

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4929468号
(P4929468)

(45) 発行日 平成24年5月9日(2012.5.9)

(24) 登録日 平成24年2月24日(2012.2.24)

(51) Int.Cl.	F I
C07F 5/02 (2006.01)	C O 7 F 5/02 D
C07C 67/343 (2006.01)	C O 7 F 5/02 C
C07C 69/76 (2006.01)	C O 7 F 5/02 A
C07B 61/00 (2006.01)	C O 7 C 67/343
	C O 7 C 69/76 A

請求項の数 31 (全 71 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-505123 (P2008-505123)	(73) 特許権者	504132272
(86) (22) 出願日	平成19年3月9日(2007.3.9)		国立大学法人京都大学
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/054729		京都府京都市左京区吉田本町36番地1
(87) 国際公開番号	W02007/105657	(74) 代理人	100065215
(87) 国際公開日	平成19年9月20日(2007.9.20)		弁理士 三枝 英二
審査請求日	平成22年2月2日(2010.2.2)	(74) 代理人	100108084
(31) 優先権主張番号	特願2006-66051 (P2006-66051)		弁理士 中野 睦子
(32) 優先日	平成18年3月10日(2006.3.10)	(74) 代理人	100115484
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 林 雅仁
早期審査対象出願		(72) 発明者	杉野目 道紀
			京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学 法人京都大学大学院工学研究科内
		(72) 発明者	北條 浩章
			京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学 法人京都大学大学院工学研究科内
			最終頁に続く

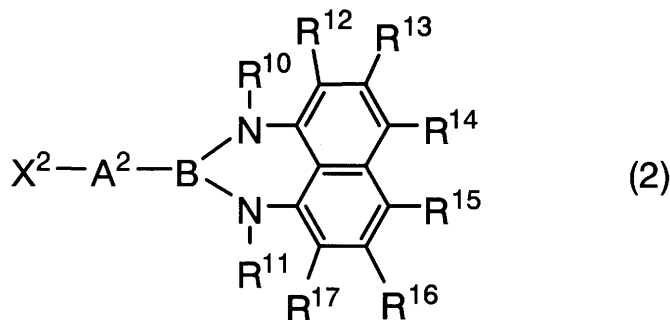
(54) 【発明の名称】 クロスカップリング反応を用いたオリゴマー化合物の合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(2)：

【化1】



(式中、 X^2 は脱離基を示し、 A^2 は置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよい。)

で表される化合物。

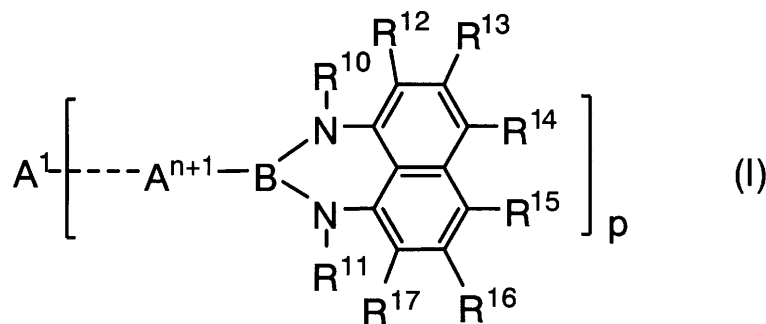
【請求項2】

一般式(2)において、 R^{10} 及び R^{11} が水素原子であり、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} が水素原子である請求項1に記載の化合物。

【請求項3】

一般式(I)：

【化2】



10

(式中、 n は1以上の整数を示し、 $A^1 \sim A^{n+1}$ は同一又は異なって置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよく、 p は1以上の整数を示す。)

20

で表される化合物。

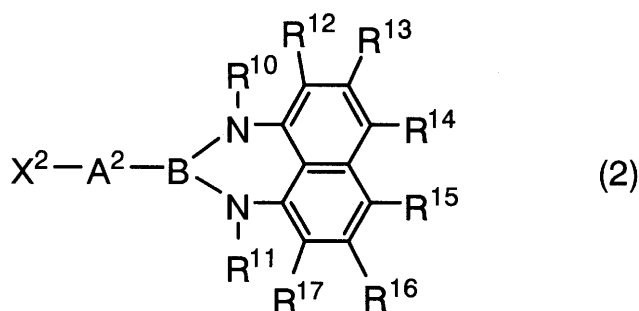
【請求項4】

一般式(I)において、 R^{10} 及び R^{11} が水素原子であり、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} が水素原子である請求項3に記載の化合物。

【請求項5】

一般式(2)：

【化3】



30

(式中、 X^2 は脱離基を示し、 A^2 は置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよい。)

40

で表される化合物の製造方法であって、一般式(2')：

【化4】

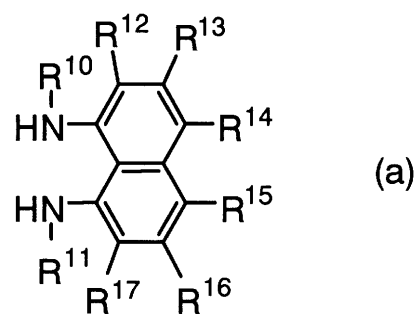


(式中、 X^2 及び A^2 は前記に同じ。)

50

で表される化合物と、一般式 (a) :

【化 5】



10

(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は前記に同じ。)

で表される化合物とを反応させることを特徴とする製造方法。

【請求項 6】

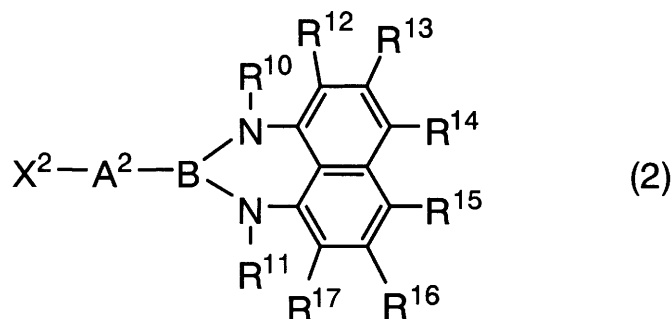
一般式 (2) 及び (a) において、 R^{10} 及び R^{11} が水素原子であり、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} が水素原子である請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

クロスカップリング化合物を製造する方法であって、10族遷移金属触媒の存在下、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有する化合物と、一般式 (2) :

20

【化 6】



30

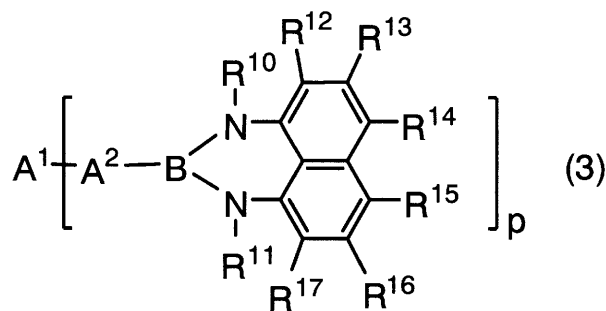
(式中、 X^2 は脱離基を示し、 A^2 は置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよい。)

で表される化合物とをクロスカップリングすることを特徴とする製造方法。

【請求項 8】

一般式 (3) :

【化 7】



40

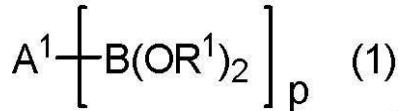
(式中、 A^1 及び A^2 は同一又は異なって置換されていてもよい芳香環、置換されてい

50

もよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリアル基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリアル基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよく、 p は1以上の整数を示す。)

で表されるクロスカップリング化合物を製造する方法であって、10族遷移金属触媒の存在下、一般式(1)：

【化8】

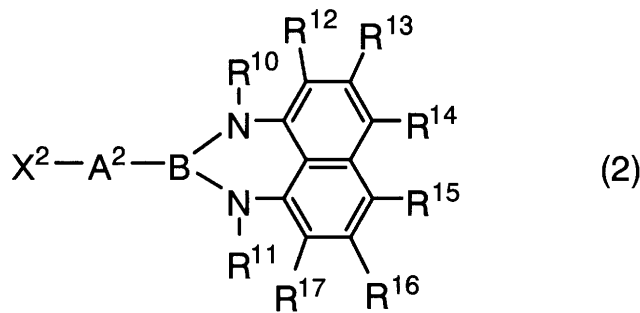


10

(式中、 R^1 は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリアル基であるか、或いは2つの R^1 同士が結合した基を示し、 A^1 及び p は前記に同じ。)

で表される化合物と、一般式(2)：

【化9】



20

(式中、 X^2 は脱離基を示し、 A^2 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は前記に同じ。)

で表される化合物とをクロスカップリングすることを特徴とする請求項7に記載の製造方法。

【請求項9】

10族遷移金属触媒がパラジウム触媒又はニッケル触媒である請求項7又は8に記載の製造方法。

30

【請求項10】

X^2 がハロゲン原子、 $TfO-$ 、 $TsO-$ 、 $MsO-$ 又は $(R'O)_2P(O)O-$ (式中、 R' は水素原子又はアルキル基を示す。)である請求項7~9のいずれかに記載の製造方法。

【請求項11】

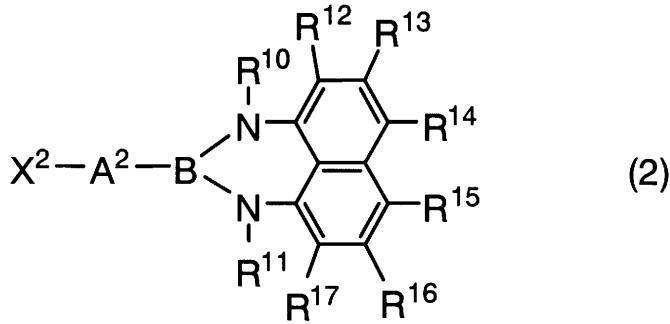
A^2 が同一又は異なって置換されていてもよい芳香環又は置換されていてもよいヘテロ芳香環である請求項7~10のいずれかに記載の製造方法。

【請求項12】

クロスカップリング化合物を製造する方法であって、
(i) 10族遷移金属触媒の存在下、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有する化合物と、一般式(2)：

40

【化10】



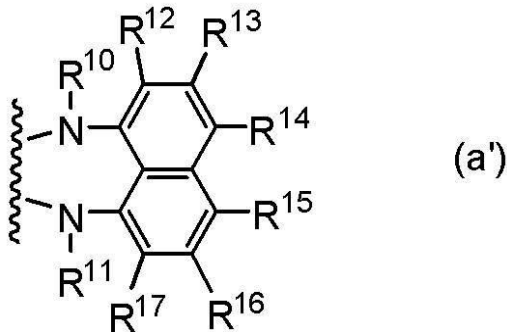
10

(式中、 X^2 は脱離基を示し、 A^2 は置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよい。)

で表される化合物とをクロスカップリングして、クロスカップリング化合物を得る工程、及び

(ii) 上記(i)で得られたクロスカップリング化合物から、一般式(a'):

【化11】



20

(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は前記に同じ。)

30

で表される基を除去して、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物を得る工程、

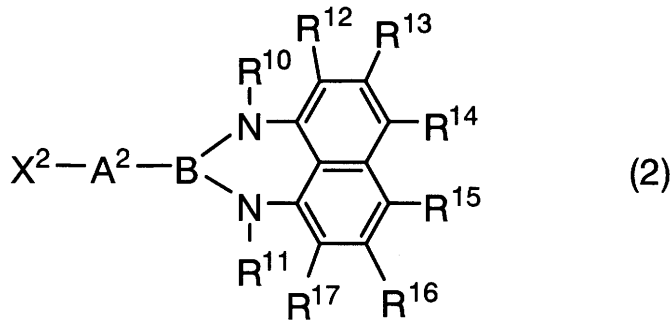
を含むことを特徴とする製造方法。

【請求項13】

オリゴマー化合物を製造する方法であって、

(i) 10族遷移金属触媒の存在下、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有する化合物と、一般式(2):

【化12】



40

(式中、 X^2 は脱離基を示し、 A^2 は置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は

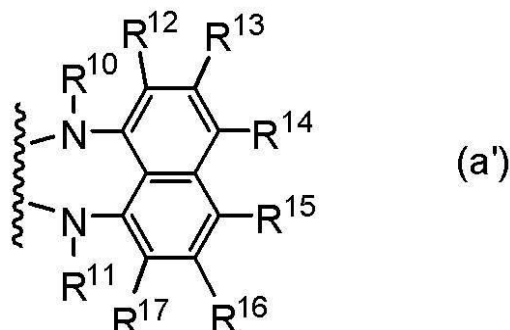
50

は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリーール基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリーール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよい。)

で表される化合物とをクロスカップリングして、クロスカップリング化合物を得る工程、及び

(ii) 上記(i)で得られたクロスカップリング化合物から、一般式(a'):

【化13】



10

(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は前記に同じ。)

で表される基を除去して、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物を得て、これを上記(i)の工程の原料として供する工程、を含むことを特徴とする製造方法。

20

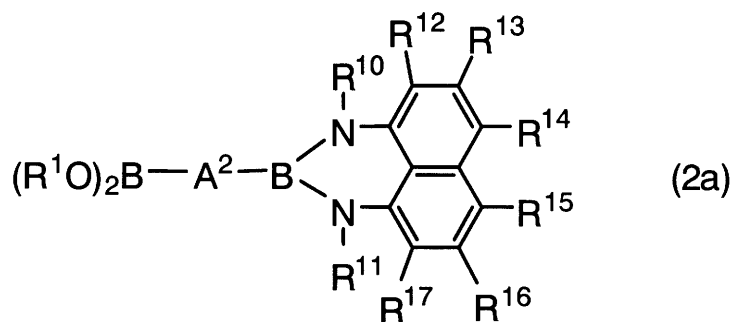
【請求項14】

請求項13に記載の製造方法であって、前記(i)の工程及び(ii)の工程を2回以上繰り返すことを特徴とする製造方法。

【請求項15】

一般式(2a):

【化14】



30

(式中、 R^1 は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリーール基であるか、或いは2つの R^1 同士が結合した基を示し、 A^2 は置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリーール基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリーール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよい。)

40

で表される化合物。

【請求項16】

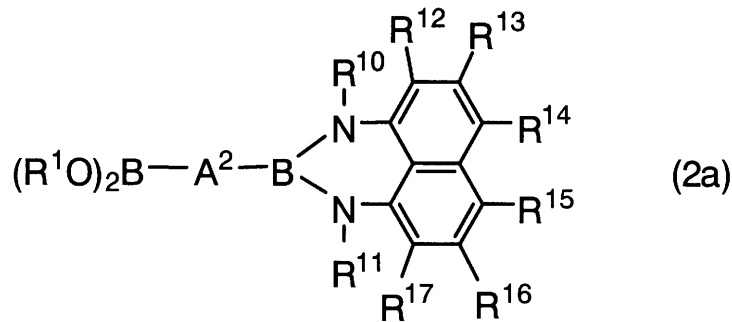
一般式(2a)において、 R^{10} 及び R^{11} が水素原子であり、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} が水素原子である請求項15に記載の化合物。

【請求項17】

一般式(2a):

50

【化15】

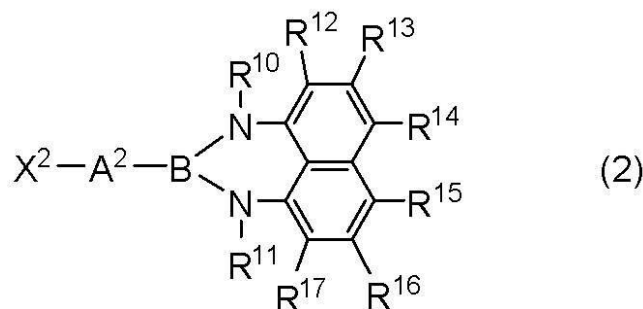


10

(式中、 R^1 は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基であるか、或いは2つの R^1 同士が結合した基を示し、 A^2 は置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよい。)

で表される化合物の製造方法であって、10族遷移金属触媒の存在下、一般式(2)：

【化16】



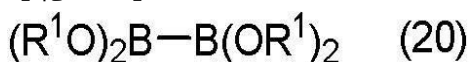
20

(式中、 X^2 は脱離基を示し、 A^2 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は前記に同じ。)

で表される化合物と、一般式(20)：

30

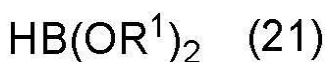
【化17】



(式中、 R^1 は前記に同じ。)

で表される化合物、又は、一般式(21)：

【化18】



(式中、 R^1 は前記に同じ。)

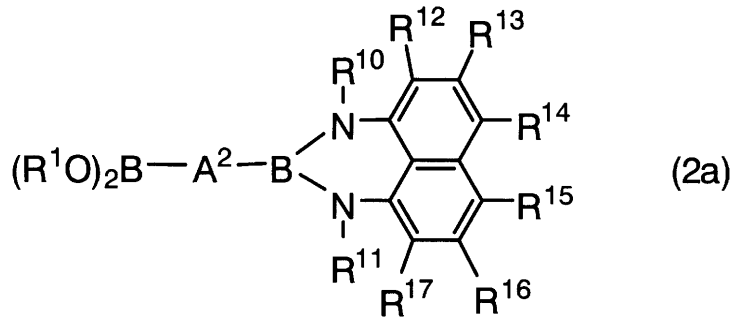
で表される化合物とを反応させることを特徴とする製造方法。

40

【請求項18】

クロスカップリング化合物を製造する方法であって、10族遷移金属触媒の存在下、脱離基を有する化合物と、一般式(2a)：

【化 19】



10

(式中、 R^1 は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基であるか、或いは2つの R^1 同士が結合した基を示し、 A^2 は置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよい。)

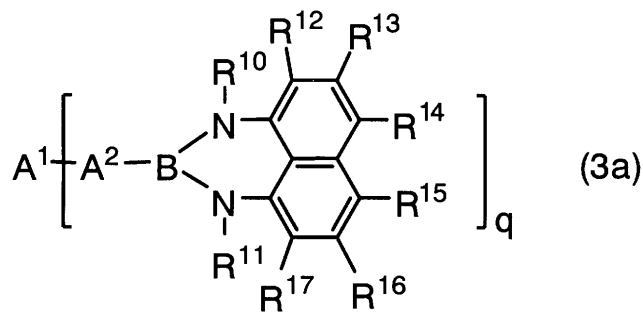
で表される化合物とをクロスカップリングすることを特徴とする製造方法。

【請求項 19】

一般式(3a)：

20

【化 20】

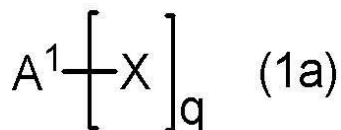


30

(式中、 A^1 及び A^2 は同一又は異なって置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよく、 q は1以上の整数を示す。)

で表されるクロスカップリング化合物を製造する方法であって、10族遷移金属触媒の存在下、一般式(1a)：

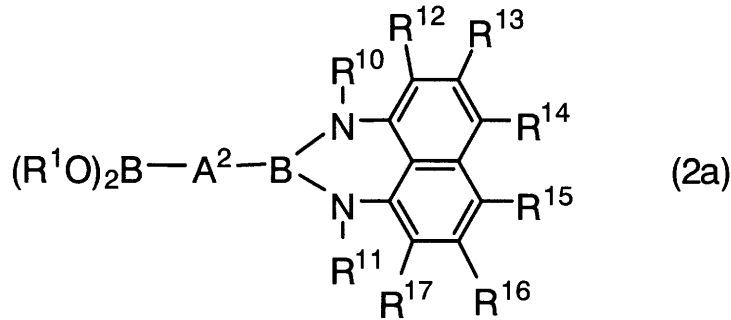
【化 21】



40

(式中、 X は脱離基を示し、 A^1 及び q は前記に同じ。)
で表される化合物と、一般式(2a)：

【化22】



10

(式中、 R^1 は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基であるか、或いは2つの R^1 同士が結合した基を示し、 A^2 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は前記に同じ。)

で表される化合物とをクロスカップリングすることを特徴とする請求項18に記載の製造方法。

【請求項20】

Xがハロゲン原子、TfO-、TsO-、MsO-又は $(R'O)_2P(O)O-$ (式中、 R' は水素原子又はアルキル基を示す。)である請求項19に記載の製造方法。

【請求項21】

A^2 が同一又は異なって置換されていてもよい芳香環又は置換されていてもよいヘテロ芳香環である請求項18~20のいずれかに記載の製造方法。

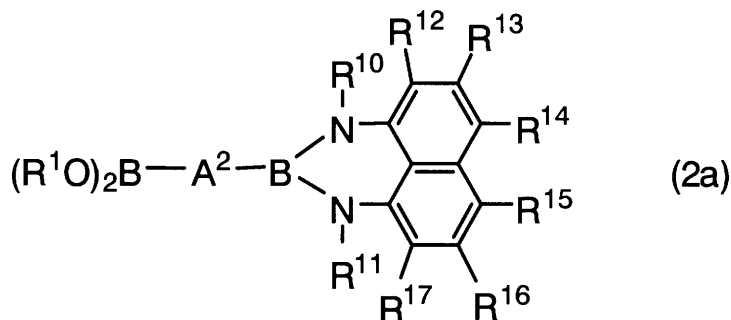
20

【請求項22】

クロスカップリング化合物を製造する方法であって、

(i) 10族遷移金属触媒の存在下、脱離基を有する化合物と、一般式(2a)：

【化23】



30

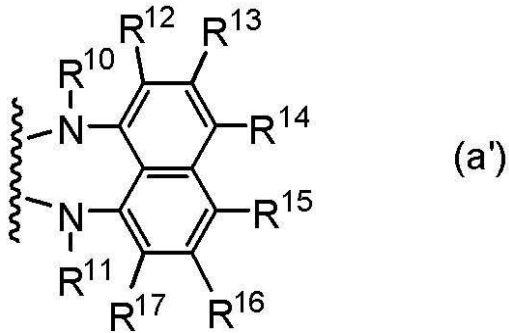
(式中、 R^1 は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基であるか、或いは2つの R^1 同士が結合した基を示し、 A^2 は置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよい。)

40

で表される化合物とをクロスカップリングして、クロスカップリング化合物を得る工程、及び

(ii) 上記(i)で得られたクロスカップリング化合物から、一般式(a')：

【化24】



10

(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は前記に同じ。)

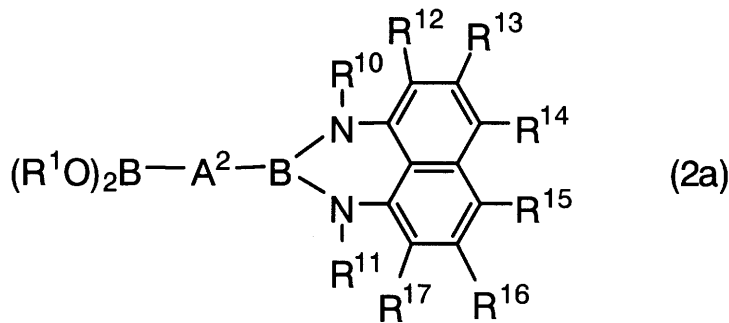
で表される基を除去して、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物を得る工程、
を含むことを特徴とする製造方法。

【請求項23】

オリゴマー化合物を製造する方法であって、

(i) 10族遷移金属触媒の存在下、脱離基を有する化合物と、一般式(2a)：

【化25】



20

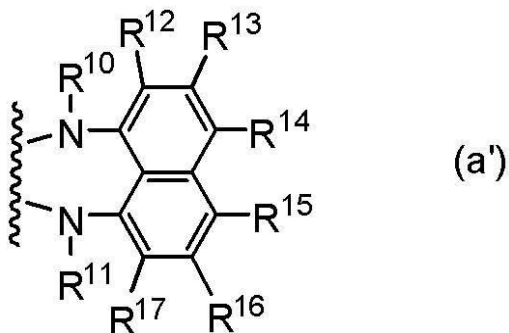
(式中、 R^1 は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基であるか、或いは2つの R^1 同士が結合した基を示し、 A^2 は置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよい。)

30

で表される化合物とをクロスカップリングして、クロスカップリング化合物を得る工程、

(ii) 上記(i)で得られたクロスカップリング化合物から、一般式(a')：

【化26】



40

(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は前記に同じ。)

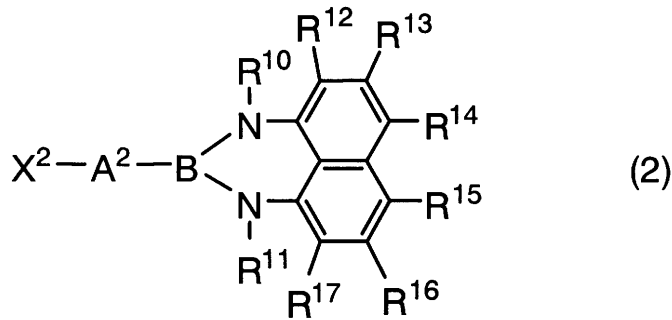
で表される基を除去して、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリン

50

グ化合物を得る工程、

(i i i) 10 族遷移金属触媒の存在下、上記 (i i) で得られたボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物と、一般式 (2) :

【化 2 7】



10

(式中、 X^2 は脱離基を示し、 A^2 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は前記に同じ。)

で表される化合物とをクロスカップリングして、クロスカップリング化合物を得る工程、を含むことを特徴とする製造方法。

【請求項 2 4】

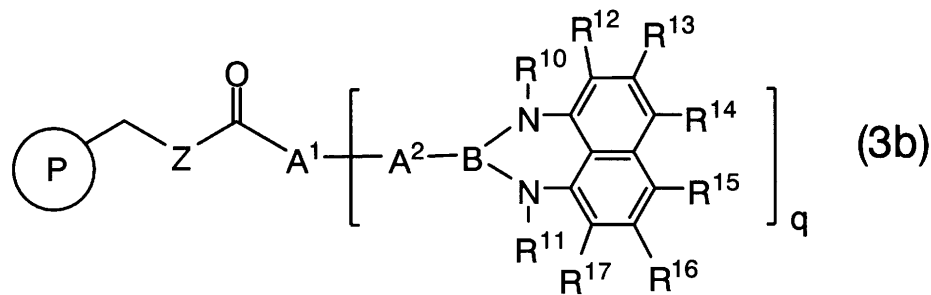
請求項 2 3 に記載の製造方法であって、さらに前記 (i i i) の工程で得られるクロスカップリング化合物を、前記 (i i) の工程の原料に供して、一連の前記 (i i) 及び (i i i) の工程を 2 回以上繰り返すことを特徴とする製造方法。

20

【請求項 2 5】

一般式 (3 b) :

【化 2 8】



30

(式中、 P は固相担体を示し、 Z は $-O-$ 又は $-NH-$ を示し、 A^1 及び A^2 は同一又は異なって置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する 2 つのアルキル基が結合して環を形成していてもよく、 q は 1 以上の整数を示す。)

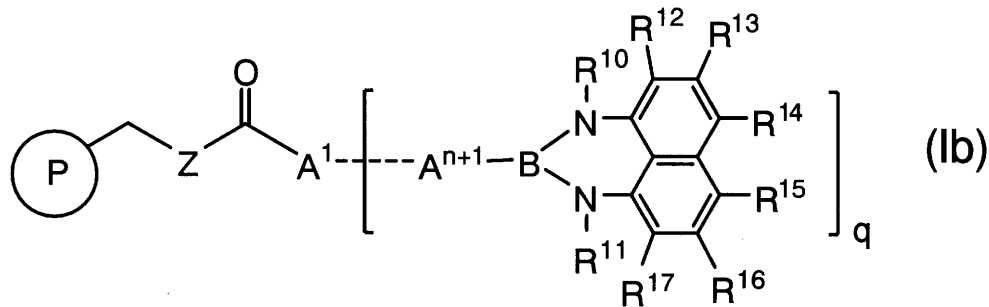
40

で表される化合物。

【請求項 2 6】

一般式 (I b) :

【化29】



10

(式中、Pは固相担体を示し、Zは - O - 又は - NH - を示し、 $A^1 \sim A^{n+1}$ は同一又は異なって置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよく、qは1以上の整数を示す。)

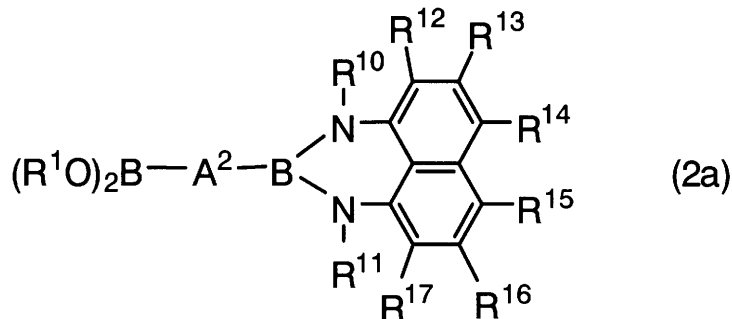
で表される化合物。

【請求項27】

クロスカップリング化合物を製造する方法であって、10族遷移金属触媒の存在下、固相担体に結合した脱離基を有する化合物と、一般式(2a)：

20

【化30】



30

(式中、 R^1 は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基であるか、或いは2つの R^1 同士が結合した基を示し、 A^2 は置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよい。)

