 0 , 1 3 8 8
 , 1 2 9 7 , 1 2 2 1 , 1 2 0 2 , 1 1 3 5 , 1 1 6 0 , 1 0 2 9 , 1 0 0 6 , 9 2 7 ,
 8 3 0 , 7 7 9 , 7 5 5 , 7 4 0 , 7 2 9 , 6 6 9 , 6 4 6 ; 1 H - NMR (C D C l₃
 , 3 0 0 M H z) : 2 . 3 3 (s , 6 H , C H₃) , 2 . 5 1 - 2 . 5 5 (m , 8 H , C
 H₂) , 3 . 2 1 - 3 . 2 4 (m , 8 H , C H₂) , 6 . 3 6 (d d , J = 1 . 0 , 7 . 5
 H z , 2 H) , 6 . 4 9 (s , 1 H , C H) , 6 . 7 2 (t d , J = 1 . 5 , 7 . 5 H z
 , 2 H) , 6 . 7 7 (d , J = 9 . 0 H z , 4 H) , 6 . 8 4 (t d , J = 1 . 5 , 7 .
 5 H z , 2 H) , 7 . 0 0 (d d d , J = 1 . 5 , 5 . 7 , 7 . 5 H z , 2 H) , 7 . 5
 7 (d d , J = 1 . 5 , 7 . 5 H z , 2 H) , 7 . 6 5 (d d d , J = 1 . 5 , 5 . 7 ,
 7 . 5 H z , 2 H) , 7 . 7 4 (d , J = 9 . 0 H z , 4 H) , 7 . 8 3 (d , J = 7 .
 5 H z , 2 H) , 8 . 5 9 (d d d , J = 1 . 0 , 1 . 5 , 5 . 7 H z , 2 H) ; 1 3 C

40

50

- NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 46.2, 48.1, 54.8, 92.6, 114.2, 118.0, 120.2, 121.2, 123.5, 128.2, 128.6, 131.9, 133.1, 136.5, 144.8, 148.1, 148.8, 152.2, 168.4, 177.2 (CO); ESI-Mass (m/z): 921 (M⁺ + 1).

【0216】

イリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, C 2') [1, 3 - ビス (4 - ジエチルアミノベンゾイル)] メタン [S 3 2] の合成
 テトラキス [2 - (2 - ピリジニル) フェニル - N, C 2'] (μ - ジクロロ) ジイリジウム (III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1, 3 - ビス (4 - ジエチルアミノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン (80.6 mg, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を 2 - エトキシエタノール中、90 で 21 時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水 100 cm³ を加え、ジクロロメタン 100 cm³ で抽出し、さらにジクロロメタン層を蒸留水 50 cm³ で 3 回洗浄した。ジクロロメタン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、ろ液を減圧留去した。得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル / ヘキサン = 1 : 5) から精製し、さらに得られた固体をジエチルエーテル 2 cm³ をを加えて攪拌、ろ過し、得られた固体を減圧乾燥することで黄色固体としてイリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, C 2') [1, 3 - ビス (4 - ジエチルアミノベンゾイル)] メタン [S 3 2] (145.5 mg, 84%) を得た。

10

20

【0217】

Mp: > 300 ; IR (KBr, cm⁻¹): 3047, 2973, 2898, 1604, 1570, 1522, 1491, 1420, 1392, 1350, 1266, 1237, 1198, 1133, 1079, 779, 757, 729; 1H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 1.13 (t, J = 7.2 Hz, 12H, CH₃), 3.33 (q, J = 7.2 Hz, 8H, CH₂), 6.38 (dd, J = 1.0, 7.5 Hz, 2H), 6.49 (s, 1H, CH), 6.53 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 6.71 (td, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 6.83 (td, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 6.98 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.57 (dd, J = 1.5, 7.5 Hz, 2H), 7.62 (ddd, J = 1.5, 5.7, 7.5 Hz, 2H), 7.74 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 7.81 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.63 (ddd, J = 1.0, 1.5, 5.7 Hz, 2H); 13C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): 12.6, 44.5, 91.4, 110.3, 117.9, 119.9, 121.1, 123.4, 128.1, 128.6, 133.1, 136.3, 138.2, 144.9, 148.3, 148.7, 149.7, 168.5, 176.9 (CO); ESI-Mass (m/z): 867 (M⁺ + 1).

