

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02011/099588

発行日 平成25年6月17日 (2013.6.17)

(43) 国際公開日 平成23年8月18日 (2011.8.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 43/188 (2006.01)	C07C 43/188 C S P	4H006
C07C 41/30 (2006.01)	C07C 41/30	4H039
C07C 15/14 (2006.01)	C07C 15/14	
C07C 1/20 (2006.01)	C07C 1/20	
C07C 43/192 (2006.01)	C07C 43/192	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 94 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2011-553904 (P2011-553904)	(71) 出願人	504139662 国立大学法人名古屋大学
(21) 国際出願番号	PCT/JP2011/052948		愛知県名古屋市千種区不老町 1 番
(22) 国際出願日	平成23年2月10日 (2011.2.10)	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2010-196174 (P2010-196174)	(72) 発明者	伊丹 健一郎 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大 学法人名古屋大学内
(32) 優先日	平成22年9月1日 (2010.9.1)	(72) 発明者	瀬川 泰知 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大 学法人名古屋大学内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	大町 遼 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大 学法人名古屋大学内
(31) 優先権主張番号	特願2010-29490 (P2010-29490)		
(32) 優先日	平成22年2月12日 (2010.2.12)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノリング及びその製造方法、並びに該カーボンナノリングの製造原料として好適な化合物及びその製造方法

(57) 【要約】

特定の数から構成される有機環からなり、直径が明確に決まったカーボンナノリングを正確に形成することができる化合物及びその製造方法、並びに、カーボンナノリングの効率的な製造方法及びその製造方法により得られるシクロパラフェニレンを提供する。

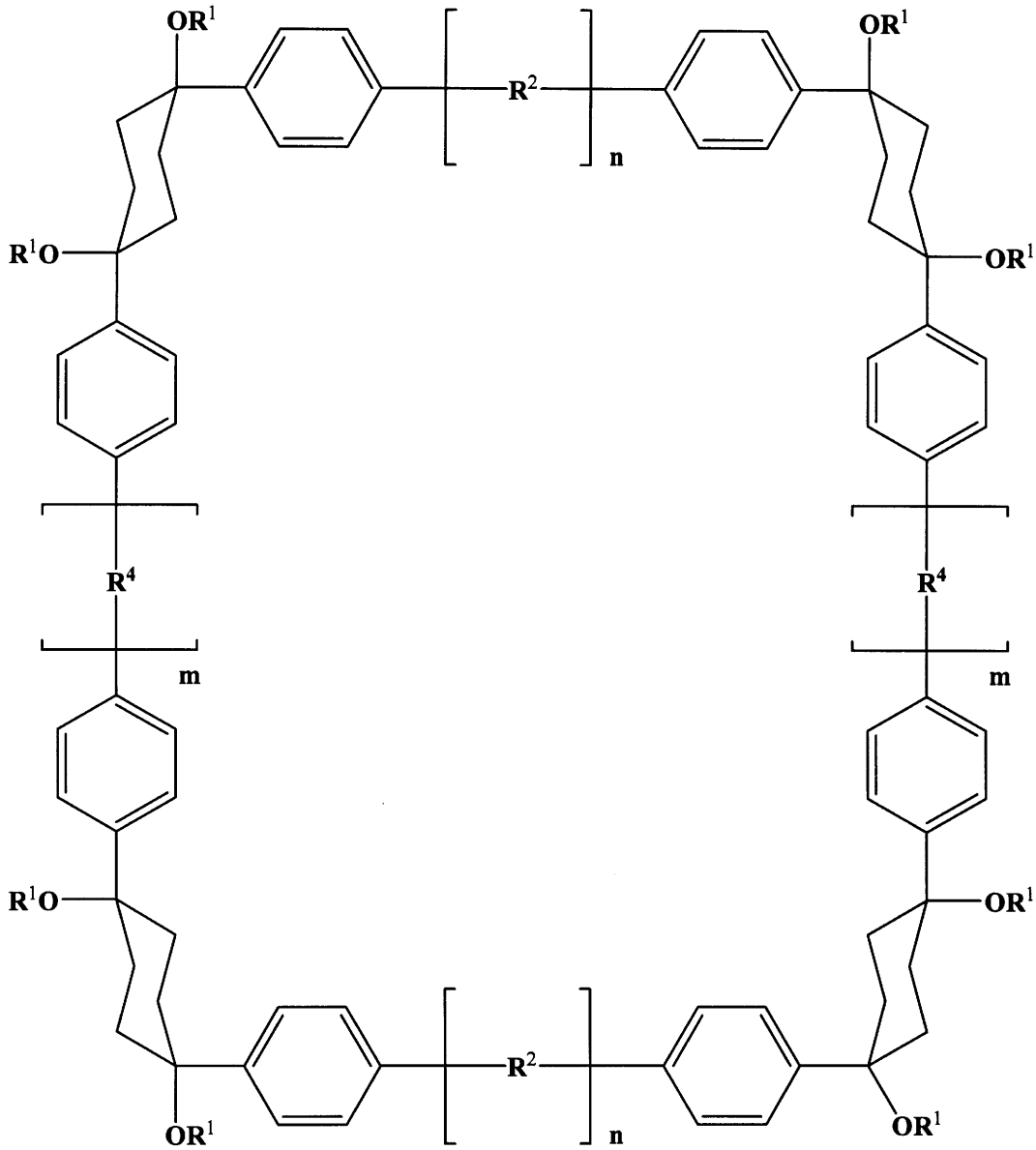
本発明のカーボンナノリングは、所定の数の有機環基を結合してなる化合物である。本発明のカーボンナノリングの製造方法は、U字型の化合物のハロゲン原子をホウ素化合物に変性する変性工程と、U字型の化合物をカップリング反応させるカップリング工程を備える。なお、当該U字型の化合物は、シクロヘキサン環、ベンゼン環及び所定の有機環基を有するものであり、新規化合物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(2)：

【化 1】



10

20

30

(2)

[式中、R¹ は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基；R² は同じか又は異なり、それぞれ2価の芳香族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基若しくは2価の複素環式基又はこれらの誘導体基；R⁴ は同じか又は異なり、それぞれ2価の芳香族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基若しくは2価の複素環式基又はこれらの誘導体基；n は同じか又は異なり、それぞれ1以上の整数；m は同じか又は異なり、それぞれ0以上の整数である。]

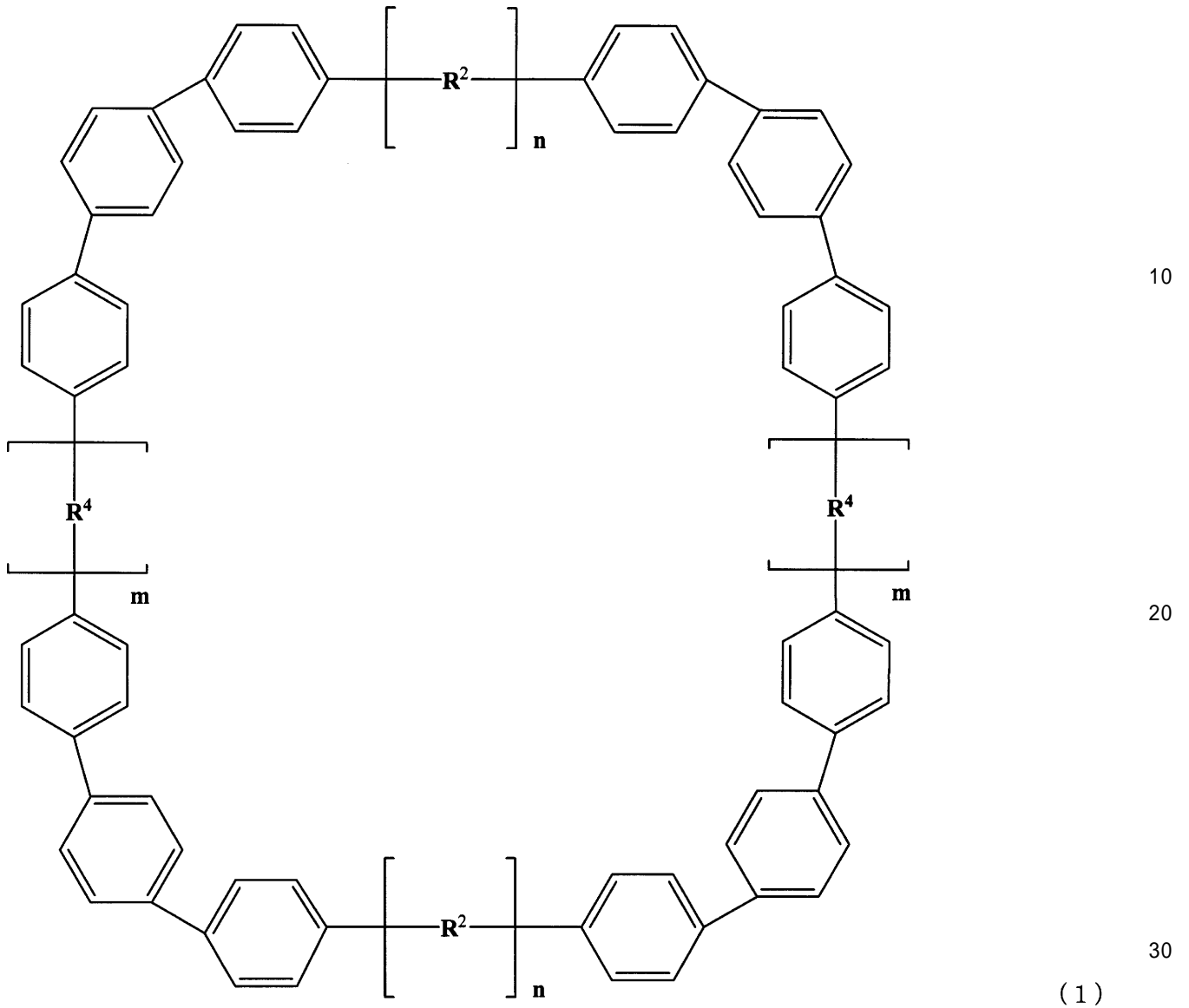
40

で示される輪状化合物。

【請求項 2】

一般式(1)：

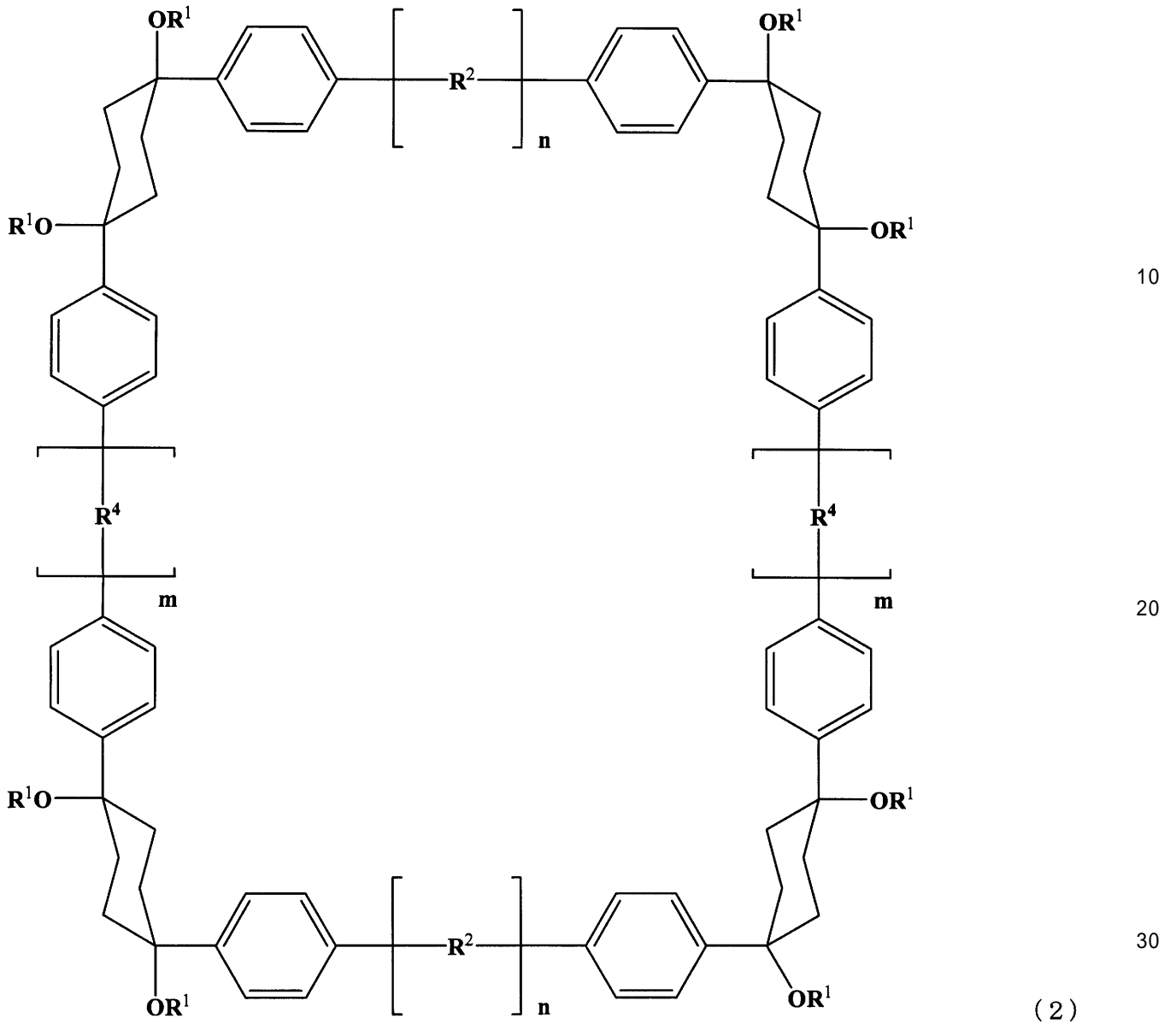
【化 2】



[式中、 R^2 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； R^4 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； n は同じか又は異なり、それぞれ 1 以上の整数； m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数である。]

で示されるカーボンナノリングの製造方法であって、
一般式 (2) :

【化 3】



[式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基； R^2 、 R^4 、 n 及び m は前記に同じである。]

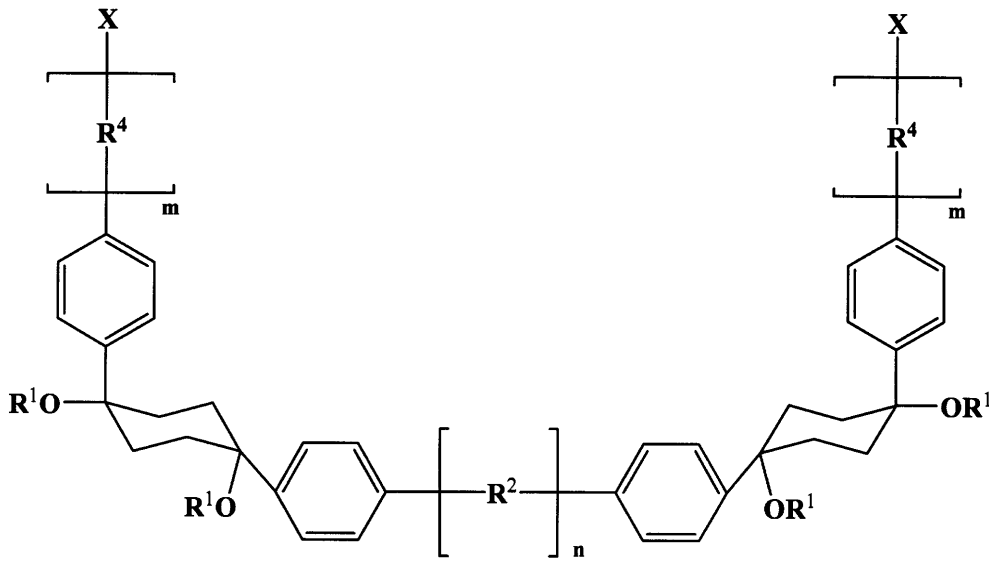
で示される輪状化合物が有するシクロヘキサン環部をベンゼン環に変換する変換工程を備える、方法。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の一般式 (1) で示されるカーボンナノリングの製造方法であって、前記変換工程の前に、

一般式 (3) :

【化 4】

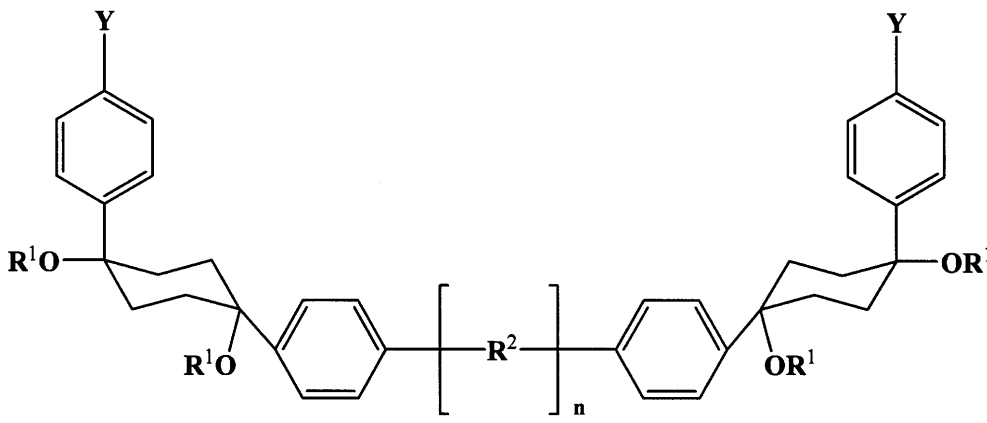


10

[式中、X は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子； R^1 、 R^2 、 R^4 、 n 及び m は前記に同じである。]

で示される化合物と、一般式 (4) :

【化 5】

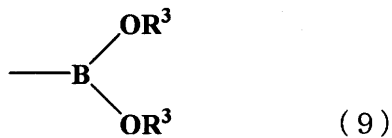


20

30

[式中、Y は同じか又は異なり、それぞれ一般式 (9) :

【化 6】



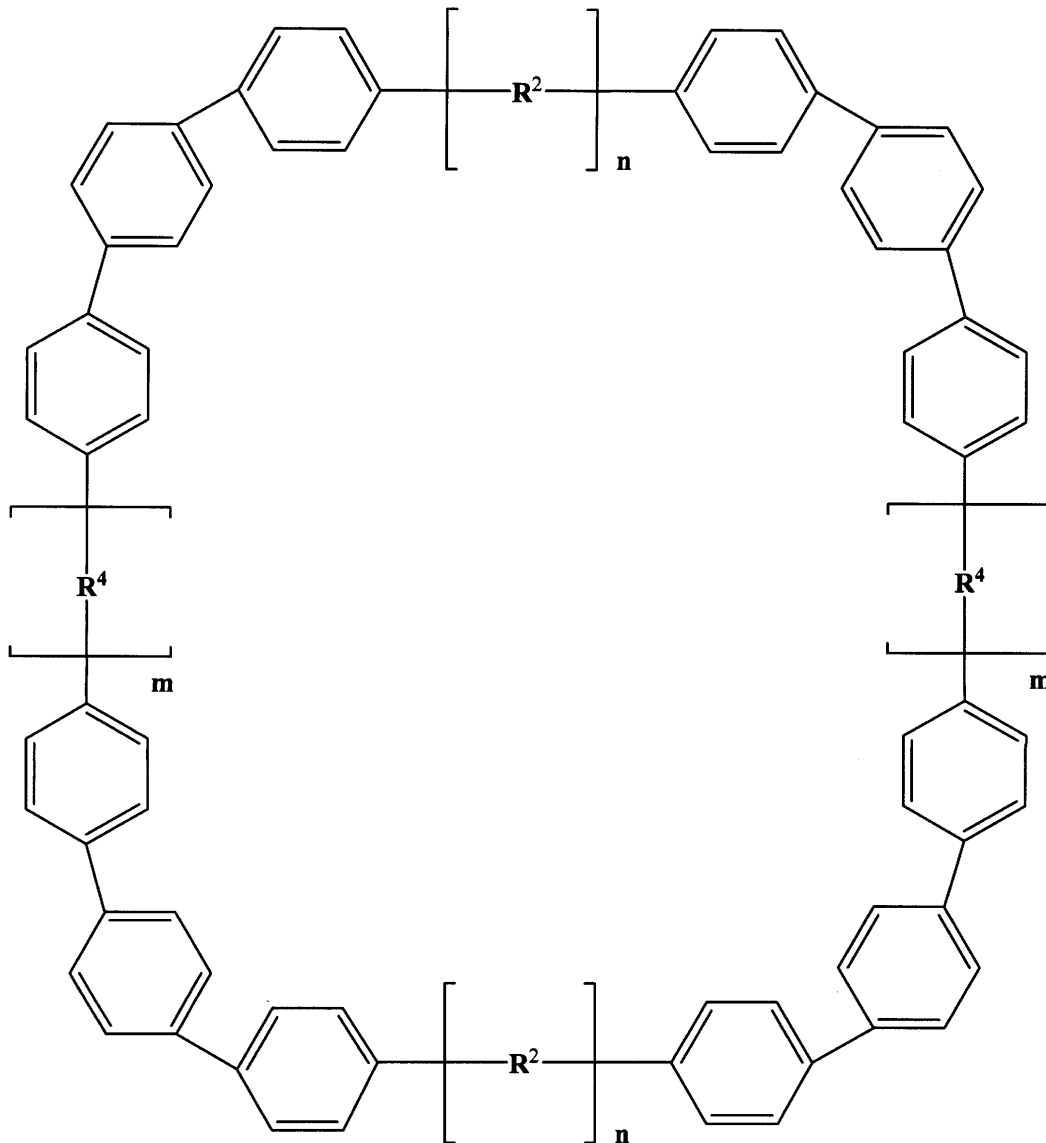
(式中、 R^3 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 R^3 は互いに結合して、隣接する - O - B - O - とともに環を形成してもよい。) 40
で示される基； R^1 、 R^2 及び n は前記一般式 (1) に同じである。]

で示される化合物とをカップリング反応させて、一般式 (2) で示される輪状化合物を形成するカップリング工程を備える、方法。

【請求項 4】

一般式 (1) :

【化 7】



10

20

30

(1)

[式中、 R^2 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； R^4 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； n は同じか又は異なり、それぞれ 1 以上の整数； m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数である。]

で示されるカーボンナノリング。

【請求項 5】

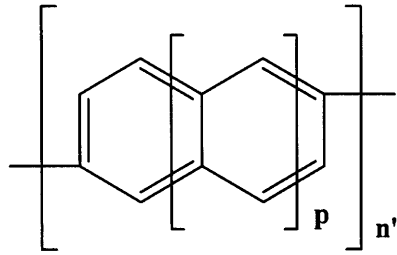
R^2 及び R^4 が同じか又は異なり、それぞれ 2 価の 6 員芳香環又は 2 価の 6 員複素芳香環を備える基であり、且つ、パラ位に結合手を有する基である、請求項 4 に記載のカーボンナノリング。

40

【請求項 6】

- (R^2)_n - が同じか又は異なり、それぞれ一般式 (5) :

【化 8】



(5)

[式中、 n' は 1 又は 2 ; p は 0、1、2 又は 3 である。]

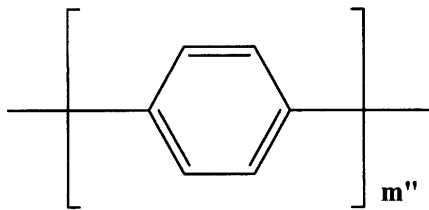
10

で示される、請求項 4 に記載のカーボンナノリング。

【請求項 7】

- (R^4)_m - が同じか又は異なり、それぞれ一般式 (7) :

【化 9】



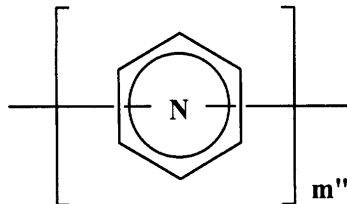
(7)

20

[式中、 m'' は 1、2 又は 3 である。]

又は一般式 (8) :

【化 10】



(8)

30

[式中、 m'' は 1、2 又は 3 ; 繰り返し単位の環は、窒素を有する 6 員複素芳香環である。]

で示される、請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載のカーボンナノリング。

【請求項 8】

前記カーボンナノリングを構成するフェニレン基、 R^2 、及び R^4 の総数が 13 個、14 個、15 個、16 個、17 個、19 個又は 20 個である、請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載のカーボンナノリング。

【請求項 9】

R^2 及び R^4 がいずれもフェニレン基であり、且つ、フェニレン基の総数が 13 個、14 個、15 個、16 個、17 個、19 個又は 20 個である、請求項 4 ~ 8 のいずれかに記載のカーボンナノリング。

40

【請求項 10】

n がいずれも 1 又は 2 である、請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載のカーボンナノリング。

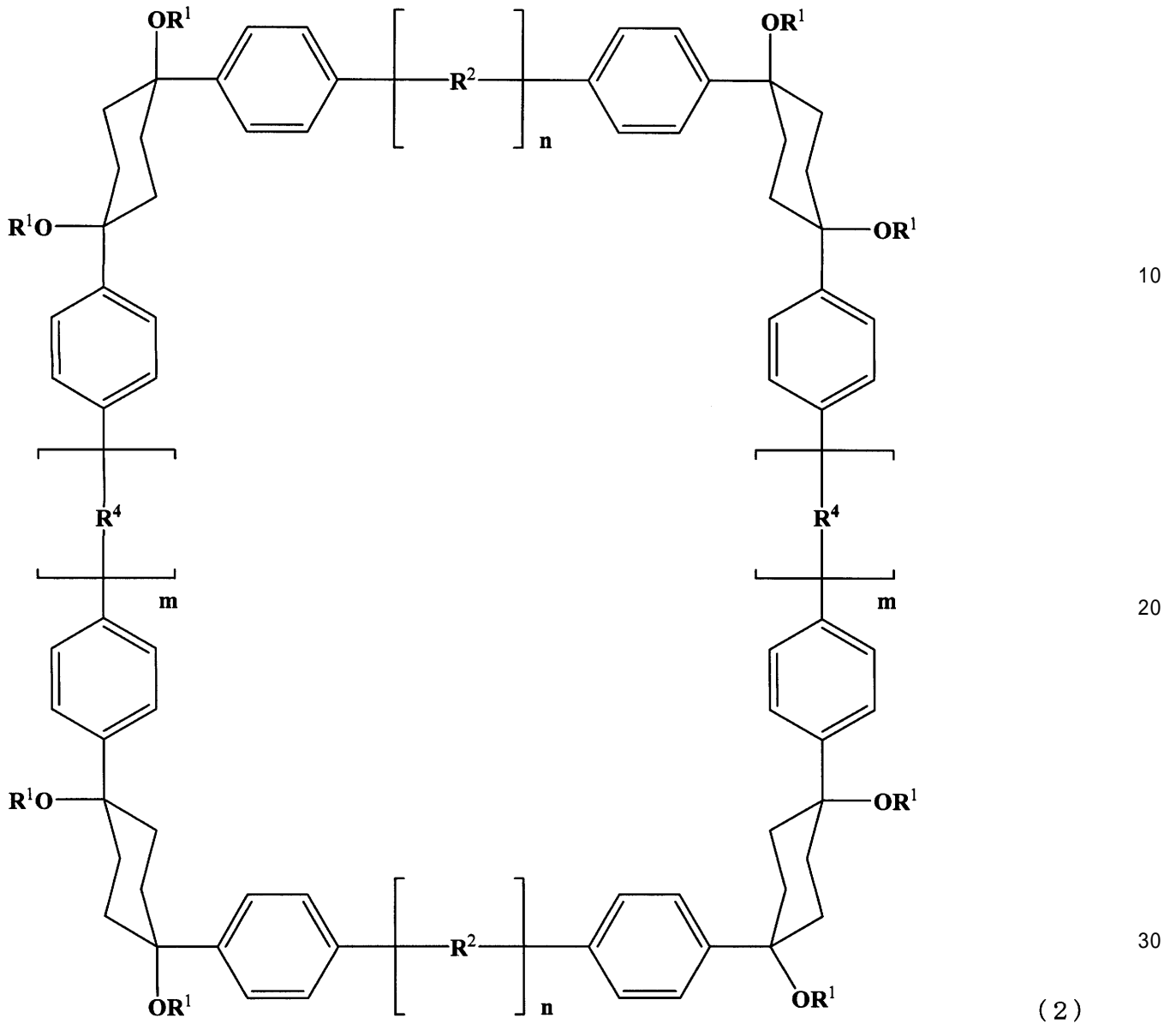
【請求項 11】

m がいずれも 0 ~ 3 の整数である、請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載のカーボンナノリング。

【請求項 12】

一般式 (2) :

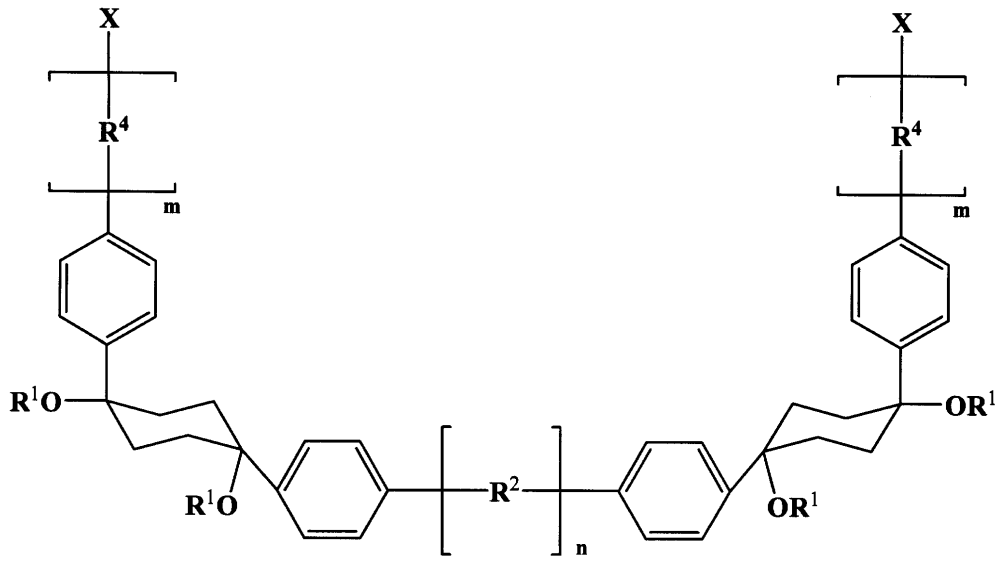
【化 1 1】



[式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基； R^2 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； R^4 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； n は同じか又は異なり、それぞれ 1 以上の整数； m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数である。]

で示される輪状化合物の製造方法であって、一般式 (3) :

【化 1 2】

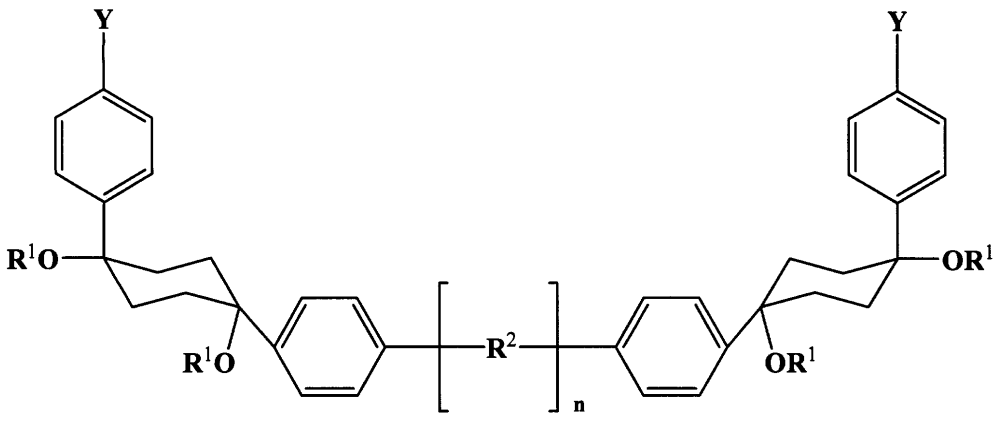


10

[式中、X は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子；R¹、R²、R⁴、n 及び m は前記に同じである。]

で示される化合物と、一般式 (4)：

【化 1 3】

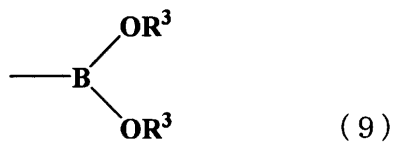


20

30

[式中、Y は同じか又は異なり、それぞれ一般式 (9)：

【化 1 4】



(式中、R³ は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、R³ は互いに結合して、隣接する - O - B - O - とともに環を形成してもよい。)
で示される基；R¹、R² 及び n は前記に同じである。]

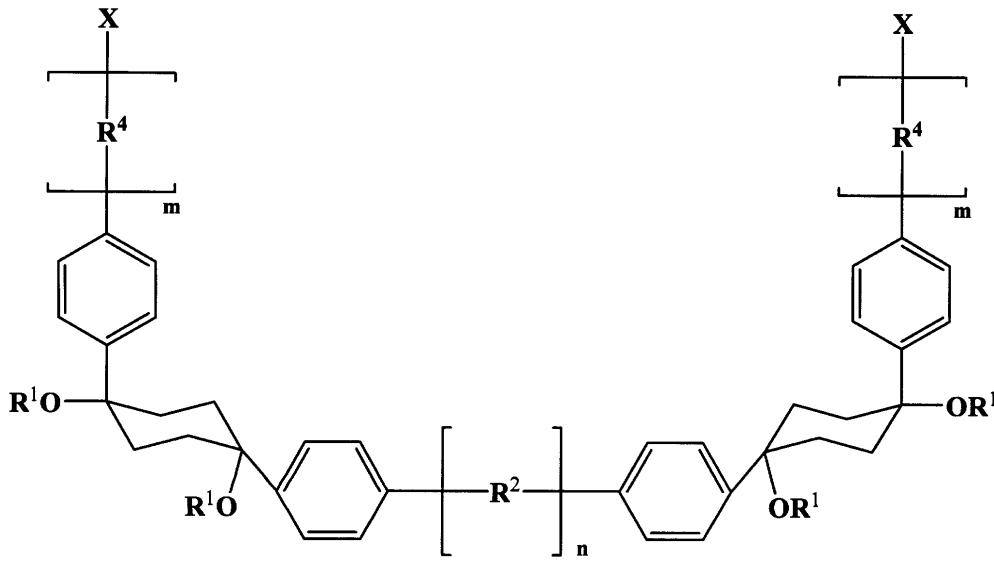
40

で示される化合物とをカップリング反応させて、一般式 (2) で示される輪状化合物を形成するカップリング工程を備える、方法。

【請求項 1 3】

一般式 (3)：

【化 1 5】



10

[式中、X は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子；R¹ は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基；R² はそれぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基；R⁴ は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基；n は 1 以上の整数；m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数である。]

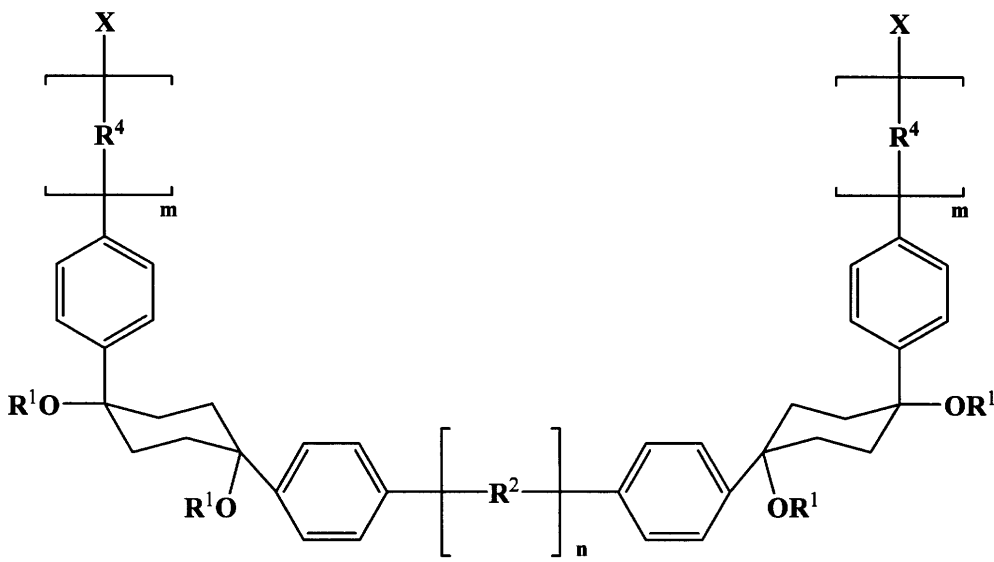
20

で示される化合物。

【請求項 1 4】

一般式 (3) :

【化 1 6】



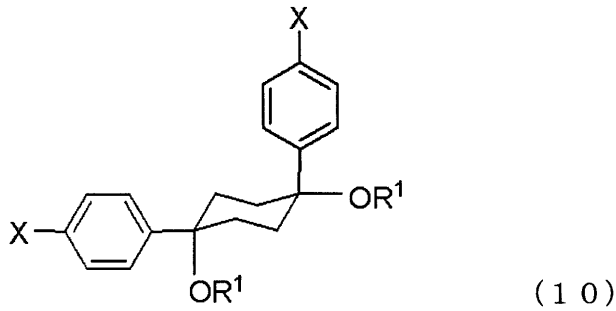
30

[式中、X は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子；R¹ は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基；R² はそれぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基；R⁴ は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基；n は 1 以上の整数；m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数である。]

40

で示される化合物の製造方法であって、下記一般式 (1 0) :

【化 17】



10

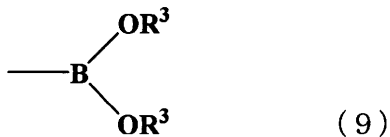
[式中、X 及び R¹ は前記に同じである。]
 で示される化合物 (10) と、下記一般式 (11) :

【化 18】



[式中、R² 及び n は前記に同じ ; Y は同じか又は異なり、それぞれ一般式 (9) :

