

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000 - 226377

(P 2 0 0 0 - 2 2 6 3 7 7 A)

(43)公開日 平成12年 8月15日 (2000.8.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C07D241/04		C07D241/04	4H048
239/42		239/42	Z 4H050
295/22		295/22	A
C07F 9/54		C07F 9/54	
// C07F 1/08		1/08	D

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平11 - 113878	(71)出願人	000195661 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
(22)出願日	平成11年 4月21日 (1999.4.21)	(72)発明者	平子 千芳 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住 友精化株式会社第1研究所内
(31)優先権主張番号	特願平10 - 342206	(72)発明者	木村 聡 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住 友精化株式会社第1研究所内
(32)優先日	平成10年12月 1日 (1998.12.1)	(72)発明者	鈴木 道夫 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住 友精化株式会社第1研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

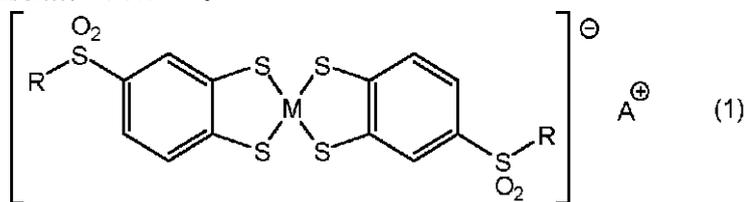
(54) 【発明の名称】置換ベンゼンジチオール金属錯体およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 一重項酸素クエンチャーとして機能するだけでなく、光情報記録媒体そのものとしても機能し得る置換ベンゼンジチオール金属錯体を実現する。

【解決手段】 置換ベンゼンジチオール金属錯体は、一般式 (1) :

【化 1】



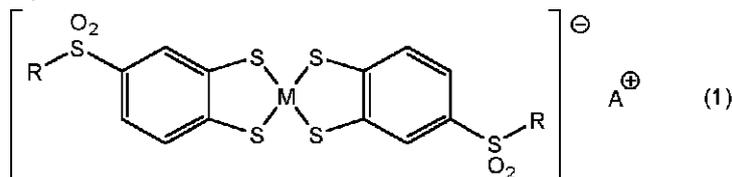
(式中、Rはピペラジニル基または置換ピペラジニル基を、Mは遷移金属を、A⁺は第4級アンモニウム基また

は第4級ホスホニウム基をそれぞれ示す。)で示されるものである。

【特許請求の範囲】

【化 1】

【請求項 1】 一般式 (1) :



(式中、R はピペラジニル基または置換ピペラジニル基を、M は遷移金属を、A⁺ は第 4 級アンモニウム基または第 4 級ホスホニウム基をそれぞれ示す。) で示される置換ベンゼンジチオール金属錯体。

【請求項 2】 前記遷移金属が、銅、コバルトまたはニッケルである、請求項 1 記載の置換ベンゼンジチオール金属錯体。

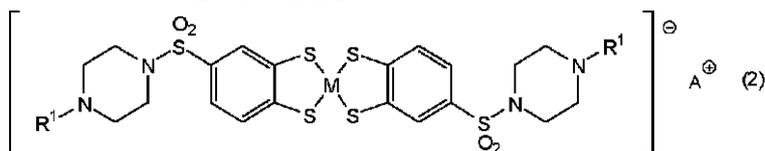
【請求項 3】 前記第 4 級アンモニウム基が、テトラ - n - ブチルアンモニウム基、テトラエチルアンモニウム基、テトラフェニルアンモニウム基、テトラベンジルアンモニウム基、トリメチルベンジルアンモニウム基およ

びトリブチルベンジルアンモニウム基のうちの一つである、請求項 1 記載の置換ベンゼンジチオール金属錯体。

【請求項 4】 前記第 4 級ホスホニウム基が、テトラ - n - ブチルホスホニウム基、テトラエチルホスホニウム基、テトラフェニルホスホニウム基、テトラベンジルホスホニウム基、トリメチルベンジルホスホニウム基およびトリブチルベンジルホスホニウム基のうちの一つである、請求項 1 記載の置換ベンゼンジチオール金属錯体。

【請求項 5】 一般式 (2) :

【化 2】

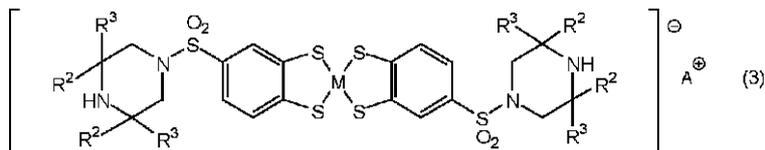


(式中、R¹ は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アリール基または複素環基を、M は遷移金属を、A⁺ は第 4 級アンモニウム基または第 4 級ホスホニウム基をそれぞれ示す。) で示される請求項 1 記載の置換ベンゼンジチ

ール金属錯体。

【請求項 6】 一般式 (3) :

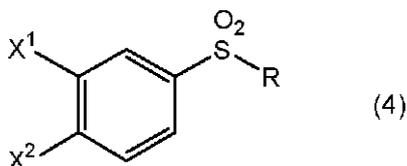
【化 3】



(式中、R²、R³ は水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を、M は遷移金属を、A⁺ は第 4 級アンモニウム基または第 4 級ホスホニウム基をそれぞれ示す。) で示される請求項 1 記載の置換ベンゼンジチオール金属錯体。

【請求項 7】 3, 4 - ジハロゲノベンゼンスルホニルクロライドに対してピペラジンまたは置換ピペラジニル化合物を反応させて一般式 (4) :

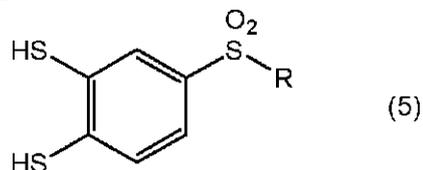
【化 4】



(式中、X¹、X² は塩素原子または臭素原子を示し、X¹、X² は、同一であっても異なってもよく、R は、ピペラジニル基または置換ピペラジニル基を示す。) で

示される 4 - 置換スルホニル - 1, 2 - ジハロゲノベンゼンを合成する工程と、前記 4 - 置換スルホニル - 1, 2 - ジハロゲノベンゼンを一般式 (5) :

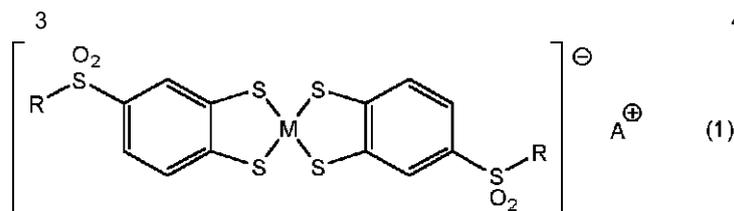
【化 5】



(式中、R は前記一般式 (4) の場合と同様である。) で示される 4 - 置換スルホニル - 1, 2 - ベンゼンジチオールに転換する工程と、前記 4 - 置換スルホニル - 1, 2 - ベンゼンジチオールを遷移金属の塩および第 4 級アンモニウム塩または第 4 級ホスホニウム塩と反応させる工程と、を含む一般式 (1) :