30

【0218】

イリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, C 2') [1, 3 - ビス (4 - ジブチルアミノベンゾイル)] メタン [S 3 3] の合成
 テトラキス [2 - (2 - ピリジニル) フェニル - N, C 2'] (μ - ジクロロ) ジイリジウム (III) (107.2 mg, 0.10 mmol)、1, 3 - ビス (4 - ジブチルアミノフェニル) - 1, 3 - プロパンジオン (110.1 mg, 0.22 mmol) および炭酸ナトリウム (233.2 mg, 2.20 mmol) を 2 - エトキシエタノール中、90 で 21 時間加熱した。室温まで冷却した後、蒸留水 100 cm³ を加え、ジクロロメタン 100 cm³ で抽出し、さらにジクロロメタン層を蒸留水 50 cm³ で 3 回洗浄した。ジクロロメタン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、ろ液を減圧留去した。得られた化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル / ヘキサン = 1 : 5) から精製し、さらに得られた固体をジエチルエーテル 2 cm³ をを加えて攪拌、ろ過し、得られた固体を減圧乾燥することで黄色固体としてイリジウム (III) ビス (フェニルピリジナト - N, C 2') [1, 3 - ビス (4 - ジブチルアミノベンゾイル)] メタン [S

40

50

33] (78.7 mg, 40%) を得た。

【0219】

Mp: >300 ; IR (KBr, cm^{-1}): 2954, 2921, 2862, 1605, 1570, 1525, 1488, 1420, 1394, 1368, 1314, 1194, 1135, 1061, 1030, 826, 776, 756, 728, 630; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): 0.95 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 12H, CH_3), 1.31 (sex, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 8H, CH_2), 1.53 (fifth, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 8H, CH_2), 3.25 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 8H, CH_2), 6.39 (dd, $J = 1.0, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.50 (s, 1H, CH), 6.50 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 4H), 6.72 (td, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.83 (td, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.98 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.57 (dd, $J = 1.5, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.61 (ddd, $J = 1.5, 5.7, 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 7.75 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 4H), 7.81 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 8.63 (ddd, $J = 1.0, 1.5, 5.7 \text{ Hz}$, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz): 14.1, 20.4, 29.4, 50.8, 91.3, 110.3, 117.9, 119.9, 121.1, 123.4, 127.9, 128.5, 128.8, 133.1, 136.3, 144.9, 148.2, 149.1, 149.7, 168.4, 176.8 (CO); Fab-Mass (m/z): 978 (M^+).

10

【0220】

尚、前記の合成において用いた主な市販の化合物を以下に記す。

2-エトキシエタノール、メタノール、ジエチルエーテル、ジクロロメタン、ジメチルスルホキシド、ヘキサン、テトラヒドロフラン、シリカゲル、ナトリウムアミド、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸ナトリウム、無水硫酸マグネシウム、ピペリジン、ピリジン、ヘキサン、ヘプタン、1-メチルピペラジン、モルホリン、ヨウ化エチル、1-ヨードブタンは和光純薬社製のものを用いた。

20

【0221】

アゼチジン塩酸塩、ヘキサメチル亜りん酸トリアミド (HMPA)、ヘキサメチレンイミン、3-アセチルチオフェン、エチル 2-チオフェンカルボキシレートはアルドリッチ社製のものを用いた。

30

【0222】

4-アミノアセトフェノン、4-フルオロアセトフェノン、2-アセナフトン、4-アセチルピフェニル、2-アセチルチオフェン、3-ジメチルアミノアセトフェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノン、エチル ベンゾエート、エチル 4-ジメチルアミノベンゾエート、エチル 4-メトキシベンゾエート、エチル 4-メチルベンゾエート、メチル 3-ジメチルアミノベンゾエートは東京化成工業社製のものを用いた。

【0223】

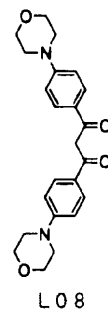
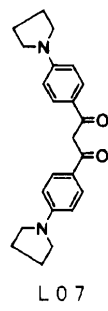
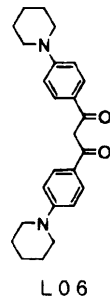
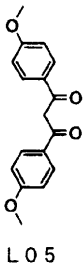
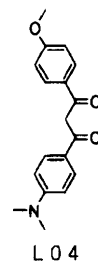
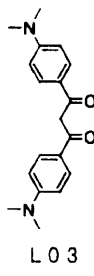
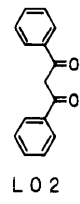
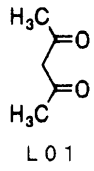
酢酸エチルはナカライテスク社製のものを用いた。

