

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/132467

発行日 平成29年2月2日 (2017.2.2)

(43) 国際公開日 平成28年9月4日 (2014.9.4)

(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	4H048
C07F 5/04 (2006.01)	C07F 5/04 C	
C07C 1/20 (2006.01)	C07C 1/20	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 56 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2015-502708 (P2015-502708)	(71) 出願人	504139662 国立大学法人名古屋大学
(21) 国際出願番号	PCT/JP2013/072775		愛知県名古屋市千種区不老町 1 番
(22) 国際出願日	平成25年8月26日 (2013.8.26)	(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2013-37820 (P2013-37820)	(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25年2月27日 (2013.2.27)	(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	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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノケージ及びその中間体、並びにこれらの製造方法

(57) 【要約】

分岐型カーボンナノチューブの接合ユニットになり得るカーボンナノケージを簡便に合成する方法を提供することを目的とする。

8 個以上の環が単結合で連結した箱形化合物 (B) であって、該環同士は、環中に存在する sp^2 混成炭素原子又は sp^3 混成炭素原子同士が結合しており、特定の基を 2 ~ 4 個、置換基を有していてもよい 1, 4 - シクロヘキシレン基を 6 個、置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基を 0 個以上からなる、箱形化合物。当該箱形化合物のシクロヘキサン環部をベンゼン環に変換して、分岐型カーボンナノチューブの接合ユニットになり得るカーボンナノケージが得られる。

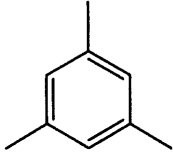
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

8 個以上の環が単結合で連結した箱形化合物 (B) であって、
該環同士は、環中に存在する s p 2 混成炭素原子又は s p 3 混成炭素原子同士が結合して
おり、

(1) 式 :

【化 1】



10

で示される基が 2 ~ 4 個、

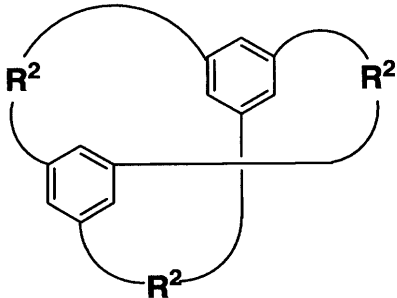
(2) 置換基を有していてもよい 1, 4 - シクロヘキシレン基が 6 個、及び

(3) 置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基が 0 個以上
からなる、箱形化合物。

【請求項 2】

一般式 (I I a) :

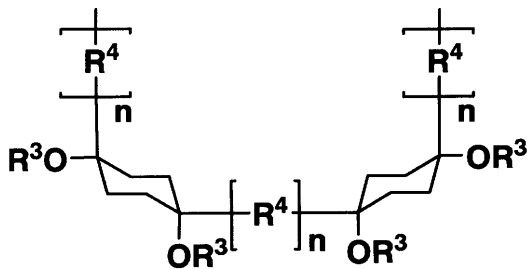
【化 2】



20

[式中、3 個の R ² は同じか又は異なり、それぞれ、一般式 (I I a - 1) :

【化 3】



30

(式中、R ³ 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 ⁴ は同じか
又は異なり、それぞれ置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基 ; n 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 2 価の基である。]

で示される化合物である、請求項 1 に記載の箱形化合物。

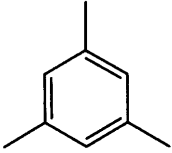
【請求項 3】

8 個以上の環が単結合で連結したカゴ形化合物 (A) であって、

該環同士は、環中に存在する s p 2 混成炭素原子同士が結合しており、

(1) 式 :

【化 4】



で示される基が 2 ~ 4 個、及び

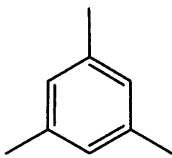
(3) 置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基が 6 個以上
からなる、カゴ形化合物の製造方法であって、

8 個以上の環が単結合で連結した箱形化合物 (B) であって、

該環同士は、環中に存在する s p 2 混成炭素原子又は s p 3 混成炭素原子同士が結合して
おり、

(1) 式：

【化 5】



で示される基が 2 ~ 4 個、

(2) 置換基を有していてもよい 1 , 4 - シクロヘキシレン基が 6 個、及び

(3) 置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基が 0 個以上

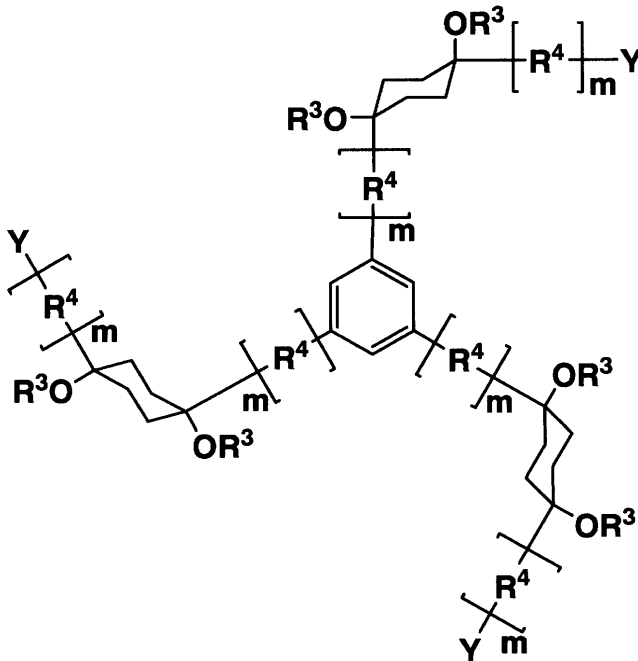
からなる、箱形化合物が有するシクロヘキサン環部をベンゼン環に変換する変換工程
を備える、製造方法。

【請求項 4】

前記変換工程の前に、さらに、

一般式 (I I I) :

【化 6】



[式中、R³ 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；R⁴ は同じか
又は異なり、それぞれ置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基；m は同じか又
は異なり、それぞれ 0 以上の整数；Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又は
一般式 (I I I - 1) :

10

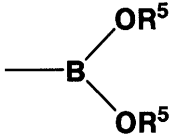
20

30

40

50

【化 7】



(式中、 R^5 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^5 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。]

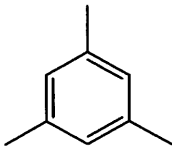
で示される化合物 (I I I) をカップリングさせるカップリング工程を備える、請求項 3 に記載の製造方法。

10

【請求項 5】

8 個以上の環が単結合で連結したカゴ形化合物であって、該環同士は、環中に存在する sp^2 混成炭素原子同士が結合しており、(1) 式：

【化 8】



で示される基が 2 ~ 4 個、及び

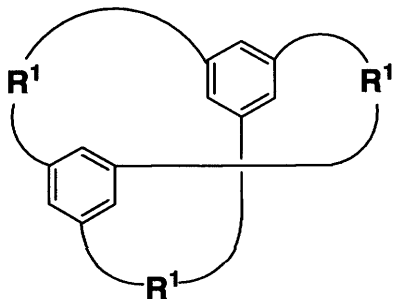
(2) 置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基が 6 個以上からなる、カゴ形化合物。

20

【請求項 6】

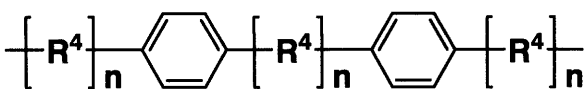
一般式 (I a) :

【化 9】



[式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ、一般式 (I a - 1) :

【化 10】



(式中、 R^4 は同じか又は異なり、それぞれ置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基 ; n 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 2 価の基である。]

30

で示される化合物である、請求項 5 に記載のカゴ形化合物。

【請求項 7】

R^4 が、いずれもパラ位に結合手を有する基である、請求項 6 に記載のカゴ形化合物。

【請求項 8】

環の総数が 8 ~ 22 個である、請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載のカゴ形化合物。

【請求項 9】

8 個以上の環が単結合で連結した箱形化合物 (B) であって、

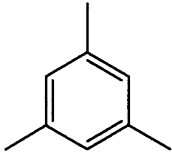
該環同士は、環中に存在する sp^2 混成炭素原子又は sp^3 混成炭素原子同士が結合して

50

おり、

(1) 式：

【化11】



で示される基が 2 ~ 4 個、

(2) 置換基を有していてもよい 1,4-シクロヘキシレン基が 6 個、及び

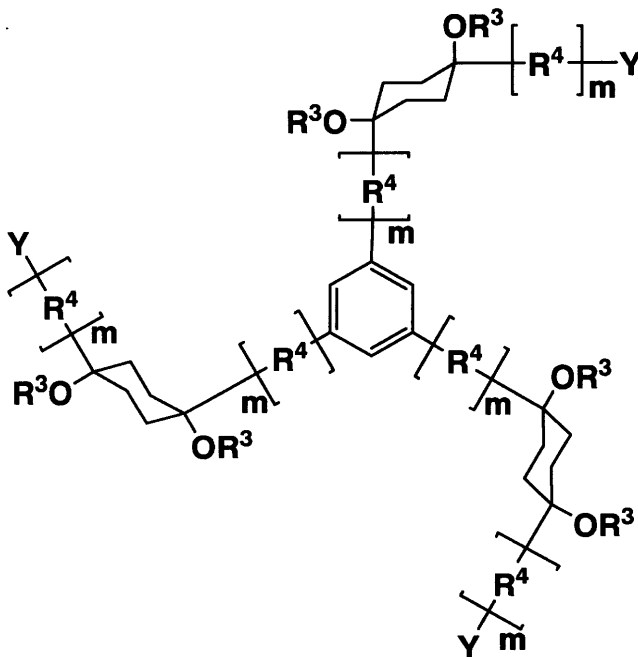
10

(3) 置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基が 0 個以上

からなる、箱形化合物の製造方法であって、

一般式 (III)：

【化12】

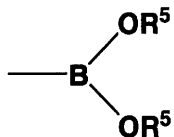


20

30

[式中、R³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；R⁴は同じか又は異なり、それぞれ置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基；mは同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数；Yは同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又は一般式 (III-1)：

【化13】



40

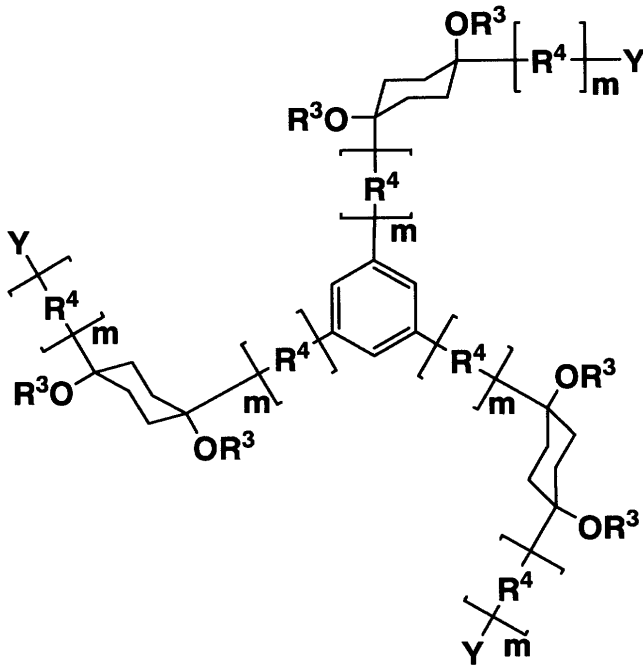
(式中、R⁵は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、R⁵は互いに結合して、隣接する -O-B-O- とともに環を形成してもよい。) で示される基である。]

で示される化合物 (III) をカップリングさせるカップリング工程を備える、製造方法。

【請求項 10】

一般式 (III)：

【化 1 4】

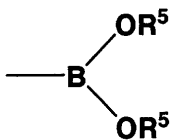


10

[式中、 R^3 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^4 は同じか又は異なり、それぞれ置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基； m は同じか又は異なり、それぞれ0以上の整数； Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又は一般式 (I I I - 1) ；