【化 19】



20

(式中、R³ は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、R³ は互いに結合して、隣接する - O - B - O - とともに環を形成してもよい。)
 で示される基である。]

で示される化合物 (11) とを含む原料を、パラジウム系触媒の存在下に反応させる反応工程を備える、方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な化合物であって、2 価の芳香族基等の有機環基が、輪状に結合されるカーボンナノリング及びその製造方法、並びに該カーボンナノリングの製造原料として好適な化合物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、炭素原子を含むナノ構造体としては、2 次元のグラフェンシートを筒状に巻いた構造を有する単層カーボンナノチューブ、このカーボンナノチューブを含む多層カーボンナノチューブ等が知られている。

40

【0003】

カーボンナノチューブは、機械的強度も極めて高く、高温にも耐えうること、そして、電圧をかけると効率よく電子を放出する等の優れた性質を有していることから、化学分野、電子工学分野、生命科学分野等の様々な分野への応用が期待されている。

【0004】

カーボンナノチューブの製造方法としては、アーク放電法、レーザー・ファネス法及び化学気相成長法等が知られている。しかし、これらの製造方法では、様々な太さと長さのカーボンナノチューブが混合物という形でしか得られないという問題がある。

50

【0005】

近年、カーボンナノチューブのように、炭素原子の連続的な結合により、一定以上の長さを有する管状のナノ構造体ではなく、輪状のナノ構造体が検討されつつある。例えば、非特許文献1には、シクロヘキサジオンとジヨードベンゼンとを用いて、2価の芳香族基が12個連なった、規則的な構造を有するシクロパラフェニレン化合物が開示されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Takaba, H.; Omachi, H.; Yamamoto, Y.; Bouffard, J.; Itami, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 6112

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記非特許文献1には、2価の芳香族基が12個連なった、規則的な構造を有するシクロパラフェニレン化合物のみが開示されており、記載された原料を用いて、それより多くの芳香族基を有するシクロパラフェニレン化合物を自在に製造することは困難であった。

【0008】

したがって、本発明の目的は、2価の芳香族基等の有機環基が、多数（特に14個以上）輪状に結合されてなるシクロパラフェニレン化合物等のカーボンナノリング及びその製造方法、並びに該カーボンナノリングの製造原料として好適な化合物及びその製造方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

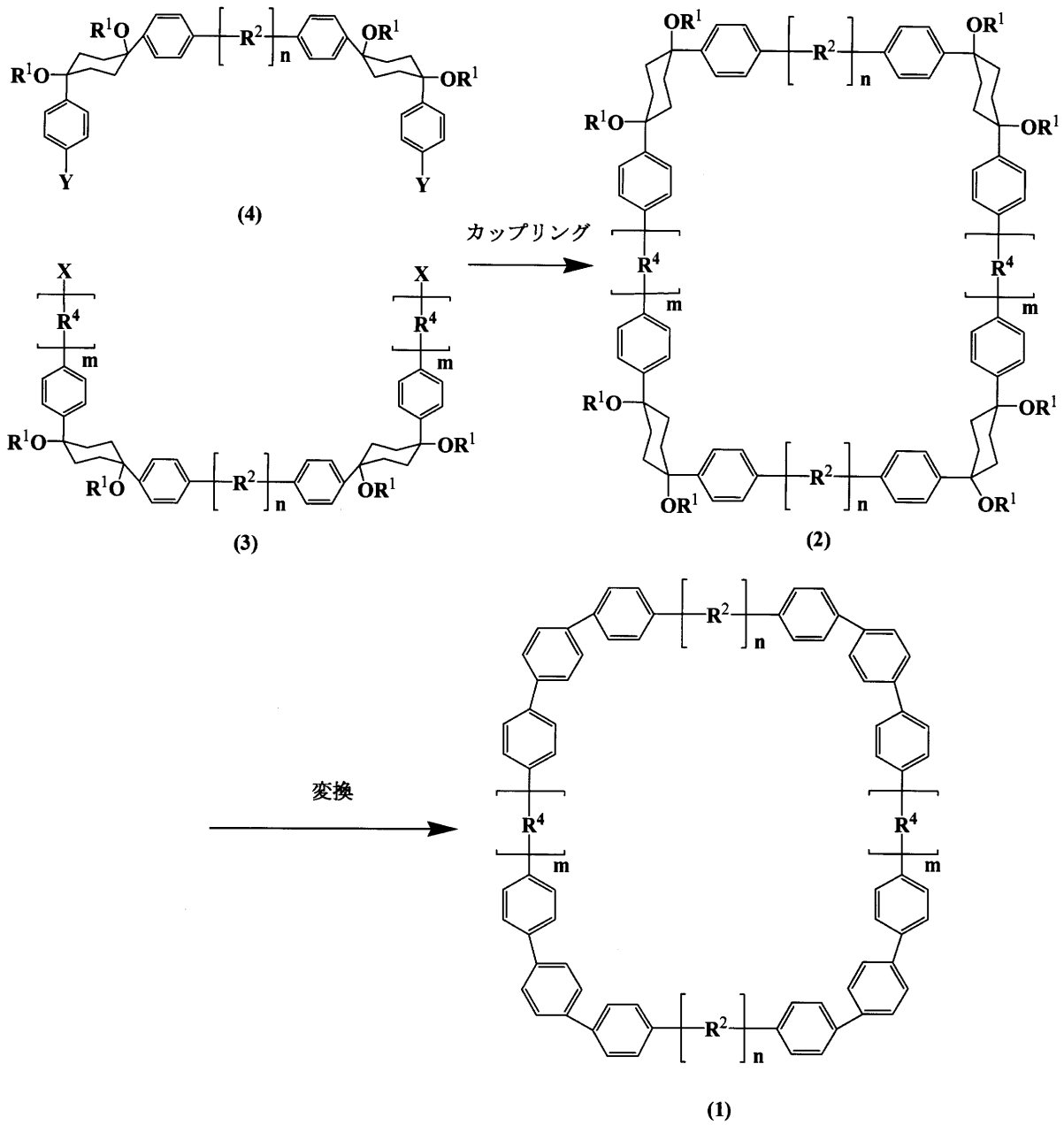
【0009】

上記の課題に鑑み鋭意研究を重ねた結果、本発明者らは、下記反応式1で示されるスキームを経ることで、多数の有機環基が輪状に結合されたカーボンナノリングを製造できることを見出した。

【0010】

【化1】

反応式1



10

20

30

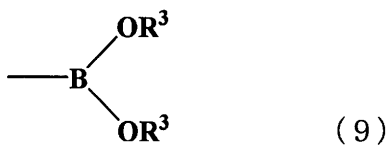
【0011】

[式中、Xは同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子；Yは同じか又は異なり、それぞれ一般式(9)：]

40

【0012】

【化2】



【0013】

(式中、 R^3 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は炭素数1~10のアルキル基であり、 R^3 は互いに結合して、隣接する-O-B-O-とともに環を形成してもよい。)

50

で示される基； R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基； R^2 は同じか又は異なり、それぞれ2価の芳香族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基若しくは2価の複素環式基又はこれらの誘導体基； R^4 は同じか又は異なり、それぞれ2価の芳香族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基若しくは2価の複素環式基又はこれらの誘導体基； n は同じか又は異なり、それぞれ1以上の整数； m は同じか又は異なり、それぞれ0以上の整数である。]

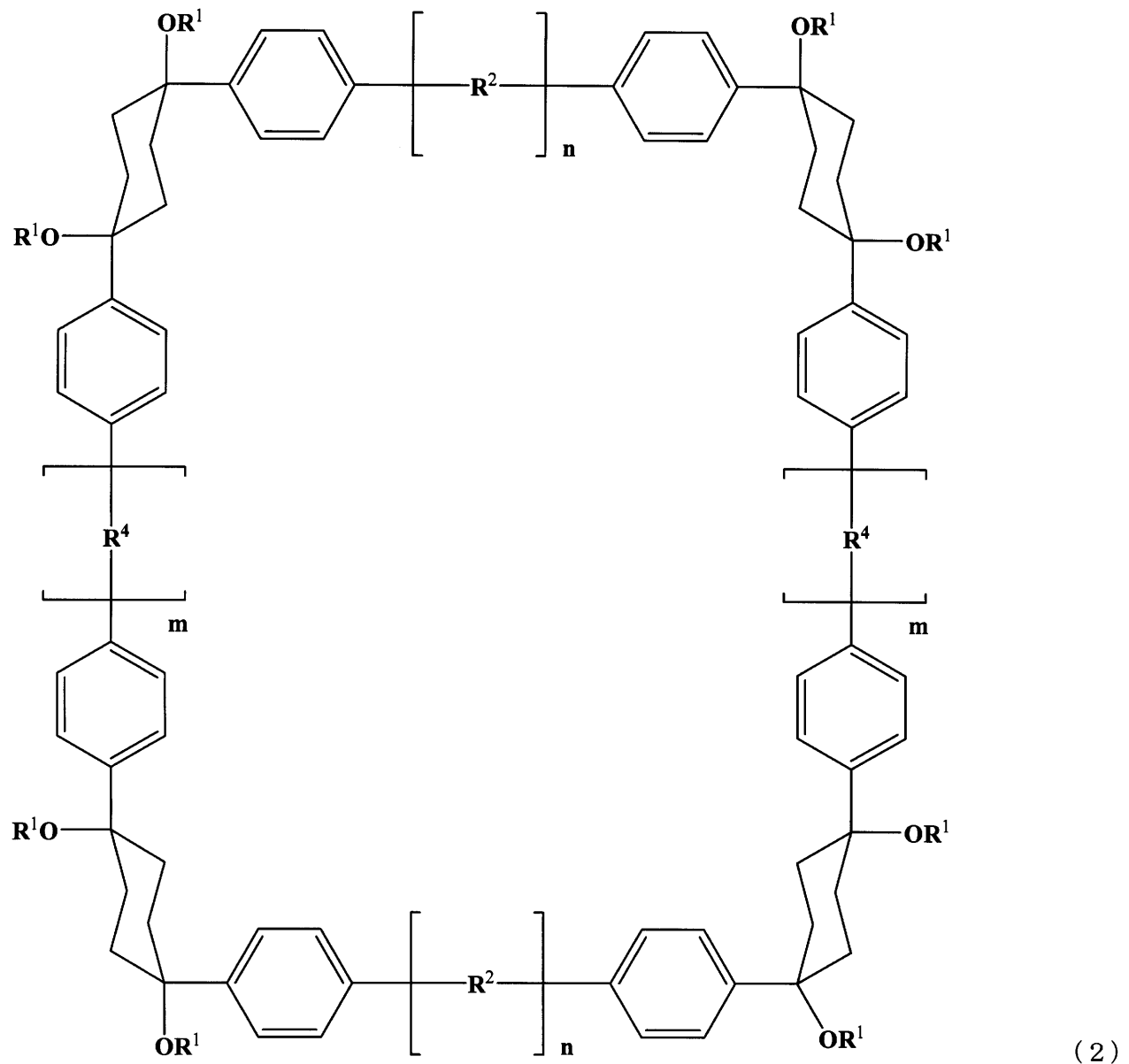
本発明は、このような知見に基づき、さらに研究を重ねた結果、完成されたものである。すなわち、本発明は、以下の項1～14のカーボンナノリング及びその製造方法、並びに該カーボンナノリングの製造原料として好適な化合物及びその製造方法を包含する。

【0014】

項1．一般式(2)：

【0015】

【化3】



【0016】

[式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基； R^2 は同じか又は異なり、それぞれ2価の芳香族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基若しくは2価の複素環式基又はこれらの誘導体基； R^4 は同じか又は異なり、それぞれ2価の芳香族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基若しくは2価の複素環式基又はこれらの誘導体基； n は

10

20

30

40

50

同じか又は異なり、それぞれ 1 以上の整数； m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数である。]

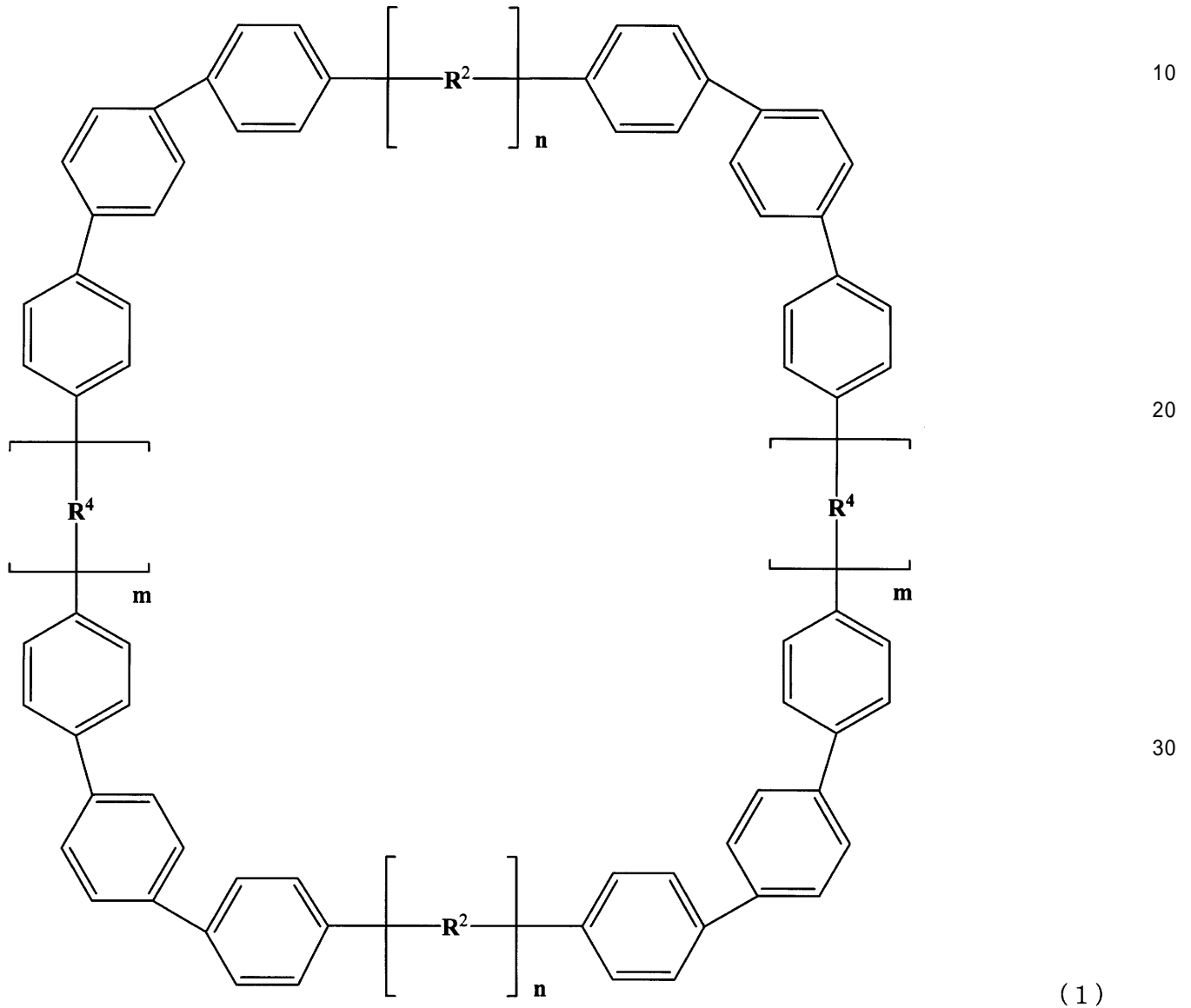
で示される輪状化合物。

【0017】

項 2 . 一般式 (1) :

【0018】

【化 4】



【0019】

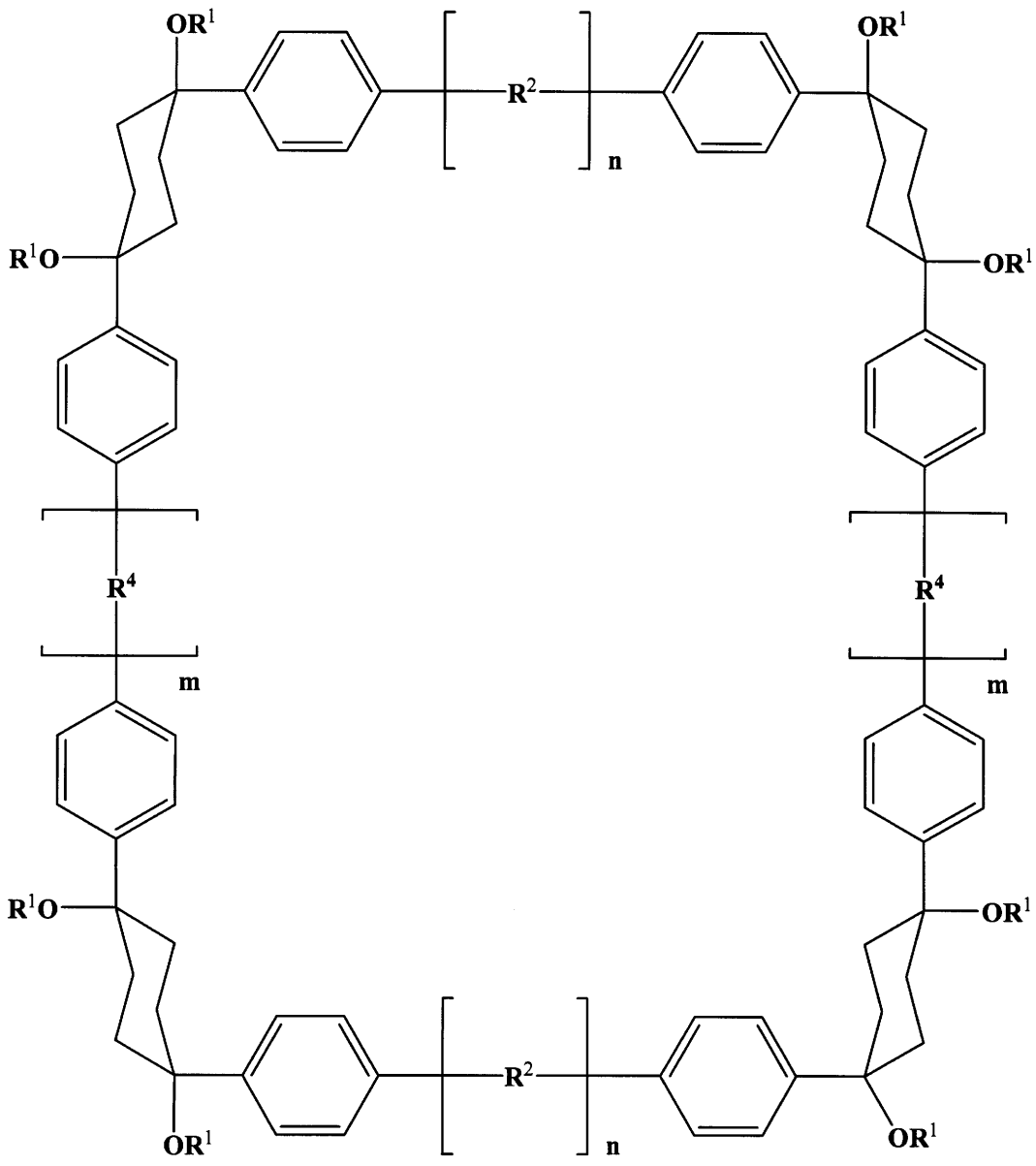
[式中、 R^2 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； R^4 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； n は同じか又は異なり、それぞれ 1 以上の整数； m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数である。]

で示されるカーボンナノリングの製造方法であって、

一般式 (2) :

【0020】

【化5】



10

20

30

(2)

【0021】

[式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基； R^2 、 R^4 、 n 及び m は前記に同じである。]

で示される輪状化合物が有するシクロヘキサン環部をベンゼン環に変換する変換工程を備える、方法。

【0022】

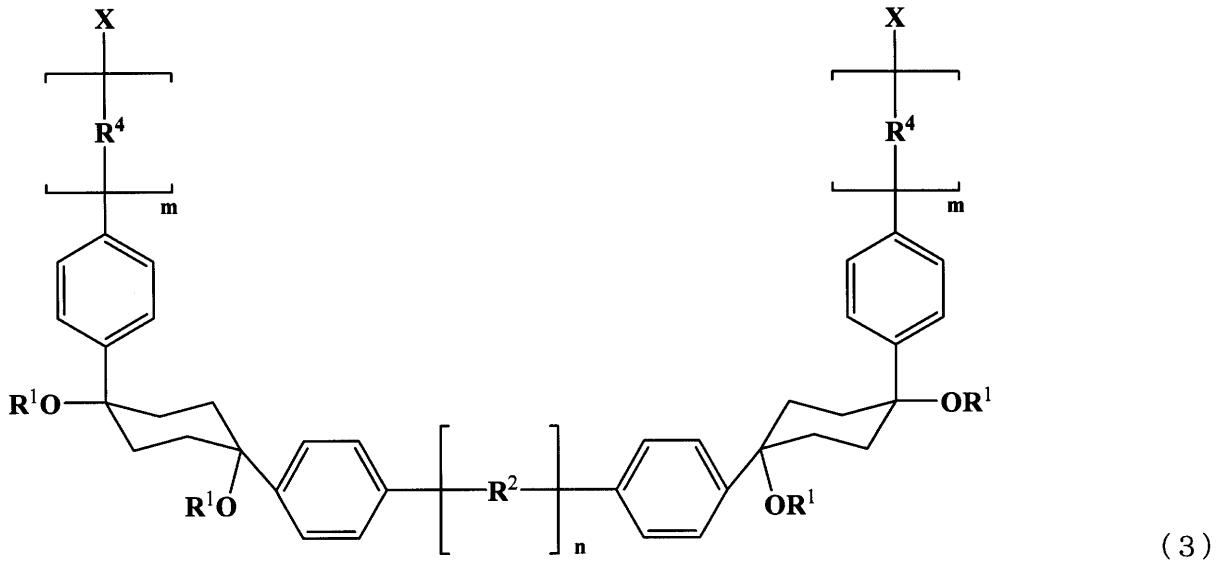
項3．項2に記載の一般式(1)で示されるカーボンナノリングの製造方法であって、前記変換工程の前に、

40

一般式(3)：

【0023】

【化6】



10

【0024】

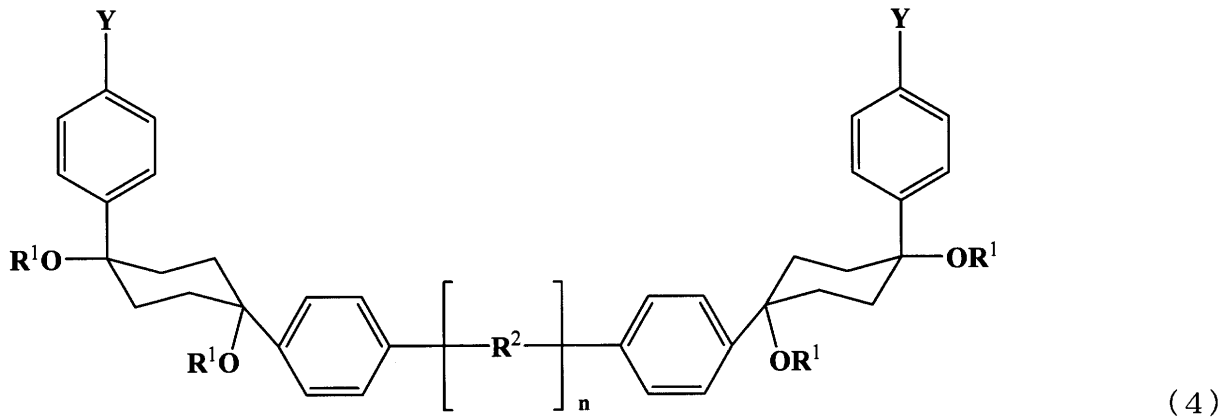
[式中、Xは同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子；R¹、R²、R⁴、n及びmは前記に同じである。]

で示される化合物と、一般式(4)：

20

【0025】

【化7】



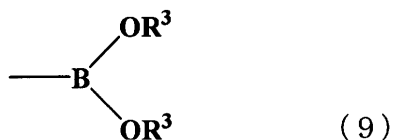
30

【0026】

[式中、Yは同じか又は異なり、それぞれ一般式(9)：

【0027】

【化8】



40

【0028】

(式中、R³は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、R³は互いに結合して、隣接する-O-B-O-とともに環を形成してもよい。)で示される基；R¹、R²及びnは前記に同じである。]

で示される化合物とをカップリング反応させて、一般式(2)で示される輪状化合物を形成するカップリング工程を備える、方法。

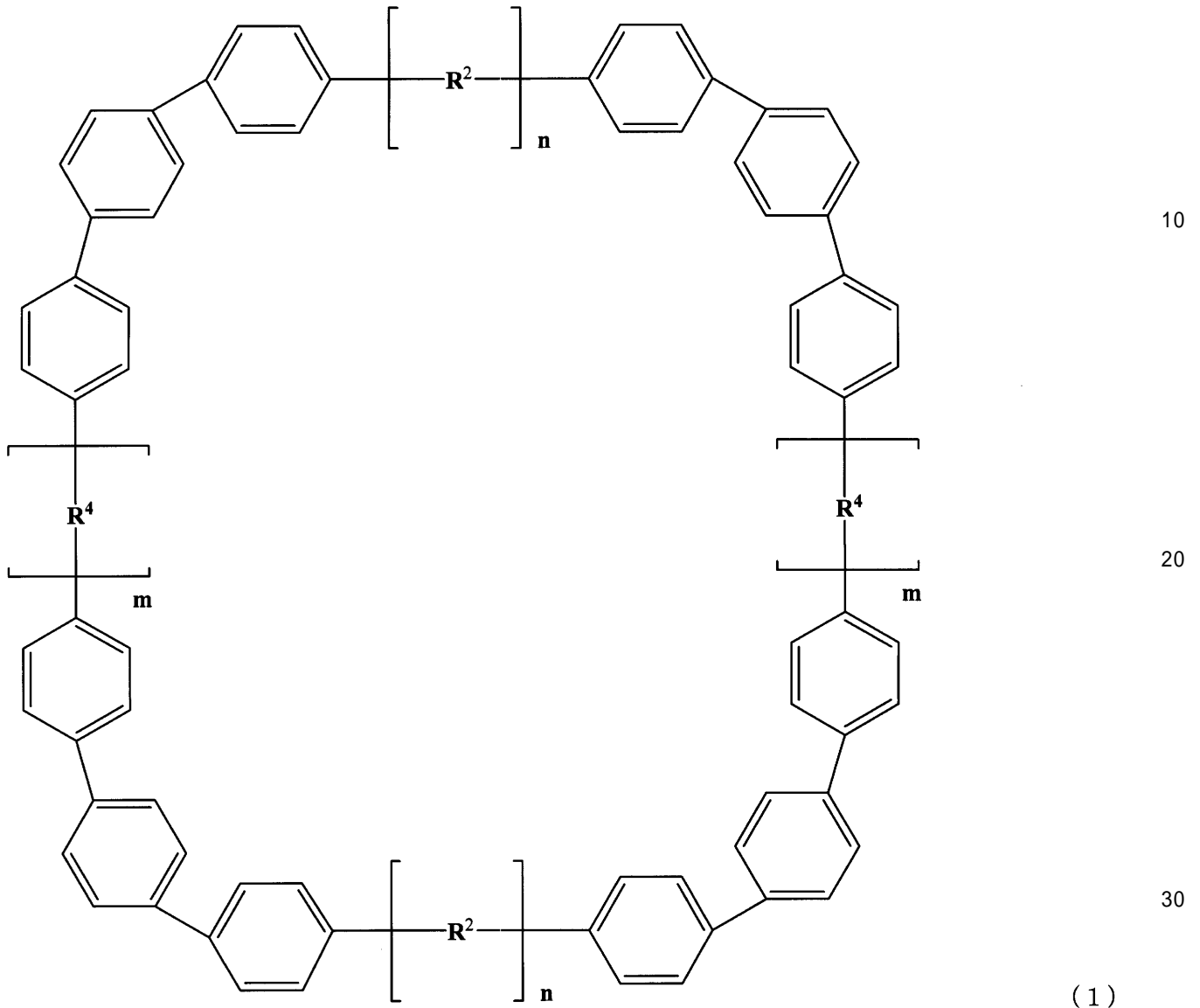
【0029】

50

項 4 . 一般式 (1) :

【 0 0 3 0 】

【 化 9 】



【 0 0 3 1 】

[式中、 R^2 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； R^4 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； n は同じか又は異なり、それぞれ 1 以上の整数； m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数である。]

で示されるカーボンナノリング。

【 0 0 3 2 】

項 5 . R^2 及び R^4 が同じか又は異なり、それぞれ 2 価の 6 員芳香環又は 2 価の 6 員複素芳香環を備え、且つ、パラ位に結合手を有する基である、項 4 に記載のカーボンナノリング。

【 0 0 3 3 】

項 6 . - (R^2)_n - が同じか又は異なり、それぞれ一般式 (5) :

【 0 0 3 4 】

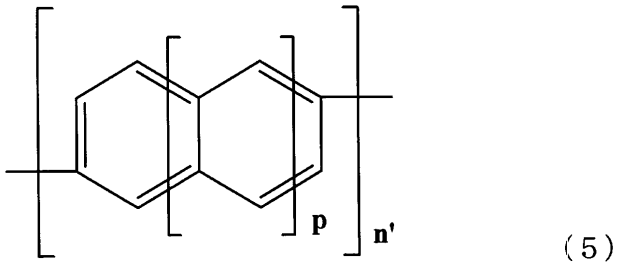
10

20

30

40

【化10】



【0035】

[式中、 n' は1又は2； p は0、1、2又は3である。]
 で示される、項4に記載のカーボンナノリング。

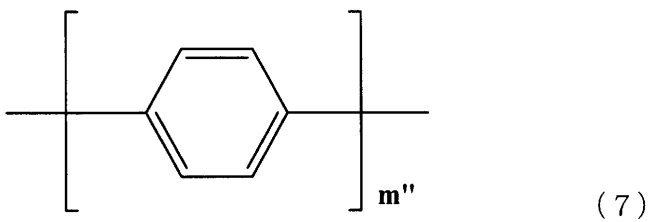
10

【0036】

項7． $-(R^4)_m-$ が同じか又は異なり、それぞれ一般式(7)：

【0037】

【化11】



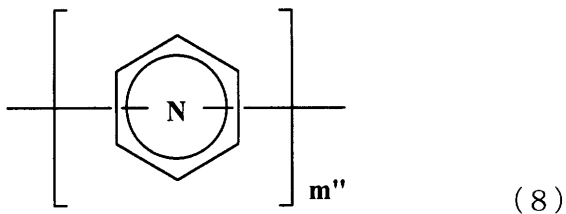
20

【0038】

[式中、 m'' は1、2又は3である。]
 及び一般式(8)：

【0039】

【化12】



30

【0040】

[式中、 m'' は1、2又は3；繰り返し単位の環は、窒素を有する6員複素芳香環である。]

で示される、項4～6のいずれかに記載のカーボンナノリング。

【0041】

項8．前記カーボンナノリングを構成するフェニレン基、 R^2 、及び R^4 の総数が13個、14個、15個、16個、17個、19個又は20個である、項4～7のいずれかに記載のカーボンナノリング。

40

【0042】

項9． R^2 及び R^4 がいずれもフェニレン基であり、且つ、フェニレン基の総数が13個、14個、15個、16個、17個、19個又は20個である、項4～8のいずれかに記載のカーボンナノリング。

【0043】

項10． n がいずれも1又は2である、項4～7のいずれかに記載のカーボンナノリング。

【0044】

項11． m がいずれも0～3の整数である、項4～7のいずれかに記載のカーボンナノリング。

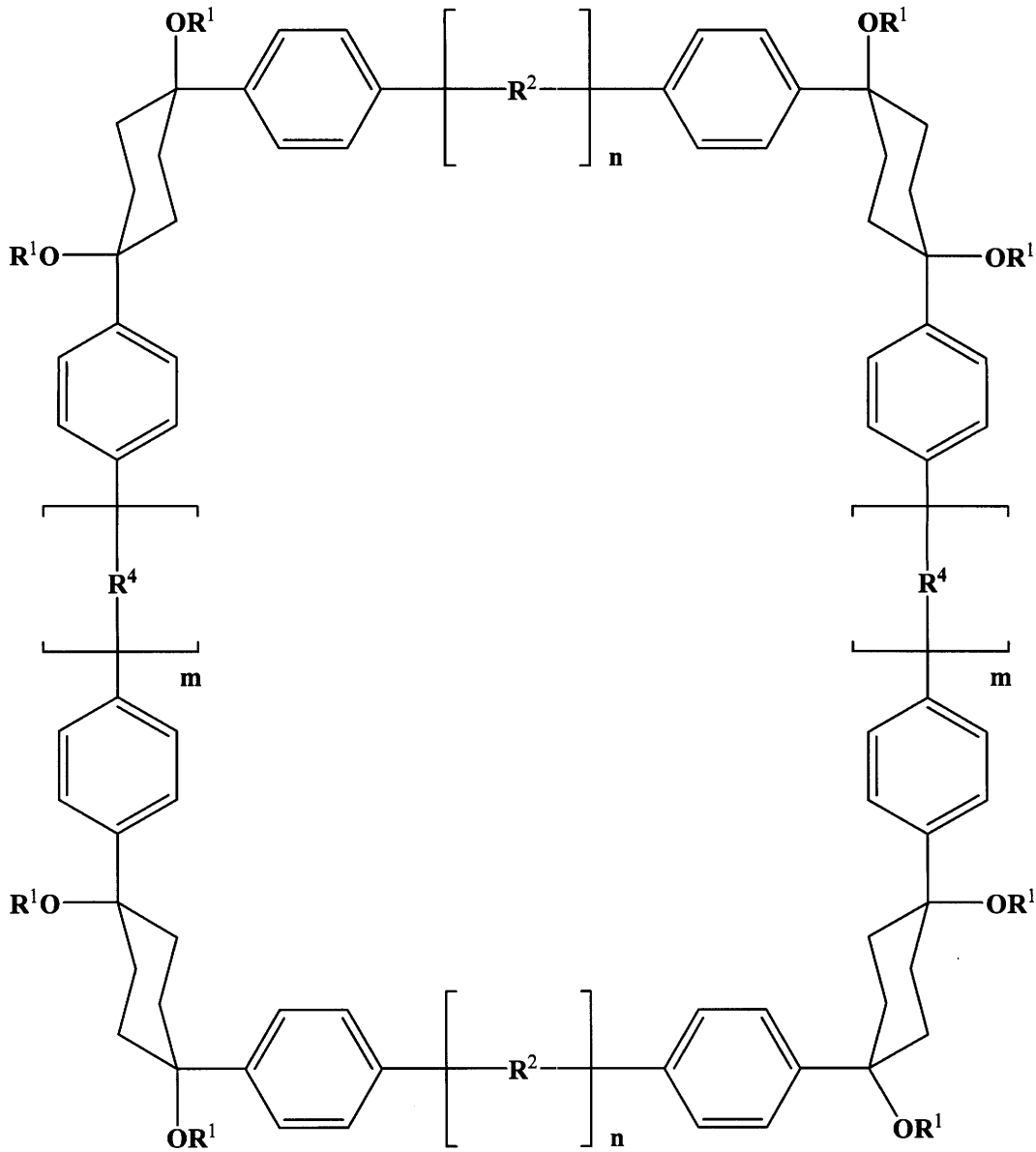
50

【 0 0 4 5 】

項 1 2 . 一般式 (2) :

【 0 0 4 6 】

【 化 1 3 】



(2)

【 0 0 4 7 】

[式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基； R^2 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； R^4 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； n は同じか又は異なり、それぞれ 1 以上の整数； m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数である。]

で示される輪状化合物の製造方法であって、一般式 (3) :

【 0 0 4 8 】

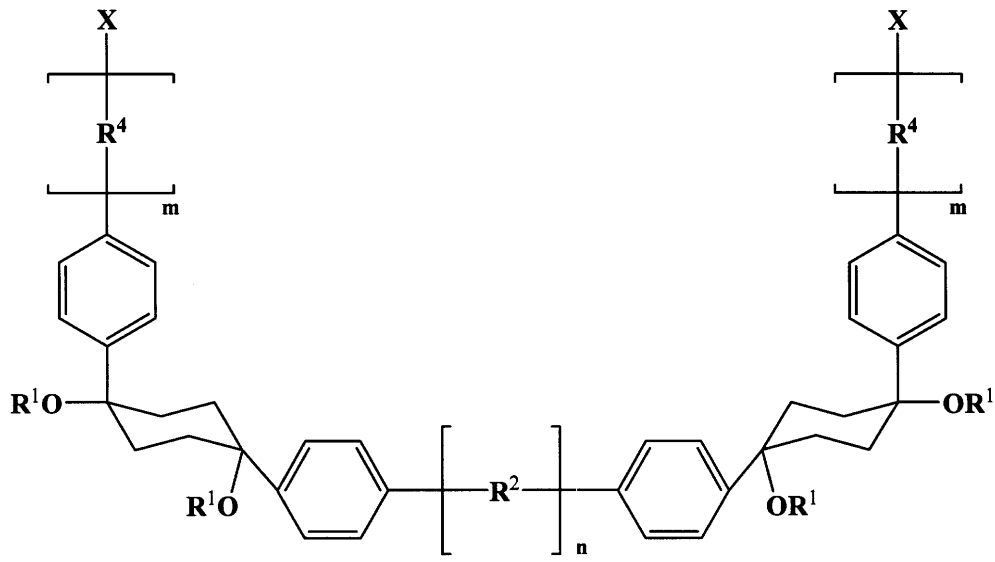
10

20

30

40

【化14】



10

【0049】

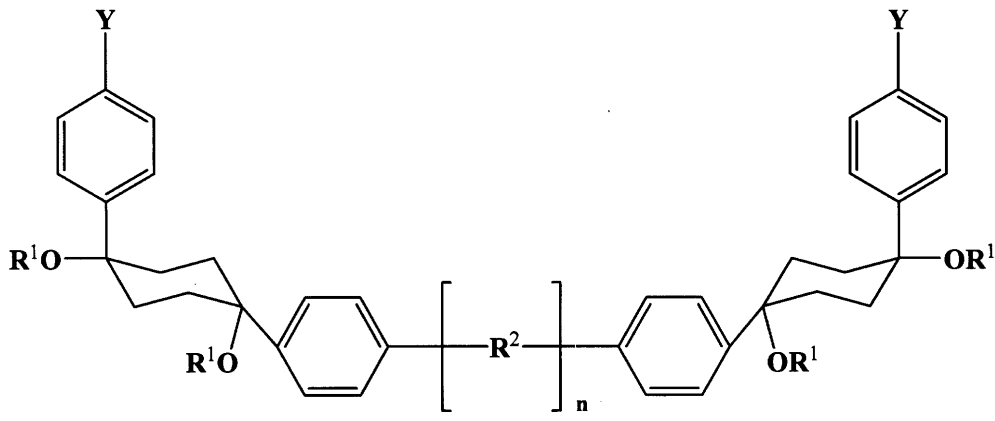
[式中、Xは同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子；R¹、R²、R⁴、n及びmは前記に同じである。]

