

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5147103号  
(P5147103)

(45) 発行日 平成25年2月20日(2013.2.20)

(24) 登録日 平成24年12月7日(2012.12.7)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>C O 7 F</b>	<b>7/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 F	7/08	G
<b>C O 7 F</b>	<b>7/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 F	7/08	C
<b>C O 7 B</b>	<b>61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 F	7/10	S
			C O 7 B	61/00	3 0 0

請求項の数 6 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2007-58672 (P2007-58672)	(73) 特許権者	504132272 国立大学法人京都大学
(22) 出願日	平成19年3月8日(2007.3.8)		京都府京都市左京区吉田本町36番地1
(65) 公開番号	特開2007-269794 (P2007-269794A)	(73) 特許権者	000004628 株式会社日本触媒
(43) 公開日	平成19年10月18日(2007.10.18)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
審査請求日	平成21年12月4日(2009.12.4)	(74) 代理人	100075409 弁理士 植木 久一
(31) 優先権主張番号	特願2006-66496 (P2006-66496)	(74) 代理人	100115082 弁理士 菅河 忠志
(32) 優先日	平成18年3月10日(2006.3.10)	(74) 代理人	100125184 弁理士 二口 治
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100125243 弁理士 伊藤 浩彰

最終頁に続く

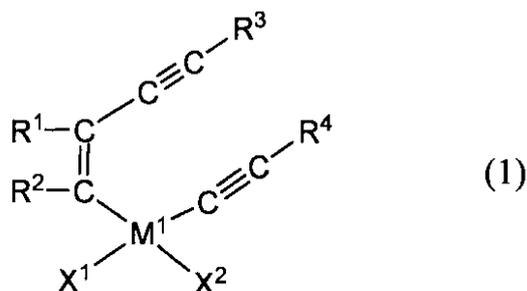
(54) 【発明の名称】 ベンゾメタロールの合成方法および新規ジイン化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記ジイン化合物(1)と、

【化1】



〔式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、それぞれ同一または異なって、水素、または、アルキル基、アリール基、アルコキシ基およびアリールオキシ基のいずれかを介した/または介さない、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、スルファニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスファニル基、ホスフィニル基、ホスホリル基、イソシアノ基、シアナト基、チオシアナト基、カルバモイル基、ホ

ルミル基、ホルミルオキシ基、シリル基、スタンニル基、ボリル基またはヘテロ環基を意味するか、または $R^1$ と $R^2$ とが共同して、ヘテロ原子を介し/または介さずに、単環状/または縮合環状に結合した基を意味する。ここで、上記単環状または縮合環状に結合した基は、さらに、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、SiおよびGeのいずれかを介し/または介さずに、水素、ハロゲン、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリアルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリアルカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、スルファニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスファニル基、ホスフィニル基、ホスホリル基、イソシアノ基、シアナト基、チオシアナト基、カルバモイル基、ホルミル基、ホルミルオキシ基、シリル基、スタンニル基、ボリル基またはヘテロ環基を、置換基として有していてもよい。また、 $R^3$ と $R^4$ は、それぞれ同一または異なって、水素、または、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基およびアリアルオキシ基のいずれかを介した/または介さない、ハロゲン、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリアルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリアルカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、スルファニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスファニル基、ホスフィニル基、ホスホリル基、イソシアノ基、シアナト基、チオシアナト基、カルバモイル基、ホルミル基、ホルミルオキシ基、シリル基、スタンニル基、ボリル基またはヘテロ環基を意味する。また、 $M^1$ は、SiまたはGeを意味し、 $X^1$ と $X^2$ は、それぞれ同一もしくは異なって、水素、ハロゲン、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、アミノ基を意味する。]

10

20

下記モノイン化合物(2)とから、

【化2】



(2)

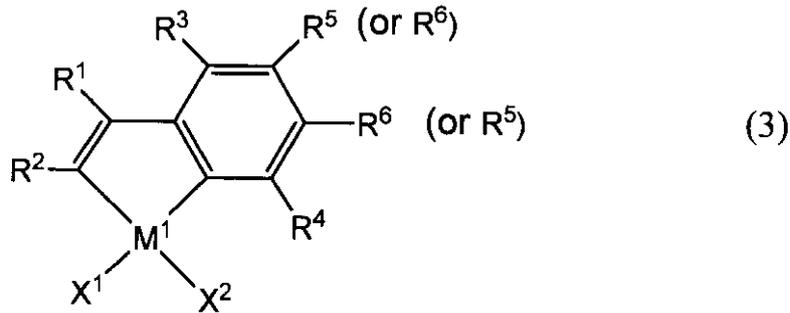
30

[式(2)中、 $R^5$ と $R^6$ は、それぞれ同一または異なって、水素、または、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基およびアリアルオキシ基のいずれかを介した/または介さない、ハロゲン、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリアルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリアルカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、スルファニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスファニル基、ホスフィニル基、ホスホリル基、イソシアノ基、シアナト基、チオシアナト基、カルバモイル基、ホルミル基、ホルミルオキシ基、シリル基、スタンニル基、ボリル基またはヘテロ環基を意味する。]

40

[2+2+2]付加環化反応によって、下記ベンゾメタロール(3)を合成することを特徴とするベンゾメタロールの合成方法。

【化3】



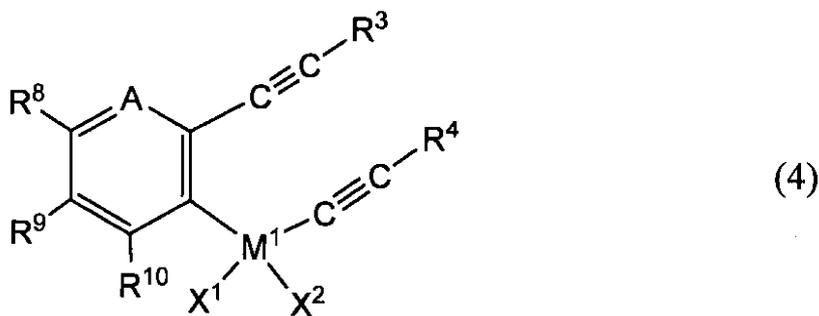
10

[ 式中、 $R^1 \sim R^6$ 、 $M^1$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ は上記と同じ意味である。 ]

【請求項2】

上記ジイン化合物(1)が、下記式で表される化合物(4)である請求項1に記載の合成方法。

【化4】



20

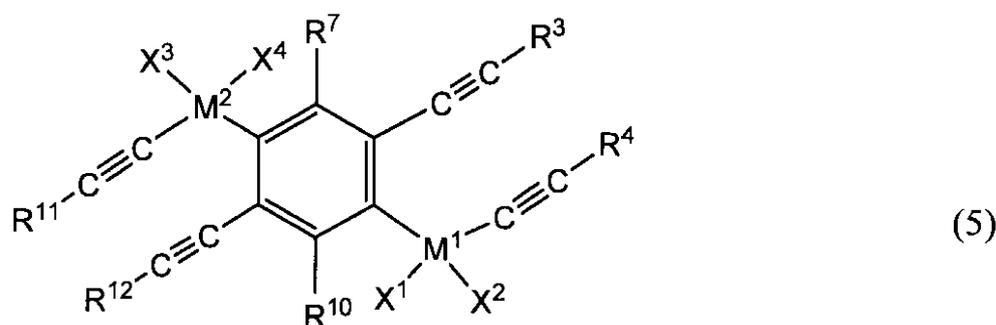
[ 式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $M^1$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ は、上記と同じ意味であり、AはNまたはC- $R^7$ であり、 $R^7 \sim R^{10}$ は、それぞれ同一または異なって、水素、または、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、SiおよびGeのいずれかを介し/または介さずに、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基、アルケニル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、スルファニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスファニル基、ホスフィニル基、ホスホリル基、イソシアノ基、シアナト基、チオシアナト基、カルバモイル基、ホルミル基、ホルミルオキシ基、シリル基、スタンニル基、ボリル基またはヘテロ環基を意味する。 ]

30

【請求項3】

上記ジイン化合物(4)が下記テトライン化合物(5)であり、

【化5】



40

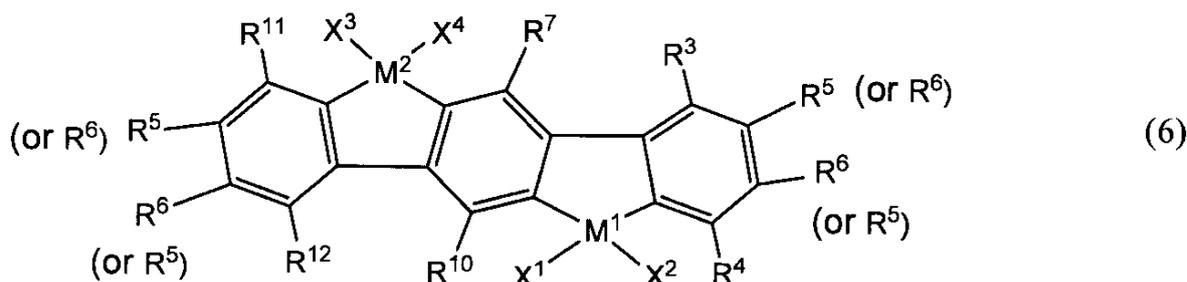
[ 式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $M^1$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ は、それぞれ同一または異なって、上記と同じ意味であり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、同一または異なって、 $R^3$ 、 $R^4$ と同じ意味であり、 $M^2$ は $M^1$ と同一または異なってSiまたはGeを意味し、 $X^3$ 、 $X^4$ は、同一または異なって

50

、 $X^1$ 、 $X^2$ と同じ意味である。]

このテトライン化合物(5)と、上記モノイン化合物(2)とから、[2+2+2]付加環化反応によって下記構造のトリベンゾジメタロール(6)を合成するものである請求項2に記載のベンゾメタロールの合成方法。

【化6】

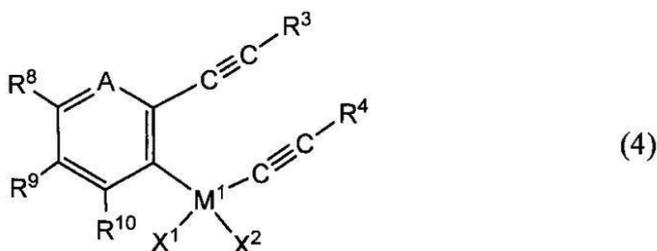


【式中、 $R^3 \sim R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ 、 $M^1$ 、 $M^2$ 、 $X^1 \sim X^4$ は、上記と同じ意味である。】

【請求項4】

請求項2の合成方法の原料として用いられる下記式で表されることを特徴とする新規ジイン化合物。

【化7】



【式中、 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ同一または異なって、水素、または、アルキル基、アリール基、アルコキシ基およびアリールオキシ基のいずれかを介した/または介さない、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、スルファニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスファニル基、ホスフィニル基、ホスホリル基、イソシアノ基、シアナト基、チオシアナト基、カルバモイル基、ホルミル基、ホルミルオキシ基、シリル基、スタンニル基、ボリル基またはヘテロ環基を意味する。Aは、NまたはC -  $R^7$ である。 $R^7 \sim R^{10}$ は、それぞれ同一または異なって、水素、または、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、SiおよびGeのいずれかを介し/または介さずに、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、スルファニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスファニル基、ホスフィニル基、ホスホリル基、イソシアノ基、シアナト基、チオシアナト基、カルバモイル基、ホルミル基、ホルミルオキシ基、シリル基、スタンニル基、ボリル基またはヘテロ環基を意味する。 $M^1$ は、SiまたはGeを意味する。 $X^1$ 、 $X^2$ は、それぞれは、同一または異なって、水素、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、アミノ基を意味する。】