20

【化 1 5】



(式中、 R^5 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^5 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。)

30

で示される化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノチューブ及びその中間体、並びにこれら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カーボンナノチューブ、このカーボンナノチューブからなる輪状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。

【0005】

50

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、シクロパラフェニレン(CPP)は、ベンゼンをパラ位で環状につなげたシンプルで美しい分子であり、近年、非常に特異な構造や性質を有することが明らかになってきている。特に、このCPPは、構成するベンゼン環の数によって径が異なり、その性質も異なり、また、作り分けをすることができれば、異なる径を有するカーボンナノチューブへの展開が期待されるため、ベンゼン環の数の異なるCPPを完全に作り分けることが求められている。しかしながら、CPPは、混合物として得る手法は知られているものの、選択合成に成功した例は非常に少ない。

【0006】

本発明者らは、シクロヘキサン環を屈曲部として用いた輪状のシクロパラフェニレン前駆体として用いる手法により、様々なシクロパラフェニレン化合物の合成に成功した(特許文献1~2、非特許文献1)。このシクロパラフェニレン化合物は、本来平面であるベンゼンがリング状にひずんでいることから合成は困難であったが、独自の手法により合成段階におけるひずみの解消に成功したことで、様々な大きさや形状のシクロパラフェニレン化合物の合成を可能にした。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第2011/099588号パンフレット

【特許文献2】国際公開第2011/111719号パンフレット

【非特許文献】

【0008】

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

【発明の概要】

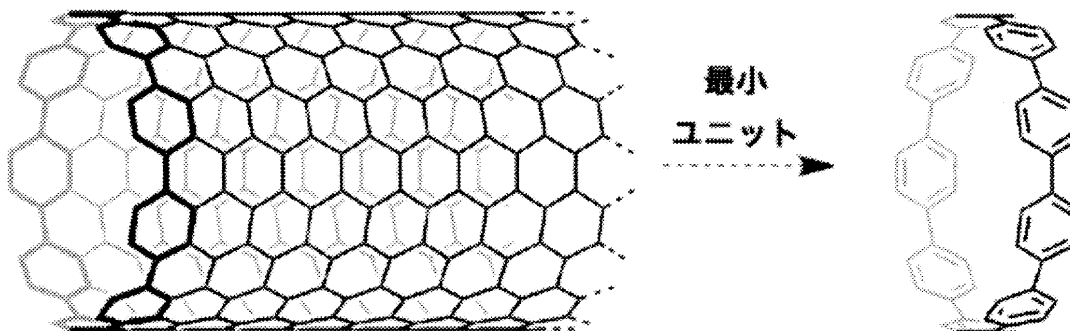
【発明が解決しようとする課題】

【0009】

このシクロパラフェニレン化合物は、直線型カーボンナノチューブの最短部分骨格であり、太さや側面構造を制御した直線型カーボンナノチューブの完全化学合成に向けた理想的なビルディングブロックである。

【0010】

【化1】



【0011】

一方、上記のシクロパラフェニレン化合物は、直線型カーボンナノチューブの完全化学合成に向けたビルディングブロックであるものの、最小のトランジスタ、論理ゲート等としてエレクトロニクス分野への応用が期待されている分岐型カーボンナノチューブの接合ユニットになり得るカーボンナノゲージについてはいまだ合成法がなく、分岐型カーボンナノチューブの完全化学合成についてはいまだ指針の目途すら立っていない。

【0012】

10

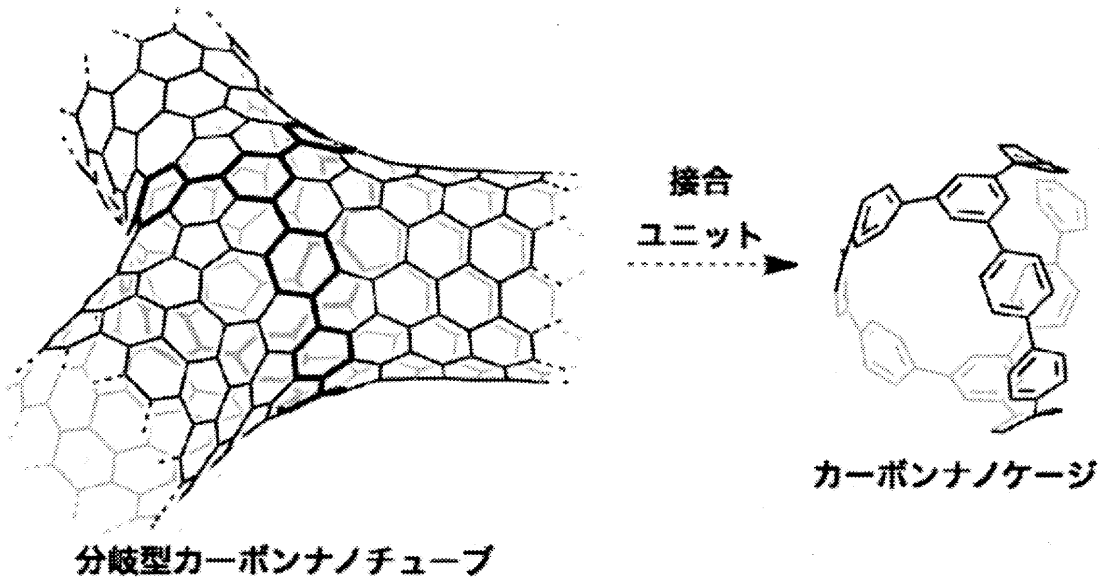
20

30

40

50

【化2】



10

【0013】

このような観点から、本発明は、分岐型カーボンナノチューブの接合ユニットになり得るカーボンナノケージを簡便に合成する方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記の課題に鑑み鋭意研究を重ねた結果、本発明者らは、シクロパラフェニレン化合物の合成手法を応用し、出発原料として特定の三叉ユニットを用いることで、カゴ形化合物であるカーボンナノケージを合成できることを見出した。具体的には、特定の三叉ユニットをホモカップリングさせるか、特定の三叉ユニットと他のユニットとをクロスカップリングさせてひずみのない箱状の化合物を合成し、この化合物が有するシクロヘキサン環部を芳香族化することによりひずみを有し、一様に湾曲したアーチを有するカーボンナノケージを合成できることを見出した。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1～10の構成を包含する。

30

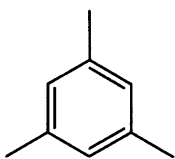
【0015】

項1．8個以上の環が単結合で連結した箱形化合物(B)であって、該環同士は、環中に存在するsp²混成炭素原子又はsp³混成炭素原子同士が結合しており、

(1)式：

【0016】

【化3】



40

【0017】

で示される基が2～4個、

(2)置換基を有していてもよい1,4-シクロヘキシレン基が6個、及び

(3)置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基が0個以上からなる、箱形化合物。

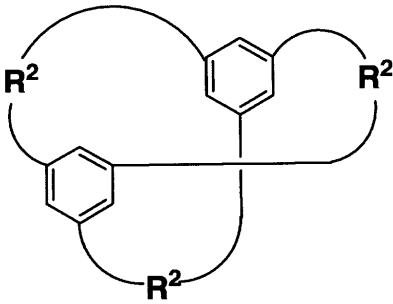
【0018】

項2．一般式(IIa)：

50

【 0 0 1 9 】

【 化 4 】



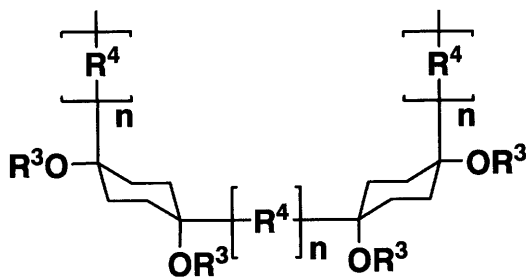
10

【 0 0 2 0 】

[式中、 R^2 は同じか又は異なり、それぞれ、一般式 (I I a - 1) :

【 0 0 2 1 】

【 化 5 】



20

【 0 0 2 2 】

(式中、 R^3 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^4 は同じか又は異なり、それぞれ置換基を有していてもよい 2 個の芳香族炭化水素基 ; n 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 2 個の基である。]

で示される化合物である、項 1 に記載の箱形化合物。

【 0 0 2 3 】

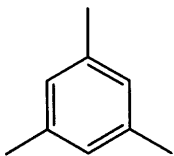
30

項 3 . 8 個以上の環が単結合で連結したカゴ形化合物 (A) であって、該環同士は、環中に存在する sp^2 混成炭素原子同士が結合しており、

(1) 式 :

【 0 0 2 4 】

【 化 6 】



40

【 0 0 2 5 】

で示される基が 2 ~ 4 個、及び

(3) 置換基を有していてもよい 2 個の芳香族炭化水素基が 6 個以上からなる、カゴ形化合物の製造方法であって、

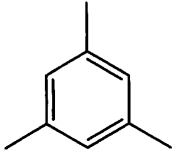
8 個以上の環が単結合で連結した箱形化合物 (B) であって、

該環同士は、環中に存在する sp^2 混成炭素原子又は sp^3 混成炭素原子同士が結合しており、

(1) 式 :

【 0 0 2 6 】

【化 7】



【0027】

で示される基が 2 ~ 4 個、

(2) 置換基を有していてもよい 1,4-シクロヘキシレン基が 6 個、及び

(3) 置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基が 0 個以上

からなる、箱形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、製造方法。

10

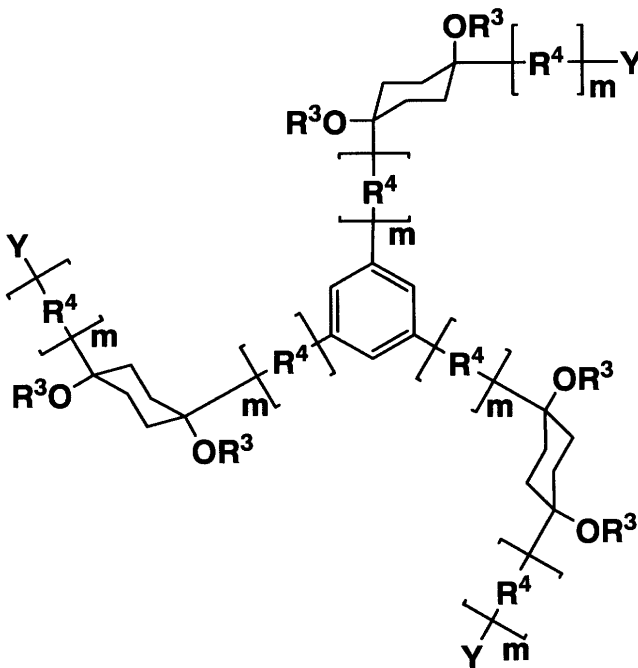
【0028】

項 4 . 前記変換工程の前に、さらに、

一般式 (I I I) :

【0029】

【化 8】



20

30

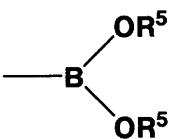
【0030】

[式中、 R^3 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^4 は同じか又は異なり、それぞれ置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基； m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数； Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又は一般式 (I I I - 1) :

40

【0031】

【化 9】



【0032】

(式中、 R^5 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^5 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。]

50

で示される化合物 (I I I) をカップリングさせるカップリング工程を備える、項 3 に記載の製造方法。

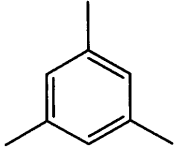
【 0 0 3 3 】

項 5 . 8 個以上の環が単結合で連結したカゴ形化合物であって、該環同士は、環中に存在する s p 2 混成炭素原子同士が結合しており、

(1) 式 :