合成したジカルボニル化合物 L01 ~ L33 の構造式を以下に示す。

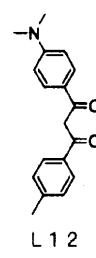
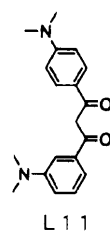
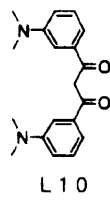
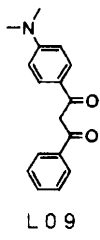
【0224】

40

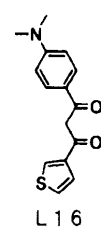
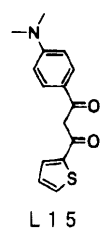
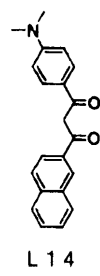
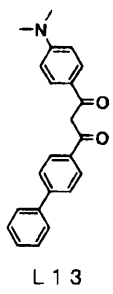
【化16】



10

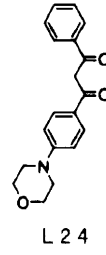
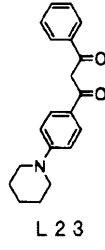
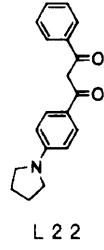
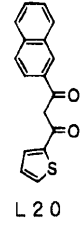
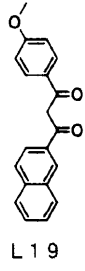
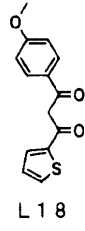
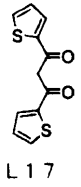


20

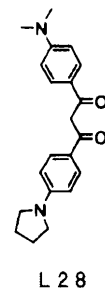
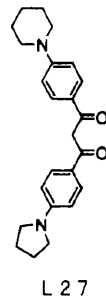
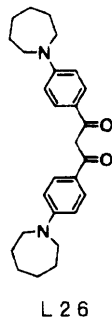
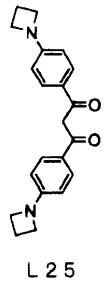


30

【 0 2 2 5 】
【 化 1 7 】

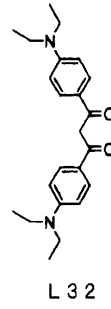
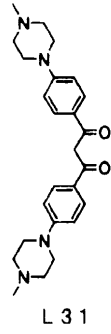
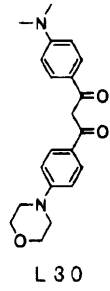
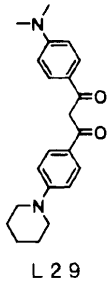


10

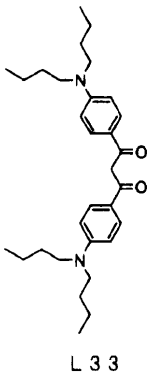


20

【 0 2 2 6 】
【 化 1 8 】



10



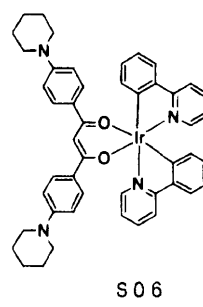
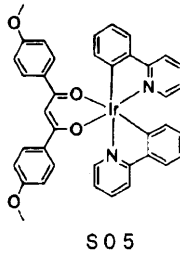
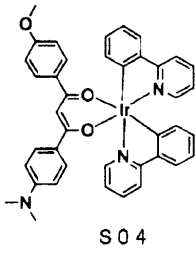
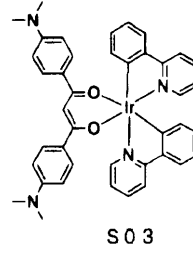
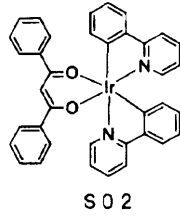
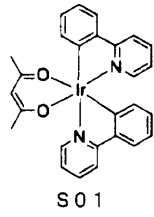
20

【 0 2 2 7 】

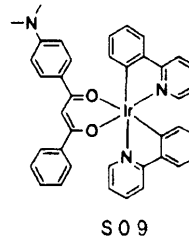
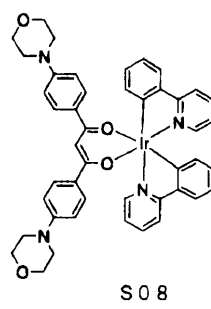
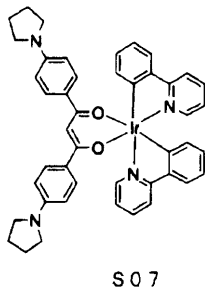
合成した金属錯体 S 0 1 ~ S 3 3 の構造式を以下に示す。