で示される化合物と、一般式(4)：

20

【0050】

【化15】



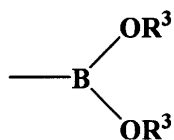
30

【0051】

[式中、Yは同じか又は異なり、それぞれ一般式(9)：

【0052】

【化16】



40

【0053】

(式中、R³は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、R³は互いに結合して、隣接する-O-B-O-とともに環を形成してもよい。)で示される基；R¹、R²及びnは前記に同じである。]

で示される化合物とをカップリング反応させて、一般式(2)で示される輪状化合物を形成するカップリング工程を備える、方法。

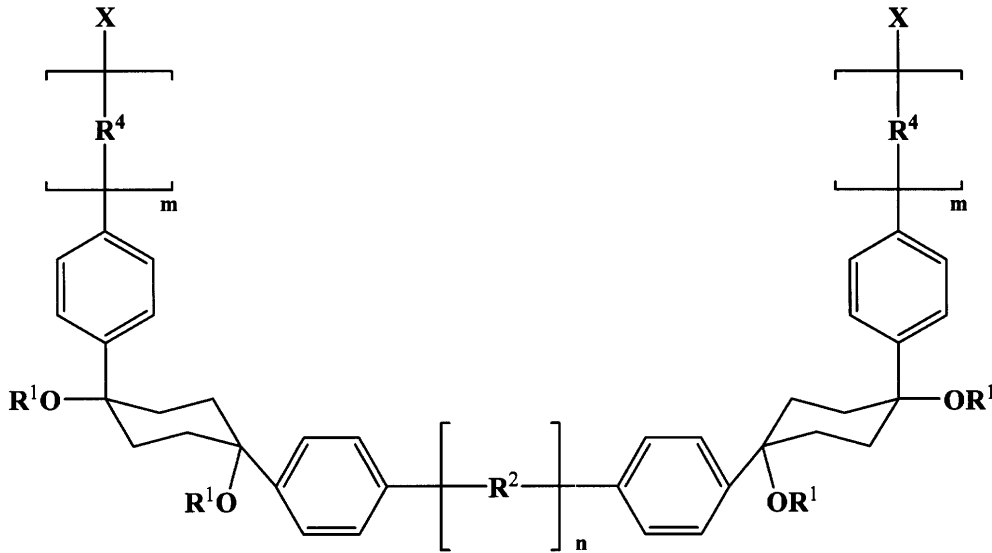
【0054】

50

項 13 . 一般式 (3) :

【 0 0 5 5 】

【 化 1 7 】



10

【 0 0 5 6 】

[式中、X は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子；R¹ は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基；R² はそれぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基；R⁴ は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基；n は 1 以上の整数；m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数である。]

20

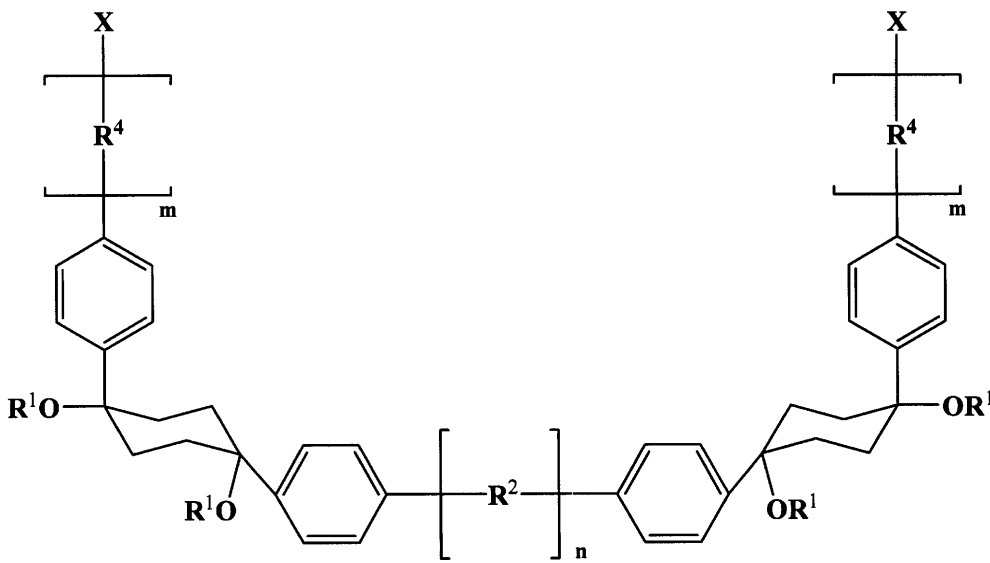
で示される化合物。

【 0 0 5 7 】

項 14 . 一般式 (3) :

【 0 0 5 8 】

【 化 1 8 】



30

40

【 0 0 5 9 】

[式中、X は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子；R¹ は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基；R² はそれぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基；R⁴ は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基

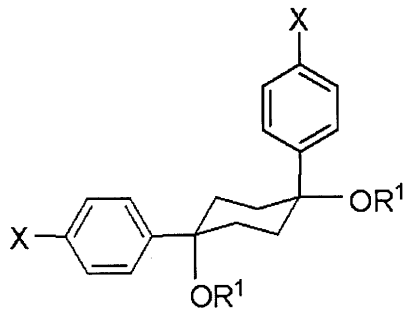
50

又はこれらの誘導体基；nは1以上の整数；mは同じか又は異なり、それぞれ0以上の整数である。]

で示される化合物の製造方法であって、下記一般式(10)：

【0060】

【化19】



(10)

10

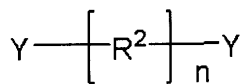
【0061】

[式中、X及びR¹は前記に同じである。]

で示される化合物(10)と、下記一般式(11)：

【0062】

【化20】



(11)

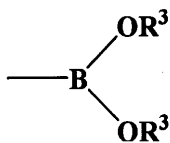
20

【0063】

[式中、R²及びnは前記に同じ；Yは同じか又は異なり、それぞれ一般式(9)：

【0064】

【化21】



(9)

30

【0065】

(式中、R³は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、R³は互いに結合して、隣接する-O-B-O-とともに環を形成してもよい。)で示される基である。]

で示される化合物(11)とを含む原料を、パラジウム系触媒の存在下に反応させる反応工程を備える、方法。

【発明の効果】

【0066】

本発明のカーボンナノリングによれば、有機環基の数の多い輪状構造の化合物からなるものとすることができるので、このカーボンナノリングを、電子材料、発光材料等に好適に用いることができる。

40

【0067】

また、本発明のカーボンナノリングが、フェニレン基(特に1,4-フェニレン基)を13個以上有するシクロパラフェニレン化合物からなる場合には、フェニレン基の数に応じた径を有するカーボンナノチューブの合成材料として有用である。また、このカーボンナノリングを、電子材料、発光材料等に特に好適に用いることができる。

【0068】

本発明のカーボンナノリングの製造方法によれば、少なくとも13個の有機環基が連続的に結合されてなる、対称又は非対称の輪状構造の化合物からなるカーボンナノリングを

50

効率よく製造することができる。そして、2つのシクロヘキサン環部を屈曲部位に有するU字型形状の化合物(3)及び(4)を使用することにより、所望の数の有機環基を有する化合物からなるカーボンナノリングを自在に製造することができる。

【0069】

本発明において、原材料として使用する化合物(3)は、分子の両末端に、ハロゲン原子を有するベンゼン環等の有機環基、それらの有機環基に結合するシクロヘキサン環等を有している。そして、当該シクロヘキサン環は、1位及び4位の2箇所でベンゼン環と結合しており、このベンゼン環が、それぞれアキシアル、エクアトリアル配置にあるいす形配座による非直線構造(L字型形状)を有している。そのため、一般式(3)で示される化合物は、通常、全体としてU字型形状を有している。一般式(3)で示される化合物は、一般式(4)で示される化合物とカップリングさせることにより、一般式(2)で示される輪状化合物を形成することができる。なお、一般式(4)で示される化合物(4)は、一般式(3)で示される化合物から簡便に合成することができる。この場合、原料として用いる一般式(3)で示される化合物及び一般式(4)で示される化合物の構造を変化させることにより、所望の数の有機環基が連続的に結合してなる輪状構造のカーボンナノリング等を効率よく製造することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0070】

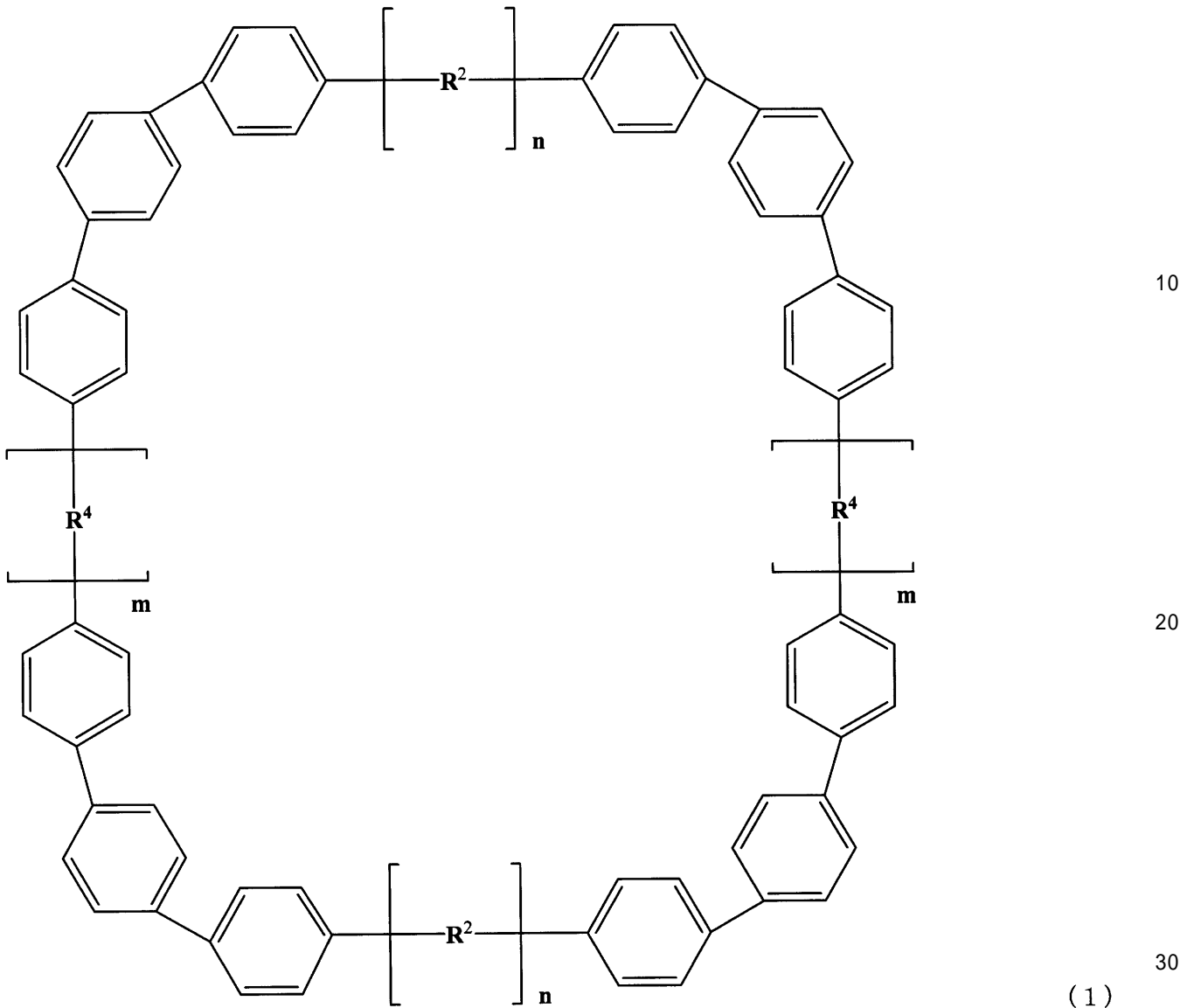
[1]カーボンナノリング

本発明のカーボンナノリングは、一般式(1)：

20

【0071】

【化 2 2】



【0072】

[式中、 R^2 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； R^4 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； n は同じか又は異なり、それぞれ 1 以上の整数； m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数である。]

で示されるものである。

【0073】

上記一般式 (1) において、 R^2 は、2 価の芳香族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基、若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基 (以下、これらを、併せて「2 価の有機環基」ということもある) を示す。言い方を代えれば、2 価の有機環基 R^2 は、芳香環、シクロアルカン及び複素環から選ばれる有機環を備える 2 価の基であり、この有機環を構成する 2 つの炭素原子に結合する水素原子をそれぞれ、1 つずつ脱離させてなる基である。なお、この有機環を構成する炭素に結合する水素原子が、官能基により置換された誘導体基 (2 価の誘導体基) であってもよい。なお、各 R^2 は、同じものであってもよいし異なるものであってもよい。

【0074】

上記芳香環としては、ベンゼン環だけでなく、複数のベンゼン環を縮合した環 (ベンゼン縮合環)、ベンゼン環と他の環を縮合させた環等も挙げられる (以下、複数のベンゼン

10

20

30

40

50

環を縮合した環及びベンゼン環と他の環を縮合させた環をまとめて、単に「縮合環」と言うことがある)。上記縮合環としては、例えば、ペンタレン環、インデン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ピレン環、ペリレン環、トリフェニレン環、アズレン環、ヘプタレン環、ピフェニレン環、インダセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環等が挙げられる。

【0075】

上記シクロアルカンとしては、炭素数3～10のものであれば限定はなく、シクロプロパン、シクロヘキサン等が挙げられる。

【0076】

上記複素環としては、例えば、窒素原子、酸素原子、ホウ素原子、リン原子、ケイ素原子及び硫黄原子から選ばれる少なくとも1種の原子を有する複素環(具体的には、複素芳香環又は複素脂肪族環、特に複素芳香環)が挙げられる。複素環の具体例としては、フラン環、チオフェン環、ピロール環、シロール環、ポロール環、ホスホール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環等が挙げられる。また、これら同士又はこれらとベンゼン環、上記縮合環等との複素縮合環等(チエノチオフェン環、キノリン環等)も使用できる。

10

【0077】

R^2 としては、上記の環のなかでも、2価の6員芳香環又は2価の6員複素芳香環を備える基であって、パラ位に結合手を有する基が好ましい。

【0078】

また、 R^2 を形成する有機環としては、単環又は縮合環が好ましく、単環のものがより好ましい。

20

【0079】

これらのなかでも、上記一般式(1)における R^2 は、好ましくは2価の芳香族炭化水素基、特に好ましくはフェニレン基(特に1,4-フェニレン基)及びナフチレン基(特に1,5-ナフチレン基又は2,6-ナフチレン基)であり、より好ましくはフェニレン基(特に1,4-フェニレン基)である。

【0080】

R^4 も R^2 と同様に、2価の有機環基であり、芳香環、シクロアルカン及び複素環から選ばれる有機環を備える2価の基であり、この有機環を構成する2つの炭素原子に結合する水素原子をそれぞれ、1つずつ脱離させてなる基である。なお、各 R^4 は、同じものであってもよいし異なるものであってもよいが、同じものが合成が容易である。また、 R^4 は、 R^2 と同じものとしてもよいし異なるものとしてもよい。

30

【0081】

上記芳香環としては、ベンゼン環だけでなく、複数のベンゼン環を縮合した環(ベンゼン縮合環)、ベンゼン環と他の環を縮合させた環等も挙げられる。上記縮合環としては、例えば、ペンタレン環、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、ヘプタレン環、ピフェニレン環、インダセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環、アントラセン環等が挙げられる。

【0082】

上記シクロアルカンとしては、炭素数3～10のものであれば限定はなく、シクロプロパン、シクロヘキサン等が挙げられる。

40

【0083】

上記複素環としては、例えば、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる少なくとも1種の原子を有する複素環(具体的には、複素芳香環又は複素脂肪族環、特に複素芳香環)が挙げられる。複素環の具体例としては、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環等が挙げられる。また、これら同士又はこれらとベンゼン環、上記縮合環等との複素縮合環等(チエノチオフェン環、キノリン環等)も使用できる。

【0084】

50

R^4 としては、上記の環のなかでも、2価の6員芳香環又は2価の6員複素芳香環を備える基であって、パラ位に結合手を有する基が好ましい。

【0085】

また、 R^4 を形成する有機環としては、単環又は縮合環が好ましく、単環のものがより好ましい。

【0086】

これらのなかでも、上記一般式(1)における R^4 は、好ましくはフェニレン基(特に1,4-フェニレン基)、ピリジリデン基(特に2,5-ピリジリデン基)及びピリミジニリデン基(特に2,5-ピリミジニリデン基)である。

【0087】

R^4 として有機環基を導入することにより、導入しない場合と比較し、より有機環基の数の多い輪状構造のカーボンナノリングを形成できる。このことから、 R^2 及び R^4 の構造により、環の構造を自由に調整することができる。

【0088】

また、 R^2 及び R^4 はヘテロ原子を含んでいてもよく、様々なバリエーションのカーボンナノリングを形成することが可能である。

【0089】

さらに、 R^2 及び R^4 として、ナフタレン環、アントラセン環等の縮合環を備える基を使用すれば、キラルなカーボンナノリングとすることができる。すなわち、後述する本発明の製造方法において、 R^2 及び R^4 を縮合環を備える基とすれば、特定の数からなる有機環から構成されたキラルなカーボンナノリング(カーボンナノチューブ)を効率的に得ることができる。

【0090】

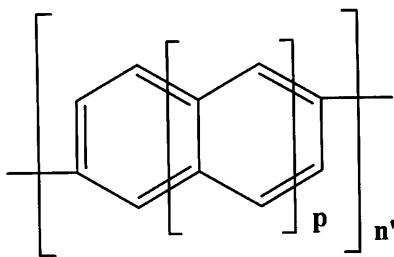
上記一般式(1)において、 n は1以上の整数であり、好ましくは10以下、より好ましくは5以下、さらに好ましくは3以下、特に好ましくは1又は2である。 n が2以上の場合、複数の R^2 が直接結合する構成を有する。この場合、直接結合している R^2 は同一であっても異なってもよい。

【0091】

上記一般式(1)における $-(R^2)_n-$ は、好ましくは、下記一般式(5)：

【0092】

【化23】



(5)

【0093】

[式中、 n' は1又は2； p は0、1、2又は3である。]に示される基である。

【0094】

特に好ましくは、下記式(6)で示される、上記一般式(5)における n' が1、 p が0であるフェニレン基(つまり1,4-フェニレン基)、 n' が2、 p が0であるビフェニレン基(つまり4,4'-ビフェニレン基)、 n' が1、 p が1であるナフチレン基(つまり2,6-ナフチレン基)である。

【0095】

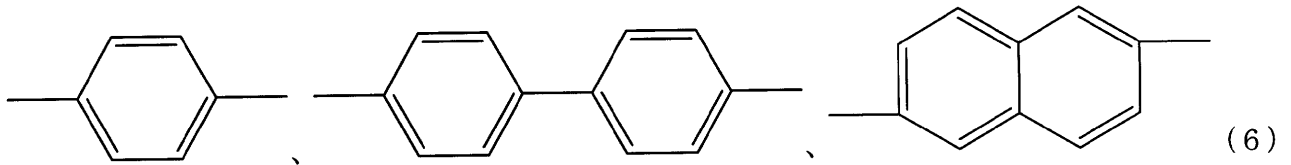
10

20

30

40

【化24】



【0096】

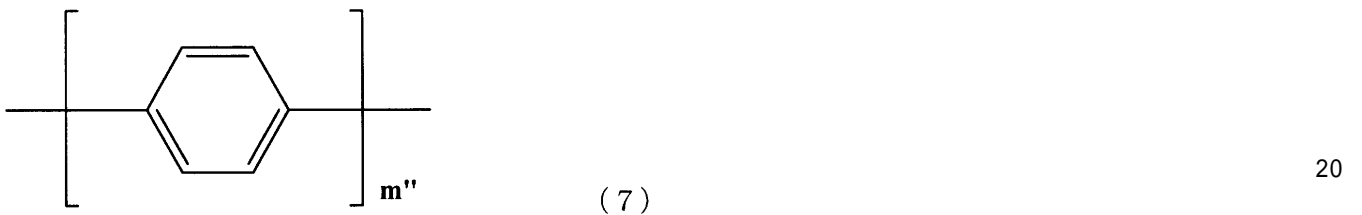
上記一般式(1)において、 m は0以上の整数であり、好ましくは10以下、より好ましくは5以下、さらに好ましくは3以下、特に好ましくは1又は2である。 m が2以上の場合、複数の R^4 が直接結合する構成を有する。この場合、直接結合している R^4 は同一であっても異なってもよい。

【0097】

上記一般式(1)における $-(R^4)_m-$ は、好ましくは、下記一般式(7)：

【0098】

【化25】

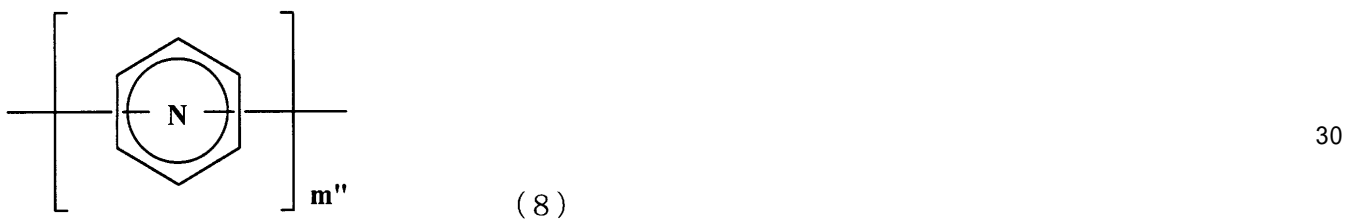


【0099】

[式中、 m'' は1、2又は3である。]
及び下記一般式(8)：

【0100】

【化26】



【0101】

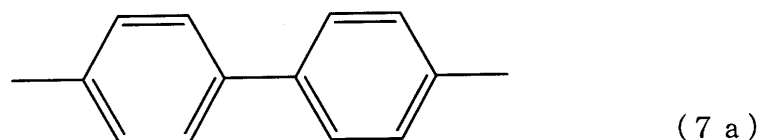
[式中、 m'' は1、2又は3である。]
で示される基である。なお、一般式(8)における繰り返し単位の環は、6員複素芳香環を示す。また、 m'' が2以上の場合には、当該環は同一でも異なってもよい。また、一般式(8)において、 m'' が2以上の場合には、2つ以上の環の結合手の位置は同一であってもよいし異なってもよく、好ましくは全てパラ位である。

【0102】

特に好ましくは、式(7a)：

【0103】

【化27】



【0104】

又は一般式(8a)：

【0105】

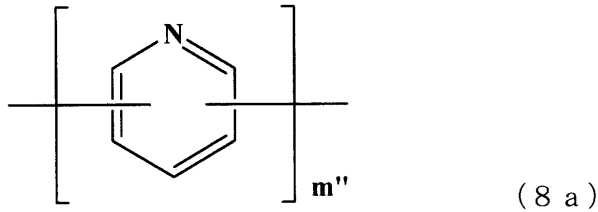
10

20

30

40

【化 2 8】



【0106】

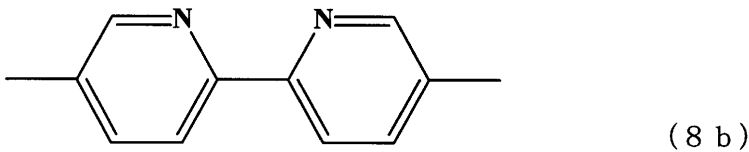
[式中、 m'' は前記に同じである。]

で示される基、さらに好ましくは、上記式 (7 a) 又は式 (8 b) :

10

【0107】

【化 2 9】



【0108】

で示される基である。

【0109】

20

本発明のカーボンナノリングは、2 価の有機環基を 13 個以上有する。この有機環基の数は、特に限定されないが、100 個以下とすることができる。好ましくは 50 個以下、より好ましくは 30 個以下、更に好ましくは 20 個以下、より好ましくは 18 個以下、更に好ましくは 13 ~ 17 個、特に好ましくは 13 ~ 16 個、さらに好ましくは 14 ~ 16 個である。なお、後述する本発明の方法によれば、有機環基 (つまり、フェニレン基、 R^2 、 R^4) の総数が 13 個、14 個、15 個、16 個、17 個、18 個、19 個、20 個等のいずれのカーボンナノリングも製造することができる。つまり、3 の倍数 (例えば、15 個、18 個等) であるカーボンナノリングに限らず、その他の数の有機環基を有する (つまり、有機環基の数が 13 個、14 個、16 個、17 個、19 個、20 個) 等のカーボンナノリングを作製することも可能である。

30

【0110】

また、本発明のカーボンナノリングの大きさは、有機環基 (特にフェニレン基) を 13 ~ 16 個程度有する場合、直径は 1.8 ~ 2.4 nm 程度である。また、有機環基 (特にフェニレン基) を 13 ~ 18 個程度有する場合には、直径は 1.8 ~ 2.5 nm 程度である。

【0111】

また、本発明のカーボンナノリングとしては、上記有機環基のうち、少なくとも 8 個以上は芳香環に由来する基であることが好ましく、有機環基の全てが芳香族炭化水素基であることがより好ましい。尚、更に好ましいカーボンナノリングは、全ての有機環基がフェニレン基である化合物からなるものである。

40

【0112】

また、本発明のカーボンナノリングにおいて、その構成化合物が、全ての有機環基がフェニレン基である化合物である場合、上記フェニレン基を 13 個 ~ 18 個、特に 13 個 ~ 16 個有するシクロパラフェニレン化合物が特に好ましい。そして、このシクロパラフェニレン化合物は、フェニレン基が、その 1 位と 4 位との位置に直接結合していることが好ましい。

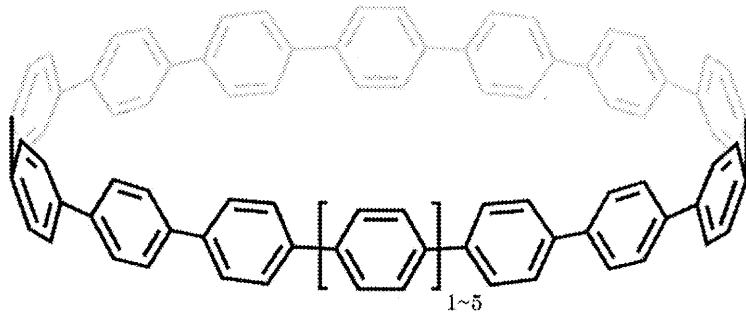
【0113】

また、上記シクロパラフェニレン化合物のうち、例えば、ベンゼン環を 14 個 ~ 18 個有するシクロパラフェニレン化合物は、下記一般式 (1 a) :

【0114】

50

【化 3 0】



(1 a)

10

【 0 1 1 5】

に示される。

【 0 1 1 6】

上記一般式(1 a)に示されるシクロパラフェニレン化合物のように、13~18、特に13~16の特定の数からなるベンゼン環により構成されている場合には、統一された半径を有するカーボンナノチューブの合成材料(純粹合成の材料)として有用であり、また、電子材料、発光材料等にも好適に用いることができる。

【 0 1 1 7】

[2] カーボンナノリングの製造方法

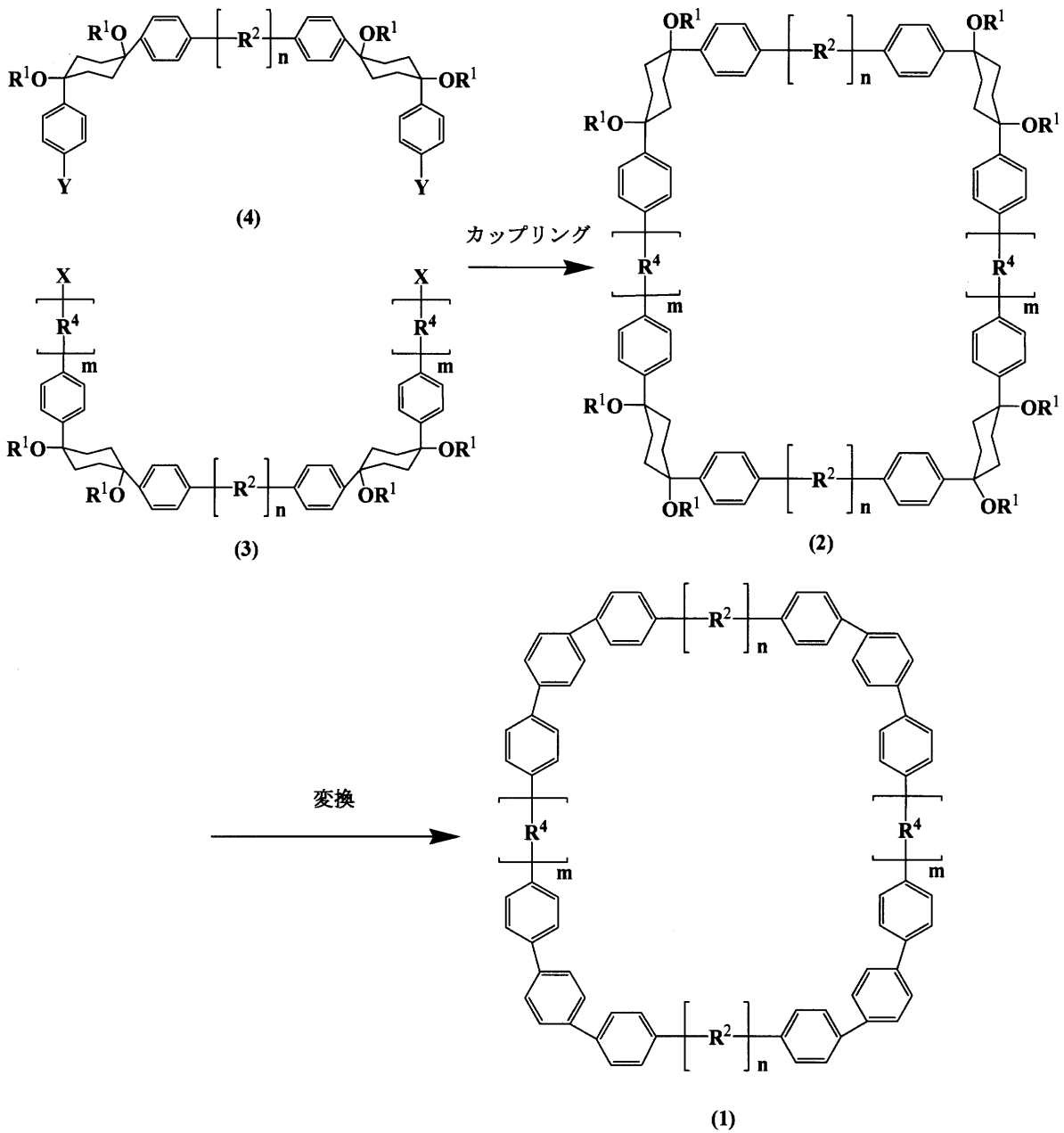
20

本発明のカーボンナノリングは、下記反応式 1 :

【 0 1 1 8】

【化 3 1】

反応式 1



10

20

30

40

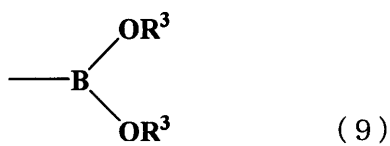
50

【 0 1 1 9 】

[式中、X は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子； Y は同じか又は異なり、それぞれ一般式 (9) ；

【 0 1 2 0 】

【化 3 2】



【 0 1 2 1 】

(式中、 R^3 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 R^3 は互いに結合して、隣接する - O - B - O - とともに環を形成してもよい。) で示される基； R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基； R^2 、 R^4 、 n 及び m は一般式 (1) に同じである。]

で示されるスキームを経ることで得ることができる。

【0122】

上記反応式1における一般式(3)では、Xはハロゲン原子であれば特に限定されない。具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。本発明においては、臭素原子及びヨウ素原子が好ましく、特に臭素原子が好ましい。また、上記一般式(3)において、2つのXは同一であっても異なってもよい。

【0123】

また、上記反応式1における一般式(3)では、Yは、上記一般式(9)に示される1価の基(以下、「ボロン酸又はそのエステル基」と言うこともある)である。一般式(3)において、2つのYは同一であっても異なってもよい。

10

【0124】

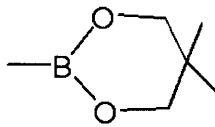
上記一般式(9)に示されるボロン酸又はそのエステル基のR³は、水素原子又はアルキル基である。このアルキル基の炭素数は、1~10であり、好ましくは1~8であり、より好ましくは1~5である。また、2つのR³は同一であっても異なってもよい。また、R³がアルキル基である場合には、それぞれのアルキル基を構成する炭素原子が、互いに結合してホウ素原子及び酸素原子とともに環を形成してもよい。

【0125】

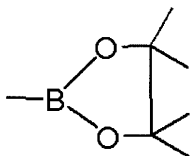
上記一般式(9)に示されるYとしては、例えば、下記式(9a)~(9c)：

【0126】

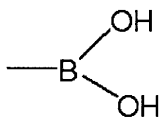
【化33】



(9 a)



(9 b)



(9 c)

20

30

【0127】

で示される基とすることができる。上記一般式(3)におけるYが、上記式(9a)~(9c)で示される基であると、一般式(3)で示される化合物と一般式(4)で示される化合物の反応を、より効率的に進行させることができる。

【0128】

以下、各工程について説明する。

【0129】

1. 輪状化合物(2)からカーボンナノリング(1)への変換工程

上記一般式(1)で示される本発明のカーボンナノリング(以下、「カーボンナノリング(1)」と言うこともある)は、上記反応式1における一般式(2)で示される本発明の輪状化合物(以下、「輪状化合物(2)」と言うこともある。)が有するシクロヘキサン環部をベンゼン環に変換する変換工程を経ることにより得られる。

40

【0130】

例えば、一般的な酸化反応を施せばよい。その具体例としては、例えば、酸の存在下、輪状化合物(2)を加熱する(酸処理する)方法の他、酸素存在下(空気雰囲気、酸素雰囲気等)加熱する方法、キノン類、金属酸化剤等と反応させる方法等も挙げられる。これにより、通常、脱水素反応等が適用され、輪状化合物(2)が有するシクロヘキサン環部

50

を、ベンゼン環に化学変化（芳香化）させて、カーボンナノリング（１）を合成することができる。即ち、変換前の輪状の化合物が有する、シクロヘキサン環部におけるOR¹も脱離され、且つ脱水素反応も進行して、カーボンナノリング（１）が得られる。

【0131】

また、上記一般式（２）における、R²、R⁴、m及びnについては、上記本発明のカーボンナノリング（１）を示す上記一般式（１）におけるR²、R⁴、m及びnの説明をそのまま適用できる。

【0132】

上記一般式（２）において、R¹は水素原子又は水酸基の保護基である。水酸基の保護基としては、特に制限されるわけではないが、メトキシメチル基（-CH₂-O-CH₃、以下、「-MOM」と表記する場合がある）、アルカノイル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基等）、シリル基（例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基等）、テトラヒドロピラニル基（THP）、アルキル基（例えばメチル基、エチル基等）、ベンジル基等が挙げられ、好ましくはメトキシメチル基である。

10

【0133】

上記保護基（特にメトキシメチル基）は、アルコール（水酸基）を形成する水素原子と置換されて、アルコールの保護基として機能するものである。

【0134】

また、保護基のなかでも、メトキシメチル基は、保護基を形成させるアルコールにクロロメチルメチルエーテル（Cl-CH₂-O-CH₃）を反応させることにより得られる。

20

【0135】

また、上記一般式（２）において、８個のR¹は同一であっても異なってもよい。後述する化合物（３）を、カーボンナノリング（１）の製造原料として用いる場合には、R¹はメトキシメチル基（-CH₂-O-CH₃）であることが好ましい。

【0136】

上記酸処理を行う場合、その具体的な方法等は、特に限定されないが、例えば、以下の方法等が好ましい。

（Ａ）輪状化合物（２）と酸とを溶媒に溶解させた後、得られた溶液を加熱して反応させる方法。

30

（Ｂ）輪状化合物（２）を溶媒に溶解させた後、得られた溶液と酸とを混合して得られた混合物を加熱して反応させる方法。

【0137】

なお、上記変換工程を行う場合、無溶媒による酸処理とすることもできる。

【0138】

また、他の方法としては、例えば、以下の方法等が挙げられる。

【0139】

上記酸は、特に限定されないが、触媒等に使用される強酸が好ましい。例えば、硫酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、タングストリン酸、タングストケイ酸、モリブドリン酸、モリブドケイ酸、三フッ化ホウ素エチラート、四塩化スズ等が挙げられる。これらは、１種単独であるいは２種以上を組み合わせる用いることができる。

40

【0140】

また、上記酸の使用量は、製造条件等により異なるが、上記（Ａ）の方法の場合、輪状化合物（２）に対して、0.01～100モル当量が好ましく、0.5～50モル当量がより好ましく、1～20モル当量がより好ましい。

【0141】

また、上記（Ｂ）の方法の場合、上記酸の使用量は、輪状化合物（２）に対して、0.01～100モル当量が好ましく、0.5～50モル当量がより好ましく、1～20モル当量がより好ましい。