【 0 0 3 4 】

【 化 1 0 】



10

【 0 0 3 5 】

で示される基が 2 ~ 4 個、及び

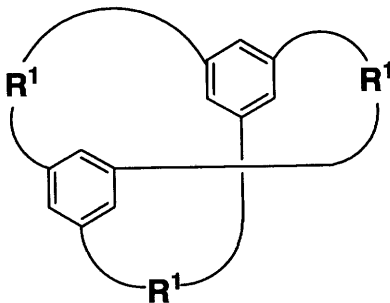
(2) 置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基が 6 個以上からなる、カゴ形化合物。

【 0 0 3 6 】

項 6 . 一般式 (I a) :

【 0 0 3 7 】

【 化 1 1 】



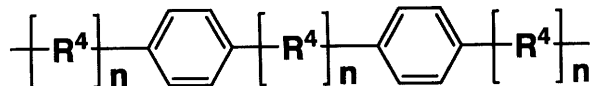
30

【 0 0 3 8 】

[式中、R¹ は同じか又は異なり、それぞれ、一般式 (I a - 1) :

【 0 0 3 9 】

【 化 1 2 】



【 0 0 4 0 】

(式中、R⁴ は同じか又は異なり、それぞれ置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基 ; n 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 2 価の基である。]

で示される化合物である、項 5 に記載のカゴ形化合物。

【 0 0 4 1 】

項 7 . R⁴ が、いずれもパラ位に結合手を有する基である、項 6 に記載のカゴ形化合物。

【 0 0 4 2 】

項 8 . 環の総数が 8 ~ 2 2 個である、項 5 ~ 7 のいずれかに記載のカゴ形化合物。

【 0 0 4 3 】

項 9 . 8 個以上の環が単結合で連結した箱形化合物 (B) であって、

該環同士は、環中に存在する s p 2 混成炭素原子又は s p 3 混成炭素原子同士が結合して

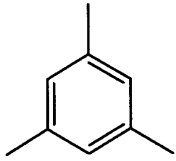
50

おり、

(1) 式：

【0044】

【化13】



【0045】

10

で示される基が2～4個、

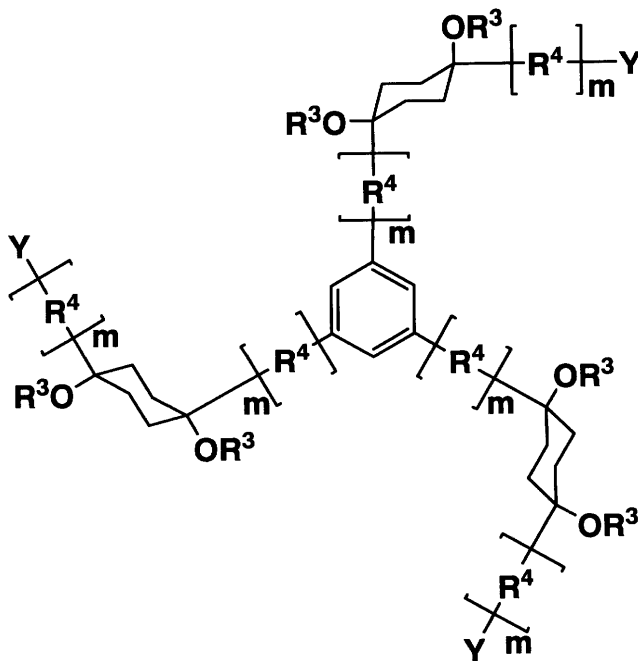
(2) 置換基を有していてもよい1,4-シクロヘキシレン基が6個、及び

(3) 置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基が0個以上
からなる、箱形化合物の製造方法であって、

一般式(III)：

【0046】

【化14】



20

30

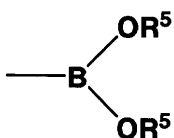
【0047】

[式中、 R^3 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^4 は同じか又は異なり、それぞれ置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基； m は同じか又は異なり、それぞれ0以上の整数； Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又は一般式(III-1)：

40

【0048】

【化15】



【0049】

(式中、 R^5 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^5 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。]

50

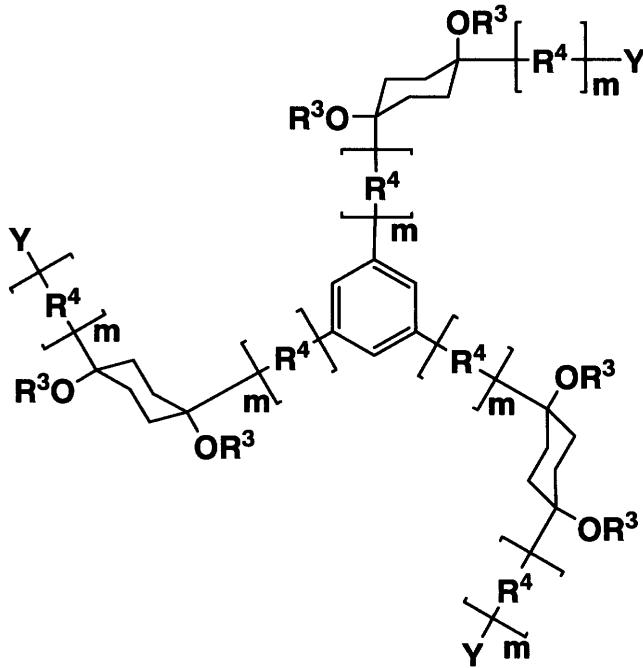
で示される化合物 (I I I) をカップリングさせるカップリング工程を備える、製造方法。

【 0 0 5 0 】

項 1 0 . 一般式 (I I I) :

【 0 0 5 1 】

【 化 1 6 】



10

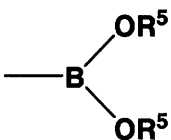
20

【 0 0 5 2 】

[式中、 R^3 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^4 は同じか又は異なり、それぞれ置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基； m は同じか又は異なり、それぞれ 0 以上の整数； Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又は一般式 (I I I - 1) :

【 0 0 5 3 】

【 化 1 7 】



【 0 0 5 4 】

(式中、 R^5 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基であり、 R^5 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。

【 発明の効果 】

【 0 0 5 5 】

本発明によれば、市販の化合物を用いて、簡便な手法により、カゴ形化合物であるカーボンナノケージを合成することができる。このカーボンナノケージは、上述のとおり、分岐型カーボンナノチューブの接合ユニットとして期待されており、分岐型カーボンナノチューブの精密ボトムアップ合成が期待される。

【 0 0 5 6 】

また、このカーボンナノケージは、構成する環の数によって内部に存在する空間を変えることができ、ここにゲスト分子を取り込むことができる。例としては、以下のように、環の数によって内部空間のサイズ (直径) を変えることができる。

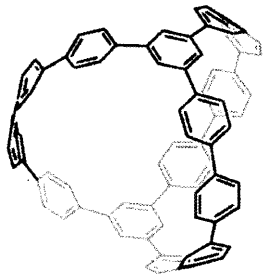
30

40

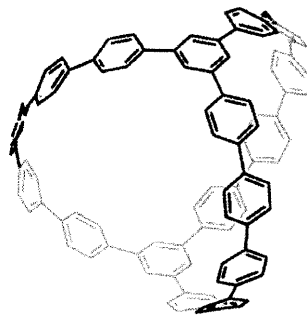
50

【 0 0 5 7 】

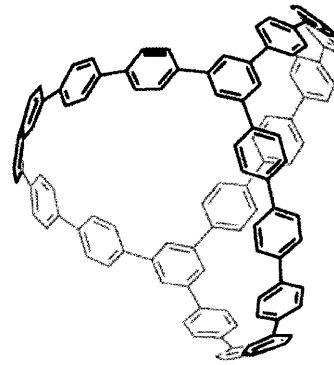
【 化 1 8 】



[4. 4. 4] ケージ
1. 30 nm



[5. 5. 5] ケージ
1. 58 nm



[6. 6. 6] ケージ
1. 84 nm

10

【 0 0 5 8 】

さらに、このカーボンナノケージは、取扱い性に優れる（例えば、白色固体でほとんどの有機溶媒によく溶解し、300 以上という高温でも分解しない）。また、カーボンナノケージは、光をよく吸収し、強い蛍光を有する（例えば、[6, 6, 6] ケージの場合は1光子吸収、2光子吸収し、強い青色蛍光を有する。また、[4. 4. 4] ケージ及び[5. 5. 5] ケージの場合は1光子吸収し、強い青色蛍光を有する。）。カーボンナノケージのサイズを調整することにより、所望の光物性を得ることもできる。

20

【 0 0 5 9 】

このような観点から、本発明で合成されたカーボンナノケージは、分岐型カーボンナノチューブの接合ユニットとして期待されるのみならず、有機EL材料、有機トランジスタ材料、光記録材料、高密度光ストレージ、生体分子の蛍光イメージング、ゲスト分子の光センサー等様々な用途に用いることができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 6 0 】

【 図 1 】異なる入射パワー（上から順に、 $P = 0.04, 0.12, 0.21, 0.30$ mW）を有する573 nmでのクロロホルム（0.57 mM）中、実施例3で得た[6. 6. 6]カーボンナノケージ（1）のオープンアパーチャーZ-スキャン・トレースである。理論曲線とよくフィットしている。横軸はサンプル位置Zであり、縦軸は焦点（ $Z = 0$ ）から遠く離れた（ $|Z| \gg Z_R$ ）正規化透過率である。各トレースは、読みやすくするために0.02にシフトしている。

30

【 図 2 】異なる入射パワー（上から順に、 $P_i = 0.05, 0.14, 0.24, 0.34$ mW）を有する510 nmでのクロロホルム中、2',5'-ジデシル-p-セプチフェニル（15 mM）のオープンアパーチャーZ-スキャン・トレースである。理論曲線とよくフィットしている。横軸はサンプル位置Zであり、縦軸は焦点（ $Z = 0$ ）から遠く離れた（ $|Z| \gg Z_R$ ）正規化透過率である。各トレースは、読みやすくするために0.02にシフトしている。

【 図 3 】[6. 6. 6]ケージの溶液の P_i 対 q_0 のプロットである。 q_0 の値は曲線が図1のカーブフィットから得られた。

40

【 図 4 】2',5'-ジデシル-p-セプチフェニルの溶液の P_i 対 q_0 のプロットである。 q_0 の値は曲線が図2のカーブフィットから得られた。

【 図 5 】[4. 4. 4]ケージ、[5. 5. 5]ケージ及び[6. 6. 6]ケージの吸収及び蛍光スペクトルである。実線は、左から順に、[4. 4. 4]ケージ、[5. 5. 5]ケージ及び[6. 6. 6]ケージの吸収スペクトルであり、破線は、左から順に、[6. 6. 6]ケージ、[5. 5. 5]ケージ及び[4. 4. 4]ケージの蛍光スペクトルである。

【 図 6 】熱振動楕円体作画ソフト（ORTEP）による、実施例1-3で得た保護化したトリプロモベンゼンの3置換体の構造を示す図面である。なお、水素原子は省略されてい

50

る。

【図7】熱振動楕円体作画ソフト（ORTEP）による、実施例3-2で得た[4.4.4]ケージの構造を示す図面である。それぞれ、（a）：全体の外観、（b）：上から見た概観、（c）：パッキングモード構造である。なお、全ての図において、水素原子、テトラヒドロフラン分子、ジエチルエーテル分子は省略されている。

【図8】熱振動楕円体作画ソフト（ORTEP）による、実施例3-2で得た[4.4.4]ケージの構造を示す図面である。なお、水素原子は省略されている。

【図9】[4.4.4]ケージ、[5.5.5]ケージ及び[6.6.6]ケージの構造を示す図面である。

【図10】[6.6.6]ケージのフロンティア分子軌道である。

10

【発明を実施するための形態】

【0061】

[1]カゴ形化合物(A)

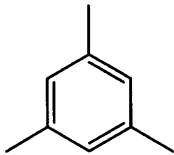
本発明のカゴ形化合物(A)は、8個以上の環が単結合で連結したカゴ形化合物(A)であって、