【化 6】

で



(式中、Rは前記一般式(4)の場合と同様であり、また、Mは遷移金属を、A⁺は第4級アンモニウム基または第4級ホスホニウム基をそれぞれ示す。)で示される置換ベンゼンジチオール金属錯体の製造法。

【請求項8】 前記4-置換スルホニル-1,2-ジハロゲノベンゼンを前記4-置換スルホニル-1,2-ベンゼンジチオールに転換する工程において、鉄粉と硫黄末とを触媒として前記4-置換スルホニル-1,2-ジハロゲノベンゼンを水硫化ナトリウムと反応させる、請求項7記載の置換ベンゼンジチオール金属錯体の製造法。

【請求項9】 前記遷移金属の塩が、銅、コバルトおよびニッケルのうちの一つの遷移金属の塩である、請求項7記載の置換ベンゼンジチオール金属錯体の製造法。

【請求項10】 前記第4級アンモニウム塩が、テトラ-n-ブチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラフェニルアンモニウム塩、テトラベンジルアンモニウム塩、トリメチルベンジルアンモニウム塩およびトリブチルベンジルアンモニウム塩のうちの一つである、請求項7記載の置換ベンゼンジチオール金属錯体の製造法。

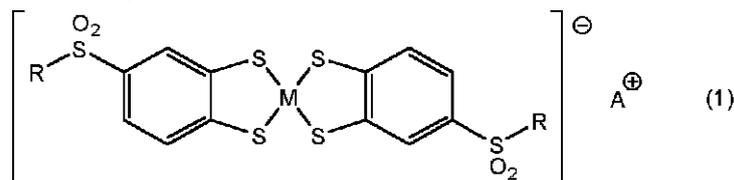
【請求項11】 前記第4級ホスホニウム塩が、テトラ-n-ブチルホスホニウム塩、テトラエチルホスホニウム塩、テトラフェニルホスホニウム塩、テトラベンジルホスホニウム塩、トリメチルベンジルホスホニウム塩およびトリブチルベンジルホスホニウム塩のうちの一つである、請求項7記載の置換ベンゼンジチオール金属錯体の製造法。

【請求項12】 前記4-置換スルホニル-1,2-ベンゼンジチオールを、アルコキシドの存在下で前記遷移金属の塩および前記第4級アンモニウム塩または第4級ホスホニウム塩と反応させる、請求項7記載の置換ベンゼンジチオール金属錯体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、金属錯体およびそ



【0008】で示されるものである。

【0009】一般式(1)において、Rは、ピペラジニ

の製造法、特に、置換ベンゼンジチオール金属錯体およびその製造法に関する。

【0002】

- 10 【従来の技術とその課題】各種光記録ディスクの記録層を構成する光情報記録媒体としては、耐熱性および耐水性の良好なインドレニン系シアニン色素が好ましく用いられている(特開昭59-24692号公報等)。ところが、インドレニン系シアニン色素は、再生光の繰り返し照射による再生劣化や明室保存下での光劣化が生じ易いため、当該色素を用いた記録層は長期間安定に使用するのが困難である。このため、インドレニン系シアニン色素を用いて記録層を形成する場合は、一重項酸素クエンチャーとして機能し得る金属錯体を当該色素に混合し、この混合物を溶媒に溶解した塗布液を光記録ディスクの樹脂基体に塗布して記録層を形成するようにしている(例えば、特開昭59-55794号公報等)。

【0003】ところで、上述のような金属錯体は、一重項酸素クエンチャーとして機能し得るだけでなく、光情報記録媒体そのものとしても機能し得るものであれば、より広汎な有用性が期待できる。例えば、このような金属錯体であれば、上述のようなインドレニン系シアニン色素を用いずに、当該金属錯体のみで光記録ディスクの記録層を形成することも可能になる。

- 20 【0004】本発明の目的は、一重項酸素クエンチャーとして機能するだけでなく、光情報記録媒体そのものとしても機能し得る新規な金属錯体を実現することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意検討した結果、下記の一般式(1)で示される置換ベンゼンジチオール金属錯体を見いだした。

- 30 【0006】すなわち、本発明に係る置換ベンゼンジチオール金属錯体は、一般式(1)：

【0007】

【化7】

- 50 ル基または置換ピペラジニル基を、Mは遷移金属を、A⁺は第4級アンモニウム基または第4級ホスホニウム基

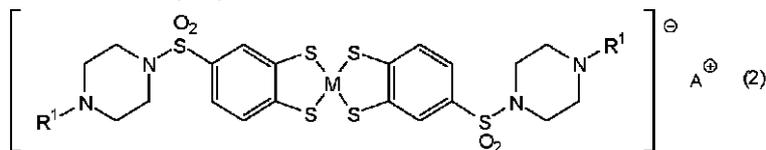
をそれぞれ示す。

【 0011】

【 0010】前記一般式(1)で示される置換ベンゼン

【化8】

ジチオール金属錯体としては、一般式(2)：



【 0012】(式中、R¹は炭素数1~4のアルキル

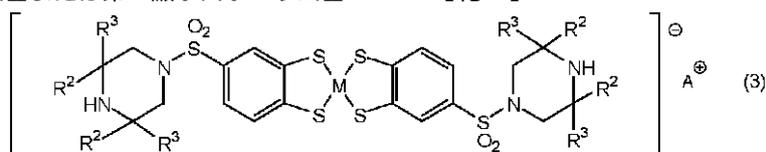
を示す。)または一般式(3)：

基、アリール基または複素環基を、Mは遷移金属を、A

【 0013】

*は第4級アンモニウム基または第4級ホスホニウム基

【化9】



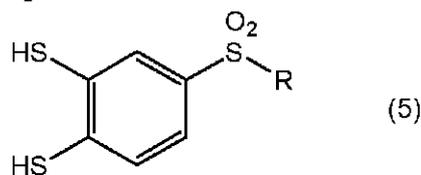
【 0014】(式中、R²、R³は水素原子または炭素数1~4のアルキル基を、Mは遷移金属を、A⁺は第4級アンモニウム基または第4級ホスホニウム基を示す。)で示される置換ベンゼンジチオール金属錯体等が挙げられる。

【 0018】前記4-置換スルホニル-1,2-ジハロゲノベンゼンを一般式(5)：

【 0019】

【 0015】本発明に係る上記一般式(1)で示される置換ベンゼンジチオール金属錯体の製造法は、3,4-ジハロゲノベンゼンスルホニルクロライドに対してピペラジンまたは置換ピペラジニル化合物を反応させて一般式(4)：