50

【0142】

また、酸処理の反応に用いられる溶媒は、非極性溶媒であっても極性溶媒であってもよい。例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等のアルカン類；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチレン等のハロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ペンタメチルベンゼン等のベンゼン類；クロルベンゼン、ブロムベンゼン等のハロベンゼン類；ジエチルエーテル、アニソール等のエーテル類；ジメチルスルホキシド等が挙げられる。上記溶媒は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。溶媒を用いる場合において、原材料からカーボンナノリング(1)に至るまでの反応中間体が、使用した1の溶媒に対して低い溶解性となることがあり、この場合、他の溶媒を、予め、又は反応の途中から、添加しておいてもよい。

10

【0143】

また、上記溶媒を使用する場合のその使用量は、製造条件等により、適宜、選択されるが、上記輪状化合物(2)100質量部に対して、100~100000質量部が好ましく、1000~10000質量部がより好ましい。

【0144】

上記(A)~(B)における加熱温度は、通常、50以上であり、好ましくは80以上であり、より好ましくは100以上であり、更に好ましくは120以上である。溶媒を用いる場合は、上記溶媒の沸点温度以下の範囲から選択される。

【0145】

加熱手段としては、オイルバス、アルミブロック恒温槽、ヒートガン、バーナー、マイクロ波の照射等が挙げられる。マイクロ波を照射する場合には、マイクロ波反応に使用される公知のマイクロ波反応装置を用いることができる。加熱の際には還流冷却を併用してもよい。

20

【0146】

また、上記酸処理における反応雰囲気は、特に限定されないが、好ましくは不活性ガス雰囲気であり、アルゴンガス雰囲気、窒素ガス雰囲気等とすることができる。なお、空気雰囲気とすることもできる。

【0147】

なお、上記変換工程において、上記一般式(2)で示される輪状化合物(2)であって、 $-(R^2)_n-$ が炭素原子のみからなる化合物を供した場合には、2価の有機環基が14個以上連なった、カーボンナノリング(1)を得ることができる。そして、 R^2 が、フェニレン基等の芳香族炭化水素基である場合には、変換工程により、輪状構造のシクロパラフェニレン化合物等を得ることができる。

30

【0148】

また、上記変換工程において、上記一般式(2)で示される輪状化合物(2)であって、 $-(R^2)_n-$ 及び $-(R^4)_m-$ がともに炭素原子のみからなる化合物を供した場合には、2価の有機環基が16個以上連なった、カーボンナノリング(1)を得ることができる。そして、 R^4 が、フェニレン基等の芳香族炭化水素基である場合には、変換工程により、輪状構造のシクロパラフェニレン化合物等を得ることができる。

40

【0149】

さらに、上記変換工程において、上記一般式(2)で示される輪状化合物(2)であって、 $-(R^2)_n-$ が炭素原子のみからなり、 $-(R^2)_n-$ がヘテロ環由来の基である化合物を供した場合には、2価の有機環基が16個以上連なり、ヘテロ原子を分子内に有するカーボンナノリング(1)を得ることができる。

【0150】

更に、本発明のカーボンナノリングの製造方法は、変換工程の後に、必要に応じて、精製工程を備えることができる。即ち、溶媒(溶剤)除去(溶媒を使用した場合)、洗浄、クロマト分離等といった一般的な後処理に供することができる。特に変換工程の後、得られるカーボンナノリング(1)は、通常、アモルファス(非結晶)であるので、従来から公知の有機化合物の再結晶法を利用して、結晶化させることができる。結晶化物において

50

は、再結晶操作において用いた有機溶媒が、分子を構成する輪の内部に包含されることがある。

【0151】

本発明のカーボンナノリングの製造方法により得られるカーボンナノリングは、上記一般式(1)で表され、2価の芳香族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基及び2価の複素環式基から選ばれる少なくとも1種の有機環基が連続的に結合してなる輪状構造を有する化合物からなる。本発明の製造方法により、有機環基の数を13個以上、特に14個以上とすることができる。この有機環基の数は、特に限定されないが、100個以下とすることができ、好ましくは50個以下、より好ましくは30個以下、更に好ましくは20個以下、特に好ましくは18個以下、更に好ましくは17個以下である。なお、本発明の方法によれば、有機環基(つまり、フェニレン基、 R^2 、 R^4)の総数が13個、14個、15個、16個、17個、18個、19個、20個等のいずれのカーボンナノリングも製造することができる。つまり、3の倍数(例えば、15個、18個等)であるカーボンナノリングに限らず、その他の数の有機環基(つまり、フェニレン基、 R^2 、 R^4)の総数が13個、14個、16個、17個、19個、20個等のカーボンナノリングを作製することも可能である。

10

【0152】

本発明の製造方法においては、後述するように、多様な構造を有する原材料(化合物(3)及び(4))を用いることができるので、得られるカーボンナノリング(1)において、この輪状構造を有する化合物に含まれる有機環を構成する炭素原子に結合する水素原子が、官能基により置換されたものとすることができる。

20

【0153】

2. 化合物(3)及び(4)から輪状化合物(2)へのカップリング工程

上記の変換工程において用いる輪状化合物(2)は、上記反応式1における一般式(3)で示される化合物(以下、「化合物(3)」と言うこともある。)と、上記反応式1における一般式(4)で示される化合物(以下、「化合物(4)」と言うこともある。)とをカップリング反応させて、輪状の化合物を形成するカップリング工程を経ることにより得られる。

【0154】

化合物(3)及び(4)については、詳細には、後述する。

30

【0155】

上記カップリング工程では、化合物(3)に含まれるハロゲン原子と、化合物(4)に含まれる一般式(9)で示されるボロン酸又はそのエステル基とを利用して、化合物(3)と化合物(4)とを反応させる。

【0156】

本発明では、いずれもU字型形状を有する、上記化合物(3)及び化合物(4)を反応させることにより、輪状化合物(2)を得ることができる。

【0157】

上記化合物(3)と、上記化合物(4)との反応は、鈴木・宮浦カップリング反応を用いることができる。鈴木・宮浦カップリング反応は、炭素-炭素結合の反応であり、ハロゲン化アリール化合物と有機ホウ素化合物とをカップリングさせる反応である。上記化合物(3)はハロゲン原子を有するハロゲン化アリール化合物であり、上記化合物(4)はボロン酸又はそのエステル基を有する有機ホウ素化合物である。

40

【0158】

上記カップリング工程において、化合物(3)及び化合物(4)の使用量は、以下のとおりである。即ち、上記化合物(4)の使用量は、上記化合物(3)1モルに対して、好ましくは0.8~3.0モルであり、より好ましくは1.0~2.0モルであり、更に好ましくは1.2~1.8モルである。

【0159】

上記カップリング工程における反応は、上記のように、通常、触媒の存在下で行われ、

50

好ましくはパラジウム系触媒が使用される。このパラジウム系触媒としては、金属パラジウムをはじめ、有機化合物（高分子化合物を含む）等の合成用触媒として公知のパラジウム化合物等が挙げられる。本発明においては、鈴木・宮浦カップリング反応に使用されるパラジウム系触媒（パラジウム化合物）を用いることができる。具体的には、 $Pd(PPh_3)_4$ （Phはフェニル基）、 $PdCl_2(PPh_3)_2$ （Phはフェニル基）、 $Pd(OAc)_2$ （Acはアセチル基）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウム（0）（ $Pd_2(dba)_3$ ）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウム（0）クロロホルム錯体、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）、ビス（トリ-t-ブチルホスフィノ）パラジウム（0）、及び（1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン）ジクロロパラジウム（II）等が挙げられる。本工程では、 $Pd(PPh_3)_4$ 、 $Pd_2(dba)_3$ 等が好ましい。

10

【0160】

上記カップリング工程でパラジウム系触媒を用いる場合、その使用量は、収率の観点から、原料の化合物（3）1モルに対して、通常、0.001～1モル、好ましくは0.005～0.1モル、より好ましくは0.01～0.05モルである。

【0161】

また、上記カップリング工程において、必要に応じて、上記パラジウム系触媒の中心元素であるパラジウム原子に配位し得る、リン配位子を触媒とともに用いることができる。このリン配位子としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ-o-トリルホスフィン、トリ-m-トリルホスフィン、トリ-p-トリルホスフィン、トリス（2, 6-ジメトキシフェニル）ホスフィン、トリス〔2-（ジフェニルホスフィノ）エチル〕ホスフィン、ビス（2-メトキシフェニル）フェニルホスフィン、2-（ジ-t-ブチルホスフィノ）ピフェニル、2-（ジシクロヘキシルホスフィノ）ピフェニル、2-（ジフェニルホスフィノ）-2'-（N, N-ジメチルアミノ）ピフェニル、トリ-t-ブチルホスフィン、ビス（ジフェニルホスフィノ）メタン、1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1, 2-ビス（ジメチルホスフィノ）エタン、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、1, 4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン、1, 5-ビス（ジフェニルホスフィノ）ペンタン、1, 6-ビス（ジフェニルホスフィノ）ヘキサン、1, 2-ビス（ジメチルホスフィノ）エタン、1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン、ビス（2-ジフェニルホスフィノエチル）フェニルホスフィン、2-（ジシクロヘキシルホスフィノ）-2', 6'-ジメトキシ-1, 1'-ピフェニル（S-Phos）、2-（ジシクロヘキシルホスフィノ）-2', 4', 6'-トリ-イソプロピル-1, 1'-ピフェニル（X-Phos）、ビス（2-ジフェニルホスフィノフェニル）エーテル（DPE Phos）等が挙げられる。本工程では、2-（ジシクロヘキシルホスフィノ）-2', 4', 6'-トリ-イソプロピル-1, 1'-ピフェニル（X-Phos）等が好ましい。

20

30

【0162】

上記カップリング工程で、リン配位子を使用する場合、その使用量は、収率の観点から、原料の化合物（3）1モルに対して、通常、0.01～1.0モル、好ましくは0.05～0.5モル、より好ましくは0.08～0.2モルである。

40

【0163】

また、カップリング工程において、上記パラジウム系触媒に加えて、必要に応じて、塩基（ホウ素原子の活性化剤）を使用してもよい。この塩基は、鈴木・宮浦カップリング反応において、ホウ素原子上にアート錯体を形成し得る化合物であれば特に限定はされない。具体的には、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、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム等が挙げられる。これらのうち、好ましくは、フッ化セシウム、炭酸セシウム及びリン酸カリウムである。この塩基の使用量は、原料の化合物（3）1モルに対して、通常、0.1～5.0モル程度、好ましくは0.5～1.0モルである。

50

【 0 1 6 4 】

また、カップリング工程における反応は、通常、反応溶媒の存在下で行われる。この反応溶媒としては、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環状エーテル類；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。これらは、1種のみを用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうち、本発明では、テトラヒドロフラン等が好ましい。

10

【 0 1 6 5 】

上記カップリング工程における反応温度は、通常、0 以上であり且つ上記反応溶媒の沸点温度以下である範囲から選択される。

【 0 1 6 6 】

また、上記カップリング工程における反応雰囲気は、特に限定されないが、好ましくは不活性ガス雰囲気であり、アルゴンガス雰囲気、窒素ガス雰囲気等とすることができる。なお、空気雰囲気とすることもできる。

【 0 1 6 7 】

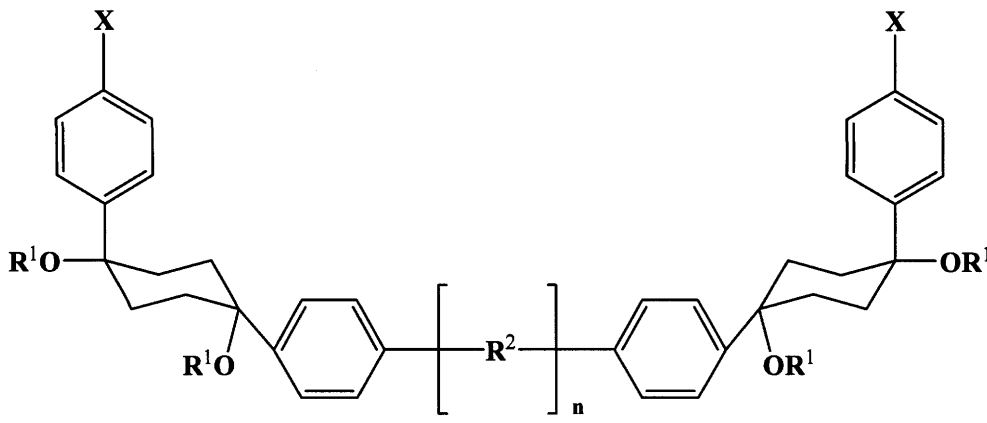
3. 化合物 (3) 及び (4)

化合物 (3) は、下記一般式 (3 a) :

20

【 0 1 6 8 】

【 化 3 4 】



30

【 0 1 6 9 】

[式中、X、R¹、R² 及び n は前記に同じである。]

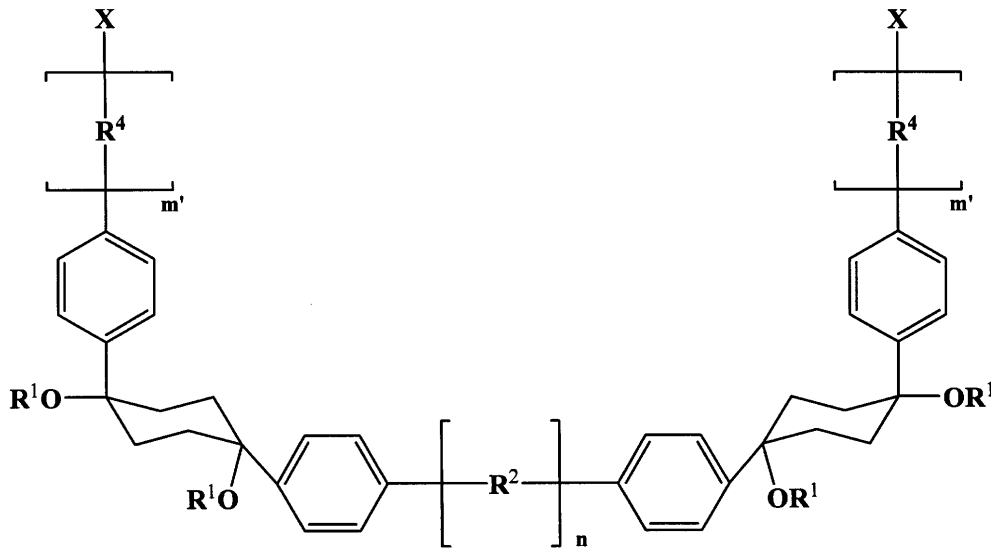
で示される化合物 (3 a) と、

下記一般式 (3 b) :

【 0 1 7 0 】

40

【化 3 5】



10

【0171】

[式中、X、R¹、R²、R⁴及びnは前記に同じ；m'は同じか又は異なり、それぞれ1以上の整数である。]

で示される化合物(3b)とを包含する。

20

【0172】

<化合物(3a)>

化合物(3a)は、上記化合物(3)において、mがいずれも0である化合物である。

【0173】

上記一般式(3a)において、X、R¹、R²及びnについては、前記反応式1におけるX及びR¹の説明、一般式(1)におけるR²及びnの説明をそのまま適用することができる。

【0174】

また、上記一般式(3a)におけるnが1の場合、2価の有機環基R²を構成する炭素原子と、2個の-OR¹基を有するシクロヘキシレン基に結合するフェニレン基を構成する炭素原子と、が結合している。さらに、上記一般式(3a)におけるnが2以上の整数である場合、複数のR²は、連続して結合しており、且つ、両末端のR²を構成する2個の炭素原子と、2個の-OR¹基を有する2個のシクロヘキシレン基に結合するフェニレン基を構成する炭素原子と、が結合している。

30

【0175】

上記化合物(3a)は、ハロゲン原子Xを有するベンゼン環の隣に、それぞれ、2つの-OR¹基を有するシクロヘキシレン基を有する。このシクロヘキシレン基は、化合物(3a)において、対称の位置に備わっている。ベンゼン環は、一般に、剛直な平面構造である。一方、本発明において、上記シクロヘキシレン基を構成するシクロヘキサン環は、1位及び4位の2箇所ベンゼン環と結合しており、このベンゼン環が、それぞれアキシャル、エクアトリアル配置にあるいす形配座による非直線構造(L字型形状)を有している。そのため、化合物(3a)は、通常、全体としてU字型形状を有する。

40

【0176】

上記化合物(3a)は、分子の両末端に、ハロゲン原子Xを有する化合物である。従って、化合物(3a)を反応原料として用い、カーボンナノリング(1)や、各種化合物を製造することができる。

【0177】

上述したように、カーボンナノリング(1)は、シクロパラフェニレン等の有機環基が輪状に結合した構造を有する化合物からなる。化合物(3a)として、U字型形状の化合物を用いることにより、輪状構造を有する化合物の形成を容易にすることができる。また

50

、化合物(3a)は、連結する有機環の個数を自在に設計することができる。このため、直径を明確に設計されるカーボンナノリングの製造原料として有用である。即ち、化合物(3a)を用いることにより、直径が明確に設計されたカーボンナノリングであって、且つあらゆるサイズのカーボンナノリングを自在に製造することができる。

【0178】

また、シクロヘキシレン基は、脱水素反応、酸化反応等によりフェニル基とすることができる。特に、化合物(3a)は、シクロヘキシレン基の1位及び4位の位置に水酸基等のOR¹を有するため、より効率よく、シクロヘキシレン基をフェニル基に変性することができる。

【0179】

また、化合物(3a)を用いて、有機環を鎖状に連結した化合物を製造することもできる。

【0180】

例えば、化合物(3a)と、片末端にボロン酸又はそのエステル基を有する化合物と、を反応させることにより、U字型形状が組み合わされた形状等の鎖状構造の化合物を形成することができる。

【0181】

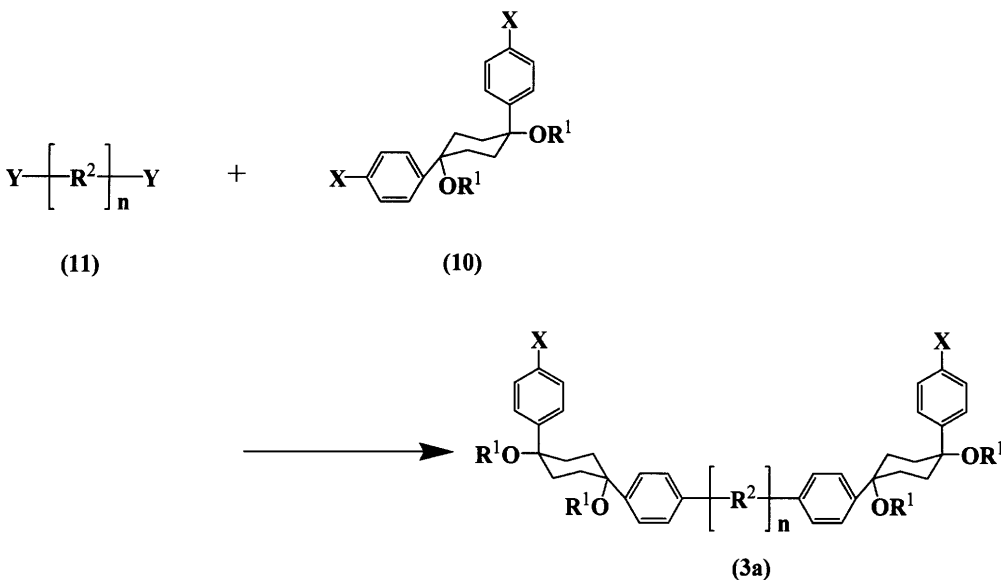
<化合物(3a)の製造方法>

化合物(3a)は、下記反応式2：

【0182】

【化36】

反応式2



【0183】

[式中、X、Y、R¹、R²及びnは前記に同じである。]
で示されるスキームを経ることで得ることができる。

【0184】

以下、該反応工程について説明する。

【0185】

化合物(3a)は、下記一般式(10)：

【0186】

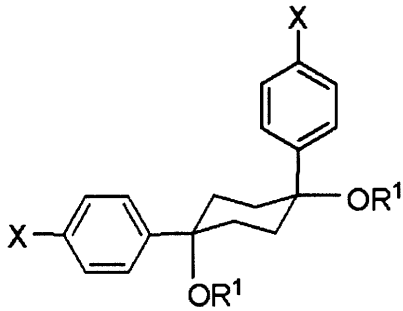
10

20

30

40

【化37】



(10)

10

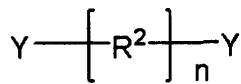
【0187】

[式中、X及びR¹は前記に同じである。]

で示される化合物(10)と、下記一般式(11)：

【0188】

【化38】



(11)

【0189】

20

[式中、Y、R²及びnは前記に同じである。]

で示される化合物(11)とを含む原料を、パラジウム系触媒の存在下に反応させる反応工程により得られる。

【0190】

上記反応工程において、上記化合物(10)と、上記化合物(11)とを反応させることにより、化合物(3a)を製造することができる。上記化合物(10)と上記化合物(11)との反応は、上記カップリング工程と同様に、鈴木・宮浦カップリング反応を用いることができる。

【0191】

また、鈴木・宮浦カップリング反応では、触媒が用いられるが、上記反応工程においても、触媒が使用され、本発明においてはパラジウム系触媒が好ましい。

30

【0192】

上記化合物(10)は、1,4-ジフェニルシクロヘキサン骨格を有し、両末端に、ハロゲン原子Xを有する。

【0193】

上記一般式(10)における、X及びR¹については、上記反応式1におけるX及びR¹の説明をそのまま適用できる。

【0194】

上記一般式(10)において、2個のXは同一であっても異なってもよい。また、上記一般式(10)において、2個のR¹は同一であっても異なってもよい。

40

【0195】

上記一般式(11)における、Y、R²及びnについては、上記反応式1におけるYの説明、上記一般式(1)におけるR²及びnの説明をそのまま適用できる。

【0196】

上記一般式(11)において、nが2以上の整数場合、n個のR²は同一であっても異なってもよい。

【0197】

また、上記一般式(11)におけるYは、上記一般式(9)に示される1価の基(ボロン酸又はそのエステル基)である。一般式(11)において、2つのYは同一であっても異なってもよいし、一般式(9)における2つのR³は同一であっても異なっていて

50

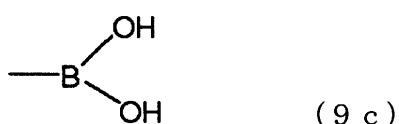
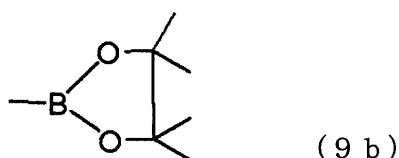
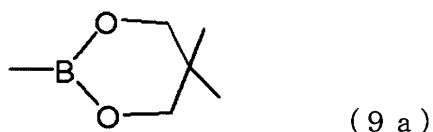
もよい。また、 R^3 がアルキル基である場合には、それぞれのアルキル基を構成する炭素原子が、互いに結合してホウ素原子及び酸素原子とともに環を形成してもよい。

【0198】

上記一般式(9)に示されるYとしては、例えば、下記式(9a)~(9c)：

【0199】

【化39】



10

【0200】

で示される基とすることができる。上記一般式(11)におけるYが、上記式(9a)~(9c)で示される基であると、化合物(10)及び化合物(11)の反応を、より効率的に進行させることができる。

20

【0201】

上記反応工程における化合物(10)及び化合物(11)の使用量は、化合物(3a)の収率の観点から、以下のとおりである。即ち、上記化合物(11)の使用量は、上記化合物(10)1モルに対して、好ましくは0.01~0.5モル、より好ましくは0.05~0.4モル、更に好ましくは0.08~0.2モルである。

【0202】

上記反応工程においては、上記のように、通常、パラジウム系触媒が用いられる。このパラジウム系触媒としては、上記カップリング工程の説明において示されたパラジウム系触媒を使用することができる。これらのうち、 $Pd(PPh_3)_4$ 等が好ましい。

30

【0203】

上記パラジウム系触媒の使用量は、収率の観点から、原料の上記化合物(10)1モルに対して、通常、0.0001~0.1モル、好ましくは0.0005~0.02モル、より好ましくは0.001~0.01モルである。

【0204】

また、上記反応工程において、必要に応じて、上記パラジウム系触媒の中心元素であるパラジウム原子に配位し得る、リン配位子を使用することができる。このリン配位子としては、上記カップリング工程の説明において示されたリン配位子を使用することができる。これらのうち、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ-2',4',6'-トリ-イソプロピル-1,1'-ビフェニル(X-Phos))等が好ましい。

40

【0205】

上記リン配位子を使用する場合、その使用量は、収率の観点から、原料の上記化合物(10)1モルに対して、通常、0.001~1.0モル、好ましくは0.01~0.8モル、より好ましくは0.05~0.3モルである。

【0206】

上記反応工程においては、上記パラジウム系触媒に加えて、塩基(ホウ素原子の活性化剤)を添加することが好ましい。この塩基は、上記カップリング工程の説明において示された塩基を使用することができる。この塩基(上記活性化剤)の使用量は、原料の上記化

50

合物(10)1モルに対して、通常、0.01~10モル、好ましくは0.1~5.0モル、より好ましくは0.5~1.0モルである。

【0207】

上記反応工程における反応は、通常、反応溶媒の存在下で行われる。この反応溶媒としては、上記カップリング工程の説明において示された反応溶媒を使用することができる。

【0208】

上記反応工程における反応温度は、通常、0以上であり且つ上記反応溶媒の沸点温度以下である範囲から選択される。

【0209】

また、反応雰囲気は、特に限定されないが、好ましくは不活性ガス雰囲気であり、アルゴンガス雰囲気、窒素ガス雰囲気等とすることができる。なお、空気雰囲気とすることもできる。

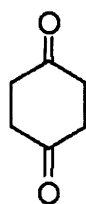
10

【0210】

なお、上記化合物(10)は、例えば、下記式(12)：

【0211】

【化40】



(12)

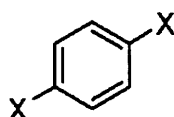
20

【0212】

に示される1,4-シクロヘキサジオンと、下記一般式(13)：

【0213】

【化41】



(13)

30

【0214】

[式中、Xは前記に同じである。]

に示される化合物(以下、「芳香族ジハロゲン化合物」と言うこともある。)とを反応させて得られる。

【0215】

上記一般式(13)におけるXについては、上記反応式1におけるXの説明をそのまま適用できる。なお、2つのXは同一であっても異なってもよい。

【0216】

また、上記一般式(13)で示される芳香族ジハロゲン化合物としては、1位及び4位にハロゲン原子を有する化合物であれば特に限定されない。具体的には、1,4-ジブロモベンゼン、1,4-ジヨードベンゼン、1-ブロモ-4-ヨードベンゼン等が挙げられる。

40

【0217】

上記の方法で化合物(10)を製造する場合、1,4-シクロヘキサジオン及び上記一般式(13)で示される芳香族ジハロゲン化合物の使用量については、以下のとおりである。即ち、上記芳香族ジハロゲン化合物の使用量は、1,4-シクロヘキサジオン1モルに対して、好ましくは2.0~10モルであり、より好ましくは2.3~5.0モルであり、更に好ましくは2.5~3.5モルである。

【0218】

上記原料を用いた、化合物(10)の製造方法は、特に限定されない。具体的には、芳

50

香族ジハロゲン化合物と有機アルカリ金属化合物とを反応させて、アルカリ金属原子とハロゲン原子との交換反応により、芳香族ジハロゲン化合物の1つのハロゲン原子が、有機アルカリ金属化合物由来の炭化水素基に交換された、ハロゲン原子と炭化水素基とを有する前駆化合物を得る。次いで、この前駆化合物と1,4-シクロヘキサジオンとを反応させて、求核付加反応により化合物(10)を製造する方法が挙げられる。この場合、芳香族ジハロゲン化合物としては、1,4-ジブロモベンゼン、1,4-ジヨードベンゼン、1-プロモ-4-ヨードベンゼン等が好ましい。

【0219】

また、上記有機アルカリ金属化合物としては、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物等が挙げられ、特に有機リチウム化合物が好ましい。有機リチウム化合物としては、例えば、有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物、有機ポリリチウム化合物等が用いられる。

10

【0220】

上記有機リチウム化合物の具体例としては、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ペンチルリチウム、ヘキシルリチウム、シクロヘキシルリチウム、フェニルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、シクロペンタジエニルリチウム、インデニルリチウム、1,1-ジフェニル-*n*-ヘキシルリチウム、1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム、リチウムナフタレン、ブタジエニルジリチウム、イソプロペニルジリチウム、*m*-ジイソプレニルジリチウム、1,3-フェニレン-ビス-(3-メチル-1-フェニルペンチリデン)ビスリチウム、1,3-フェニレン-ビス-(3-メチル-1, [4-メチルフェニル]ペンチリデン)ビスリチウム、1,3-フェニレン-ビス-(3-メチル-1, [4-ドデシルフェニル]ペンチリデン)ビスリチウム、1,1,4,4-テトラフェニル-1,4-ジリチオブタン、ポリブタジエニルリチウム、ポリイソプレニルリチウム、ポリスチレン-ブタジエニルリチウム、ポリスチレニルリチウム、ポリエチレニルリチウム、ポリ-1,3-シクロヘキサジエニルリチウム、ポリスチレン-1,3-シクロヘキサジエニルリチウム、ポリブタジエン-1,3-シクロヘキサジエニルリチウム等が挙げられる。これらのうち、*n*-ブチルリチウム等が好ましい。

20

【0221】

上記有機アルカリ金属化合物の使用量は、上記記一般式(13)で示される芳香族ジハロゲン化合物1モルに対して、好ましくは0.8~5モルであり、より好ましくは0.9~3.0モルであり、更に好ましくは0.9~1.2モルである。

30

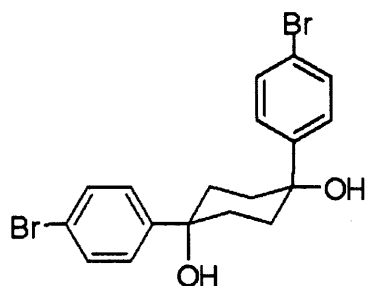
【0222】

上記化合物(10)の製造方法において、原料としては、芳香族ジハロゲン化合物として1,4-ジブロモベンゼンと、有機アルカリ金属化合物として*n*-ブチルリチウムとの組合せが好ましい。この場合、1,4-ジブロモベンゼン及び*n*-ブチルリチウムの反応(リチウム-プロモ交換反応)によって、4-プロモフェニルリチウムを生成させることができる。次いで、この4-プロモフェニルリチウムと、シクロヘキサン1,4-ジオンと、を求核付加反応させることにより、下記式(10a)：

40

【0223】

【化42】



(10a)

【0224】

50

に示される化合物が得られる。

【0225】

また、上記反応においては、塩化リチウム、塩化セリウム等の金属塩化物を使用することができる。例えば、芳香族ジハロゲン化合物として1,4-ジブロモベンゼンを、有機アルカリ金属化合物としてn-ブチルリチウムを用いる場合、n-ブチルリチウム等の有機リチウム反応剤によくある副反応として、4-プロモフェニルリチウムが塩基として作用してしまう(副反応)場合がある。これを抑える目的で、4-プロモフェニルリチウムと塩化セリウムから、上記反応系中で対応する4-プロモフェニルセリウム反応剤(有機セリウム反応剤)を調製することができる。この有機セリウム反応剤は、一般的に塩基性が低いことから、上記の副反応が抑制できると考えられる。また、さらに、塩化リチウムを使用することができる。この塩化リチウムは、例えば4-プロモフェニルセリウム反応剤の有機溶媒に対する溶解性を上げる効果があると考えられる。

10

【0226】

また、塩化リチウム及び塩化セリウム等の金属塩化物を用いる場合の使用量は、芳香族ジハロゲン化合物(特に1,4-ジブロモベンゼン)に対して、それぞれ0.1~100モル当量が好ましく、0.5~20モル当量がより好ましい。

【0227】

上記芳香族ジハロゲン化合物及び有機アルカリ金属化合物の反応は、通常、反応溶媒の存在下で行われる。この反応溶媒としては、上記のカップリング工程における説明で示されたものを使用することができる。

20

【0228】

上記芳香族ジハロゲン化合物及び有機アルカリ金属化合物の反応温度は、通常、0以上であり且つ上記反応溶媒の沸点温度以下である範囲から選択される。

【0229】

また、反応雰囲気は、特に限定されないが、好ましくは不活性ガス雰囲気であり、アルゴンガス雰囲気、窒素ガス雰囲気等とすることができる。なお、空気雰囲気とすることもできる。

【0230】

化合物(3a)を製造する場合には、上記反応工程の後、必要に応じて、精製工程を備えることができる。この精製工程において、溶媒(溶剤)除去、洗浄、クロマト分離等といった一般的な後処理に供することができる。

30

【0231】

本発明により得られる化合物(3a)は、化合物(10)と化合物(11)とをカップリングさせることにより、形成させることができる。従って、化合物(11)におけるR²の数nを適宜選択することにより、化合物(3a)の有機環の数、即ち、長さを自由に且つ正確に設計することができる。これにより、化合物(3a)の長さを正確に設計することができる。

【0232】

<化合物(3b)>

化合物(3b)は、上記化合物(3)において、mがいずれも1以上のm'である化合物である。当該m'は、0を包含しないこと以外はmと同様であり、上記一般式(1)におけるmの説明をそのまま適用することができる。

40

【0233】

上記一般式(3b)において、R¹、R²、R⁴、X及びnについては、上記反応式1におけるX及びR¹の説明、上記一般式(1)におけるR²、R⁴及びnの説明をそのまま適用することができる。

【0234】

また、上記一般式(3b)におけるnが1の場合、2価の有機環基R²を構成する炭素原子と、2個の-OR¹基を有するシクロヘキシレン基に結合するフェニレン基を構成する炭素原子と、が結合している。さらに、上記一般式(3b)におけるnが2以上の整数

50

である場合、複数の R^2 は、連続して結合しており、且つ、両末端の R^2 を構成する 2 個の炭素原子と、2 個の $-OR^1$ 基を有する 2 個のシクロヘキシレン基に結合するフェニレン基を構成する炭素原子と、が結合している。

【0235】

上記化合物 (3b) は、ハロゲン原子 X を有する 2 価の有機環基の隣にベンゼン環を有する。そして、該ベンゼン環の隣に、それぞれ、2 つの $-OR^1$ 基を有するシクロヘキシレン基を有する。このシクロヘキシレン基は、化合物 (3b) において、対称の位置に備わっている。ベンゼン環は、一般に、剛直な平面構造である。一方、本発明において、シクロヘキシレン基を構成するシクロヘキサン環は、1 位及び 4 位の 2 箇所でベンゼン環と結合しており、このベンゼン環が、それぞれアキシアル、エクアトリアル配置にあるい

10

【0236】

上記化合物 (3b) は、分子の両末端に、ハロゲン原子 X を有する化合物である。従って、化合物 (3b) を反応原料として用い、カーボンナノリング (1)、各種化合物等を製造することができる。

【0237】

上述したように、カーボンナノリング (1) は、シクロパラフェニレン等の有機環基が輪状に結合した構造を有する化合物からなる。化合物 (3b) として、U 字型形状の化合物を用いることにより、輪状構造を有する化合物の形成を容易にすることができる。また、化合物 (3b) は、連結する有機環の個数を自在に設計することができる。このため、直径を明確に設計されるカーボンナノリングの製造原料として有用である。即ち、化合物 (3b) を用いることにより、直径が明確に設計されたカーボンナノリングであって、且つあらゆるサイズのカーボンナノリングを自在に製造することができる。

20

【0238】

また、シクロヘキシレン基は、脱水素反応、酸化反応等によりフェニル基とすることができる。特に、化合物 (3b) は、シクロヘキシレン基の 1 位及び 4 位の位置に水酸基等の OR^1 を有するため、より効率よく、シクロヘキシレン基をフェニル基に変性することができる。

【0239】

また、化合物 (3b) を用いて、有機環を鎖状に連結した化合物を製造することもできる。

30

【0240】

例えば、化合物 (3b) と、片末端にボロン酸又はそのエステル基を有する化合物と、を反応させることにより、U 字型形状が組み合わされた形状等の鎖状構造の化合物を形成することができる。

【0241】

<化合物 (4)>

化合物 (4) は、上記化合物 (3a) において、X が Y に変性した化合物である。

【0242】

上記一般式 (4) において、Y、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び n については、上記反応式 1 における Y 及び R^1 の説明、上記一般式 (1) における R^2 、 R^4 及び n の説明をそのまま適用することができる。

40

また、その他、化合物 (4) の特徴については、X についての説明を除き、上記化合物 (3a) の説明をそのまま適用できる。

【0243】

カーボンナノリングを製造する場合には、上述したように、上記化合物 (3) と化合物 (4) とをカップリング反応させることにより、カーボンナノリングを得ることができる。

【0244】

50

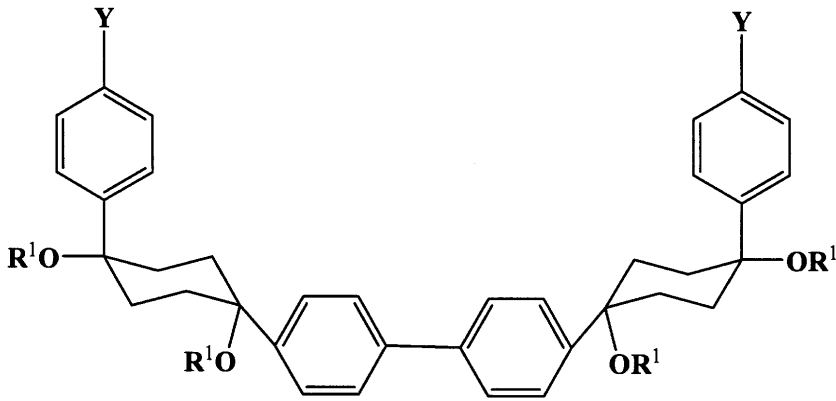
また、上記化合物(3)と、化合物(4)以外の両末端にボロン酸又はそのエステル基を有する化合物と、をカップリング反応させることにより、輪状構造の化合物を形成することもできる。

【0245】

特に、化合物(3)と、式(4'):

【0246】

【化43】



10

【0247】

[式中、Y及びR¹は前記に同じ]