該環同士は、環中に存在するsp²混成炭素原子同士が結合しており、

(1)式：

【0062】

【化19】



20

【0063】

で示される基が2~4個、及び

(3)置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基が6個以上からなる、カゴ形化合物である。

【0064】

本発明のカゴ形化合物(A)が有するユニット(1)の数は2~4個であり、2個又は4個が好ましく、2個がより好ましい。ユニット(1)を2個有する場合、本発明のカゴ形化合物(A)は、ひずみを有する一様なアーチを3本有する。

30

【0065】

本発明のカゴ形化合物(A)が有するユニット(3)としての2価の芳香族炭化水素基は、言い方を変えれば、芳香環を備える2価の基であり、この芳香環を構成する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、この芳香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、本発明のカゴ形化合物(A)は、異なる複数の芳香族炭化水素基を有していてもよい。

【0066】

40

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。

【0067】

また、上記の芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、特に限定されないが、炭化水素のみの環状化合物では付与できない機能を付与できる官能基が好ましく、例

50

えば、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）；炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基等の置換基を有していてもよいアリール基（4 - メトキシフェニル基等）、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、ポリル基、シリル基、アミノ基等が挙げられる。これらのなかでも、ハロゲン原子が好ましい。また、製造原料の時点から導入し、製造工程の途中で特に反応点となりにくい点から塩素原子がより好ましい。

【0068】

本発明のカゴ形化合物（A）が有するユニット（3）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、いずれも、パラ位に結合手を有する基が好ましい。

10

【0069】

また、ユニット（3）を形成する環としては、単環又は縮合環が好ましく、単環がより好ましい。

【0070】

これらのなかでも、本発明のカゴ形化合物（A）が有するユニット（3）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。

【0071】

なお、本発明のカゴ形化合物（A）が有するユニット（3）として、縮合環を 1 個以上有する場合、本発明のカゴ形化合物をキラルなカゴ形化合物とすることができる。これにより、より効率的にキラルフラレンを包摂することができる点で有用である。

20

【0072】

本発明のカゴ形化合物（A）において、このようなユニット（3）の数は、6 個以上、好ましくは 6 ~ 98 個、より好ましくは 6 ~ 48 個、さらに好ましくは 6 ~ 28 個、より好ましくは 6 ~ 18 個、特に好ましくは 6 個、12 個、15 個又は 18 個である。つまり、ユニット（3）の数は 3 の倍数であることが好ましい。

【0073】

また、本発明のカゴ形化合物（A）において、環の総数は、ユニット（1）とユニット（3）との合計数であり、8 個以上、好ましくは 8 ~ 100 個、より好ましくは 8 ~ 50 個、さらに好ましくは 8 ~ 30 個、より好ましくは 8 ~ 22 個、特に好ましくは 8 個、14 個、17 個、20 個、又は 22 個である。

30

【0074】

このような本発明のカゴ形化合物（A）は、取扱い性に優れる（例えば、白色固体でほとんどの有機溶媒によく溶解し、300 以上という高温でも分解しない）。また、光をよく吸収し、強い蛍光を有する（例えば、[6.6.6] ケージの場合は 1 光子吸収、2 光子吸収し、強い青色蛍光を有する。また、[4.4.4] ケージ及び [5.5.5] ケージの場合は 1 光子吸収し、強い青色蛍光を有する。）。このため、本発明のカゴ形化合物（A）は、分岐型カーボンナノチューブの接合ユニットとして期待されるのみならず、有機 EL 材料、有機トランジスタ材料、光記録材料、高密度光ストレージ、生体分子の蛍光イメージング、ゲスト分子の光センサー等様々な用途に用いることができる。

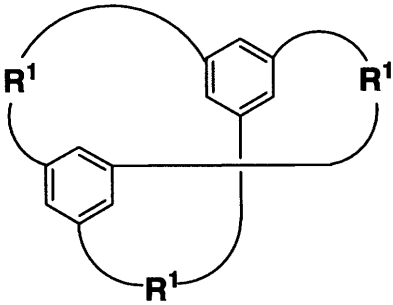
40

【0075】

このような条件を満たす本発明のカゴ形化合物（A）としては、例えば、一般式（I a）：

【0076】

【化20】



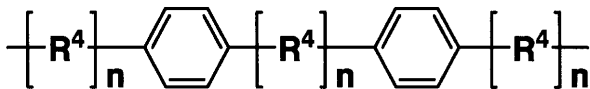
【0077】

10

[式中、R¹は同じか又は異なり、それぞれ、一般式(Ia-1)：

【0078】

【化21】



【0079】

(式中、R⁴は同じか又は異なり、それぞれ置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基；n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2価の基である。]

20

で示される化合物(Ia)等が挙げられる。

【0080】

この化合物は、複数の連結している環が一様にひずむことにより、一様に湾曲した3本のアーチを有する。

【0081】

一般式(Ia)において、R⁴は同じか又は異なり、それぞれ置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基である。2価の芳香族炭化水素基、有していてもよい置換基は上記したものを採用できる。好ましい具体例も同様とすることができる。つまり、R⁴は、いずれも、パラ位に結合手を有することが好ましく、また、2価の芳香族炭化水素基、特にフェニレン基(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)、さらにフェニレン基(特に1,4-フェニレン基)が好ましく、置換基を有する場合、置換基としてはハロゲン原子、特に塩素原子が好ましい。

30

【0082】

一般式(Ia)において、nは同じか又は異なり、それぞれ0以上の整数である。nがいずれも0の場合は、R⁴をいずれも有さない、つまり、R¹が4,4'-ビフェニレン基である。nは、いずれも、0~31の整数が好ましく、0~14の整数がより好ましく、0~8の整数がさらに好ましく、0~4の整数がより好ましく、1~4の整数が特に好ましい。

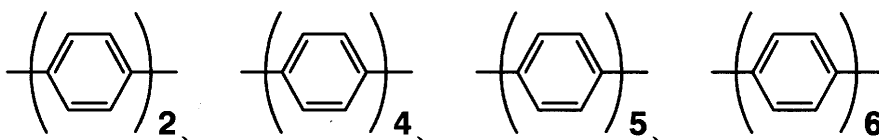
【0083】

40

このような条件を満たす好ましいR¹としては、具体的には、

【0084】

【化22】



【0085】

等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を採用することができる。

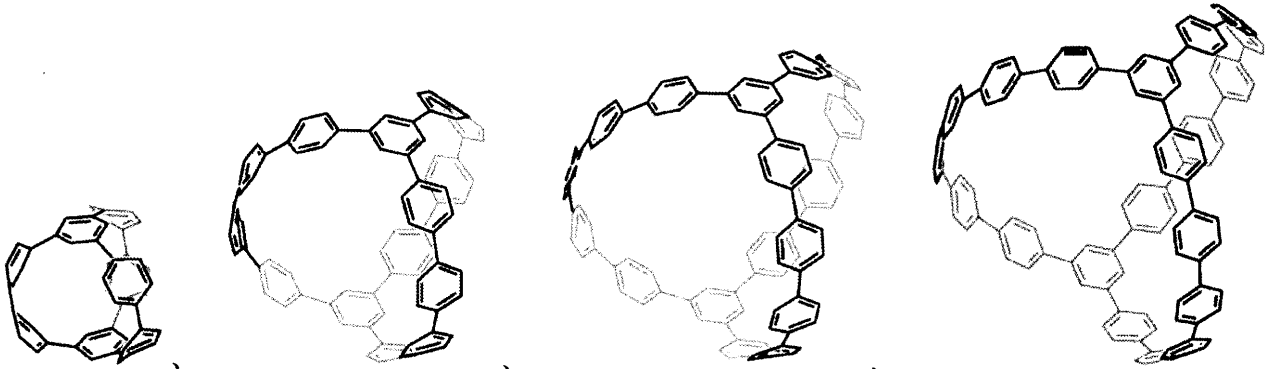
50

【0086】

以上のような条件を満たす一般式(Ia)で示される本発明のカゴ形化合物(A)としては、具体的には、

【0087】

【化23】



10

【0088】

等が好適に挙げられる。

【0089】

このような一般式(Ia)で示される本発明のカゴ形化合物(A)は、中心部に略球状のナノ空間を有しており、内部にゲスト分子を取り込むことができる。例えば、 R^1 がいずれも1,4-フェニレン基が6個連結した[6.6.6]ケージにおいてはその直径は約1.84 nm、 R^1 がいずれも1,4-フェニレン基が5個連結した[5.5.5]ケージにおいてはその直径は約1.58 nm、 R^1 がいずれも1,4-フェニレン基が4個連結した[4.4.4]ケージにおいてはその直径は約1.30 nmであり、必要なナノ空間のサイズに応じて適宜 R^1 を選択することができる。

20

【0090】

このような本発明のカゴ形化合物は、文献未記載の新規化合物である。

【0091】

[2]カゴ形化合物(A)の製造方法

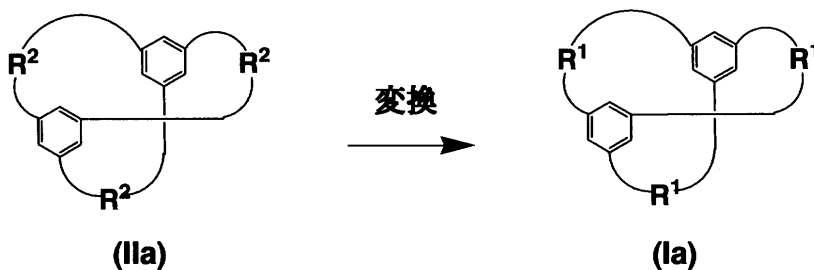
30

本発明のカゴ形化合物(A)は、例えば、下記反応式1:

【0092】

【化24】

反応式1



40

【0093】

[式中、 R^2 は後述する； R^1 は前記に同じである。]

により得られる。

【0094】

つまり、本発明のカゴ形化合物(A)は、本発明の箱形化合物(B)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。

【0095】

50

例えば、一般的な酸化反応を施すことができる。その具体例としては、例えば、酸の存在下、本発明の箱形化合物（B）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）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、本発明の箱形化合物（B）が有するシクロヘキサン環部を、ベンゼン環に化学変化（芳香化）させて、本発明のカゴ形化合物（A）を合成することができる。つまり、変換前の本発明の箱形化合物（B）が有する、シクロヘキサン環部におけるOR³（R³は後述する）も脱離され、且つ脱水素反応も進行して、本発明のカゴ形化合物（A）が得られる。

【0096】

また、R²は後述する。R¹は上述と同様であり、好ましい具体例も同様である。

10

【0097】

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。

()本発明の箱形化合物（B）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。

()本発明の箱形化合物（B）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。

【0098】

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。

【0099】

20

上記酸は、特に限定されないが、触媒等に使用される強酸又はその塩が好ましい。例えば、硫酸、硫酸水素ナトリウム、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、タングステイ酸、モリブドリン酸、モリブドケイ酸、三フッ化ホウ素エチレート、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。

【0100】

また、上記()の方法、()の方法のいずれの場合においても、上記酸の使用量は、製造条件等により異なるが、本発明の箱形化合物（B）に対して過剰量とすることが好ましく、具体的には、収率の観点から、本発明の箱形化合物（B）1モルに対して、10～100モルが好ましく、20～50モルがより好ましい。

30

【0101】

この変換工程においては、上述のように、本発明の箱形化合物を酸と反応させるだけでなく、酸化剤を併用することもできる。使用できる酸化剤としては、特に制限されないが、例えば、o-クロラニル、p-クロラニル等のクロラニル類；1,4-ベンゾキノン、3,5-ジ-t-ブチル-1,2-ベンゾキノン、9,10-フェンバントレンキノン、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノン等のキノン類；CuCl₂、K₂S₂O₈等の金属酸化剤等が使用できる。これらのなかでも、収率の観点から、クロラニル類が好ましく、o-クロラニルがより好ましい。