【請求項5】

請求項3の合成方法の原料として用いられる下記式で表されることを特徴とする新規テトライン化合物。

10

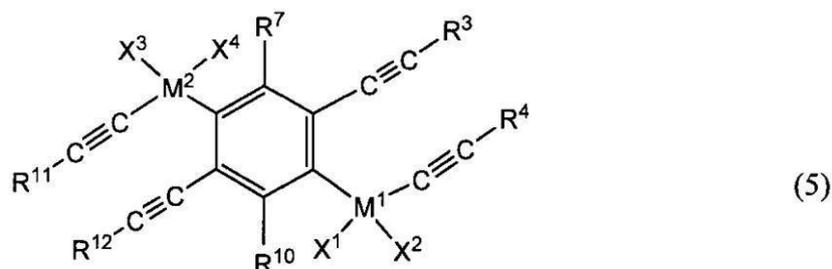
20

30

40

50

## 【化 8】

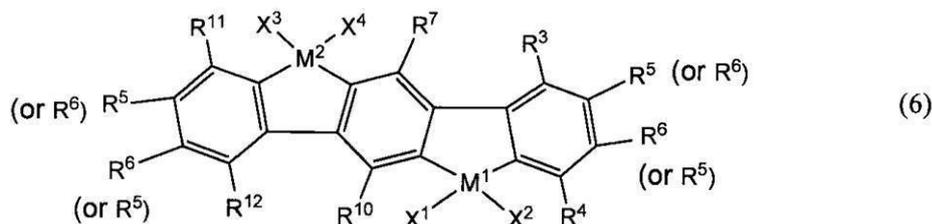


[ 式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、それぞれ同一または異なって、水素、または、アルキル基、アリール基、アルコキシ基およびアリールオキシ基のいずれかを介した/または介さない、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、スルファニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスファニル基、ホスフィニル基、ホスホリル基、イソシアノ基、シアナト基、チオシアナト基、カルバモイル基、ホルミル基、ホルミルオキシ基、シリル基、スタンニル基、ボリル基またはヘテロ環基を意味する。 $R^7$ 、 $R^{10}$ は、それぞれ同一または異なって、水素、または、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、SiおよびGeのいずれかを介し/または介さずに、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、スルファニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスファニル基、ホスフィニル基、ホスホリル基、イソシアノ基、シアナト基、チオシアナト基、カルバモイル基、ホルミル基、ホルミルオキシ基、シリル基、スタンニル基、ボリル基またはヘテロ環基を意味する。 $M^1$ 、 $M^2$ は、それぞれ同一または異なってSiまたはGeを意味し、 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれは、同一または異なって、水素、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、アミノ基を意味する。]

## 【請求項 6】

下記式で表されることを特徴とするベンゾメタロール。

## 【化 9】



[ 式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、それぞれ同一または異なって、水素、または、アルキル基、アリール基、アルコキシ基およびアリールオキシ基のいずれかを介した/または介さない、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、スルファニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスファニル基、ホスフィニル基、ホスホリル基、イソシアノ基、シアナト基、チオシアナト基、カルバモイル

基、ホルミル基、ホルミルオキシ基、シリル基、スタンニル基、ボリル基またはヘテロ環基を意味する。 $R^7$ 、 $R^{10}$ は、それぞれ同一または異なって、水素、または、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、SiおよびGeのいずれかを介し/または介さずに、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、スルファニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスファニル基、ホスフィニル基、ホスホリル基、イソシアノ基、シアナト基、チオシアナト基、カルバモイル基、ホルミル基、ホルミルオキシ基、シリル基、スタンニル基、ボリル基またはヘテロ環基を意味する。 $M^1$ と $M^2$ は、それぞれ同一または異なってSiまたはGeを意味し、 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれは、同一または異なって、水素、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、アミノ基を意味し、 $R^5$ 、 $R^6$ は、同一または異なって、アルキル基を介したアルコキシ基を意味する。]

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子輸送性を有する発光材料、電子機能材料および光機能材料として適用可能なベンゾメタロールを容易に合成することのできる合成方法に関し、ベンゾメタロール合成の原料として有用な新規ジイン化合物にも関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

シクロペンタジエン構造中にSiを有するシロール(シラシクロペンタジエン)誘導体は電子受容性を示すことが知られており、例えば、特許文献1~2には、シロール誘導体を有機EL素子に利用した例が報告されている。このようなシロール誘導体を機能性材料として用途展開する場合、目的に応じてシロール誘導体に様々な置換基を導入し、機能性材料としての性能を制御することが、今後重要となってくる。

【0003】

上記観点から、近年になって、種々の置換基を有するシロール誘導体の合成方法が開発されている。例えば、特許文献1~3には、2,5-反応性置換基含有シロール等が開示されているが、このシロールの3位および4位は、水素やフェニル基等の非反応性置換基でなければならないため、種々のシロール誘導体が合成できる方法とは言えない。また、これらの特許文献1~3に開示される方法ではアルカリ金属やアルカリ金属錯体を用いているが、これらは空気中の酸素・窒素・水分等と高い反応性を有しているため、製造工程が煩雑になったり、特殊な製造装置を用いなければならない。

30

【0004】

さらに、特許文献4には、スピロシロールの合成法が記載されているが、ジベンゾシロールに限定されている。特許文献5には、ジシラン化合物にチタニウムアルコキシドとハロゲンを反応させて、ビス置換シリル化合物を得た後、シロール誘導体を得る方法が開示されているが、ビス置換シリル化合物を得る際に低温反応が必要であったり、反応時間が長いという問題があった。特許文献6にもシロール誘導体が記載されているが、原料を得る際のピフェニル化合物とリチウム化合物との低温メタル化反応では強力なアニオンが発生するため、導入できる置換基に制限があった。

40

【非特許文献1】「日本化学会第70春季年回講演予稿集II」、p.700(2D102)およびp.701(2D103)、1996年発行

【非特許文献2】「日本化学会第71秋季年回講演予稿集」 p.32(2P1 21と2P1 22)、1996年発行

【非特許文献3】「ケミカル レビュー」、90巻、p.215~263、1990年発行(Chem. Rev., 90, 215-263(1990))

【特許文献1】特開平7-179477号公報

50

【特許文献2】特開平7-300489号公報

【特許文献3】特開2005-179368号公報

【特許文献4】特表平10-509996号公報

【特許文献5】特開平11-246566号公報

【特許文献6】特開2004-83548号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述したように、従来のシロール誘導体の合成法で用いられる原料には、取扱い性に劣っていたり、合成が困難である等の問題がある。また、得られるシロール誘導体もある程度、限定された構造のものしか得られていない。

10

【0006】

そこで本発明では、置換基による修飾が容易で、反応自体も簡便な、シロール等のベンゾメタロール合成方法を提供することを課題として掲げた。

【課題を解決するための手段】

【0007】

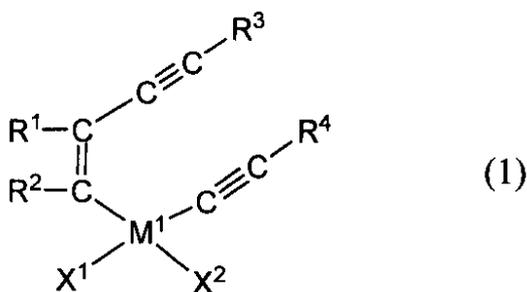
上記課題を解決し得た本発明のベンゾメタロールの合成方法は、

下記ジイン化合物(1)と、

【0008】

【化1】

20



【0009】

[式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、それぞれ同一または異なって、水素、または、アルキル基、アリール基、アルコキシ基およびアリールオキシ基のいずれかを介した/または介さない、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、スルファニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスファニル基、ホスフィニル基、ホスホリル基、イソシアノ基、シアナト基、チオシアナト基、カルバモイル基、ホルミル基、ホルミルオキシ基、シリル基、スタンニル基、ボリル基またはヘテロ環基を意味するか、またはR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とが共同して、ヘテロ原子を介し/または介さずに、単環状/または縮合環状に結合した基を意味する。ここで、上記単環状または縮合環状に結合した基は、さらに、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、SiおよびGeのいずれかを介し/または介さずに、水素、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、スルファニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスファニル基、ホスフィニル基、ホスホリル基、イソシアノ基、シアナト基、チオシアナト基、カルバモイル基、ホルミル基、ホルミルオキシ基、シリル基、スタンニル基、ボリル基またはヘテロ環基を、置換基として有していてもよい。また、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は、それぞれ同一または異なって、水素、または、アルキル基、アリール基、アル

30

40

50

コキシ基およびアリールオキシ基のいずれかを介したノまたは介さない、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、スルファニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスファニル基、ホスフィニル基、ホスホリル基、イソシアノ基、シアナト基、チオシアナト基、カルバモイル基、ホルミル基、ホルミルオキシ基、シリル基、スタンニル基、ボリル基またはヘテロ環基を意味する。また、M<sup>1</sup>は、S iまたはG eを意味し、X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>は、それぞれ同一もしくは異なって、水素、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、アミノ基を意味する。]

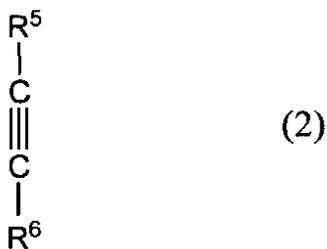
10

【0010】

下記モノイン化合物(2)とから、

【0011】

【化2】



20

【0012】

[式(2)中、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>は、それぞれ同一または異なって、水素、または、アルキル基、アリール基、アルコキシ基およびアリールオキシ基のいずれかを介したノまたは介さない、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、スルファニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスファニル基、ホスフィニル基、ホスホリル基、イソシアノ基、シアナト基、チオシアナト基、カルバモイル基、ホルミル基、ホルミルオキシ基、シリル基、スタンニル基、ボリル基またはヘテロ環基を意味する。]

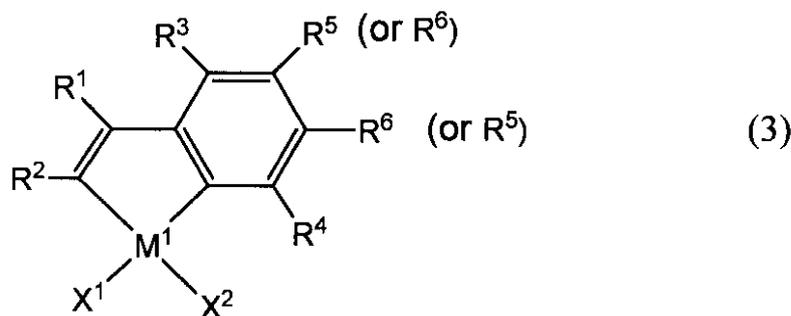
30

【0013】

[2+2+2]付加環化反応によって、下記ベンゾメタロール(3)を合成するところに特徴を有する。

【0014】

【化3】



40

[式中、R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>、M<sup>1</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は上記と同じ意味である。]

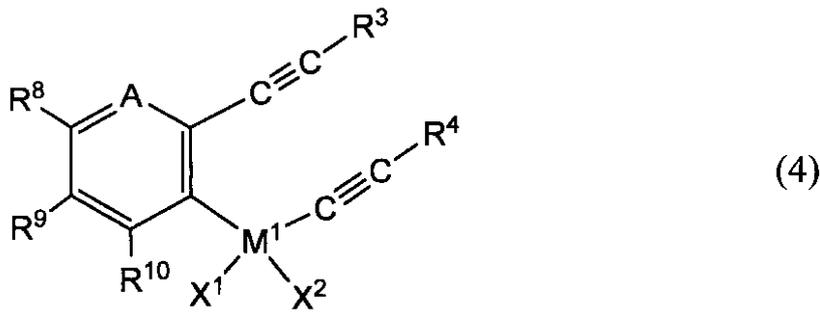
【0015】

上記ジイン化合物(1)は下記式で表される化合物(4)であってもよい。

50

【 0 0 1 6 】

【 化 4 】



10

【 0 0 1 7 】

[ 式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $M^1$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ は、上記と同じ意味であり、 $A$ は $N$ または $C - R^7$ であり、 $R^7 \sim R^{10}$ は、それぞれ同一または異なって、水素、または、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、 $Si$ および $Ge$ のいずれかを介し/または介さずに、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、スルファニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスファニル基、ホスフィニル基、ホスホリル基、イソシアノ基、シアナト基、チオシアナト基、カルバモイル基、ホルミル基、ホルミルオキシ基、シリル基、スタンニル基、ボリル基またはヘテロ環基を意味する。]

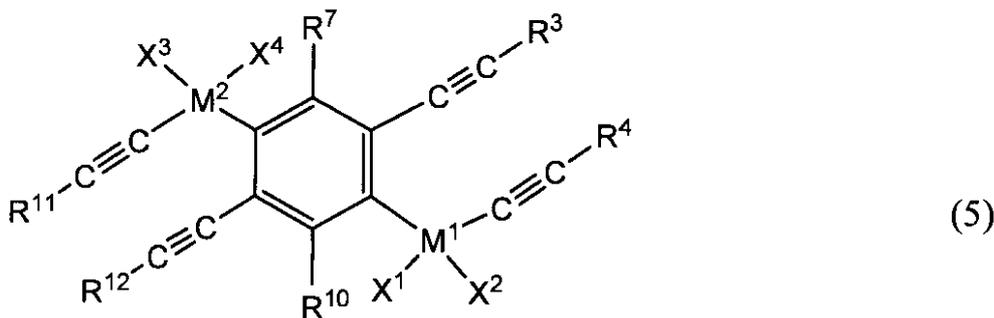
20

【 0 0 1 8 】

また、上記ジイン化合物(4)として下記テトライン化合物(5)を用い、上記モノイン化合物(2)との[2 + 2 + 2]付加環化反応によって、下記構造のトリベンゾジメタロール(6)を合成することもできる。