20

で示される化合物(4')とをカップリング反応させて得られる輪状化合物を用いれば、フェニレン基、R²及びR⁴の総数が13個以上のカーボンナノリングを作製することができる。

【0248】

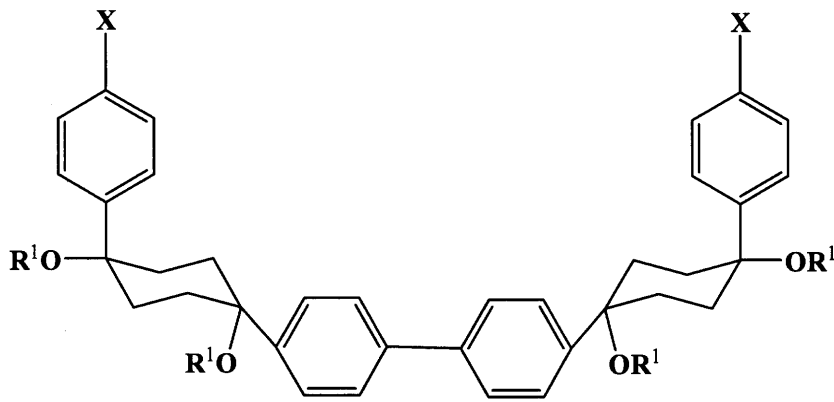
さらに、上記化合物(4)と、上記化合物(3)以外の、両末端にハロゲン原子を有する化合物と、をカップリング反応させることにより、輪状構造の化合物を形成することもできる。

【0249】

特に、化合物(4)と、式(3'):

【0250】

【化44】



30

40

【0251】

[式中、X及びR¹は前記に同じ]

で示される化合物(3')とをカップリング反応させて得られる輪状化合物を用いれば、フェニレン基、R²及びR⁴の総数が13個以上のカーボンナノリングを作製することができる。

【0252】

<化合物(3b)及び化合物(4)の製造方法、及び化合物(2)へ至る経路>

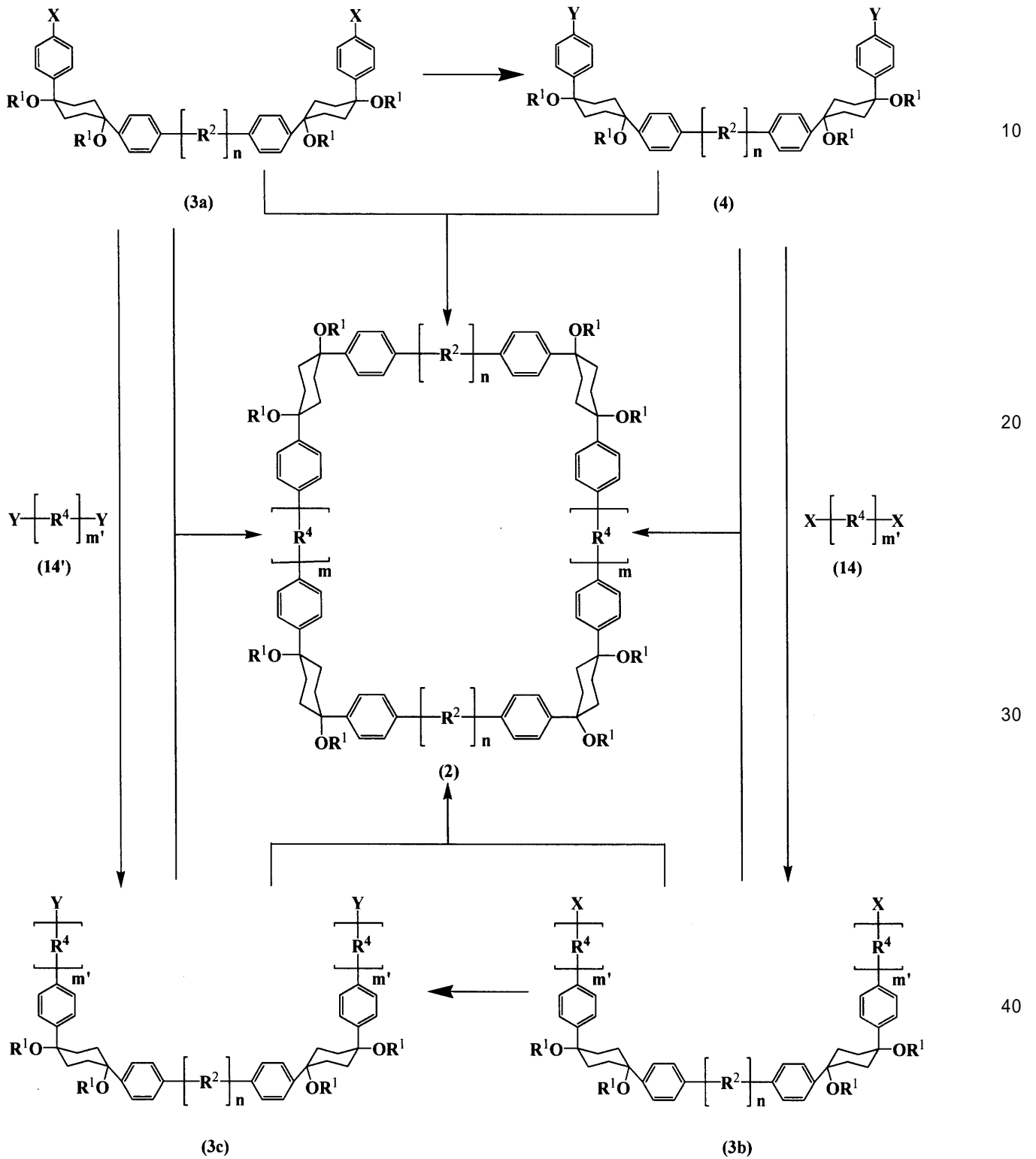
50

化合物(2)は、下記反応式3:

【0253】

【化45】

反応式3



【0254】

[式中、 X 、 Y 、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 n 及び m' は前記に同じである。]

で示されるスキームにおける様々な化合物(化合物(3a)~(3c)及び(4))を経ることによって得ることができる。

【0255】

10

20

30

40

50

以下、特に化合物(3a)から化合物(4)を得る工程、及び化合物(4)から化合物(3b)を得る工程について説明する。

【0256】

変性工程(化合物(3a)から化合物(4)の製造)

この変性工程は、上記化合物(3)と、ボロン酸又はそのエステル基(-B(OR³)₂; R³は前記に同じ)を有するホウ素化合物(以下、単に「ホウ素化合物」と言うこともある。)とから、化合物(4)を形成する工程である。

【0257】

この変性工程においては、化合物(3)に含まれるハロゲン原子Xが、ホウ素化合物に含まれるボロン酸又はそのエステル基Yに置換される。その結果、ホウ素化合物由来のボロン酸又はそのエステル基Yを有する化合物(4)が形成される。この変性工程における化合物(4)を形成する反応は、ポリル化反応である。

10

【0258】

なお、変性工程に使用する化合物(3)については、上記の化合物(3)の説明をそのまま適用することができる。

【0259】

また、ホウ素化合物が有するボロン酸又はそのエステル基Yについては、上記一般式(9)についての説明をそのまま適用することができる。

【0260】

上記変性工程に使用されるホウ素化合物としては、具体的には、2-フェニル-1,3,2-ジオキサボリナン、(4,4,5,5)-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン、4,4,4',4',5,5,5',5'-オクタメチル-2,2'-ビ[1,3,2-ジオキサボロラン](ビスピナコラートジボロン)、5,5,5',5'-テトラメチル-5,5',6,6'-テトラヒドロ-2,2'-ビ[4H-1,3,2-ジオキサボリン]、1,1,2,2-テトラヒドロキシ-1,2-ジボラエタン等が挙げられる。

20

【0261】

上記変性工程におけるホウ素化合物の使用量は、化合物(3)1モルに対して、好ましくは1~10モルであり、より好ましくは1.5~7モルであり、さらに好ましくは2~5モルである。

30

【0262】

上記変性工程における反応は、通常、触媒の存在下で行われ、好ましくはパラジウム系触媒が使用される。このパラジウム系触媒としては、上記カップリング工程の説明において示されたパラジウム系触媒を使用することができる。本工程では、Pd₂(dba)₃、Pd(PPh₃)₄等が好ましい。

【0263】

本工程でパラジウム系触媒を用いる場合、その使用量は、収率の観点から、原料の化合物(3)1モルに対して、通常、0.001~1モル、好ましくは0.005~0.1モル、より好ましくは0.01~0.05モルである。

【0264】

また、変性工程において、触媒とともにリン配位子を用いることができる。このリン配位子も、カップリング工程の説明で示されたものを使用することができる。本工程では、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)-2',4',6'-トリ-イソプロピル-1,1'-ビフェニル(X-Phos)等が好ましい。

40

【0265】

変性工程で、リン配位子を使用する場合、その使用量は、収率の観点から、原料の化合物(3)1モルに対して、通常、0.01~1.0モル、好ましくは0.05~0.5モル、より好ましくは0.08~0.2モルである。

【0266】

また、変性工程において、必要に応じて、塩基を使用してもよい。使用される塩基は、

50

上記カップリング工程の説明において示された塩基を使用することができる。この塩基の使用量は、原料の化合物(3) 1モルに対して、通常、0.1~5.0モル程度、好ましくは0.5~1.0モルである。

【0267】

また、変性工程における反応は、通常、反応溶媒の存在下で行われる。この反応溶媒としては、上記カップリング工程の説明で示されたものを使用することができる。

【0268】

変性工程における反応温度は、通常、0 以上であり且つ上記反応溶媒の沸点温度以下である範囲から選択される。

【0269】

また、変性工程における反応雰囲気は、特に限定されないが、好ましくは不活性ガス雰囲気であり、アルゴンガス雰囲気、窒素ガス雰囲気等とすることができる。尚、空気雰囲気とすることもできる。

【0270】

なお、ホウ素化合物が環状のボロン酸エステル基を有する化合物である場合には、該ボロン酸エステル基を有する化合物(4)を製造してから加水分解し、ボロン酸基に変換してもよい。

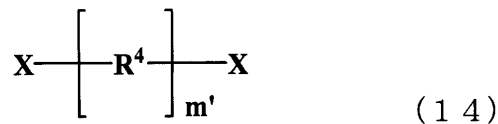
【0271】

化合物(4)から化合物(3b)の製造工程

この工程は、上記化合物(4)と、一般式(14)：

【0272】

【化46】



【0273】

[式中、X、R⁴及びm'は前記に同じである。]

で示されるジハロゲン化合物(以下、「ジハロゲン化合物(14)」と言うことがある)とから、化合物(3b)を形成する工程である。

【0274】

この工程においては、化合物(4)に含まれるボロン酸又はそのエステル基Yが、-[R⁴]_m・-Xに置換される。その結果、最終的に形成されるカーボンナノリング(1)が有する有機環基の数を増加させることができる。

【0275】

なお、該工程に使用する化合物(4)については、上記の化合物(4)の説明をそのまま適用することができる。

【0276】

また、ボロン酸又はそのエステル基Yについては、反応式1における説明をそのまま適用することができる。

【0277】

また、上記一般式(14)において、R⁴及びXについては、上記本発明のカーボンナノリング(1)におけるR⁴の説明、上記反応式1におけるXの説明、化合物(3b)におけるm'の説明をそのまま適用することができる。

【0278】

ジハロゲン化合物(14)の使用量は、化合物(4) 1モルに対して、好ましくは0.1~10モルであり、より好ましくは0.5~5モルであり、さらに好ましくは0.8~2モルである。

【0279】

当該工程における反応は、通常、触媒の存在下で行われ、好ましくはパラジウム系触媒

10

20

30

40

50

が使用される。このパラジウム系触媒としては、上記カップリング工程の説明において示されたパラジウム系触媒を使用することができる。本工程では、(1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン)ジクロロパラジウム(II)、 $Pd_2(dba)_3$ 、 $Pd(PPh_3)_4$ 等が好ましい。

【0280】

本工程でパラジウム系触媒を用いる場合、その使用量は、収率の観点から、原料の化合物(4)1モルに対して、通常、0.001~1モル、好ましくは0.005~0.2モル、より好ましくは0.01~0.1モルである。

【0281】

また、当該工程において、触媒とともにリン配位子を用いることができる。このリン配位子も、カップリング工程の説明で示されたものを使用することができる。本工程では、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)-2', 4', 6'-トリ-イソプロピル-1, 1'-ビフェニル(X-Phos)等が好ましい。

10

【0282】

当該工程でリン配位子を使用する場合、その使用量は、収率の観点から、原料の化合物(4)1モルに対して、通常、0.01~1.0モル、好ましくは0.05~0.5モル、より好ましくは0.08~0.2モルである。

【0283】

また、当該工程において、必要に応じて、塩基を使用してもよい。使用される塩基は、上記カップリング工程の説明において示された塩基を使用することができる。なお、本工程において好ましい塩基は、炭酸ナトリウム、リン酸カリウム等である。この塩基の使用量は、原料の化合物(4)1モルに対して、通常、0.1~5.0モル程度、好ましくは0.5~1.0モルである。

20

【0284】

また、当該工程における反応は、通常、反応溶媒の存在下で行われる。この反応溶媒としては、上記カップリング工程の説明で示されたものを使用することができる。本工程では、トルエン、1, 4-ジオキサン、水、これらの混合溶媒等が好ましい。

【0285】

当該工程における反応温度は、通常、0 以上であり且つ上記反応溶媒の沸点温度以下である範囲から選択される。

30

【0286】

また、当該工程における反応雰囲気は、特に限定されないが、好ましくは不活性ガス雰囲気であり、アルゴンガス雰囲気、窒素ガス雰囲気等とすることができる。尚、空気雰囲気とすることもできる。

【0287】

なお、反応式1で示したように、化合物(2)は、化合物(3)と化合物(4)とをカップリングさせることにより製造することができる。つまり、反応式3で示したように、化合物(4)と、化合物(3)において m' が全て0である化合物(3a)とをカップリングさせて化合物(2)を得ることができる。また、化合物(4)と、化合物(3)において m' が全て1以上である化合物(3b)とをカップリングさせて化合物(2)を得ることもできる。

40

【0288】

ただし、化合物(2)は、この製造方法に限られることなく、多種多様な方法により製造することができる。

【0289】

例えば、反応式3で示したように、化合物(3)において m' が全て0である化合物(3a)と、化合物(3b)の2つのXを全てYに変換した化合物(3c)とをカップリングさせることによっても、化合物(2)を得ることができる。この反応は、上記の化合物(4)と化合物(3)とのカップリング反応と同様にして実施できる。

50

【0290】

さらに、反応式3で示したように、化合物(3)において m' が全て1以上である化合物(3b)と、化合物(3b)の2つのXを全てYに変換した化合物(3c)とをカップリングさせることによって、化合物(2)を得ることができる。この反応は、上記の化合物(4)と化合物(3)とのカップリング反応と同様にして実施できる。

【0291】

なお、当該化合物(3c)は、パラジウム触媒の存在下、化合物(3b)と、ボロン酸又はそのエステル基 $Y(-B(OR^3)_2)$; R^3 は前記に同じ)を有するホウ素化合物とを反応させて製造することができる。この反応は、前記の化合物(3a)から化合物(4)を製造する反応と同様にして実施できる。また、当該化合物(3c)は、化合物(3a)と、化合物(14')($Y-(R^4)_m-Y$; Y、 R^4 及び m' は前記に同じ)とから、化合物(3a)における-Xを $-(R^4)_m-Y$ に変換することによっても得ることができる。この反応は、前記の化合物(4)から化合物(3b)を製造する反応と同様にして実施できる。

10

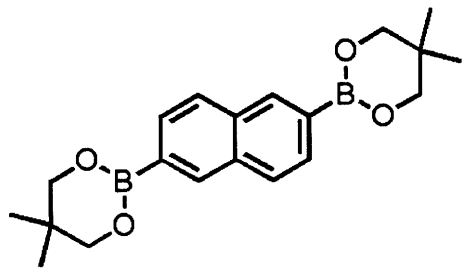
【0292】

[3] 具体的態様

化合物(3)を製造する際に、上記化合物(11)を示す一般式(11)における R^2 が、ナフチレン基である化合物(11)(例えば、下記式(11a)):

【0293】

【化47】



(11a)

20

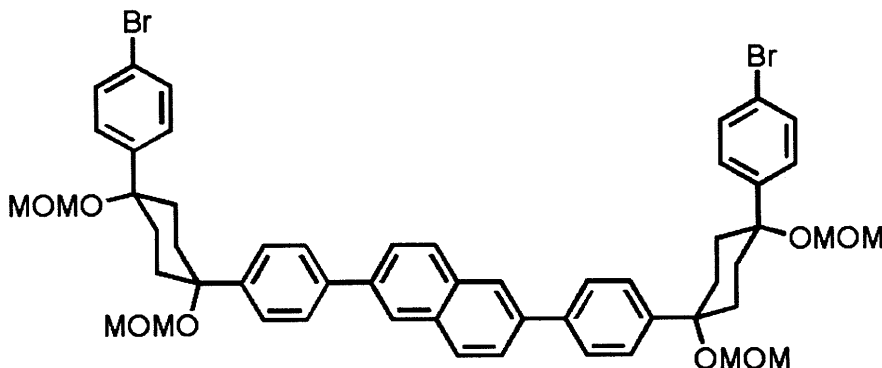
【0294】

で示される化合物)を用いる場合、下記式(3a-1):

30

【0295】

【化48】



(3a-1)

40

【0296】

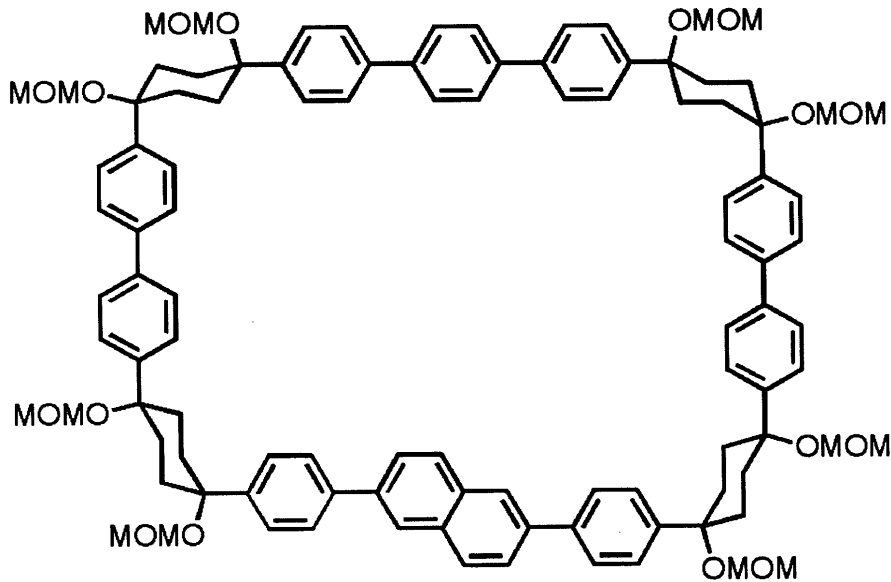
で示される化合物が得られる。

【0297】

そして、上記式(3a-1)で示される化合物を用いてカーボンナノリングを得る場合、上記カップリング工程により、下記式(2a):

【0298】

【化 4 9】



(2 a)

10

【0299】

で示される、輪状化合物を得ることができる。

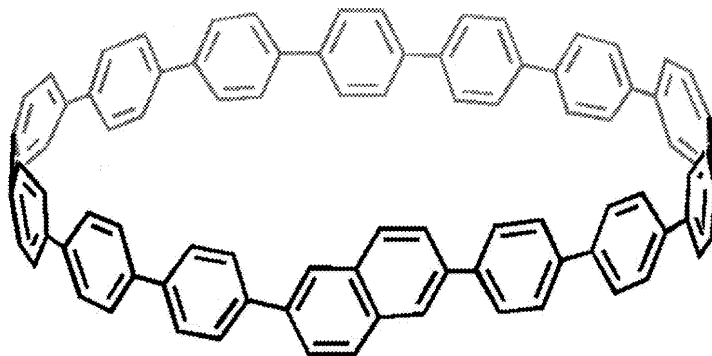
【0300】

20

さらに、上記式(2a)で示される輪状化合物を上記変換工程に供した場合、下記式(1b)：

【0301】

【化 5 0】



(1 b)

30

【0302】

で示されるカーボンナノリングを得ることができる。そして、上記式(1b)で示されるカーボンナノリングは、ナフチレン基1個及びフェニレン基13個からなる。

【0303】

そして、上記式(1b)で示されるカーボンナノリングに示されるように、構成する有機環基の一部が、例えば、ナフチレン基である場合、キラルなカーボンナノリングを得ることができる。即ち、本発明の化合物の製造方法、並びに、カーボンナノリングの製造方法により、特定の数からなる有機環から構成されたキラルなカーボンナノリング(カーボンナノチューブ)を効率的に得ることができる。

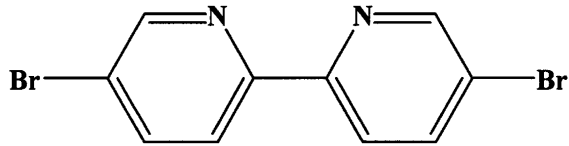
40

【0304】

また、化合物(3b)を製造する際に、上記ジハロゲン化合物(14)を示す一般式(14)におけるXがBrであり、R⁴がピリジリデン基であり、m'が2である化合物(14)(例えば、下記式(14a)：

【0305】

【化51】



(14a)

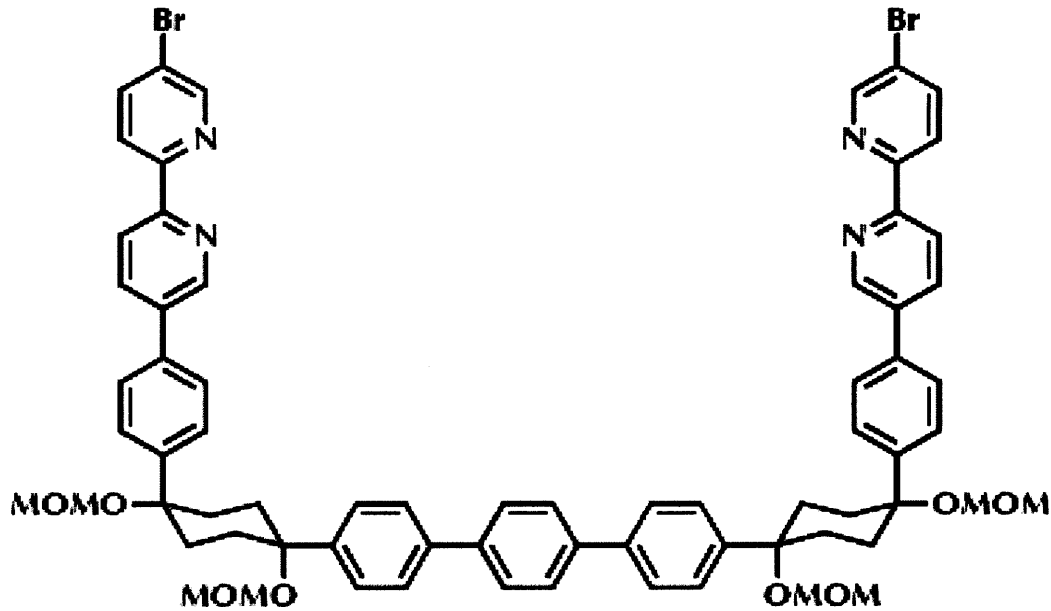
【0306】

で示される5,5'-ジブロモ-2,2'-ピピリジン)を用いる場合、例えば、R¹がメトキシメチル基、R²がフェニレン基の場合には、下記式(3b-1)：

【0307】

10

【化52】



(3b-1)

20

【0308】

で示される化合物が得られる。

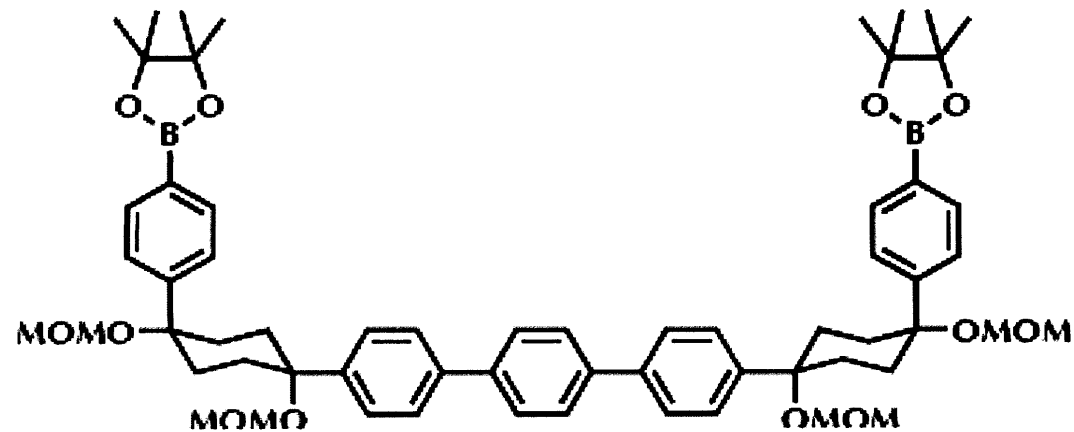
【0309】

30

そして、上記式(3b-1)で示される化合物と下記式(4a)：

【0310】

【化53】



(4a)

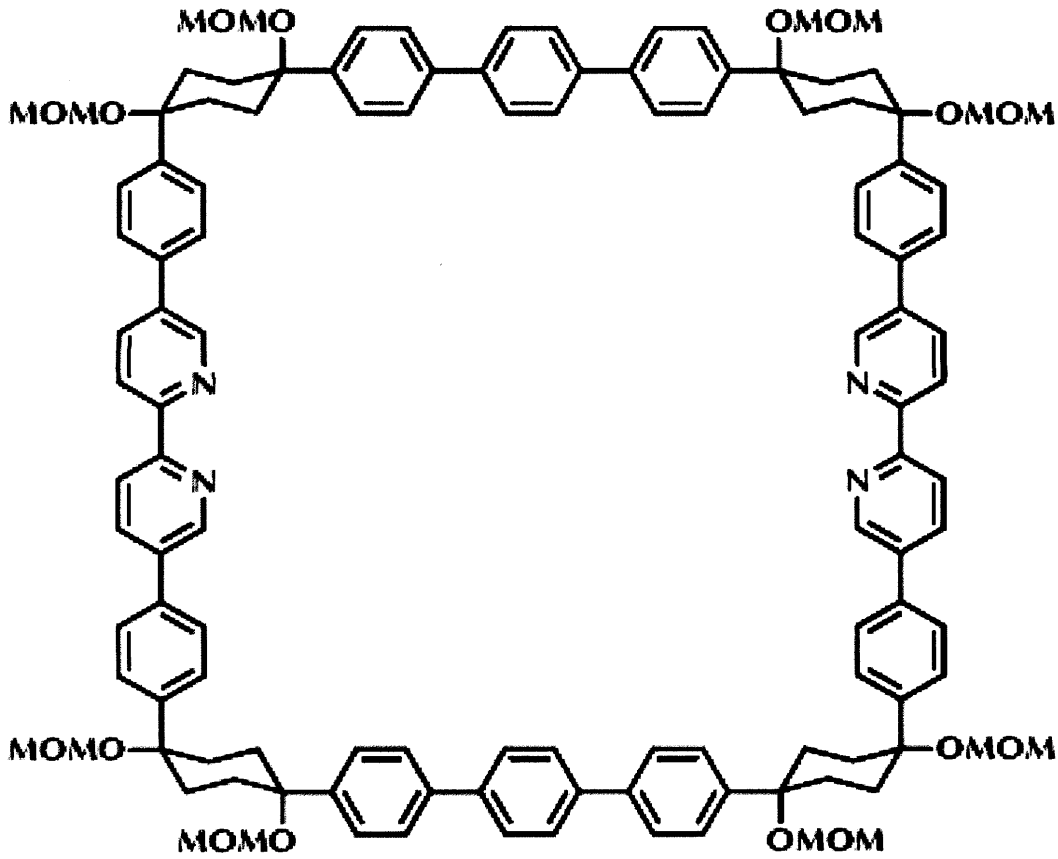
40

【0311】

で示される化合物を用いてカーボンナノリングを得る場合、上記カップリング工程により、下記式(2b)：

【0312】

【化54】



10

20

【0313】

で示される、輪状化合物を得ることができる。

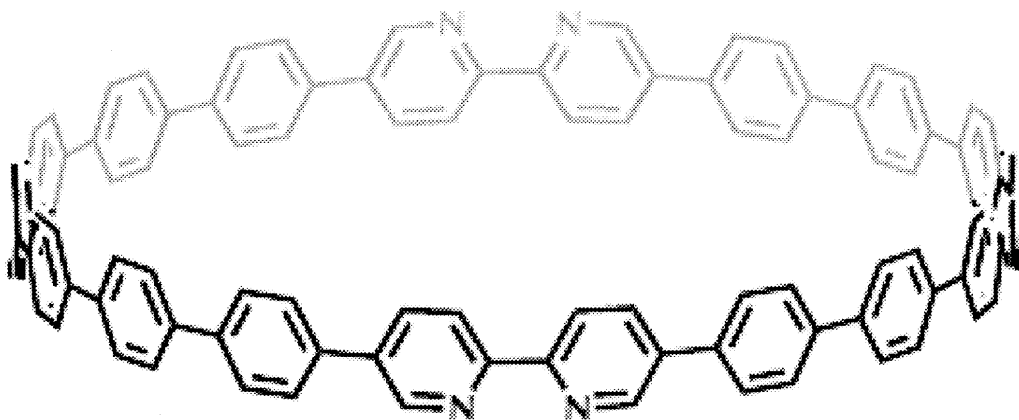
【0314】

さらに、上記式(2b)で示される輪状化合物を上記変換工程に供した場合、下記式(1c)：

【0315】

【化55】

30



40

【0316】

で示されるカーボンナノリング(シクロ[14]パラフェニレン[4]ピリジリデン(CPPy))を得ることができる。そして、上記式(1c)で示されるカーボンナノリングは、ピリジリデン基4個及びフェニレン基14個からなる。

【0317】

そして、上記式(1c)で示されるカーボンナノリングに示されるように、構成する有

50

機環基の一部が、例えば、ピリジリデン基である場合、ヘテロ原子を含むカーボンナノリングを得ることができる。即ち、本発明の化合物の製造方法、並びに、カーボンナノリングの製造方法により、特定の数からなる有機環から構成されたヘテロ原子を含むカーボンナノリング（カーボンナノチューブ）を効率的に得ることができる。

【実施例】

【0318】

以下、本発明について、実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。また、合成例及び実施例におけるNMRの測定は、J E O L社製、核磁気共鳴装置「A-400」（型式名）により行った。

【0319】

合成例1：化合物(10a)の製造

内容積1lの丸底フラスコに、塩化リチウム(LiCl)1.68g(33mmol)と、セリウム(III)トリクロリド・七水和物(cerium(III)trichloride heptahydrate)14.4g(0.33mol)とを入れ、このフラスコをオイルバスに浸し、真空下、90 で、2時間加熱し乾燥させた。得られた反応剤混合物を粉末状に砕いた後、その粉末状の反応剤混合物を再びフラスコに入れた。更に、フラスコをオイルバスに浸し、真空下、90 で、1時間加熱した。このフラスコに攪拌子を入れ、フラスコを再びオイルバスに浸し、攪拌しながら、真空下、150 で、3時間加熱した。フラスコ内の内容物が冷めないうちに、アルゴンガスをフラスコ内に充填した。ここに乾燥させたテトラヒドロフラン(THF)200mlを入れて懸濁させ、生じた懸濁液を、室温(約23、以下同様)で、8時間程度攪拌した。この懸濁液に、1,4-シクロヘキサジオン(cyclohexane-1,4-dione)1.68g(15mmol)のTHF溶液15mlをキャニュラを用いて入れて、室温で、2時間攪拌した後、-78 に冷却して、懸濁液Aを得た。

【0320】

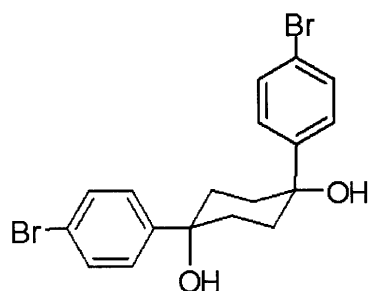
上記とは別の内容積1lの丸底フラスコに、1,4-ジブロモベンゼン(1,4-Dibromobenzene)10.7g(45mmol)及び乾燥させたTHF90mlを入れた。ここにn-ブチルリチウム(n-Butyllithium)のヘキサン溶液29.5ml(1.57M、45mmol)を、-78 の温度条件下で、徐々に滴下した(添加速度4.5cm³/分)。滴下終了後、-78 で、30分間、攪拌し、得られた溶液を、上記の懸濁液Aにキャニュラを用いて入れて、混合物を得た。

【0321】

そして、この混合物を-78 で、1時間攪拌した後、次いで、室温で2時間攪拌した。その後、混合物に飽和NH₄Cl水溶液50mlを加え、反応を停止させた。生成物をセライトでろ過し、得られたる液をエバポレーターで濃縮した。そして、得られた残渣(濃縮物)に酢酸エチルを添加して粗生成物を抽出し、無水Na₂SO₄により乾燥を行い、酢酸エチル溶液を得た。その溶液をエバポレーターで濃縮し、残渣(濃縮物)をクロロホルムにより再結晶することで、白色固体物質5.32gを得た。そして、核磁気共鳴分析(1H-NMR、13C-NMR)及び質量分析によって、この白色固体物質を解析した結果、下記式(10a)：

【0322】

【化56】



(10a)

10

20

30

40

50

【0323】

で示される化合物(10a)であった。この化合物(10a)の収率は83%であった。

【0324】

$^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) 1.71 (s, 2H), d 2.07 (s, 8H), 7.34 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.47 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (67.5 MHz, CDCl_3) 33.2 (CH_2), 72.3 (4°), 121.5 (4°), 127.2 (CH), 131.6 (CH), 144.6 (4°); HRMS (FAB, negative) m/z calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{O}_2[\text{M}-\text{H}]^-$: 422.9595, found 422.9576; mp: 177.7 - 178.7 .

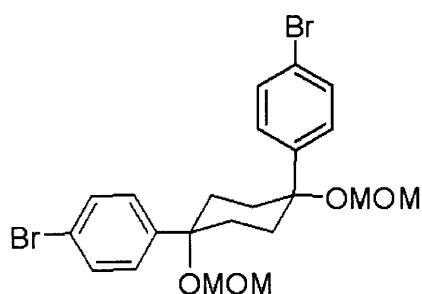
【0325】

合成例2: 化合物(10a)の水酸基にクロロメチルメチルエーテルによる保護基の形成

攪拌子を入れた200ml丸底フラスコに、上記の合成例1により得られた化合物(10a)4.69g(11mmol)と、乾燥させたジクロロメタン(CH_2Cl_2)44mlと、ジイソプロピルエチルアミン(Diisopropylethylamine)7.7ml(44mmol)とを入れて、フラスコを氷浴に浸した。そして、フラスコ内の混合物を0で30分間攪拌した後、クロロメチルメチルエーテル(Methoxymethyl chloride)3.5ml(46mmol)を入れた。次いで、その混合物を、攪拌しながら、室温で18時間反応させた後に、飽和 NH_4Cl 水溶液20mlを加え、反応を停止させた。生成物を CH_2Cl_2 (20ml \times 3)で抽出し、抽出後の有機層を無水 Na_2SO_4 で乾燥し溶液を得た。その溶液をエバポレーターで濃縮し、残渣(濃縮物)をシリカゲルクロマトグラフィー(CH_2Cl_2)で精製し、無色固体物質5.48gを得た。そして、核磁気共鳴分析($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$)及び質量分析によって、この無色固体物質を解析した結果、下記式(10b):

【0326】

【化57】



(10b)

【0327】

で示される化合物(10b)であった。この化合物(10b)の収率は97%であった。

【0328】

$^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) 1.71 (s, 2H), 2.07 (s, 8H), 7.34 (d, $J = 9$ Hz, 4H), 7.47 (d, $J = 9$ Hz, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) 33.0 (CH_2), 56.2 (CH_3), 77.9 (4°), 92.3 (CH_2), 121.8 (4°), 128.7 (CH), 131.6 (CH), 141.6 (br, 4°); HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{O}_4\text{Na}[\text{M}^+\text{Na}]^+$: 535.0096, found 535.0103. mp: 107.1 - 108.9 .

【0329】

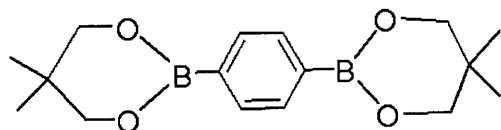
合成例3: 化合物(11b)(1,4-Benzenediboronic acid neopentyl glycol ester)の製造

攪拌子を入れた50ml丸底フラスコにp-フェニレンビスボロン酸(1,4-Benzenediylylbisboronic acid)125mg(0.75mmol、1equiv)、ネオペンチルグリコール(neopentyl glycol)250mg(2.4mmol、3equiv)、p-トルエンスルホン酸(p-TsOH)50mg及び乾燥させたベンゼン(benzene)10mlを収容した。その後、その混合物を、70で、12時間還流し反応させた。フラスコ内の混合物(反応物)を室温まで冷

却した後に、目的の生成物を CH_2Cl_2 で抽出した。抽出後の有機層を飽和 NaHCO_3 水溶液で洗浄した後に、溶媒を減圧留去し、生成物 226.9 mg を得た。そして、核磁気共鳴分析 (^1H -NMR) 及び質量分析によって、この生成物を解析した結果、下記式 (11b) :

【0330】

【化58】



(11b)

10

【0331】

に示される化合物 (1,4-Benzenediboronic acid neopentyl glycol ester) であった。この化合物を (11b) とする。

【0332】

^1H NMR (270 MHz, CDCl_3) 1.02 (s, 12H), 3.77 (s, 8H), 7.78 (s, 4H). LRMS (EI) m/z calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{O}_4[\text{M}]^+$: 302.1861, found 302.