【0102】

酸化剤を使用する場合、その使用量は、収率の観点から、本発明の箱形化合物（B）1モルに対して、1～10モルが好ましく、3～7モルがより好ましい。

40

【0103】

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（m-キシレン等）、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、原材料から本発明のカゴ形化合物（A）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

50

あり、この場合、他の溶媒を、予め、又は反応の途中から、添加してもよい。

【0104】

変換工程における加熱温度は、()及び()のいずれの方法を採用した場合においても、収率の観点から、通常、50以上が好ましく、80以上がより好ましく、100以上がさらに好ましく、120以上が特に好ましい。また、溶媒を用いる場合は、使用する上記溶媒の沸点以下とすることが好ましい。

【0105】

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。

10

【0106】

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。なお、空気雰囲気とすることもできる。

【0107】

更に、本発明のカゴ形化合物の製造方法においては、上記変換工程の後に、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、得られる本発明のカゴ形化合物は、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。結晶化物においては、結晶化操作において用いた有機溶媒が、分子を構成するカゴの内部に包含されることがある。

20

【0108】

本発明のカゴ形化合物の製造方法により得られるカゴ形化合物は、[1]で説明したような性質を有する化合物である。この製造方法によれば、原料となる箱形化合物を種々採用することにより、化合物(Ia)等、種々様々なカゴ形化合物を合成することができる。

【0109】

[3]箱形化合物

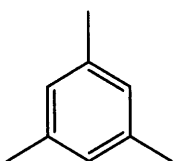
30

本発明の箱形化合物は、上記の本発明のカゴ形化合物の製造方法において、変換工程に供する出発原料として位置づけられる中間体であり、具体的には、8個以上の環が単結合で連結した箱形化合物(B)であって、該環同士は、環中に存在するsp²混成炭素原子又はsp³混成炭素原子同士が結合しており、

(1)式：

【0110】

【化25】



40

【0111】

で示される基が2~4個、

(2)置換基を有していてもよい1,4-シクロヘキシレン基が6個、及び

(3)置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基が0個以上

からなる、箱形化合物である。

【0112】

つまり、ユニット(2)を有する点、ユニット(3)の数が、本発明のカゴ形化合物と

50

の違いである。

【0113】

本発明の箱形化合物(B)が有するユニット(1)の数は2~4個であり、2個又は4個が好ましく、2個がより好ましい。ユニット(1)を2個有する場合、本発明の箱形化合物(B)は、ひずみを有さないアーチを3本有する。

【0114】

本発明の箱型化合物(B)が有するユニット(2)の数は6個である。これにより、ひずみなく箱形化合物が得られる。そして、上述の変換工程に供することにより、本発明のカゴ形化合物が得られる。

【0115】

本発明の箱形化合物(B)が有していてもよいユニット(3)としての2価の芳香族炭化水素基は、上述したものと同様のものを採用できる。好ましい具体例も同様である。つまり、本発明の箱形化合物(B)が有していてもよいユニット(3)としては、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、いずれも、パラ位に結合手を有する基が好ましい。

【0116】

また、ユニット(3)を形成する環としては、単環又は縮合環が好ましく、単環がより好ましい。

【0117】

これらのなかでも、本発明の箱形化合物(B)が有していてもよいユニット(3)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。

【0118】

本発明の箱形化合物(B)において、このようなユニット(3)の数は、0個以上、好ましくは0~92個、より好ましくは0~42個、さらに好ましくは0~22個、より好ましくは0~12個、特に好ましくは0個、6個、9個又は12個である。つまり、ユニット(3)の数は3の倍数であることが好ましい。

【0119】

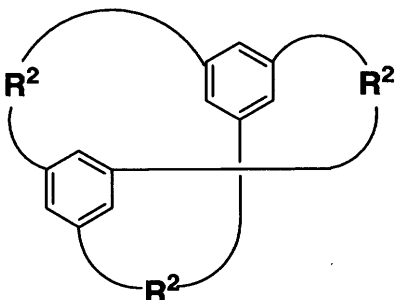
また、本発明の箱形化合物(B)において、環の総数は、ユニット(1)~(3)の合計数であり、8個以上、好ましくは8~100個、より好ましくは8~50個、さらに好ましくは8~30個、より好ましくは8~22個、特に好ましくは8個、14個、17個、20個、又は22個である。

【0120】

このような条件を満たす本発明の箱形化合物(B)としては、例えば、一般式(IIa)：

【0121】

【化26】



【0122】

[式中、 R^2 は同じか又は異なり、それぞれ、一般式(IIa-1)：

【0123】

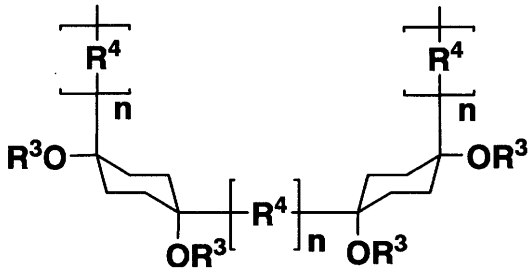
10

20

30

40

【化 2 7】



【 0 1 2 4】

10

(式中、R³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；R⁴及びnは前記に同じである。)

で示される2価の基である。]

で示される化合物(II a)等が挙げられる。

【 0 1 2 5】

この一般式(II a)のように、2個のシクロヘキサン環を有することにより、ひずみなく、2個のベンゼン環に結合することができ、その結果、化合物(II a)は、3本のアーチを有する。

【 0 1 2 6】

上記一般式(II a - 1)において、R³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、アルコキシアルキル基(メトキシメチル基(-CH₂-O-CH₃、以下、「-MOM」と表記する場合がある)等)；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、アルコキシアルキル基が好ましく、メトキシメチル基がより好ましい。

20

【 0 1 2 7】

上記保護基(特にアルコキシアルキル基、なかでもメトキシメチル基)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。

【 0 1 2 8】

30

また、保護基のなかでも、アルコキシアルキル基、特に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(CI-CH₂-O-CH₃)を反応させることにより得られる。

【 0 1 2 9】

また、上記一般式(II a - 1)において、4個のR³は同一であっても異なってもよい。本発明のカゴ形化合物の製造方法を採用する場合には、R³はアルコキシアルキル基、特にメトキシメチル基が好ましい。

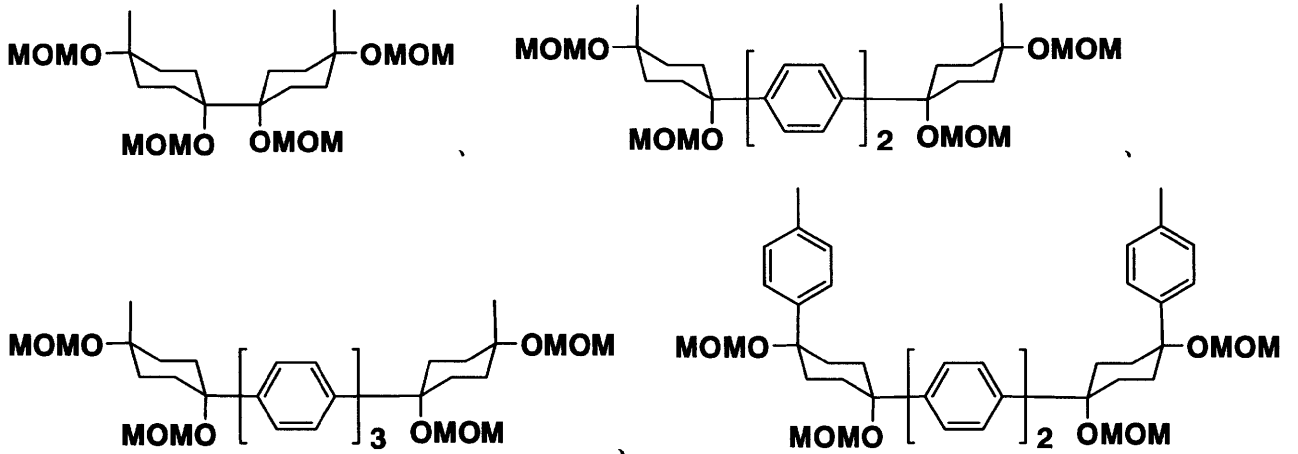
【 0 1 3 0】

このような条件を満たすR²としては、具体的には、

【 0 1 3 1】

40

【化28】



10

【0132】

[式中、MOMはメトキシメチル基である。] 等が挙げられる。

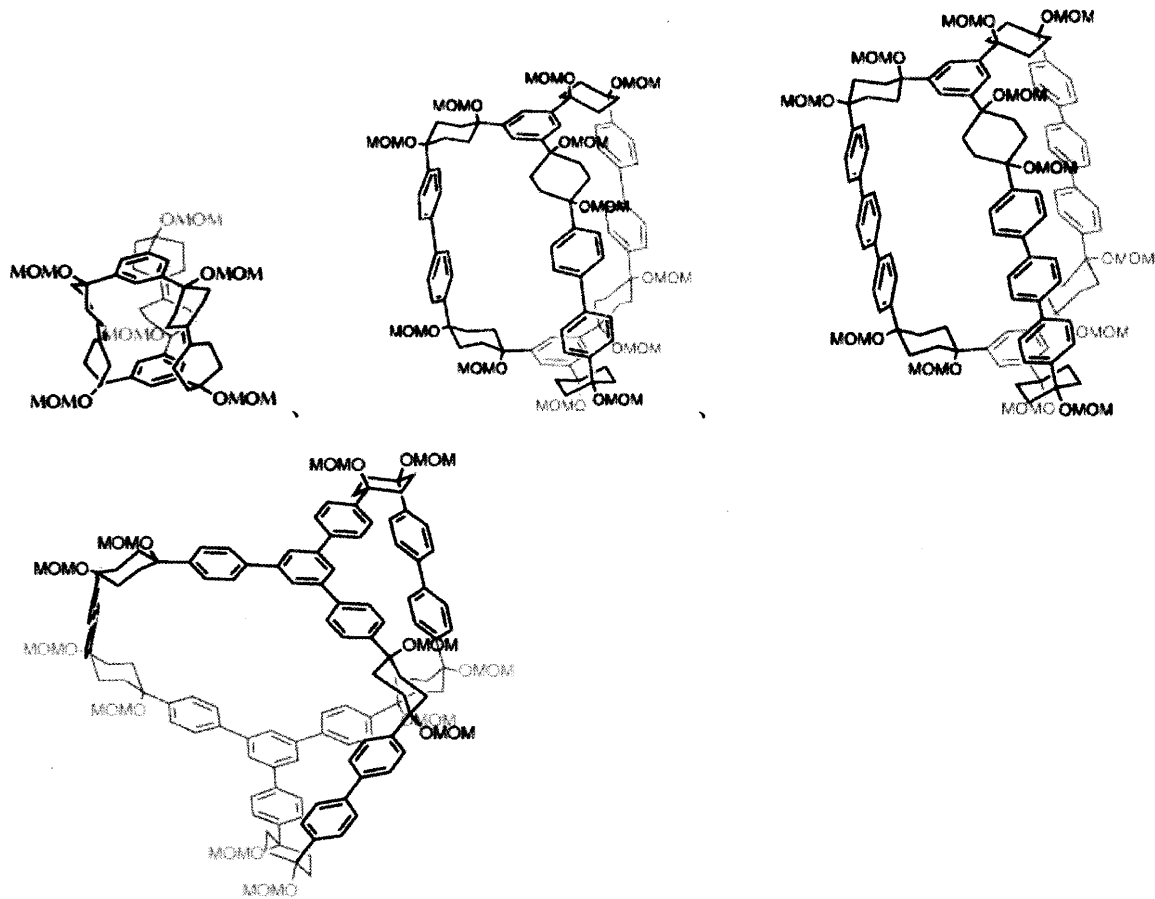
【0133】

以上のような条件を満たす一般式(IIa)で示される本発明の箱形化合物(B)としては、具体的には、

20

【0134】

【化29】



30

40

【0135】

[式中、MOMはメトキシメチル基である。] 等が挙げられる。

【0136】

50

このような本発明の箱形化合物は、文献未記載の新規化合物である。

【0137】

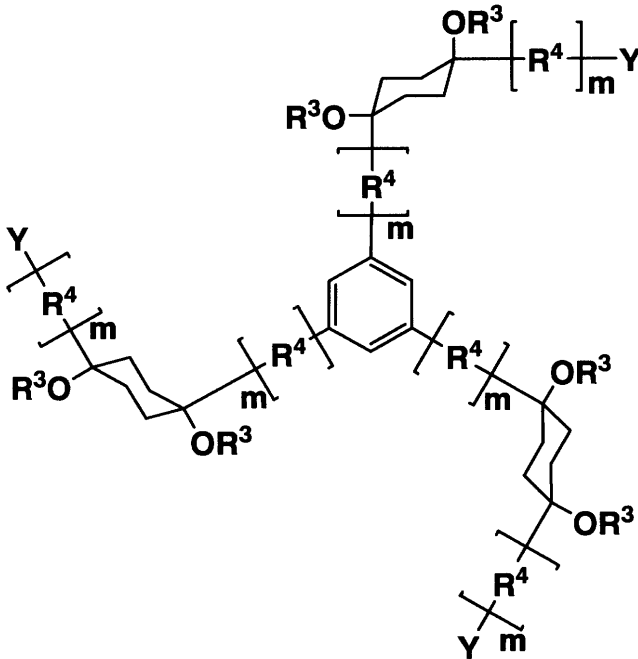
[4] 箱形化合物の製造方法

本発明において、箱形化合物は、

一般式 (III) :