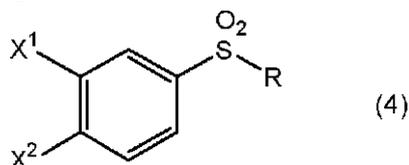
【化11】



【 0016】

【 0020】(式中、Rは前記一般式(4)の場合と同様である。)で示される4-置換スルホニル-1,2-ベンゼンジチオールに転換する工程、

【化10】



30 【 0021】前記4-置換スルホニル-1,2-ベンゼンジチオールを遷移金属の塩および第4級アンモニウム塩または第4級ホスホニウム塩と反応させる工程、を含んでいる。

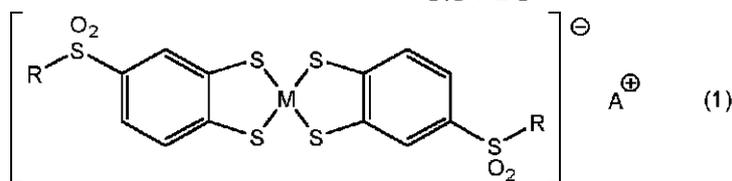
【 0017】(式中、X¹、X²は塩素原子または臭素原子を示し、X¹、X²は、同一であっても異なってもよい。Rは、上記一般式(1)の場合と同様である。)で示される4-置換スルホニル-1,2-ジハロゲノベンゼンを合成する工程、

【 0022】

【発明の実施の形態】本発明に係わる置換ベンゼンジチオール金属錯体は、一般式(1)：

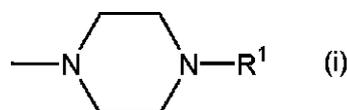
【 0023】

【化12】



【 0024】で示される。

【 0025】式中、Rは、ピペラジニル基または置換ピペラジニル基を示し、好ましくは式(i)：



【 0026】

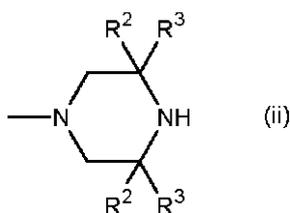
【 0027】または式(ii)：

【化13】

50 【 0028】

7

【化 14】



【0029】で示される置換ピペラジニル基である。

【0030】式 (i) 中の R¹ は、炭素数が 1 ~ 4 のアルキル基、アリール基または複素環基を示す。炭素数が 1 ~ 4 のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、n - プロピル基、iso - プロピル基、n - ブチル基、tert - ブチル基および sec - ブチル基を例示することができる。アリール基としては具体的にはフェニル基、2 - クロロフェニル基を例示することができる。複素環基としては具体的には、2 - ピリジル基、2 - ピリミジル基を例示することができる。

【0031】また式 (ii) 中の R² および R³ はそれぞれ水素または炭素数が 1 ~ 4 のアルキル基であり、アルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、n - プロピル基、iso - プロピル基、n - ブチル基、tert - ブチル基および sec - ブチル基を挙げることができる。R² および R³ は互いに同じであってもよいし、互いに異なっていてもよい。なお、一般式 (1) 中には 2

8

つの R が含まれているが、これらは互いに同じであってもよいし、互いに異なっていてもよい。

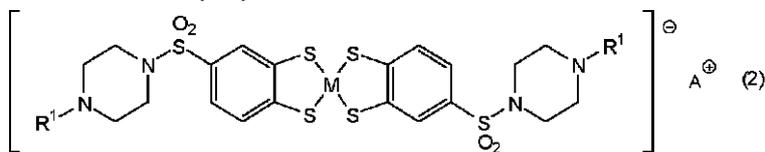
【0032】また、一般式 (1) において、M は遷移金属を示している。ここで遷移金属は、特に限定されるものではないが、例えば、銅、コバルトおよびニッケルを挙げることができる。

【0033】さらに、一般式 (1) において、A⁺ は、第 4 級アンモニウム基または第 4 級ホスホニウム基を示している。第 4 級アンモニウム基の具体例としては、テトラ - n - ブチルアンモニウム基、テトラエチルアンモニウム基、テトラフェニルアンモニウム基、テトラベンジルアンモニウム基、トリメチルベンジルアンモニウム基およびトリブチルベンジルアンモニウム基を例示することができる。第 4 級ホスホニウム基の具体例としては、テトラ - n - ブチルホスホニウム基、テトラエチルホスホニウム基、テトラフェニルホスホニウム基、テトラベンジルホスホニウム基、トリメチルベンジルホスホニウム基およびトリブチルベンジルホスホニウム基を例示することができる。

【0034】上述の一般式 (1) で示される置換ベンゼンジチオール金属錯体の好ましい例としては、一般式 (2) :

【0035】

【化 15】

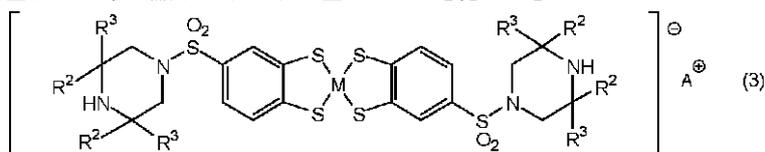


【0036】(式中、R¹ は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アリール基または複素環基を、M は遷移金属を、A⁺ は第 4 級アンモニウム基または第 4 級ホスホニウム基

30 を示す。) または一般式 (3) :

【0037】

【化 16】

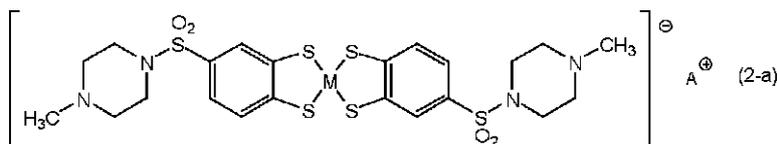


【0038】(式中、R²、R³ は水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を、M は遷移金属を、A⁺ は第 4 級アンモニウム基または第 4 級ホスホニウム基を示す。) 40 で示される置換ベンゼンジチオール金属錯体が挙げられる。

【0039】さらに、上述の一般式 (2) または (3) で示される置換ベンゼンジチオール金属錯体の具体例としては、一般式 (2 - a) :

【0040】

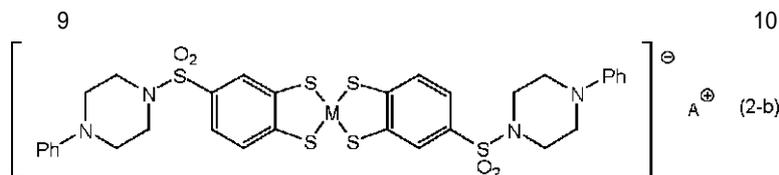
【化 17】



【0041】で示される R¹ がメチル基である 4 - (N - メチルピペラジニルスルホニル) - 1, 2 - ベンゼンジチオール金属錯体、一般式 (2 - b) :