【 0 0 1 9 】

【 化 5 】



30

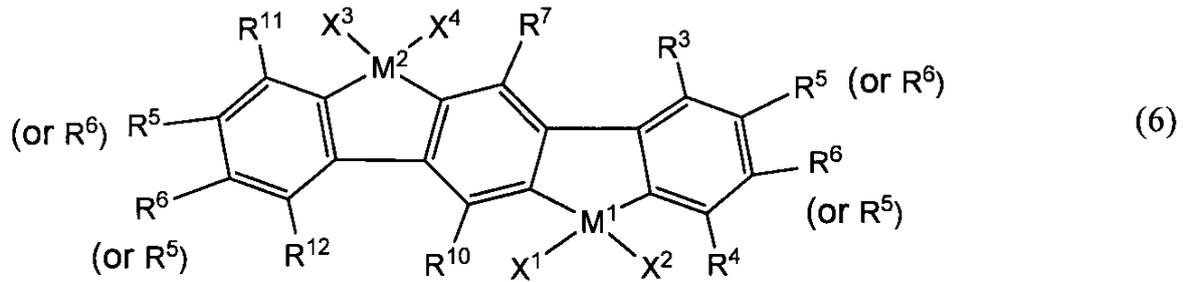
【 0 0 2 0 】

[ 式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $M^1$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ は、それぞれ同一または異なって、上記と同じ意味であり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、同一または異なって、 $R^3$ 、 $R^4$ と同じ意味であり、 $M^2$ は $M^1$ と同一または異なって $Si$ または $Ge$ を意味し、 $X^3$ 、 $X^4$ は、同一または異なって、 $X^1$ 、 $X^2$ と同じ意味である。]

40

【 0 0 2 1 】

【化6】

[ 式中、 $R^3 \sim R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ 、 $M^1$ 、 $M^2$ 、 $X^1 \sim X^4$ は、上記と同じ意味である。]

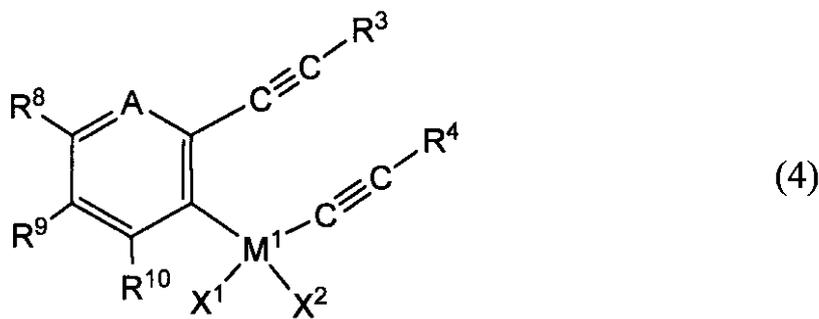
10

【0022】

なお、本発明には、上記式で表されるトリベンゾジメタロール(6)、下記式で表される新規ジイン化合物(4)ならびに新規テトライン化合物(5)が含まれる。

【0023】

【化7】

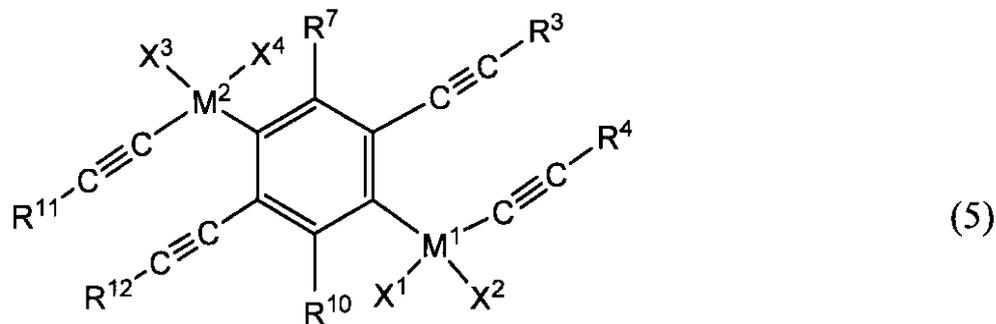


20

[ 式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $A$ 、 $R^8 \sim R^{10}$ 、 $M^1$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ は、上記と同じ意味である。]

【0024】

【化8】



30

[ 式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ 、 $M^1$ 、 $M^2$ 、 $X^1 \sim X^4$ は、上記と同じ意味である。

]

【発明の効果】

【0025】

40

本発明の合成方法は、ジイン化合物とモノイン化合物とを、[2+2+2]付加環化反応させてベンゾメタロールを得るので、特殊な触媒や製造装置を必要とせず、容易にベンゾメタロールを合成することができるようになった。また、新規なジイン化合物およびテトライン化合物は、製造が容易であり、取扱い性にも優れている。さらに、出発原料であるジイン化合物(テトライン化合物も含む)やモノイン化合物に、[2+2+2]付加環化反応に対して不活性な置換基を導入しておけば、これらの置換基を持つベンゾメタロールを合成することができるため、置換基を適宜選択することで機能材料としての性能を自由にコントロールすることができる。よって、得られるベンゾメタロールは、有機EL素子の電子輸送層や、発光材料等の電気・光機能材料として適用可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

50

## 【 0 0 2 6 】

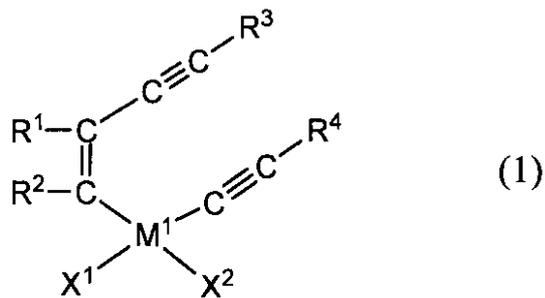
本発明の合成方法は、ジイン化合物(1)とモノイン化合物(2)との[2+2+2]付加環化反応によって、ベンゾメタロール(3)を合成するものである。なお、本発明のジイン化合物(1)は、厳密な意味でのジイン化合物ではなく、ジイン以上のトリインやテトラインも含まれ、[2+2+2]付加環化反応に関与するジイン構造を有する化合物を全てジイン化合物(1)とする。よって、ジイン化合物(1)には、テトライン化合物(5)も含まれることとなる。また、本発明の「ベンゾメタロール」には、ベンゾシロールおよびベンゾゲルモールが含まれ、さらには、シロール環とゲルモール環の両方を持つものも含まれる。

## 【 0 0 2 7 】

本発明で用いられるジインは、下記一般式(1)で表される。

## 【 0 0 2 8 】

## 【化9】



## 【 0 0 2 9 】

上記ジイン化合物(1)のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が互いに結合して環を成さない場合には、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、それぞれ同一または異なって、水素、または、アルキル基(-R)、アリール基(-Ar)、アルコキシ基(-OR)、アリールオキシ基(-OAr)のいずれかを介した/または介さない、ハロゲン(-F, -Cl, -Br, -I)、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基(-C≡C)、アルケニル基(-C=C)、パーフルオロアルキル基(-Rf)、アルキルカルボニル基(-C(=O)R)、アリールカルボニル基(-C(=O)Ar)、アルキルカルボニルオキシ基(-OC(=O)R)、アリールカルボニルオキシ基(-OC(=O)Ar)、アルキルオキシカルボニルオキシ基(-OC(=O)OR)、アリールオキシカルボニルオキシ基(-OC(=O)OAr)、アミノ基(-NH<sub>2</sub>)、ニトロ基(-NO<sub>2</sub>)、ニトロソ基(-NO)、アゾ基(-N=NH)、スルファニル基(-SR)、スルホニル基(-SO<sub>2</sub>R)、スルフィニル基(-S(=O)R)、ホスファニル基(-PR<sub>2</sub>)、ホスフィニル基(-P(=O)R<sub>2</sub>)、ホスホリル基(-P(=O)(OR)<sub>2</sub>)、イソシアノ基(-NC)、シアナト基(-OCN)、チオシアナト基(-SCN)、カルバモイル基(-C(=O)NH<sub>2</sub>)、ホルミル基(-CHO)、ホルミルオキシ基(-OC(=O)H)、シリル(Si)基、スタニル(Sn)基、ボリル(B)基またはヘテロ環基を意味する。

## 【 0 0 3 0 】

M<sup>1</sup>は、SiまたはGeを意味し、X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>は、それぞれ同一もしくは異なって、水素、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、アミノ基を意味する。

## 【 0 0 3 1 】

上記例示において、Rは、炭素数1~18程度までのアルキル基を意味し、直鎖状、分岐したもの、脂環構造を有するものの、いずれも含まれる。具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等である。また、Arは、芳香族性を有する5員環以上の環式化合物であって、ベンゼン、ナフタレン等の炭素環(ビフェニル等も含む)、O

10

20

30

40

50

, N, S等を含む複素環等を意味する。この定義は、以下においても同様である。これらの環式化合物は後述する置換基を有していてもよい。

## 【0032】

R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は、それぞれ同一または異なって、水素、または、アルキル基、アリール基、アルコキシ基およびアリールオキシ基のいずれかを介した/または介さない、ハロゲン、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキニル基、アルケニル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、スルファニル基、スルホニル基、スルフィニル基、ホスファニル基、ホスフィニル基、ホスホリル基、イソシアノ基、シアナト基、チオシアナト基、カルバモイル基、ホルミル基、ホルミルオキシ基、シリル基、スタニル基、ボリル基またはヘテロ環基を意味する。

10

## 【0033】

ジイン化合物(1)においては、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>とが共同して、ヘテロ原子を介し/または介さずに、単環状/または縮合環状に結合した構造を採ることもできる。ヘテロ原子の例としては、N, O, S等が挙げられ、これらの原子が環の中に組み込まれていてもよい。ジイン化合物(1)のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>とが環を構成している場合は、この環と、付加環化反応によって新たに形成される6員環とが、メタロール環を構成することとなる。

## 【0034】

ジイン化合物(1)のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>とが環を構成している場合は、その環は置換基を有していてもよい。このときの置換基としては、R<sup>3</sup>またはR<sup>4</sup>として例示した基が、そのまま該当する。もちろん、R<sup>3</sup>またはR<sup>4</sup>と同一の基である必要はない(以下においても同様)。

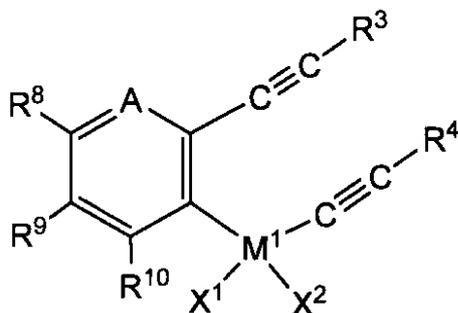
20

## 【0035】

ジイン化合物(1)のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>とが環を構成している場合の好ましい化合物は、下記構造の化合物(4)である。

## 【0036】

## 【化10】



(4)

30

## 【0037】

上記式(4)中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、M<sup>1</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は、上記と同じ意味であり、AはNまたはC-R<sup>7</sup>である。また、R<sup>7</sup>~R<sup>10</sup>は、R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>として例示した基が、具体例として該当する。なお、この化合物は新規なジインであり、本発明に含まれる。上記ジイン化合物(4)を原料として用いると、反応生成物は、ジベンゾメタロールまたはベンゾピリジノメタロール(AがN(ピリジン環)の場合)となる。

40

## 【0038】

上記ジイン化合物(4)の好適な具体例としては、ジメチル(フェニルエチニル)[2-(フェニルエチニル)フェニル]シラン、ジメチル(1-ヘプチニル)[2-(フェニルエチニル)フェニル]シラン、ジメチル(1-ヘプチニル)[2-(1-ヘプチニル)フェニル]シラン、ジメチル(フェニルエチニル)[2-(フェニルエチニル)-3-ピリジル]シラン、1,4-ビス({2-[ジメチル(フェニルエチニル)シリル]フェニル}エチニル)ベンゼン、ジメチル(フェニルエチニル)[2-(フェニルエチニル)フ

50

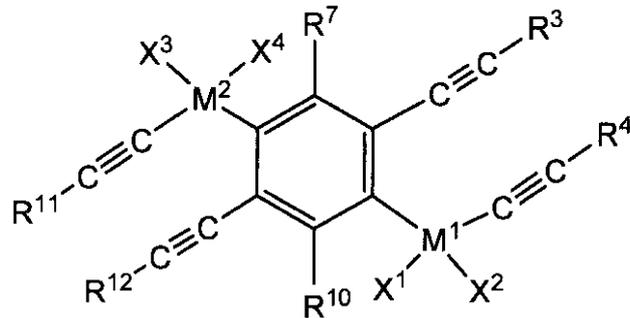
エニル]ゲルマン等が挙げられる。

【0039】

本発明では、ジイン化合物(4)の一例として、下記式で表されるテトライン化合物(5)を用いることもできる。

【0040】

【化11】



(5)