【0333】

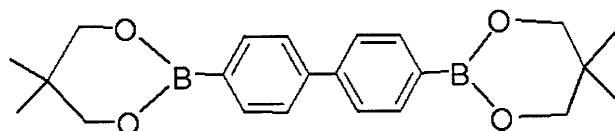
化合物 (11c) (4,4'-Biphenyldiboronic acid neopentyl glycol ester) について

化合物 (11) において、ベンゼン環 2 個からなるビフェニレン基を有する、下記式 (11c) :

20

【0334】

【化59】



(11c)

【0335】

に示される、4,4'-Biphenyldiboronic acid neopentyl glycol ester を使用した。なお、当該化合物は購入可能である。

30

【0336】

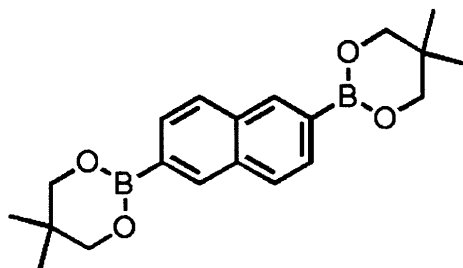
合成例 4 : ボロン酸又はそのエステル基を有する化合物 (11a) の製造

攪拌子を入れた 20 ml 丸底フラスコに、2,6-ジプロモナフタレン 115.4 mg (0.40 mmol)、ビス(ネオペンチルグリコール)ジボロン 273.3 mg (1.2 mmol)、(1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン)ジクロロパラジウム (II) 10.3 mg (13 μmol)、及び酢酸カリウム (KOAc) 244.8 mg (2.5 mmol) を入れ、アルゴンガスをフラスコ内に充填した。そこに、乾燥させたジメチルスルホキシド 2 ml を導入し、混合物とした後に、混合物を攪拌しながら、80 で 21 時間反応させた。次いで、フラスコ内の混合物 (反応物) を室温に冷却し、混合物 (反応液) をシリカゲルでろ過した。得られたろ液からエバポレーターで溶媒を減圧留去した後に、残渣 (濃縮物) をヘキサンで再結晶し、白色固体物質 (47.8 mg) を得た。そして、核磁気共鳴分析 (^1H -NMR) 及び質量分析によって、この白色固体物質を解析した結果、下記式 (11a) :

40

【0337】

【化60】



(11a)

【0338】

10

で示される化合物であった。この化合物の収率は31%であった。この化合物を(11a)とする。

【0339】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 1.06 (s, 12H), 3.83 (s, 8H), 7.83 (s, 4H), 8.33 (s, 2H). LRMS (EI) m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{O}_4$ $[\text{M}]^+$: 352, found 352.

【0340】

実施例1：化合物(3a-2)の製造

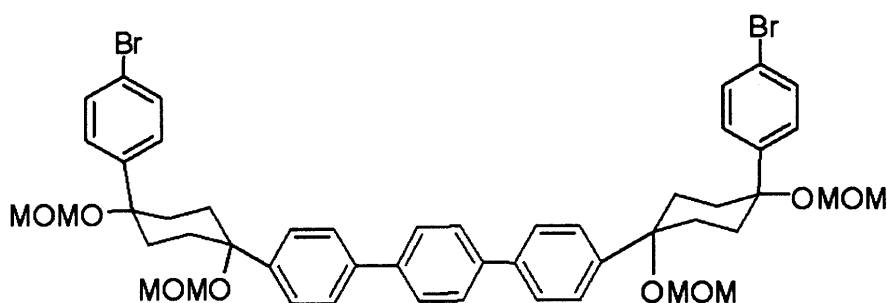
攪拌子を入れた200ml丸底フラスコに、フッ化セシウム(Cesium fluoride)400mg(2.6mmol)、合成例2で得られた化合物(10b)2.07g(4mmol)、合成例3で得られた化合物(11b)(1,4-Benzenediboronic acid neopentyl glycol ester)151.2mg(0.5mmol)、及び $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ 30.1mg(0.026mmol)を入れ、アルゴンガスをフラスコ内に充填した。そこに、乾燥させたTHF60mlを導入し、混合物とした後に、この混合物を攪拌しながら、65で26時間反応させた。次いで、フラスコ内の混合物(反応液)を室温に冷却し、その混合物(反応液)をセライトでろ過した。得られたる液からエバポレーターで溶媒を減圧留去した後に、残渣(濃縮物)をシリカゲルクロマトグラフィー(hexane/EtOAc)で精製し、白色固体物質(319.9mg)を得た。そして、核磁気共鳴分析($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$)及び質量分析によって、この白色固体物質を解析した結果、下記式(3a-2)：

20

30

【0341】

【化61】



(3a-2)

40

【0342】

で示される化合物(以下、「化合物(3a-2)」ということもある)であった。この化合物(3a-2)の収率は68%であった。また、未反応の化合物(10b)1.67gもこの精製過程で回収した。

【0343】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 2.11 (brs, 8H), 2.30 - 2.40 (brm, 8H), 3.42 (s, 6H), 3.43 (s, 6H), 4.44 (s, 4H), 4.48 (s, 4H), 7.33 (d, $J = 9$ Hz, 4H), 7.45 (d, $J = 9$ Hz, 4H), 7.51 (d, $J = 9$ Hz, 4H), 7.60 (d, $J = 9$ Hz, 4H), 7.65 (s, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 33.0 (CH_2), 56.0 (CH_3), 77.9 (4°), 78.1 (4°), 92.2 (CH_2),

50

92.3 (CH₂), 121.7 (4°), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 128.7 (4°), 131.5 (CH), 139.5 (4°), 139.8 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₅₀H₅₆Br₂O₈Na [M⁺Na]⁺: 965.2240, found 965.2195; mp: 184.7 - 186.4.

【0344】

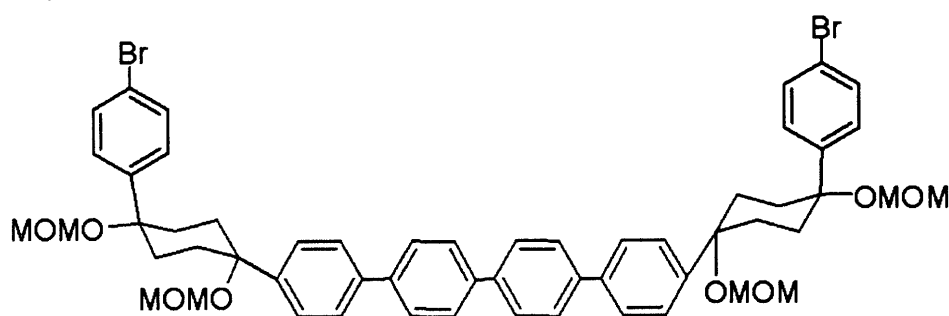
実施例2：化合物(3a-3)の製造

攪拌子を入れた50ml丸底フラスコにフッ化セシウム(Cesium fluoride)165mg(1.1mmol)、合成例2で得られた化合物(10b)521.3mg(1mmol)、上記の化合物(11c)(4,4'-Biphenyldiboronic acid neopentyl glycol ester)75.5mg(0.2mmol)、及び[Pd(PPh₃)₄]6.8mg(6μmol)を入れ、アルゴンガスをフラスコ内に充填した。そこに、乾燥させたTHF60mlを導入し、混合物とした後に、この混合物を攪拌しながら、65℃で26時間反応させた。次いで、フラスコ内の混合物(反応液)を室温に冷却し、混合物(反応液)をセライトでろ過した。得られたる液をエバポレーターで溶媒を減圧留去した後に、残渣(濃縮物)をシリカゲルクロマトグラフィー(hexane/EtOAc)で精製し、白色固体物質(126.5mg)を得た。そして、核磁気共鳴分析(¹H-NMR、¹³C-NMR)及び質量分析によって、この白色固体物質を解析した結果、下記式(3a-3)：

10

【0345】

【化62】



(3a-3)

20

【0346】

で示される化合物(以下、「化合物(3a-3)」と言うこともある)であった。この化合物(3a-3)の収率は62%であった。未反応の化合物(10b)279.1mgもこの精製過程で回収した。

30

【0347】

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 2.11 (brs, 8H), 2.34 - 2.37 (brm, 8H), 3.41 (s, 6H), 3.43 (s, 6H), 4.44 (s, 4H), 4.48 (s, 4H), 7.33 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.45 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.51 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.60 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.65 (s, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 33.0 (CH₂), 56.0 (CH₃), 77.2 (4°), 77.9 (4°), 78.1 (4°), 92.2 (CH₂), 92.3 (CH₂), 121.7 (4°), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 128.7 (4°), 131.5 (CH), 139.5 (4°), 139.8 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₅₆H₆₀Br₂O₈Na [M⁺Na]⁺: 1041.2553, found 1041.2532.

40

【0348】

実施例3：化合物(3a-1)の製造(その1)

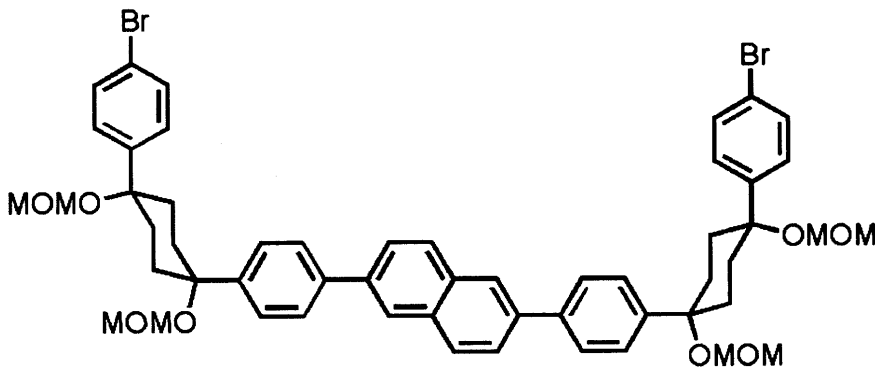
攪拌子を入れた50ml丸底フラスコにフッ化セシウム(Cesium fluoride)80.2mg(0.53mmol)、合成例2で得られた化合物(10b)349.7mg(0.68mmol)、合成例4で得られた化合物(11a)32.0mg(84μmol)、及び[Pd(PPh₃)₄]4.7mg(4μmol)を入れ、アルゴンガスをフラスコ内に充填した。そこに、乾燥させたTHF60mlを導入し、混合物とした後に、この混合物を攪拌しながら、60℃で24時間反応させた。次いで、フラスコ内の混合物(反応液)を室温に冷却し、混合物(反応液)をセライトでろ過した。得られたる液をエバポレーターで溶媒を減圧留去した後に、残渣(濃縮物)をシリカゲルクロマト

50

グラフィー (hexane/EtOAc) で精製し、白色固体物質 (66.1 mg) を得た。そして、核磁気共鳴分析 ($^1\text{H-NMR}$) 及び質量分析によって、この白色固体物質を解析した結果、下記式 (3a-1) :

【0349】

【化63】



(3a-1)

10

【0350】

で示される化合物 (以下、「化合物 (3a-1)」ということもある) であった。この化合物 (3a-1) の収率は 79% であった。未反応の化合物 (10b) 279.6 mg もこの精製過程で回収した。

【0351】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 2.13 (brs, 8H), 2.36 (brs, 8H), 3.42 (s, 6H), 3.44 (s, 6H), 4.44 (s, 4H), 4.50 (s, 4H), 7.33 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H), 7.45 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.54 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H), 7.71 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H), 7.74 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 7.94 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 8.03 (s, 2H). LRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{O}_8$ $[M]^+$: 994.2478, found 994.

20

【0352】

合成例 5 : 化合物 (4a) (ポリル化反応物) の製造

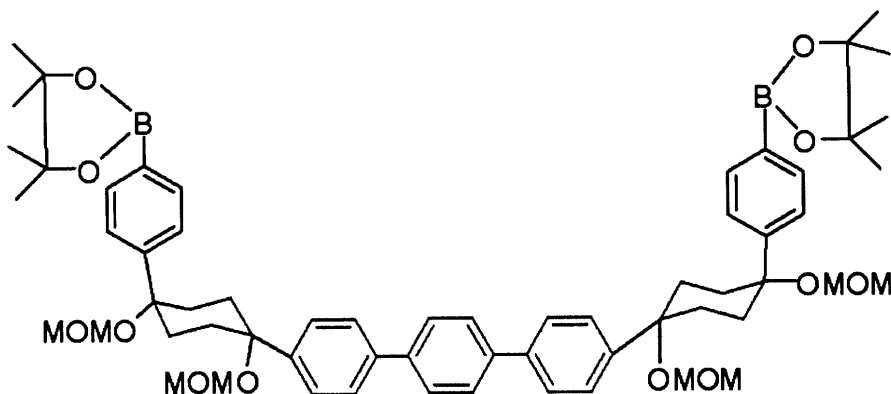
攪拌子を入れた 50 ml 丸底フラスコに、実施例 1 で得られた化合物 (3a-2) 285.4 mg (0.30 mmol)、 $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ 6.0 mg (6.6 μmol)、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 4', 6'-トリ-イソプロピル-1, 1'-ピフェニル (以下、「X-Phos」ともいう) 13.3 mg (28 μmol)、ビスピナコレートジボロン (Bis(pinacolate)diboron) 227.5 mg (0.9 mmol)、及び酢酸カリウム (KOAc) 180.1 mg (1.8 mmol) を入れ、アルゴンガスをフラスコ内に充填した。そこに、乾燥させたジオキサン (1,4-dioxane) 15 ml を導入し、混合物とした。この混合物を攪拌しながら、90 で 5 時間反応させた。フラスコ内の混合物 (反応液) を室温に冷却し、混合物 (反応液) をシリカゲルでろ過した。得られたろ液をエバポレーターで溶媒を減圧留去した後、残渣 (濃縮物) をゲル浸透クロマトグラフィー (chloroform) で精製し、白色固体物質 (271.7 mg) を得た。そして、核磁気共鳴分析 ($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$) 及び質量分析によって、この白色固体物質を解析した結果、下記式 (4a) :

30

40

【0353】

【化 6 4】



10

【 0 3 5 4】

で示される化合物（以下、「化合物（4 a）」ということもある）であった。この化合物（4 a）の収率は 87%であった。

【 0 3 5 5】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 1.32 (s, 24H) 2.14 (brs, 8H), 2.36 (brs, 8H), 3.41 (s, 6H), 3.43 (s, 6H), 4.43 (s, 4H), 4.48 (s, 4H), 7.46 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 7.45 (, $J = 9$ Hz, 4H), 7.51 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 7.60 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.65 (s, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 24.9 (CH_3), 33.0 (CH_2), 56.0 (CH_3), 78.2 (4°), 78.3 (4°), 83.8 (4°), 92.2 (CH_2), 92.3 (CH_2), 126.2 (4°), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 134.8 (4°), 134.9 (CH), 139.5 (4°), 139.7 (4°); HR MS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{80}\text{B}_2\text{O}_{12}\text{Na}$ [M^+Na] $^+$: 1061.5753, found 1061.5719; mp : 25.1 - 226.6 .

20

【 0 3 5 6】

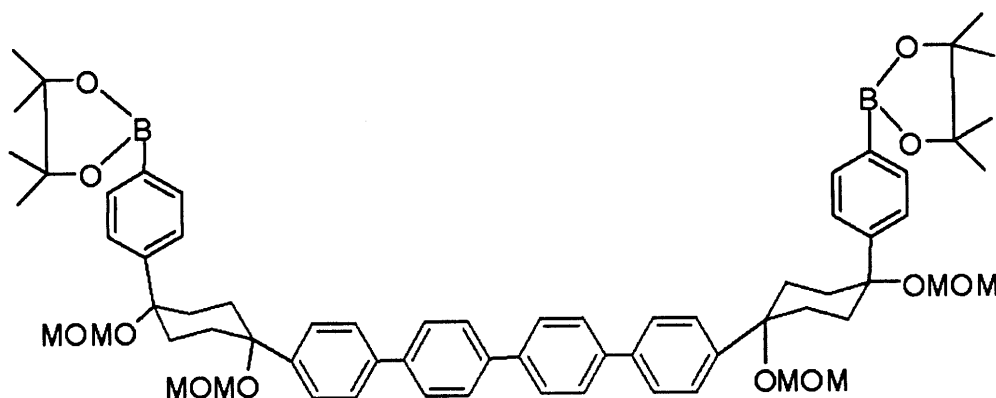
合成例 6 : 化合物 (4 b) (ボリル化反応物) の製造

撹拌子を入れた 50 ml 丸型フラスコに、実施例 2 で得られた化合物 (3 a - 3) 137 mg (134 μmol)、 $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ 2.8 mg (3.1 μmol)、ビスピナコレートジボロン (Bis (pinacolate) diboron) 106 mg (419 μmol)、及び酢酸カリウム (KOAc) 75.7 mg (771 μmol) を入れ、アルゴンガスをフラスコ内に充填した。そこに、乾燥させたジオキサン (1, 4 - dioxane) 5 ml を導入し、混合物とした。この混合物を撹拌しながら、90 で 5 時間反応させた。フラスコ内の混合物 (反応液) を室温に冷却し、混合物 (反応液) をシリカゲルでろ過した (EtOAc)。得られたろ液をエバポレーターで溶媒を減圧留去した後に、残渣 (濃縮物) をゲル浸透クロマトグラフィーで精製し、白色固体物質 (119 mg) を得た。そして、核磁気共鳴分析 ($^1\text{H - NMR}$ 、 $^{13}\text{C - NMR}$) 及び質量分析によって、この白色固体物質を解析した結果、下記式 (4 b) :

30

【 0 3 5 7】

【化 6 5】



40

50

【 0 3 5 8 】

で示される化合物（以下、「化合物（4b）」ということもある）であった。この化合物（4b）の収率は87%であった。

【 0 3 5 9 】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 1.32 (s, 24H) 2.15 (brs, 8H), 2.37 (brs, 8H), 3.41 (s, 6H), 3.44 (s, 6H), 4.43 (s, 4H), 4.49 (s, 4H), 7.47 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.50 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.60 (, $J = 9$ Hz, 4H), 7.70 (d, $J = 9$ Hz, 4H), 7.60 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.78 (d, $J = 8$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 24.9 (CH_3), 33.0 (CH_2), 33.1 (CH_2) 56.1 (CH_3), 77.1 (4°), 78.3 (4°), 78.4 (4°), 83.9 (4°), 92.3 (CH_2), 126.3 (CH), 127.0 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 134.9 (CH), 139.6 (4°), 139.7 (4°), 139.8 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{56}\text{H}_{60}\text{Br}_2\text{O}_8\text{Na}$ [M^+Na] $^+$: 1041.2553, found 1041.2532.

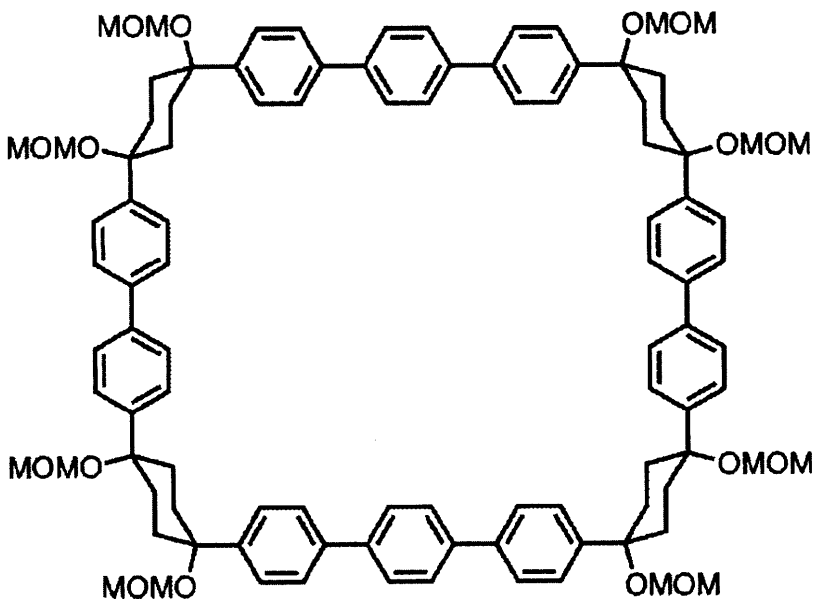
【 0 3 6 0 】

実施例4：有機環14個の輪状化合物（2c）の製造

攪拌子を入れた50ml丸底フラスコに、実施例1で得られた化合物（3a-2）19.7mg（21 μmol ）、合成例5で得られた化合物（4a）29.1mg（28 μmol ）、 $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ 0.9mg（4.0 μmol ）、及びX-Phos 2.0mg（4.2 μmol ）を入れ、アルゴンガスをフラスコ内に充填した。乾燥させたジオキサン（1,4-dioxane）10mlと、10Mの水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液18ml（0.18mmol）を導入し、混合物とした。この混合物を攪拌しながら、80で24時間反応させた。その後、フラスコ内の混合物（反応液）を室温に冷却し、混合物（反応液）をシリカゲルでろ過した。得られたろ液をエバポレーターで溶媒を減圧留去した後に、残渣（濃縮物）をシリカゲルクロマトグラフィー（ $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc} = 1/1$ ）で精製し、白色固体物質を得た（14.6mg）。そして、核磁気共鳴分析（ $^1\text{H-NMR}$ ）及び質量分析によって、この白色固体物質を解析した結果、下記式（2c）：

【 0 3 6 1 】

【化66】



(2c)

【 0 3 6 2 】

で示される、フェニレン基及びシクロヘキシレン誘導体基が14個連続的に結合してなる輪状化合物（以下、「輪状化合物（2c）」ということもある）であった。そして、輪状化合物（2c）の収率は45%であった。

【 0 3 6 3 】

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) 2.18 (brs, 16H), 2.39 (brs, 16H), 3.42 (s, 12H), 3.43 (s, 12H), 4.46 (s, 8H), 4.48 (s, 8H), 7.57 (m, 40H). LRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{100}\text{H}_{112}\text{O}_{16}[\text{M}]^+$: 1569.7984, found 1570.

【0364】

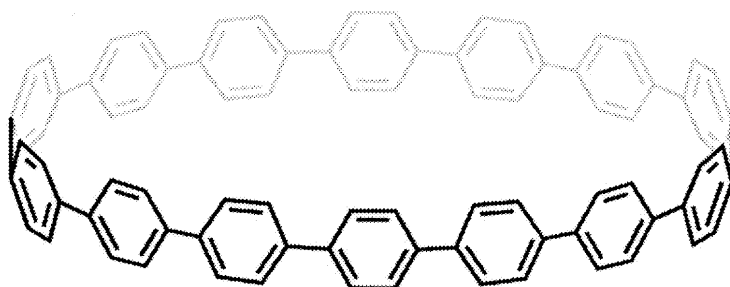
実施例5：ベンゼン環14個を含むシクロパラフェニレンからなるカーボンナノリング(1d)の製造(その1)

攪拌子を入れた2mlガラスバイアルに、実施例4により得られた輪状化合物(2c) 9.1mg (5.0 μmol)、0.1Mのp-トルエンスルホン酸水溶液50 μl (5.0 μmol)、及び、乾燥させたキシレン(m-Xylene) 1mlを入れ、混合物とした。このバイアルをマイクロ波反応装置(Initiator Synthesis System, Biotage社製)に入れ、攪拌しながら、150 で30分間反応させた。次いで、バイアル内の混合物(反応液)を室温に冷却し、混合物(反応液)をシリカゲルでろ過した。得られたろ液をエボレーターで溶媒を減圧留去した後に、残渣(濃縮物)をシリカゲルクロマトグラフィー(CH_2Cl_2 /hexane)で精製し、白色固体物質を得た(1.1mg)。そして、核磁気共鳴分析($^1\text{H-NMR}$)及び質量分析によって、この白色固体物質を解析した結果、下記式(1d)：

10

【0365】

【化67】



20

(1d)

【0366】

で示される、ベンゼン環14個からなる[14]シクロパラフェニレン(アモルファス)であった。そして、[14]シクロパラフェニレンの収率は20%であった。

30

【0367】

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz CDCl_3) 7.65 (s, 56H). MS (MALDI-TOF) m/z calcd for $\text{C}_{84}\text{H}_{56}[\text{M}]^+$: 1064.4382, found 1064.424.

【0368】

実施例6：ベンゼン環14個を含むシクロパラフェニレンからなるカーボンナノリング(1d)の製造(その2)

攪拌子を入れた20mlシュレンク管に、実施例4で得られた輪状化合物(2c) 7.9mg (5.0 μmol)、硫酸水素ナトリウム一水和物15.4mg (11.3 μmol)、乾燥させたキシレン(m-Xylene) 1ml、及び、乾燥させたジメチルスルホキシド(DMSO) 1mlを入れ、混合物とした。この混合物を攪拌しながら、150 で48時間反応させた。次いで、シュレンク管内の混合物(反応液)を室温まで冷却し、混合物(反応液)を CHCl_3 で抽出した。抽出後の有機層を Na_2SO_4 で乾燥した後に、減圧下、溶媒留去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲル分取薄層クロマトグラフィー(CH_2Cl_2 /hexane)で精製し、白色固体物質を得た(2.0mg)。そして、核磁気共鳴分析($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$)及び質量分析)によって、この白色固体物質を解析した結果、上記式(1d)で示される、ベンゼン環14個からなる[14]シクロパラフェニレン(アモルファス)であった。そして、[14]シクロパラフェニレンの収率は37%であった。

40

【0369】

50

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) 7.65 (s, 56H); ^{13}C NMR (98.5 MHz, CDCl_3) 127.4 (C H), 138.8 (4°); HRMS (MALDI-TOF) m/z calcd for $\text{C}_{84}\text{H}_{56}$ $[\text{M}]^+$: 1064.4382, found 1064.438.

【0370】

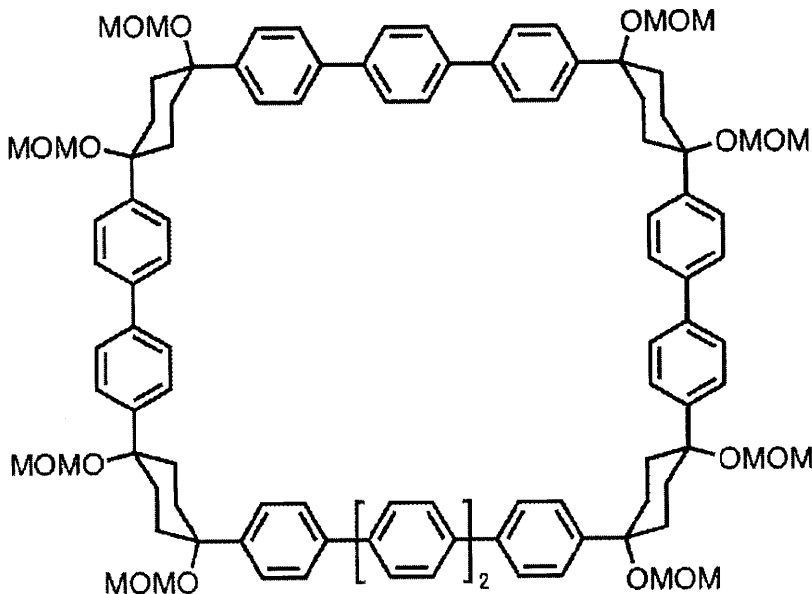
実施例7：有機環15個の輪状化合物(2d)の製造

攪拌子を入れた50ml丸底フラスコに、実施例2で得られた化合物(3a-3) 20.0mg (20 μmol)、合成例5で得られた化合物(4a) 285.4mg (29 μmol)、 $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ 1.0mg (4.4 μmol)、及びX-Phos 2.2mg (4.6 μmol)を入れ、アルゴンガスをフラスコ内に充填した。乾燥ジオキサン(1,4-dioxane) 20mlと、10MのNaOH水溶液19ml (0.19mmol)を導入し、混合物とした。この混合物を攪拌しながら、80で24時間反応させた。その後、フラスコ内の混合物(反応液)を室温に冷却し、混合物(反応液)をシリカゲルでろ過した。得られたろ液をエポレーターで溶媒を減圧留去した後に、残渣(濃縮物)をシリカゲルクロマトグラフィー($\text{CHCl}_3/\text{EtOAc} = 1/1$)で精製し、白色固体物質を得た(10.4mg)。そして、核磁気共鳴分析(^1H -NMR)及び質量分析によって、この白色固体物質を解析した結果、下記式(2d)：

10

【0371】

【化68】



20

30

(2d)

【0372】

に示される、フェニレン基及びシクロヘキシレン誘導体基が15個連続的に結合してなる輪状化合物(以下、「輪状化合物(2d)」と言うこともある)であった。そして、輪状化合物(2d)の収率は32%であった。

【0373】

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 2.18 (brs, 16H), 2.39 (brs, 16H), 3.44 (m, 24H), 4.48 (m, 16H), 7.57 (m, 44H). HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{106}\text{H}_{116}\text{O}_{16}$ $[\text{M}]^+$: 1645.8297, found 1646.

40

【0374】

実施例8：ベンゼン環15個を含むシクロパラフェニレンからなるカーボンナノリング(1e)の製造(その1)

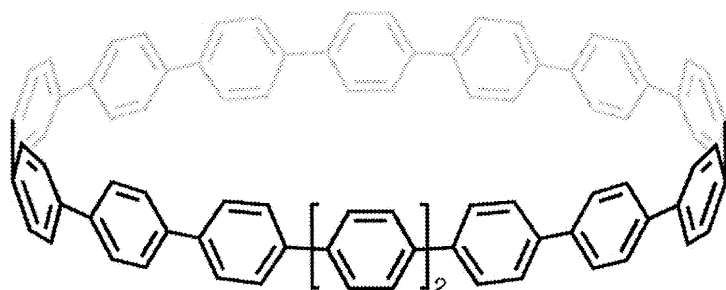
攪拌子を入れた2mlガラスバイアルに、実施例6で得られた輪状化合物(2d) 9.8mg (6.0 μmol)、0.1Mのp-トルエンスルホン酸水溶液120 μl (12 μmol)、及び乾燥させたキシレン(m-Xylene) 1mlを入れ、混合物とした。この混合物を入れたバイアルを、上記実施例5と同様にマイクロ波反応装置に入れ、攪

50

拌しながら、150 で30分間反応させた。次いで、バイアル内の混合物（反応液）を室温に冷却し、混合物（反応液）をシリカゲルでろ過した。得られたる液をエバポレーターで溶媒を減圧留去した後に、残渣（濃縮物）をシリカゲルクロマトグラフィー（ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ ）で精製し、白色固体物質を得た（0.5mg）。そして、核磁気共鳴分析（ $^1\text{H-NMR}$ ）及び質量分析によって、この白色固体物質を解析した結果、下記式（1e）：

【0375】

【化69】



(1e)

10

【0376】

で示される、ベンゼン環15個からなる[15]シクロパラフェニレン（アモルファス）であった。そして、[15]シクロパラフェニレンの収率は7%であった。

20

【0377】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz CDCl_3) 7.67 (s, 60H). MS (MALDI-TOF) m/z calcd for $\text{C}_{90}\text{H}_{60}$ [M] $^+$: 1140.4695, found 1140.513.

【0378】

実施例9：ベンゼン環15個を含むシクロパラフェニレンからなるカーボンナノリング（1e）の製造（その2）

攪拌子を入れた20mlシュレンク管に、実施例6で得られた輪状化合物（2d）7.4mg（4.5 μmol ）、硫酸水素ナトリウム一水和物14.7mg（10.6 μmol ）、乾燥させたキシレン（*m*-Xylene）1ml、及び、乾燥させたジメチルスルホキシド（DMSO）1mlを入れ、混合物とした。この混合物を攪拌しながら、150 で48時間反応させた。次いで、シュレンク管内の混合物（反応液）を室温まで冷却し、混合物（反応液）を CHCl_3 で抽出した。抽出後の有機層を Na_2SO_4 で乾燥した後に、減圧下、溶媒留去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲル分取薄層クロマトグラフィー（ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ ）で精製し、白色固体物質を得た（2.2mg）。そして、核磁気共鳴分析（ $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ ）及び質量分析によって、この白色固体物質を解析した結果、上記式（1e）で示される、ベンゼン環15個からなる[15]シクロパラフェニレン（アモルファス）であった。そして、[15]シクロパラフェニレンの収率は43%であった。

30

【0379】

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) 7.67 (s, 60H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) 127.3 (CH), 138.8 (4°); HRMS (MALDI-TOF) m/z calcd for $\text{C}_{90}\text{H}_{60}$ [M] $^+$: 1140.4695, found 1140.469.

40

【0380】

実施例10：有機環16個の輪状化合物（2e）の製造

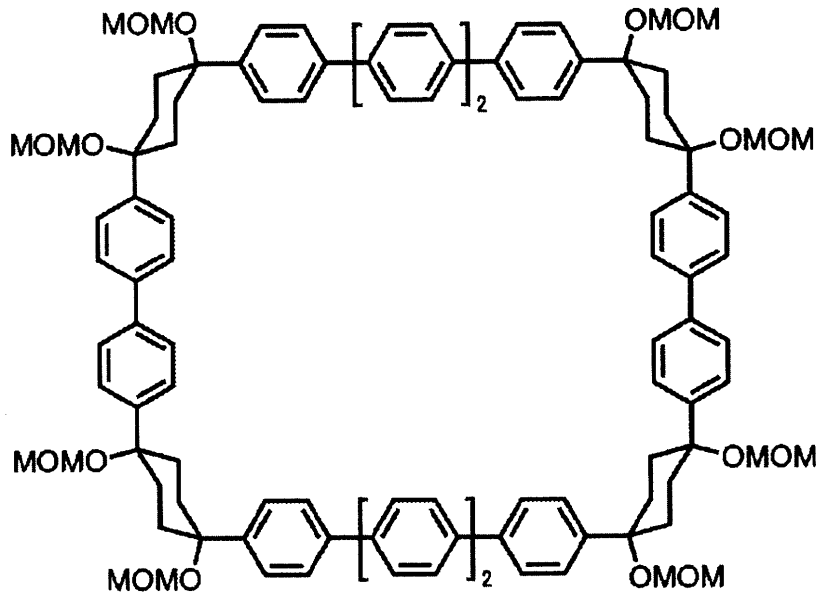
攪拌子を入れた50ml丸型フラスコに、実施例2で得られた化合物（3a-3）42.8mg（38.0 μmol ）、合成例6で得られた化合物（4b）26.7mg（26.2 μmol ）[$\text{Pd}(\text{OAc})_2$] 1.3mg（5.7 μmol ）、およびX-Phos 6.9mg（14.4 μmol ）を入れ、アルゴンガスをフラスコ内に充填した。乾燥ジオキサン（1,4-dioxane）13.5mlと、10MのNaOH水溶液27.

50

0 μ l (270 μ mol)を導入し、混合物とした後に、混合物を攪拌しながら、80で24時間反応させた。その後、フラスコ内の混合物(反応液)を室温まで冷却し、混合物(反応液)をシリカゲルでろ過した(EtOAc)。得られたる液をエバポレーターで溶媒を減圧留去した後に、残渣(濃縮物)をシリカゲル分取薄層クロマトグラフィー(CHCl₃:EtOAc=1:1)で精製し、白色固体物質を得た(15.5mg)。そして、核磁気共鳴分析(¹H-NMR、¹³C-NMR)及び質量分析によって、この白色固体物質を解析した結果、下記式(2e)：

【0381】

【化70】



(2e)

【0382】

で示される、フェニレン基及びシクロヘキシレン誘導体基が16個連続的に結合してなる輪状化合物(以下、「輪状化合物(2e)」と言うこともある)であった。そして、輪状化合物(2e)の収率は32%であった。

【0383】

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) 2.19 (brs, 16H), 2.40 (brs, 16H), 3.43 (s, 12H), 3.45 (s, 12H), 4.48 (s, 8H), 4.50 (s, 8H), 7.50 - 7.70 (m, 48H); ¹³C NMR (98.5 MHz, CDCl₃) 33.1 (CH₂), 56.1 (CH₃), 78.2 (4°), 92.3 (CH₂), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 139.6 (CH), 139.8 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₁₁₂H₁₂₀O₁₆Na [M⁺Na]⁺: 1743.8474, found 1743.8496.

【0384】

実施例11：ベンゼン環16個を含むシクロパラフェニレンからなるカーボンナノリング(1f)の製造

攪拌子を入れた20mlシュレンク管に、実施例10で得られた輪状化合物(2e) 12.5mg (7.26 μ mol)、硫酸水素ナトリウム一水和物20.0mg (145 μ mol)、乾燥させたキシレン(m-Xylene) 1.2ml、及び、乾燥させたジメチルスルホキシド(DMSO) 1.2mlを入れ、混合物とした。この混合物を攪拌しながら、160で48時間反応させた。次いで、シュレンク管内の混合物(反応液)を室温まで冷却し、混合物(反応液)をCHCl₃で抽出した。抽出後の有機層をNa₂SO₄で乾燥した後に、減圧下、溶媒留去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲル分取薄層クロマトグラフィー(CH₂Cl₂/hexane)で精製し、白色固体物質を得た(2.5mg)。そして、核磁気共鳴分析(¹H-NMR、¹³C-NMR)及び質量分析によって、この白色固体物質を解析した結果、下記式(1f)：

【0385】

10

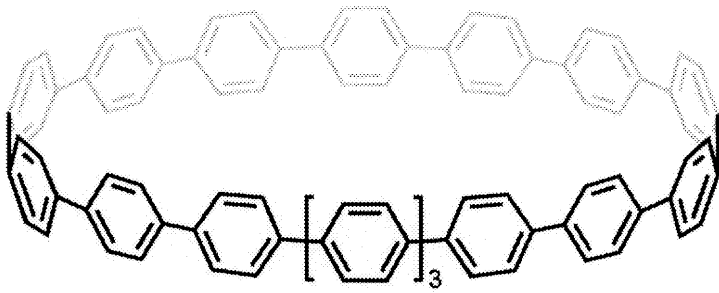
20

30

40

50

【化71】



(1f)

10

【0386】

で示される、ベンゼン環16個からなる[16]シクロパラフェニレン(アモルファス)であった。そして、[16]シクロパラフェニレンの収率は28%であった。

【0387】

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) 7.68 (s, 64H); $^{13}\text{C NMR}$ (98.5 MHz, CDCl_3) 127.3 (C H), 138.9 (4°); HRMS (MALDI-TOF) m/z calcd for $\text{C}_{96}\text{H}_{64}$ $[\text{M}]^+$: 1216.5008, found 121.