【 0 2 2 8 】

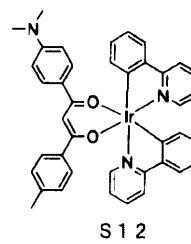
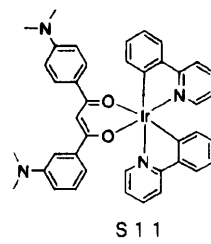
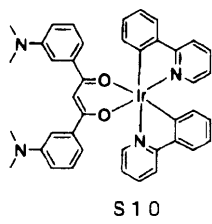
【 化 1 9 】



10

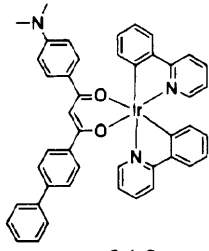


20

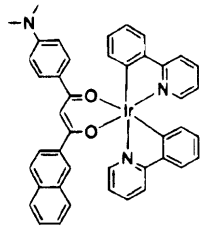


30

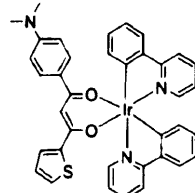
【 0 2 2 9 】
【 化 2 0 】



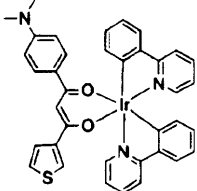
S13



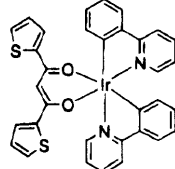
S14



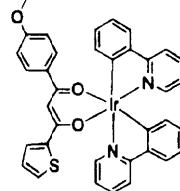
S15



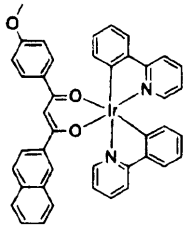
S16



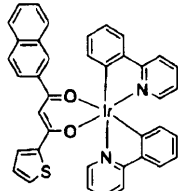
S17



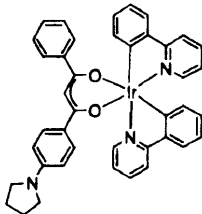
S18



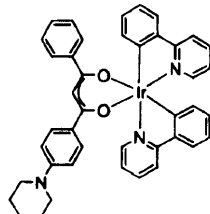
S19



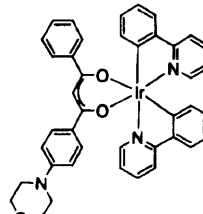
S20



S22



S23



S24

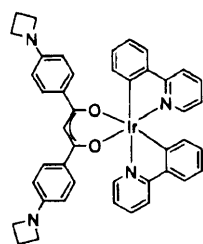
【 0 2 3 0 】

【 化 2 1 】

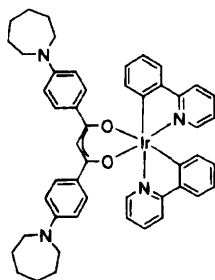
10

20

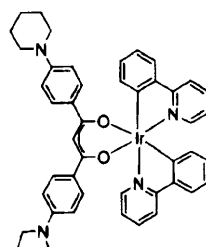
30



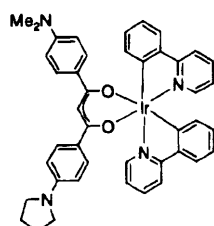
S 2 5



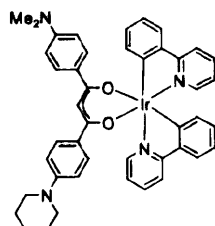
S 2 6



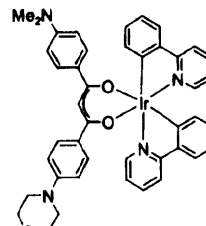
S 2 7



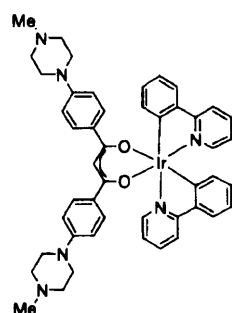
S 2 8



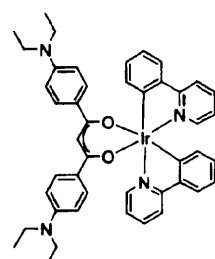
S 2 9



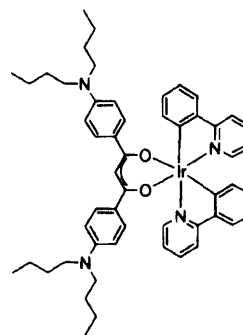
S 3 0



S 3 1



S 3 2



S 3 3

【 0 2 3 1 】

< 発光特性の評価 >

市販または本発明で新規に合成したジカルボニル化合物と、ジカルボニル化合物の金属錯体とを、ジクロロメタン溶液とし、株式会社島津製作所製蛍光分光光度計RF-5300PCを用いて、光励起による発光スペクトル特性を評価した。表10～表12に、各化合物の溶液状態における光励起発光スペクトルの発光ピーク波長、発光ピーク強度（I）、励起波長の吸光度（A）、及び発光ピーク強度/励起波長の吸光度（I/A）を示す。