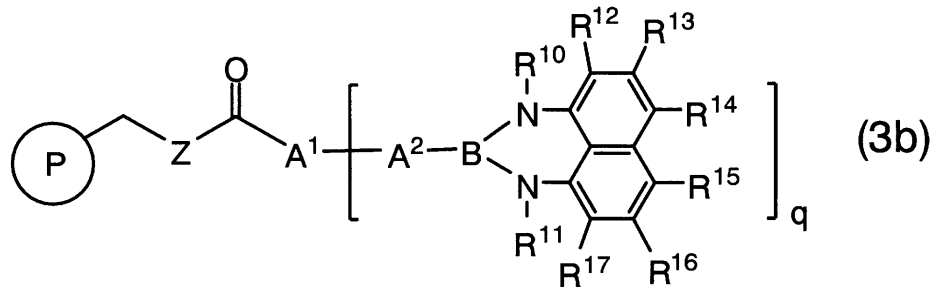
で表される化合物とをクロスカップリングすることを特徴とする製造方法。

【請求項28】

40

一般式(3b)：

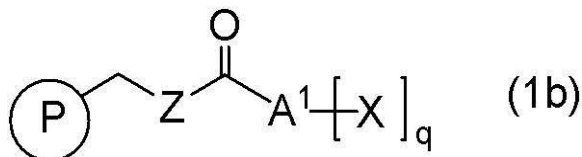
【化 3 1】



(式中、Pは固相担体を示し、Zは - O - 又は - NH - を示し、A¹及びA²は同一又は異なって置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、R¹⁰及びR¹¹は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶及びR¹⁷は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよく、qは1以上の整数を示す。)

で表されるクロスカップリング化合物を製造する方法であって、10族遷移金属触媒の存在下、一般式(1b)：

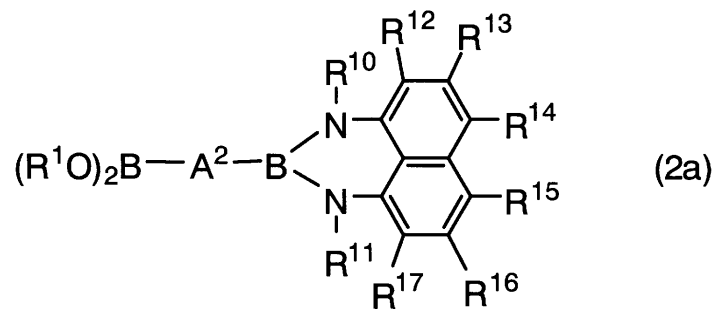
【化 3 2】



(式中、Xは脱離基を示し、P、Z、A¹及びqは前記に同じ。)

で表される化合物と、一般式(2a)：

【化 3 3】



(式中、R¹は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基であるか、或いは2つのR¹同士が結合した基を示し、A²、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶及びR¹⁷は前記に同じ。)

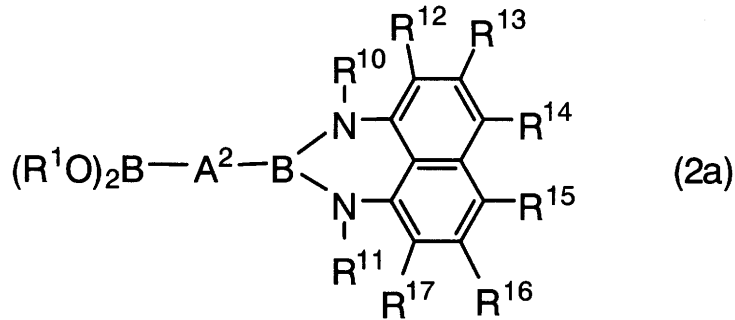
で表される化合物とをクロスカップリングすることを特徴とする請求項27に記載の製造方法。

【請求項 2 9】

クロスカップリング化合物を製造する方法であって、

(i) 10族遷移金属触媒の存在下、固相担体に結合した脱離基を有する化合物と、一般式(2a)：

【化34】



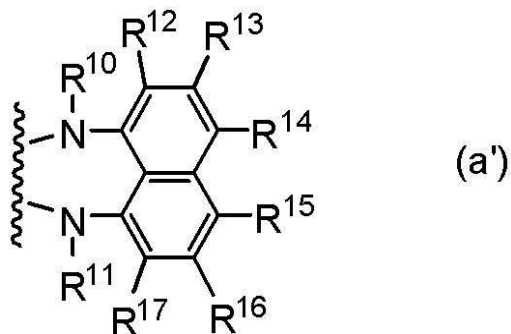
(式中、 R^1 は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基であるか、或いは2つの R^1 同士が結合した基を示し、 A^2 は置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよい。)

で表される化合物と

をクロスカップリングして、固相担体に結合したクロスカップリング化合物を得る工程、及び

(ii) 上記(i)で得られたクロスカップリング化合物から、一般式(a')：

【化35】



(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は前記に同じ。)

で表される基を除去して、固相担体に結合したボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物を得る工程、

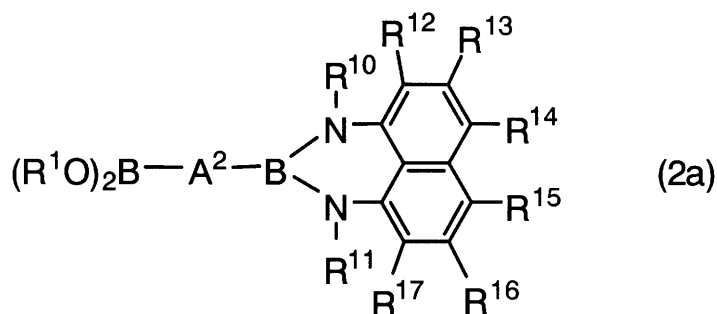
を含むことを特徴とする製造方法。

【請求項30】

オリゴマー化合物を製造する方法であって、

(i) 10族遷移金属触媒の存在下、固相担体に結合した脱離基を有する化合物と、一般式(2a)：

【化36】



10

20

30

40

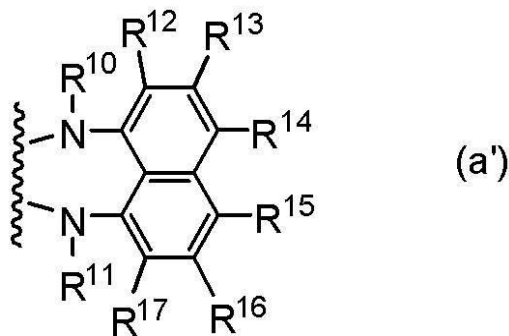
50

(式中、 R^1 は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基であるか、或いは2つの R^1 同士が結合した基を示し、 A^2 は置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよい。)

で表される化合物とをクロスカップリングして、固相担体に結合したクロスカップリング化合物を得る工程、

(ii) 上記(i) で得られた固相担体に結合したクロスカップリング化合物から、一般式(a')：

【化37】

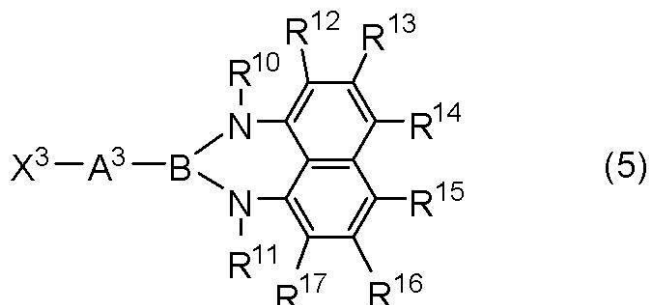


(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は前記に同じ。)

で表される基を除去して、固相担体に結合したボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物を得る工程、

(iii) 10族遷移金属触媒の存在下、上記(ii) で得られた固相担体に結合したボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物と、一般式(5)：

【化38】



(式中、 X^3 は脱離基を示し、 A^3 は置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は前記に同じ。)

で表される化合物とをクロスカップリングして、固相担体に結合したクロスカップリング化合物を得る工程、

を含むことを特徴とする製造方法。

【請求項31】

請求項30に記載の製造方法であって、さらに前記(iii)の工程で得られる固相担体に結合したクロスカップリング化合物を、前記(ii)の工程の原料に供して、前記(ii)及び(iii)の一連の工程を2回以上繰り返すことを特徴とする製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、クロスカップリング反応を応用したオリゴマー化合物の新規合成方法に関す

10

20

30

40

50

る。具体的には、10族遷移金属触媒の存在下、有機ホウ素化合物と有機ハロゲン化合物等とをクロスカップリングさせる反応を用いて、多種多様なオリゴマー化合物を精密に合成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

共役芳香族オリゴマーは、機能性材料化学において最も注目を集める化合物群である。共役芳香族オリゴマーは分子量は小さいものの、相当する共役ポリマーと同等な共役長を示しうる、精密な分子設計により新たな機能付与が可能な化合物である。そのため、種々の機能性材料として大きな可能性を秘めている。これらの化合物群の特性は、重合度の制御と、モノマーユニットに組み込んだ官能基の種類や数に依存するところが大きく、理論化学の支援等によって決定された分子デザインを忠実に再現し得る合成手法の確立が求められている。また、多数の候補化合物のハイスループット迅速合成が行い得る反応システムの開発も望まれている。

10

【0003】

ところで、10族遷移金属であるパラジウムを触媒に用いる鈴木-宮浦カップリングは、共役芳香族ポリマーの合成において、最もよく用いられる手法の一つである。一般に、ホウ素部位とハロゲン部位を芳香環上に併せ持つ2官能性モノマーが用いられ、適切なパラジウム触媒の使用により、高い重合度を有するポリマーが得られる(例えば、非特許文献1~3)。

【0004】

しかし、一般的に、ハロゲン原子及びボロン酸を含む2官能性モノマーを用いた鈴木-宮浦クロスカップリング反応では、縮合型の重合反応が進み反応の制御が困難となり、単一の分子量を有するオリゴマーの合成や、多種多様なモノマーユニットを含むコオリゴマーの精密合成には適していないという問題があった。

20

【0005】

例えば、図1に示すように、有機ボロン酸Aと、ホウ酸部位とハロゲン部位を分子内に併せ持つ2官能性モノマーBとを、1:1のモル比で通常の鈴木-宮浦カップリング条件下反応させると、A由来の有機基を末端に持つポリマー $A-B_n$ とBのホモポリマー B_n が広い分子量分布で生成することになり、コオリゴマーの精密合成には適していない。

【非特許文献1】Chem. Rev. 1995, 95, 2457

【非特許文献2】Polymer, 1989, 30, 1060.

【非特許文献3】J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2001, 39, 1533.

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、汎用性に優れたクロスカップリング反応を用いて、効率的かつ精密に多様性のあるオリゴマー化合物を製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、上記の課題に鑑みて鋭意研究を行った結果、例えば図2に示すように、ハロゲン置換アールボロン酸(B)を一旦パラジウム触媒で影響を受けないマスキングされたボロン酸基(-B(M)₂)で示される)を有する化合物(B')に変換した後、該化合物(B')と有機ボロン酸化合物(A)とをパラジウム触媒にてクロスカップリングさせ、続いてホウ素上のマスキング基(M)を除去してボロン酸基を再生させ、さらにマスキングされたボロン酸基を有する化合物(C')と反応させ、このステップを繰り返すことで、単一の化学構造及び分子量を有するオリゴマー(A-B-C-D-...)を精密に合成できることを見出した。かかる知見に基づき、さらに研究を重ねた結果本発明を完成するに至った。

40

【0008】

即ち、本発明は、以下のオリゴマー化合物の製造方法等を提供する。

50

【 0 0 0 9 】

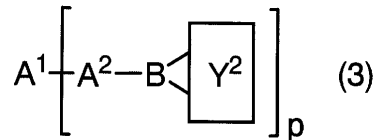
項 1 . クロスカップリング化合物を製造する方法であって、10族遷移金属触媒の存在下、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有する化合物と、脱離基及びマスキングされたボロン酸基を分子内に有する化合物とをクロスカップリングすることを特徴とする製造方法。

【 0 0 1 0 】

項 2 . 一般式 (3) :

【 0 0 1 1 】

【化 1】



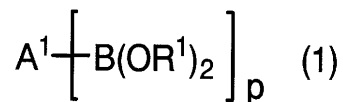
10

【 0 0 1 2 】

(式中、 A^1 及び A^2 は同一又は異なって置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 Y^2 はホウ素原子に対し少なくとも1個の窒素原子で配位する2価の基を示し、 p は1以上の整数を示す。) で表されるクロスカップリング化合物を製造する方法であって、10族遷移金属触媒の存在下、一般式 (1) :

【 0 0 1 3 】

【化 2】



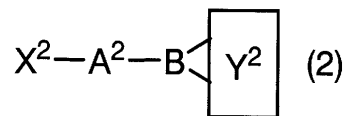
20

【 0 0 1 4 】

(式中、 R^1 は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基であるか、或いは2つの R^1 同士が結合した基を示し、 A^1 及び p は前記に同じ。) で表される化合物と、一般式 (2) :

【 0 0 1 5 】

【化 3】



30

【 0 0 1 6 】

(式中、 X^2 は脱離基を示し、 A^2 及び Y^2 は前記に同じ。) で表される化合物とをクロスカップリングすることを特徴とする項 1 に記載の製造方法。

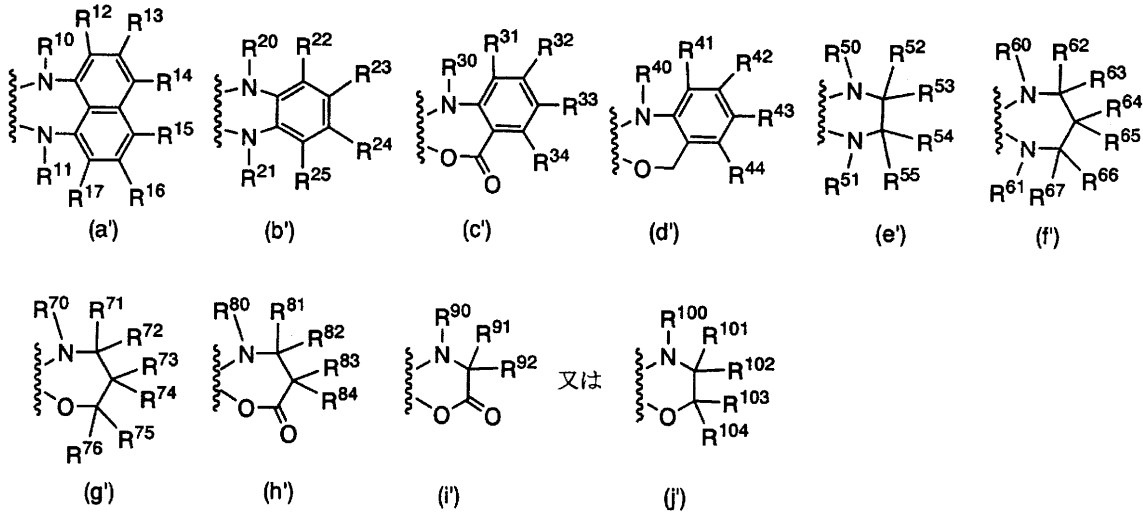
【 0 0 1 7 】

項 3 . Y^2 が、式 :

【 0 0 1 8 】

40

【化4】



10

【0019】

(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{30} 、 R^{40} 、 R^{50} 、 R^{51} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{70} 、 R^{80} 、 R^{90} 及び R^{100} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 、 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{91} 、 R^{92} 、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 及び R^{104} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよい。)で示される2価の基である項2に記載の製造方法。

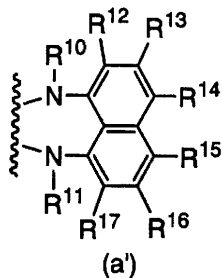
20

【0020】

項4. Y^2 が、式：

【0021】

【化5】



30

【0022】

(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は前記に同じ。)

40

で示される2価の基である項3に記載の製造方法。

【0023】

項5. 10族遷移金属触媒がパラジウム触媒又はニッケル触媒である項2~4のいずれかに記載の製造方法。

【0024】

項6. X^2 がハロゲン原子、 $TfO-$ 、 $TsO-$ 、 $MsO-$ 又は $(R'O)_2P(O)O-$ (式中、 R' は水素原子又はアルキル基を示す。)である項2~5のいずれかに記載の製造方法。

【0025】

50

項 7 . A^1 又は A^2 が同一又は異なって置換されていてもよい芳香環又は置換されていてもよいヘテロ芳香環である項 2 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

【 0 0 2 6 】

項 8 . クロスカップリング化合物を製造する方法であって、
 (i) 10 族遷移金属触媒の存在下、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有する化合物と、脱離基及びマス킹されたボロン酸基を分子内に有する化合物とをクロスカップリングして、クロスカップリング化合物を得る工程、及び
 (i i) 上記 (i) で得られたクロスカップリング化合物からボロン酸基のマス킹基を除去して、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物を得る工程、
 を含むことを特徴とする製造方法。

10

【 0 0 2 7 】

項 9 . オリゴマー化合物を製造する方法であって、
 (i) 10 族遷移金属触媒の存在下、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有する化合物と、脱離基及びマス킹されたボロン酸基を分子内に有する化合物とをクロスカップリングして、クロスカップリング化合物を得る工程、及び
 (i i) 上記 (i) で得られたクロスカップリング化合物からボロン酸基のマス킹基を除去して、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物を得て、これを上記 (i) の工程の原料として供する工程、
 を含むことを特徴とする製造方法。

20

【 0 0 2 8 】

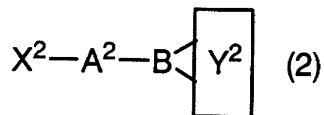
項 10 . 項 9 に記載の製造方法であって、前記 (i) の工程及び (i i) の工程を 2 回以上繰り返すことを特徴とする製造方法。

【 0 0 2 9 】

項 11 . 一般式 (2) :

【 0 0 3 0 】

【 化 6 】



30

【 0 0 3 1 】

(式中、 X^2 は脱離基を示し、 A^2 は置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 Y^2 はホウ素原子に対し少なくとも 1 個の窒素原子で配位する 2 価の基を示す。)

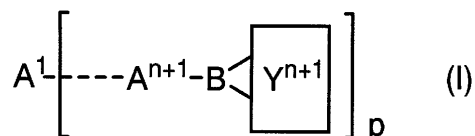
で表される化合物。

【 0 0 3 2 】

項 12 . 一般式 (I) :

【 0 0 3 3 】

【 化 7 】



40

【 0 0 3 4 】

(式中、 n は 1 以上の整数を示し、 $A^1 \sim A^{n+1}$ は同一又は異なって置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 Y^{n+1} はホウ素原子に対し少なくとも 1 個の窒素原子で配位する 2 価の基を示し、 p は 1 以上の整数を示す。)

で表される化合物。

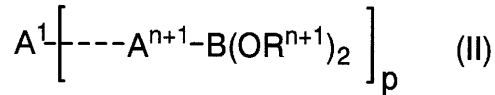
50

【 0 0 3 5 】

項 1 3 . 一般式 (11) :

【 0 0 3 6 】

【 化 8 】



【 0 0 3 7 】

(式中、 n は 1 以上の整数を示し、 $A^1 \sim A^{n+1}$ は同一又は異なって置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 R^{n+1} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基であるか、或いは 2 つの R^{n+1} 同士が結合した基を示し、 p は 1 以上の整数を示す。)

10

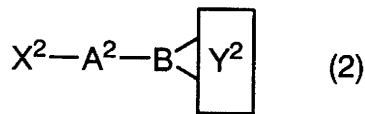
で表される化合物。

【 0 0 3 8 】

項 1 4 . 一般式 (2) :

【 0 0 3 9 】

【 化 9 】



20

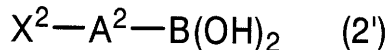
【 0 0 4 0 】

(式中、 X^2 は脱離基を示し、 A^2 は置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 Y^2 はホウ素原子に対し少なくとも 1 個の窒素原子で配位する 2 価の基を示す。)

で表される化合物の製造方法であって、一般式 (2') :

【 0 0 4 1 】

【 化 1 0 】



30

【 0 0 4 2 】

(式中、 X^2 及び A^2 は前記に同じ。)

で表される化合物と、少なくとも 1 個の窒素原子の配位座を有する 2 座配位子化合物とを反応させることを特徴とする製造方法。

【 0 0 4 3 】

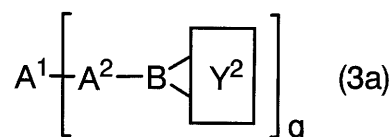
項 1 5 . クロスカップリング化合物を製造する方法であって、10 族遷移金属触媒の存在下、脱離基を有する化合物と、ボロン酸基又はボロン酸エステル基及びマスクされたボロン酸基を分子内に有する化合物とをクロスカップリングすることを特徴とする製造方法。

【 0 0 4 4 】

項 1 6 . 一般式 (3 a) :

【 0 0 4 5 】

【 化 1 1 】



40

【 0 0 4 6 】

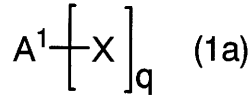
(式中、 A^1 及び A^2 は同一又は異なって置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 Y^2 はホウ素原子に対

50

し少なくとも1個の窒素原子で配位する2価の基を示し、 q は1以上の整数を示す。) で表されるクロスカップリング化合物を製造する方法であって、10族遷移金属触媒の存在下、一般式(1a)：

【0047】

【化12】



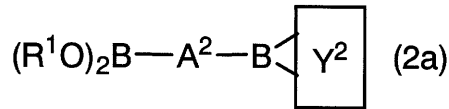
【0048】

(式中、 X は脱離基を示し、 A^1 及び q は前記に同じ。)

で表される化合物と、一般式(2a)：

【0049】

【化13】



【0050】

(式中、 R^1 は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基であるか、或いは2つの R^1 同士が結合した基を示し、 A^2 及び Y^2 は前記に同じ。)

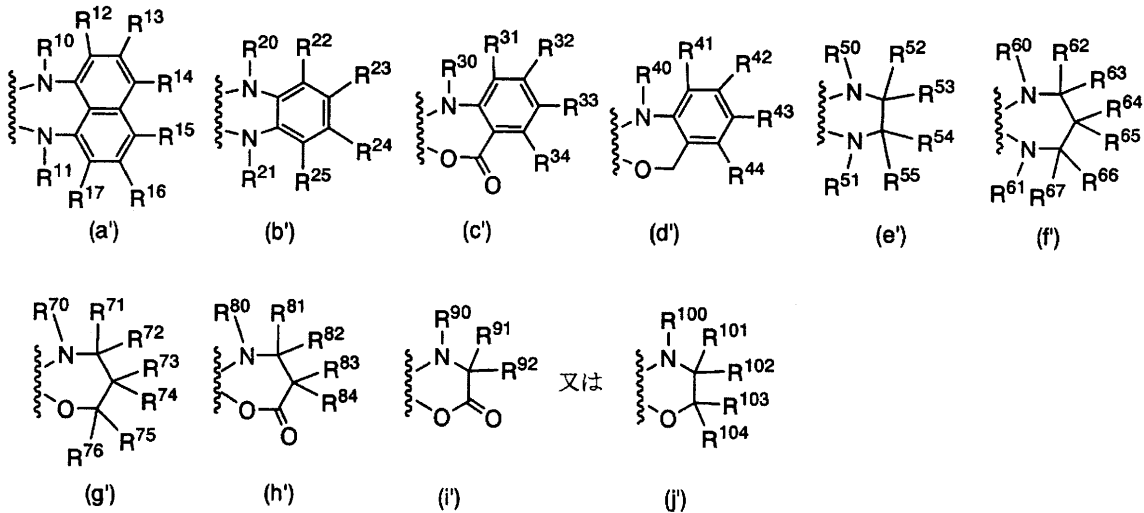
で表される化合物とをクロスカップリングすることを特徴とする項15に記載の製造方法。

【0051】

項17. Y^2 が、式：

【0052】

【化14】



【0053】

(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{30} 、 R^{40} 、 R^{50} 、 R^{51} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{70} 、 R^{80} 、 R^{90} 及び R^{100} は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラキル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 、 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{91} 、 R^{92} 、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 及び R^{104} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよい。)

10

20

30

40

50

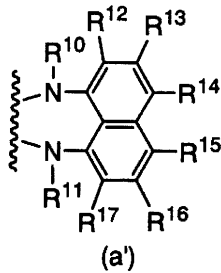
で示される 2 価の基である項 1 6 に記載の製造方法。

【 0 0 5 4 】

項 1 8 . Y^2 が、式：

【 0 0 5 5 】

【 化 1 5 】



10

【 0 0 5 6 】

(式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} は前記に同じ。)

で示される 2 価の基である項 1 7 に記載の製造方法。

【 0 0 5 7 】

項 1 9 . 1 0 族遷移金属触媒がパラジウム触媒又はニッケル触媒である項 1 5 ~ 1 8 のいずれかに記載の製造方法。

20

【 0 0 5 8 】

項 2 0 . X^2 がハロゲン原子、 $TfO-$ 、 $TsO-$ 、 $MsO-$ 又は $(R'O)_2P(O)O-$ (式中、 R' は水素原子又はアルキル基を示す。) である項 1 6 ~ 1 9 のいずれかに記載の製造方法。

【 0 0 5 9 】

項 2 1 . A^1 又は A^2 が同一又は異なって置換されていてよい芳香環又は置換されていてよいヘテロ芳香環である項 1 6 ~ 2 0 のいずれかに記載の製造方法。

【 0 0 6 0 】

項 2 2 . クロスカップリング化合物を製造する方法であって、

(i) 1 0 族遷移金属触媒の存在下、脱離基を有する化合物と、ボロン酸基又はボロン酸エステル基及びマスキングされたボロン酸基を分子内に有する化合物とをクロスカップリングして、クロスカップリング化合物を得る工程、及び

30

(i i) 上記 (i) で得られたクロスカップリング化合物からボロン酸基のマスキング基を除去して、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物を得る工程、

を含むことを特徴とする製造方法。

【 0 0 6 1 】

項 2 3 . オリゴマー化合物を製造する方法であって、

(i) 1 0 族遷移金属触媒の存在下、脱離基を有する化合物と、ボロン酸基又はボロン酸エステル基及びマスキングされたボロン酸基を分子内に有する化合物とをクロスカップリングして、クロスカップリング化合物を得る工程、

40

(i i) 上記 (i) で得られたクロスカップリング化合物からボロン酸基のマスキング基を除去して、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物を得る工程、

(i i i) 1 0 族遷移金属触媒の存在下、上記 (i i) で得られたボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物と、脱離基及びマスキングされたボロン酸基を分子内に有する化合物とをクロスカップリングして、クロスカップリング化合物を得る工程、

を含むことを特徴とする製造方法。

【 0 0 6 2 】

50

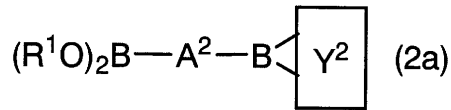
項 2 4 . 項 2 3 に記載の製造方法であって、さらに前記 (i i i) の工程で得られるクロスカップリング化合物を、前記 (i i) の工程の原料に供して、一連の前記 (i i) 及び (i i i) の工程を 2 回以上繰り返すことを特徴とする製造方法。

【 0 0 6 3 】

項 2 5 . 一般式 (2 a) :

【 0 0 6 4 】

【 化 1 6 】



10

【 0 0 6 5 】

(式中、 R^1 は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリアル基であるか、或いは 2 つの R^1 同士が結合した基を示し、 A^2 は置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 Y^2 はホウ素原子に対し少なくとも 1 個の窒素原子で配位する 2 価の基を示す。)

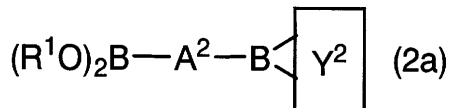
で表される化合物。

【 0 0 6 6 】

項 2 6 . 一般式 (2 a) :

【 0 0 6 7 】

【 化 1 7 】



20

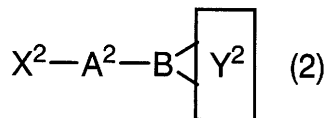
【 0 0 6 8 】

(式中、 R^1 は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリアル基であるか、或いは 2 つの R^1 同士が結合した基を示し、 A^2 は置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 Y^2 はホウ素原子に対し少なくとも 1 個の窒素原子で配位する 2 価の基を示す。)

で表される化合物の製造方法であって、一般式 (2) :

【 0 0 6 9 】

【 化 1 8 】



30

【 0 0 7 0 】

(式中、 X^2 は脱離基を示し、 A^2 及び Y^2 は前記に同じ。)

で表される化合物と、一般式 (2 0) :

【 0 0 7 1 】

【 化 1 9 】



【 0 0 7 2 】

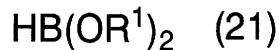
(式中、 R^1 は前記に同じ。)

で表される化合物、又は、一般式 (2 1) :

【 0 0 7 3 】

40

【化20】



【0074】

(式中、 R^1 は前記に同じ。)

で表される化合物とを反応させることを特徴とする製造方法。

【0075】

項27. クロスカップリング化合物を製造する方法であって、10族遷移金属触媒の存在下、固相担体に結合した脱離基を有する化合物と、ボロン酸基又はボロン酸エステル基及びマスクングされたボロン酸基を分子内に有する化合物とをクロスカップリングする