10

【0041】

[式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 、 $M^1$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ は、それぞれ同一または異なって、上記と同じ意味であり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ は、同一または異なって、 $R^3$ 、 $R^4$ と同じ意味であり、 $M^2$ は $M^1$ と同一または異なってSiまたはGeを意味し、 $X^3$ 、 $X^4$ は、同一または異なって、 $X^1$ 、 $X^2$ と同じ意味である。]

20

【0042】

上記テトライン化合物(5)は新規化合物であり、本発明に含まれる。上記テトライン化合物(5)の好適な具体例としては、1,4-ビス[ジメチル(フェニルエチニル)シリル]-2,5-ジ(フェニルエチニル)ベンゼン、1,4-ビス(ジメチル[(4-tert-ブチルフェニル)エチニル]シリル)-2,5-ビス[(4-tert-ブチルフェニル)エチニル]ベンゼン等が挙げられる。

【0043】

ジイン化合物(1)または(4)やテトライン化合物(5)の反応相手は、下記式で表されるモノイン化合物(2)である。

【0044】

【化12】



(2)

30

【0045】

上記式中、 $R^5$ と $R^6$ は、 $R^3$ または $R^4$ として例示した基がそのまま該当する。 $R^5$ と $R^6$ は、同一であっても、異なっても構わない。モノイン化合物(2)の好適な具体例としては、1,4-ジメトキシ-2-ブチン、1,4-ビス(tert-ブチルオキシ)-2-ブチン、ジメトキシ-2-ブチン、2-ブチン-1,4-ブタンジオール、4-オクチン、アセチレンジカルボン酸ジメチル、1-メトキシ-2-ヘキシン等が挙げられる。

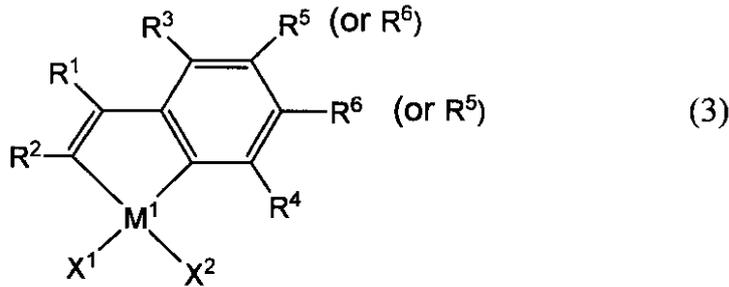
【0046】

ジイン化合物(1)とモノイン化合物(2)との[2+2+2]付加環化反応を行うことにより、下記構造のベンゾメタロールが生成する。

【0047】

40

【化13】



[式中、 $R^1 \sim R^6$ 、 $M^1$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ は上記と同じ意味である。]

10

【0048】

[2+2+2]付加環化反応は、触媒を用いて行うことが好ましい。触媒としては、 $MCl(PPh_3)_3$ 、 $MCl(CO)(PPh_3)_3$ 、 $[MCl(cod)]_2$ 、 $[MCl(cod)]_2$ -ホスフィン配位子等が利用可能である。ここで、 $M$ は、 $Rh$ または $Ir$ であり、 $PPh_3$ はトリフェニルホスフィンであり、 $cod$ は1,5-シクロオクタジエンであり、ホスフィン配位子は、単座または二座の三級ホスフィン配位子である。

【0049】

上記付加環化反応は、溶媒中に行ってもよい。用い得る溶媒としては、トルエン、 $m$ -キシレン、オクタン、シクロヘキサン等の炭化水素類；1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,2-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジブチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル類等が挙げられる。

20

【0050】

反応温度は特に限定されないが、30~200が好ましい。より好ましい温度の下限は60、さらに好ましい下限は80である。また、より好ましい温度の上限は180、さらに好ましい上限は145である。反応時間も特に限定されないが、1~60時間が好ましい。より好ましい反応時間の下限は6時間、さらに好ましい下限は12時間である。また、より好ましい反応温度の上限は48時間、さらに好ましい上限は24時間である。反応後は、常法によって精製する。

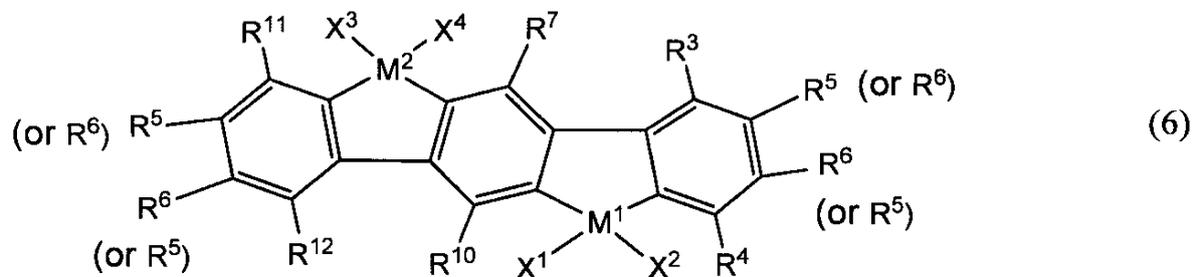
【0051】

30

テトライン化合物(5)を用いた場合の反応生成物は、下記式(6)で表されるラダー型ベンゾメタロールである。

【0052】

【化14】



40

[式中、 $R^3 \sim R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ 、 $M^1$ 、 $M^2$ 、 $X^1 \sim X^4$ は、上記と同じ意味である。]

【0053】

上記ラダー型ベンゾメタロール(6)は新規化合物であり、本発明に含まれる。上記ラダー型ベンゾメタロール(6)の好適な具体例としては、2,3,8,9-テトラ(メトキシメチル)-6,6,12,12-テトラメチル-1,4,7,10-テトラフェニル-6,12-ジシラインデノ[1,2-b]フルオレン、2,3,8,9-テトラ(tert-ブチルオキシメチル)-6,6,12,12-テトラメチル-1,4,7,10-テトラ(4-tert-ブチルフェニル)-6,12-ジシラインデノ[1,2-b]フ

50

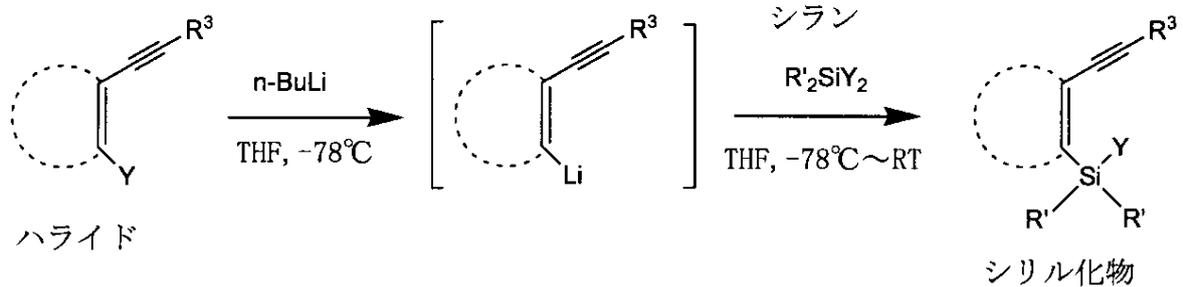
ルオレン等が挙げられる。

【0054】

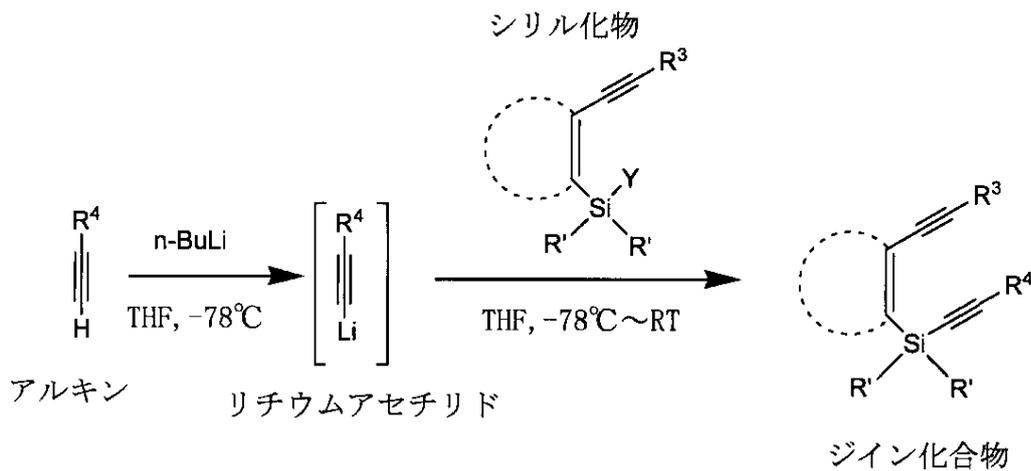
前記したジイン化合物(1)のうち、例えば、 $R^1$ および $R^2$ の部分が環状であるジイン化合物は、次の方法によって合成することができる。

【0055】

【化15】



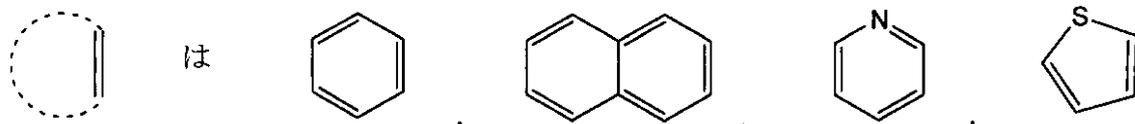
10



20

【0056】

【化16】



などを表す。

30

【0057】

なお、上記反応スキーム中、 $R^3$ 、 $R^4$ は前記ジイン化合物(1)の $R^3$ 、 $R^4$ と同じ意味であり、 $R'$ は、水素、炭素数1~18のアルキル基、アリアル基、ハロゲンのいずれかを表し、 $Y$ は、ハロゲン(特に、ClまたはBr)である。またRTは室温(22)の意味である。

40

【0058】

上記反応は、ハライドを出発原料としてリチウム化し、 $R'_2SiY_2$ によりシリル化し、別途、アルキンをリチウム化したリチウムアセチリドと反応させて、ジイン化合物を得るというものである。具体的には、以下のように行えばよい。

【0059】

1. 例えば、-78 のハライドのテトラヒドロフラン(THF)溶液に、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液を滴下し、1時間程度攪拌して、ハライドをリチオ化する。

2. 上記リチオ化物を含む溶液を、-78 の $R'_2SiY_2$ のTHF溶液に滴下して、室温(22)下で10~30時間程度、攪拌する。

50

3. 反応液にヘキサンを加えて反応を停止させる。
4. 揮発性物質を減圧留去し、シリル化物を得る。
5. -78 のアルキンのTHF溶液に、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液を滴下し、1時間程度攪拌して、リチウムアセチリドを発生させる。
6. 前記シリル化物のTHF溶液を上記(5)のリチウムアセチリド溶液に滴下して、室温(22)下で10~30時間程度、攪拌する。
7. 反応液に冷水を加えて反応を停止させる。
8. エーテル抽出後、乾燥、精製等を行えば、ジイン化合物(1)が得られる。

**【0060】**

ジイン化合物(4)やテトライン化合物(5)も上記方法を適用して得ることができる

10

**【実施例】****【0061】**

以下実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例で用いた測定装置および測定条件は、次の通りである。

**【0062】****[<sup>1</sup>H NMR]**

重クロロホルム(CDC1<sub>3</sub>)または重ベンゼン(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)を用いて、バリアン社製の「Gemini 2000」により測定した。化学シフトは、テトラメチルシラン(SiMe<sub>4</sub>)から低磁場側での100万分の1(ppm; スケール)として記録し、NMR溶媒(CDC1<sub>3</sub>: 7.26; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 7.16)中の残留水素核を参照とした。

20

**【0063】****[高分解能質量分析計(HRMS)]**

日本電子(株)社製の「JMS-SX102A」により、電子イオン化法(EI)または高速原子衝撃法(FAB)を用いて測定した。

**【0064】****[発光量子効率]**

アジレント・テクノロジー社製の8543型紫外可視分光光度計を用いて、生成物のヘキサン溶液の250nmでの吸光度を測定する。同一の溶液の上記蛍光スペクトルから、蛍光強度(蛍光ピーク面積)を求める。同一試料について、濃度の異なる溶液を数種類作り、上記と同様にして吸光度と蛍光強度を求め、横軸が吸光度、縦軸が蛍光強度であるグラフを作成する。標準試料として、キニーネ硫酸塩・二水和物の0.1M硫酸溶液と、アントラセンのエタノール溶液について、同様の測定を行い、それぞれグラフを作成する。ある試料(生成物)についてのグラフ(左下がりの直線となる)の傾きをG<sub>S</sub>、キニーネ硫酸塩・二水和物の0.1M硫酸溶液のグラフの傾きをG<sub>R1</sub>、アントラセンのエタノール溶液のグラフの傾きをG<sub>R2</sub>、ヘキサンの屈折率をn<sub>S</sub>、0.1M硫酸の屈折率をn<sub>R1</sub>、エタノールの屈折率をn<sub>R2</sub>、キニーネ硫酸塩・二水和物の発光量子効率(文献値)をY<sub>R1</sub>、アントラセンの発光量子効率(文献値)をY<sub>R2</sub>として、試料(生成物)の発光量子効率Y<sub>S</sub>を以下の式で求めた。ここで、n<sub>S</sub>=1.3749、n<sub>R1</sub>=1.333、n<sub>R2</sub>=1.3634、Y<sub>R1</sub>=0.54、Y<sub>R2</sub>=0.27である。