【0138】

【化30】



10

20

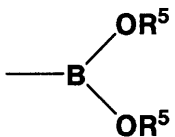
【0139】

[式中、 R^3 及び R^4 は前記に同じ； m は同じか又は異なり、それぞれ0以上の整数； Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又は一般式 (III-1) :

【0140】

【化31】

30



【0141】

(式中、 R^5 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^5 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 (III) をカップリングさせるカップリング工程

により得られる。この後、上述の変換工程を経ることにより本発明のカゴ形化合物が得られる。

40

【0142】

<化合物 (III)>

カップリング工程において、原料として使用する化合物 (III) において、 R^3 は水素原子又は水酸基の保護基であり、水酸基の保護基は上記と同様とすることができる。また、好ましい具体例も同様とすることができる。つまり、アルコキシアルキル基が好ましく、メトキシメチル基がより好ましい。

【0143】

また、 R^4 は置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基であり、上記と同様とすることができる。また、好ましい具体例も同様とすることができる。つまり、 R^4 は、

50

いずれも、パラ位に結合手を有することが好ましく、また、2価の芳香族炭化水素基、特にフェニレン基（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）、さらにフェニレン基（特に1,4-フェニレン基）が好ましく、置換基を有する場合、置換基としてはハロゲン原子、特に塩素原子が好ましい。

【0144】

mは、いずれも0以上の整数であり、上記と同様とすることができる。また、好ましい具体例も同様とすることができる。つまり、0~16の整数が好ましく、0~8の整数がより好ましく、0~5の整数がさらに好ましく、0~3の整数がより好ましく、1~3の整数が特に好ましい。

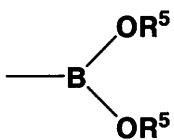
10

【0145】

Yは同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又は一般式(III-1)：

【0146】

【化32】



【0147】

(式中、R⁵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、R⁵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。

20

【0148】

一般式(III)の中のYにおけるハロゲン原子は、いずれも制限はなく、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。なかでも、収率等の観点から、臭素原子が好ましい。

【0149】

また、一般式(III-1)で示される基は、以下、「ボロン酸又はそのエステル基」ということもあるが、R⁵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R⁵は同一であっても異なってもよい。また、R⁵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。

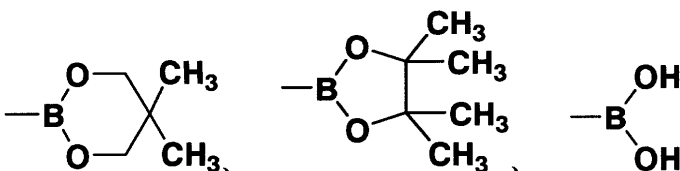
30

【0150】

このようなボロン酸又はそのエステル基としては、具体的には、

【0151】

【化33】



40

【0152】

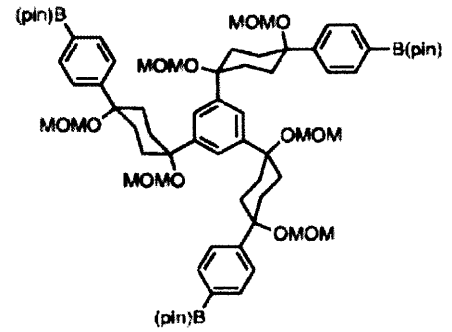
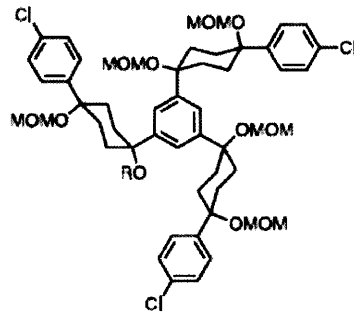
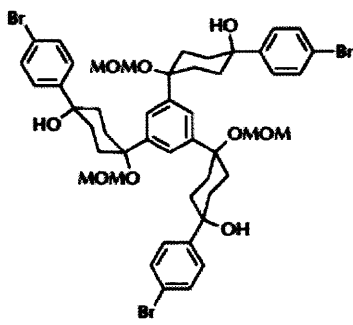
等が挙げられる。これにより、化合物(III)として末端がボロン酸又はそのエステル基である化合物と、末端がハロゲン原子である化合物とを反応させる際に、鈴木-宮浦カップリング反応により、カップリング反応を、より効率的に進行させることができる。

【0153】

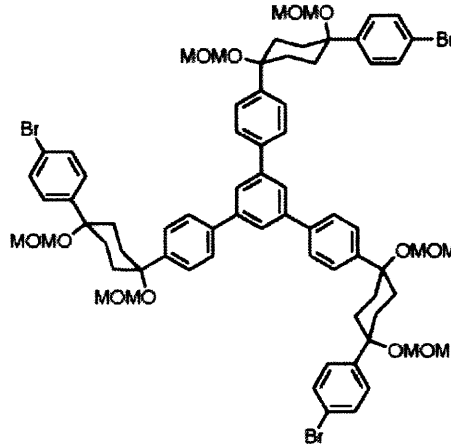
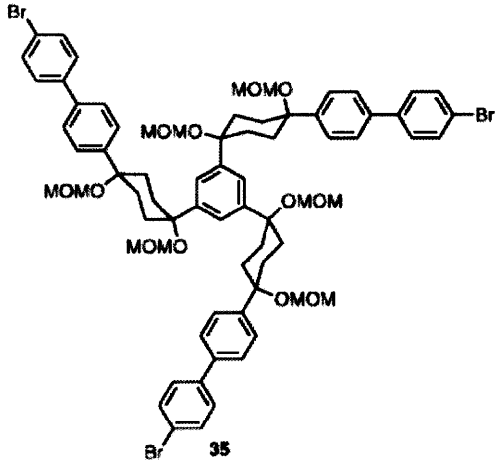
このような条件を満たす化合物(III)としては、具体的には、

【0154】

【化34】



10



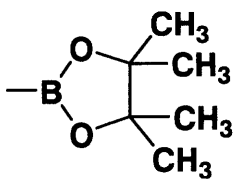
20

【0155】

[式中、MOMはメトキシメチル基 ; B(pin)は

【0156】

【化35】



30

【0157】

である]
等が挙げられる。

【0158】

このような化合物(III)は、文献未記載の新規化合物である。

【0159】

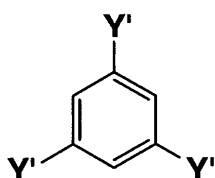
このような化合物(III)は、種々多様な方法により合成することができる。例えば、三つ又のベンゼン環とシクロヘキサン環とが、他の環を介して結合している化合物の場合、

40

一般式(IIIa) :

【0160】

【化36】



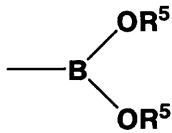
【0161】

50

[式中、Y' は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又は一般式 (I I I - 2) :

【 0 1 6 2 】

【 化 3 7 】



【 0 1 6 3 】

(式中、R⁵ は前記に同じである。)

である。]

で示される化合物 (I I I a) と、化合物 (I V) とを反応させることにより得られる。

【 0 1 6 4 】

ただし、化合物 (I I I a) の末端がハロゲン原子の場合は化合物 (I V) の末端はボロン酸又はそのエステル基が好ましく、逆に化合物 (I I I a) の末端がボロン酸又はそのエステル基の場合は化合物 (I V) の末端はハロゲン原子が好ましい。

【 0 1 6 5 】

なお、化合物 (I V) は、公知の化合物であり、公知の方法で合成することができる。具体的には、例えば、W O 2 0 1 1 / 0 5 2 9 4 8 号パンフレットに記載の化合物 (1 0) を使用することができ、また、当該化合物 (1 0) の合成方法に従って、又は準じて合成することができる。なお、W O 2 0 1 1 / 0 5 2 9 4 8 号パンフレットに記載の事項は、本明細書において、参照として引用される。

【 0 1 6 6 】

化合物 (I I I a) と化合物 (I V) とを反応させるが、その比は、収率等の観点から、化合物 (I I I a) 1 モルに対して、化合物 (I V) は 1 ~ 1 0 0 モルが好ましく、2 ~ 5 0 モルがより好ましく、5 ~ 2 0 モルがさらに好ましい。

【 0 1 6 7 】

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、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、P d (P P h ₃) ₄ (P h はフェニル基)、P d C l ₂ (P P h ₃) ₂ (P h はフェニル基)、酢酸パラジウム (P d (O A c) ₂)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ニパラジウム (0) (P d ₂ (d b a) 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 (I I) 等が挙げられる。本工程では、P d ₂ (d b a) ₃、P d (P P h ₃) ₄、(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 (I I) 等が好ましい。

【 0 1 6 8 】

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 (I I I a) 1 モルに対して、通常、0 . 0 0 1 ~ 1 モルが好ましく、0 . 0 0 5 ~ 0 . 1 モルがより好ましい。

【 0 1 6 9 】

また、上記説明したパラジウム系触媒には、配位子が含まれているものもあるが、パラジウム系触媒と別途、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もできる。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, m, 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) ビフェニル、2 - (ジシクロヘキシルホスフィノ) ビフェニル、2 - (ジフェニルホスフィノ) - 2' - (N, N - ジメチルアミノ

10

20

30

40

50

）ビフェニル、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（d p p f）、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' - ビフェニル（S - P h o s）、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 - P h o s）、ビス（2 - ジフェニルホスフィノフェニル）エーテル（D P E P h o s）等が挙げられる。本工程では、1, 1' - ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン（d p p f）等が好ましい。

10

【0170】

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（I I I a）1モルに対して、通常、0.001～1モルが好ましく、0.005～0.1モルがより好ましい。

【0171】

また、上記パラジウム系触媒に加えて、必要に応じて、塩基を使用することもできる。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、炭酸銀、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、炭酸カリウム等である。この塩基の使用量は、原料の化合物（I I I a）1モルに対して、通常、0.1～50モル程度が好ましく、0.5～20モルがより好ましい。

20

【0172】

また、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、ジオキサソラン、ジメトキシエタン、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類；塩化メチル、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジブromoエタン等のハロゲン化炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル等のニトリル類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらは、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、ジメチルホルムアミド等が好ましい。