【 0 2 3 2 】

【表10】

10

20

30

励起波長 (nm)	感度 設定	濃度	化合物	発光 ピーク 波長 (nm)	発光ピーク 強度 I (任意単 位)	励起波長 の吸光度 A	I/A	強度 備考
430	1.5	8.0E-07	比較 L01	469	2.4	1.8E-03	1,308	
430	1.5	8.0E-07	比較 L02	465	12.2	4.0E-03	3,055	
430	1.5	8.0E-07	L03	464	318.5	9.6E-02	3,321	
430	1.5	8.0E-07	L04	472	66.2	2.8E-02	2,403	
430	1.5	8.0E-07	L05	481	2.3	1.1E-03	2,200	
430	1.5	8.0E-07	L06	473	217.3	6.9E-02	3,144	
430	1.5	8.0E-07	L07	471	325.3	1.1E-01	2,936	
430	1.5	8.0E-07	L08	466	86.5	3.7E-02	2,316	
430	1.5	8.0E-07	L09	480	33.7	2.8E-02	1,190	
430	1.5	8.0E-07	L10	602	2.6	1.1E-02	246	
430	1.5	8.0E-07	L11	501	18.9	4.4E-02	434	
430	1.5	8.0E-07	L12	474	53.9	2.7E-02	2,007	
430	1.5	8.0E-07	L13	495	54.7	5.1E-02	1,077	
430	1.5	8.0E-07	L14	495	50.2	6.0E-02	842	
430	1.5	8.0E-07	L15	494	89.0	6.8E-02	1,307	
430	1.5	8.0E-07	L16	468	72.9	3.0E-02	2,426	
430	1.5	8.0E-07	L17	506	12.7	1.9E-03	6,815	
430	1.5	8.0E-07	L18	458	14.6	2.5E-03	5,854	
430	1.5	8.0E-07	L19	477	13.2	2.5E-03	5,267	
430	1.5	8.0E-07	L20	616	13.4	1.4E-03	9,722	
430	1.5	8.0E-07	L22	485	174.9	9.9E-02	1,770	
430	1.5	8.0E-07	L23	487	92.1	4.7E-02	1,943	
430	1.5	8.0E-07	L24	473	72.9	1.8E-02	4,102	
430	1.5	8.0E-07	L25	470	361.8	1.1E-01	3,398	
430	1.5	8.0E-07	L26	471	375.4	1.3E-01	2,994	
430	1.5	8.0E-07	L27	471	398.0	1.3E-01	3,183	
430	1.5	8.0E-07	L28	462	520.0	1.0E-01	5,196	
430	1.5	8.0E-07	L29	469	600.7	1.4E-01	4,212	
430	1.5	8.0E-07	L30	467	204.4	5.0E-02	4,056	
430	1.5	8.0E-07	L31	469	34.6	1.1E-02	3,042	
430	1.5	8.0E-07	L32	467	351.9	7.5E-02	4,688	
430	1.5	8.0E-07	L33	472	366.5	8.6E-02	4,275	