30

40

**【0065】**

【数 1】

$$Y_{S1} = Y_{R1} \times \frac{G_S}{G_{R1}} \times \left( \frac{n_S}{n_{R1}} \right)^2$$

$$Y_{S2} = Y_{R2} \times \frac{G_S}{G_{R2}} \times \left( \frac{n_S}{n_{R2}} \right)^2$$

$$Y_S = \frac{Y_{S1} + Y_{S2}}{2}$$

【0066】

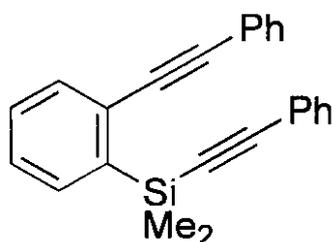
10

実施例 1

下記式で表されるジメチル(フェニルエチニル)[2-(フェニルエチニル)フェニル]シラン:化合物No. 1を合成する。

【0067】

【化17】



20

【0068】

- 78 の 2-(2-フェニルエチニル)プロモベンゼン 3.35 g のテトラヒドロフラン溶液 22 mL に、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液(1.54 M)を 10 mL 滴下した。- 78 で 1 時間攪拌した後、反応液を - 78 のジメチルジクロロシラン 3.33 g 含むテトラヒドロフラン溶液 22 mL に滴下した。室温(22 ) 下で 20 時間攪拌した後、反応液にヘキサンを加えて反応を停止させた。揮発性物質を減圧留去し、クロロジメチル(2-フェニルエチニルフェニル)シランの粗生成物を得た。

【0069】

30

- 78 のエチニルベンゼン 1.59 g のテトラヒドロフラン溶液 12 mL に、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液(1.54 M)を 15.6 mL 滴下した。- 78 で 1 時間攪拌した後、クロロジメチル(2-フェニルエチニルフェニル)シランのテトラヒドロフラン溶液 9 mL を滴下した。室温下で 20 時間攪拌した後、反応液に冷水を加えて反応を停止させ、エーテルで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後ろ過し、得られた溶液の揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)で精製し、3.72 g の上記化合物 No. 1 を得た。

【0070】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) の結果:

0.66 (s, 6H), 7.27~7.40 (m, 9H), 7.64~7.49 (m, 2H), 7.55~7.60 (m, 2H), 7.88~7.91 (m, 1H)

40

HRMS (EI) の結果:

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>Si (M<sup>+</sup>): 理論値: 336.1334 ; 実測値: 336.1335

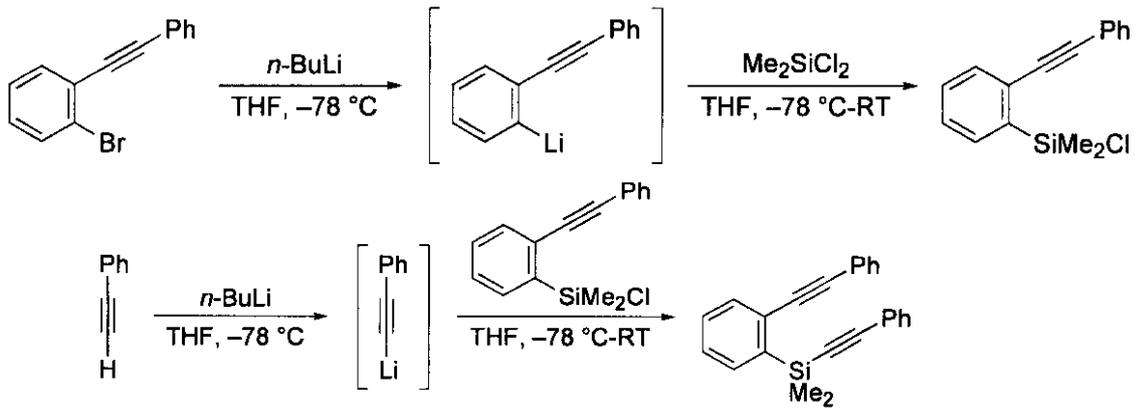
C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>Si: 理論値: C = 85.66, H = 5.99 ; 実測値: C = 85.41, H = 5.99

【0071】

上記反応のスキームは以下の通りである。

【0072】

## 【化18】



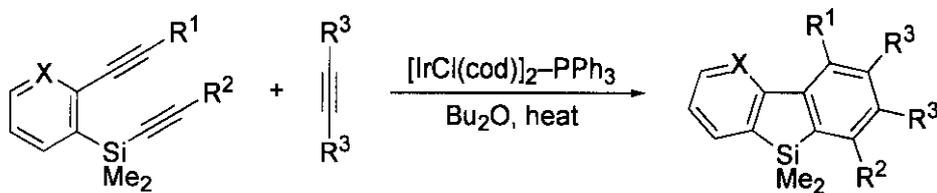
10

## 【0073】

以下の実施例2～9は、下記スキームで表せる。

## 【0074】

## 【化19】



20

X = CH, N

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Ph, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, H

R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>OMe, CH<sub>2</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, CO<sub>2</sub>Me

## 【0075】

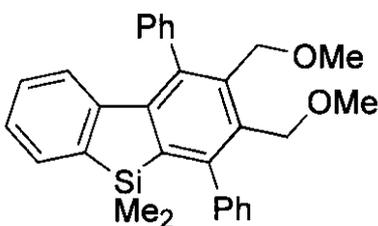
## 実施例2

下記式で表される2,3-ジ(メトキシメチル)-9,9-ジメチル-1,4-ジフェニル-9-シラフルオレン：化合物No. 2を合成する。

30

## 【0076】

## 【化20】



## 【0077】

アルゴンガス雰囲気下、クロロ(1,5-シクロオクタジエン)イリジウム二量体([IrCl(cod)]<sub>2</sub>) 5.0 mgとトリフェニルホスフィン(PPh<sub>3</sub>) 7.9 mgを含むジブチルエーテル溶液0.6 mLに、実施例1で得られたジメチル(フェニルエチニル)[2-(フェニルエチニル)フェニル]シラン101.0 mgと、1,4-ジメトキシ-2-ブチン68.5 mgとを含むジブチルエーテル溶液3.0 mLを添加した。反応液を24時間、110 °Cで加熱攪拌した後、室温まで冷却し、揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物を薄層クロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル=10：1(体積比：以下同じ))で精製し、116.8 mgの上記化合物No. 2を得た。

40

## 【0078】

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)の結果：

50

0.04 (s, 6H), 3.20 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 4.27 (s, 2H), 4.33 (s, 2H), 6.34 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 6.91 ~ 6.67 (m, 1H), 7.10 (dt, J = 7.2, 0.9 Hz, 1H), 7.39 ~ 7.55 (m, 11H)

HRMS (EI) の結果:

$C_{30}H_{30}O_2Si$  ( $M^+$ ): 理論値: 450.2015 ; 実測値: 450.2013

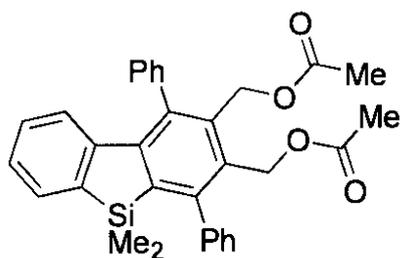
【0079】

実施例 3

下記式で表される 2,3-ジ(アセトキシメチル)-9,9-ジメチル-1,4-ジフェニル-9-シラフルオレン: 化合物 No. 3 を合成する。

【0080】

【化 21】



10

20

【0081】

アルゴンガス雰囲気下、 $[IrCl(cod)]_2$  5.0 mg と  $PPh_3$  7.9 mg を含むジブチルエーテル溶液 0.6 mL に、ジメチル(フェニルエチニル)[2-(フェニルエチニル)フェニル]シラン 101.0 mg と、2-ブチン-1,4-ジオール 51.7 mg とを含むジブチルエーテル溶液 3.0 mL を添加した。反応液を 24 時間、110 で加熱撹拌した後、室温まで冷却し、揮発性物質を減圧留去した。氷冷下、得られた粗生成物にピリジン 2 mL および無水酢酸 0.23 mL を添加し、その後室温で 12 時間撹拌した。冷水により反応を停止させ、エーテル抽出を行った。有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。固体成分を濾別し、揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物を薄層クロマトグラフィー(ヘキサン: 酢酸エチル = 3: 1) で精製し、78.8 mg の上記化合物 No. 3 を得た。

30

【0082】

$^1H$ NMR ( $CDCl_3$ ) の結果:

0.04 (s, 6H), 1.99 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 4.93 (s, 2H), 4.99 (s, 2H), 6.28 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.93 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.11 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.32 ~ 7.36 (m, 4H), 7.44 ~ 7.51 (m, 7H)

HRMS (EI) の結果:

$C_{32}H_{30}O_4Si$  ( $M^+$ ): 理論値: 506.1913 ; 実測値: 506.1913

【0083】

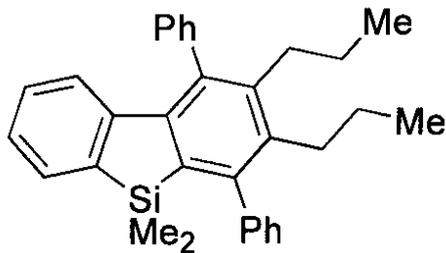
実施例 4

下記式で表される 2,3-ジプロピル-9,9-ジメチル-1,4-ジフェニル-9-シラフルオレン: 化合物 No. 4 を合成する。

【0084】

40

## 【化22】



## 【0085】

アルゴンガス雰囲気下、 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  10.1 mg と  $\text{PPh}_3$  15.7 mg を含むジブチルエーテル溶液 0.6 mL に、ジメチル(フェニルエチニル)[2-(フェニルエチニル)フェニル]シラン 101.0 mg と、4-オクチン 66.1 mg とを含むジブチルエーテル溶液 3.0 mL を添加した。反応液を 24 時間、110 で加熱撹拌した後、室温まで冷却し、揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物を薄層クロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル = 20 : 1)で精製し、99.8 mg の上記化合物 No. 4 を得た。

10

## 【0086】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) の結果：

0.09 (s, 6H), 0.74 (t,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 3H), 0.80 (t,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 3H), 1.54 ~ 1.68 (m, 4H), 2.57 ~ 2.70 (m, 4H), 6.62 (d,  $J = 6.9 \text{ Hz}$ , 1H), 6.93 ~ 7.02 (m, 2H), 7.13 ~ 7.35 (m, 10H), 7.42 ~ 7.45 (m, 1H)

20

HRMS (EI) の結果：

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Si}$  ( $\text{M}^+$ ) : 理論値 : 446.2430 ; 実測値 : 446.2434

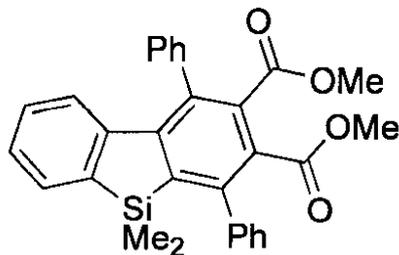
## 【0087】

## 実施例 5

下記式で表される 9,9-ジメチル-1,4-ジフェニル-9-シラフルオレン-2,3-ジカルボン酸ジメチル：化合物 No. 5 を合成する。

## 【0088】

## 【化23】



30

## 【0089】

アルゴンガス雰囲気下、 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  13.4 mg と  $\text{PPh}_3$  21.0 mg を含むジブチルエーテル溶液 0.8 mL に、ジメチル(フェニルエチニル)[2-(フェニルエチニル)フェニル]シラン 67.3 mg とアセチレンジカルボン酸ジメチル 113.7 mg とを含むジブチルエーテル溶液 4.0 mL を添加した。反応液を 24 時間、145 で加熱撹拌した後、室温まで冷却し、揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物を薄層クロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル = 3 : 1)で精製し、13.1 mg の上記化合物 No. 5 を得た。

40

## 【0090】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) の結果：

0.07 (s, 6H), 3.46 (s, 3H), 3.49 (s, 3H), 6.49 (d,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , 1H), 6.96 (dt,  $J = 7.8, 1.5 \text{ Hz}$ , 1H), 7