30

【0173】

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。

40

【0174】

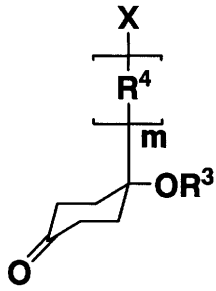
また、反応雰囲気は、特に限定されないが、好ましくは不活性ガス雰囲気であり、アルゴンガス雰囲気、窒素ガス雰囲気等とすることができる。尚、空気雰囲気とすることもできる。

【0175】

また、本発明の化合物（I I I）は、化合物（I I I a）に対して、一般式（V）：

【0176】

【化 3 8】



【0177】

10

[式中、 R^3 、 R^4 、 m 及び X は前記に同じである。]

で示される化合物 (V) を反応させた後に水酸基の保護化を 3 回繰り返すことによって得ることができる。

【0178】

この化合物 (I I I a) と化合物 (V) との反応は、有機アルキル金属化合物の存在下に行うことが好ましい。有機アルカリ金属化合物としては、特に制限されないが、有機リチウム化合物が好ましく、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

【0179】

有機アルカリ金属化合物の使用量は、反応のたびに、化合物 (I I I) 1 モルに対して、 $0.8 \sim 5$ モルが好ましく、 $0.9 \sim 3.0$ モルがより好ましい。

【0180】

また、反応は、通常、いずれも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、ジエチルエーテル等のエーテル類が好ましい。

30

【0181】

反応温度は、通常、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。

【0182】

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。尚、空気雰囲気とすることもできる。

40

【0183】

この後、シクロヘキサン環が有する水酸基は、公知の方法で保護化することが好ましい。

【0184】

このように、反応及び保護化を 3 回繰り返すことにより、本発明の化合物 (I I I) を得ることもできる。

【0185】

< カップリング工程 >

ホモカップリング

ホモカップリングさせる場合、化合物 (I I I) の末端はハロゲン原子であることが好

50

ましい。

【0186】

ホモカップリングさせる場合において、通常反応は触媒の存在下で行われるが、触媒としてはニッケル触媒が好ましい。

【0187】

ニッケル触媒としては、特に限定されないが、0価のNiの塩又は2価のNiの塩が好ましい。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらは、試薬として投入するもの及び反応中で生成するものの両方を意味する。

【0188】

上記0価のNiの塩としては、特に制限されないが、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) (Ni(cod)₂)、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジカルボニル、ニッケルカルボニル等が挙げられる。

【0189】

また、上記2価のNiの塩としては、酢酸ニッケル(II)、トリフルオロ酢酸ニッケル(II)、硝酸ニッケル(II)、塩化ニッケル(II)、臭化ニッケル(II)、ニッケル(II)アセチルアセトナート、過塩素酸ニッケル(II)、クエン酸ニッケル(II)、シュウ酸ニッケル(II)、シクロヘキサン酪酸ニッケル(II)、安息香酸ニッケル(II)、ステアリン酸ニッケル(II)、ステアリン酸ニッケル(II)、スルファミンニッケル(II)、炭酸ニッケル(II)、チオシアン酸ニッケル(II)、トリフルオロメタンスルホン酸ニッケル(II)、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(II)、ビス(4-ジエチルアミノジチオベンジル)ニッケル(II)、シアン化ニッケル(II)、フッ化ニッケル(II)、ホウ化ニッケル(II)、ホウ酸ニッケル(II)、次亜リン酸ニッケル(II)、硫酸アンモニウムニッケル(II)、水酸化ニッケル(II)、シクロペンタジエニルニッケル(II)、及びこれらの水和物、並びにこれらの混合物等が挙げられる。

【0190】

0価のNiの塩及び2価のNiの塩としては、配位子を事前に配位させた化合物を使用してもよい。

【0191】

上記ニッケル触媒の使用量は、原料の化合物(III)1モルに対して、通常、試薬として投入するニッケル触媒の量が0.01~50モル、好ましくは0.1~10モル、より好ましくは0.5~5モルであり、特に好ましくは1~3モルである。

【0192】

本発明の製造方法において、ニッケル触媒とともに、ニッケル(ニッケル原子)に配位し得る配位子を用いることができる。この配位子としては、例えば、カルボン酸系、アミド系、ホスフィン系、オキシム系、スルホン酸系、1,3-ジケトン系、シッフ塩基系、オキサゾリン系、ジアミン系、一酸化炭素、カルベン系の配位子等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。上記配位子における配位原子は窒素原子、リン原子、酸素原子、硫黄原子等であり、これらの配位子には配位原子を1箇所のみ有する単座配位子と2箇所以上を有する多座配位子がある。また、一酸化炭素、カルベン系に関しては、炭素原子を配位原子とする配位子である。これらの配位子は、公知又は市販のものをいずれも使用することができる。

【0193】

上記配位子を使用する場合、その使用量は、原料の化合物(III)1モルに対して、通常、0.01~50モル、好ましくは0.1~10モル、より好ましくは0.5~5モルであり、特に好ましくは1~3モルである。

【0194】

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、脂肪族炭化水素類(ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等)、脂肪族八口ゲン炭化水素類(ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等)、芳香族炭化水素類(ベンゼン

10

20

30

40

50

、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等)、エーテル類(ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン(DME)、シクロペンチルメチルエーテル(CPME)、tert-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等)、エステル類(酢酸エチル、プロピオン酸エチル等)、酸アミド類(ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセタミド(DMA)、N-メチルピロリドン(1-メチル-2-ピロリジノン)(NMP)、ニトリル類(アセトニトリル、プロピオニトリル等)、ジメチルスルホキシド(DMSO)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ことができる。

【0195】

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。

10

【0196】

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。

【0197】

クロスカップリング

クロスカップリングさせる場合、末端がハロゲン原子である化合物(III)と、末端がボロン酸又はそのエステル基である化合物(III)とを反応させることが好ましい。

20

【0198】

クロスカップリングさせる場合、化合物(III)と化合物(IV)とを反応させるが、その比は、収率等の観点から、片方1モルに対して、もう片方は0.8~5.0モルが好ましく、0.9~3.0モルがより好ましい。

【0199】

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。上記説明したものを使用することができる。本工程では、酢酸パラジウム等が好ましい。

【0200】

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、原料のいずれかの化合物(III)1モルに対して、通常、0.01~1モルが好ましく、0.05~0.5モルがより好ましい。

30

【0201】

また同様に、リン配位子を使用することもできる。このリン配位子としては、上記説明したものを使用できるが、本工程では、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)-2',6'-ジメトキシ-1,1'-ビフェニル(S-Phos)等が好ましい。

【0202】

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(III)1モルに対して、通常、0.01~2モルが好ましく、0.05~1.0モルがより好ましい。

【0203】

また同様に、上記パラジウム系触媒に加えて、必要に応じて、塩基を使用することもできる。この塩基は、上記説明したものを使用できるが、好ましくは、水酸化ナトリウム等である。この塩基の使用量は、原料の化合物(III)1モルに対して、通常、0.1~50モル程度が好ましく、0.5~20モルがより好ましい。

40

【0204】

また、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、化合物(III)の合成方法において使用できるものをそのまま使用できるが、ジオキサン、トルエン等が好ましい。

【0205】

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。

50

【0206】

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。尚、空気雰囲気とすることもできる。

【実施例】

【0207】

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。

【0208】

特に断りのない限り、乾燥溶媒（ジメチルホルムアミド（DMF）とジメチルスルホキシド（DMSO））を含むすべての材料は、商業的供給業者から入手し、さらに精製することなく用いた。ただし、テトラヒドロフラン（THF）、ジクロロメタン、及び *m*-キシレンは、溶媒精製システム（ガラス輪郭）でろ過することにより精製した。全ての反応は、標準真空ライン及びシュレンク技法を用いて行った。後処理及び精製手順は、空气中で試薬グレードの溶媒を用いて行った。1, 3, 5-トリス（4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル）ベンゼンとシス-1, 4-ビス（4-フェニル）-1, 2, 4-ビス（メトキシメチル）シクロヘキサンは、既報（Liu, Y.; Niu, F.; Lian, J.; Zheg, P.; Niu, H. Synth. Mat. 2010, 160, 2055. 及び Omachi, H.; Matsuura, S.; Segawa, Y.; Itami, K. Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 10202.）に従って合成した。

10

20

【0209】

薄層クロマトグラフィー（TLC）は、E. Merckシリカゲル60 F254プレコートプレート（0.25 mm）を用いて行った。クロマトグラムは、UVランプ（254 nm）で分析した。フラッシュカラムクロマトグラフィーは、E. Merckシリカゲル60（230-400メッシュ）を用いて行った。分取薄層クロマトグラフィー（PTLC）は、和光ゲル（登録商標）B5-Fシリカコートプレート（0.75 mm）を用いて行った。リサイクル分取ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）は、溶出液としてクロロホルムを用いJAIGEL-1H/JAIGEL-2H列装備JAIGELC-9204測定器を用いて行った。高分解能質量スペクトル（HRMS）はマトリックスとして9-ニトロアントラセンを用いて、JEOL JMS700（高速原子衝撃質量分析法、FAB-MS）又はブルカーダルトニクスウルトラフレックスIIIのTOF / TOF（MALDI-TOF-MS）から得た。融点はMPA100 Optimelt自動融点測定システムで測定した。核磁気共鳴（NMR）スペクトルは、JEOL JNM-ECA-600（¹H 600 MHz、¹³C 150MHz）分光計で記録した。¹H NMRの化学シフトはCHCl₃（7.26 ppm）の相対的な百万分率（ppm）で表した。¹³C NMRの化学シフトはCDCl₃（77.0 ppm）の相対的な百万分率（ppm）で表した。

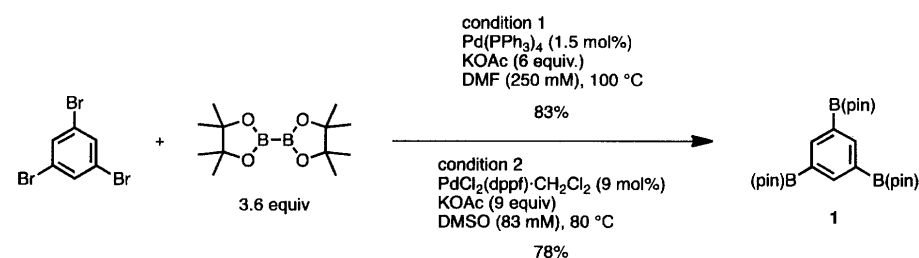
30

【0210】

合成例 1：1, 3, 5-トリス（4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル）ベンゼンの合成

【0211】

【化39】



40

【0212】

[式中、Phはフェニル基；KOAcは酢酸カリウム；DMFはジメチルホルムアミド；dppfは1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン；DMSOはジメチルスルホキシド；B(pin)は4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イルである。

50

]

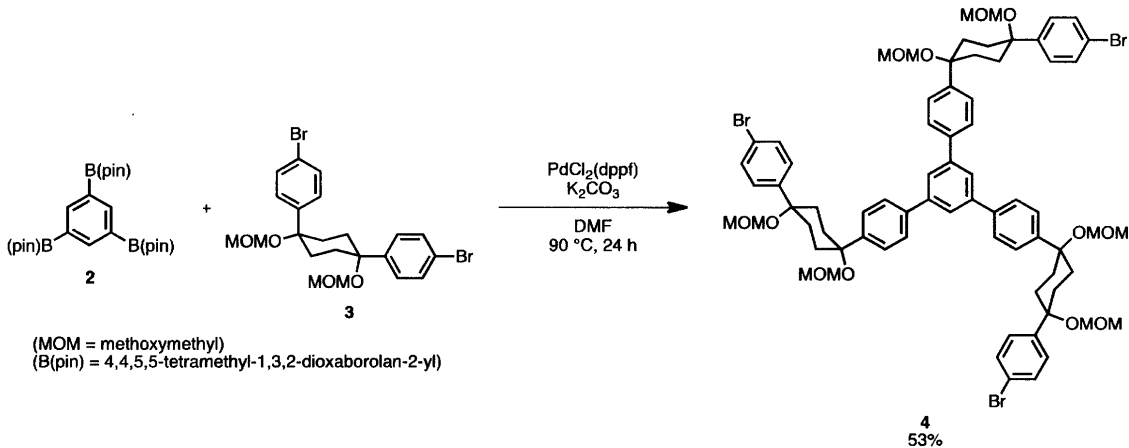
上記の反応式に従い、常法により、1, 3, 5 - トリス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンゼンを合成した (条件 1 : 83%、条件 2 : 78%)。