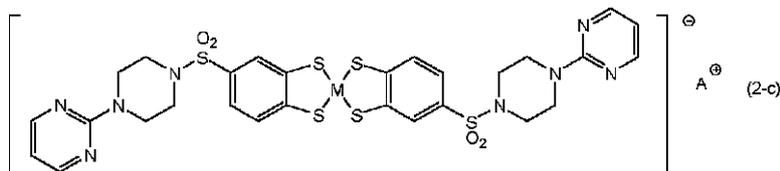
【0042】

【化 18】



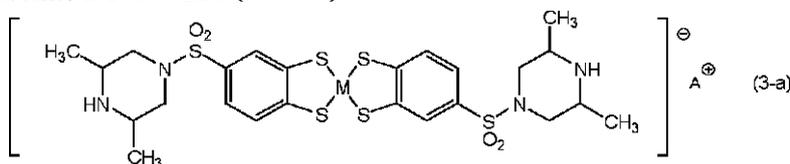
【0043】で示されるR¹がフェニル基である1-フェニルピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール金属錯体、一般式(2-c)：

【0044】
【化19】



【0045】で示されるR¹がピリミジル基である1-(2-ピリミジル)ピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール金属錯体および一般式(3-a)：

【0046】
【化20】



【0047】で示されるR²が水素原子、R³がメチル基である4-(3,5-ジメチルピペラジニルスルホニル)-1,2-ベンゼンジチオール金属錯体を挙げることができる。なお、一般式(2-a)、(2-b)、(2-c)および(3-a)において、MおよびA⁺は、上述の一般式(1)の場合と同様である。

【0048】次に、上述の一般式(1)で示される置換ベンゼンジチオール金属錯体の好ましい製造方法について説明する。一般式(1)で示される置換ベンゼンジチオール金属錯体は、1,2-ジハロゲノベンゼンを出発原料とし、これから合成される中間体を経て合成することができる。以下、製造方法を工程毎に具体的に説明する。

【0049】(工程1)この工程では、溶媒中で無水硫酸ナトリウムの存在下、1,2-ジハロゲノベンゼンをクロルスルホン酸と反応させ、3,4-ジハロゲノベンゼンスルホン酸を合成する。

【0050】ここで用いるクロルスルホン酸の量は、1,2-ジハロゲノベンゼンに対して1.5~3.0倍モルに設定するのが好ましく、1.7~2.1倍モルに設定するのがより好ましい。また、無水硫酸ナトリウムの量は1,2-ジハロゲノベンゼンに対して0.05~0.15倍モルに設定するのが好ましく、0.07~0.1倍モルに設定するのがより好ましい。さらに、この反応で用いられる溶媒は、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-エチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素溶媒が好ましい。

【0051】反応時の温度は、50~100 の範囲に

設定するのが好ましく、70~85 に設定するのがより好ましい。また、反応時間は反応温度により最適条件が異なるが、通常1~4時間である。

【0052】(工程2)工程1で得られた3,4-ジハロゲノベンゼンスルホン酸に塩化チオニールを反応させて3,4-ジハロゲノベンゼンスルホニルクロライドを合成する。

【0053】ここで用いる塩化チオニールの使用量は、通常、3,4-ジハロゲノベンゼンスルホン酸に対して1.0~2.0倍モル、好ましくは1.1~1.5倍モルである。

【0054】この反応の際には、工程1の場合と同様に、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-エチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素溶媒が好ましく用いられる。ここで、工程1の場合と同様の溶媒を用いると、反応を連続して行うことができるため、作業効率や収率等の点で有利である。

【0055】なお、この工程での反応温度は、45~70 の範囲に設定するのが好ましく、50~60 に設定するのがより好ましい。また、反応時間は反応温度により最適条件が異なるが、通常1~4時間である。

【0056】(工程3)工程2で得られた3,4-ジハロゲノベンゼンスルホニルクロライドに対して置換ピペラジニル化合物を反応させ、4-置換スルホニル-1,2-ジハロゲノベンゼンを合成する。

【0057】ここで、例えば上述の一般式(2-a)で示される4-(N-メチルピペラジニルスルホニル)-1,2-ベンゼンジチオール金属錯体を製造する場合に

30

40

50

は置換ピペラジニル化合物としてN-メチルピペラジジンをを用いる。同様に前記一般式(2-b)で示される1-フェニルピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール金属錯体を製造する場合には置換ピペラジニル化合物としてN-フェニルピペラジジンを、前記一般式(2-c)で示される1-(2-ピリミジル)ピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール金属錯体を製造する場合には置換ピペラジニル化合物としてN-(2-ピリミジル)ピペラジジンをを用いる。また上述の一般式(3-a)で示される4-(3,5-ジメチルピペラジニルスルホニル)-1,2-ベンゼンジチオール金属錯体を製造する場合には、置換ピペラジニル化合物として2,6-ジメチルピペラジジンをを用いる。

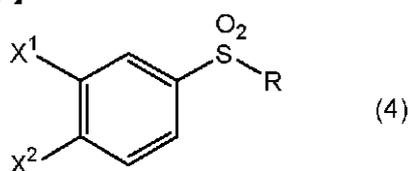
【0058】この反応の際に用いられる置換ピペラジニル化合物の使用量は、通常、工程2で用いた3,4-ジハロゲノベンゼンスルホン酸に対して1.5~4.0倍モル、好ましくは2.0~3.0倍モルである。

【0059】この反応の際には、工程2の場合と同様に、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-エチレンジクロライドなどのハロゲン化炭化水素溶媒が好ましく用いられる。ここで、工程2の場合と同様の溶媒を用いると、反応を連続して行うことができるため、作業効率や収率等の点で有利である。また反応温度は、15~40に設定するのが好ましく、20~30に設定するのがより好ましい。さらに、反応時間は、反応温度により最適条件が異なるが、通常1~3時間である。

【0060】なお、この工程において得られる4-置換スルホニル-1,2-ジハロゲノベンゼンは、一般式(4)：

【0061】

【化21】

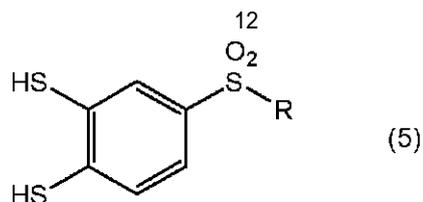


【0062】で示される。一般式(4)中の、X¹、X²は塩素原子または臭素原子を示し、X¹、X²は、同一であっても異なっていてもよい。また、Rは上述の一般式(1)と同様である。

【0063】(工程4)工程3で得られた4-置換スルホニル-1,2-ジハロゲノベンゼンのハロゲン基をメルカプト基に置換し、一般式(5)：

【0064】

【化22】



【0065】で示される4-置換スルホニル-1,2-ベンゼンジチオールを合成する。すなわち、この工程では、4-置換スルホニル-1,2-ジハロゲノベンゼンを4-置換スルホニル-1,2-ベンゼンジチオールに転換する。なお一般式(5)中のRは上述の一般式(1)の場合と同様である。