10

20

30

【 0 2 3 3 】

【 表 1 1 】

励起波長 (nm)	感度設定	濃度	化合物	発光ピーク波長 (nm)	発光ピーク強度 I (任意単位)	励起波長の吸光度 A	I/A	強度備考
430	3	3.0E-05	比較S01	516	58.6	6.5E-02	902	
430	3	3.0E-05	比較S02	572	1.5	1.7E-01	9	
430	3	3.0E-05	S03	465	135.7	4.7E-01	289	
430	3	3.0E-05	S04	471	49.6	-	-	
430	3	3.0E-05	S05	638	4.1	-	-	
430	3	3.0E-05	S06	476	285.5	7.0E-01	408	
430	3	3.0E-05	S07	算出不能	1,015.8	6.8E-01	-	上限値
430	3	3.0E-05	S08	469	57.5	4.9E-01	117	
430	3	3.0E-05	S09	484	27.8	-	-	
430	3	3.0E-05	S10	532	2.8	-	-	
430	3	3.0E-05	S11	474	20.5	-	-	
430	3	3.0E-05	S12	479	36.7	-	-	
430	3	3.0E-05	S13	499	11.1	-	-	
430	3	3.0E-05	S14	497	64.0	-	-	
430	3	3.0E-05	S15	489	17.6	-	-	
430	3	3.0E-05	S16	471	42.6	-	-	
430	3	3.0E-05	S17	478	7.2	-	-	
430	3	3.0E-05	S18	496	3.2	-	-	
430	3	3.0E-05	S19	523	2.4	-	-	
430	3	3.0E-05	S20	513	2.4	-	-	
430	3	3.0E-05	S22	495	11.8	-	-	
430	3	3.0E-05	S23	479	3.5	-	-	
430	3	3.0E-05	S24	496	5.4	-	-	
430	3	3.0E-05	S25	470	675.2	6.7E-01	1,005	
430	3	3.0E-05	S26	473	107.6	9.4E-01	115	
430	3	3.0E-05	S27	473	342.1	5.4E-01	630	
430	3	3.0E-05	S28	-	-	9.4E-01	-	
430	3	3.0E-05	S29	-	-	6.9E-01	-	
430	3	3.0E-05	S30	468	468.3	5.0E-01	938	
430	3	3.0E-05	S31	469	231.4	5.5E-01	424	
430	3	3.0E-05	S32	-	-	6.8E-01	-	
430	3	3.0E-05	S33	-	-	1.0E+00	-	

10

20

30

【 0 2 3 4 】

【 表 1 2 】

励起波長 (nm)	感度設定	濃度	化合物	発光ピーク波長 (nm)	発光ピーク強度 I (任意単位)	励起波長の吸光度 A	I/A	強度備考
430	1.5	3.0E-05	S07	470	113.8	6.8E-01	168	
430	1.5	3.0E-05	S28	473	141.6	9.4E-01	151	
430	1.5	3.0E-05	S29	468	69.8	6.9E-01	100	
430	1.5	3.0E-05	S32	470	99.7	6.8E-01	147	
430	1.5	3.0E-05	S33	472	175.4	1.0E+00	171	

40

【 0 2 3 5 】

上記各表で、感度「3」は、感度「1.5」に比べておおよそ1.2倍の感度で測定した事を示している。濃度が「 8.0×10^{-7} 」と記されているものは、容量モル濃度が $8.0 \times 10^{-7} \text{mol/l}$ のジクロロメタン溶液として測定した事を示しており、「E-X」は「 $\times 10^{-X}$ 」を意味している。強度備考の欄に、「上限値」の記載のあるS07は、発光が強すぎて、測定された発光強度が測定器の上限値に達していた事を示しており、こ

50

の場合には、発光ピーク波長を求める事ができないため、発光ピーク波長の欄には「算出不能」と記載した。この場合、発光ピーク波長を求め、化合物間の発光ピーク強度 I を相対比較する目的で、より低い感度においても、測定を行った。

【0236】

上記の結果より、本発明の物質には、従来知られているジカルボニル化合物である L01、L02 や、ジカルボニル化合物の従来知られている金属錯体である S01、S02 に比べ、より強い発光強度を示し、発光性物質として優れているものが含まれていることが確認された。

【0237】

前記の表に示したジカルボニル化合物の相互間で、発光強度を比較すると、L07 > L27 > L26 > L25 > L03 > L06 > L08 > 比較化合物 L02 > 比較化合物 L01 の順であった。

10

【0238】

最も強度が強かったのは、ジカルボニル化合物 L07 であり、5員環状アミノ基（ピロリジル基など）を有するジカルボニル化合物である。

強度が強い順に、構造との関係を整理すると次のようになる。

【0239】

L07

> L27 { 5員環状アミノ基（ピロリジル基など）と、6員環状アミノ基（ピペリジル基など）とを有するジカルボニル化合物 }

20

> L26 { 7員環状アミノ基（アゼピン誘導体など）を有するジカルボニル化合物 }

> L25 { 4員環状アミノ基（アゼチジン基など）を有するジカルボニル化合物 }

> L03

> L06 { 6員環状アミノ基（ピロリジル基など）を有するジカルボニル化合物 }

> L08 { モルホルル基を有するジカルボニル化合物 }

> 比較化合物 L02

次に、前記の表に示したジカルボニル化合物の金属錯体の相互間で、発光強度を比較すると、S33 > S28 > S07 > S25 > S27 > S06 > S03 > S26 > S08 > 比較化合物 S01 > 比較化合物 S02 の順であった。