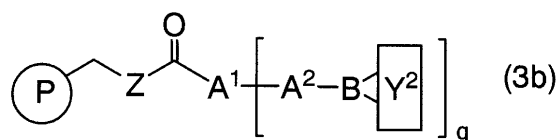
10

【0076】

項28. 一般式(3b)：

【0077】

【化21】



【0078】

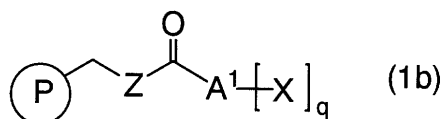
(式中、Pは固相担体を示し、Zは-O-又は-NH-を示し、 A^1 及び A^2 は同一又は異なって置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 Y^2 はホウ素原子に対し少なくとも1個の窒素原子で配位する2価の基を示し、qは1以上の整数を示す。)

20

で表されるクロスカップリング化合物を製造する方法であって、10族遷移金属触媒の存在下、一般式(1b)：

【0079】

【化22】



30

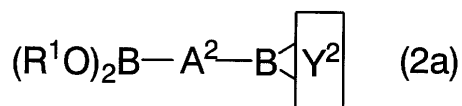
【0080】

(式中、Xは脱離基を示し、P、Z、 A^1 及びqは前記に同じ。)

で表される化合物と、一般式(2a)：

【0081】

【化23】



40

【0082】

(式中、 R^1 は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基であるか、或いは2つの R^1 同士が結合した基を示し、 A^2 及び Y^2 は前記に同じ。)

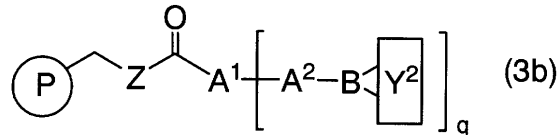
で表される化合物とをクロスカップリングすることを特徴とする項27に記載の製造方法。

【0083】

項29. 一般式(3b)：

【0084】

【化24】



【0085】

(式中、Pは固相担体を示し、Zは-O-又は-NH-を示し、A¹及びA²は同一又は異なって置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、Y²はホウ素原子に対し少なくとも1個の窒素原子で配位する2価の基を示し、qは1以上の整数を示す。)

10

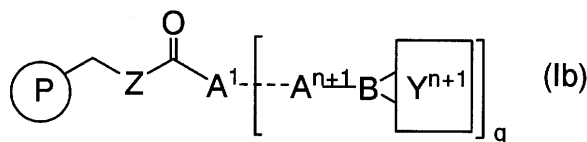
で表されるクロスカップリング化合物。

【0086】

項30. 一般式(Ib)：

【0087】

【化25】



【0088】

(式中、Pは固相担体を示し、Zは-O-又は-NH-を示し、A¹～Aⁿ⁺¹は同一又は異なって置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、Y²はホウ素原子に対し少なくとも1個の窒素原子で配位する2価の基を示し、qは1以上の整数を示す。)

20

で表されるクロスカップリング化合物。

【0089】

項31. クロスカップリング化合物を製造する方法であって、

(i) 10族遷移金属触媒の存在下、固相担体に結合した脱離基を有する化合物と、ボロン酸基又はボロン酸エステル基及びマスクングされたボロン酸基を分子内に有する化合物とをクロスカップリングして、固相担体に結合したクロスカップリング化合物を得る工程、及び

30

(ii) 上記(i)で得られたクロスカップリング化合物からボロン酸基のマスクング基を除去して、固相担体に結合したボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物を得る工程、

を含むことを特徴とする製造方法。

【0090】

項32. オリゴマー化合物を製造する方法であって、

(i) 10族遷移金属触媒の存在下、固相担体に結合した脱離基を有する化合物と、ボロン酸基又はボロン酸エステル基及びマスクングされたボロン酸基を分子内に有する化合物とをクロスカップリングして、固相担体に結合したクロスカップリング化合物を得る工程、

40

(ii) 上記(i)で得られた固相担体に結合したクロスカップリング化合物からボロン酸基のマスクング基を除去して、固相担体に結合したボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物を得る工程、

(iii) 10族遷移金属触媒の存在下、上記(ii)で得られた固相担体に結合したボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物と、脱離基及びマスクングされたボロン酸基を分子内に有する化合物とをクロスカップリングして、固相担体に結合したクロスカップリング化合物を得る工程、

を含むことを特徴とする製造方法。

【0091】

50

項 3 3 . 項 3 2 に記載の製造方法であって、さらに前記 (i i i) の工程で得られる固相担体に結合したクロスカップリング化合物を、前記 (i i) の工程の原料に供して、前記 (i i) 及び (i i i) の一連の工程を 2 回以上繰り返すことを特徴とする製造方法。

【 0 0 9 2 】

項 3 4 . 項 3 3 に記載の製造方法であって、さらに前記 (i i i) の工程で得られる固相担体に結合したクロスカップリング化合物を、 1 0 族遷移金属触媒の存在下、脱離基を有する化合物と反応させた後、固相担体を除去することを特徴とする製造方法。

【 0 0 9 3 】

以下、本発明を詳述する。

10

I . オリゴマー化合物

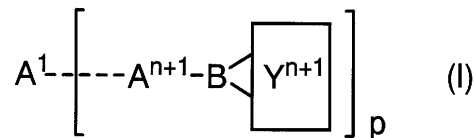
本発明で製造されるオリゴマー化合物は、置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、及び置換されていてもよいアルケンからなる群より選ばれる少なくとも 2 種以上が単結合で連続して結合した化合物を意味する。該単結合は 1 0 族遷移金属を用いたクロスカップリング反応により形成される。

【 0 0 9 4 】

本発明のオリゴマー化合物としては、例えば、一般式 (I) :

【 0 0 9 5 】

【化 2 6 】



20

【 0 0 9 6 】

(式中、 n は 1 以上の整数を示し、 A¹ ~ Aⁿ⁺¹ は同一又は異なって置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 Yⁿ⁺¹ はホウ素原子に対し少なくとも 1 個の窒素原子で配位する 2 価の基を示し、 p は 1 以上の整数を示す。)

で表される化合物を挙げるができる。

【 0 0 9 7 】

n は 1 以上の整数であれば特に限定はない。例えば n は 1 ~ 2 0 の整数が例示される。

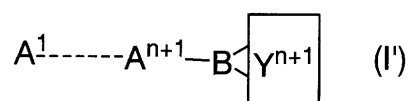
30

【 0 0 9 8 】

p は 1 以上の整数であれば特に限定はない。例えば p は 1 ~ 6 の整数、さらに 1 ~ 3 の整数が例示される。なお、 p が 1 の場合は、オリゴマー化合物は一般式 (I') :

【 0 0 9 9 】

【化 2 7 】



【 0 1 0 0 】

(式中、 n、 A¹ ~ Aⁿ⁺¹ 及び Yⁿ⁺¹ は前記に同じ。)

で表される。

40

【 0 1 0 1 】

A¹ ~ Aⁿ⁺¹ で示される置換されていてもよい芳香環の芳香環としては、単環又は 2 以上の環が縮環したものが挙げられ、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環等が挙げられる。

【 0 1 0 2 】

該芳香環上には置換基を有していても良く、該置換基としては、例えば、アルキル基 (例えば、 C 1 ~ 1 0 アルキル基)、アルケニル基 (例えば、 C 2 ~ 1 0 アルケニル基)、アルキニル基 (例えば、 C 2 ~ 1 0 アルキニル基)、アルコキシ基 (例えば、 C 1 ~ 1 0

50

アルコキシ基)、水酸基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基(例えば、C₁~10アルコキシカルボニル基)、シアノ基、ニトロ基、ケイ素を含む基(例えば、トリアルキルシリル基)、アシル基(例えば、アセチル基、ホルミル基)、アミノカルボニル基、アリール基(例えば、フェニル基)、ヘテロアリール基(例えば、ピリジル基、ピロリル基、フリル基等)、リン原子を含む基(例えば、ジアルキルホスフィノ基、ジアリールホスフィノ基、ジアルキルフォスフォリル基、ジアリールフォスフォリル基、ジアルコキシホスフォリル基、ジアリールオキシホスフォリル基)、硫黄原子を含む基(例えば、チエニル基、スルホ基、スルフィノ基、スルフェノ基等)等が例示される。芳香環には、これらから選ばれる1~3個の置換基を有していても良い。

10

【0103】

A¹~Aⁿ⁺¹で示される置換されていてもよいヘテロ芳香環のヘテロ芳香環としては、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群より選ばれる少なくとも1種のヘテロ原子を含む、単環又は2以上の環が縮環した芳香環が挙げられる。具体的には、単環のヘテロ芳香環としては、例えば、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、チオフェン環、フラン環等が挙げられる。二環のヘテロ芳香環としては、例えば、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、インドリジン環、イソインドール環、インドール環、プリン環、イソキノリン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環等が挙げられる。三環のヘテロ芳香環としては、例えば、フェ

20

【0104】

該ヘテロ芳香環上には置換基を有していても良く、該置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、C₁~10アルキル基)、アルケニル基(例えば、C₂~10アルケニル基)、アルキニル基(例えば、C₂~10アルキニル基)、アルコキシ基(例えば、C₁~10アルコキシ基)、水酸基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基(例えば、C₁~10アルコキシカルボニル基)、シアノ基、ニトロ基、ケイ素を含む基(例えば、トリアルキルシリル基)、アシル基(例えば、アセチル基、ホルミル基)、アミノカルボニル基、アリール基(例えば、フェニル基)、ヘテロアリール基(例えば、ピリジル基、ピロリル基、フリル基等)、リン原子を含む基(

30

【0105】

A¹~Aⁿ⁺¹で示される置換されていてもよいアルケンのアルケンとしては、C₂~10の直鎖、分岐鎖又は環状のアルケンがあげられる。該アルケンは、炭素-炭素の二重結合が1個又は2個以上有していてもよく、該二重結合が置換基を有する場合には、トランス又はシス、或いはE体又はZ体のいずれの幾何異性体であってもよい。また、該二重結合が2個以上有する場合、該二重結合は共役していてもしていなくてもよい。鎖状のアルケンとしては、例えば、エチレン、プロペン、ブタジエン等が例示される。環状のアルケンとしては、例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン等があげられる。さらに、金属原子(ホウ素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子等)を環内に含む環状アルケンであってもよく、例えば、シロール(シラシクロペンタジエン)、ボロール、ゲルモール等が挙げられる。

40

【0106】

該アルケンには置換基を有していても良く、該置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、C₁~10アルキル基)、アルケニル基(例えば、C₂~10アルケニル基)、アルキニル基(例えば、C₂~10アルキニル基)、アルコキシ基(例えば、C₁~10

50

アルコキシ基)、水酸基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基(例えば、C₁~10アルコキシカルボニル基)、シアノ基、ニトロ基、ケイ素を含む基(例えば、トリアルキルシリル基)、アシル基(例えば、アセチル基、ホルミル基)、アミノカルボニル基、アリール基(例えば、フェニル基)、ヘテロアリール基(例えば、ピリジル基、ピロリル基、フリル基等)、リン原子を含む基(例えば、ジアルキルホスフィノ基、ジアリールホスフィノ基、ジアルキルフォスフォリル基、ジアリールフォスフォリル基、ジアルコキシホスフォリル基、ジアリールオキシホスフォリル基)、硫黄原子を含む基(例えば、チエニル基、スルホ基、スルフィノ基、スルフェノ基)等が例示される。該アルケンには、これらから選ばれる1~3個の置換基を有していても良い。

10

【0107】

なお、上記したA¹~Aⁿ⁺¹の種類やnの大きさは、製造されるオリゴマー化合物の用途に応じて適宜選択することができる。また、A¹~Aⁿ⁺¹はいずれも単結合で連結されるが、通常該単結合は炭素(sp²)-炭素(sp²)結合からなる。

【0108】

Yⁿ⁺¹で示されるホウ素原子に対し少なくとも1個の窒素原子で配位する2価の基としては、ホウ素原子に対して配位することができる2個の窒素原子を有する2価の基、或いは、ホウ素原子に対して配位することができる1個の窒素原子と他の1個のヘテロ原子(例えば、酸素原子等)とを有する2価の基が挙げられ、10族遷移金属存在下のクロスカップリング反応条件下でホウ素原子の反応性をマスクすることができる基(マスキング基)として機能するものであれば特に限定はない。

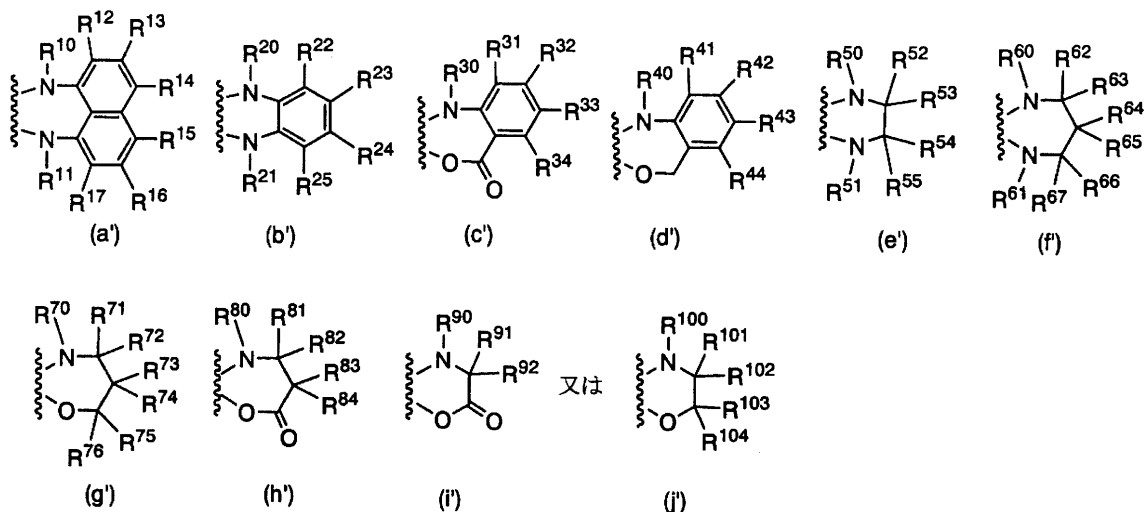
20

【0109】

Yⁿ⁺¹としては、例えば、式:

【0110】

【化28】



30

【0111】

(式中、R¹⁰、R¹¹、R²⁰、R²¹、R³⁰、R⁴⁰、R⁵⁰、R⁵¹、R⁶⁰、R⁶¹、R⁷⁰、R⁸⁰、R⁹⁰及びR¹⁰⁰は同一又は異なって水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R⁴¹、R⁴²、R⁴³、R⁴⁴、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶、R⁶⁷、R⁷¹、R⁷²、R⁷³、R⁷⁴、R⁷⁵、R⁷⁶、R⁸¹、R⁸²、R⁸³、R⁸⁴、R⁹¹、R⁹²、R¹⁰¹、R¹⁰²、R¹⁰³及びR¹⁰⁴は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、或いは、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が結合して環を形成していてもよい。)で示される2価の基が挙げられる。

40

50

【0112】

上記の R^{10} 、 R^{11} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{30} 、 R^{40} 、 R^{50} 、 R^{51} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{70} 、 R^{80} 、 R^{90} 及び R^{100} として、好ましくは水素原子、C1~6のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基）、C2~10のアルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基、クロチル基）、C6~10のアリール基（例えば、フェニル基、トルイル基）又はC7~10のアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基）が挙げられる。

【0113】

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 、 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{91} 、 R^{92} 、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 及び R^{104} として好ましくは、水素原子、C1~6のアルキル基（特にメチル基）又はフェニル基、或いは、式(a')~(h')及び(j')で示される2価の基において、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が末端で結合してシクロペンタン環、シクロヘキサン環又はシクロヘプタン環を形成したものが好ましい。なお、式(e')~(h')及び(j')で示される2価の基において、隣接する炭素原子に結合する2つのアルキル基が末端で結合して環を形成する場合には、その2つの基が結合する隣接する炭素原子の立体配置は、シン体又はアンチ体のいずれであってもよい。また、(e')~(j')で示される2価の基において、1つの炭素原子に結合する2つのアルキル基が末端で結合してスピロ環、例えばシクロプロパン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環又はシクロヘプタン環等を形成したものであってもよい。

【0114】

具体的には、(a')で示される2価の基としては、 R^{10} 及び R^{11} が同一又は異なって水素原子又はメチル基のものが例示される。また、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} がいずれも水素原子のものが例示される。

【0115】

(b')で示される2価の基としては、 R^{21} 及び R^{30} が同一又は異なって水素原子又はメチル基のものが例示される。また、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} がいずれも水素原子のもの、或いは、 R^{22} 及び R^{25} が水素原子であり R^{23} 及び R^{24} がメチル基のものが例示される。

【0116】

(c')で示される2価の基としては、 R^{30} が水素原子又はメチル基のものが例示される。また、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 及び R^{34} がいずれも水素原子のものが例示される。

【0117】

(d')で示される2価の基としては、 R^{40} が水素原子又はメチル基のものが例示される。また、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 及び R^{44} がいずれも水素原子のものが例示される。

【0118】

(e')で示される2価の基としては、 R^{50} 及び R^{51} が水素原子、メチル基又はフェニル基のものが例示される。また、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 及び R^{55} がいずれも水素原子のもの、 R^{52} 及び R^{54} が水素原子であり R^{53} 及び R^{55} がフェニル基のもの、或いは、 R^{52} 及び R^{54} が $-(CH_2)_4-$ として環をなし R^{53} 及び R^{55} が水素原子のものが例示される。

【0119】

(f')で示される2価の基としては、 R^{60} 及び R^{61} が水素原子又はメチル基のものが例示される。また、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 及び R^{67} がいずれも水素原子のものが例示される。

【0120】

10

20

30

40

50

(g')で示される2価の基としては、 R^{70} が水素原子又はメチル基のものが例示される。また、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} 及び R^{76} がいずれも水素原子のものが例示される。

【0121】

(h')で示される2価の基としては、 R^{80} が水素原子又はメチル基のものが例示される。また、 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 及び R^{84} がいずれも水素原子のもの、或いは、 R^{81} 及び R^{82} が水素原子であり R^{83} 及び R^{84} がメチル基のものが例示される。

【0122】

(i')で示される2価の基としては、 R^{90} が水素原子又はメチル基のものが例示される。また、 R^{91} 及び R^{92} がいずれも水素原子のものが例示される。

10

【0123】

(j')で示される2価の基としては、 R^{100} が水素原子又はメチル基のものが例示される。また、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 及び R^{104} がいずれも水素原子のもの、いずれもメチル基のもの、或いは、 R^{101} 及び R^{102} が水素原子であり R^{103} 及び R^{104} がメチル基のものが例示される。

【0124】

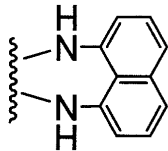
好ましい Y^{n+1} としては、上記の(a')~(j')で示される2価の基のうち、(a')、(b')、(e')又は(f')で示される2価の基が好ましく、そのうち(a')で示される2価の基がより好ましい。特に、(a')で示される2価の基において、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} の全てが水素原子

20

である1,8-ジアミノナフタレンに由来する基、即ち、式：

【0125】

【化29】



【0126】

で示される基が好ましい。

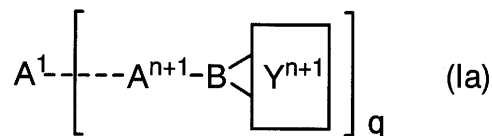
30

【0127】

本発明のオリゴマー化合物の他の例としては、例えば、一般式(Ia)：

【0128】

【化30】



【0129】

(式中、 n は1以上の整数を示し、 $A^1 \sim A^{n+1}$ は同一又は異なって置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 Y^{n+1} はホウ素原子に対し少なくとも1個の窒素原子で配位する2価の基を示し、 q は1以上の整数を示す。)

40

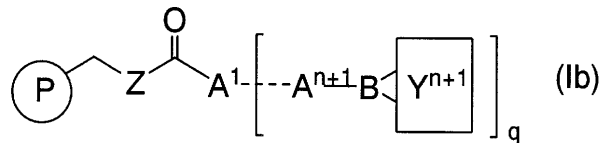
で表される化合物が挙げられる。 n 、 $A^1 \sim A^{n+1}$ 及び Y^{n+1} の定義は前記と同じである。 q は1以上の整数であれば特に限定はない。例えば q は1~6の整数、さらに1~3の整数が例示される。

【0130】

本発明のオリゴマー化合物の他の例としては、例えば、一般式(Ib)：

【0131】

【化 3 1】



【0132】

(式中、Pは固相担体を示し、Zは-O-又は-NH-を示し、 $A^1 \sim A^{n+1}$ は同一又は異なって置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、 Y^{n+1} はホウ素原子に対し少なくとも1個の窒素原子で配位する2価の基を示し、qは1以上の整数を示す。)

で表される化合物が挙げられる。n、 $A^1 \sim A^{n+1}$ 、 Y^{n+1} 及びqの定義は前記と同じである。

10

II. オリゴマー化合物の製造

次に、本発明のオリゴマー化合物の製造方法を第1方法及び第2方法に分けて説明する。

[第1方法]

本発明のオリゴマー化合物の製造方法では、10族遷移金属触媒の存在下、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有する化合物と、脱離基及びマスキングされたボロン酸基を分子内に有する化合物とをクロスカップリングすることを特徴とする。

20

【0133】

具体的には、(i) 10族遷移金属触媒の存在下、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有する化合物と、脱離基及びマスキングされたボロン酸基を分子内に有する化合物とをクロスカップリングして、クロスカップリング化合物を得る工程、及び(ii) 上記(i)で得られたクロスカップリング化合物からボロン酸基のマスキング基を除去して、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物を得て、これを上記(i)の工程の原料として供する工程、を含むことを特徴とする。

【0134】

さらに、上記(i)の工程及び(ii)の工程を2回以上繰り返すことにより複数のクロスカップリング反応を行い、オリゴマー化合物を伸長させることができる。上記(i)及び(ii)の工程を1回又は2回以上繰り返すことにより、図1のような従来型の重合度がランダムなホモポリマーを生成することなく、化学構造及び分子量が均一なオリゴマー化合物を効率的に製造することができる(図2)。

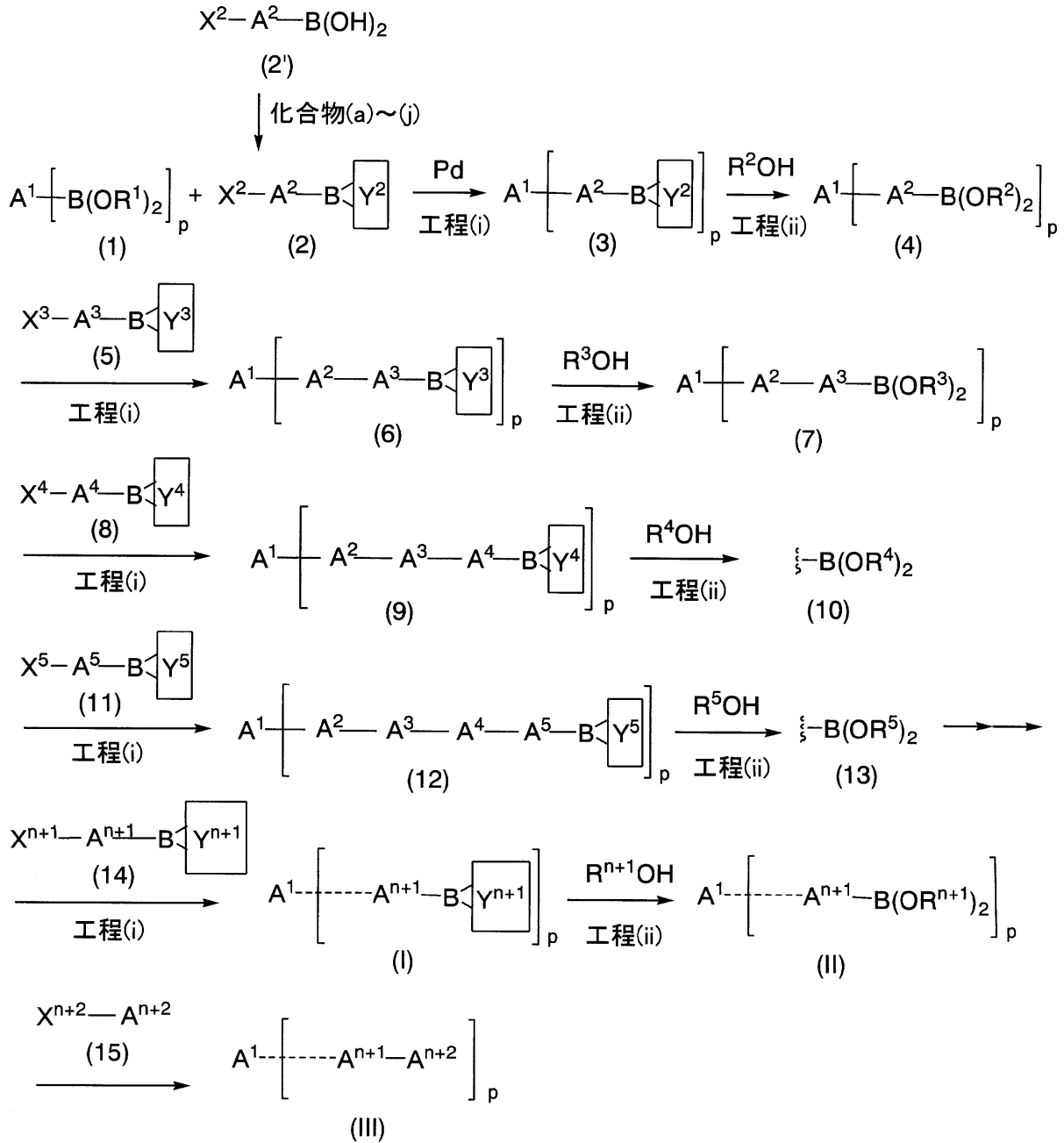
30

【0135】

典型例である一般式(I)、(II)及び(III)で表されるオリゴマー化合物の製造方法を以下に示す。

【0136】

【化32】



10

20

30

【0137】

(式中、nは1以上の整数を示し、A¹~Aⁿ⁺²は同一又は異なって置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、Y²~Yⁿ⁺¹は同一又は異なってホウ素原子に対し少なくとも1個の窒素原子で配位する2価の基を示し、X²~Xⁿ⁺²は同一又は異なって脱離基を示し、R¹~Rⁿ⁺¹は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基であるか、或いは2つのR¹~Rⁿ⁺¹同士が結合した基を示し、pは1以上の整数を示す。)

40

R¹~Rⁿ⁺¹で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のC1~6のアルキル基が例示され、また、アリール基としては、フェニル基、トルイル基等が例示される。2つのR¹~Rⁿ⁺¹同士が結合した基の場合、アルキレン基(特にC2~6アルキレン基)、1,2-ジフェニレン基等が例示される。アルキレン基としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ピナコール等の二価アルコールから2つの水酸基を除いた二価のアルキレン基が例示される。

【0138】

換言すれば、式：-B(OR¹)₂ないし式：-B(ORⁿ⁺¹)₂で示される基とし

50

ては、ボロン酸基、ボロン酸と一価アルコールから得られるボロン酸ジアルキルエステル基、ボロン酸とヒドロキシアリールから得られるボロン酸ジアリールエステル基、ボロン酸と二価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、ピナコール、カテコール等）から得られる環状ボロン酸エステル基等が挙げられる。

【0139】

$X^2 \sim X^{n+2}$ で示される脱離基としては、ハロゲン原子（特に、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、トリフラート（ $-OTf$ ）、トシラート（ $-OTs$ ）、メシラート（ $-OMs$ ）、 $-OP(O)(OR')$ ₂（式中、 R' は水素原子又はアルキル基を示す。）等が挙げられる。好ましくは、臭素原子、ヨウ素原子、 $-OTf$ である。

【0140】

各工程を上記反応式に従い説明する。

【0141】

工程 (i)

工程 (i) では、10 族遷移金属触媒の存在下、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有する化合物と、脱離基及びマスキングされたボロン酸基を分子内に有する化合物とをクロスカップリングして、クロスカップリング化合物を得る。

【0142】

ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有する化合物としては、例えば、一般式 (1) で示される化合物が挙げられる。かかる化合物は、分子内にボロン酸基又はボロン酸エステル基（ $-B(OR^1)$ ₂ で示される基）を少なくとも1つ有していれば良く、市販されているか或いは当業者が容易に製造できる化合物である。また、これは本発明のオリゴマー化合物の基点となる化合物である。この化合物は、そのまま本反応に供して液相法によりオリゴマーを伸長することができる。或いは、 A^1 上の官能基を用いて固相担体に結合担持してから、固相法によりオリゴマーを伸長させることもできる。

【0143】

脱離基及びマスキングされたボロン酸基を分子内に有する化合物としては、一般式 (2) で示される化合物が挙げられる。かかる化合物は、分子内に脱離基（ X^2 ）と、2 価の基（ Y^2 ）でマスキングされたボロン酸基を有している。脱離基（ X^2 ）としては、上記したものが挙げられ、好ましくは、臭素原子、ヨウ素原子、 $-OTf$ である。ボロン酸基をマスキングする 2 価の基（ Y^2 ）としては、上記した (a') ~ (j') のいずれかの基が挙げられる。