【0066】ここでは、例えば特開平6-25151号公報や特開平5-117225号公報に記載された方法に従って、ハロゲン基とメルカプト基との置換を行うことができる。具体的には、工程3で得られた4-置換スルホニル-1,2-ジハロゲノベンゼンを、鉄粉と硫黄末とを触媒として水酸化ナトリウムと反応させると、ハロゲン基がメルカプト基に置換されて鉄錯体が系内で形成され、酸化亜鉛を用いて鉄錯体を分解することで、目的とする4-置換スルホニル-1,2-ベンゼンジチオールが得られる。

【0067】ここで用いられる水酸化ナトリウムの使用量は、通常、4-置換スルホニル-1,2-ジハロゲノベンゼンに対して1.5~4.0倍モル、好ましくは1.8~2.5倍モルである。また触媒として用いる鉄粉の使用量は、通常、4-置換スルホニル-1,2-ジハロゲノベンゼンに対して0.4~2.0倍モル、好ましくは0.5~1.0倍モルである。さらに、触媒として用いる硫黄末の使用量は、通常、4-置換スルホニル-1,2-ジハロゲノベンゼンの1.0~20.0重量%、好ましくは1.0~5.0重量%である。

【0068】なお、この工程での反応温度は、60~140に設定するのが好ましく、70~110に設定するのがより好ましい。

【0069】(工程5)工程4で得られた4-置換スルホニル-1,2-ベンゼンジチオールを低級アルコール中において遷移金属の塩および第4級アンモニウム塩または第4級ホスホニウム塩と反応させる方法、もしくは工程4で得られた4-置換スルホニル-1,2-ベンゼンジチオール鉄錯体のN,N-ジメチルホルムアミド溶液に低級アルコールを加え、遷移金属の塩および第4級アンモニウム塩または第4級ホスホニウム塩と反応させる方法により一般式(1)で示される置換ベンゼンジチオール金属錯体を得る。

【0070】ここで用いられる低級アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノールなどを挙げることができる。このうち、経済性の点でメタノールを用いるのが好ましい。

【0071】また、遷移金属の塩としては、目的とする置換ベンゼンジチオール金属錯体の一般式(1)中に含まれる遷移金属(M)の塩が用いられる。遷移金属の塩の具体例としては、塩化銅(II)、塩化コバルト、塩化ニッケル(II)、臭化銅(II)、臭化コバルト、ヨウ化コバルトおよびヨウ化ニッケルなどの遷移金属のハロゲン化物、硝酸銅、硝酸コバルトなどの硝酸塩、硫酸銅、硫酸コバルトなどの硫酸塩、酢酸銅、酢酸コバルトなどの酢酸塩を挙げることができる。なお、遷移金属の塩として好ましいものは、経済性や反応性等の点でハロゲン化物、特に塩化物である。

【0072】遷移金属の使用量は、4-置換スルホニル-1,2-ベンゼンジチオールに対して0.3~1.0倍モルに設定するのが好ましい。0.3倍モル未満の場合は収率が低く、逆に1.0倍モルを越えて使用しても収率は向上せず不経済である。

【0073】さらに、第4級アンモニウム塩または第4級ホスホニウム塩としては、目的とする置換ベンゼンジチオール金属錯体の一般式(1)中に含まれる第4級アンモニウム基または第4級ホスホニウム基(A⁺)の塩が用いられる。具体的には、第4級アンモニウム塩としては、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライドなどのテトラ-n-ブチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライドなどのテトラエチルアンモニウム塩、テトラフェニルアンモニウムブロマイド、テトラフェニルアンモニウムクロライドなどのテトラフェニルアンモニウム塩、テトラベンジルアンモニウムブロマイド、テトラベンジルアンモニウムクロライドなどのテトラベンジルアンモニウム塩、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライドなどのトリメチルベンジルアンモニウム塩、トリブチルベンジルアンモニウムブロマイド、トリブチルベンジルアンモニウムクロライドなどのトリブチルベンジルアンモニウム塩などを例示することができる。

【0074】また第4級ホスホニウム塩としては、テトラ-n-ブチルホスホニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルホスホニウムクロライドなどのテトラ-n-ブチルホスホニウム塩、テトラエチルホスホニウムブロマイド、テトラエチルホスホニウムクロライドなどのテトラエチルホスホニウム塩、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムクロライドなどのテトラフェニルホスホニウム塩、テトラベンジルホスホニウムブロマイド、テトラベンジルホスホニウムクロライドなどのテトラベンジルホスホニウム塩、トリメチルベンジルホスホニウムブロマイド、トリメチルベンジルホスホニウムクロライドなどのトリメチルベンジルホスホニウム塩、トリブチルベンジルホスホニウムブロマイド、トリブチルベンジルホスホニウムクロライドなど

のトリブチルベンジルホスホニウム塩などを例示することができる。

【0075】なお、これらのうち好ましいものは、経済性や反応性等の点でテトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイドおよびテトラエチルアンモニウムクロライドのような第4級アンモニウム塩である。

【0076】このような第4級アンモニウム塩または第4級ホスホニウム塩の使用量は、4-置換スルホニル-1,2-ベンゼンジチオールに対して0.3~1.0倍モルに設定するのが好ましく、0.4~0.9倍モルに設定するのがより好ましい。0.3倍モル未満の場合は収率が低く、逆に1.0倍モルを越えて使用しても収率は向上せず不経済である。

【0077】なお、この工程での反応は、収率を高めることができることから、アルコキシドの存在下で実施するのが好ましい。ここで利用可能なアルコキシドとしては、例えばナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウム-tert-ブチラートなどが挙げられるが、経済性の点でナトリウムメチラートを用いるのが好ましい。

【0078】このようなアルコキシドを用いる場合、その使用量は、4-置換スルホニル-1,2-ベンゼンジチオールに対して1.5~1.0倍モルに設定するのが好ましく、2.0~3.0倍モルに設定するのがより好ましい。1.5倍モル未満の場合は収率が高まりにくく、逆に1.0倍モルを越えて使用しても収率は向上せず不経済である。

【0079】この工程での反応温度は、15~40に設定するのが好ましく、25~35に設定するのがより好ましい。なお、反応時間は、反応温度により最適条件が異なるが、通常1~1.0時間である。

【0080】上述の工程を経て得られる本発明の置換ベンゼンジチオール金属錯体は、色素安定剤として有用である。このため、光情報記録媒体として用いられるインドレニン系シアニン色素に本発明の置換ベンゼンジチオール金属錯体を混合すると、再生光の繰り返し照射による再生劣化や明室保存下での光劣化が生じにくい記録層を備えた光記録ディスクを得ることができる。

【0081】また、本発明の置換ベンゼンジチオール金属錯体は、それ自体が光情報記録媒体材料として機能し得るので、それのみにより光記録ディスク用の記録層を形成することもできる。