【0240】

30

最も強度が強かったのは、ジカルボニル化合物 S33 であり、5員環状アミノ基（ピロリジル基など）を有するジカルボニル化合物が金属に配位してなる金属錯体である。

【0241】

強度が強い順に、構造との関係を整理すると次のようになる。

S33

> S28 { 6員環状アミノ基（ピペリジル基など）とを有するジカルボニル化合物が金属に配位してなる金属錯体 }

> S07 { 5員環状アミノ基（ピロリジル基など）を有するジカルボニル化合物が金属に配位してなる金属錯体 }

> S25 { 4員環状アミノ基（アゼチジン基など）を有するジカルボニル化合物が金属に配位してなる金属錯体 }

40

> S27 { 5員環状アミノ基（ピロリジル基など）と、6員環状アミノ基（ピペリジル基など）とを有するジカルボニル化合物が金属に配位してなる金属錯体 }

> S06 { 6員環状アミノ基（ピペリジル基など）を有するジカルボニル化合物が金属に配位してなる金属錯体 }

> S03

> S26 { 7員環状アミノ基（アゼピン誘導体など）を有するジカルボニル化合物が金属に配位してなる金属錯体 }

> S08 { モルホルル基を有するジカルボニル化合物が金属に配位してなる金属錯体 }

> 比較化合物 S01

50

【 0 2 4 2 】

< 発光素子の作製 >

本発明の発光材料を用いる発光素子として、図 1 に示すような有機エレクトロルミネッセント素子が挙げられる。図 1 を参照して、ガラス基板などの基板 1 の上には、陽極 2 が形成されており、陽極 2 の上には、正孔注入層 3 及び正孔輸送層 4 が形成されている。正孔輸送層 4 の上には、発光層 5 が設けられており、この発光層 5 に、本発明の発光材料を含有させることができる。発光層 5 の上には、正孔阻止層 6 が設けられており、その上には電子注入層 7 が設けられている。電子注入層 7 の上には、陰極 8 が形成されている。

【 0 2 4 3 】

陽極 2 は、例えば $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ (ITO) から形成することができる。正孔注入層 3 は、例えば (化 2 2) に示す 4, 4, 4 - トリス (3 - メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン (MTDATA) から形成することができる。正孔輸送層 4 は、例えば (化 2 3) に示す 4, 4 - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニル - アミノ] ピフェニル (NPB) から形成することができる。

10

【 0 2 4 4 】

発光層 5 は、例えば (化 2 4) に示す 4, 4 - ビス (カルバゾール - 9 - イル) - ピフェニル (CBP) に、本発明の発光材料を例えば 10 質量% 混合して形成することができる。

【 0 2 4 5 】

正孔阻止層 6 は、例えば (化 2 5) に示す 2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (BCP) から形成することができる。電子注入層 7 は、例えば (化 2 6) に示すアルミニウムトリス (8 - ヒドロキシキノリン) (Alq) から形成することができる。陰極 8 は、インジウムを 10 質量% 含むマグネシウム合金 (Mg : In) から形成することができる。