【0144】

具体的には、下記一般式で示される化合物が例示される。

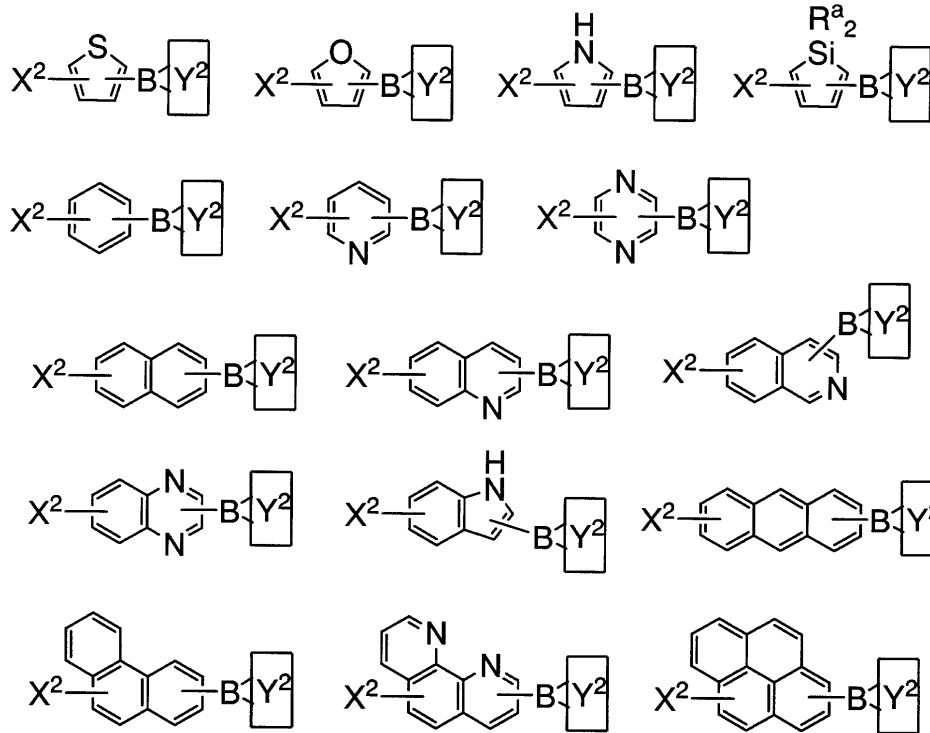
【0145】

10

20

30

【化33】



10

20

【0146】

(式中、 R^a はアルキル基又はアリール基を示す。 X^2 及び Y^2 は前記に同じであり、 X^2 及びホウ素原子はそれぞれ環上のいずれの炭素に置換していてもよい。)

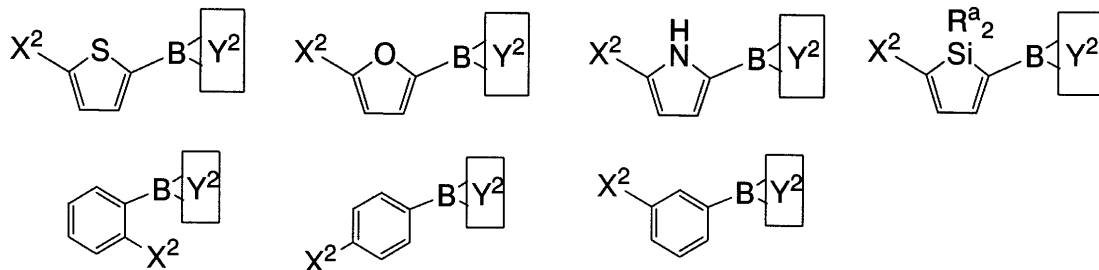
R^a で示されるアルキル基としては、C1~10の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル等が例示される。また、アリール基としては、フェニル、トルイル、ナフチル、アンズリル等が挙げられる。なお、上記の芳香環又はヘテロ芳香環には上記した置換基を有していても良い。

【0147】

より具体的には、下記一般式で示される化合物が例示される。

【0148】

【化34】



40

【0149】

(式中、 X^2 、 Y^2 及び R^a は前記に同じ。)

好ましい X^2 としては、臭素原子、ヨウ素原子、 $-OTf$ である。特に好ましくは臭素原子又はヨウ素原子である。

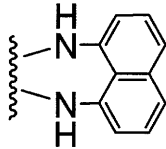
【0150】

好ましい Y^2 としては、上記の(a')で示される2価の基が挙げられ、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} の全てが水素原子である1,8-ジアミノナフタレンに由来する基、即ち、式：

【0151】

50

【化35】



【0152】

で示される基が好ましい。

【0153】

脱離基及びマスキングされたボロン酸基を分子内に有する化合物（例えば、一般式（2）で示される化合物）の使用量は、ボロン酸基を有する化合物（例えば、一般式（1）で示される化合物）中のボロン酸基の数に応じて適宜選択することができる。例えば、 $p = 1$ の時は、ボロン酸基を有する化合物1モルに対して、0.2～5.0モル程度、好ましくは0.5～1.5モル程度であればよい。また、 $p = 2$ の時は、ボロン酸基を有する化合物1モルに対して、2.0～10.0モル程度、 $p = 3$ の時は、ボロン酸基を有する化合物1モルに対して、3.0～15.0モル程度であればよい。

10

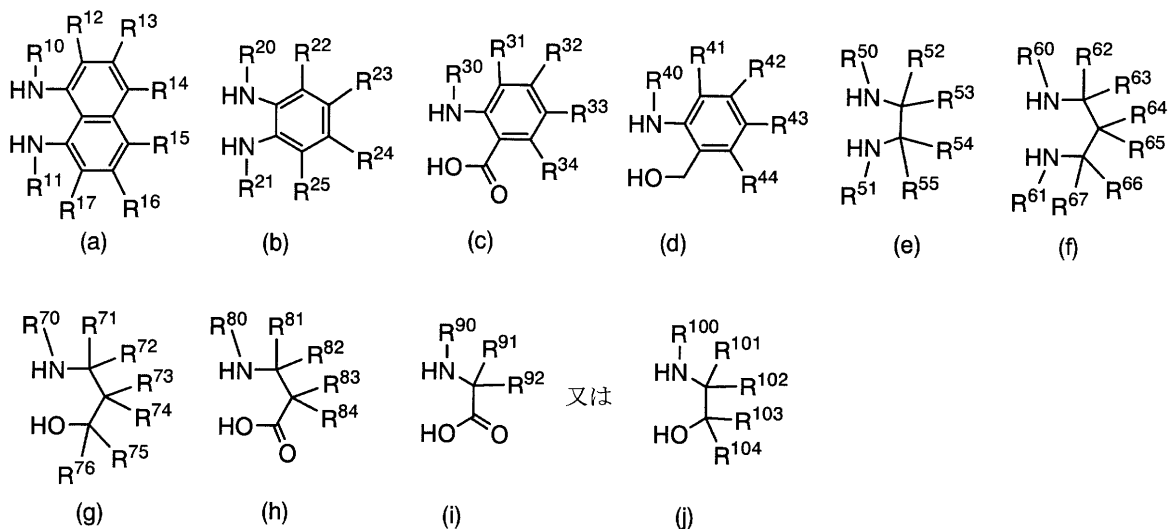
【0154】

なお、脱離基及びマスキングされたボロン酸基を分子内に有する化合物は、ボロン酸基を有する化合物と、少なくとも1個の窒素原子の配位座を有する2座配位子化合物（マスキング化合物）とを脱水縮合することにより製造することができる。具体的には、一般式（2）で示される化合物は、一般式（2'）で示されるボロン酸基を有する化合物と、以下に示す、一般式（a）～（j）：

20

【0155】

【化36】



30

【0156】

（式中、記号は前記に同じ。）

40

で表される化合物（マスキング化合物）のいずれかを反応させて製造することができる。例えば、一般式（2'）で示される化合物と、一般式（a）～（j）のいずれかの化合物との等モル量を、溶媒（例えば、トルエン）中、必要に応じ触媒（例えば、パラトルエンスルホン酸）存在下に反応させて製造することができる。反応はジーン・スターク装置等を用いて水を共沸除去しながら行うことができる。反応終了後は、カラムクロマトグラフィー、再結晶等により精製して、一般式（2）で示される化合物を得る。なお、一般式（5）、（8）、（11）、（14）・・・で表される化合物も同様にして、製造することができる。なお、一般式（2'）で表される化合物は、当業者が容易に製造することができる。

【0157】

50

工程(i)で用いる10属遷移金属触媒としては、典型的にはパラジウム触媒又はニッケル触媒が挙げられる。

【0158】

パラジウム触媒としては、通常用いられる0価又は2価のものであれば特に限定はなく、例えば、パラジウムブロマイド、パラジウムクロライド、パラジウムヨード、パラジウムシアニド、パラジウムアセテート、パラジウムトリフルオロアセテート、パラジウムアセチルアセトナト[$\text{Pd}(\text{acac})_2$]、ジアセテートビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム[$\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$]、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム[$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$]、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム[$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$]、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム[$\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$]、ジクロロ[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]パラジウム[$\text{Pd}(\text{dppe})\text{Cl}_2$]、ジクロロ[1,1-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム[$\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$]、ジクロロビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム[$\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2\text{Cl}_2$]、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム[$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$]、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム[$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$]、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム[$\text{Pd}(\text{dba})_2$]、ビス(トリtert-ブチルホスフィン)パラジウム[$\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu})_3$]、等が挙げられる。そのうち、反応収率と反応速度の点から、が、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム[$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$]、ジクロロ[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]パラジウム[$\text{Pd}(\text{dppe})\text{Cl}_2$]、ビス(トリtert-ブチルホスフィン)パラジウム等のホスフィン系触媒が好ましい。特に、ビス(トリtert-ブチルホスフィン)パラジウムが好ましい。

【0159】

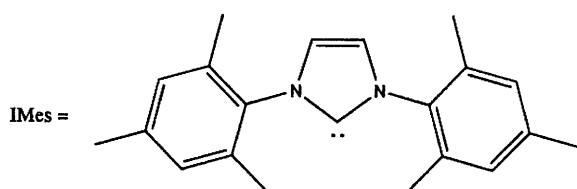
上記の他に、クロスカップリング反応系中において、上記のパラジウム触媒と配位子とから調製されるパラジウム触媒を用いることもできる。配位子としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ(n-ブチル)ホスフィン、トリ(tert-ブチル)ホスフィン、ジ(tert-ブチル)メチルホスフィン、トリ(i-プロピル)ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ(o-トリル)ホスフィン、トリ(2-フリル)ホスフィンが挙げられる。特に、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 等のホスフィンを持たないパラジウム触媒とトリ(tert-ブチル)ホスフィン、(2,2'-ビフェニル)ジシクロヘキシルホスフィン、あるいはトリフェニルホスフィン等のホスフィン配位子から調製される触媒が好ましい。

【0160】

また、ニッケル触媒としては、通常用いられる0価又は2価のものであれば特に限定はなく、例えば、[$\text{NiCl}_2(\text{dppf}) + \text{BuLi}$ (還元剤)]、[$\text{NiCl}_2(\text{dppf})$]、[$\text{NiCl}_2(\text{dppe}) + \text{TPPTS}$ (トリフェニルホスフィントリ-m-スルホン酸ナトリウム)]、[$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$]、[$\text{Ni}/\text{C} + \text{PPh}_3$]、[$\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)$]、[$\text{Ni}(\text{cod})_2 + \text{PCy}_3$]、[$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]、[$\text{Ni}(\text{cod})_2 + \text{IMes}$]等が例示される。なお、IMesは、下記で示される化合物である。

【0161】

【化37】



【0162】

10

20

30

40

50

10 属遷移金属触媒の使用量は、原料のボロン酸基又はボロン酸エステル基を有する化合物（一般式（1）で表される化合物）1モルに対して、0.0001～1モル程度、好ましくは0.001～0.5モル程度、より好ましくは0.001～0.2モル程度である。

【0163】

上記の10属遷移金属触媒のうち、好ましくはパラジウム触媒である。

【0164】

また、反応系中で10属遷移金属触媒を調製する場合には、配位子の使用量は、原料のボロン酸基又はボロン酸エステル基を有する化合物（一般式（1）で表される化合物）1モルに対して、0.0001～1モル程度、好ましくは0.001～0.5モル程度、より好ましくは0.001～0.2モル程度である。また、配位子の使用量は、触媒中の10属遷移金属原子1モルに対して、1～10モル程度、好ましくは1～4モル程度であればよい。

10

【0165】

上記の10属遷移金属触媒（特にパラジウム触媒）に加えて、ホウ素原子の活性化剤を添加する。ホウ素原子の活性化剤は、鈴木-宮浦クロスカップリング反応において、ホウ素上にアート錯体を形成し得る試薬であれば特に限定はなく、例えば、フッ化カリウム、フッ化セシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、リン酸カリウム等が挙げられる。好ましくは、フッ化セシウム、炭酸セシウム又はリン酸カリウムである。ホウ素原子の活性化剤の使用量は、原料のボロン酸基又はボロン酸エステル基を有する化合物（一般式（1）で表される化合物）1モルに対して、0.5～5.0モル程度、好ましくは1.0～3.0モル程度である。

20

【0166】

クロスカップリング反応の反応溶媒としては、触媒の種類、原料化合物の種類等に応じて適宜選択すれば良く、反応に影響を及ぼさない限り特に限定されない。例えば、水；トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類；塩化メチル、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジブromoエタン等のハロゲン化炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル等のニトリル類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても、二種以上適宜組み合わせ用いてもよい。好ましくは、テトラヒドロフラン又はジオキサンである。

30

【0167】

本反応の反応温度は、通常0～120程度で行うことができ、好ましくは20～80程度である。反応温度が高すぎると反応の制御が困難になり、低すぎると反応速度が遅くなるため好ましくない。反応時間は、反応温度、反応基質、10属遷移金属触媒等の種類等により異なるが、通常1分～24時間、好ましくは10分～3時間である。超音波やマイクロ波の照射により反応時間は著しく短縮される。

40

【0168】

反応終了後は、粗生成物をカラムクロマトグラフィーや再結晶等の公知の精製手段を用いて精製して、クロスカップリング化合物（例えば、一般式（3）で示される化合物）を得る。なお、反応スキームで示される他の工程（i）も、上記と同様にして反応させることができる。

【0169】

工程（ii）

工程（ii）では、上記（i）で得られたクロスカップリング化合物からボロン酸基のマスクング基を除去して、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリン

50

グ化合物を得る。さらに、これを上記 (i) の工程の原料として供する。

【 0 1 7 0 】

ボロン酸基のマスクング基 (Y^2) は、通常、酸の存在下加溶媒分解して除去することができる。具体的には、一般式 (3) で示される化合物を、溶媒中、酸で処理することにより行える。酸としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、p - トルエンスルホン酸などのプロトン酸に加え、塩化亜鉛、シリルトリフラート、塩化アルミ、四塩化チタン、テトライソプロポキシチタンなどのルイス酸等が挙げられる。加溶媒分解は通常室温 (1 0 ~ 3 0 程度) で 1 ~ 5 時間程度で実施できる。

【 0 1 7 1 】

マスクされたボロン酸基は、通常、水を含む溶媒中で酸の存在下で反応させることにより、加水分解されてボロン酸基に変換される。また、マスクされたボロン酸基は、水を含まない反応系において酸の存在下でアルコール (上記 R^2OH に相当する) と反応させることにより、アルコリシスして該アルコールに由来するボロン酸エステル基に変換される。例えば、マスクされたボロン酸基を、メタノール中で酸と反応させると、ボロン酸ジメチルエステル基 ($-B(OMe)_2$) が得られ、また、ピナコール等のジオールと反応させると、ボロン酸ピナコールエステル基 ($-B(pin)_2$) が得られる。

10

【 0 1 7 2 】

反応終了後は、粗生成物をカラムクロマトグラフィー等の公知の精製手段を用いて、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物 (例えば、一般式 (4) で示される化合物) を得る。これにより、1 0 属遷移金属触媒による反応性が回復する。

20

【 0 1 7 3 】

なお、上記加溶媒分解により除去されるマスクング化合物 (例えば、一般式 (a) ~ (j) で示される化合物) は、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物を回収した後、水層を塩基性にしたり、緩衝液で所定の pH にするなどして水相と分離して回収することができる。例えば、マスクング化合物が一般式 (a) で示される化合物 (特に 1,8 - ジアミノナフタレン) の場合は、所望の一般式 (4) で示される化合物を回収した後、水層を塩基性 (例えば、NaOH 水溶液) にすることにより回収することができる。回収した該マスクング化合物は、例えば、式 (5)、(8)、(1 1)、(1 4) 等で示される化合物の製造原料として用いることもできる。

30

【 0 1 7 4 】

得られたボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物 (例えば、一般式 (4) で示される化合物) は、上記工程 (i) の 1 0 属遷移金属触媒によるクロスカップリング工程に供することができる。カップリングの相手は、脱離基及びマスクングされたボロン酸基を分子内に有する化合物 (例えば、一般式 (5) で示される化合物) であり、この化合物は先のクロスカップリングに用いた化合物 (例えば、一般式 (2) で示される化合物) と同一又は異なってもよい。その製法は、上記の工程 (i) で記載したと同様に、対応するボロン酸基を有する化合物と、一般式 (a) ~ (j) のいずれかの化合物とを反応させて製造できる。

【 0 1 7 5 】

このように、前記 (i) 及び (i i) の工程を繰り返すことにより、クロスカップリング反応及びマスクング基の除去が繰り返されて炭素 - 炭素結合が伸長され、化学構造が均一なオリゴマー化合物を製造できる。例えば、上記の工程 (i) 及び (i i) を n 回 (n は 1 以上の整数、特に 2 以上の整数) 行うことにより、一般式 (I) で表される化合物が製造される。

40

【 0 1 7 6 】

得られる一般式 (I) で表されるオリゴマー化合物は、上記工程 (i i) と同様にして、一般式 : $R^{n+1}OH$ を用いて加溶媒分解して、一般式 (II) で表されるオリゴマー化合物とすることもできる。一般式 (II) で表されるオリゴマー化合物を、上記工程 (i) と同様にして、一般式 (1 5) で表される化合物とクロスカップリング反応に付して、一

50

般式(III)で表されるオリゴマー化合物を得ることができる。一般式(15)で表される化合物の A^{n+2} は A^{n+2} と同義であり、同一又は異なってもよい。

【0177】

本発明の製法において、各繰り返し工程において、脱離基及びマスクされたボロン酸基を分子内に有する化合物の構造を同一にすれば、ホモオリゴマーを製造することができる。一方、該化合物の構造を変化させることにより(例えば、式(5)、(8)、(11)、(14)等で示される化合物を変えることにより)、コオリゴマーを製造することができる。このように多様なオリゴマー化合物の合成が可能となる。例えば、図3を参照。

【0178】

本製造方法は、この様なメリットを有していることから、自動合成装置を用いた精密合成に適した製造方法であると言える。

【0179】

本製造方法をコンビナトリアルケミストリーの中核技術である「固相合成」へ応用することもできる。固相合成は、固相担体(主としてポリスチレン樹脂:100~500meshの粒子)上に化合物を結合させて、該固相担体上で化合物を合成する方法をいう。担体は溶媒に不溶なため、反応後の試薬は溶媒で洗浄するだけで除去可能であり、担体上には目的の化合物が残る。即ち、反応後の後処理が簡便で中間体の精製が不要となり、合成スピードも速く、従来の液相合成に比べて優れた点が多いことが特徴である。本発明の製造方法を固相合成へ応用することにより、自動合成化は極めて簡便になる。

【0180】

例えば、本発明の原料化合物である式(1)で示される化合物の A^1 を、所定の固相担体と結合させて、本発明のクロスカップリング及び脱マスク基を繰り返し行うことにより、固相担体上にオリゴマー化合物を伸長させ、その後、固相担体と A^1 を切断して、オリゴマー化合物を製造することができる。

[第2方法]

本発明のオリゴマー化合物の製造方法では、10族遷移金属触媒の存在下、脱離基を有する化合物と、ボロン酸基又はボロン酸エステル基及びマスクされたボロン酸基を分子内に有する化合物とをクロスカップリングすることを特徴とする。

【0181】

具体的には、(i)10族遷移金属触媒の存在下、脱離基を有する化合物と、ボロン酸基又はボロン酸エステル基及びマスクされたボロン酸基を分子内に有する化合物とをクロスカップリングして、クロスカップリング化合物を得る工程、及び(ii)上記(i)で得られたクロスカップリング化合物からボロン酸基のマスク基を除去して、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物を得る工程、を含むことを特徴とする。

【0182】

さらに、(iii)10族遷移金属触媒の存在下、上記(ii)で得られたボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物と、脱離基及びマスクされたボロン酸基を分子内に有する化合物とをクロスカップリングして、クロスカップリング化合物を得る工程、を含めることができる。

【0183】

さらに、前記(iii)の工程で得られるクロスカップリング化合物を、前記(ii)の工程の原料に供して、一連の前記(ii)及び(iii)の工程を2回以上繰り返すことにより、カップリング反応により伸張されたオリゴマー化合物を得ることができる。これにより、化学構造及び分子量が均一なオリゴマー化合物を効率的に製造することができる。

【0184】

典型例である一般式(Ia)、(IIa)及び(IIIa)で表されるオリゴマー化合物の製造方法を以下に示す。

10

20

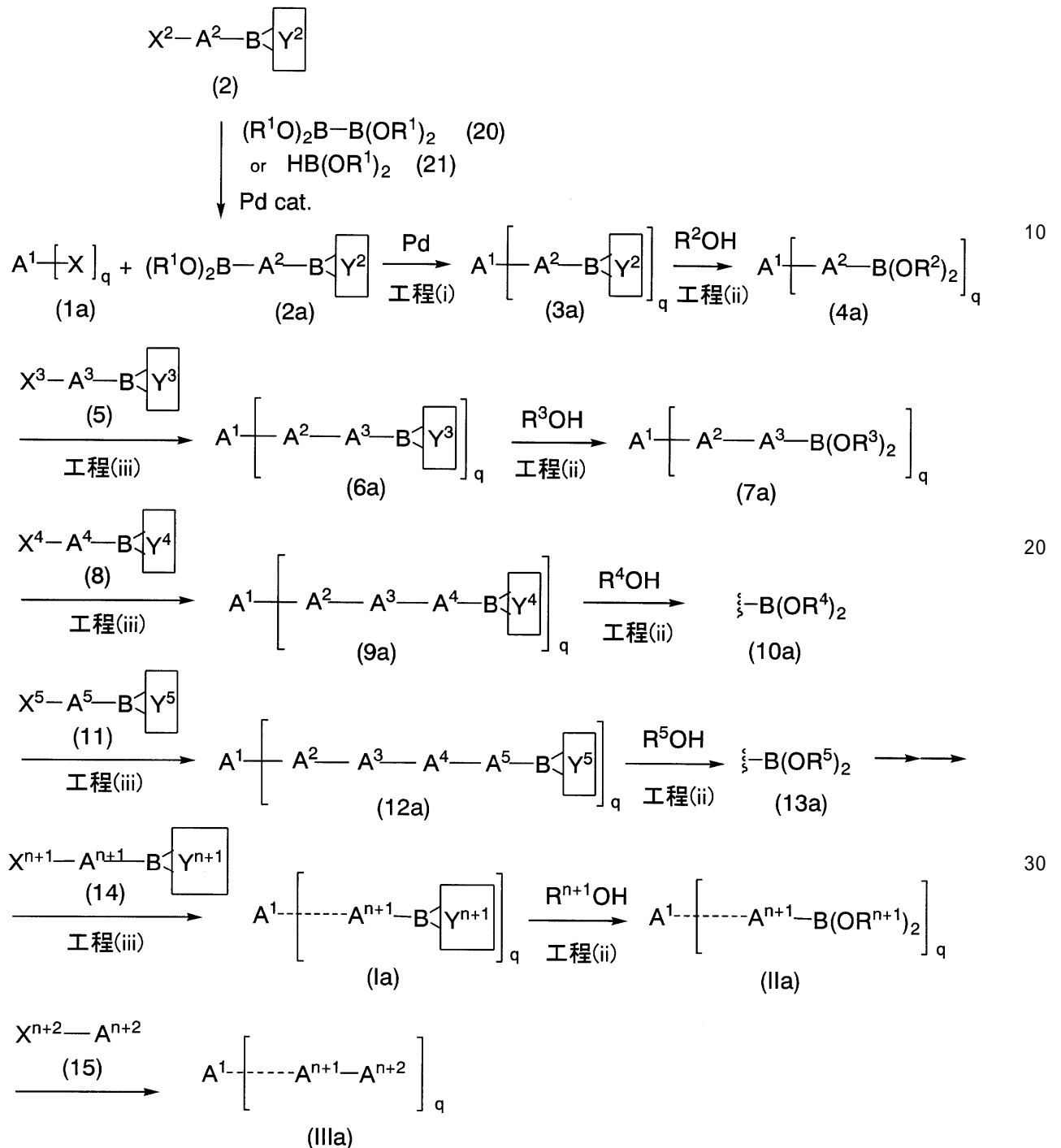
30

40

50

【 0 1 8 5 】

【 化 3 8 】



【 0 1 8 6 】

(式中、Xは脱離基を示し、qは1以上の整数を示し、n、A¹~Aⁿ⁺²、Y²~Yⁿ⁺¹、X²~Xⁿ⁺²、R¹~Rⁿ⁺¹は前記に同じ。)

Xで示される脱離基としては、ハロゲン原子(特に、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、トリフラート(-OTf)、トシラート(-OTs)、メシラート(-OMs)、-OP(O)(OR')₂(式中、R'は水素原子又はアルキル基を示す。)等が挙げられる。好ましくは、臭素原子、ヨウ素原子、-OTfである。

【 0 1 8 7 】

脱離基を有する化合物としては、一般式(1a)で表される化合物が挙げられ、これは市販されているか或いは当業者が容易に製造できるものである。

【 0 1 8 8 】

10

20

30

40

50

ボロン酸基又はボロン酸エステル基及びマスクングされたボロン酸基を分子内に有する化合物としては、一般式(2a)で表される化合物が挙げられる。これは、10族遷移金属触媒の存在下、第1方法の工程(i)の原料として用いる脱離基及びマスクングされたボロン酸基を分子内に有する化合物(例えば、一般式(2)で示される化合物)と、ビスボロン酸エステル化合物(一般式(20)で表される化合物)またはヒドロボロン酸エステル化合物(一般式(21)で表される化合物)とを反応させることにより製造することができる。

【0189】

反応条件は公知の方法を採用することができ、例えば、一般式(2)で表される化合物に、溶媒中(ジオキサン等)、パラジウム触媒($\text{Pd}(\text{dba})_2$ 等)、塩基(酢酸カリウム等)、ホスフィン配位子等の存在下、ビス(ピナコラート)ジボロン等のビスボロン酸エステル化合物(20)またはピナコールボラン等のヒドロボロン酸エステル化合物を反応させることにより、一般式(2a)で表される化合物を製造することができる。

10

【0190】

工程(i)

脱離基を有する化合物(一般式(1a)で表される化合物)と、ボロン酸基又はボロン酸エステル基及びマスクングされたボロン酸基を分子内に有する化合物(一般式(2a)で表される化合物)との反応は、第1方法の工程(i)と同様又はこれに準じて実施することができる。反応終了後は、公知の精製手段を用いて精製して、クロスカップリング化合物(一般式(3a)で表される化合物)を得る。

20

【0191】

工程(ii)

得られたクロスカップリング化合物(一般式(3a)で表される化合物)からボロン酸基のマスクング基を除去して、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物(一般式(4a)で表される化合物)を得る工程は、第1方法の工程(ii)と同様又はこれに準じて実施することができる。

【0192】

工程(iii)

続いて、10族遷移金属触媒の存在下、ボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物(一般式(4a)で表される化合物)と、脱離基及びマスクングされたボロン酸基を分子内に有する化合物(一般式(5)で表される化合物)とをクロスカップリングして、クロスカップリング化合物を得る工程は、第1方法の工程(i)と同様又はこれに準じて実施することができる。

30

【0193】

前記工程(i)を経て、工程(ii)及び(iii)を繰り返すことにより、クロスカップリング反応及びマスクング基の除去が繰り返されて炭素-炭素結合が伸長され、化学構造が均一なオリゴマー化合物を製造できる。例えば、上記の工程(ii)及び(iii)をn回(nは1以上の整数、特に2以上の整数)行うことにより、一般式(Ia)で表される化合物が製造される。

【0194】

得られる一般式(Ia)で表されるオリゴマー化合物は、上記工程(ii)と同様にして、一般式: R^{n+1}OH を用いて加溶媒分解して、一般式(IIa)で表されるオリゴマー化合物とすることもできる。一般式(IIa)で表されるオリゴマー化合物を、上記工程(i)と同様にして、一般式(15)で表される化合物とクロスカップリング反応に付して、一般式(IIIa)で表されるオリゴマー化合物を得ることができる。

40

【0195】

本発明の製法において、各繰り返し工程において、脱離基及びマスクングされたボロン酸基を分子内に有する化合物の構造を同一にすれば、ホモオリゴマーを製造することができる。一方、該化合物の構造を変化させることにより(例えば、式(5)、(8)、(11)、(14)等で示される化合物を変えることにより)、コオリゴマーを製造すること