【0082】なお、本発明の置換ベンゼンジチオール金属錯体を用いて光記録ディスク用の記録層を形成する場合には、それ単独を、またはそれとインドレニン系シアニン色素との混合物をアルコール等の溶媒に溶解して塗布液を調製し、この塗布液を光記録ディスクの樹脂基体に塗布する。この際、本発明の置換ベンゼンジチオール

金属錯体、特に、上述の一般式(1)中、有機基Rが上述の式(i)または(ii)で示される金属錯体は、アルコール等の溶媒に対して良好な溶解性を示すので、上述の塗布液を容易に調製することができる。

【0083】

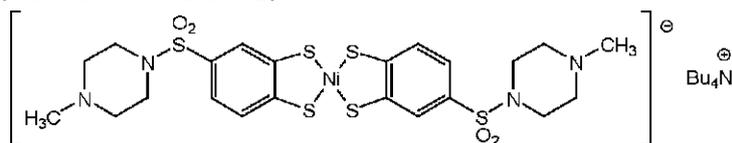
【実施例】次に、実施例により本発明を詳細に説明する。

【0084】実施例1

攪拌装置、冷却器および温度計を装着した300mlの四つ口フラスコを用意し、これに1,2-エチレンジクロライド90g、クロルスルホン酸71.5g(0.61モル)および無水硫酸ナトリウム4.3g(0.03モル)を加えて窒素ガスを緩やかに通じながら、1,2-ジクロロベンゼン53.0g(0.36モル)を滴下し、75で2時間反応させた。

【0085】次に得られた3,4-ジクロロベンゼンスルホン酸を含む反応生成液を50に冷却し、塩化チオニル47.6g(0.40モル)を滴下して50~55で2時間反応させた。この反応生成液を室温まで冷却した後に水360g中に滴下し、0~10で0.5時間攪拌した。

【0086】得られた反応生成液を分液し、水層を除去して得られた有機層210gを、N-メチルピペラジン76.2g(0.76モル)および1,2-エチレンジクロライド240gの混合溶液中に滴下して室温で1時間反応させた。これに水185gを更に添加し、分液して水層を除去した後に溶媒を減圧留去して4-(N-メチルピペラジニルスルホニル)-1,2-ジクロロベンゼン106.5gを得た。収率は95%であった。



【0093】得られた4-(N-メチルピペラジニルスルホニル)-1,2-ベンゼンジチオールニッケル錯体の分析値および物性値は次の通りである。

HPLC	99.5%				
元素分析値					
	C	H	N	S	Ni
計算値	50.37	7.12	7.73	21.23	6.48
実測値	50.2	7.1	7.8	21.1	6.5
融点	171.9°C (DSC)				
溶解度	(g/100g-MeOH 25°C) 1.3g				

【0095】実施例2

実施例1において用いた塩化ニッケル(II)6水和物

【0087】得られた4-(N-メチルピペラジニルスルホニル)-1,2-ジクロロベンゼン61.8g(0.2モル)に、N,N-ジメチルホルムアミド183g、70%水酸化ナトリウム33.6g(0.42モル)を加え、70で3時間反応させた。

【0088】この溶液に鉄粉5.9g(0.11モル)および硫黄末6.7g(0.21モル)を添加し、90~95で6時間反応させた。

【0089】この反応液に室温でメタノール1080gを加えた後、28%ナトリウムメチラート-メタノール溶液77.2g(ナトリウムメチラートとして0.4モル)を添加して1時間攪拌した後、塩化ニッケル(II)6水和物23.8g(0.1モル)を添加して室温で3時間反応させた。

【0090】さらに、反応液にテトラブチルアンモニウムブロマイド32.2g(0.1モル)を添加し、室温で2時間反応させた。

【0091】得られた反応液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行った。留分を濃縮し、目的とする緑色の4-(N-メチルピペラジニルスルホニル)-1,2-ベンゼンジチオールニッケル錯体の固体72.5gを得た。収率は4-(N-メチルピペラジニルスルホニル)-1,2-ジクロロベンゼンに対して80%であった。なお、得られた4-(N-メチルピペラジニルスルホニル)-1,2-ベンゼンジチオールニッケル錯体の構造式は下記の通りである。

【0092】

【化23】

【0094】

【表1】

23.8g(0.1モル)の代わりに塩化第二銅・2水和物17.1g(0.1モル)を用いた以外は実施例1

17

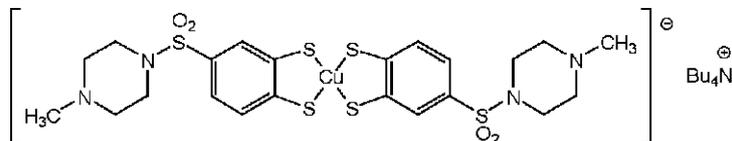
と同様の操作を行い、目的とする濃緑色の 4 - (N - メチルピペラジニルスルホニル) - 1 , 2 - ベンゼンジチオール銅錯体 77 . 4 g を得た。収率は 4 - (N - メチルピペラジニルスルホニル) - 1 , 2 - ジクロールベンゼンに対して 85 % であった。なお、得られた 4 - (N -

18

メチルピペラジニルスルホニル) - 1 , 2 - ベンゼンジチオール銅錯体の構造式は下記の通りである。

【 0096 】

【 化 24 】



【 0097 】得られた 4 - (N - メチルピペラジニルスルホニル) - 1 , 2 - ベンゼンジチオール銅錯体の分析値および物性値は次の通りである。

【 0098 】

【 表 2 】

HPLC	99.8%				
元素分析値					
	C	H	N	S	Cu
計算値	50.11	7.08	7.69	21.12	6.98
実測値	50.0	7.1	7.7	21.1	7.0
融点	183.6°C (DSC)				
紫外・可視吸収スペクトル (溶媒 : 塩化メチレン)					
極大吸収波長 (nm)	608.1	395.3	339.3	273.0	251.0
モル吸光係数	290	42900	17000	63500	48600
溶解度	(g/100g-MeOH 25°C) 1.0g				

【 0099 】実施例 3

実施例 1 において用いた 1 , 2 - ジクロールベンゼン 53 . 0 g (0 . 36 モル) の代わりに 1 , 2 - ジプロムベンゼン 84 . 9 g (0 . 36 モル) を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、目的とする緑色の 4 - (N - メチルピペラジニルスルホニル) - 1 , 2 - ベンゼンジチオールニッケル錯体 72 . 5 g を得た。収率は 4 - (N - メチルピペラジニルスルホニル) - 1 , 2 - ジクロールベンゼンに対して 80 % であった。

【 0100 】実施例 4

実施例 2 において用いた 1 , 2 - ジクロールベンゼン 53 . 0 g (0 . 36 モル) の代わりに 1 , 2 - ジプロムベンゼン 84 . 9 g (0 . 36 モル) を用いた以外は実施例 2 と同様の操作を行い、目的とする濃緑色の 4 - (N - メチルピペラジニルスルホニル) - 1 , 2 - ベンゼンジチオール銅錯体 77 . 5 g を得た。収率は 4 -