50

. 15 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.31 ~ 7.56 (m, 10H)

HRMS (FAB) の結果:

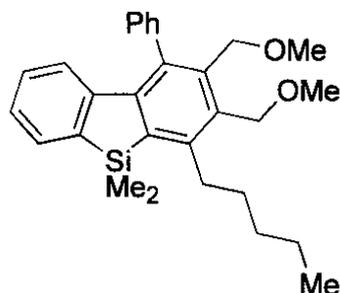
$C_{30}H_{26}O_4Si$  ( $M^+$ ): 理論値: 478.1600 ; 実測値: 478.1604  
【0091】

実施例 6

下記式で表される 2,3-ジ(メトキシメチル)-9,9-ジメチル-1-ペンチル-4-フェニル-9-シラフルオレン: 化合物 No. 6 を合成する。

【0092】

【化24】



10

【0093】

アルゴンガス雰囲気下、 $[IrCl(cod)]_2$  5.0 mg と  $PPh_3$  7.9 mg を含むジブチルエーテル溶液 0.6 mL に、ジメチル(1-ヘプチニル)[2-(フェニルエチニル)フェニル]シラン 99.2 mg と、1,4-ジメトキシ-2-ブチン 68.5 mg とを含むジブチルエーテル溶液 3.0 mL を添加した。反応液を 24 時間、110 で加熱攪拌した後、室温まで冷却し、揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物を薄層クロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル = 10:1)で精製し、108.5 mg の上記化合物 No. 6 を得た。

20

【0094】

$^1H$ NMR ( $CDCl_3$ ) の結果:

0.46 (s, 6H), 0.97 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 1.42 ~ 1.55 (m, 4H), 1.61 ~ 1.72 (m, 2H), 2.82 ~ 2.88 (m, 2H), 3.14 (s, 3H), 3.51 (s, 3H), 4.13 (s, 2H), 4.58 (s, 2H), 6.23 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 6.89 (dt, J = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 7.09 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 7.28 ~ 7.31 (m, 2H), 7.43 ~ 7.47 (m, 3H), 7.52 (dt, J = 7.1, 0.8 Hz, 1H)

30

HRMS (EI) の結果:

$C_{29}H_{36}O_2Si$  ( $M^+$ ): 理論値: 444.2485 ; 実測値: 444.2491  
【0095】

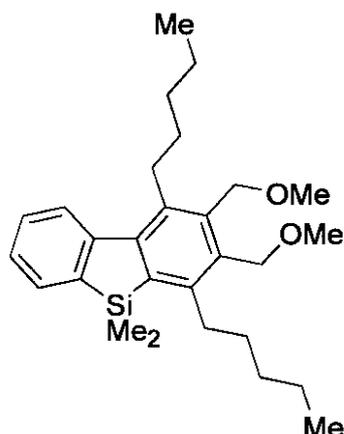
実施例 7

下記式で表される 2,3-ジ(メトキシメチル)-9,9-ジメチル-1,4-ジペンチル-9-シラフルオレン: 化合物 No. 7 を合成する。

40

【0096】

## 【化25】



10

## 【0097】

アルゴンガス雰囲気下、 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  5.0 mg と  $\text{PPh}_3$  7.9 mg を含むジブチルエーテル溶液 0.6 mL に、ジメチル(1-ヘプチニル)[2-(1-ヘプチニル)フェニル]シラン 97.4 mg と、1,4-ジメトキシ-2-ブチン 68.5 mg とを含むジブチルエーテル溶液 3.0 mL を添加した。反応液を 24 時間、145 で加熱撹拌した後、室温まで冷却し、揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物を薄層クロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル = 10 : 1)で精製し、91.0 mg の上記化合物 No. 7 を得た。

20

## 【0098】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) の結果：

0.42 (s, 6H), 0.94 (t,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 3H), 0.98 (t,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 3H), 1.34 ~ 1.65 (m, 10H), 1.72 ~ 1.84 (m, 2H), 2.75 ~ 2.80 (m, 2H), 3.05 ~ 3.10 (m, 2H), 3.50 (s, 3H), 3.51 (s, 3H), 4.52 (s, 2H), 4.59 (s, 2H), 7.25 (t,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 1H), 7.43 (t,  $J = 8.3 \text{ Hz}$ , 1H), 7.63 (d,  $J = 6.0 \text{ Hz}$ , 1H), 7.92 (d,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , 1H)

HRMS (EI) の結果：

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Si}$  ( $\text{M}^+$ ) : 理論値 : 438.2954 ; 実測値 : 438.2955

30

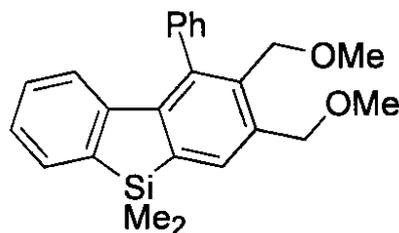
## 【0099】

実施例 8

下記式で表される 2,3-ジ(メトキシメチル)-9,9-ジメチル-4-フェニル-9-シラフルオレン：化合物 No. 8 を合成する。

## 【0100】

## 【化26】



40

## 【0101】

アルゴンガス雰囲気下、 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  10.1 mg と  $\text{PPh}_3$  15.7 mg を含むジブチルエーテル溶液 0.6 mL に、ジメチル(エチニル)[2-(フェニルエチニル)フェニル]シラン 78.1 mg と、1,4-ジメトキシ-2-ブチン 68.5 mg とを含むジブチルエーテル溶液 3.0 mL を添加した。反応液を 24 時間、110 で加熱撹拌した後、室温まで冷却し、揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物を薄層ク

50

ロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル = 10 : 1）で精製し、28.2 mg の上記化合物 No. 8 を得た。

## 【0102】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) の結果：

0.43 (s, 6H), 3.14 (s, 3H), 3.52 (s, 3H), 4.15 (s, 2H), 4.66 (s, 2H), 6.25 (d,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , 1H), 6.92 (d,  $J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1H), 7.10 (t,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 1H), 7.30 ~ 7.32 (m, 2H), 7.47 ~ 7.49 (m, 3H), 7.56 (d,  $J = 6.9 \text{ Hz}$ , 1H), 7.75 (s, 1H)

HRMS (EI) の結果：

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$  ( $\text{M}^+$ ) : 理論値 : 374.1702 ; 実測値 : 374.1695

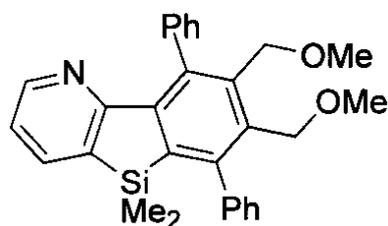
## 【0103】

実施例 9

下記式で表される 6, 7 - ジ (メトキシメチル) - 9, 9 - ジメチル - 5, 8 - ジフェニル - 4 - アザ - 9 - シラフルオレン : 化合物 No. 9 を合成する。

## 【0104】

【化 27】



## 【0105】

アルゴンガス雰囲気下、 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  6.7 mg と  $\text{PPh}_3$  10.5 mg を含むジブチルエーテル溶液 0.4 mL に、ジメチル (フェニルエチニル) [2 - (フェニルエチニル) - 3 - ピリジル] シラン 67.5 mg と、1, 4 - ジメトキシ - 2 - ブチン 45.7 mg とを含むジブチルエーテル溶液 2.0 mL を添加した。反応液を 24 時間、110 で加熱攪拌した後、室温まで冷却し、揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物を薄層クロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル = 10 : 1）で精製し、40.3 mg の上記化合物 No. 9 を得た。

## 【0106】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) の結果：

0.03 (s, 6H), 3.18 (s, 3H), 3.22 (s, 3H), 4.26 (s, 2H), 4.33 (s, 2H), 6.86 (dd,  $J = 6.9, 4.8 \text{ Hz}$ , 1H), 7.27 ~ 7.47 (m, 10H), 7.68 (dd,  $J = 6.9, 1.8 \text{ Hz}$ , 1H), 8.06 (dd,  $J = 5.1, 1.8 \text{ Hz}$ , 1H)

HRMS (FAB) の結果：

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{NO}_2\text{Si}$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  : 理論値 : 452.2046 ; 実測値 : 452.2047

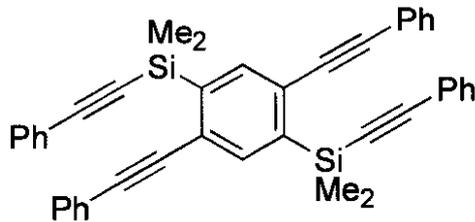
## 【0107】

実施例 10

下記式で表される 1, 4 - ビス [ジメチル (フェニルエチニル) シリル] - 2, 5 - ジ (フェニルエチニル) ベンゼン : 化合物 No. 10 を合成する。

## 【0108】

## 【化28】



## 【0109】

1,4-ジブromo-2,5-ジ(フェニルエチニル)ベンゼンを4.36g含む-78のTHF溶液17mLに、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液(1.43M)を17mL滴下した。-78で1時間攪拌した後、反応液を、ジメチルジクロロシランを5.12g含む-78のTHF溶液17mLに滴下した。室温下で20時間攪拌した後、この反応液にヘキサンを加えて反応を停止させた。揮発性物質を減圧留去し、1,4-ビス(クロロジメチルシリル)-2,5-ジ(フェニルエチニル)ベンゼンの粗生成物を得た。

10

## 【0110】

エチニルベンゼンを4.09g含む-78のTHF溶液10mLに、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液(1.43M)を21mL滴下した。-78で1時間攪拌した後、上記1,4-ビス(クロロジメチルシリル)-2,5-ジ(フェニルエチニル)ベンゼンのTHF溶液8mLを滴下した。室温下で20時間攪拌した後、この反応液に冷水を加えて反応を停止させ、エーテルで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後ろ過し、得られた溶液の揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物を再結晶(クロロホルム/ヘキサン)により精製した。0.48gの上記化合物No.10が得られた。

20

## 【0111】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )の結果:

0.67 (s, 12H), 7.27~7.36 (m, 12H), 7.46~7.49 (m, 4H), 7.56~7.60 (m, 4H), 8.04 (s, 2H)

HRMS (FAB)の結果:

$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{Si}_2$  ( $\text{M}^+$ ): 理論値: 594.2199 ; 実測値: 594.2202

## 【0112】

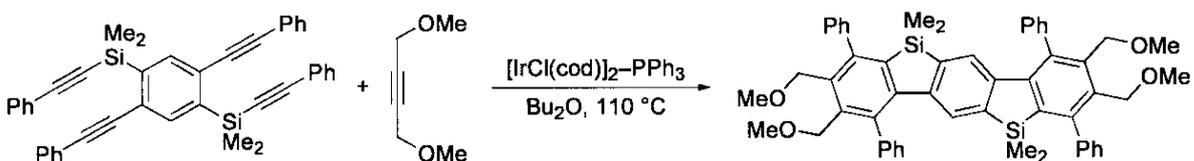
## 実施例11

下記反応式によって、2,3,8,9-テトラ(メトキシメチル)-6,6,12,12-テトラメチル-1,4,7,10-テトラフェニル-6,12-ジシラインデノ[1,2-b]フルオレン:化合物No.11を合成する。

30

## 【0113】

## 【化29】



40

## 【0114】

アルゴンガス雰囲気下、 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  10.1mgと $\text{PPh}_3$  15.7mgを含むジブチルエーテル溶液0.6mLに、1,4-ビス[ジメチル(フェニルエチニル)シリル]-2,5-ジ(フェニルエチニル)ベンゼン178.5mgと、1,4-ジメトキシ-2-ブチン137.0mgとを含むジブチルエーテル溶液3.0mLを添加した。反応液を24時間、110で加熱攪拌した後、室温まで冷却し、揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー(クロロホルム:酢酸エチル=2:1)に通し、溶媒を減圧留去した。得られた固体を、再結晶(ジクロロメタン/ヘキサン)により精製し、186.3mgの上記化合物No.11を得た。

50

## 【 0 1 1 5 】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) の結果 :

- 0.26 (s, 12 H), 3.16 (s, 6 H), 3.21 (s, 6 H), 4.27 (s, 8 H), 6.10 (s, 2 H), 7.28 ~ 7.34 (m, 8 H), 7.40 ~ 7.43 (m, 12 H)

HRMS (EI) の結果 :

$\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{Si}_2$  ( $\text{M}^+$ ) : 理論値 : 822.3561 ; 実測値 : 822.3561