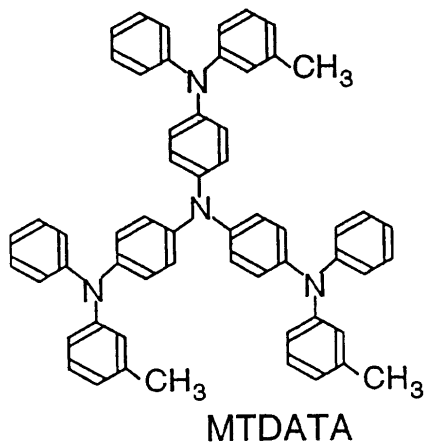
20

【 0 2 4 6 】

上記のいずれの層も、真空蒸着法により形成することができる。

【 0 2 4 7 】

【 化 2 2 】

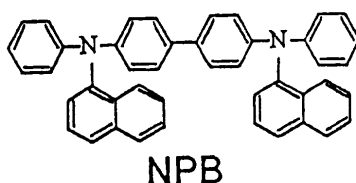


30

40

【 0 2 4 8 】

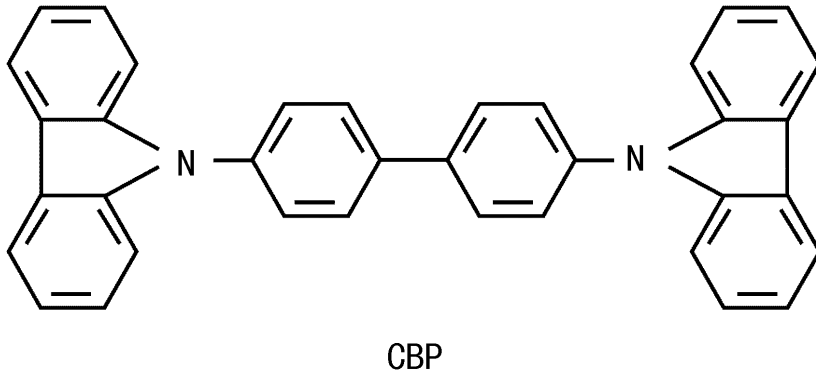
【 化 2 3 】



【 0 2 4 9 】

50

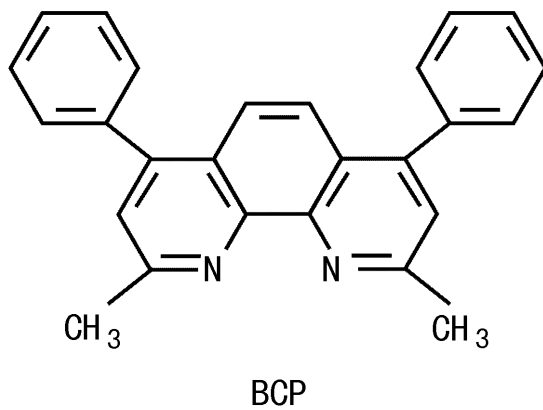
【化 2 4】



10

【 0 2 5 0】

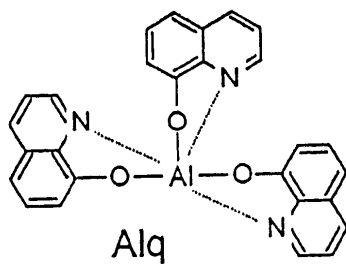
【化 2 5】



20

【 0 2 5 1】

【化 2 6】



30

【 0 2 5 2】

【発明の効果】

本発明によれば、有機エレクトロルミネッセント素子などの発光素子の発光材料として用いることができるジカルボニル化合物及びその金属錯体並びにこれを用いた発光材料及び発光素子を得ることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の有機エレクトロルミネッセント素子の一実施例を示す断面図。

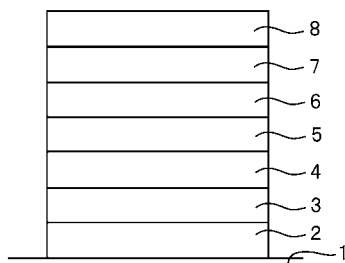
【符号の説明】

- 1 ... 基板
- 2 ... 陽極
- 3 ... 正孔注入層
- 4 ... 正孔輸送層
- 5 ... 発光層
- 6 ... 正孔阻止層

50

7 ... 電子注入層
8 ... 陰極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 谷 和恭

大阪府箕面市小野原東2丁目5番29号 ハイッスブルース103号室

審査官 神野 将志

(56)参考文献 特開2001-261595(JP,A)

特開2004-230756(JP,A)

特開2003-109758(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 49/84

C09K 11/06

C07F 15/00

CA/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	发光材料和发光元件		
公开(公告)号	JP4484464B2	公开(公告)日	2010-06-16
申请号	JP2003197957	申请日	2003-07-16
[标]申请(专利权)人(译)	三洋电机株式会社		
申请(专利权)人(译)	三洋电机株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三洋电机株式会社		
[标]发明人	藤井祐行 平尾俊一 櫻井英博 谷和恭		
发明人	藤井 祐行 平尾 俊一 櫻井 英博 谷 和恭		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/50 C07C49/84 C07C225/22 C07D213/18 C07D295/10 C07D333/22 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.660 C07F15/00.E H05B33/14.B C07C225/22 C07C49/84.C C07D213/18 C07D295/10.A C07D295/10.Z C07D295/112 C07D295/155 C07D333/22		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/DB03 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC07 3K107/DD59 3K107/DD64 4C023/DA02 4C055/AA01 4C055/BA02 4C055/BA08 4C055/CA01 4C055/DA01 4C055/GA02 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB82 4H006/BJ50 4H006/BR30 4H006/BU46 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB91 4H050/WB11 4H050/WB13 4H050/WB14 4H050/WB21		
其他公开文献	JP2005035902A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供二羰基化合物及其金属络合物和发光材料以及使用其的发光元件。溶解度：二羰基化合物由通式 (I) 表示[其中，R 和 R² 可以相互相同或不同，并且表示各自代表的亚苯基通式 (i) (其中，R⁴ 表示氨基，烷氧基或苯基) 或萘基，蒽基，菲基，噻吩基，咪唑基基团或其中一部分氢可被取代的吡咯基; R³ 表示氢或≤20C烷基]。Ir, Pt 或Re的金属络合物使用二羰基化合物作为配体。有机电致发光元件使用金属络合物作为发光材料。Z