30 (N - メチルピペラジニルスルホニル) - 1 , 2 - ジクロールベンゼンに対して 85 % であった。

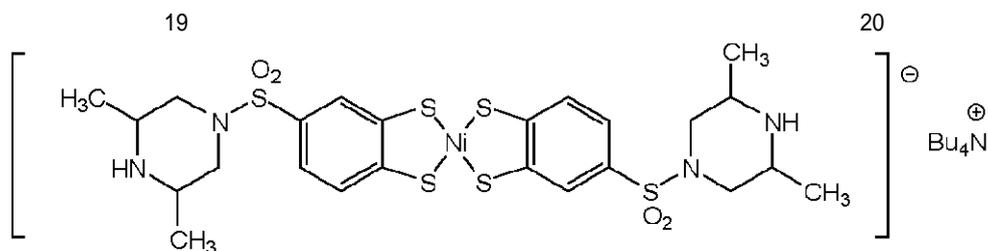
【 0101 】実施例 5

実施例 1 において用いた N - メチルピペラジン 38 . 1 g (0 . 38 モル) の代わりに 2 , 6 - ジメチルピペラジン 43 . 4 g (0 . 38 モル) を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、目的とする緑色の 4 - (3 , 5 - ジメチルピペラジニルスルホニル) - 1 , 2 - ベンゼンジチオールニッケル錯体 65 . 4 g を得た。収率は 4 - (3 , 5 - ジメチルピペラジニルスルホニル) - 1 , 2 - ジクロールベンゼンに対して 70 % であった。なお、得られた 4 - (3 , 5 - ジメチルピペラジニルスルホニル) - 1 , 2 - ベンゼンジチオールニッケル錯体の構造式は下記の通りである。

【 0102 】

【 化 25 】

40



【0103】得られた4 - (3 , 5 - ジメチルピペラジニルスルホニル) - 1 , 2 - ベンゼンジチオール銅錯体の分析値および物性値は次の通りである。

【0104】
【表3】

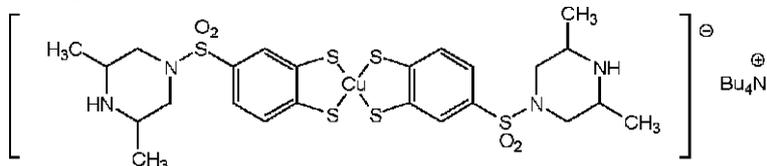
HPLC	99.0%				
元素分析値					
	C	H	N	S	Ni
計算値	51.43	7.34	7.50	20.60	6.29
実測値	51.2	7.4	7.6	20.5	6.3
溶解度 (g/100g-MeOH 25°C)	1.5g				

【0105】実施例6

実施例5において用いた塩化ニッケル(II)6水和物23.8g(0.1モル)の代わりに塩化第二銅・2水和物17.1g(0.1モル)を用いた以外は実施例5と同様の操作を行い、目的とする濃緑色の4 - (3 , 5 - ジメチルピペラジニルスルホニル) - 1 , 2 - ベンゼンジチオール銅錯体75.1gを得た。収率は4 -

20 (3 , 5 - ジメチルピペラジニルスルホニル) - 1 , 2 - ジクロロベンゼンに対して80%であった。なお、得られた4 - (3 , 5 - ジメチルピペラジニルスルホニル) - 1 , 2 - ベンゼンジチオール銅錯体の構造式は下記の通りである。

【0106】
【化26】



【0107】得られた4 - (3 , 5 - ジメチルピペラジニルスルホニル) - 1 , 2 - ベンゼンジチオール銅錯体の分析値および物性値は次の通りである。

【0108】
【表4】

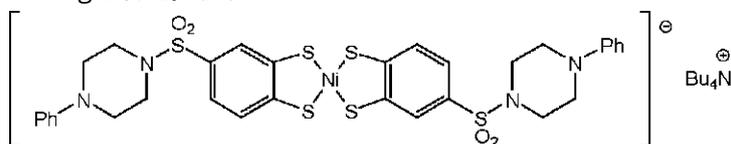
HPLC	99.8%				
元素分析値					
	C	H	N	S	Cu
計算値	51.17	7.30	7.46	20.49	6.77
実測値	51.1	7.3	7.5	20.6	6.8
紫外・可視吸収スペクトル(溶媒:塩化メチレン)					
極大吸収波長(nm)	608.4	395.6	339.0	273.0	251.0
モル吸光係数	260	29800	12300	46900	36600
溶解度 (g/100g-MeOH 25°C)	1.5g				

【0109】実施例7

実施例5において用いた1,2-ジクロルベンゼン53.0g(0.36モル)の代わりに1,2-ジブロムベンゼン84.9g(0.36モル)を用いた以外は実施例5と同様の操作を行い、目的とする緑色の4-(N-メチルピペラジニルスルホニル)-1,2-ベンゼンジチオールニッケル錯体65.5gを得た。収率は4-(N-メチルピペラジニルスルホニル)-1,2-ジクロルベンゼンに対して70%であった。

【0110】実施例8

実施例6において用いた1,2-ジクロルベンゼン53.0g(0.36モル)の代わりに1,2-ジブロムベンゼン84.9g(0.36モル)を用いた以外は実施例6と同様の操作を行い、目的とする濃緑色の4-(N-メチルピペラジニルスルホニル)-1,2-ベンゼンジチオール銅錯体75.1gを得た。収率は4-



【0113】得られた1-フェニルピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオールニッケル錯体の分析値および物性値は次の通りである。

HPLC	99.0%				
元素分析値					
	C	H	N	S	Ni
計算値	55.96	6.65	6.80	18.67	5.70
実測値	55.6	6.7	6.8	18.9	5.6

【0115】実施例10

実施例9において用いた塩化ニッケル(II)6水和物23.8g(0.1モル)の代わりに塩化第二銅・2水和物17.1g(0.1モル)を用いた以外は実施例9と同様の操作を行い、目的とする濃緑色の1-フェニルピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール銅錯体56.7gを得た。収率は1-フェニルピペラジ

(N-メチルピペラジニルスルホニル)-1,2-ジクロルベンゼンに対して80%であった。

【0111】実施例9

実施例1において用いたN-メチルピペラジン38.1g(0.38モル)の代わりに1-フェニルピペラジン61.7g(0.38モル)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、目的とする緑色の1-フェニルピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオールニッケル錯体97.8gを得た。収率は1-フェニルピペラジニルスルホニル-1,2-ジクロルベンゼンに対して53%であった。なお、得られた1-フェニルピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオールニッケル錯体の構造式は下記の通りである。