50

ができる。このように多様なオリゴマー化合物の合成が可能となる。

【0196】

本製造方法は、この様なメリットを有していることから、自動合成装置を用いた精密合成に適した製造方法であると言える。

【0197】

本製造方法をコンビナトリアルケミストリーの中核技術である「固相合成」へ応用することもできる。固相合成は、固相担体(主としてポリスチレン樹脂:100~500meshの粒子)上に化合物を結合させて、該固相担体上で化合物を合成する方法をいう。担体は溶媒に不溶なため、反応後の試薬は溶媒で洗浄するだけで除去可能であり、担体上には目的の化合物が残る。即ち、反応後の後処理が簡便で中間体の精製が不要となり、合成スピードも速く、従来の液相合成に比べて優れた点が多いことが特徴である。本発明の製造方法を固相合成へ応用することにより、自動合成化は極めて簡便になる。

10

【0198】

例えば、本発明の原料化合物である式(1a)で示される化合物のA¹を、所定の固相担体と結合させて、本発明のクロスカップリング及び脱マスク基を繰り返し行うことにより、固相担体上にオリゴマー化合物を伸長させ、その後、固相担体を切断して、オリゴマー化合物を製造することができる。

【0199】

上記の第2方法を固相合成に応用した例を以下に示す。

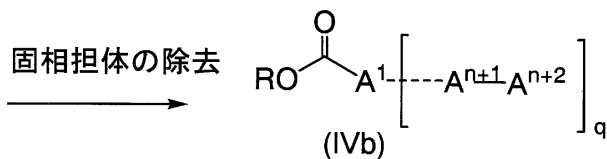
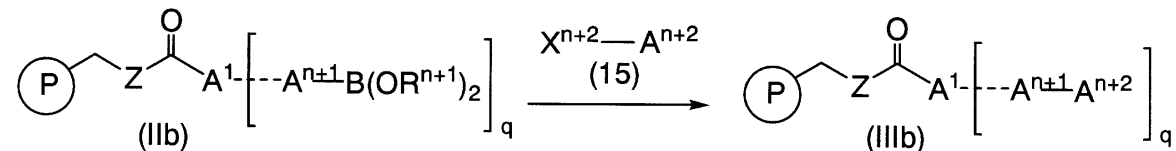
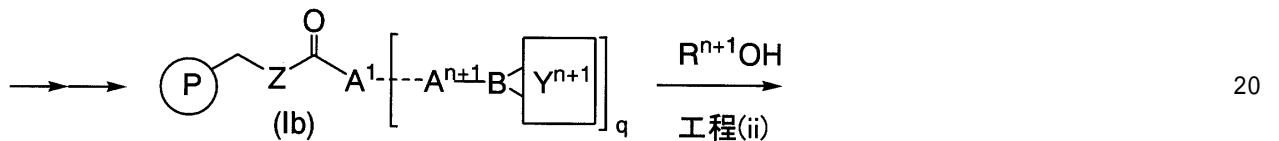
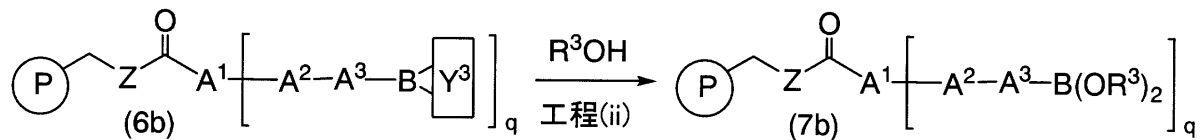
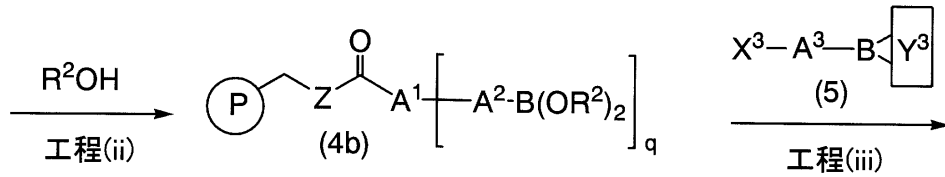
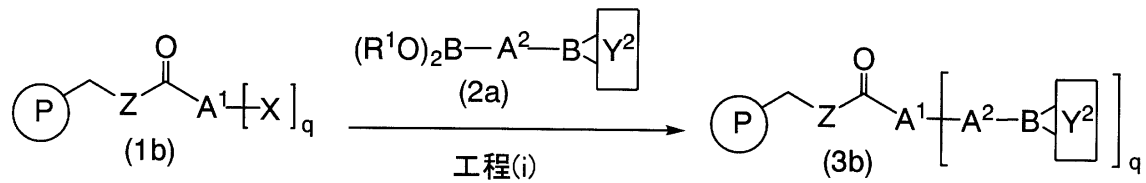
【0200】

固相合成法の典型例として、一般式(Ib)、(Iib)、(IIib)及び(IVb)で表されるオリゴマー化合物の製造方法を以下に示す。

20

【0201】

【化39】



【0202】

(式中、Pは固相担体を示し、Zは-O-又は-NH-を示し、A¹~Aⁿ⁺²は同一又は異なって置換されていてもよい芳香環、置換されていてもよいヘテロ芳香環、又は置換されていてもよいアルケンを示し、Y²~Yⁿ⁺¹はホウ素原子に対し少なくとも1個の窒素原子で配位する2価の基を示し、R¹~Rⁿ⁺¹は同一又は異なって水素原子、アルキル基又はアリール基であるか、或いは2つのR¹~Rⁿ⁺¹同士が結合した基を示し、Rはアルキル基を示し、qは1以上の整数を示す。)

Pで示される固相単体としては、ポリスチレンやポリスチレン/ポリエチレングリコールコポリマー等が例示される。例えば、Wang resin, Wang-PEG resin (いずれも渡辺化学工業株式会社製)、ArgoGel-Wang, ArgoPore (いずれもArgonaut Co.社製)などが市販品として容易に入手できる。

【0203】

また、Rで示されるアルキル基としては、メチル、エチル等のC1~3のアルキル基が例示される。

【0204】

工程(i)

工程(i)では、10族遷移金属触媒の存在下、固相担体に結合した脱離基を有する化合物(一般式(1b)で表される化合物)と、ボロン酸基又はボロン酸エステル基及びマスクされたボロン酸基を分子内に有する化合物(一般式(2a)で表される化合物)

10

20

30

40

50

とをクロスカップリングして、固相担体に結合したクロスカップリング化合物（一般式（3b）で表される化合物）を得る。本工程は、第1方法の工程（i）と同様又はこれに準じて実施することができる。

【0205】

工程（ii）

工程（ii）では、上記（i）で得られたクロスカップリング化合物（一般式（3b）で表される化合物）からボロン酸基のマスキング基を除去して、固相担体に結合したボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物（一般式（4b）で表される化合物）を得る。本工程は、第1方法の工程（ii）と同様又はこれに準じて実施することができる。

10

【0206】

工程（iii）

さらに、10族遷移金属触媒の存在下、上記（ii）で得られた固相担体に結合したボロン酸基又はボロン酸エステル基を有するクロスカップリング化合物（一般式（4b）で表される化合物）と、脱離基及びマスキングされたボロン酸基を分子内に有する化合物（一般式（5）で表される化合物）とをクロスカップリングして、固相担体に結合したクロスカップリング化合物（一般式（6b）で表される化合物）を得る。本工程は、第1方法の工程（i）と同様又はこれに準じて実施することができる。

【0207】

さらに、前記（iii）の工程で得られる固相担体に結合したクロスカップリング化合物（一般式（6b）で表される化合物）を、前記（ii）の工程の原料に供して、前記（ii）及び（iii）の一連の工程を2回以上繰り返すことができる。

20

【0208】

得られる一般式（Ib）で表される固相担体に結合したクロスカップリング化合物は、上記工程（ii）と同様にして、一般式： $R^{n+1}OH$ を用いて加溶媒分解して、一般式（IIb）で表される固相担体に結合したオリゴマー化合物とすることもできる。一般式（IIb）で表される固相担体に結合したオリゴマー化合物を、上記工程（i）と同様にして、一般式（15）で表される化合物とクロスカップリング反応して、一般式（IIIb）で表される固相担体に結合したオリゴマー化合物を得ることができる。

【0209】

さらに、一般式（IIIb）で表される化合物から、固相担体を除去することにより一般式（IVb）で表されるオリゴマー化合物を得る。固相担体の除去方法は特に限定はなく、公知の方法を採用することができる。例えば、一般式（IVb）で表されるオリゴマー化合物において、Zが-O-で示される基の場合は、アルカリ金属水溶液でエステルを加水分解した後、（トリメチルシリル）ジアゾメタン（ $TMSCHN_2$ ）等を用いてエステル化することにより、オリゴマー化合物を得ることができる。

30

【0210】

以上のように、本発明の製造方法によれば、 sp^2 炭素間で結合したオリゴマー化合物を簡便かつ精密に合成することができる。本発明の製造方法は、医薬品、染料、顔料、触媒や、有機トランジスタ用有機半導体材料（オリゴチオフェン化合物等）、有機EL用を含む有機発光材料、有機EL用電子輸送材料材料、有機太陽電池用色素、液晶分子材料、導電性材料、非線形光学材料、光学フィルターなどの各種機能性材料として有用なオリゴマー化合物の合成に極めて有用である。また、さらなる機能性材料の探索のツールとしても有用である。

40

【発明の効果】

【0211】

本発明の製造方法によれば、汎用性に優れた鈴木-宮浦クロスカップリング反応を用いて、効率的かつ精密にオリゴマー化合物を製造することができる。2官能性の原料を用いた既知の合成方法と対比しても、単一の分子量でかつ高選択的にオリゴマー（ポリマー）化合物の精密合成が可能となる。しかも、自動合成装置を用いた精密合成に適した製造方

50

法であり、各種機能性材料を安価かつ大量に調整することも可能となり、種々の分野への展開が図られる。

【図面の簡単な説明】

【0212】

【図1】従来の鈴木-宮浦クロスカップリングを用いたオリゴマー化合物の合成法を示す。

【図2】本発明の鈴木-宮浦クロスカップリングを用いたオリゴマー化合物の合成法を示す。

【図3】本発明の製造方法を用いたホモオリゴマー化合物及びコオリゴマー化合物の製造例を示す。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0213】

本発明を、実施例を用いて更に詳述するが、これに限定されるものではない。

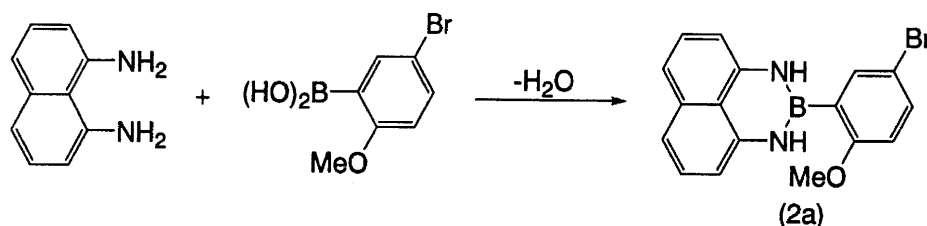
[第1方法]

製造例1

4-プロモ-2-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザポリニル)-1-メトキシベンゼン(2a)の合成

【0214】

【化40】



20

【0215】

窒素雰囲気下、反応容器に5-プロモ-2-メトキシフェニルボロン酸(945 mg, 4.09 mmol)と、1,8-ジアミノナフタレン(1.38 g, 8.72 mmol)を加え、トルエン(250 ml)に溶解させた。反応容器をオイルバスにつけ130 に加熱し、ディーン・スターク装置で水を共沸除去しつつ、3時間加熱攪拌させた後、溶媒を留去した。残渣をCHCl₃で溶解させシリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane; ethyl acetate = 9; 1)で精製し、標記化合物(2a)を得た。収率95%(1.37 g)。

30

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 3.91 (s, 3H), 6.39 (dd, J = 0.8 Hz, 7.2 Hz, 2H), 6.45 (brs, 2H), 6.83 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.03 (dd, J = 0.8 Hz, 8.4 Hz, 2H), 7.13 (dd, J = 7.2 Hz, 8.4 Hz, 2H), 7.50 (dd, J = 2.4 Hz, 8.8 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 2.4 Hz, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) 162.7, 141.1, 136.3, 135.8, 134.1, 127.6, 119.9, 117.6, 113.5, 112.5, 105.9, 55.7. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) 28.0.

40

IR (KBr) 3432, 1599 cm⁻¹.

HRMS (FAB) m/z calcd for C₁₇H₁₄BBBrN₂O (M⁺): 352.0383, found: 352.0390.

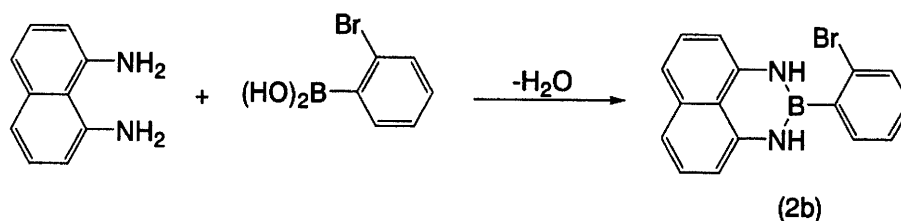
Anal. Calcd for C₁₇H₁₄BBBrN₂O: C, 57.84; H, 4.00; N, 7.94. Found: C, 57.92; H, 4.05; N, 7.94.

製造例2

2-プロモ-1-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザポリニル)ベンゼン(2b)の合成

【0216】

【化41】



【0217】

窒素雰囲気下、反応容器に2-ブロモフェニルボロン酸 (4.19 g, 24.5 mmol)と、1,8-ジアミノナフタレン (3.87 g, 24.5 mmol)を加え、トルエン (1.02 l)に溶解させた。反応容器をオイルバスにつけ130 に加熱し、ディーン・スターク装置で水を共沸除去しつつ、2時間加熱撹拌させた後、溶媒を留去した。残渣をCHCl₃で溶解させシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane ; ethyl acetate = 9; 1)で精製し、標記化合物(2b)を得た。収率98% (7.74 g)。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 6.00 (brs, 2H), 6.38 (dd, J = 7.2 Hz, 1.0 Hz, 2H), 7.06 (dd, J = 8.4 Hz, 1.0 Hz, 2H), 7.14 (dd, J = 8.4 Hz, 7.2 Hz, 2H), 7.27 (td, J = 7.2 Hz, 1.6 Hz, 1H), 7.35 (td, J = 7.2 Hz, 1.2 Hz, 1H), 7.48 (dd, J = 7.2 Hz, 1.6 Hz, 1H), 7.58-7.60 (m, 1H)。

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) 140.8, 136.3, 134.0, 132.6, 131.0, 127.6, 126.9, 126.7, 119.8, 118.0, 106.1. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation。

¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) 29.8。

IR (KBr) 3411, 1595 cm⁻¹。

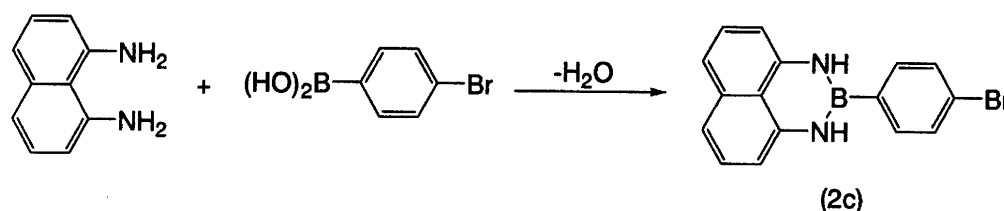
HRMS (FAB) m/z calcd for C₁₆H₁₂BBrN₂(M⁺): 322.0277, found: 322.0275。

製造例3

4-プロモ-1-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザポリニル)ベンゼン(2c)の合成

【0218】

【化42】



【0219】

製造例1と同様の条件下で反応させて、CH₂Cl₂ - hexaneで再結晶し、標記化合物(2c)を得た。収率74% (4.94 g)。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 5.98 (brs, 2H) 6.42 (dd, J = 0.8 Hz, 7.2 Hz, 2H), 7.07 (dd, J = 0.8 Hz, 8.4 Hz, 2H), 7.15 (dd, J = 7.2 Hz, 8.4 Hz, 2H), 7.51 (dd, J = 1.6 Hz, 6.4 Hz, 2H), 7.58 (dd, J = 1.6 Hz, 6.4 Hz, 2H)。

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) 140.7, 136.3, 130.0, 131.4, 127.6, 124.9, 119.8, 118.0, 106.1. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation。

¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) 29.2。

IR (KBr) 3422, 1597 cm⁻¹。

HRMS (FAB) m/z calcd for C₁₆H₁₂BBrN₂(M⁺): 322.0277, found: 322.0277。

Anal. Calcd for C₁₆H₁₂BBrN₂: C, 59.50; H, 3.74; N, 8.67. Found: C, 59.53; H, 3.86; N, 8.53。

製造例4

10

20

30

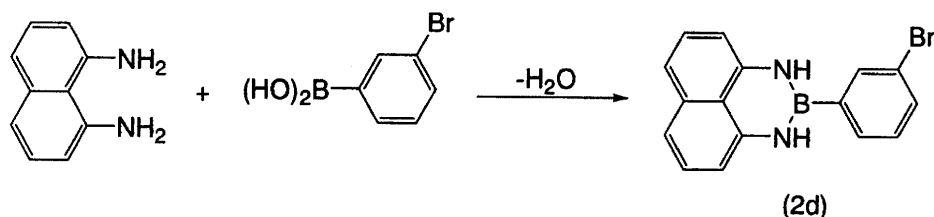
40

50

3-プロモ-1-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザポリニル)ベンゼン(2d)の合成

【0220】

【化43】



10

【0221】

製造例1と同様の条件下で反応させて、標記化合物(2d)を得た。収率97% (1.56 g)。
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 5.99 (brs, 2H), 6.43 (dd, J = 1.2 Hz, 7.2 Hz, 2H), 7.07 (dd, J = 1.2 Hz, 8.4 Hz, 2H), 7.15 (dd, J = 7.2 Hz, 8.4 Hz, 2H), 7.32 (dd, J = 7.6 Hz, 0.4 Hz, 1H), 7.55 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.76 (d, J = 1.6 Hz, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) 140.7, 136.3, 134.4, 133.2, 130.0, 129.9, 127.6, 123.1, 119.9, 118.2, 106.2. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) 28.8.

IR (KBr) 3411, 1599 cm⁻¹.

HRMS (FAB) m/z calcd for C₁₆H₁₂BBN₂(M⁺): 322.0277, found: 322.0281.

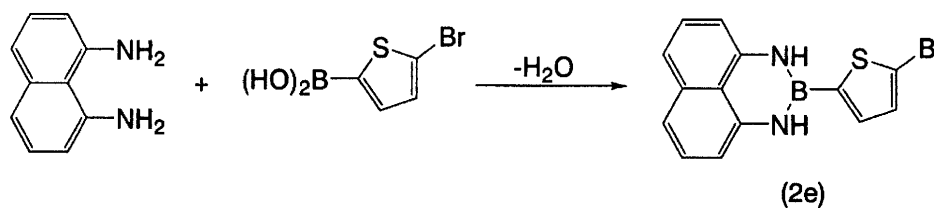
20

製造例5

5-プロモ-2-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザポリニル)チオフェン(2e)の合成

【0222】

【化44】



30

【0223】

製造例1と同様の条件下で反応させた。溶媒留去後、シリカゲルクロマトグラフィーでは壊れてしまうため、残渣をCHCl₃に溶解させ、0.5N 塩酸水溶液で3回洗浄し、溶媒を留去し、標記化合物(2e)を得た。収率56% (2.21 g)。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 5.87 (brs, 2H) 6.41 (dd, J = 7.2 Hz, 0.8 Hz, 2H), 7.07 (dd, J = 8.4 Hz, 0.8 Hz, 2H), 7.14 (dd, J = 7.2 Hz, 8.4 Hz, 2H), 7.16 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 7.23 (d, J = 3.6 Hz, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) 140.4, 136.3, 133.2, 131.5, 127.6, 119.8, 118.2, 116.9, 106.3. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) 26.6.

IR (KBr) 3411, 1599 cm⁻¹.

HRMS (FAB) m/z calcd for C₁₄H₁₀BBN₂S (M⁺): 327.9841, found: 327.9843.

40

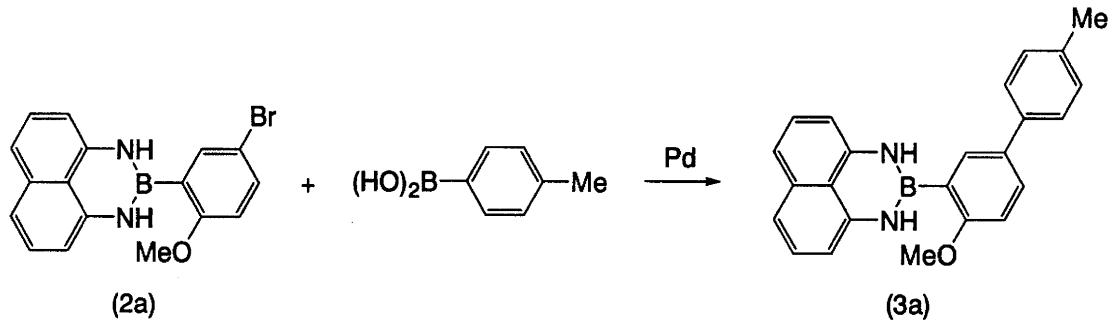
実施例1

(1) 3-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザポリニル)-4-メトキシ-4'-メチル-1,1'-ビフェニル(3a)の合成

【0224】

50

【化45】



10

【0225】

窒素雰囲気下グローブボックス中、乾燥させた反応容器にPd(P(^tBu)₃)₂ (2.9 mg, 0.0057 mmol)、CsF (86.1 mg, 0.567 mmol)、製造例1で得られた化合物(2a) (100 mg, 0.283 mmol)、p-メチルフェニルボロン酸 (38.5 mg, 0.833 mmol)の順で加えた。最後にテトラヒドロフラン (0.92 ml)を加え、60 °Cで2時間撹拌した。反応後、飽和食塩水を加えCHCl₃で抽出を行い、MgSO₄で乾燥後セライトろ過し、エバポレーターで溶媒留去した。CHCl₃で溶解させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane ; ethyl acetate ; CHCl₃ = 20; 1; 1よりグラジエント法) で精製し標記化合物(3a)を得た。収率93% (96.3 mg)。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 2.42 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 6.41 (dd, J = 0.8 Hz, 7.2 Hz, 2H), 6.57 (brs, 2H), 7.02 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.03 (dd, J = 8.4 Hz, 0.8 Hz, 2H), 7.13 (dd, J = 7.2 Hz, 8.4 Hz, 2H), 7.27 (dd, J = 6.4 Hz, 1.6 Hz, 2H), 7.49 (dd, J = 6.4 Hz, 1.6 Hz, 2H), 7.62 (dd, J = 2.4 Hz, 8.4 Hz, 1H), 7.70 (d, J = 2.4 Hz, 1H).

20

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) 163.2, 141.4, 137.9, 136.5, 136.3, 133.8, 132.0, 130.2, 129.4, 127.6, 126.7, 119.9, 117.3, 110.8, 105.8, 55.6, 21.2. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) 28.7.

IR (KBr) 3432, 1595 cm⁻¹.

HRMS (FAB) m/z calcd for C₂₄H₂₁BN₂O (M⁺): 364.1747, found: 364.1753.

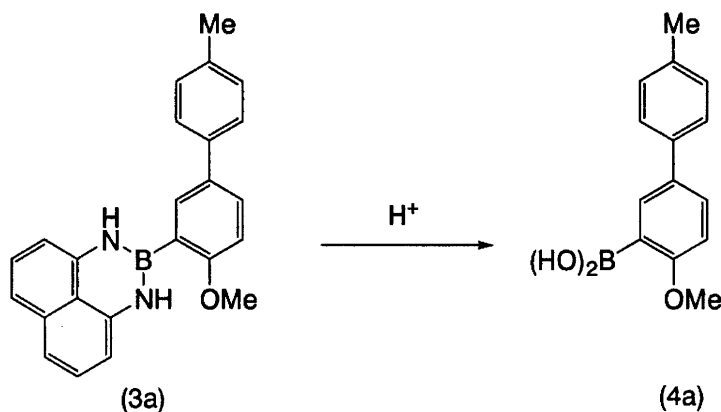
Anal. Calcd for C₂₄H₂₁BN₂O: C, 79.14; H, 5.81; N, 7.69. Found: C, 78.38; H, 5.92; N, 7.63.

30

(2) 2-メトキシ-4'-メチル-5-フェニル-フェニルボロン酸(4a)の合成

【0226】

【化46】



40

【0227】

テトラヒドロフラン (0.53 ml)に溶解させた上記(1)で得られた化合物(3a) (43.8 mg, 0.120 mmol)の反応容器に、1N H₂SO₄ aq (0.24 ml, 0.241 mmol)を加え、室温で3時間撹拌させた。¹H NMRで原料の消失を確認し、水を加えCHCl₃で抽出し、MgSO₄で乾燥後溶媒留去した。CHCl₃で溶解させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane ; ethyl acetate ; CHCl₃ = 20; 1; 1よりグラジエント法) で精製し標記化合物(4a)を得た。収率93% (96.3 mg)。

50

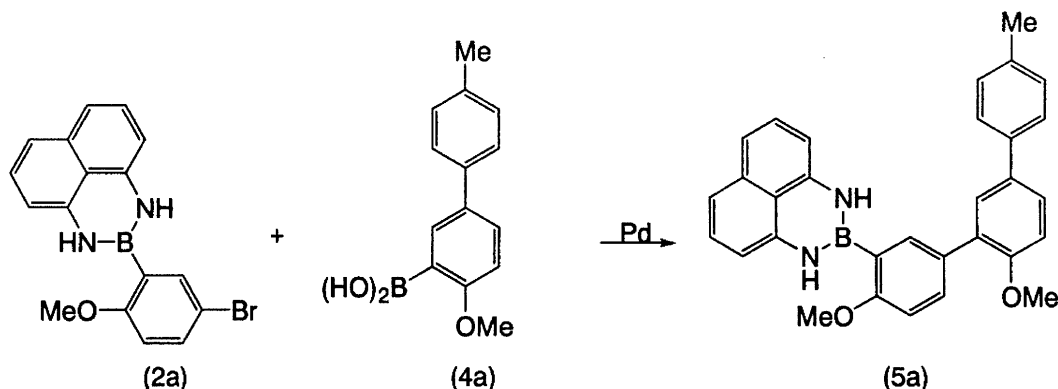
l acetate = 20; 1よりグラジエント法)で精製し標記化合物(4a)を得た。収率71% (20.7 mg)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 2.39 (s, 3H), 3.96 (s, 3H), 5.75 (brs, 2H), 6.99 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.66 (dd, $J = 8.8$ Hz, 2.8 Hz, 1H), 8.07 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H).

(3) 3-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザポリニル)-4,6'-ジメトキシ-4''-メチル-1,1':3'',1''-ターフェニル(5a)の合成

【0228】

【化47】



【0229】

窒素雰囲気下グローブボックス中、反応容器に上記(2)で得られた化合物(4a)を入れ、 $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu})_3)_2$ (72.4 mg, 0.142 mmol)、CsF (946.6 mg, 6.23 mmol)、製造例1で得られた化合物(2a) (1.00 g, 2.83 mmol)の順で試薬を加えた。最後にテトラヒドロフラン (9.2 ml)を加え、室温で41時間攪拌した。反応後、飽和食塩水を加え CHCl_3 抽出を行い、 Mg SO_4 で乾燥後セライトろ過し、エバポレーターで溶媒留去した。 CHCl_3 で溶解させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane ; ethyl acetate = 20; 1よりグラジエント法)で精製して、標記化合物(5a)を得た。上記(1)(2)(3)の3ステップで収率72% (964 mg)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 2.42 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 3.98 (s, 3H), 6.39 (dd, $J = 7.2$ Hz, 0.8 Hz, 2H), 6.57 (brs, 2H), 7.00-7.03 (m, 3H), 7.01 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 7.12 (dd, $J = 8.0$ Hz, 7.2 Hz, 2H), 7.24 (s, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.50-7.56 (m, 4H), 7.64 (dd, $J = 8.4$ Hz, 2.4 Hz, 2H), 7.69 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 163.1, 155.9, 141.5, 137.8, 136.6, 136.4, 134.5, 134.0, 132.9, 131.0, 130.5, 129.5, 129.4, 127.6, 126.74, 126.66, 119.9, 117.3, 115.5, 110.3, 105.8, 55.8, 55.6, 21.1. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

$^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, CDCl_3) 28.7.

IR (KBr) 3430, 1599 cm^{-1} .

HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{BN}_2\text{O}_2(\text{M}^+)$: 470.2166, found: 470.2168.