発光量子効率 は 0.91 であった。

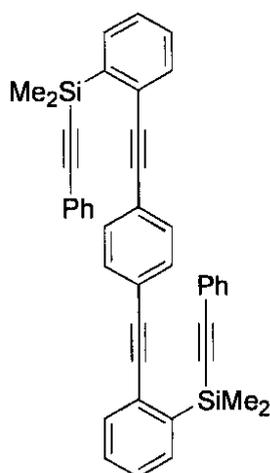
## 【 0 1 1 6 】

実施例 12

下記式で表される 1, 4 - ビス ( { 2 - [ ジメチル ( フェニルエチニル ) シリル ] フェニル } エチニル ) ベンゼン : 化合物 No. 12 を合成する。

## 【 0 1 1 7 】

【 化 3 0 】



## 【 0 1 1 8 】

1, 4 - ビス ( 2 - ブロモフェニルエチニル ) ベンゼンを 2.21 g 含む - 78 の THF 溶液 10 mL に、n - ブチルリチウム - ヘキサン溶液 ( 1.55 M ) を 7 mL 滴下した。 - 78 で 1 時間攪拌した後、反応液を、ジメチルジクロロシランを 4.58 g 含む - 78 の THF 溶液 20 mL に滴下した。室温下で 20 時間攪拌した後、この反応液にヘキサンを加えて反応を停止させた。揮発性物質を減圧留去し、1, 4 - ビス { [ 2 - ( クロロジメチルシリル ) フェニル ] エチニル } ベンゼンの粗生成物を得た。

## 【 0 1 1 9 】

エチニルベンゼンを 2.07 g 含む - 78 の THF 溶液 20 mL に、n - ブチルリチウム - ヘキサン溶液 ( 1.55 M ) を 8 mL 滴下した。 - 78 で 1 時間攪拌した後、上記 1, 4 - ビス { [ 2 - ( クロロジメチルシリル ) フェニル ] エチニル } ベンゼンの THF 溶液 10 mL を滴下した。室温下で 20 時間攪拌した後、この反応液に冷水を加えて反応を停止させ、エーテルで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後ろ過し、得られた溶液の揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物を再結晶 ( ジクロロメタン / ヘキサン ) により精製した。0.85 g の上記化合物 No. 12 が得られた。

## 【 0 1 2 0 】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) の結果 :

0.68 (s, 12 H), 7.27 ~ 7.33 (m, 6 H), 7.36 ~ 7.45 (m, 4 H), 7.46 ~ 7.50 (m, 4 H), 7.55 (s, 4 H), 7.59 ~ 7.62 (m, 2 H), 7.88 ~ 7.91 (m, 2 H)

HRMS (FAB) の結果 :

$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{Si}_2$  ( $\text{M}^+$ ) : 理論値 : 594.2199 ; 実測値 : 594.2200

10

20

30

40

50

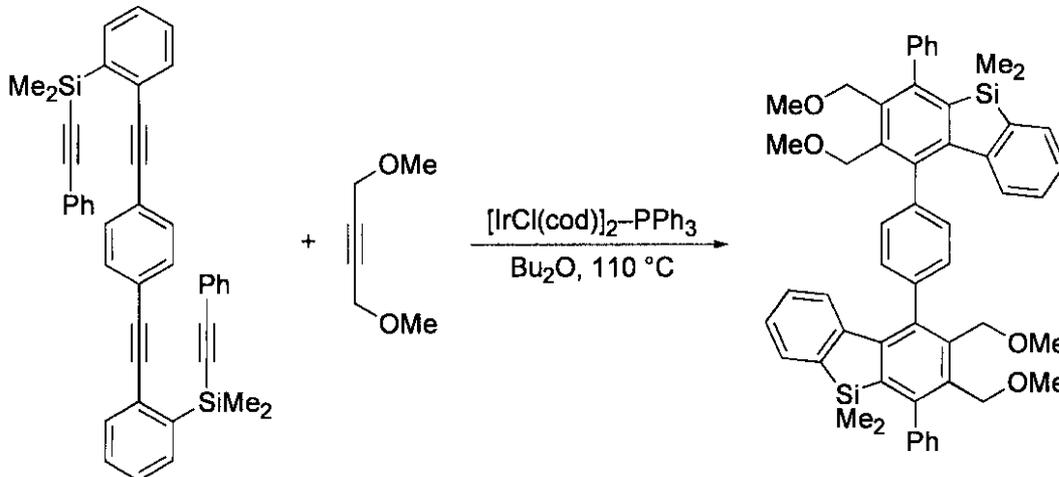
## 【 0 1 2 1 】

## 実施例 1 3

下記反応式によって、4, 4' - (1, 4 - フェニレン) ビス [9, 9 - ジメチル - 2, 3 - ジ (メトキシメチル) - 1 - フェニル - 9 - シラフルオレン] : 化合物 No. 1 3 を合成する。

## 【 0 1 2 2 】

## 【 化 3 1 】



10

20

## 【 0 1 2 3 】

アルゴンガス雰囲気下、 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  6.7 mg と  $\text{PPh}_3$  10.5 mg を含むジブチルエーテル溶液 0.4 mL に、1, 4 - ビス ( { 2 - [ ジメチル (フェニルエチニル) シリル ] フェニル } エチニル ) ベンゼン 119.0 mg と、1, 4 - ジメトキシ - 2 - ブチン 91.3 mg とを含むジブチルエーテル溶液 2.0 mL を添加した。反応液を 24 時間、110 で加熱攪拌した後、室温まで冷却し、揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー (クロロホルム : 酢酸エチル = 1 : 2) に通し、溶媒を減圧留去した。得られた固体を、再結晶 (ジクロロメタン / ヘキサン) により精製し、158.5 mg の上記化合物 No. 1 3 を得た。

## 【 0 1 2 4 】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) の結果 :

0.06 (s, 12H), 3.30 (s, 6H), 3.39 (s, 6H), 4.38 (s, 4H), 4.55 (s, 4H), 6.74 (d,  $J = 8.1\text{ Hz}$ , 2H), 7.04 (t,  $J = 7.5\text{ Hz}$ , 2H), 7.16 (t,  $J = 6.9\text{ Hz}$ , 2H), 7.42 ~ 7.54 (m, 12H), 7.60 (s, 4H)

HRMS (FAB) の結果 :

$\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{Si}_2$  ( $\text{M}^+$ ) : 理論値 : 822.3561 ; 実測値 : 822.3561

30

## 【 0 1 2 5 】

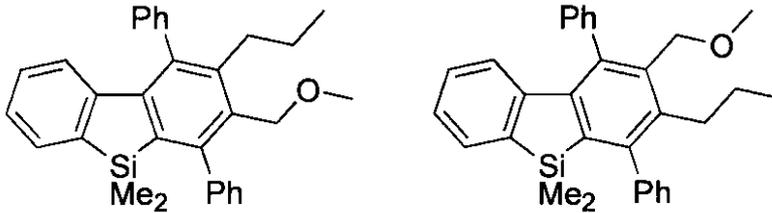
## 実施例 1 4

下記反応式によって、2 - メトキシメチル - 9, 9 - ジメチル - 1, 4 - ジフェニル - 3 - プロピル - 9 - シラフルオレンと 3 - メトキシメチル - 9, 9 - ジメチル - 1, 4 - ジフェニル - 2 - プロピル - 9 - シラフルオレンの混合物 : 化合物 No. 1 4 を合成する。

40

## 【 0 1 2 6 】

## 【化32】



## 【0127】

アルゴンガス雰囲気下、 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  5.0 mg と  $\text{PPh}_3$  7.9 mg を含むジブチルエーテル溶液 0.6 mL に、ジメチル(1-フェニルエチニル)[2-(フェニルエチニル)フェニル]シラン 101.0 mg と、1-メトキシ-2-ヘキシン 67.3 mg とを含むジブチルエーテル溶液 3.0 mL を添加した。反応液を 24 時間、110 で加熱撹拌した後、室温まで冷却し、揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物を薄層クロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル = 10 : 1)で精製し、75.4 mg (生成物比 3.5 : 1)の上記化合物(混合物) No. 14 を得た。

10

## 【0128】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) の結果：

主生成物： 0.00 (s, 6H), 0.75 (t,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 3H), 1.41 ~ 1.51 (m, 2H), 2.47 ~ 2.53 (m, 2H), 3.20 (s, 3H), 4.20 (s, 2H), 6.19 (d,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , 1H), 6.88 (dt,  $J = 8.1, 1.5 \text{ Hz}$ , 1H), 7.06 (t,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 1H), 7.33 ~ 7.54 (m, 11H)

20

副生成物： 0.00 (s, 6H), 0.81 (t,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 3H), 1.47 ~ 1.56 (m, 2H), 2.50 ~ 2.56 (m, 2H), 3.16 (s, 3H), 4.16 (s, 2H), 6.28 (d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 1H), 6.89 ~ 6.94 (m, 1H), 7.04 ~ 7.11 (m, 1H), 7.34 ~ 7.55 (m, 11H)

HRMS (EI) の結果：(混合物の結果)

$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{OSi}$  ( $\text{M}^+$ ) : 理論値 : 448.2222 ; 実測値 : 448.2223

30

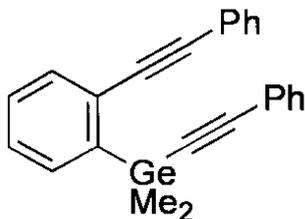
## 【0129】

## 実施例 15

下記式で表されるジメチル(フェニルエチニル)[2-(フェニルエチニル)フェニル]ゲルマン：化合物 No. 15 を合成する。

## 【0130】

## 【化33】



40

## 【0131】

2-(2-フェニルエチニル)プロモベンゼンを 1.5 g 含む -78 のテトラヒドロフラン (THF) 溶液 10 mL に、*n*-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 (1.58 M) を 3.7 mL 滴下した。-78 で 1 時間撹拌した後、反応液を、ジメチルジクロロゲルマンを 2.00 g 含む -78 の THF 溶液 10 mL に滴下した。室温下で 20 時間撹拌した後、この反応液にヘキサンを加えて反応を停止させた。揮発性物質を減圧留去し、クロロジメチル(2-フェニルエチニルフェニル)ゲルマンの粗生成物を得た。

## 【0132】

50

エチニルベンゼンを 1.18 g 含む -78 の THF 溶液 15 mL に、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液 (1.58 M) を 3.7 mL 滴下した。-78 で 1 時間攪拌した後、上記クロロジメチル (2-フェニルエチニルフェニル)ゲルマンの THF 溶液 15 mL を滴下した。室温下で 20 時間攪拌した後、この反応液に冷水を加えて反応を停止させ、エーテルで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後ろ過し、得られた溶液の揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で精製した。0.32 g の上記化合物 No. 15 が得られた。

## 【0133】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) の結果:

0.86 (s, 6H), 7.31~7.43 (m, 3H), 7.37~7.43 (m, 5H), 7.52~7.55 (m, 2H), 7.58~7.64 (m, 3H), 7.92~7.95 (m, 1H)

HRMS (EI) の結果:

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Ge}$  ( $\text{M}^+$ ): 理論値: 382.0777 ; 実測値: 382.0776

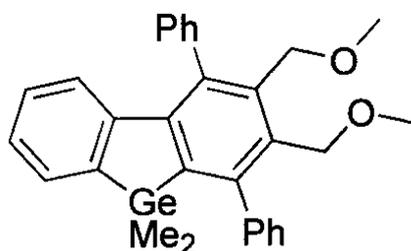
## 【0134】

## 実施例 16

下記式で表される 2,3-ジ(メトキシメチル)-9,9-ジメチル-1,4-ジフェニル-9-ゲルマフルオレン: 化合物 No. 16 を合成する。

## 【0135】

## 【化34】



## 【0136】

アルゴンガス雰囲気下、 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  7.1 mg と  $\text{PPh}_3$  11.1 mg を含むジブチルエーテル溶液 0.4 mL に、ジメチル(フェニルエチニル)[2-(フェニルエチニル)フェニル]ゲルマン 80.3 mg と、1,4-ジメトキシ-2-ブチン 47.9 mg とを含むジブチルエーテル溶液 2.1 mL を添加した。反応液を 24 時間、145 で加熱攪拌した後、室温まで冷却し、揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物を薄層クロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 10:1) で精製し、75.4 mg の上記化合物 No. 16 を得た。

## 【0137】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) の結果:

0.18 (s, 6H), 3.18 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 4.23 (s, 2H), 6.38 (d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 1H), 6.89 (dt,  $J = 7.8, 1.5 \text{ Hz}$ , 1H), 7.09 (t,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 1H), 7.37~7.52 (m, 11H)

HRMS (FAB) の結果:

$\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{GeO}_2$  ( $\text{M}^+ + \text{H}$ ): 理論値: 497.1536 ; 実測値: 497.1532