【0112】

【化27】

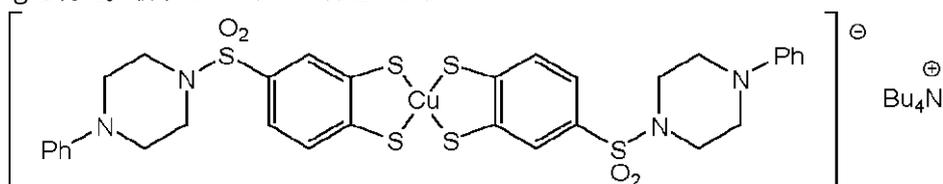
【0114】

【表5】

ニルスルホニル-1,2-ジクロルベンゼンに対して55%であった。なお、得られた1-フェニルピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール銅錯体の構造式は下記の通りである。

【0116】

【化28】



【0117】得られた1-フェニルピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール銅錯体の分析値および物性値は次の通りである。

【0118】

【表6】

23

24

HPLC	99.9%				
融点	91.7°C (DSC)				
元素分析値					
	C	H	N	S	Cu
計算値	55.70	6.62	6.77	18.59	6.14
実測値	55.4	6.6	6.7	18.8	6.1
紫外・可視吸収スペクトル (溶媒: 塩化メチレン)					
極大吸収波長 (nm)	607.4	395.3	339.9	272.7	251.3
モル吸光係数	300	35000	14000	56500	61700

【0119】実施例11

実施例9において用いた1,2-ジクロロベンゼン53.0g(0.36モル)の代わりに1,2-ジプロムベンゼン84.9g(0.36モル)を用いた以外は実施例9と同様の操作を行い、目的とする緑色の1-フェニルピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオールニッケル錯体94.5gを得た。収率は1-フェニルピペラジニルスルホニル-1,2-ジクロロベンゼンに対して54%であった。

【0120】実施例12

実施例10において用いた1,2-ジクロロベンゼン53.0g(0.36モル)の代わりに1,2-ジプロムベンゼン84.9g(0.36モル)を用いた以外は実施例10と同様の操作を行い、目的とする濃緑色の1-フェニルピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール銅錯体108.1gを得た。収率は1-フェニル

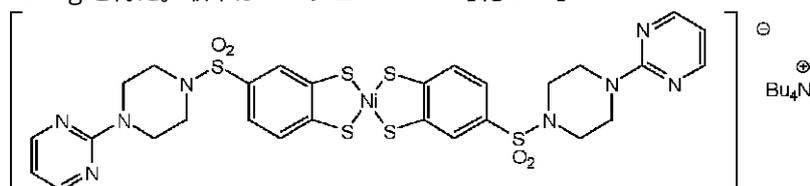
ピペラジニルスルホニル-1,2-ジクロロベンゼンに対して62%であった。

【0121】実施例13

実施例1において用いたN-メチルピペラジン38.1g(0.38モル)の代わりに1-(2-ピリミジル)ピペラジン62.4g(0.38モル)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、目的とする緑色の1-(2-ピリミジル)ピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオールニッケル錯体75.4gを得た。収率は1-(2-ピリミジル)ピペラジニルスルホニル-1,2-ジクロロベンゼンに対して44%であった。なお、得られた1-(2-ピリミジル)ピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオールニッケル錯体の構造式は下記の通りである。

【0122】

【化29】



【0123】得られた1-(2-ピリミジル)ピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオールニッケル錯体の分析値および物性値は次の通りである。

【0124】

【表7】

HPLC	99.0%				
元素分析値					
	C	H	N	S	Ni
計算値	51.10	6.24	12.19	18.60	5.68
実測値	51.2	6.2	12.4	18.3	5.5

【0125】実施例14

実施例13において用いた塩化ニッケル(II)6水和物

23.8g(0.1モル)の代わりに塩化第二銅・2水和物17.1g(0.1モル)を用いた以外は実施例

25

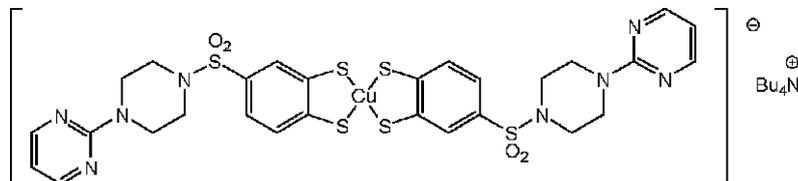
13と同様の操作を行い、目的とする濃緑色の1-(2-ピリミジル)ピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール銅錯体75.1gを得た。収率は1-(2-ピリミジル)ピペラジニルスルホニル-1,2-ジクロルベンゼンに対して72%であった。なお、得ら

26

れた1-(2-ピリミジル)ピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール銅錯体の構造式は下記の通りである。

【0126】

【化30】



【0127】得られた1-(2-ピリミジル)ピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール銅錯体の分析値および物性値は次の通りである。

【0128】

【表8】

HPLC	99.9%				
融点	215.6°C (DSC)				
元素分析値					
	C	H	N	S	Cu
計算値	50.87	6.21	12.13	18.52	6.12
実測値	51.1	6.1	12.3	18.9	6.3
紫外・可視吸収スペクトル (溶媒: 塩化メチレン)					
極大吸収波長 (nm)	616.4	395.6	337.0	274.0	246.5
モル吸光係数	320	34500	14800	52700	76600

【0129】実施例15

実施例13において用いた1,2-ジクロルベンゼン53.0g(0.36モル)の代わりに1,2-ジプロムベンゼン84.9g(0.36モル)を用いた以外は実施例13と同様の操作を行い、目的とする緑色の1-(2-ピリミジル)ピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオールニッケル錯体75.5gを得た。収率は1-(2-ピリミジル)ピペラジニルスルホニル-1,2-ジクロルベンゼンに対して43%であった。

【0130】実施例16

実施例14において用いた1,2-ジクロルベンゼン53.0g(0.36モル)の代わりに1,2-ジプロムベンゼン84.9g(0.36モル)を用いた以外は実施例14と同様の操作を行い、目的とする濃緑色の1-

30 (2-ピリミジル)ピペラジニルスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール銅錯体133.2gを得た。収率は1-(2-ピリミジル)ピペラジニルスルホニル-1,2-ジクロルベンゼンに対して75%であった。

【0131】

【発明の効果】本発明によれば、一重項酸素クエンチャーとして機能するだけでなく、光情報記録媒体そのものとしても機能し得る置換ベンゼンジチオール金属錯体を提供できる。

40 【0132】また、本発明の製造法によれば、一重項酸素クエンチャーとして機能するだけでなく、光情報記録媒体そのものとしても機能し得る置換ベンゼンジチオール金属錯体を製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C 07 F 15/04

識別記号

F I
C 07 F 15/04

テ-マ-コード (参考)

(72)発明者 畑 啓之
兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住
友精化株式会社第1研究所内

Fターム(参考) 4H048 AA01 AA02 AB92 AB99 AC90
BD70 VA20 VA32 VA40 VA42
VA56 VB10
4H050 AA01 AA02 AB76 AB92 BE62
BE90 WB14 WB15 WB16 WB21