(4) 4,6'-ジメトキシ-4''-メチル-1,1':3'',1''-ターフェニル-3-ボロン酸(6a)の合成

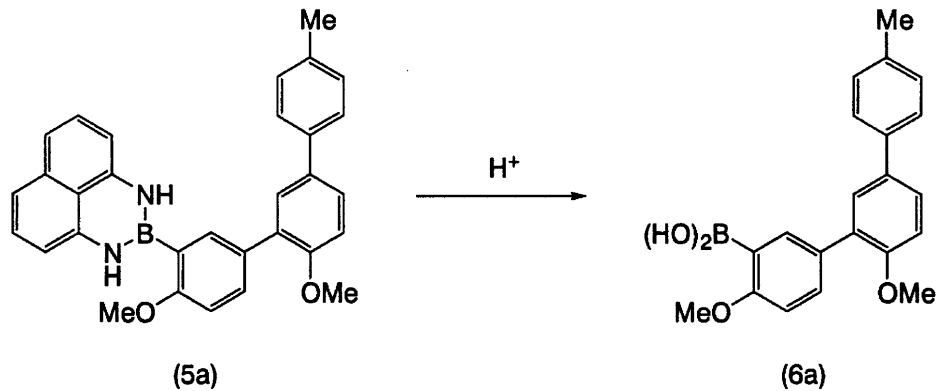
【0230】

20

30

40

【化48】



10

【0231】

上記(3)で得られた化合物(5a)を、上記(2)と同様に加水分解して、標記化合物(6a)を得た。

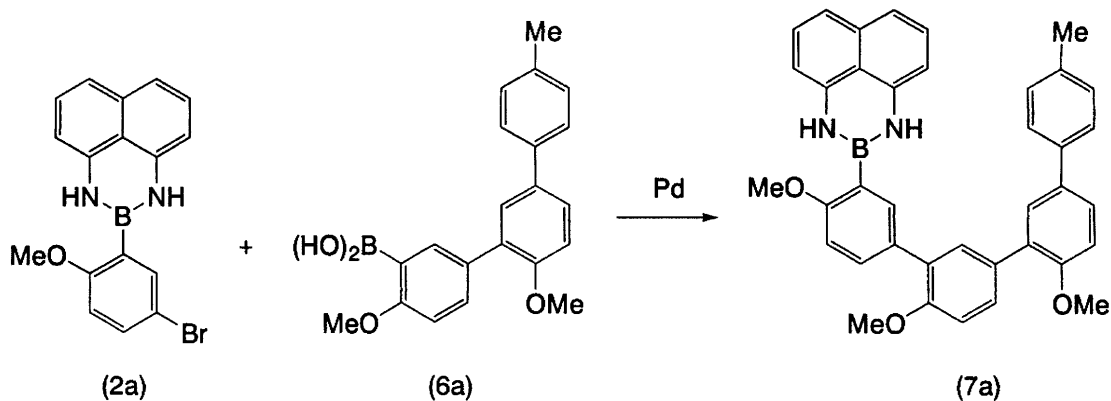
¹H NMR (CDCl₃) 2.40 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 5.66 (brs, 2H), 7.01 (dd, J = 8.0 Hz, 15.6 Hz, 2H), 7.23 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.48-7.53 (m, 4H), 7.68 (dd, J = 8.4 Hz, 2.4 Hz, 1H), 8.01 (d, J = 2.4 Hz, 1H).

(5) 3-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザボリニル)-4,6',6''-トリメトキシ-4'''-メチル-1,1':3',1''':3''',1''''-クォータフェニル(7a)の合成

20

【0232】

【化49】



30

【0233】

製造例1で得られた化合物(2a)と上記(4)で得られた化合物(6a)とを、上記(3)と同様にクロスカップリングして、標記化合物(7a)を得た。上記(3)(4)及び(5)の3ステップで収率43% (29.0 mg)。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 2.40 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 6.39 (d J = 7.2 Hz, 2H), 6.58 (brs, 2H), 7.02 (dd, J = 8.4 Hz, 2.0 Hz, 2H), 7.03 (s, 1H), 7.06 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 7.08 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 7.12 (dd, J = 7.2 Hz, 1.6 Hz, 2H), 7.24 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.50 (dd J = 6.4 Hz, 1.6 Hz, 2H), 7.54 (dd, J = 8.4 Hz, 2.4 Hz, 1H), 7.56-7.60 (m, 3H), 7.67 (dd, J = 2.0 Hz, 8.4 Hz, 1H), 7.71 (d J = 2.4 Hz, 1H).

40

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) 163.0, 155.8, 155.7, 141.5, 137.8, 136.5, 136.4, 134.7, 133.9, 133.0, 131.9, 131.1, 131.0, 130.3, 129.8, 129.5, 129.44, 129.35, 127.6, 126.60, 126.59, 119.9, 117.2, 111.5, 110.9, 110.2, 105.8, 55.73, 55.72, 55.5, 21.0. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) 28.7.

IR (KBr) 3430, 1599 cm⁻¹.

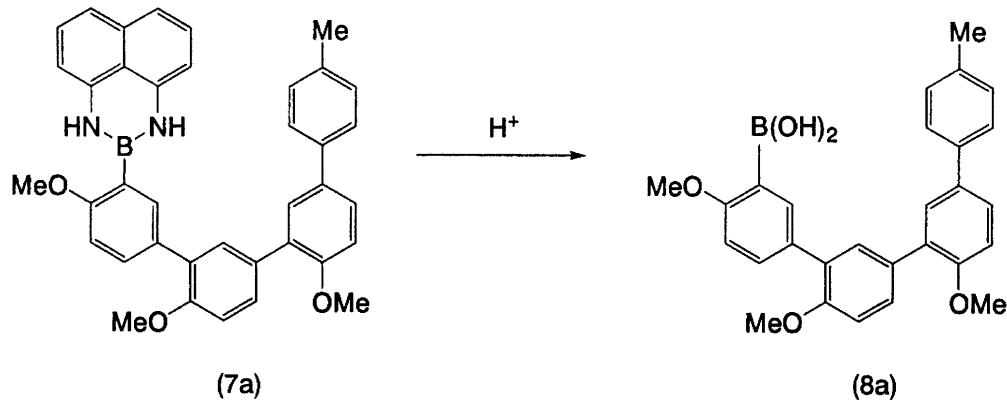
HRMS (FAB) m/z calcd for C₃₈H₃₃BN₂O₃(M⁺): 576.2584, found: 576.2584

50

(6) 4,6',6''-トリメトキシ-4'''-メチル-1,1':3',1''':3'',1''''-クォータフェニル-3-ボロン酸(8a)の合成

【0234】

【化50】



10

【0235】

上記(5)で得られた化合物(7a)を、上記(2)と同様に加水分解して、標記化合物(8a)を得た。

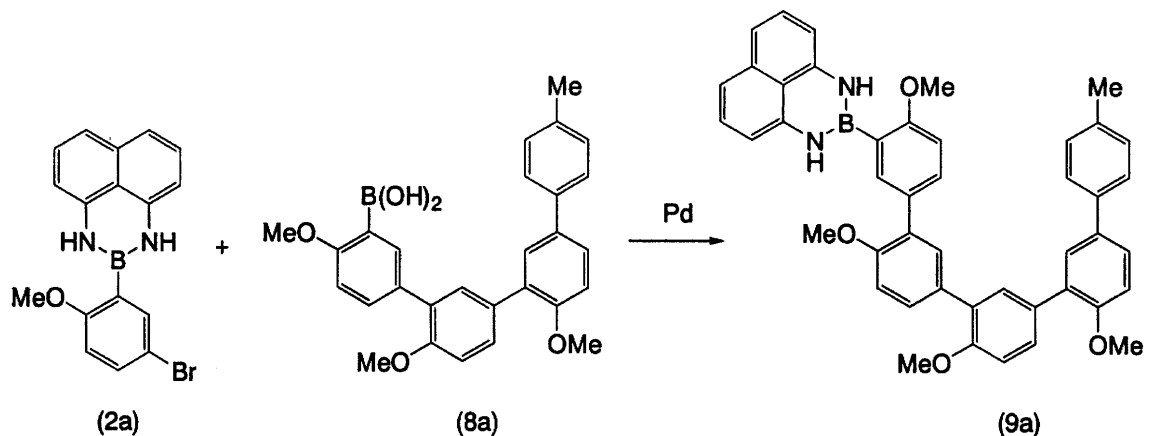
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 2.39 (s, 3H), 3.87 (s, 6H), 3.96 (s, 3H), 6.98 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.04 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.22 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.50 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.52 (dd, J = 8.0 Hz, 5.6 Hz, 2H), 7.54 (s, 1H), 7.56 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.69 (dd, J = 2.4 Hz, 8.8 Hz, 1H), 8.02 (d, J = 2.4 Hz, 1H).

20

(7) 3-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザポリニル)-4,6',6'',6''''-テトラメトキシ-4''''-メチル-1,1':3',1''':3'',1''''-クインクフェニル(9a)の合成

【0236】

【化51】



30

【0237】

製造例1で得られた化合物(2a)と上記(6)で得られた化合物(8a)とを、上記(3)と同様にクロスカップリングして、標記化合物(9a)を得た。上記(5)(6)及び(7)の3ステップで収率37% (33.7 mg)。

40

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 2.38 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 3.96 (s, 3H), 6.38 (dd, J = 0.8 Hz, 7.2 Hz, 2H), 6.58 (brs, 2H), 7.00 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.05 (dd, J = 8.4 Hz, 11.2 Hz, 2H), 7.11 (dd, J = 8.4 Hz, 7.2 Hz, 2H), 7.21 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.46-7.59 (m, 6H), 7.66 (dd, J = 8.4 Hz, 2.0 Hz, 1H), 7.69 (d, J = 2.0 Hz, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) 163.1, 155.8, 155.7, 155.6, 141.5, 137.8, 136.43, 136.37, 134.7, 133.9, 133.0, 132.1, 132.0, 131.1, 131.0, 130.4, 129.71, 129.66, 12

50

9.57, 129.45, 129.43, 129.36, 127.6, 126.62, 126.57, 119.9, 117.2, 111.4, 110.9, 110.8, 110.2, 105.77, 105.76, 55.75, 55.71, 55.69, 55.5, 21.0. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) 30.0.

IR (KBr) 3432, 1599 cm^{-1} .

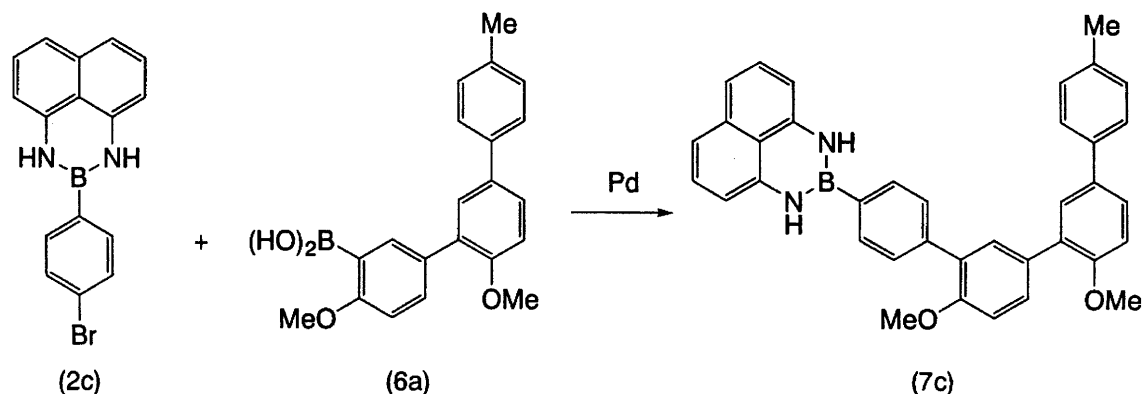
HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{BN}_2\text{O}_4(\text{M}^+)$: 682.3003, found: 682.3007.

実施例 2

(1) 4-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザポリニル)-6',6''-ジメトキシ-4'''-メチル-1,1':3',1'':3''',1''':3''''-クォータフェニル(7c)の合成

【0238】

【化52】



【0239】

製造例 3 で得られた化合物(2c)と実施例 1 (4) で得られた化合物とを、上記実施例 1 (3) と同様にクロスカップリングして、標記化合物(7c)を得た。収率91% (71.2 mg)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 2.40 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 6.08 (brs, 2H), 6.44 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.06-7.10 (m, 4H), 7.16 (dd, $J = 7.2$ Hz, 8.0 Hz, 2H), 7.23 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.53 (dd, $J = 2.4$ Hz, 8.4 Hz, 1H), 7.57-7.61 (m, 3H), 7.69 (dd, $J = 8.0$ Hz, 15.2 Hz, 4H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 155.8, 155.7, 141.2, 140.6, 137.8, 136.5, 136.4, 133.9, 132.0, 131.13, 131.12, 131.10, 130.3, 130.0, 129.9, 129.52, 129.46, 129.37, 127.6, 126.6, 119.9, 117.8, 115.5, 110.0, 106.0, 55.8, 55.7, 21.1. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) 28.6.

IR (KBr) 3391, 1599 cm^{-1} .

HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{BN}_2\text{O}_2(\text{M}^+)$: 546.2478, found: 546.2479.

Anal. Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{BN}_2\text{O}_2$: C, 81.32; H, 5.72; N, 5.13. Found: C, 81.18; H, 6.00; N, 4.85.

(2) 6',6''-ジメトキシ-4'''-メチル-1,1':3',1'':3''',1''':3''''-クォータフェニル-4-ボロン酸(8c)の合成

【0240】

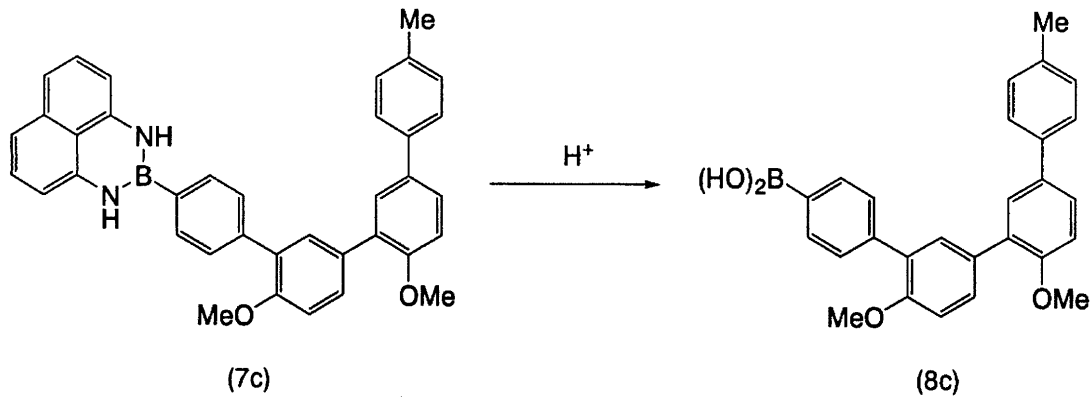
10

20

30

40

【化53】



10

【0241】

上記(1)で得られた化合物(7c)を、上記実施例1(2)と同様に加水分解して、標記化合物(8c)を得た。

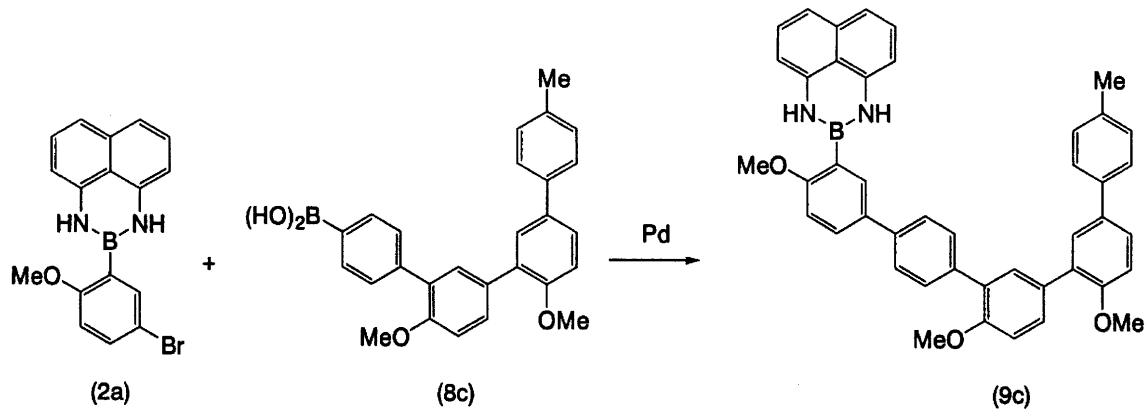
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 2.40 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 7.06 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.23 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.51-7.64 (m, 6H), 7.75 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.32 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H).

(3) 3-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザボリニル)-4,6',6'',6'''-テトラメトキシ-4'''''-メチル-1,1':3',1''':3'',1''''':3''''',1''''''-クインクフェニル(9c)の合成

20

【0242】

【化54】



30

【0243】

製造例1で得られた化合物(2a)と上記(3)で得られた化合物(5a)とを、上記実施例1(3)と同様にクロスカップリングして、標記化合物(9c)を得た。上記(2)(3)の2ステップで収率11% (8.3 mg)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 2.41 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 3.98 (s, 3H), 6.42 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.60 (brs, 2H), 7.03-7.17 (m, 6H), 7.27 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.50-7.72 (m, 12H), 7.78 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H).

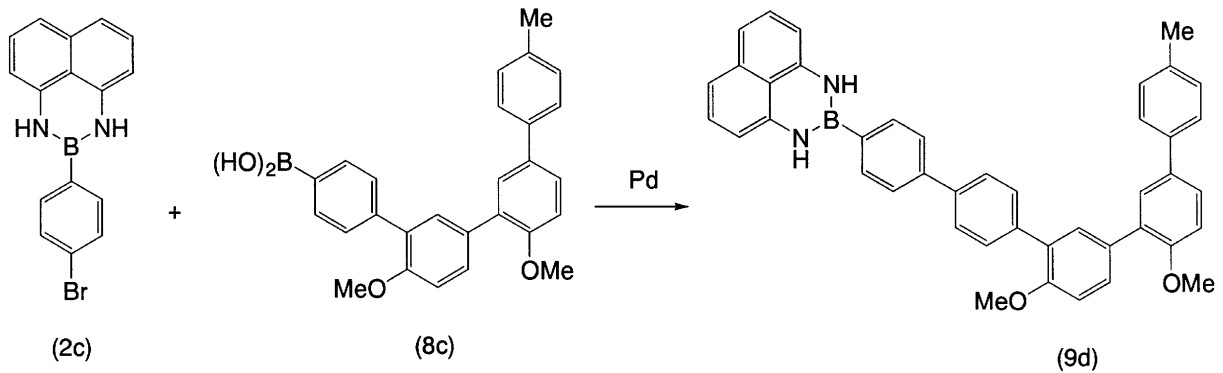
40

実施例3

(4) 4-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザボリニル)-6'',6''''-ジメトキシ-4''''''-メチル-1,1':4',1''':3'',1''''':3''''',1''''''-クインクフェニル(9d)の合成

【0244】

【化55】



10

【0245】

製造例1で得られた化合物(2a)と上記(1)で得られた化合物(8c)とを、実施例1(3)と同様にクロスカップリングして、分取GPCにより標記化合物(9d)を得た。上記(2)及び(4)の2ステップで収率89% (523.0 mg)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 2.40 (s, 3H), 3.89 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 6.09 (brs, 2H), 6.45 (dd, $J = 7.2$ Hz, 0.8 Hz, 2H), 7.04-7.10 (m, 4H), 7.16 (dd, $J = 8.4$ Hz, 7.2 Hz, 2H), 7.24 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.48-7.51 (m, 2H), 7.53 (dd, $J = 8.4$ Hz, 2.4 Hz, 1H), 7.57-7.61 (m, 3H), 7.70 (s, 4H), 7.74 (s, 4H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 155.9, 155.7, 142.9, 141.1, 139.2, 138.0, 137.8, 137.8, 136.5, 136.4, 133.9, 132.03, 131.94, 131.1, 130.3, 130.1, 129.9, 129.7, 129.5, 129.4, 127.6, 126.9, 126.8, 126.63, 126.61, 119.9, 117.8, 111.5, 110.9, 106.0, 55.78, 55.71, 21.1. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

20

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) 30.3.

IR (KBr) 3416, 1601 cm^{-1} . HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{BN}_2\text{O}_2(\text{M}^+)$: 622.2792, found: 622.2795.

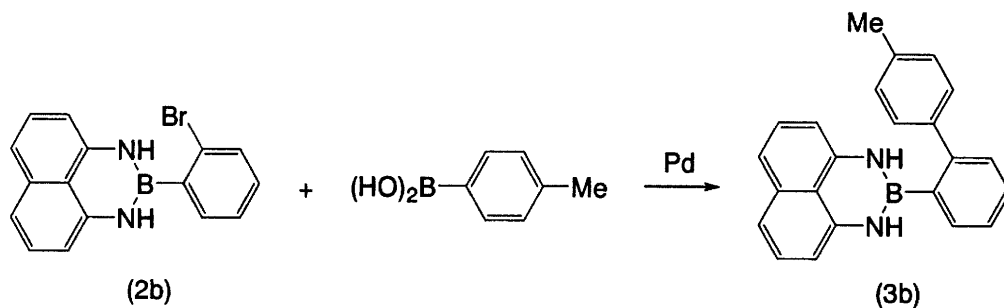
実施例4

2-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザポリニル)-4'-メチル-1,1'-ビフェニル(3b)の合成

30

【0246】

【化56】



40

【0247】

製造例2で得られた化合物(2b)とp-メチルフェニルボロン酸とを、上記実施例1(1)と同様の方法により合成し精製し標記化合物(3b)を得た。収率69% (35.8mg)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 2.42 (s, 3H), 5.53 (brs, 2H), 6.15 (dd, $J = 7.2$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.02 (dd, $J = 8.4$ Hz, 0.8 Hz, 2H), 7.09 (dd, $J = 7.2$ Hz, 8.4 Hz, 2H), 7.23 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.27 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.39-7.46 (m, 3H), 7.67 (d, $J = 0.8$ Hz, 7.2 Hz, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) 146.3, 141.1, 139.7, 137.1, 136.2, 132.7, 129.6, 129.3, 129.0, 128.9, 127.5, 126.6, 119.4, 117.4, 105.7, 21.1. The boron-bound carbon

50

n was not detected due to quadrupolar relaxation.

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) 29.8.

IR (KBr) 3420, 1601 cm^{-1} .

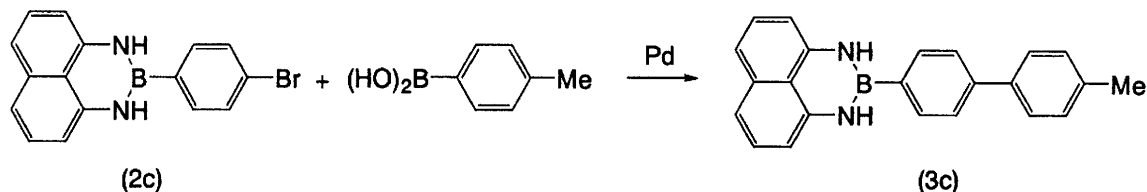
HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BN}_2(\text{M}^+)$: 334.1641, found: 334.1643.

実施例 5

4-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザポリニル)-4'-メチル-1,1'-ビフェニル(3c)の合成

【0248】

【化57】



10

【0249】

窒素雰囲気下グローブボックス中、乾燥させた反応容器にPd(P(t Bu) $_3$) $_2$ (4.0 mg, 0.0077 mmol)、CsF (51.7 mg, 0.340 mmol)、製造3で得られた化合物(2c) (50.0 mg, 0.155 mmol)、p-メチルフェニルボロン酸 (21.1 mg, 0.155 mmol)の順で加えた。最後にテトラヒドロフラン (0.50 ml)を加え、60 で2時間攪拌した。反応後、飽和食塩水を加え CHCl_3 で抽出を行い、 MgSO_4 で乾燥後セライトろ過し、エバポレーターで溶媒留去した。 CHCl_3 で溶解させ、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane ; ethyl acetate = 20; 1よりグラジエント法) で精製し標記化合物(3c)を得た。収率83% (42.3 mg)。

20

^1H NMR (CDCl_3) 2.42 (s, 3H), 6.07 (brs, 2H), 6.44 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H), 7.07 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.13-7.19 (m, 2H), 7.27-7.30 (m, 2H), 7.55 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.65-7.73 (m, 4H).

^{13}C NMR (CDCl_3) 21.2, 77.2, 106.0, 117.8, 119.8, 126.7, 126.9, 127.6, 129.5, 131.9, 136.3, 137.5, 137.8, 141.0, 142.9. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) 29.0.

IR (KBr) 3418, 1607 cm^{-1} .

HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BN}_2(\text{M}^+)$: 334.1641, found: 334.1643.

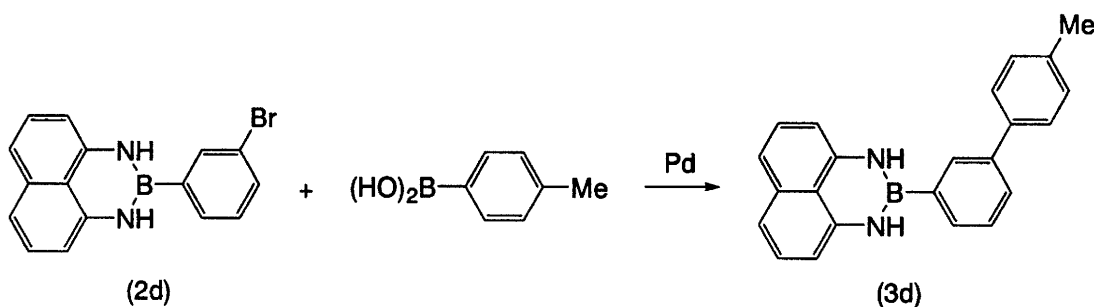
30

実施例 6

3-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザポリニル)-4'-メチル-1,1'-ビフェニル(3d)の合成

【0250】

【化58】



40

【0251】

製造例4で得られた化合物(2d)とp-メチルフェニルボロン酸とを、上記実施例1(1)と同様の方法により合成し精製し標記化合物(3d)を得た。収率82% (42.2mg)。

^1H NMR (CDCl_3) 2.45 (s, 3H), 6.08 (brs, 2H), 6.44 (dd, $J = 0.8$ Hz, 7.2 Hz, 2H)

50

), 7.07 (dd, $J = 0.8$ Hz, 8.4 Hz, 2H), 7.15 (dd $J = 7.2$ Hz, 8.0 Hz, 2H), 7.30 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.50-7.56 (m, 3H), 7.61 (dd, $J = 1.6$ Hz, 7.6 Hz, 1H), 7.68 (dd, $J = 1.6$ Hz, 7.6 Hz, 1H), 7.82 (s, 1H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 141.2, 141.0, 138.3, 137.3, 136.4, 130.1, 130.0, 129.6, 129.0, 128.7, 127.6, 127.1, 119.9, 117.9, 106.1, 21.1. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) 29.9.

IR (KBr) 3411, 1601 cm^{-1} .

HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BN}_2(\text{M}^+)$: 334.1641, found: 334.1639.

Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BN}_2$: C, 82.65; H, 5.73; N, 8.38. Found: C, 82.49; H, 5.91; N, 8.24.

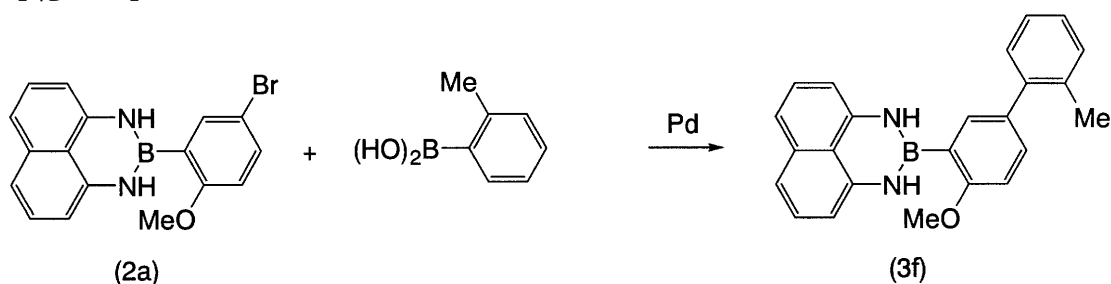
10

実施例 7

3-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザボリニル)-4-メトキシ-2'-メチル-1,1'-ビフェニル(3f)の合成

【0252】

【化59】



20

【0253】

製造例 1 で得られた化合物 (2a) と *o*-メチルフェニルボロン酸とを、上記実施例 1 (1) と同様の方法により合成し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH_2Cl_2) で精製し、標記化合物 (3f) を得た。収率 99% (140 mg)。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 2.30 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 6.38 (dd, $J = 7.2$ Hz, 0.8 Hz, 2H), 6.57 (brs, 2H), 6.99-7.03 (m, 3H), 7.12 (dd, $J = 8.4$ Hz, 7.2 Hz, 2H), 7.25-7.31 (m, 4H), 7.39 (dd, $J = 8.4$ Hz, 2.4 Hz, 1H), 7.47 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H).

30

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) 162.9, 141.4, 136.3, 135.5, 134.4, 134.1, 132.3, 130.3, 129.8, 127.6 (2C), 127.2, 125.8, 119.9, 117.3, 110.2, 105.8, 55.6, 20.6. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) 28.6.

IR (KBr) 3428, 1601 cm^{-1} .

HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{BN}_2\text{O}(\text{M}^+)$: 364.1747, found: 364.1750.