【0388】

実施例12：ナフチレン環を含む有機環14個の輪状化合物(2a)の製造

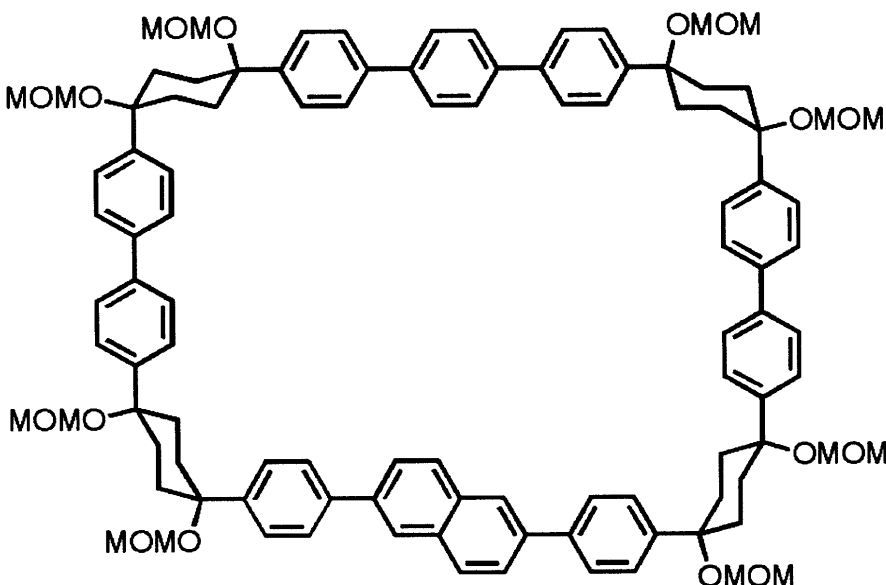
攪拌子を入れた50ml丸底フラスコに、実施例3で得られた化合物(3a-1)20.0mg(20 μmol)、合成例5で得られた化合物(4a)29.4mg(28 μmol)、 $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ 0.9mg(4.0 μmol)、及びX-Phos2.0mg(4.2 μmol)を入れ、アルゴンガスをフラスコ内に充填した。乾燥させたジオキサン(1,4-dioxane)10mlと、10Mの水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液10 μl (0.10mmol)を導入し、混合物とした後に、混合物を攪拌しながら、80で24時間反応させた。その後、フラスコ内の混合物(反応液)を室温に冷却し、混合物(反応液)をシリカゲルでろ過した。得られたろ液をエボレーターで溶媒を減圧留去した後に、残渣(濃縮物)をシリカゲルクロマトグラフィー($\text{CHCl}_3/\text{EtOAc} = 1/1$)で精製し、白色固体物質を得た(4.0mg)。そして、核磁気共鳴分析($^1\text{H-NMR}$)及び質量分析によって、この白色固体物質を解析した結果、下記式(2a)：

20

30

【0389】

【化72】



(2a)

40

50

【0390】

で示される、フェニレン基、ナフチレン基及びシクロヘキシレン基誘導体を含む有機環が14個連続的に結合してなる輪状化合物(以下、「輪状化合物(2a)」ということもある)であった。そして、輪状化合物(2a)の収率は12%であった。

【0391】

$^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) 2.14 (brs, 16H), 2.38 (brs, 16H), 3.43 (m, 24H), 4.48 (m, 16H), 7.60 (m, 38H), 7.91 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 8.01 (s, 2H). LRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{104}\text{H}_{114}\text{O}_{16}[\text{M}]^+$: 1619.8140, found 1620.

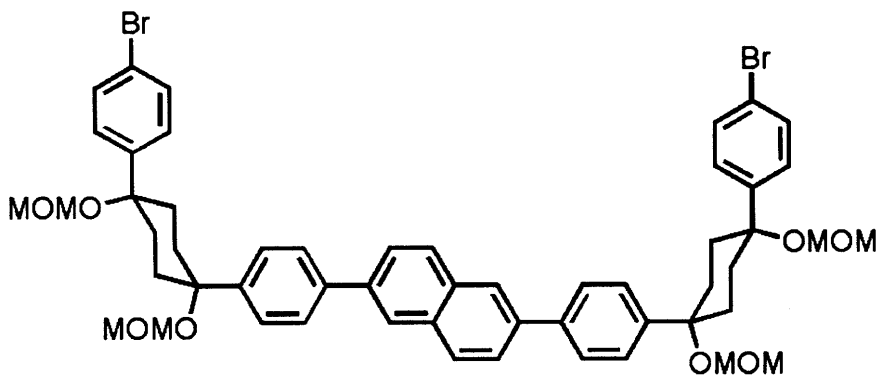
【0392】

実施例13：化合物(3a-1)の製造(その2)

攪拌子を入れた100ml丸底フラスコに合成例2で得られた化合物(10b)を2.49g(4.84mmol)、合成例4で得られた化合物(11a)を190mg(500 μmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ を15.0mg(13.0 μmol)、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)を268mg(2.53mmol)、臭化テトラ n -ブチルアンモニウム($n\text{-Bu}_4\text{NBr}$)を555mg(499 μmol)、乾燥させたTHFを20ml、アルゴンガスをバブリングした水を5ml入れた。混合物を攪拌しながら、60で24時間反応させた。次いで、フラスコ内の混合物(反応液)を室温に冷却し、混合物(反応液)を減圧下でろ過した。残渣(濃縮物)をEtOAcで抽出し、 Na_2SO_4 で乾燥し、減圧下でろ過した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(hexane/EtOAc=8:1~2:1)で精製し、白色固体物質(359mg)を得た。そして、核磁気共鳴分析($^1\text{H-NMR}$ 及び $^{13}\text{C-NMR}$)及び質量分析によって、この白色固体物質を解析した結果、下記式(3a-1)：

【0393】

【化73】



【0394】

で示される化合物(3a-1)であった。この化合物(3a-1)の収率は72%であった。未反応の化合物(10b)2.00gもこの精製過程で回収した。

【0395】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 2.12 (brs, 8H), 2.27-2.48 (brm, 8H), 3.42 (s, 6H), 3.44 (s, 6H), 4.44 (s, 4H), 4.50 (s, 4H), 7.33 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 7.45 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 7.55 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 7.70 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 7.75 (dd, $J = 8$ Hz, 1 Hz, 4H), 7.94 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 8.04 (d, $J = 1$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 33.0 (CH_2), 56.1 (CH_3), 77.2 (4o), 77.9 (4o), 78.1 (4o), 92.2 (CH_2), 92.3 (CH_2), 121.7 (4o), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 128.7 (4o), 131.5 (CH), 139.5 (4o), 139.8 (4o); HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{O}_8\text{Na} [\text{M}^+\text{Na}]^+$: 1015.2396, found 1015.2394; mp: 193.6-194.4 oC.

【0396】

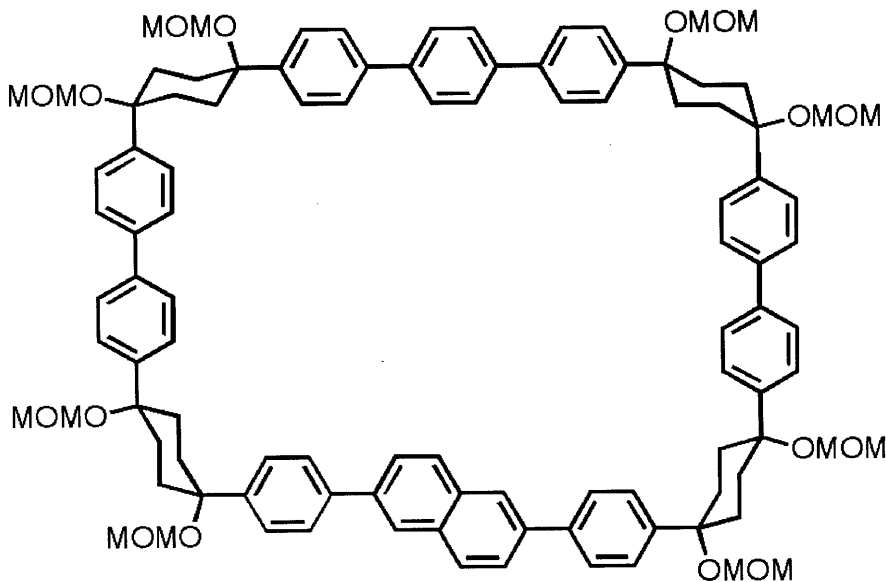
実施例14：ナフチレン環を含む有機環14個の輪状化合物(2a)の製造

攪拌子を入れた50mlシュレンク管に、実施例13で得られた化合物(3a-1)を

40.1 mg (40.3 μmol)、合成例5で得られた化合物(4a)を50.2 mg (48.3 μmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ を3.6 mg (3.9 μmol)、X-Phosを3.7 mg (7.8 μmol)、 K_3PO_4 を85.0 mg (400 μmol)入れた。その後、フラスコを脱気し、アルゴンガスで3回充填した。このフラスコにアルゴンガスをバブリングした1,4-ジオキサン(1,4-dioxane)20 ml及びアルゴンをバブリングした水80 μl をアルゴン気流下で添加した。80 で24時間攪拌した後、シリカゲル層を通過させて溶媒を除去した(EtOAc)。その後、減圧下に減圧下に溶媒留去して粗生成物を得た。粗生成物をゲル浸透クロマトグラフィー及び分取薄層クロマトグラフィー($\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}=1:1$)で精製し、白色固体物質(22.6 mg)を得た。そして、核磁気共鳴分析($^1\text{H-NMR}$ 及び $^{13}\text{C-NMR}$)及び質量分析によって、この白色固体物質を解析した結果、下記式(2a)：

【0397】

【化74】



(2a)

【0398】

で示される輪状化合物(以下、「輪状化合物(2a)」ということもある)であった。この輪状化合物(2a)の収率は35%であった。

【0399】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 1.80-2.66 (brm, 32H), 3.42 (s, 6H), 3.44 (s, 18H), 4.45 (s, 4H), 4.46 (s, 4H), 4.49 (s, 4H), 4.53 (s, 4H), 7.40-7.66 (m, 32H), 7.69 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.73 (d, $J=9$ Hz, 2H), 7.92 (d, $J=9$ Hz, 2H), 8.02 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 33.0 (CH_2), 55.9 (CH_3), 56.1 (CH_3), 77.94 (4o), 78.00 (4o), 78.1 (4o), 78.2 (4o), 92.1 (CH_2), 92.2 (CH_2), 125.4 (CH), 125.8 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 128.3 (CH), 128.7 (CH), 137.9 (4o), 139.4 (4o), 139.5 (4o), 139.6 (4o), 139.7 (4o), 140.1 (4o), 141.6 (br, 4o); HRMS (FAB) m/z calculated for $\text{C}_{104}\text{H}_{114}\text{O}_{16}\text{Na}$ [M^+Na] $^+$: 1641.8005, found 1641.8009; mp: 235.0-240.0 $^\circ\text{C}$ (dec.).

【0400】

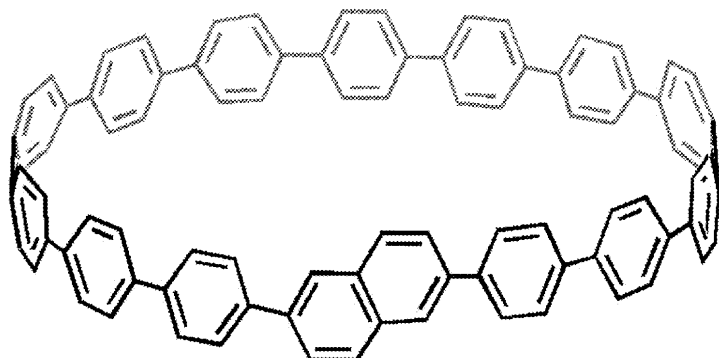
実施例15：ナフチレン環を含む有機環14個からなるカーボンナノリング(1b)の製造

攪拌子及び冷却器を入れた20 ml シュレンク管に、実施例14で得られた輪状化合物(2a)16.2 mg (10.0 μmol)、硫酸水素ナトリウム一水和物($\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)27.2 mg (197 μmol)、乾燥させたDMSO1 ml及びm-キシレン(m-xylene)2.0 mlを入れた。空気雰囲気下で攪拌しながら混合物を150 で24時間加熱した。混合物を室温まで冷却し、シリカゲル層を通過させて溶媒を

除去した (CHCl_3)。その後、減圧下に溶媒留去して粗生成物を得た。粗生成物を薄層クロマトグラフィー ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{hexane}$) で精製し、淡黄色固体物質を得た (2.8 mg)。そして、核磁気共鳴分析 ($^1\text{H-NMR}$ 及び $^{13}\text{C-NMR}$) 及び質量分析によって、この淡黄色固体物質を解析した結果、下記式 (1b) :

【0401】

【化75】



(1b)

10

【0402】

で示される、ナフチレン環を含む有機環14個からなるカーボンナノリング (1b) であった。そして、該カーボンナノリングの収率は25%であった。

【0403】

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) 7.657 (brs, 44H), 7.670 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 4H), 7.74 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 4H), 7.77 (d, $J = 9 \text{ Hz}$, 2H), 7.87 (d, $J = 9 \text{ Hz}$, 2H), 8.01 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) 125.5(CH), 125.7 (CH), 127.3 (CH), 127.4 (CH), 127.5 (CH), 127.6 (CH), 128.7 (CH), 133.1 (4o), 137.3(4o), 138.7 (4o), 138.78 (4o), 138.82 (4o), 138.84 (4o), 138.9 (4o), 139.1 (4o); HRMS (MALDI-TOF)m/z calcd for $\text{C}_{84}\text{H}_{56}$ [M] $^+$: 1114.4543, found 1114.4539.

20

【0404】

実施例16：化合物(3b-1)の製造

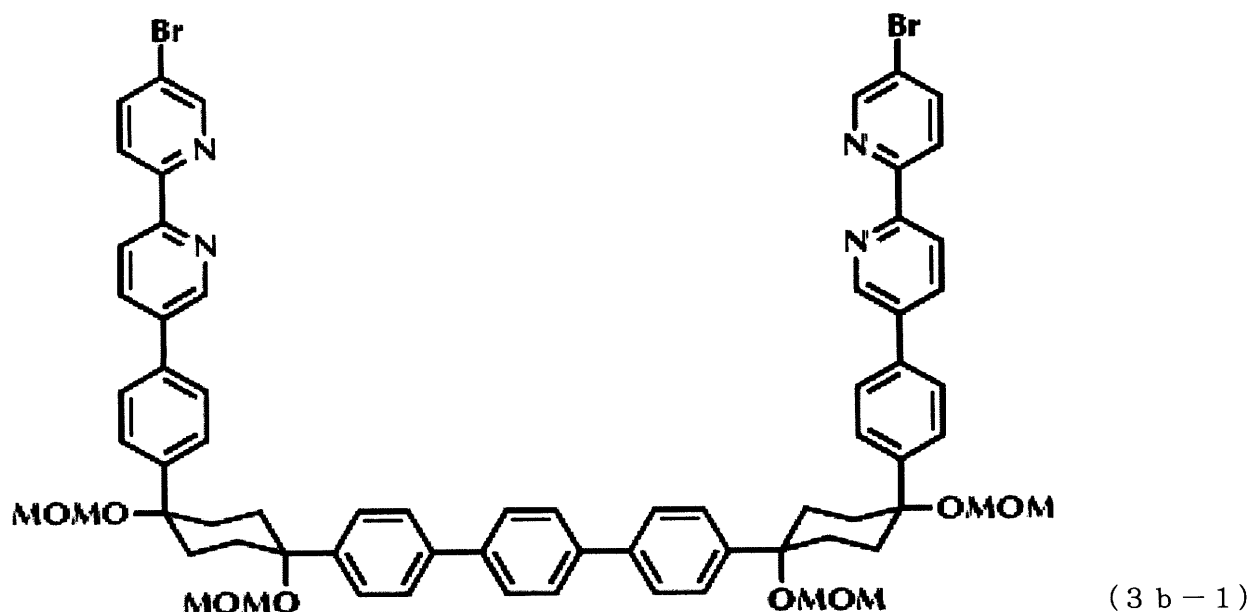
攪拌子を入れた50mlシュレンク管に合成例5で得られた化合物(4a)を103mg ($99.1 \mu\text{mol}$)、5,5'-ジブromo-2,2'-ビピリジン(5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine)を315mg (1.00 mmol)、(1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン)ジクロロパラジウム(II) ($\text{PdCl}_2(\text{dppf})$)を7.4mg ($10 \mu\text{mol}$)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)を53.9mg ($509 \mu\text{mol}$)、臭化テトラn-ブチルアンモニウム ($n\text{-Bu}_4\text{NBr}$)を32.7mg ($101 \mu\text{mol}$)入れ、フラスコを脱気し、アルゴンガスで3回充填した。その後、乾燥させたトルエン5ml及び脱気した水5mlを加え、還流下に48時間攪拌した。その後、 CH_2Cl_2 で抽出し、 Na_2SO_4 で乾燥し、減圧下でろ過した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー ($\text{CHCl}_3 / \text{MeOH} = 20 : 1$)で精製し、白色固体物質(73.4mg)を得た。そして、核磁気共鳴分析 ($^1\text{H-NMR}$) 及び質量分析によって、この白色固体物質を解析した結果、下記式(3b-1) :

30

40

【0405】

【化 7 6】



10

【0406】

で示される化合物（以下、「化合物（3 b - 1）」ということもある）であった。そして、この化合物の収率は59%であった。

20

【0407】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 2.05-2.50 (brm, 16H), 3.45 (d, $J = 3$ Hz, 12H), 4.50 (d, $J = 5$ Hz, 8H), 7.51-7.66 (brm, 20H), 7.94 (dd, $J = 9$ Hz, 2H), 7.99 (dd, $J = 8$ Hz, 2H), 8.34 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 8.43 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 8.73 (s, 2H), 8.88 (s, 2H); MS(FAB) m/z calcd for $\text{C}_{70}\text{H}_{69}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_8$ [M^+H] $^+$: 1251.3482, found 1254.

【0408】

実施例 17：ヘテロ環を含む有機環18個の輪状化合物(2 b)の製造

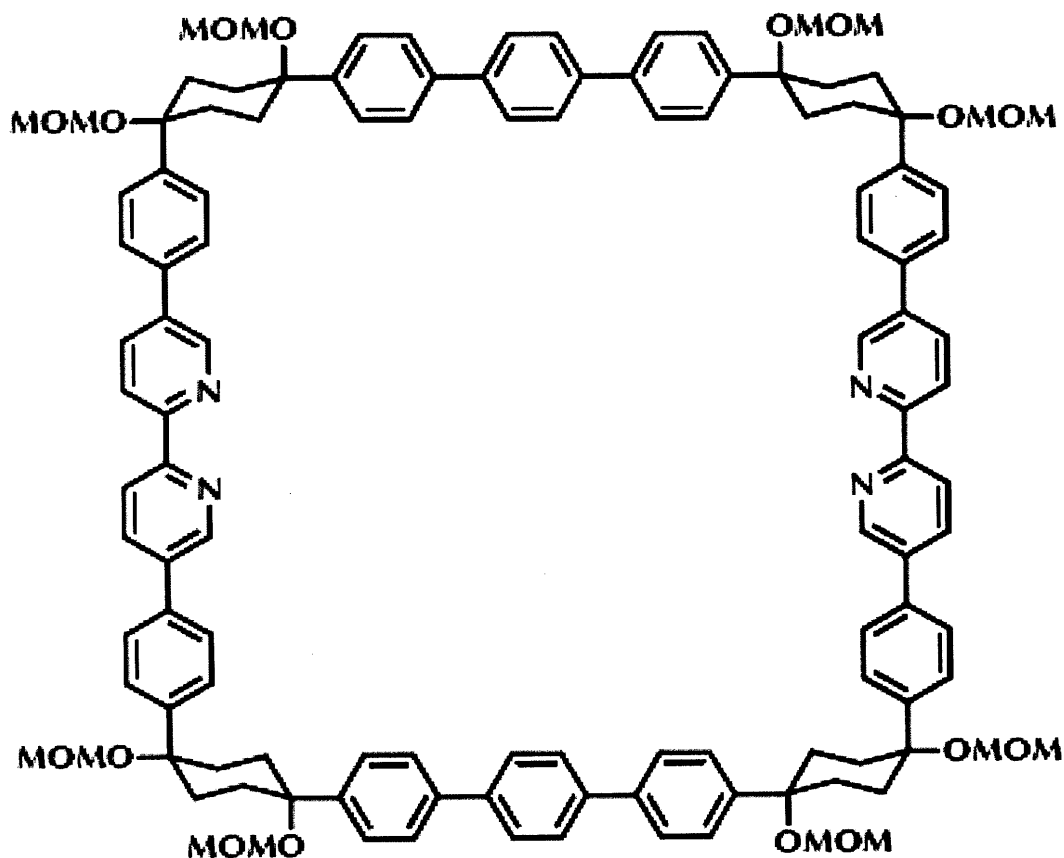
攪拌子を入れた50 ml シュレンク管に、合成例5で得られた化合物(4 a)を19.4 mg (19 μmol)、実施例16で得られた化合物(3 b - 1)を18.6 mg (14.9 μmol)、(1, 1' - ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン)ジクロロパラジウム(II) ($\text{PdCl}_2(\text{dppf})$)を1.4 mg (1.9 μmol)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)を8.0 mg (76 μmol)、臭化テトラ n - ブチルアンモニウム ($n\text{-Bu}_4\text{NBr}$)を5.2 mg (16 μmol)入れ、フラスコを脱気し、アルゴンガスで3回充填した。その後、乾燥させたトルエン7.5 ml 及び脱気した水7.5 ml を加え、還流下に41時間攪拌した。その後、 CH_2Cl_2 で抽出し、 Na_2SO_4 で乾燥し、減圧下でろ過した。粗生成物を分取薄層クロマトグラフィー(CHCl_3)で精製し、9.5 mgの生成物を得た。そして、核磁気共鳴分析($^1\text{H-NMR}$)及び質量分析によって、得られた生成物を解析した結果、下記式(2 b)：

30

【0409】

40

【化 7 7】



10

20

【0 4 1 0】

で示される輪状化合物（以下、「輪状化合物（2 b）」と言うこともある）であった。そして、該輪状化合物（2 b）の収率は34%であった。

【0 4 1 1】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 1.93-2.53 (brm, 32H), 3.45 (d, $J = 2$ Hz, 24H), 4.51 (d, $J = 5$ Hz, 16H), 7.48-7.66 (brm, 40H), 8.01 (dd, $J = 4$ Hz, 4H), 8.48 (d, $J = 4$ Hz, 4H), 8.91 (d, $J = 1$ Hz, 4H); MS(FAB) m/z calcd for $\text{C}_{120}\text{H}_{125}\text{N}_4\text{O}_{16}$ $[\text{M}^+\text{H}]^+$: 1877.9091, found 1878

30

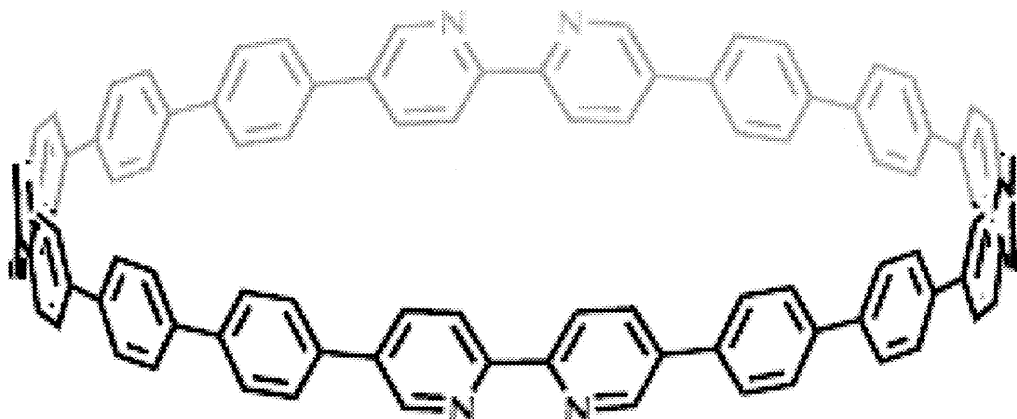
【0 4 1 2】

実施例 18：ヘテロ環を含む有機環 18 個からなるカーボンナノリング（1 c）の製造
 攪拌子を入れた 50 ml シュレンク管に、実施例 17 で得られた輪状化合物（2 b）9.5 mg (5.1 μmol)、硫酸水素ナトリウム一水和物 ($\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 15.5 mg (112 μmol)、*o*-クロラニル (*o*-chloranil) 6.5 mg (36 μmol)、乾燥させた *m*-キシレン (*m*-xylene) 1.0 ml 及び DMSO 0.3 ml を入れ、還流下に 46 時間攪拌し、減圧下でろ過した。粗生成物を分取薄層クロマトグラフィー ($\text{CHCl}_3 / \text{MeOH} = 20 : 1$) で精製し、2.8 mg の生成物を得た。そして、核磁気共鳴分析 ($^1\text{H-NMR}$) 及び質量分析によって、この生成物を解析した結果、下記式 (1 c) :

40

【0 4 1 3】

【化 7 8】



10

(1c)

【0414】

で示されるシクロ[14]パラフェニレン[4]ピリジリデン(CPPy)(cyclo[14]paraphenylene[4]pyridyridene(CPPy))であった。そして、該化合物の収率は40%であった。

【0415】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 7.71 (brs, 48H), 7.73 (d, 8H), 8.05 (dd, $J = 4$ Hz, 4H), 8.45 (d, $J = 5$ Hz, 4H), 8.97 (d, $J = 2$ Hz, 4H), HRMS (MALDI-TOF) m/z calcd for $\text{C}_{104}\text{H}_{69}\text{N}_4$ [M^+H] $^+$:1373.5522, found 1374.258.

20

【0416】

参考例：[14]～[16]シクロパラフェニレンの光物性

上記実施例により得られた[14]～[16]シクロパラフェニレン(CPP)について、固体試料(アモルファス)を有効数字3桁で量り取り、50mlメスフラスコを用いて、クロロホルムによる希釈溶液を調製した。得られた[14]～[16]シクロパラフェニレンの各希釈溶液の濃度を表1に示す。

【0417】

上記の各希釈溶液について、下記条件(使用機器、使用器具)で光物性(蛍光スペクトル)を測定した。測定結果を表1に併記する。尚、蛍光スペクトル測定時に使用した励起波長は最大吸収波長である。

30

【0418】

紫外可視近赤外分光光度計；株式会社島津製作所製「UV-3600」

分光蛍光光度計；株式会社日立製作所製「F-4500」

絶対PL量子収率測定装置；浜松ホトニクス株式会社製「C9920-02」

1cm石英セル

【0419】

【表 1】

表1

	溶液の濃度 [M]	最大吸収 波長 [nm]	最長吸収 波長 [nm]	蛍光peak top 1 [nm]	蛍光peak top 2 [nm]	絶対量子 収率
[14]CPP	3.9×10^{-6}	338.0	368.5	421.4	442.8	0.89
[15]CPP	1.5×10^{-6}	339.0	370.0	417.2	440.6	0.90
[16]CPP	2.4×10^{-6}	338.5	364.0	415.8	437.8	0.88

10

【 0 4 2 0 】

上記の光物性の測定結果から、[1 4] ~ [1 6] シクロパラフェニレンは、青色発光を示す蛍光発光効率の高い材料であることがわかる。

【 手 続 補 正 書 】

【 提 出 日 】 平成23年12月12日 (2011.12.12)

【 手 続 補 正 1 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 特 許 請 求 の 範 囲

【 補 正 対 象 項 目 名 】 全 文

【 補 正 方 法 】 変 更

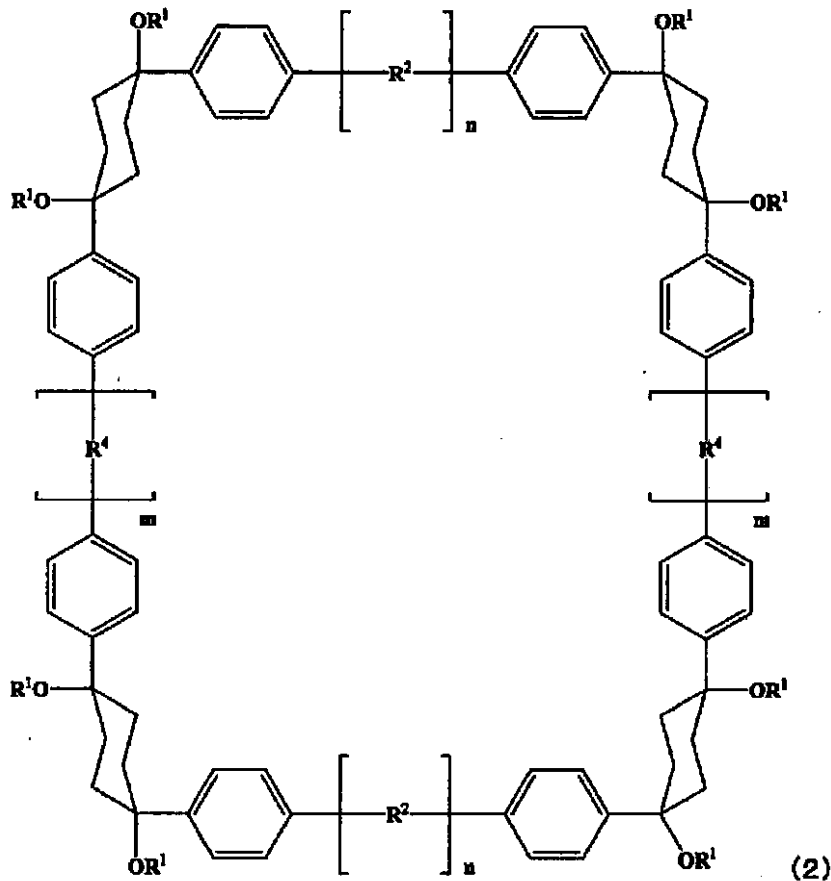
【 補 正 の 内 容 】

【 特 許 請 求 の 範 囲 】

【 請 求 項 1 】

一般式 (2) :

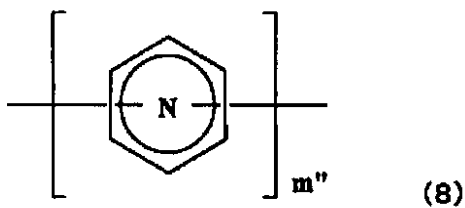
【化1】



〔式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基； R^2 は同じか又は異なり、それぞれ2価の芳香族炭化水素基若しくは2価の複素環式基又はこれらの誘導体基； R^4 は同じか又は異なり、それぞれ2価の芳香族炭化水素基若しくは2価の複素環式基又はこれらの誘導体基； n は同じか又は異なり、それぞれ1以上の整数； m は同じか又は異なり、それぞれ0以上の整数である。〕

で示され、且つ、少なくとも1つの $-(R^4)_m-$ が、一般式(8)：

【化2】



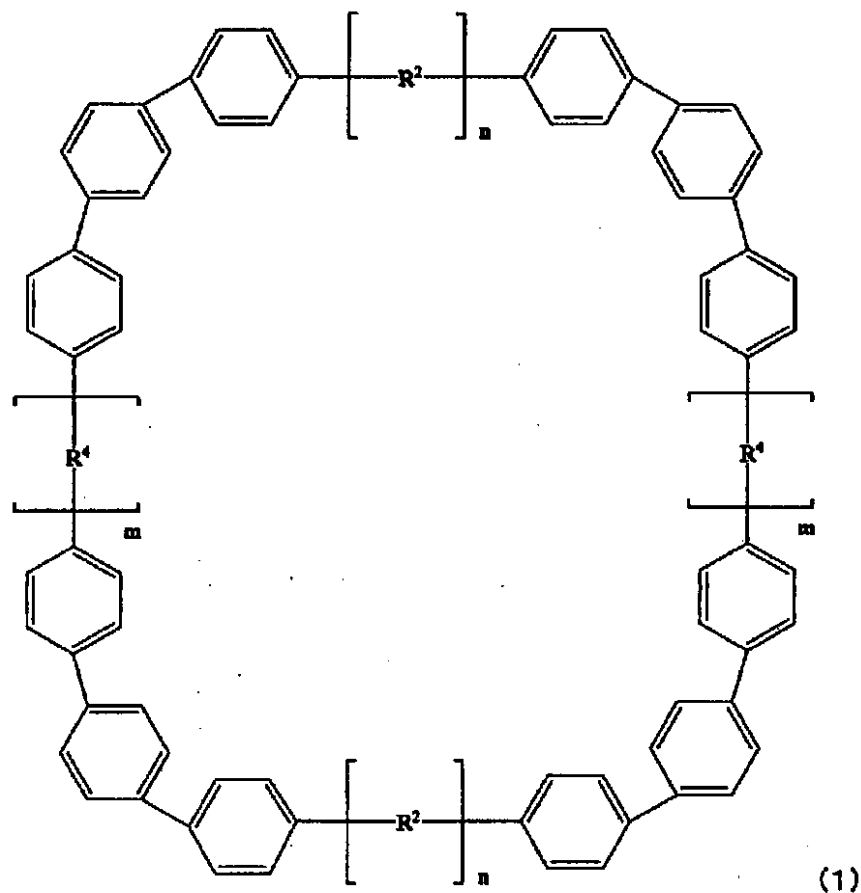
〔式中、 m'' は1、2又は3；繰り返し単位の環は、窒素を有する6員複素芳香環である。〕

で示される輪状化合物。

【請求項2】

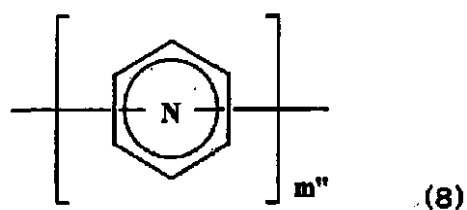
一般式(1)：

【化3】



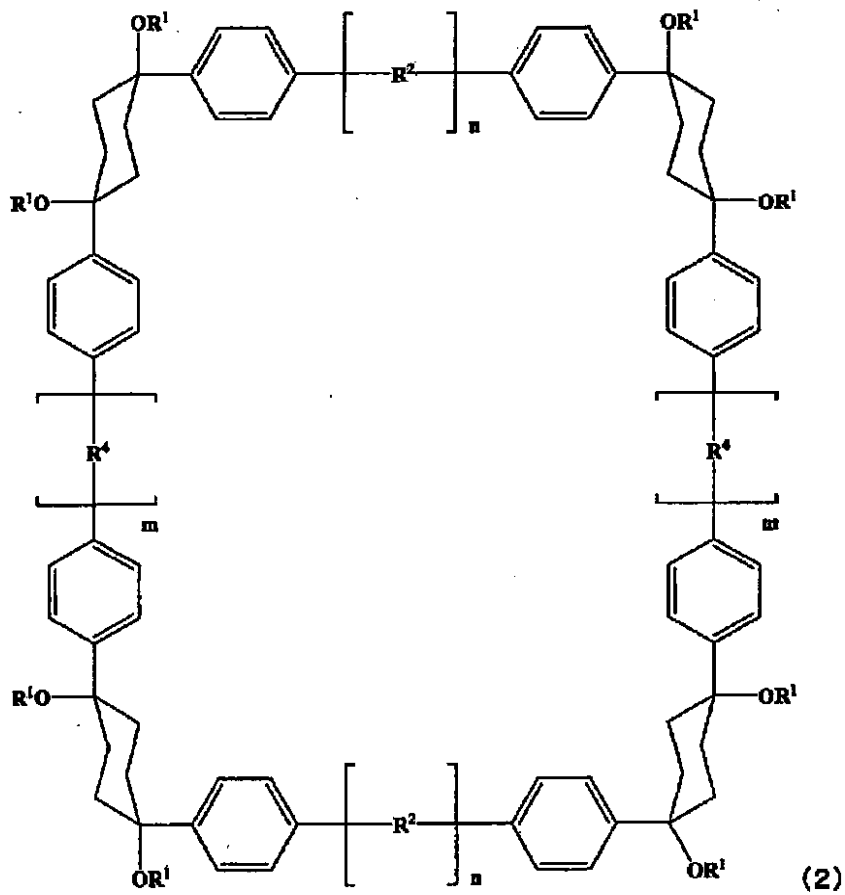
[式中、 R^2 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； R^4 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； n は同じか又は異なり、それぞれ 1 以上の整数； m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数である。]
 で示され、且つ、少なくとも 1 つの $-(R^4)_m-$ が、一般式 (8) :

【化4】



[式中、 m'' は 1、2 又は 3；繰り返し単位の環は、窒素を有する 6 員複素芳香環である。]
 で示されるカーボンナノリングの製造方法であって、
 一般式 (2) :