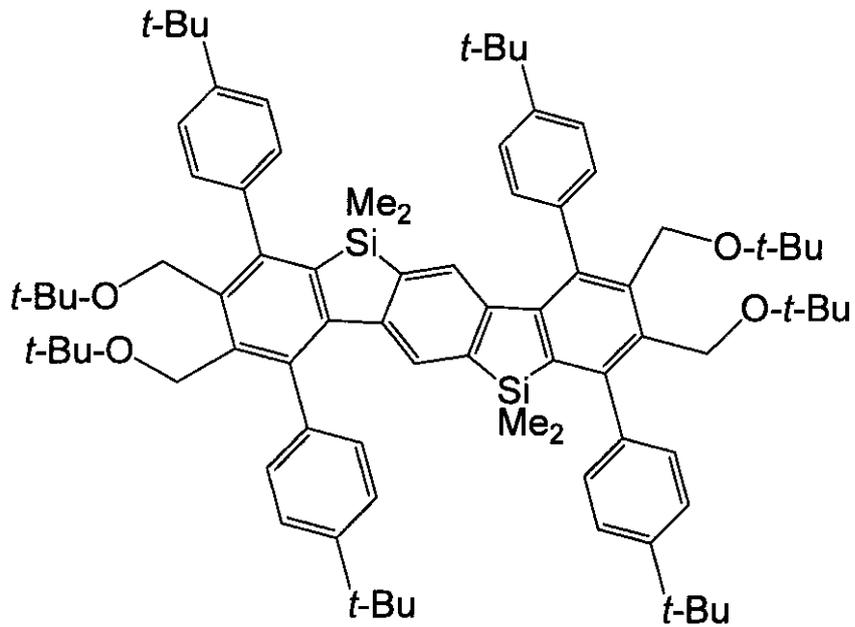
## 【0138】

## 実施例 17

下記式で表される 2,3,8,9-テトラ(tert-ブチルオキシメチル)-6,6,12,12-テトラメチル-1,4,7,10-テトラ(4-tert-ブチルフェニル)-6,12-ジシラインデノ[1,2-b]フルオレン; 化合物 No. 17 を合成する。

【 0 1 3 9 】

【 化 3 5 】



10

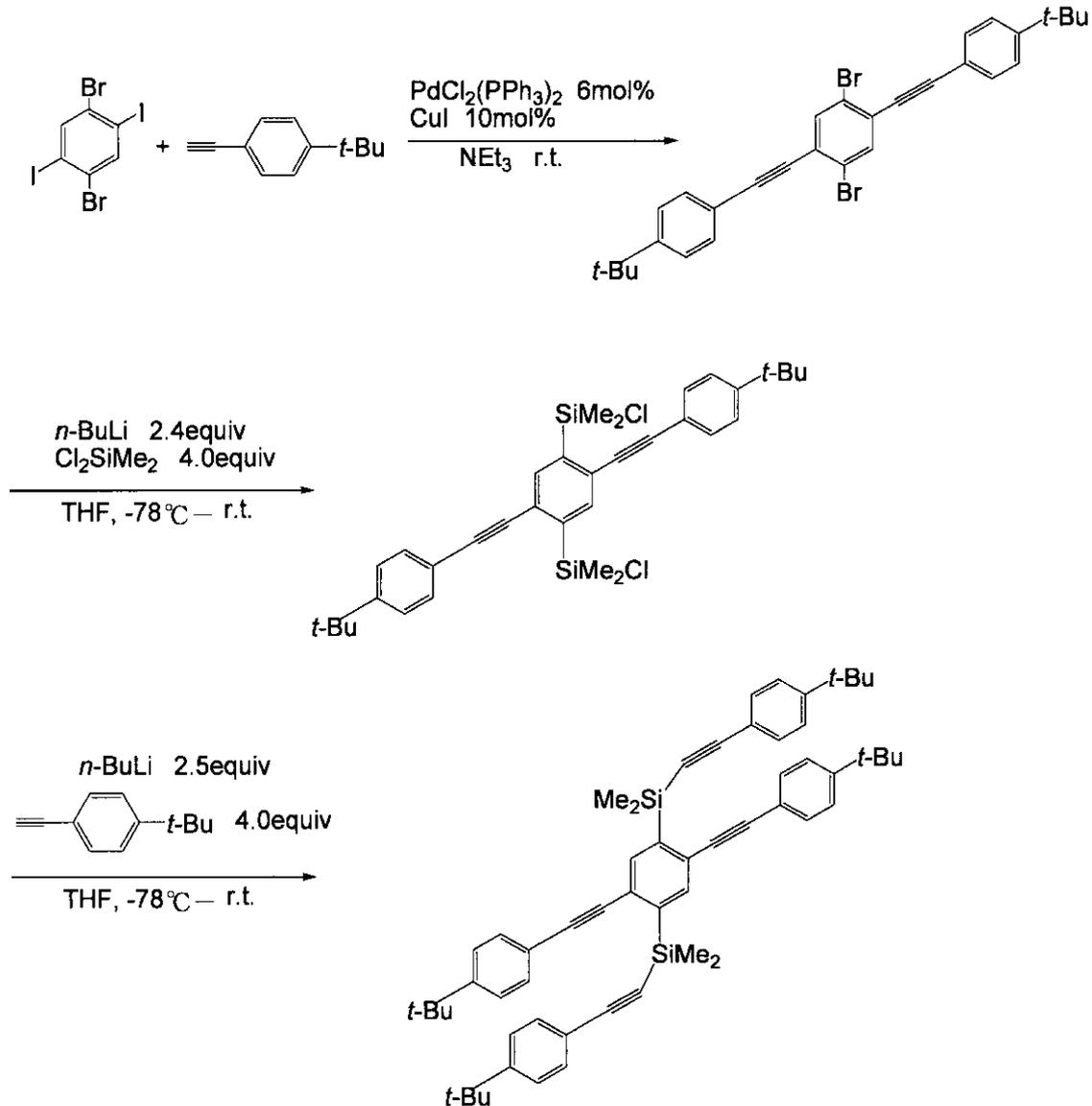
【 0 1 4 0 】

まず、下記スキームで表されるテトライン化合物としての1,4-ビス(ジメチル[(4-tert-ブチルフェニル)エチニル]シリル)-2,5-ビス[(4-tert-ブチルフェニル)エチニル]ベンゼンの合成を行った。

【 0 1 4 1 】

20

## 【化36】



10

20

30

## 【0142】

1,4-ジブromo-2,5-ジヨードベンゼンを3.9g含むトリエチルアミン溶液48mLに、4-(tert-ブチル)エチニルベンゼン2.5g、ヨウ化銅(I)152mgおよびジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)を順次加え、室温で終夜撹拌した。反応終了後、揮発性物質を減圧留去し、クロロホルムを加えた。このクロロホルム溶液を飽和塩化アンモニウム水溶液および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄後、有機層を硫酸マグネシウムにより乾燥後、濾過し、揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー(ヘキサン)により精製し、1,4-ジブromo-2,5-ビス[(4-tert-ブチルフェニル)エチニル]ベンゼンを得た。

40

## 【0143】

-78の1,4-ジブromo-2,5-ビス[(4-tert-ブチルフェニル)エチニル]ベンゼンを1.8g含むテトラヒドロフラン溶液6.0mLに、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液(1.54M)を5.0mL滴下した。-78で1時間撹拌後、反応液を-78のジクロロジメチルシランを1.7g含むテトラヒドロフラン溶液6.0mLに滴下した。室温で終夜撹拌後、反応液にヘキサンを加えて反応を停止させた。揮発性物質を減圧留去し、1,4-ビス[(4-tert-ブチルフェニル)エチニル]-2,5-ビス(クロロジメチルシリル)ベンゼンの粗生成物を得た。

## 【0144】

50

- 78 の 4 - tert - ブチルエチニルベンゼンを 2 . 1 g 含むテトラヒドロフラン溶液 3 . 3 mL に、n - ブチルリチウム - ヘキサン溶液 ( 1 . 5 4 M ) を 5 . 3 mL 滴下した。 - 78 で 1 時間攪拌後、1 , 4 - ビス [ ( 4 - tert - ブチルフェニル ) エチニル ] - 2 , 5 - ビス ( クロロジメチルシリル ) ベンゼンを含むテトラヒドロフラン溶液 3 . 3 mL を滴下した。室温で 2 0 時間攪拌後、反応液に冷水を加えて反応を停止させ、クロロホルムで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過し、揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物を再結晶 ( クロロホルム - ヘキサン ) により精製し、1 , 4 - ビス ( ジメチル [ ( 4 - tert - ブチルフェニル ) エチニル ] シリル ) - 2 , 5 - ビス ( 4 - tert - ブチルフェニル ) エチニル ] ベンゼンを得た。

【 0 1 4 5 】

$^1\text{H NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  ) の結果 :

0 . 6 6 ( s , 1 2 H ) , 1 . 3 0 ( s , 1 8 H ) , 1 . 3 3 ( s , 1 8 ) , 7 . 3 0 ( d ,  $J = 8 . 7 \text{ Hz}$  , 4 H ) , 7 . 3 7 ( d ,  $J = 8 . 4 \text{ Hz}$  , 4 H ) , 7 . 4 2 ( d ,  $J = 8 . 7 \text{ Hz}$  , 4 H ) , 7 . 5 1 ( d ,  $J = 8 . 4 \text{ Hz}$  , 4 H )

続いて、前記化合物 No . 1 7 を合成した。

【 0 1 4 6 】

アルゴンガス雰囲気下、 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  6 . 7 mg と  $\text{PPh}_3$  1 0 . 5 mg を含むジブチルエーテル溶液 0 . 4 mL に、1 , 4 - ビス ( ジメチル [ ( 4 - tert - ブチルフェニル ) エチニル ] シリル ) - 2 , 5 - ビス [ ( 4 - tert - ブチルフェニル ) エチニル ] ベンゼン 1 6 3 . 9 mg と、1 , 4 - ビス ( tert - ブチルオキシ ) - 2 - ブチン 1 5 8 . 6 mg とを含むジブチルエーテル溶液 2 . 0 mL を添加した。反応液を 2 4 時間、1 1 0 で加熱攪拌した後、室温まで冷却し、揮発性物質を減圧留去した。得られた粗生成物を薄層クロマトグラフィー ( ヘキサン : 酢酸エチル = 5 : 1 ) で精製し、1 9 4 . 7 mg の 2 , 3 , 8 , 9 - テトラ ( tert - ブチルオキシメチル ) - 6 , 6 , 1 2 , 1 2 - テトラメチル - 1 , 4 , 7 , 1 0 - テトラ ( 4 - tert - ブチルフェニル ) - 6 , 1 2 - ジシラインデノ [ 1 , 2 - b ] フルオレン ( 上記化合物 No . 1 7 ) を得た。

【 0 1 4 7 】

$^1\text{H NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$  ) の結果 :

0 . 3 2 ( s , 1 2 H ) , 0 . 9 3 ( s , 9 H ) , 0 . 9 7 ( s , 9 H ) , 1 . 3 3 ( s , 9 H ) , 1 . 3 7 ( s , 9 H ) , 4 . 2 2 ( s , 8 H ) , 6 . 3 1 ( s , 2 H ) , 7 . 2 0 ( d ,  $J = 8 . 1 \text{ Hz}$  , 4 H ) , 7 . 2 4 ( d ,  $J = 8 . 1 \text{ Hz}$  , 4 H ) , 7 . 3 7 ( d ,  $J = 8 . 1 \text{ Hz}$  , 4 H ) , 7 . 4 2 ( d ,  $J = 8 . 1 \text{ Hz}$  , 4 H )

発光量子効率 は 0 . 9 4 であった。

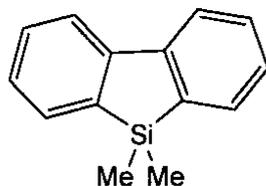
【 0 1 4 8 】

参考例 1

前記した非特許文献 3 に記載の方法で、下記式で表される 1 , 1 - ジメチルシラフルオレンを合成した。発光量子効率を測定したところ、0 . 1 0 であった。

【 0 1 4 9 】

【 化 3 7 】



【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 5 0 】

本発明法では容易にベンゾメタロールを合成することができるので、出発原料のジインやテトラインの置換基を適宜選択することで、得られるベンゾメタロールの性能を自由に

10

20

30

40

50

コントロールすることができる。よって、得られたベンゾメタロールは、電子機器、例えば有機EL素子、太陽電池、コンデンサ、燃料電池、二次電池、センサー、ディテクター、光回路、光導波路、トランジスタ、電気回路などの構成部材、有機EL素子の中間層（正孔輸送層または電子輸送層等）、太陽電池の光電変換層等の電気・光機能材料として適用可能である。

## フロントページの続き

- (72)発明者 村上 正浩  
京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内
- (72)発明者 松田 学則  
京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内
- (72)発明者 門脇 詳  
京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内
- (72)発明者 呉屋 剛  
京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内

審査官 水島 英一郎

- (56)参考文献 特開2007-169187(JP,A)  
特開2004-292743(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 7/08  
H01L 31/00  
C09B 23/00  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)