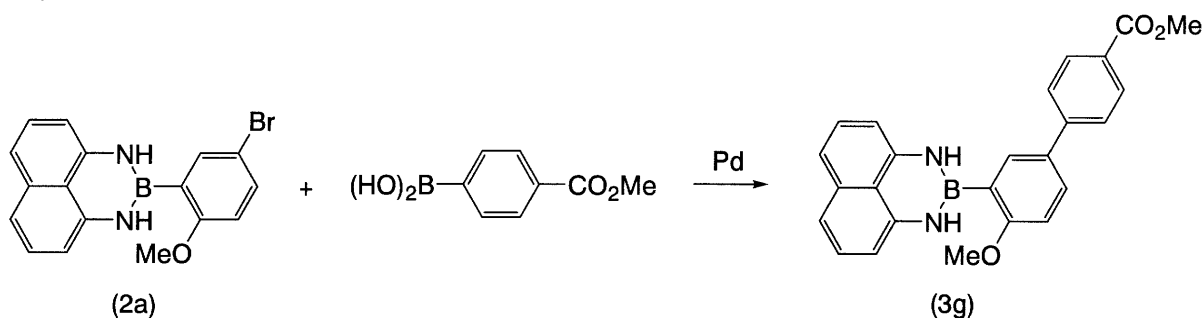
実施例 8

3-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザボリニル)-4-メトキシ-4'-メトキシカルボニル-1,1'-ビフェニル(3g)の合成

40

【0254】

【化60】



10

【0255】

製造例1で得られた化合物(2a)とp-メトキシカルボニルフェニルボロン酸とを、上記実施例1(1)と同様の方法により合成し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(CH₂Cl₂)で精製し、標記化合物(3g)を得た。収率89%(155mg)。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 3.96 (s, 3H), 3.98 (s, 3H), 6.42 (dd, J = 7.2 Hz, 0.8 Hz, 2H), 6.55 (brs, 2H), 7.02-7.06 (m, 3H), 7.14 (dd, J = 8.4 Hz, 7.2 Hz, 2H), 7.65-7.69 (m, 3H), 7.76 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 8.12 (d, J = 8.4 Hz, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) 167.0, 164.0, 145.1, 141.2, 136.3, 132.5, 132.2, 130.5, 130.1, 128.4, 127.6, 126.6, 119.9, 117.4, 110.9, 105.9, 55.6, 52.1. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

20

¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) 28.9.

IR (KBr) 3434, 1701, 1597 cm⁻¹.

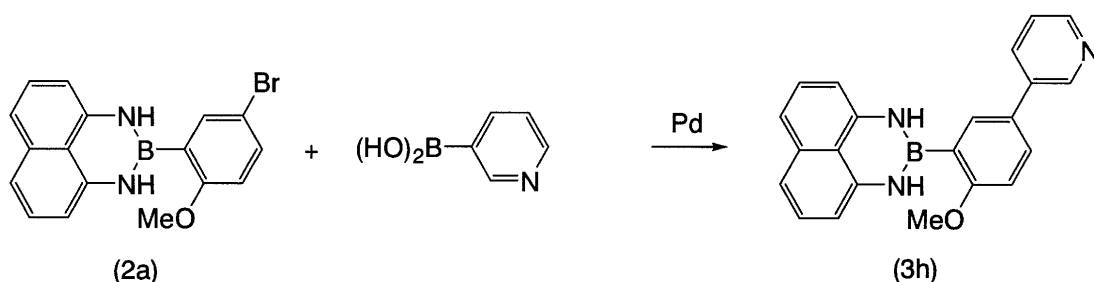
HRMS (FAB) m/z calcd for C₂₅H₂₁BN₂O₃(M⁺): 408.1645, found: 408.1646.

実施例9

3-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザボリニル)-4-メトキシ-1-(3-ピリジル)ベンゼン(3h)の合成

【0256】

【化61】



30

【0257】

製造例1で得られた化合物(2a)と3-ピリジルボロン酸とを、上記実施例1(1)と同様の方法により合成し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ethyl acetate; CHCl₃ = 1; 6よりグラジェント法で精製し、標記化合物(3h)を得た。収率99%(147mg)。

40

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 3.95 (s, 3H), 6.42 (dd, J = 7.2 Hz, 0.8 Hz, 2H), 6.64 (brs, 2H), 7.00-7.05 (m, 3H), 7.14 (dd, J = 8.4 Hz, 7.2 Hz, 2H), 7.35 (dd, J = 8.0 Hz, 4.4 Hz, 1H), 7.60 (dd, J = 8.4 Hz, 2.4 Hz, 1H), 7.71 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.85 (dt, J = 8.4 Hz, 1.6 Hz, 1H), 8.57 (dd, J = 8.8 Hz, 1.6 Hz, 1H), 8.84 (dd, J = 2.4 Hz, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) 163.9, 147.81, 147.75, 141.3, 136.32, 136.27, 134.1, 132.2, 130.3, 130.2, 127.6, 123.5, 119.9, 117.4, 111.1, 105.9, 55.6. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) 28.3.

IR (KBr) 3430, 1597 cm⁻¹.

50

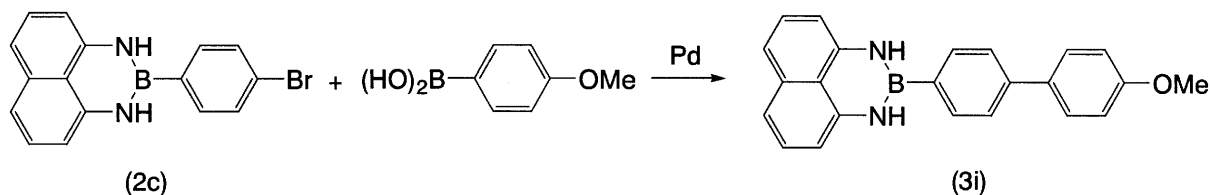
HRMS (FAB) m/z calcd for $C_{22}H_{18}BN_3O$ (M^+): 351.1543, found: 351.1550.

実施例 10

4-(2,3-ジヒドロ-1H-ナフト[1,8-de]-1,3,2-ジアザポリニル)-4'-メトキシ-1,1'-ビフェニル(3i)の合成

【0258】

【化62】



10

【0259】

製造例3で得られた化合物(2c)と4-メトキシフェニルボロン酸とを、上記実施例1(1)と同様の方法により合成し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(hexane; CH_2Cl_2 = 2; 1よりグラジエント法で精製し、標記化合物(3i)を得た。収率99% (69.8 mg)。

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 3.88 (s, 3H), 6.07 (brs, 2H), 6.44 (dd, J = 7.2 Hz, 1.2 Hz, 2H), 6.98-7.03 (m, 2H), 7.06 (dd, J = 8.4 Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.15 (dt, J = 8.4 Hz, 7.2 Hz, 2H), 7.56-7.61 (m, 2H), 7.62-7.66 (m, 2H), 7.69-7.73 (m, 2H).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) 55.4, 106.0, 114.3, 117.8, 119.8, 126.4, 127.6, 128.2, 131.9, 133.2, 136.3, 141.1, 142.6, 159.4. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

20

^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$) 29.3.

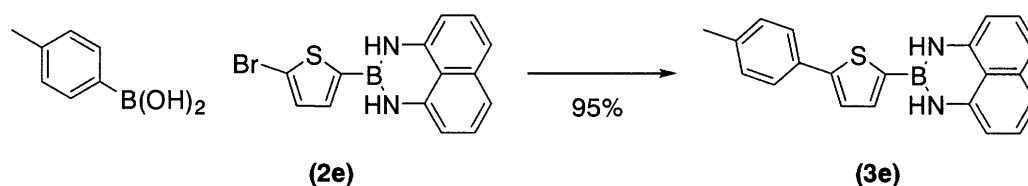
HRMS (FAB) m/z calcd for $C_{23}H_{19}BN_2O$ (M^+): 350.1590, found: 350.1589.

実施例 11 (ジチオフェン、テルチオフェンの合成)

(1) 化合物(3e)の合成

【0260】

【化63】



30

【0261】

窒素雰囲気下、反応容器に4-トリルボロン酸(41 mg, 0.30 mmol)、製造例5で得られた化合物(2e)(99 mg, 0.30 mmol)、フッ化セシウム(91 mg, 0.60 mmol)、ビス(トリル-*p*-チルホスフィン)パラジウム(3.1 mg, 0.0060 mmol)を加え、1,4-ジオキサン(1.0 mL)に溶解させた。水(0.2 mL)を加え、60度で6時間加熱攪拌した。反応後室温に冷却し、水を加え、クロロホルムで抽出を行った。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーターで溶媒留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン; 酢酸エチル; クロロホルム = 7; 1; 1よりグラジエント法)で精製し、標記化合物(3e)を得た。収率95% (97 mg)。

40

1H NMR (400 MHz; $CDCl_3$) 2.41 (s, 3H), 5.97 (brs, 2H), 6.42 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.08 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.16 (dd, J = 8.4, 7.2 Hz, 2H), 7.23 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.42-7.44 (m, 1H), 7.50-7.59 (m, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) 21.2, 106.1, 117.9, 119.7, 124.1, 126.0, 127.5, 129.6, 131.2, 133.8, 136.3, 137.9, 140.7, 149.5. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

^{11}B NMR (128 MHz, $CDCl_3$) 26.9.

50

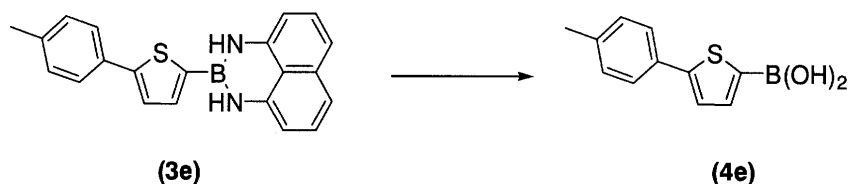
IR (KBr) 3430, 1601 cm^{-1} .

HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{BN}_2\text{S}$ (M^+): 340.1205, found: 340.1202.

(2) 化合物(4e)の合成

【0262】

【化64】



10

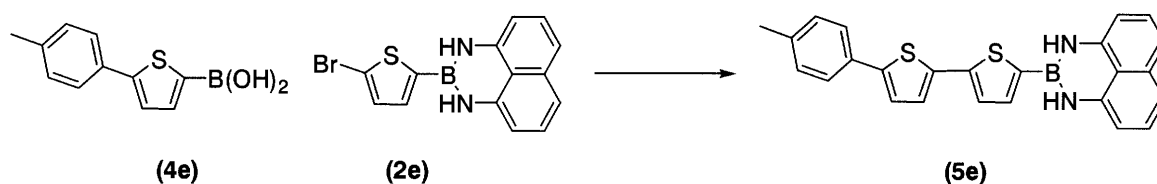
【0263】

反応容器に上記(1)で得られた化合物(3e) (340 mg, 1.00 mmol)、テトラヒドロフラン (8.8 mL)、5規定塩酸水溶液 (0.80 mL) を加え、室温で10時間攪拌した。反応後5規定塩酸水溶液を加え、ジエチルエーテルで抽出を行い、有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。エバポレーターで溶媒留去し、減圧真空乾燥した。

(3) 化合物(5e)の合成

【0264】

【化65】



20

【0265】

窒素雰囲気下、反応容器に上記(2)で得られた化合物(4e) (218 mg, 1.00 mmol)、製造例5で得られた化合物(2e) (329 mg, 1.00 mmol)、フッ化セシウム (304 mg, 2.00 mmol)、ビス(トリ-t-ブチルホスフィン)パラジウム (10.2 mg, 0.020 mmol) を加え、1,4-ジオキサン (3.3 mL) に溶解させた。水 (0.67 mL) を加え、60度で10時間加熱攪拌した。反応後室温に冷却し、水を加え、クロロホルムで抽出を行った。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーターで溶媒留去した。再結晶で精製し、標記化合物(5e)を得た。収率86% (362 mg)。

30

^1H NMR (400 MHz; CDCl_3) 2.39 (s, 3H), 5.96 (brs, 2H), 6.43 (dd, $J = 7.2, 1.2$ Hz, 2H), 7.07 (dd, $J = 8.4, 0.8$ Hz, 2H), 7.15 (dd, $J = 8.4, 7.2$ Hz, 2H), 7.207 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.213 (s, 2H), 7.30 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H)。

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 21.2, 106.2, 118.0, 119.7, 123.4, 124.9, 125.2, 125.6, 127.6, 129.7, 131.2, 133.7, 135.7, 136.3, 137.8, 140.6, 142.3, 144.1. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

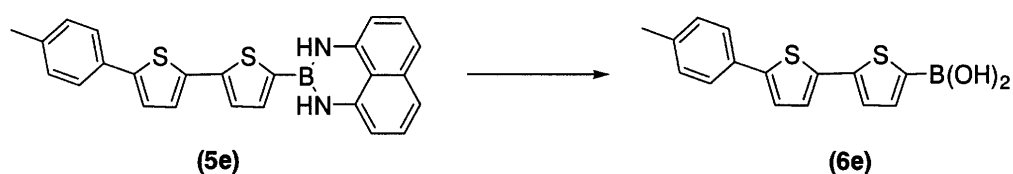
^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) 27.0.

40

(4) 化合物(6e)の合成

【0266】

【化66】



【0267】

反応容器に上記(3)で得られた化合物(5e) (260 mg, 0.62 mmol)、テトラヒドロフ

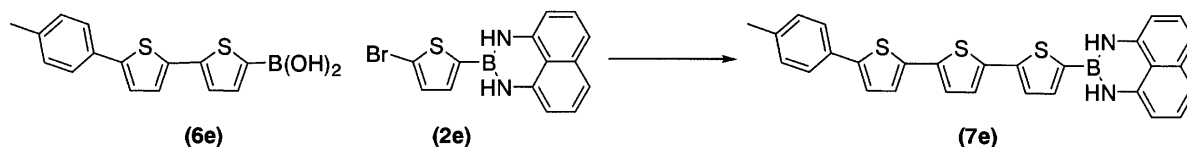
50

ラン (5.4 mL)、5規定塩酸水溶液 (0.49 mL) を加え、室温で15時間攪拌した。反応後、5規定塩酸水溶液を加え、ジエチルエーテルで抽出を行い、有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。エバポレーターで溶媒留去し、減圧真空乾燥した。

(5) 化合物(7e)の合成

【0268】

【化67】



10

【0269】

窒素雰囲気下、反応容器に上記(4)で得られた化合物(6e) (185 mg, 0.62 mmol)、製造例5で得られた化合物(2e) (203 mg, 0.62 mmol)、フッ化セシウム (187 mg, 1.23 mmol)、ビス(トリ-t-ブチルホスフィン)パラジウム (6.3 mg, 0.012 mmol) を加え、1,4-ジオキサン (4.2 mL) に溶解させた。水 (0.40 mL) を加え、60度で10時間加熱攪拌した。反応後室温に冷却し、水、ジエチルエーテル、ヘキサンを加え、ガラスフィルターを過し、ヘキサンで洗浄し、標記化合物(7e)を得た。収率67% (208 mg)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz; CDCl_3) 2.39 (s, 3H), 5.96 (brs, 2H), 6.43 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.07 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.11-7.21 (m, 8H), 7.29 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H)。

20

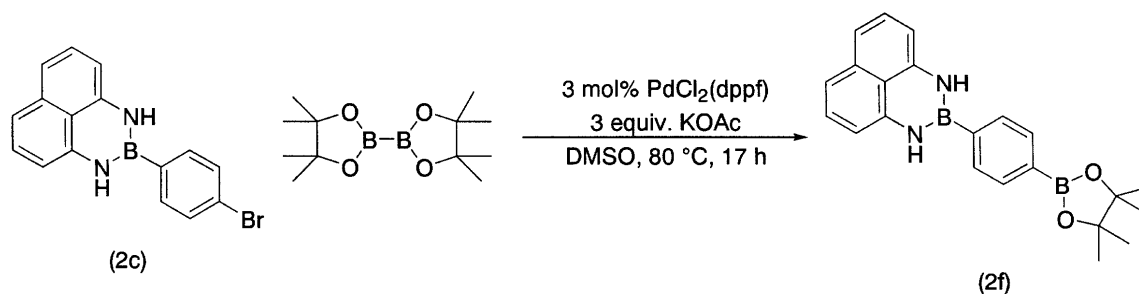
[第2方法]

製造例6

化合物(2f)の合成

【0270】

【化68】



30

【0271】

窒素雰囲気下、反応容器に $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (237 mg, 0.324 mmol)、酢酸カリウム (3.18 g, 32.4 mmol)、製造例3で得られた化合物(2c) (3.50 g, 10.8 mmol)、ビス(ピナコラート)ジボロン (3.03 g, 11.9 mmol) を加え、DMSO (67 mL) に溶解させ80 で17時間加熱攪拌した。反応後、室温に戻し水でクエンチし、クロロホルムで抽出した。有機溶媒をbrine で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーターにより溶媒留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane ; dichloromethane = 1; 1) で一度精製した後、再結晶 (CH_2Cl_2 -hexane) により標記化合物(2f)を得た。収率81% (3.25 g)。

40

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 1.38 (s, 12H), 6.06 (brs, 2H), 6.43 (dd, $J = 7.2$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.06 (dd, $J = 8.4$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.14 (dt, $J = 8.4$ Hz, 7.2 Hz, 2H), 7.66 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H)。

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) 24.9, 83.9, 106.1, 117.9, 119.9, 127.6, 130.6, 134.4, 136.3, 141.0. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

$^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, CDCl_3) 29.7.

50

HRMS (FAB) m/z calcd for $C_{22}H_{24}B_2N_2O_2 (M^+)$: 370.2024, found: 370.2034.

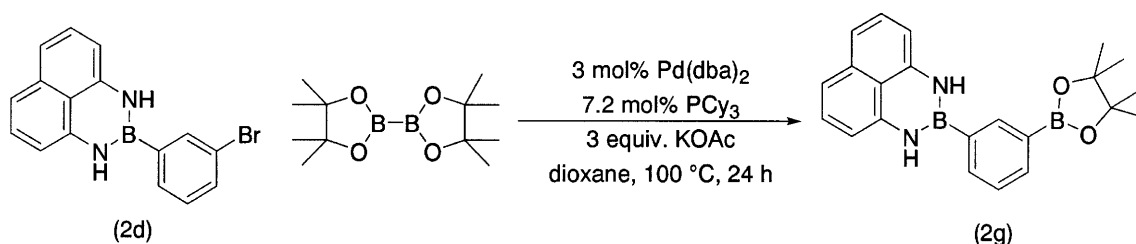
Anal. Calcd for $C_{22}H_{24}B_2N_2O_2$: C, 71.40; H, 6.54; N, 7.57. Found: C, 71.21; H, 6.59; N, 7.56.

製造例 7

化合物(2g) の合成

【 0 2 7 2 】

【 化 6 9 】



10

【 0 2 7 3 】

窒素雰囲気下、反応容器にPd(dba)₂ (8.01 mg, 0.014 mmol)、PCy₃ (9.37 mg, 0.033 mmol)、酢酸カリウム (68.3 mg, 0.696 mmol)、製造例 4 で得られた化合物(2d) (150 mg, 0.464 mmol)、ビス(ピナコラート)ジボロン (130 mg, 0.511 mmol)を加え、1,4-ジオキサン (3.1 mL)に溶解させ100 °Cで24時間加熱攪拌した。反応後、室温に戻し水でクエンチし、クロロホルムで抽出した。有機溶媒を硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーターにより溶媒留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane ; dichloromethane = 1; 1) で一度精製した後、再結晶 (CH₂Cl₂-hexane) により標記化合物(2g)を得た。収率77% (133 mg)。

20

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 1.40 (s, 12H), 6.12 (brs, 2H), 6.43 (dd, J = 7.2 Hz, 1.2Hz, 2H), 7.05 (dd, J = 8.4 Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.14 (dt, J = 8.4 Hz, 7.2 Hz, 2H), 7.46 (t, J = 7.6 Hz, 1 H), 7.75 (dt, J = 7.6 Hz, 1.6 Hz, 1H), 8.08-8.10 (m, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) 24.9, 84.0, 106.0, 117.7, 119.9, 127.6, 134.3, 136.3, 136.8, 137.8, 141.3. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

30

¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) 31.0.

HRMS (FAB) m/z calcd for $C_{22}H_{24}^{10}B^{11}B N_2O_2 (M^+)$: 369.2065, found: 370.2068.

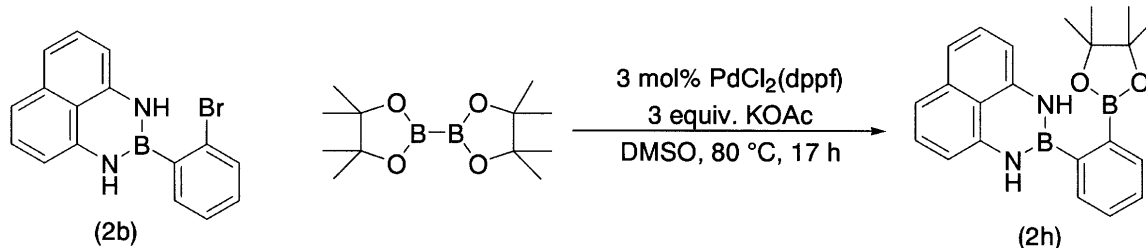
Anal. Calcd for $C_{22}H_{24}B_2N_2O_2$: C, 71.40; H, 6.54; N, 7.57. Found: C, 71.68; H, 6.58; N, 7.62.

製造例 8

化合物(2h) の合成

【 0 2 7 4 】

【 化 7 0 】



40

【 0 2 7 5 】

製造例 6 と同様の条件下で反応させて、標記化合物(2h)を得た。収率75% (7.40 g)。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 1.35 (s, 12H), 6.34 (dd, J = 7.2 Hz, 1.2 Hz, 2H), 6.40 (brs, 2H), 7.03 (dd, J = 8.4 Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.13 (dt, J = 8.4 Hz, 7.2 Hz, 2H), 7.40-7.50 (m, 2H), 7.62-7.66 (m, 1H), 7.80-7.84 (m, 1H).

50

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 24.8, 84.2, 105.5, 117.2, 119.9, 127.6, 128.6, 130.1, 132.2, 135.1, 136.4, 141.7. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) 31.5.

HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}^{10}\text{B}^{11}\text{B} \text{N}_2\text{O}_2$ (M^+): 369.2065, found: 370.2068.

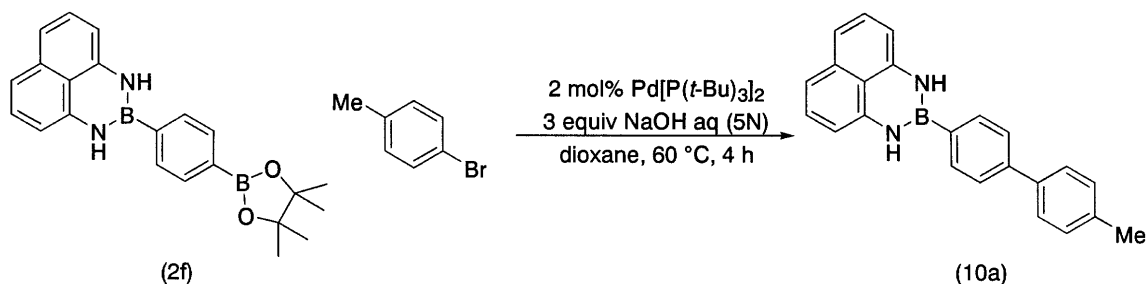
Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$: C, 71.40; H, 6.54; N, 7.57. Found: C, 71.11; H, 6.56; N, 7.38.

実施例 1 2

化合物 (10a) の合成

【 0 2 7 6 】

【 化 7 1 】



【 0 2 7 7 】

窒素雰囲気下グローブボックス中、乾燥させた反応容器に $\text{Pd[P}(t\text{-Bu)}_3\text{]}_2$ (1.4 mg, 0.0027 mmol)、製造例 6 で得られた化合物 (2f) (50 mg, 0.135 mmol)、4-ブロモトルエン (16.6 μL , 0.135 mmol) を 1,4-ジオキサンに溶解させた。グローブボックス外にて水酸化ナトリウム水溶液 (5N) (81.9 μL , 0.405 mmol) を加え、60 で 4 時間撹拌した。反応後、水でクエンチし、クロロホルムで抽出を行った。有機溶媒を硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターにより溶媒留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane ; dichloromethane = 3; 1) で精製して精製し標記化合物 (10a) を得た。収率 99% (45.0 mg)。実施例 5 の化合物 (3c) と同一化合物である。

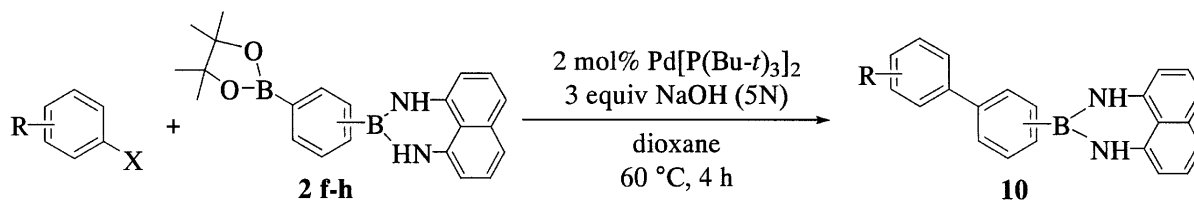
【 0 2 7 8 】

実施例 1 3 ~ 2 4

下記表に記載の化合物について実施例 1 2 と同様にして反応を行った。

【 0 2 7 9 】

【 化 7 2 】



【 0 2 8 0 】

10

20

30

40

【表 1】

実施例 ^a	アリールハライド	X	2	生成物	Yield /% ^b	
13	Ph	I	2f	10b	92	
14	4-MeOC ₆ H ₄	I	2f	10c	92	
15	4-NO ₂ C ₆ H ₄	I	2f	10d	88	
16	4-MeC ₆ H ₄	Br	2g	10e	94	10
17 ^c	4-MeC ₆ H ₄	Br	2h	10f	96	
18	4-FC ₆ H ₄	Br	2f	10g	99	
19	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	Br	2f	10h	82	
20	2-Naphthyl	Br	2f	10i	87	
21	2-Pyridyl	Br	2f	10j	96	
22	2-thiophenyl	Br	2f	10k	98	
23 ^d	4-NO ₂ C ₆ H ₄	Cl	2f	10l	93	20
24 ^e	4-MeC ₆ H ₄	Cl	2f	10m	90	

a: アリールハライド (0.14 mmol), **2 f-h** (0.14 mmol), Pd[P(Bu-t)₃]₂ (2.7 μmol), 及び 5N NaOH (0.41 mmol) を 60°C で 4 時間攪拌した。

b: 単離収率

c: CsF を塩基に用いて、80°C で 8 時間攪拌した。

d: 80°C で 4 時間攪拌した。

e: 3 mol% の触媒量、80°C で 24 時間攪拌した。

【 0 2 8 1 】

化合物 (10b):

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 6.08 (brs, 2H), 6.45 (dd, J = 7.4 Hz, 0.8 Hz, 2H), 7.07 (dd, J = 8.4 Hz, 0.8 Hz, 2H), 7.16 (dt, J = 8.4 Hz, 7.4 Hz, 2H), 7.38 (tt, J = 7.2 Hz, 1.2 Hz, 1H), 7.45-7.50 (m, 2H), 7.61-7.6 (m, 2H), 7.66-7.70 (m, 2H), 7.72-7.75 (m, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) 106.0, 117.9, 119.9, 126.9, 127.1, 127.6, 128.8, 131.9, 136.4, 140.7, 141.02, 141.04, 143.0. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) 29.9.

HRMS (FAB) m/z calcd for C₂₂H₁₇BN₂(M⁺): 320.1485, found: 320.1481.

化合物 (10c): 実施例 10 の (3i) と同一化合物。

【 0 2 8 2 】

化合物 (10d):

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 6.07 (brs, 2H), 6.45 (dd, J = 7.2 Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.08 (dd, J = 8.2 Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.16 (dt, J = 8.2 Hz, 7.2 Hz, 2H), 7.69-7.73 (m, 2H), 7.77-7.81 (m, 4H), 8.31-8.35 (m, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) 106.2, 118.1, 119.9, 124.2, 127.2, 127.6, 127.8, 132

10

20

30

40

50

.3, 136.4, 140.4, 140.8, 147.1, 147.3. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) 28.5.

HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{BN}_3\text{O}_2(\text{M}^+)$: 365.1336, found: 365.1335.

化合物(10e): 実施例 6 の(3d)と同一化合物

化合物(10f): 実施例 4 の(3b)と同一化合物

化合物(10g):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 6.07 (brs, 2H), 6.44 (dd, $J = 7.2$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.07 (dd, $J = 8.4$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.13-7.19 (m, 4H), 7.57-7.65 (m, 4H), 7.70-7.74 (m, 2H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 106.1, 115.7 (d, $^2J_{\text{CF}} = 21.4$ Hz), 117.9, 119.8, 126.8, 127.6, 128.7 (d, $^3J_{\text{CF}} = 8.5$ Hz), 132.0, 136.4, 136.8 (d, $^4J_{\text{CF}} = 2.6$ Hz), 141.0, 142.0, 162.7 (d, $^1J_{\text{CF}} = 247$ Hz). The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) 29.2.

HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{BFN}_2(\text{M}^+)$: 338.1391, found: 338.1398.

化合物(10h):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 2.06 (s, 6H), 6.10 (brs, 2H), 6.44 (dd, $J = 7.2$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.07 (dd, $J = 8.4$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.11-7.21 (m, 5H), 7.22-7.26 (m, 2H), 7.70-7.74 (m, 2H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 20.8, 106.0, 117.8, 119.8, 127.2, 127.3, 127.6, 129.0, 131.6, 135.9, 136.4, 141.1, 141.5, 143.3. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) 29.5.

HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{BN}_2(\text{M}^+)$: 348.1798, found: 348.1800.

化合物(10i):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 6.13 (brs, 2H), 6.47 (dd, $J = 7.2$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.08 (dd, $J = 8.4$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.17 (dt, $J = 8.4$ Hz, 7.2 Hz, 2H), 7.43-7.48 (m, 2H), 7.49-7.57 (m, 2H), 7.58-7.62 (m, 2H), 7.77-7.81 (m, 2H), 7.87-7.95 (m, 3H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 106.1, 117.9, 119.9, 125.4, 125.8, 125.9, 126.1, 126.9, 127.6, 127.9, 128.3, 129.9, 131.4, 141.5, 133.8, 136.4, 139.8, 141.1, 142.8. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) 29.5.

HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{BN}_2(\text{M}^+)$: 370.1641, found: 370.1645.

化合物(10j):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 6.09 (brs, 2H), 6.45 (dd, $J = 7.2$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.07 (dd, $J = 8.4$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.16 (dt, $J = 8.4$ Hz, 7.2 Hz, 2H), 7.27-7.30 (m, 1H), 7.75-7.81 (m, 4H), 8.06-8.10 (m, 2H), 8.73 (dt, 4.8 Hz, 1.6 Hz, 1H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 106.1, 117.8, 119.9, 120.7, 122.40, 122.41, 126.6, 127.6, 131.9, 136.3, 136.8, 141.0, 149.8, 157.0. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) 29.7.

HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{BN}_3(\text{M}^+)$: 321.1437, found: 321.1433.

化合物(10k):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 6.05 (brs, 2H), 6.44 (dd, $J = 7.2$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.06 (dd, $J = 8.4$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.10-7.18 (m, 3H), 7.33 (dd, $J = 5.2$ Hz, 1.2 Hz, 1H), 7.40 (dd, $J = 3.6$ Hz, 1.2 Hz, 1H), 7.64-7.71 (m, 3H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 106.1, 117.9, 119.8, 123.5, 125.3, 125.5, 127.6, 128.1, 132.0, 136.1, 136.3, 141.0, 144.0. The boron-bound carbon was not detected

10

20

30

40

50

due to quadrupolar relaxation.

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) 29.1.

HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{15}^{10}\text{BN}_2\text{S}$ (M^+): 326.1085, found: 326.1082.

化合物(10l): (10d)と同一化合物

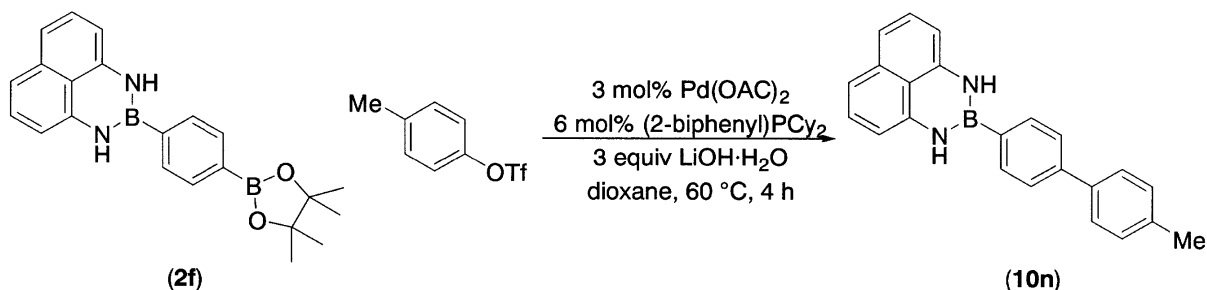
化合物(10m): (10a)と同一化合物

実施例 2 5

化合物(10n)の合成

【 0 2 8 3 】

【化 7 3】



10

【 0 2 8 4 】

窒素雰囲気下グローブボックス中、乾燥させた反応容器に水酸化リチウム・1水和物 (13.6 mg, 0.32 mmol)、

20

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.61 mg, 0.0027 mmol)、(2-biphenyl) PCy_2 (1.14 mg, 0.0032 mmol)、製造例 6 で得られた化合物(2f) (50 mg, 0.135 mmol)、4-トリルトリフラート (21.3 mg, 0.135 mmol)を1,4-ジオキサン (0.82 mL)に溶解させた。グローブボックス外にて水酸化ナトリウム水溶液(5N) (81.9 μL , 0.405 mmol)を加え、60 °Cで4時間撹拌した。反応後、水でクエンチし、クロロホルムで抽出を行った。有機溶媒を硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターにより溶媒留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (hexane ; dichloromethane = 3; 1) で精製したで精製し標記化合物(10n)を得た。収率89% (40.0 mg)。化合物10nは実施例 1 2 の(10a)と同一化合物。

【 0 2 8 5 】

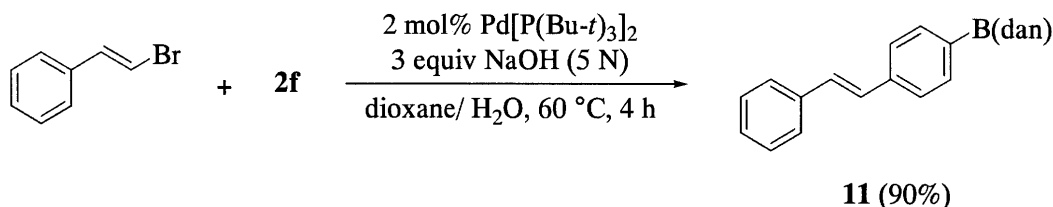
実施例 2 6

実施例 8 と同様にして下記の反応を行った。なお、構造式中の記号「dan」は、1,8-ジアミノナフタレン由来のマスクング基を意味する。

30

【 0 2 8 6 】

【化 7 4】



40

【 0 2 8 7 】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 6.05 (brs, 2H), 6.35 (dd, $J = 7.2$ Hz, 0.8 Hz, 2H), 7.06 (dd, $J = 8.4$ Hz, 0.8 Hz, 2H), 7.12-7.20 (m, 4H), 7.26-7.31 (m, 1H), 7.36-7.42 (m, 2H), 7.53-7.57 (m, 2H), 7.57-7.61 (m, 2H), 7.63-7.67 (m, 2H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 106.0, 117.8, 119.8, 126.3, 126.6, 127.6, 127.9, 128.3, 128.7, 129.6, 131.9, 136.4, 137.1, 139.2, 141.0. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) 29.2.

HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{BN}_2$ (M^+): 346.1641, found: 346.1631.

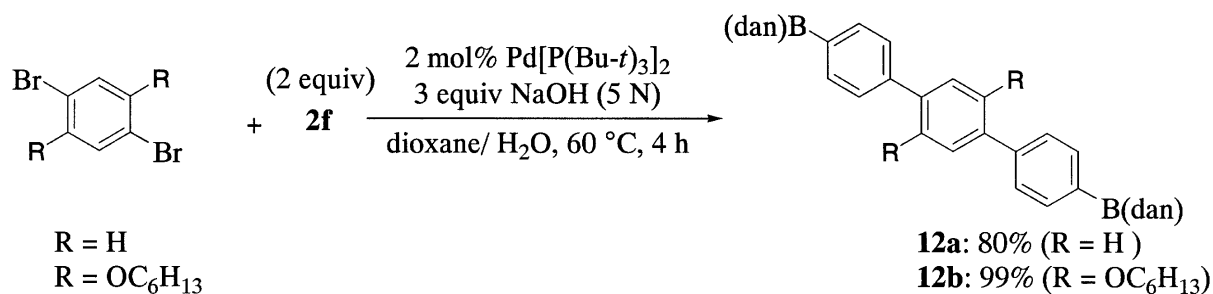
実施例 2 7

50

実施例 1 2 と同様にして下記の反応を行った。

【 0 2 8 8 】

【 化 7 5 】



10

【 0 2 8 9 】

化合物 (12a):

¹H NMR (400 MHz, DMSO) 6.61 (dd, J = 7.6 Hz, 0.8 Hz, 4H), 7.09 (dd, J = 8.0 Hz, 0.8 Hz, 4H), 7.07-7.12 (m, 4H), 7.88 (s, 4H), 8.06 (d, 8.4 Hz, 4H) 8.34 (brs, 4H)

化合物 (12b):

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 0.89 (t, 6.8 Hz, 6H), 1.25-1.35 (m, 8H), 1.36-1.44 (m, 4H), 1.68-1.76 (m, 4H), 3.96 (t, 6.4 Hz, 4H), 6.09 (brs, 4H), 6.45 (dd, J = 7.2 Hz, 0.8 Hz, 4H), 7.03 (s, 2H), 7.06-7.09 (m, 4H), 7.14-7.19 (m, 4H) 7.68-7.74 (m, 8H).

20

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) 14.0, 22.6, 25.7, 29.3, 31.4, 69.6, 106.0, 116.2, 117.8, 119.8, 127.6, 129.3, 130.6, 131.1, 136.3, 140.3, 141.1, 150.3. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) 29.2.

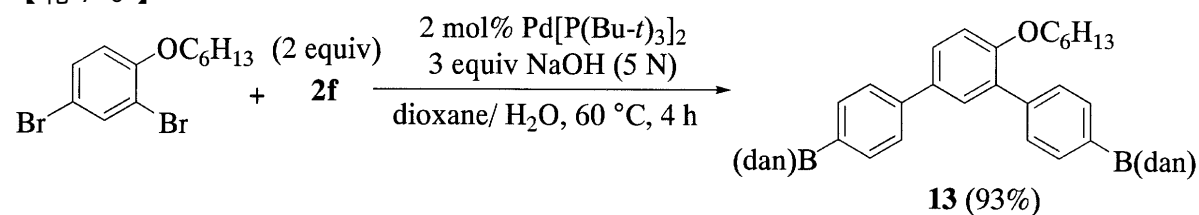
HRMS (FAB) m/z calcd for C₅₀H₅₁¹⁰B¹¹BN₄O₂ (M⁺): 760.4234, found: 760.4233.

実施例 2 8

実施例 1 2 と同様にして下記の反応を行った。

【 0 2 9 0 】

【 化 7 6 】



30

【 0 2 9 1 】

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 0.82-0.95 (m, 3H), 1.30-1.35 (m, 4H), 1.38-1.50 (m, 2H), 1.72-1.84 (m, 2H), 4.05 (t, 6.4 Hz, 2H), 6.08 (brs, 2H), 6.10 (bs, 2H), 6.45 (d, J=7.2 Hz, 4H), 7.05-7.11 (m, 5H), 7.13-7.19 (m, 4H), 7.59-7.78 (m, 10H).

40

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) 14.0, 22.6, 25.7, 29.1, 31.4, 68.6, 106.0, 112.8, 117.80, 117.82, 119.84, 119.85, 126.5, 127.1, 127.4, 127.6, 129.47, 129.53, 130.8, 131.1, 132.0, 133.2, 136.4, 140.5, 141.06, 141.12, 142.46, 155.9. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃) 30.0.

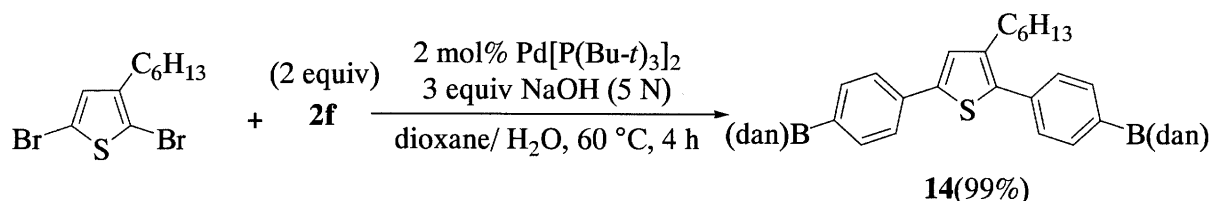
HRMS (FAB) m/z calcd for C₄₄H₄₀¹⁰B₂N₄O (M⁺): 660.3461, found: 660.3475.

実施例 2 9

実施例 1 2 と同様にして下記の反応を行った。

【 0 2 9 2 】

【化 7 7】



【 0 2 9 3 】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 0.90 (t, 7.2 Hz, 3H), 1.27-1.32 (m, 4H), 1.33-1.40 (m, 2H), 1.67-1.73 (m, 2H), 2.73 (t, 8.0 Hz, 2H), 6.06 (brs, 2H), 6.08 (brs, 2H), 6.45 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H), 7.05-7.09 (m, 4H), 7.13-7.19 (m, 4H), 7.31 (s, 1H), 7.54-7.59 (m, 2H), 7.64-7.73 (m, 6H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 22.6, 29.0, 29.2, 29.7, 31.0, 31.6, 106.05, 106.07, 117.85, 117.89, 119.83, 119.85, 125.1, 126.3, 127.61, 127.62, 128.8, 131.7, 132.0, 136.0, 136.3, 136.4, 137.5, 140.3, 141.0, 142.1. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) 30.5.

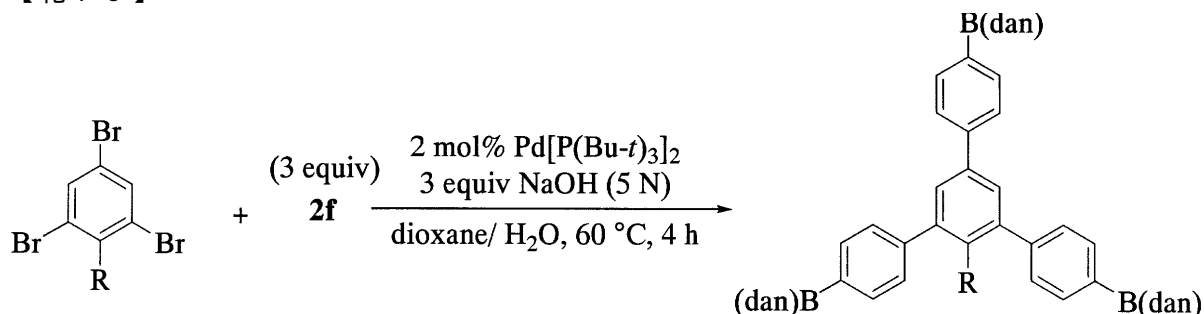
HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{38}^{10}\text{B}^{11}\text{N}_4\text{S}$ (M^+): 651.3039, found: 651.3030.

実施例 3 0

実施例 1 2 と同様にして下記の反応を行った。

【 0 2 9 4 】

【化 7 8】



【 0 2 9 5 】

化合物 (15):

^1H NMR (400 MHz, DMSO) 6.33 (d, 7.6 Hz, 6H), 6.91 (d, 8.4 Hz, 6H), 7.07-7.13 (m, 6H), 7.90 (d, 8.0 Hz, 6H), 8.05 (s, 3H), 8.10 (d, 8.0 Hz, 6H), 8.34 (brs, 6H)

化合物 (16):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 0.79 (t, 7.2 Hz, 3H), 0.94-0.98 (m, 4H), 1.08-1.16 (m, 2H), 1.20-1.26 (m, 2H), 3.30 (t, 6.4 Hz, 2H), 6.08 (brs, 2H), 6.11 (brs, 4H), 6.42-6.48 (m, 6H), 7.05-7.11 (m, 6H), 7.13-7.19 (m, 6H), 7.66 (s, 2H), 7.73-7.81 (m, 12H).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) 14.0, 22.6, 25.4, 29.8, 31.3, 73.6, 106.0, 106.1, 117.8, 119.84, 119.85, 126.8, 127.62, 127.64, 129.1, 129.37, 129.38, 131.3, 132.0, 136.27, 136.34, 136.4, 136.7, 140.7, 141.00, 141.05, 142.1, 154.1. The boron-bound carbon was not detected due to quadrupolar relaxation.

^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3) 29.1.

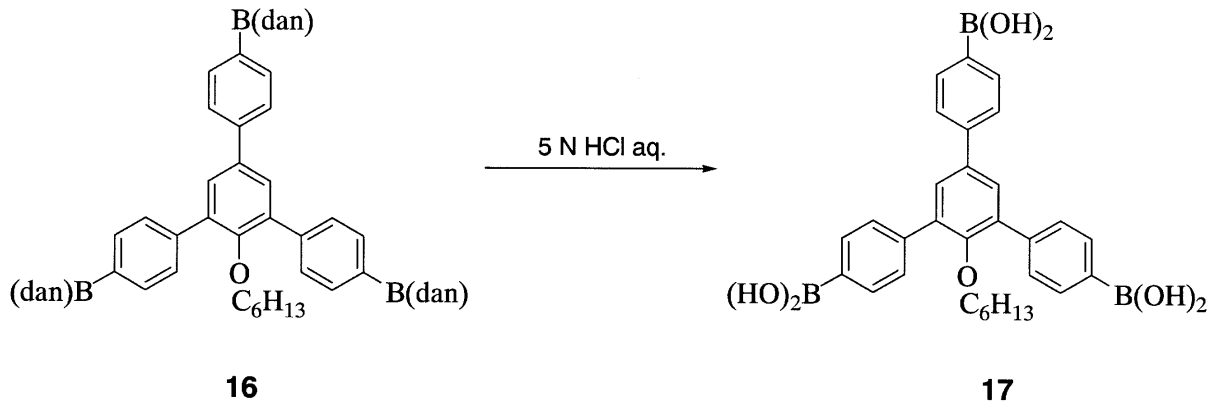
HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{51}^{10}\text{B}_2^{11}\text{N}_6\text{O}$ (M^+): 902.4480, found: 902.4488.

実施例 3 1

化合物(17)の合成

【0296】

【化79】



10

【0297】

テトラヒドロフラン (3.5 mL) に溶解させた実施例 30 で得られた化合物(16) (80 mg, 0.088 mmol) の反応容器に、5N HCl aq (0.32 mL, 1.60 mmol) を加え、室温で8時間撹拌させた。¹H NMRで原料の消失を確認し、1N HCl aq を加えEt₂Oで抽出し、MgSO₄で乾燥後、溶媒留去した。収率87% (41.3 mg)。

¹H NMR (400 MHz, DMSO) 0.71 (t, 7.2 Hz, 3H), 0.80-0.98 (m, 4H), 1.02-1.10 (m, 2H), 1.10-1.20 (m, 2H), 3.17 (t, 2.0 Hz, 2H), 7.59-7.64 (m, 6H), 7.70-7.74 (m, 2H), 7.83-7.91 (m, 6H), 8.06 (brs, 6H)

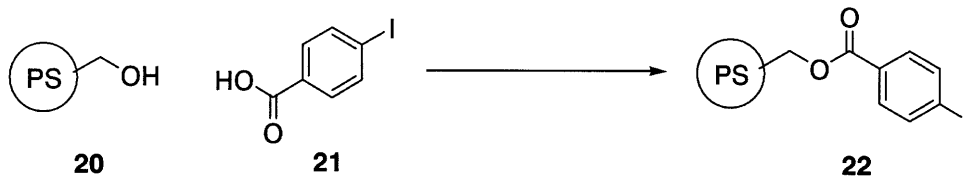
20

実施例 32 (固相合成法)

(1) 化合物(22)の合成

【0298】

【化80】



30

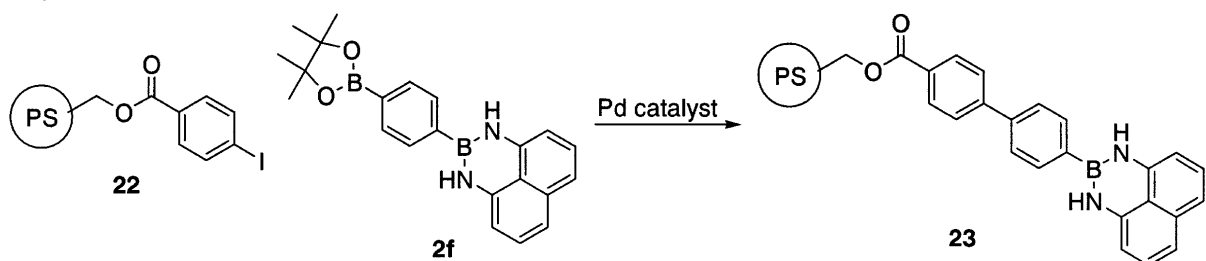
【0299】

固相合成装置用フィルター付試験管反応容器に、レジン(PSで示す) (20) (Wang-PEG, 0.43 mmol/g, 75 μm) (250 mg, 0.11 mmol)、4-ヨード安息香酸(21) (134 mg, 0.54 mmol)、トリフェニルホスフィン (142 mg, 0.54 mmol)、テトラヒドロフラン (2.0 mL) の順で加えた。最後にアゾジカルボン酸ジイソプロピル・トルエン溶液 (1.9 mol/L) (113 μL, 0.54 mmol) を加え、室温で12時間振盪撹拌した。反応後、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランでそれぞれ3回ずつレジン (22) を洗浄し、減圧真空乾燥した。

(2) 化合物(23)の合成

【0300】

【化81】



40

【0301】

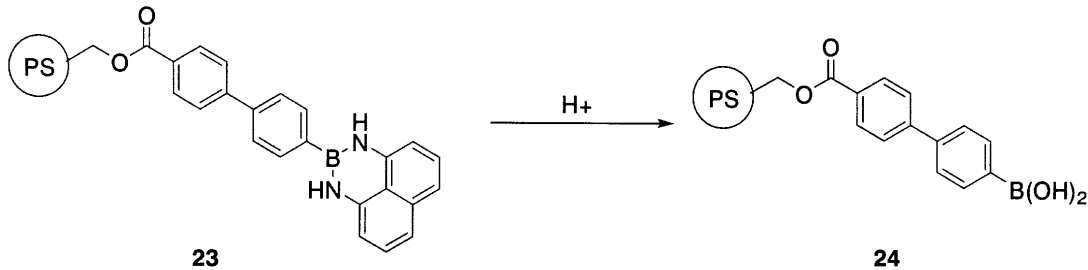
50

窒素雰囲気下、固相合成装置用フィルター付試験管反応容器中のレジン(22)に、製造例6で得られた化合物(2f) (80 mg, 0.22 mmol)、ビス(トリt-ブチルホスフィン)パラジウム(5.5 mg, 0.011 mmol)を加えた。反応容器を固相合成装置に接続した後、窒素雰囲気下、1,4-ジオキサン(1.3 mL)、5規定水酸化ナトリウム水溶液(0.13 mL, 0.65 mmol)を加え、60度で22時間振盪攪拌した。反応後室温に冷却し、テトラヒドロフラン、飽和食塩水、ジエチルエーテル、水、テトラヒドロフランの順で洗浄してレジン(23)を得た。

(3) 化合物(24)の合成

【0302】

【化82】



10

【0303】

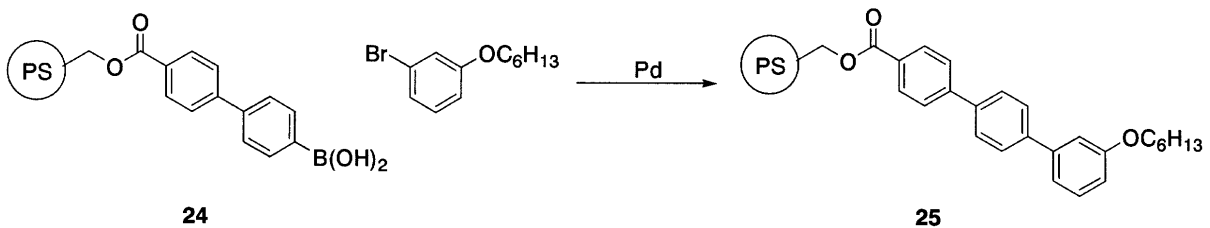
固相合成装置用フィルター付試験管反応容器中のレジン(23)に、テトラヒドロフラン(2.4 mL)、5規定塩酸水溶液(0.22 mL)を加え、室温で10時間振盪攪拌した。反応後、テトラヒドロフラン、飽和食塩水、ジエチルエーテル、水、テトラヒドロフランの順で洗浄し、減圧真空乾燥することでレジン(24)を得た。

20

(4) 化合物(25)の合成

【0304】

【化83】



30

【0305】

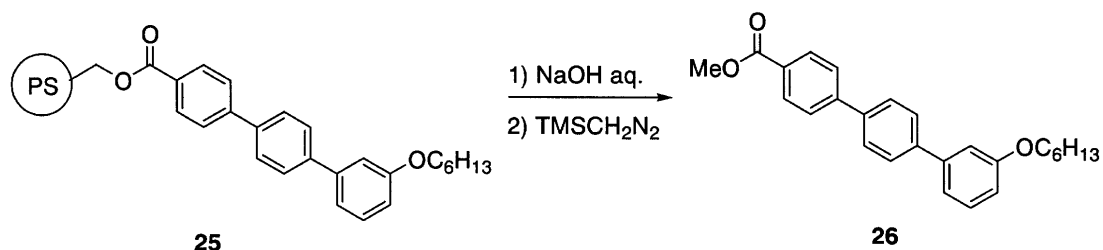
窒素雰囲気下、固相合成装置用フィルター付試験管反応容器中のレジン(24)に、1-ブromo-3-ヘキシロキシベンゼン(83 mg, 0.32 mmol)、フッ化セシウム(98 mg, 0.65 mmol)、ビス(トリt-ブチルホスフィン)パラジウム(5.5 mg, 0.011 mmol)を加えた。反応容器を固相合成装置に接続した後、窒素雰囲気下、1,4-ジオキサン(2.0 mL)、水(0.4 mL)を加え、60度で10時間振盪攪拌した。反応後室温に冷却し、水、テトラヒドロフランの順で洗浄し、レジン(25)を得た。

(5) 化合物(26)の合成

40

【0306】

【化84】



【0307】

50

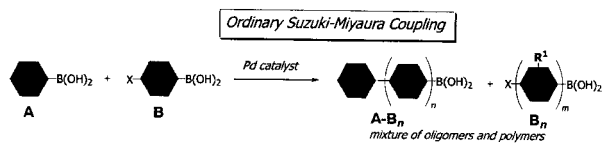
固相合成装置用フィルター付試験管反応容器中のレジン(25)に、2-プロパノール(2.0 mL)、塩化メチレン(1.0 mL)、テトラヒドロフラン(1.0 mL)、1規定水酸化ナトリウム水溶液(2.2 mL)を加え、50度10時間振盪攪拌した。反応後、室温に冷却し、テトラヒドロフラン、水、クロロホルムの順で洗いこみ、ろ過した。ろ液に3規定塩酸水溶液を加え、クロロホルムで抽出を行い、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒留去した。残渣にジエチルエーテル(2.0 mL)、メタノール(1.0 mL)、テトラヒドロフラン(2.0 mL)を加え溶解させた後、(トリメチルシリル)ジアゾメタン・ジエチルエーテル溶液(2.0 M)(1.0 mL)を加え、室温で2時間攪拌した。反応後、エバポレーターで溶媒留去し、薄相クロマトグラフィー(ヘキサン; ジエチルエーテル= 5; 1)で精製し、標記化合物(26)を得た。収率32%(13.4 mg)(5 steps)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz; CDCl_3) 0.93 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.35-1.40 (m, 4H), 1.46-1.54 (m, 2H), 1.84 (quint, $J = 6.4$ Hz, 2H), 3.96 (s, 3H), 4.04 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 6.92 (dd, $J = 2.4, 8.0$ Hz, 1H), 7.18 (t, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.37 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.70 (s, 4H), 7.71 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.13 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H)。

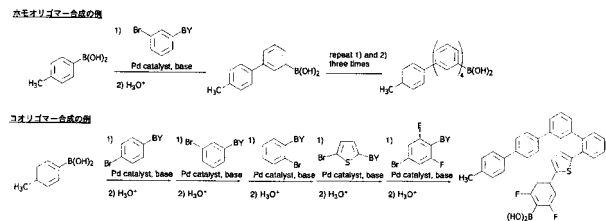
$^{13}\text{C NMR}$ (125MHz, CDCl_3) 14.0, 22.6, 25.8, 29.3, 31.6, 52.1, 68.1, 113.4, 113.5, 119.3, 126.9, 127.6, 127.7, 128.9, 129.8, 130.1, 138.9, 140.9, 141.9, 145.1, 159.6, 167.0

10

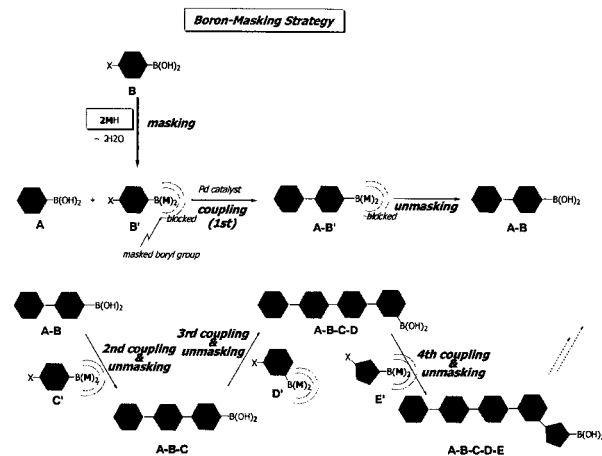
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 野口 宙幹

京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特開2008-291011(JP, A)

特公昭46-19173(JP, B1)

Current Science, 1985年, November 20, Vol. 54, No. 22, 1199-1200

Journal of Chromatography, 1979年, 186, 307-316

Journal of the American Chemical Society, 米国, 2007年 4月 1日, Vol. 129, 758-759

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 5/02

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)