【化5】



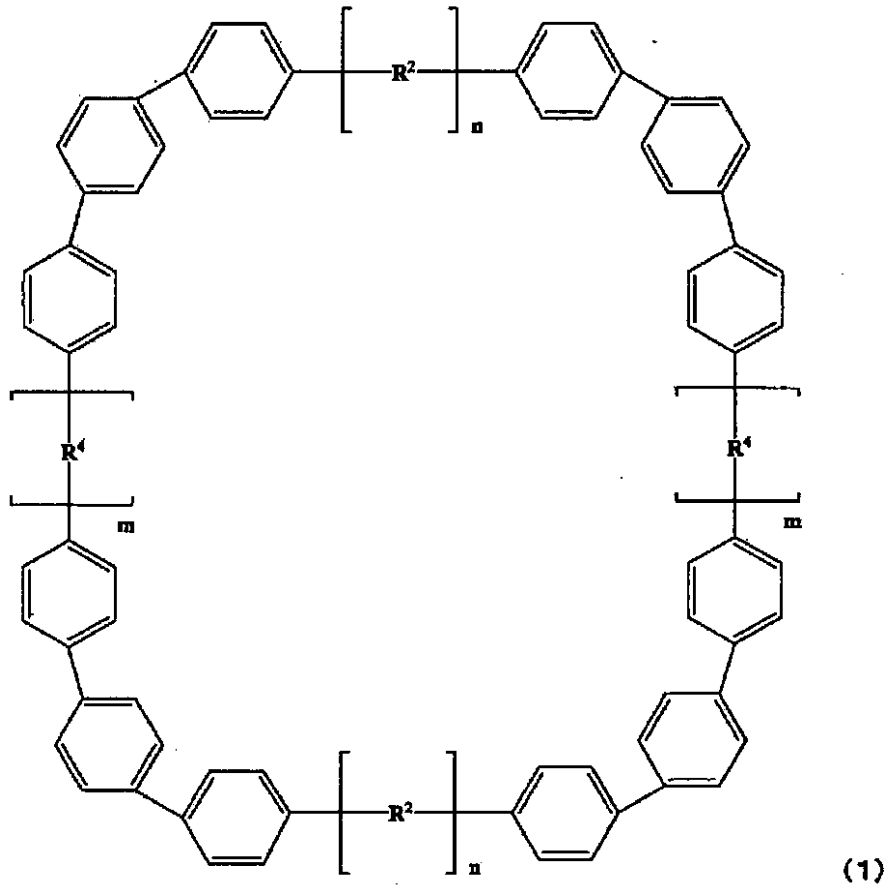
[式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基； R^2 、 R^4 、 n 及び m は前記に同じである。]

で示される輪状化合物が有するシクロヘキサン環部をベンゼン環に変換する変換工程を備える、方法。

【請求項3】

一般式(1)：

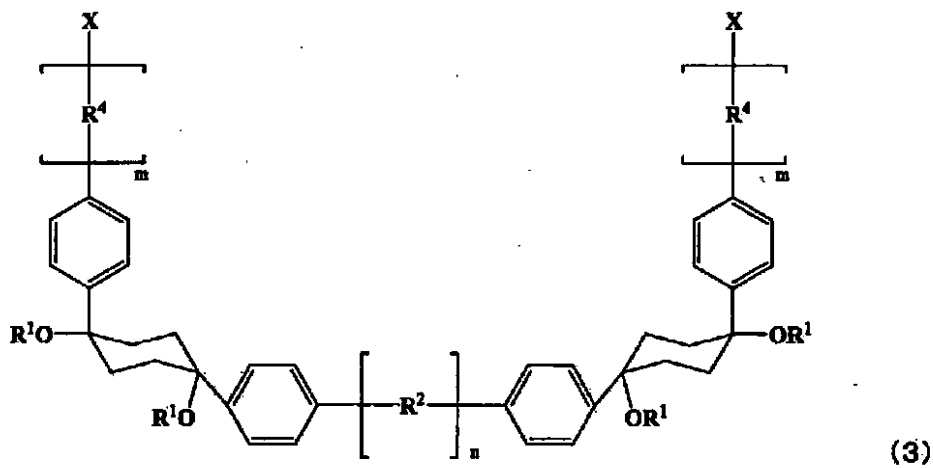
【化6】



[式中、 R^2 は同じか又は異なり、それぞれ2価の芳香族炭化水素基若しくは2価の複素環式基又はこれらの誘導体基； R^4 は同じか又は異なり、それぞれ2価の芳香族炭化水素基若しくは2価の複素環式基又はこれらの誘導体基； n は同じか又は異なり、それぞれ1以上の整数； m は同じか又は異なり、それぞれ0以上の整数である。]

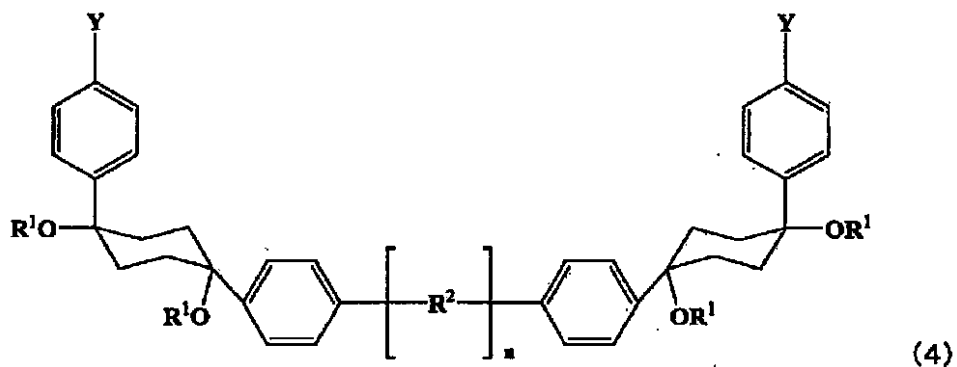
で示されるカーボンナノリングの製造方法であって、
一般式(3)：

【化7】



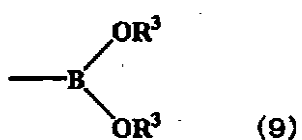
[式中、 X は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子； R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基； R^2 、 R^4 、 n 及び m は前記に同じである。]
で示される化合物と、一般式(4)：

【化 8】



[式中、Yは同じか又は異なり、それぞれ一般式(9)：

【化 9】

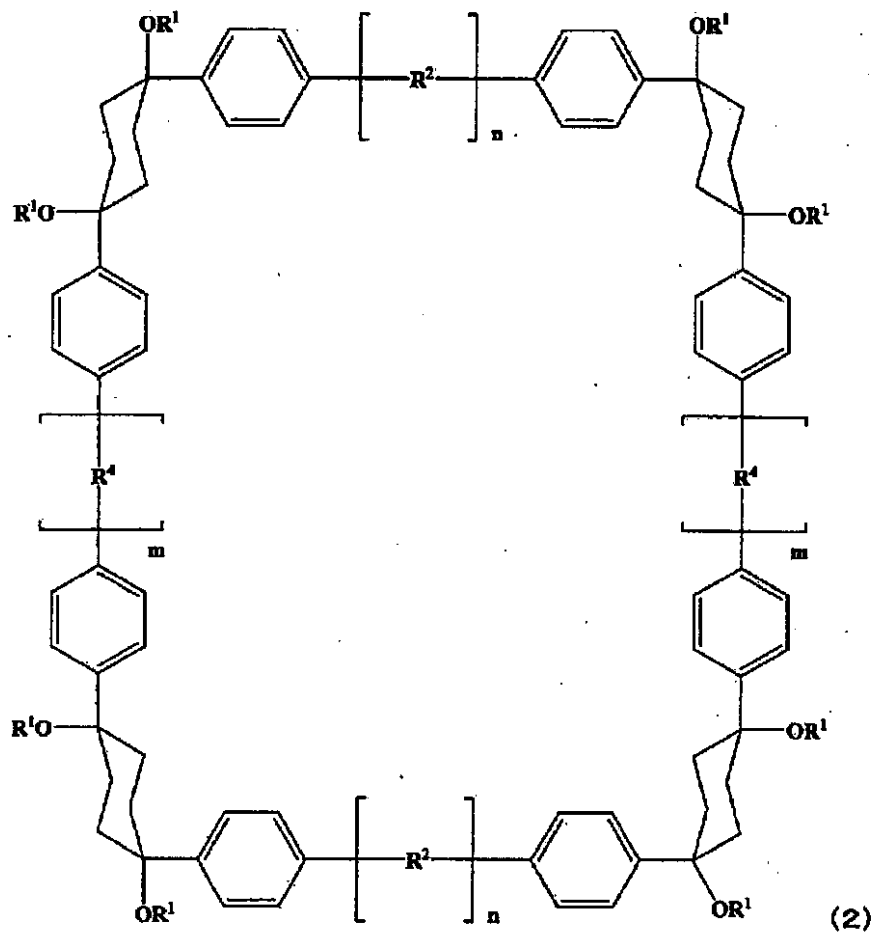


(式中、 R^3 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、 R^3 は互いに結合して、隣接する-O-B-O-とともに環を形成してもよい。)

で示される基； R^1 、 R^2 及びnは前記に同じである。]

で示される化合物とをカップリング反応させて、一般式(2)：

【化 10】



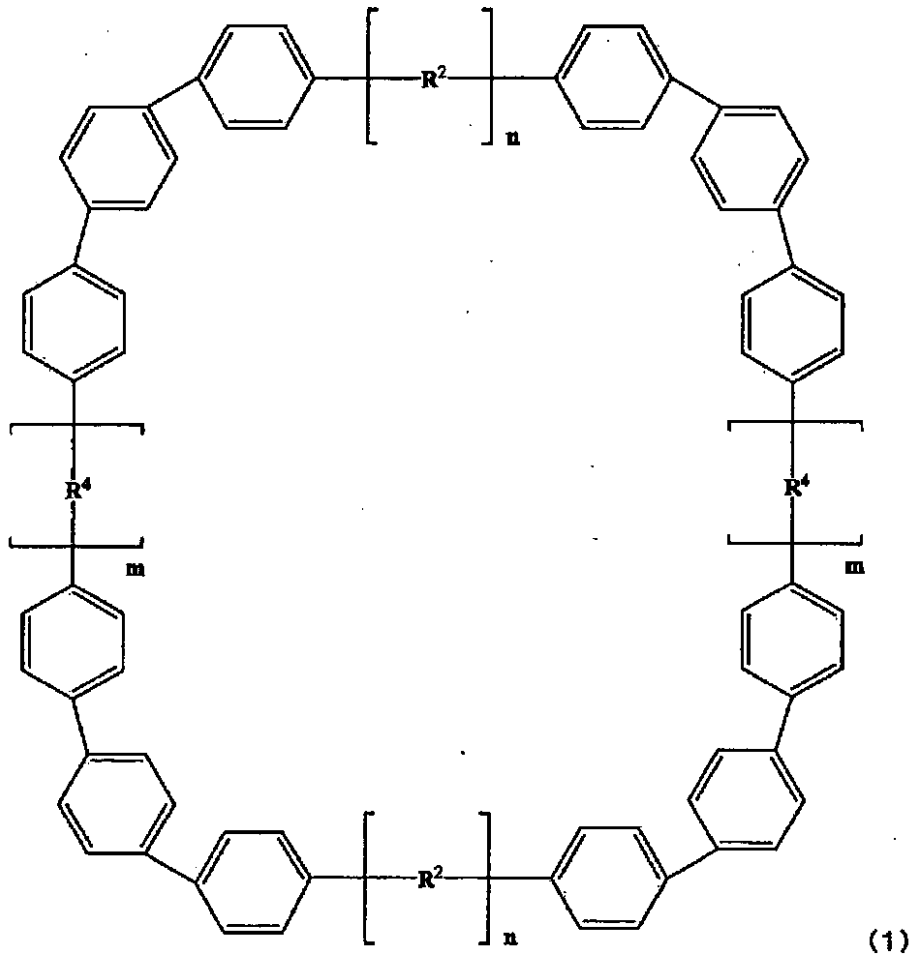
[式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、n及びmは前記に同じである。]

で示される輪状化合物を形成するカップリング工程を行い、その後、前記輪状化合物が有するシクロヘキサン環部をベンゼン環に変換する変換工程を行う、方法。

【請求項 4】

一般式 (1) :

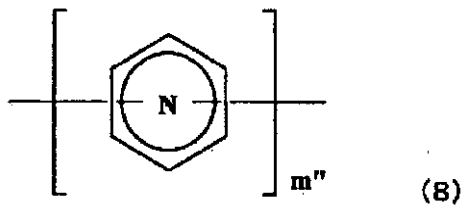
【化 1 1】



[式中、R² は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基；R⁴ は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基；n は同じか又は異なり、それぞれ 1 以上の整数；m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数である。]

で示され、且つ、少なくとも 1 つの - (R⁴)_m - が、一般式 (8) :

【化 1 2】



[式中、m'' は 1、2 又は 3；繰り返し単位の環は、窒素を有する 6 員複素芳香環である。]

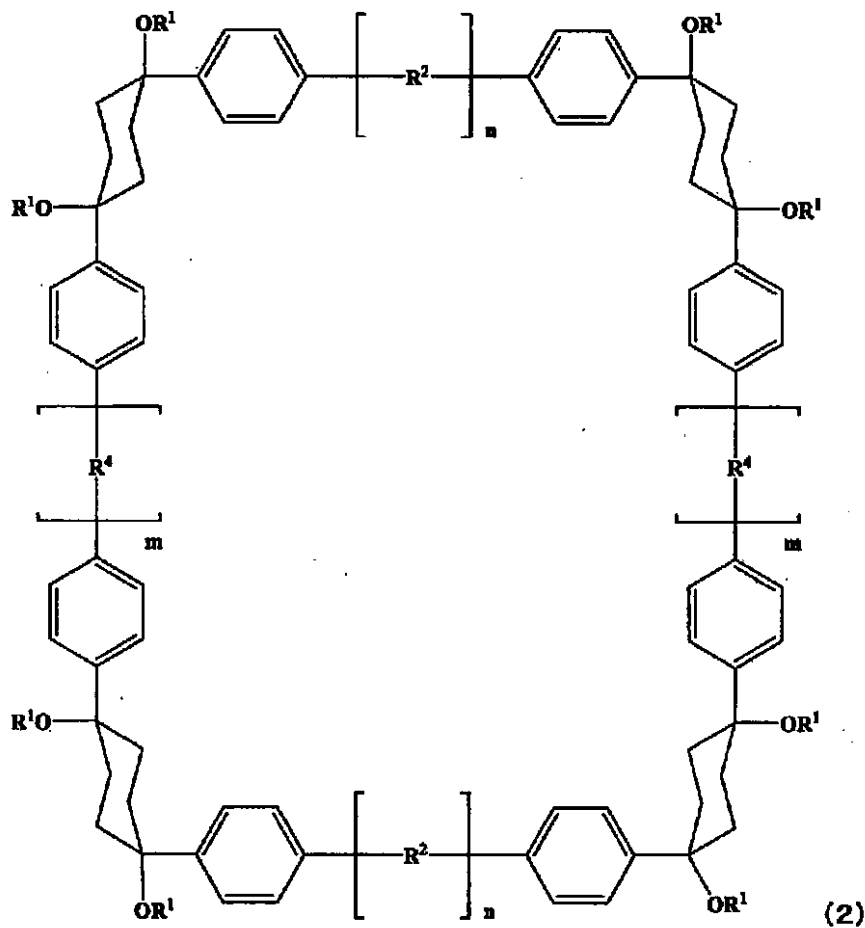
で示される、カーボンナノリング。

【請求項 5】

(削除)

【請求項 6】

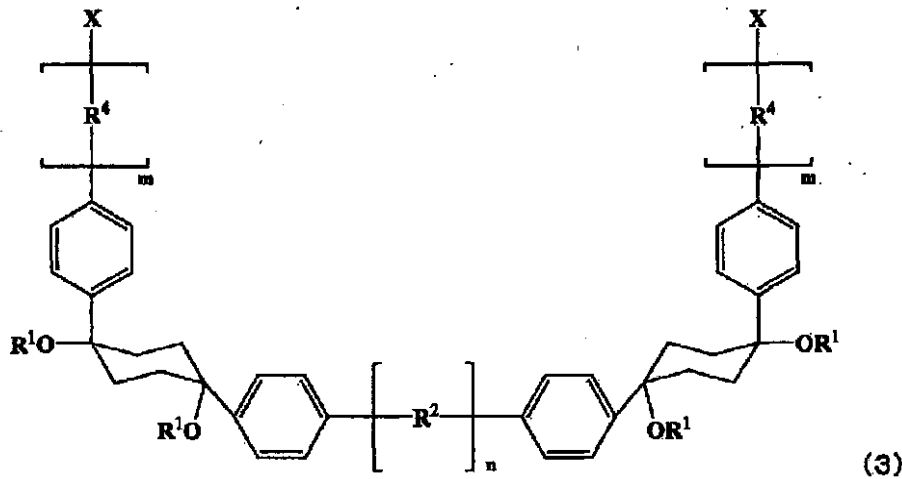
(削除)
 【請求項 7】
 (削除)
 【請求項 8】
 (削除)
 【請求項 9】
 (削除)
 【請求項 10】
 (削除)
 【請求項 11】
 (削除)
 【請求項 12】
 一般式(2) :
 【化 13】



[式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基； R^2 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； R^4 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； n は同じか又は異なり、それぞれ 1 以上の整数； m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数である。]

で示される輪状化合物の製造方法であって、一般式(3) :

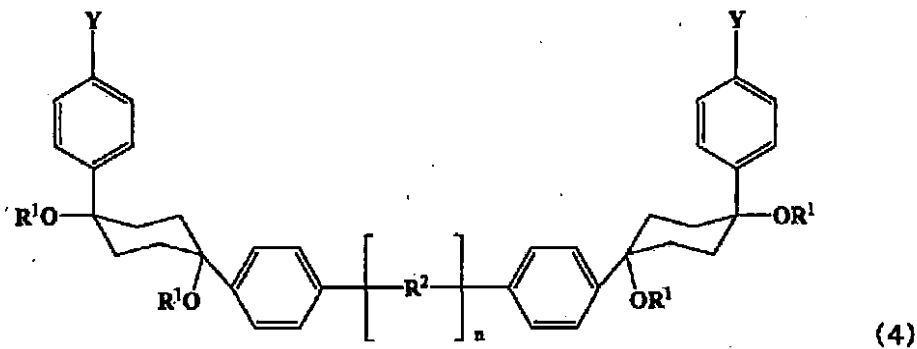
【化 1 4】



[式中、X は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子； R^1 、 R^2 、 R^4 、 n 及び m は前記に同じである。]

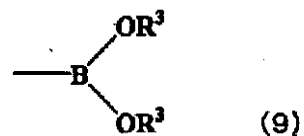
で示される化合物と、一般式 (4)：

【化 1 5】



[式中、Y は同じか又は異なり、それぞれ一般式 (9)：

【化 1 6】



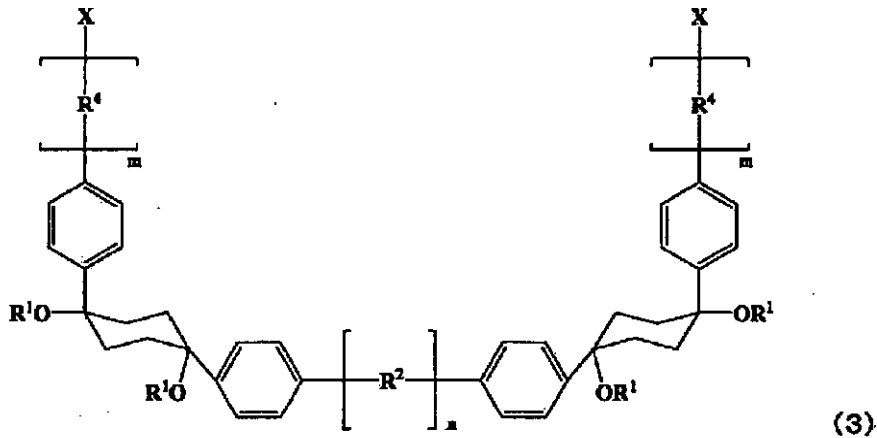
(式中、 R^3 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 R^3 は互いに結合して、隣接する - O - B - O - とともに環を形成してもよい。)

で示される化合物とをカップリング反応させて、一般式 (2) で示される輪状化合物を形成するカップリング工程を備える、方法。

【請求項 1 3】

一般式 (3)：

【化 1 7】



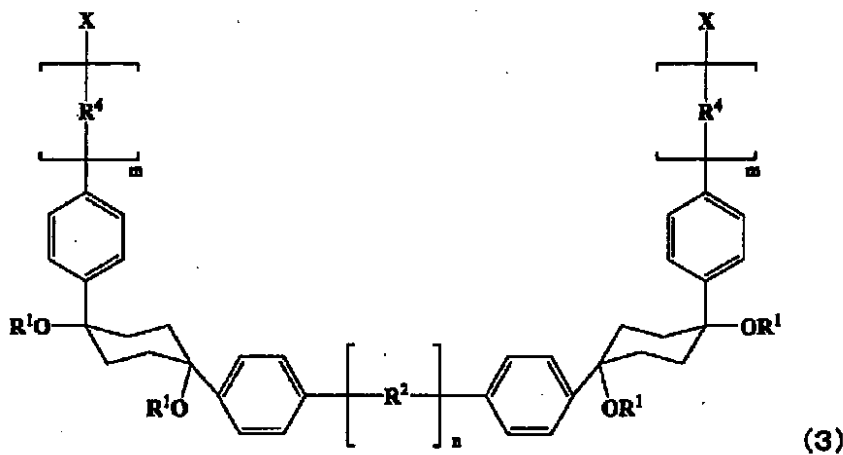
[式中、X は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子；R¹ は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基；R² はそれぞれ 2 価の芳香族炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基；R⁴ は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基；n は 1 以上の整数；m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数である。]

で示される化合物。

【請求項 1 4】

一般式 (3) ；

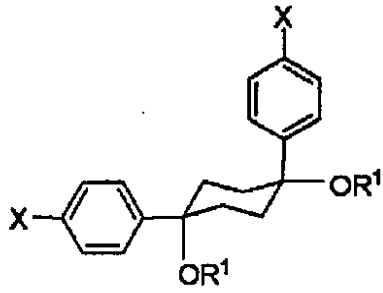
【化 1 8】



[式中、X は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子；R¹ は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基；R² はそれぞれ 2 価の芳香族炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基；R⁴ は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基；n は 1 以上の整数；m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数である。]

で示される化合物の製造方法であって、下記一般式 (1 0) ；

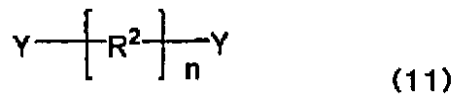
【化 19】



(10)

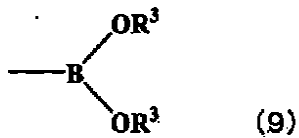
[式中、X 及び R¹ は前記に同じである。]
 で示される化合物 (10) と、下記一般式 (11) :

【化 20】



[式中、R² 及び n は前記に同じ ; Y は同じか又は異なり、それぞれ一般式 (9) :

【化 21】



(9)

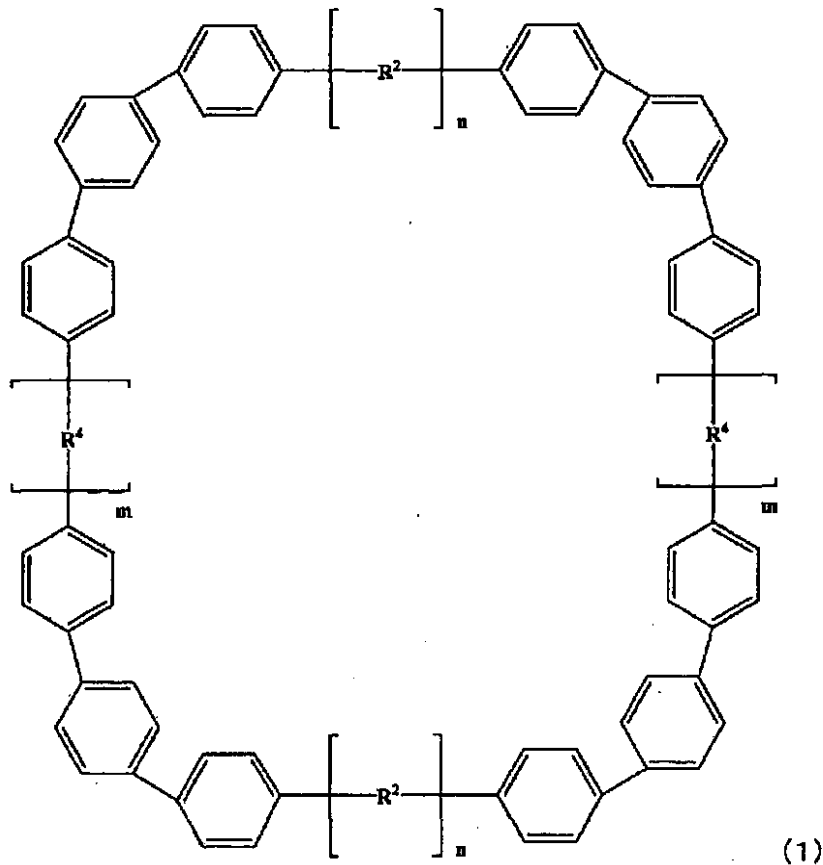
(式中、R³ は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、R³ は互いに結合して、隣接する - O - B - O - とともに環を形成してもよい。)
 で示される基である。]

で示される化合物 (11) とを含む原料を、パラジウム系触媒の存在下に反応させる反応工程を備える、方法。

【請求項 15】

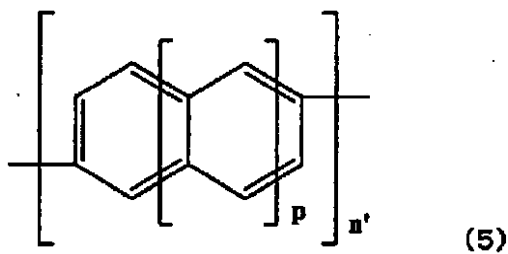
一般式 (1) :

【化 2 2】



【式中、 R^2 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； R^4 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； n は同じか又は異なり、それぞれ 1 以上の整数； m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数である。】
 で示され、且つ、少なくとも 1 つの $-(R^2)_n-$ が、一般式 (5)：

【化 2 3】



【式中、 n' は 1 又は 2； p は 1 である。】
 で示される、カーボンナノリング。

【請求項 16】

(削除)

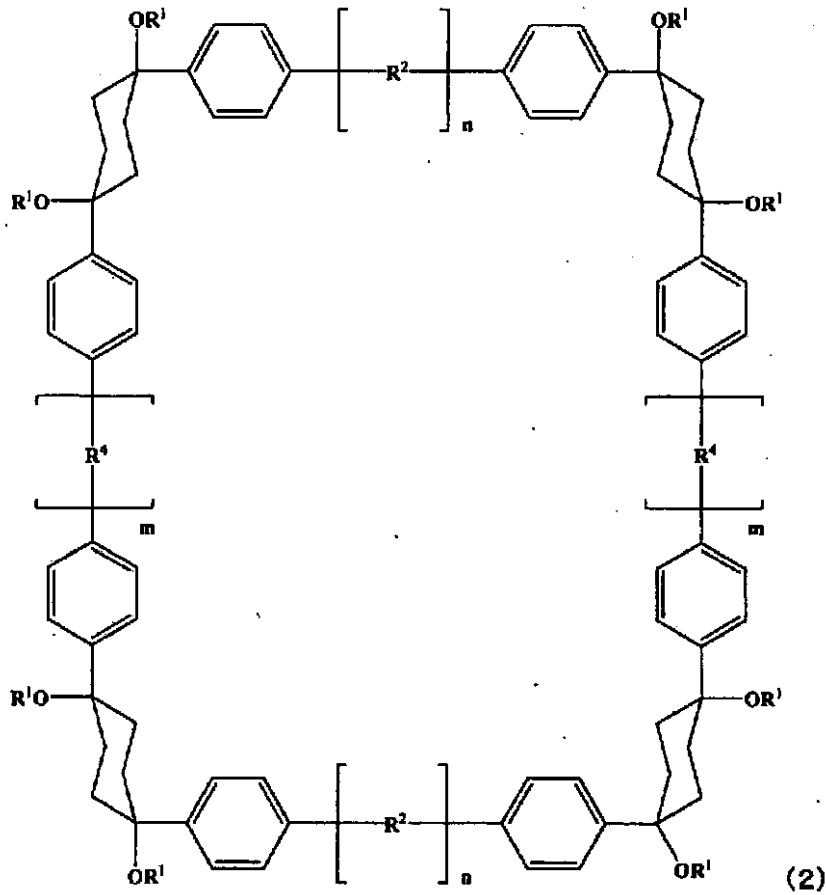
【請求項 17】

構成するフェニレン基、 R^2 、及び R^4 の総数が 13 個、14 個、15 個、16 個、17 個、19 個又は 20 個である、請求項 4 に記載のカーボンナノリング

【請求項 18】

一般式 (2)：

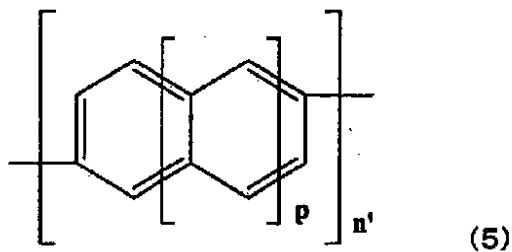
【化24】



[式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基； R^2 は同じか又は異なり、それぞれ2価の芳香族炭化水素基若しくは2価の複素環式基又はこれらの誘導体基； R^4 は同じか又は異なり、それぞれ2価の芳香族炭化水素基若しくは2価の複素環式基又はこれらの誘導体基； n は同じか又は異なり、それぞれ1以上の整数； m は同じか又は異なり、それぞれ0以上の整数である。]

で示され、且つ、少なくとも1つの $-(R^2)_n-$ が、一般式(5)：

【化25】



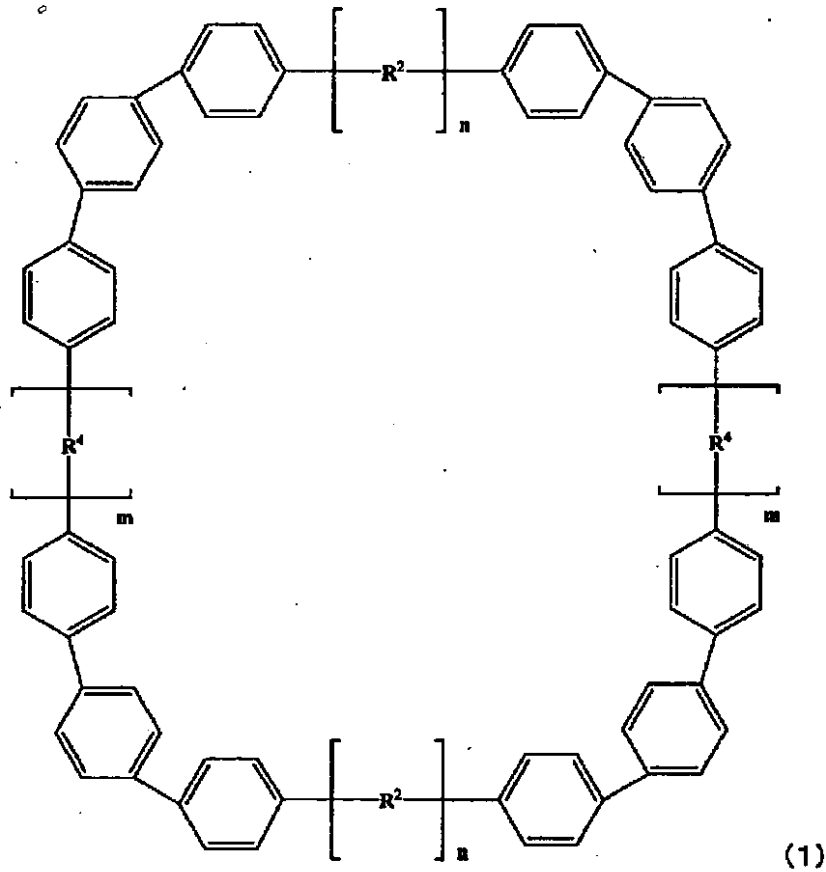
[式中、 n' は1又は2； p は1である。]

で示される輪状化合物。

【請求項19】

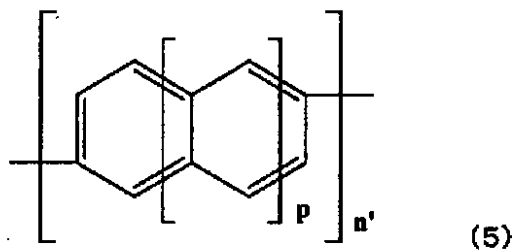
一般式(1)：

【化 2 6】



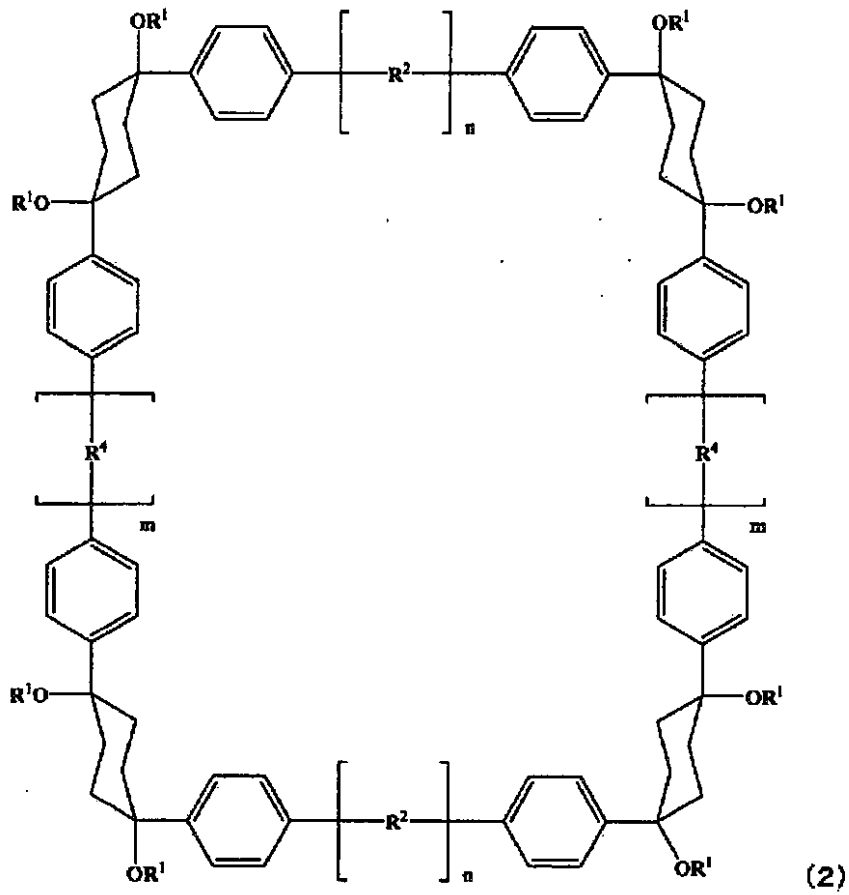
[式中、 R^2 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； R^4 は同じか又は異なり、それぞれ 2 価の芳香族炭化水素基若しくは 2 価の複素環式基又はこれらの誘導体基； n は同じか又は異なり、それぞれ 1 以上の整数； m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数である。]
 で示され、且つ、少なくとも 1 つの $-(R^2)_n-$ が、一般式 (5) :

【化 2 7】



[式中、 n' は 1 又は 2； p は 1 である。]
 で示されるカーボンナノリングの製造方法であって、
 一般式 (2) :

【化 2 8】



[式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基； R^2 、 R^4 、 n 及び m は前記に同じである。]

で示される輪状化合物が有するシクロヘキサン環部をベンゼン環に変換する変換工程を備える、方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052948

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C43/18(2006.01)i, C07C1/20(2006.01)i, C07C15/14(2006.01)i, C07C41/30(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C43/18, C07C1/20, C07C15/14, C07C41/30, C07B61/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus (STN), REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Journal of Physical Chemistry C, 2009, Vol.113, No.52, p.21921-7	4-11 1-3,12-14
X Y	Journal of the American Chemical Society, 2008, Vol.130, No.52, p.17646-7	4-11 1-3,12-14
X Y	Chemical & Engineering News, 2008, Vol.86, No.51, p.9	4-7,10-11 1-3,12-14
Y	Symp Organomet Jpn, 2009, Vol.58th, p.62, lecture no.P2A-15	1-3,12-14
Y	Angewandte Chemie. International Edition, 2009, Vo.48, No.33, p.6112-6	1-3,12-14
A	Dai 21 Kai Ban'yu Sapporo Symposium, 2009, pages 3 to 11	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 April, 2011 (11.04.11)		Date of mailing of the international search report 19 April, 2011 (19.04.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052948

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to the invention of claim 1 and the invention of claims 4-11 is "a compound in which 14 or more divalent organic ring groups are bonded in the form of a ring".

The carbon nanoring represented by general formula (1) of the present invention is, however, a publicly known compound as disclosed in documents 1-3.

Consequently, the above parenthetical technical feature cannot be considered as a special technical feature since it does not make a contribution over the prior art. In addition, there is no other same or corresponding special technical feature among those inventions.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1 / 0 5 2 9 4 8									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C43/18(2006.01)i, C07C1/20(2006.01)i, C07C15/14(2006.01)i, C07C41/30(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C43/18, C07C1/20, C07C15/14, C07C41/30, C07B61/00											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2011年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2011年	日本国実用新案登録公報	1996-2011年	日本国登録実用新案公報	1994-2011年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2011年										
日本国実用新案登録公報	1996-2011年										
日本国登録実用新案公報	1994-2011年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus (STN), REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X Y	Journal of Physical Chemistry C, 2009, Vol. 113, No. 52, p. 21921-7	4-11 1-3, 12-14									
X Y	Journal of the American Chemical Society, 2008, Vol. 130, No. 52, p. 17646-7	4-11 1-3, 12-14									
X Y	Chemical & Engineering News, 2008, Vol. 86, No. 51, p. 9	4-7, 10-11 1-3, 12-14									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 11.04.2011		国際調査報告の発送日 19.04.2011									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 太田 千香子	4H 3761								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3481								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1 / 0 5 2 9 4 8
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	Symp Organomet Jpn, 2009, Vol.58th, p.62, 講演番号:P2A-15	1-3, 12-14
Y	Angewandte Chemie. International Edition, 2009, Vo.48, No.33, p.6112-6	1-3, 12-14
A	第21回万有札幌シンポジウム, 2009, p.3-11	1-14

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2011/052948

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明、請求項4-11に係る発明は、「2価の有機環基が14個以上輪状に結合されてなる化合物」という、共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、本願一般式(1)で示されるカーボンナノリングは、文献1~3に記載されているように、公知化合物である。

そうすると、上記括弧内の技術的特徴は、先行技術に対する貢献をもたらすものではなく、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉(2)) (2009年7月)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 松浦 沙奈枝
 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大学法人名古屋大学内

(72) 発明者 松井 克磨
 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大学法人名古屋大学内

F ターム (参考) 4H006 AA01 AA02 AB80 AB84 AB90 AC13 AC24 BA25 BA32 BA48
 BB15 GP02
 4H039 CA41 CL25

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。