【 0 2 1 3 】

実施例 1 - 1 : 三つ又化合物 (その 1)

【 0 2 1 4 】

【 化 4 0 】



【 0 2 1 5 】

磁気攪拌子付きの500 mLの丸底フラスコに、1, 3, 5 - トリス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) ベンゼン (2) (1.82 g、3.99 mmol)、シス - 1, 4 - ビス (4 - プロモフェニル) - 1, 4 - ビス (メトキシメトキシ) シクロヘキサン (3) (20.6 g、40.1 mmol)、PdCl₂ (dppf) · CH₂Cl₂ (dppfは1, 1' - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセンである) (32.2 mg、39.4 μmol)、及び K₂CO₃ (5.53 g、40.0 mmol) を加え、フラスコを排気及びアルゴン充填を3回繰り返した。次に、このフラスコに乾燥ジメチルホルムアミド (DMF) (200 mL) を加えた。反応混合物を24時間90 で攪拌した。室温まで冷却後、混合物を酢酸エチル (EtOAc) で抽出し、食塩水で洗浄し、Na₂SO₄で乾燥し、減圧下で濃縮した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン / EtOAc = 5:1 ~ 1:1) により精製し、目的物である三つ又化合物 (4) を白色固体として得た (2.91 g、53%)。

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 2.10 (brs, 12H), 2.35 (brs, 12H), 3.41 (s, 9H), 3.43 (s, 9H), 4.44 (s, 6H), 4.48 (s, 6H), 7.33 (d, J = 8.6 Hz, 6H), 7.45 (d, J = 8.6 Hz, 6H), 7.52 (d, J = 8.1 Hz, 6H), 7.63 (d, J = 8.1 Hz, 6H), 7.73 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 32.9 (CH₂), 56.0 (CH₃), 77.8 (4°), 78.0 (4°), 92.1 (CH₂), 92.2 (CH₂), 121.6 (4°), 125.0 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 128.7 (CH), 131.5 (CH), 140.2 (4°), 141.7 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₇₂H₈₁Br₃O₁₂Na [M+Na]⁺: 1397.3170, found 1397.3158; mp: 103.4-120.0。

【 0 2 1 6 】

なお、各成分を以下のように変更した場合も同様に反応が進行した。

【 0 2 1 7 】

10

20

30

40

【表 1】

	触媒	触媒濃度	塩基	溶媒	収率
実施例 1 - 1	$\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	1 mol%	K_2CO_3	DMF	53 %
Entry 1	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	3 mol%	10N NaOH aq.	THF	10 %
Entry 2	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	3 mol%	K_2CO_3	DMF	43 %
Entry 3	$\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	3 mol%	K_2CO_3	DMF	48 %

※dppf : 1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン

Ph : フェニル基

DMF : ジメチルホルムアミド

THF : テトラヒドロフラン

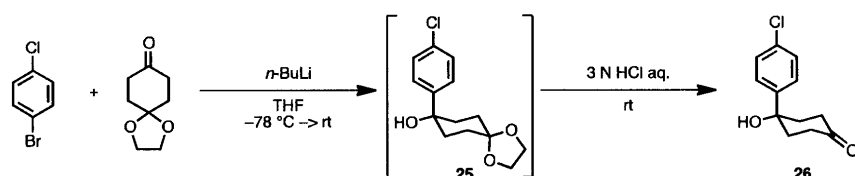
10

【0218】

合成例 2 : 4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノンの合成

【0219】

【化 4 1】



20

【0220】

[式中、n-BuLi は n - ブチルリチウム ; THF はテトラヒドロフランである。]

磁気攪拌子を含む500mLの丸底フラスコに1-ブロモ-4-クロロベンゼン(31.6 g、165 mmol)を加え、乾燥テトラヒドロフラン(THF)(250 mL、600 mM)を加えた。n-ブチルリチウムのヘキサン溶液(103 mL、1.6 M、165 mmol)を-78 で30分間かけて加えた。-78 で1時間攪拌した後、1, 4-シクロヘキサジオンモノエチレンケタール(23.4 g、150 mmol)を固体で添加し、さらに-78 で1時間攪拌し、中間化合物(25)を得た。室温まで温めた後、3Mの塩酸溶液(100mL)を添加し、1日間攪拌した。混合物を飽和NaHCO₃水溶液で中和し、酢酸エチル(EtOAc)で抽出し、食塩水で洗浄し、Na₂SO₄で乾燥し、減圧濃縮した。粗生成物を得た3回再結晶(CHCl₃)で精製し、4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン(26)を白色固体として得た(29.9 g、89%)。

30

化合物25のデータ :

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 1.58 (s, 1H), 1.67-1.72 (m, 2H), 1.76-1.81 (m, 2H), 2.04-2.18 (m, 4H), 3.95-4.02 (m, 4H), 7.30 (d, 8.4 Hz, 2H), 7.45 (d, 8.4 Hz, 2H);
¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 30.7 (CH₂), 36.6 (CH₂), 64.2 (CH₂), 64.4 (CH₂), 72.2 (4°), 108.2 (4°), 126.1 (CH), 128.3 (CH), 132.7 (4°), 147.0 (4°); mp: 153.3-155.2。

40

化合物26のデータ :

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 2.03 (s, 1H), 2.11-2.19 (m, 2H), 2.20-2.29 (m, 2H), 2.31-2.39 (m, 2H), 2.85-2.95 (m, 2H), 7.34 (d, 9.0 Hz, 2H), 7.45 (d, 8.4 Hz, 2H);
¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 37.2 (CH₂), 38.5 (CH₂), 71.8 (4°), 125.9 (CH), 128.6 (CH), 133.3 (4°), 145.6 (4°), 211.2 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₁₂H₁₂ClO₂[M-H]⁻: 223.0526, found; 223.0530; mp: 139.7-140.5。

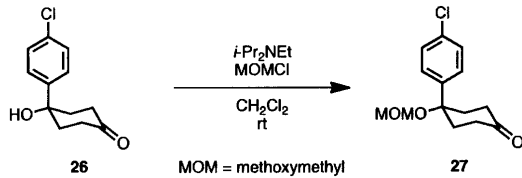
【0221】

合成例 3 : 4-クロロフェニル-4-メトキシメトキシシクロヘキサノンの合成

【0222】

50

【化 4 2】



【 0 2 2 3】

[式中、 $i\text{-Pr}_2\text{NEt}$ はジイソプロピルエチルアミン；MOMはメトキシメチル基である。]

磁気攪拌子を含む200mLの丸底フラスコに合成例2で得た4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン(26)(15.7 g、69.9 mmol)、乾燥 CH_2Cl_2 (70 mL、1 M)、ジイソプロピルエチルアミン(24.4 mL、140 mmol)、クロロメチルメチルエーテル(10.6 mL、140 mmol)を添加した。混合物を48時間室温で攪拌した後、飽和 NH_4Cl 水溶液でクエンチし、 CH_2Cl_2 で抽出し、 Na_2SO_4 で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(ヘキサン / 酢酸エチル(EtOAc) = 10:1~5:1)により精製し、4-(4-クロロフェニル)-4-メトキシメチルシクロヘキサノン(27)を白色固体として得た(16.1 g、85%)。なお、シス及びトランス同位体は、 ^1H NMRスペクトルにより同定した。

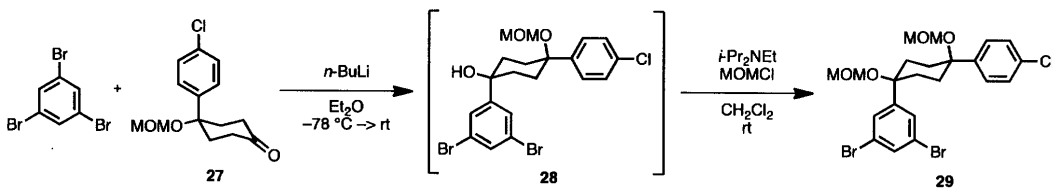
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) 2.12-2.20 (m, 2H), 2.32-2.38 (m, 2H), 2.39-2.46 (m, 2H), 2.86-2.95 (m, 2H), 3.43 (s, 3H), 4.52 (s, 2H), 7.35 (d, 9.0 Hz, 2H), 7.40 (d, 9.0 Hz, 2H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 36.3 (CH_2), 37.2 (CH_2), 56.6 (CH_3), 92.9 (CH_2), 127.4 (CH), 128.7 (CH), 133.7 (4°), 142.3 (4°), 211.0 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ClO}_3\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 291.0764, found; 291.0768; mp: 66.2-67.8。

【 0 2 2 4】

合成例4：トリプロモベンゼンの1置換体の合成

【 0 2 2 5】

【化 4 3】



【 0 2 2 6】

[式中、MOM、 $n\text{-BuLi}$ 及び $i\text{-Pr}_2\text{MEt}$ は前記に同じ； Et_2O はジエチルエーテルである。]

磁気攪拌子を含む500 mLの丸底フラスコに、1,3,5-トリプロモベンゼン(7.87 g、25.0 mmol)、及び乾燥ジエチルエーテル(Et_2O)(200 mL、75 mM)を加えた。この混合物に n -ブチルリチウムのヘキサン溶液(15.6 mL、1.6 M、25.0 mmol)を-78で加えた。-78で1時間攪拌した後、合成例3で得た4-クロロフェニル-4-メトキシメチルシクロヘキサノン(27)(7.15 g、26.6 mmol)のジエチルエーテル(Et_2O)溶液(25 mL)を添加し、得られた混合物をさらに-78で1時間攪拌した。混合物を室温まで温めた後、飽和 NH_4Cl 水溶液でクエンチし、 CH_2Cl_2 で抽出し、 Na_2SO_4 で乾燥させ、減圧濃縮し、中間化合物(28)を混合物として得た。

【 0 2 2 7】

磁気攪拌子を含む100 mLの丸底フラスコに、前記中間化合物(28)を含む混合物、乾燥 CH_2Cl_2 (50 mL、500 mM)、ジイソプロピルエチルアミン(17.4 mL、100 mmol)、及びクロロメチルメチルエーテル(7.6 mL、100 mmol)添加した。混合物を室温で48時間攪拌した後、飽和 NH_4Cl 水溶液でクエンチし、 CH_2Cl_2 で抽出し、 Na_2SO_4 で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(ヘキサン / 酢酸エチル(EtOAc) = 10:1~8:1)により精製し、トリプロモベンゼンの1置換体(29)を白色固体として得た(8.6

4 g、2ステップで63%)。また、目的物のトランス異性体も28%の収率で得た。なお、シス及びトランス同位体は、¹H NMRスペクトルにより同定した。

化合物28のデータ

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 1.75-2.03 (m, 5H, include OH), 2.18-2.41 (m, 4H), 3.34 (s, 3H), 4.37 (s, 2H), 7.38 (d, 9.0 Hz, 2H), 7.44 (d, 8.4 Hz, 2H), 7.45 (s, 2H), 7.54 (s, 1H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 32.5 (CH₂), 35.4 (CH₂), 55.9 (CH₃), 72.1 (4°), 77.7 (4°), 92.0 (CH₂), 123.1 (4°), 127.1 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 132.8 (CH), 133.9 (4°), 139.3 (4°), 151.0 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₂₀H₂₀Br₂ClO₃[M-H]⁻: 502.9447, found; 502.9444; mp: 158.0-159.2。

化合物29のデータ

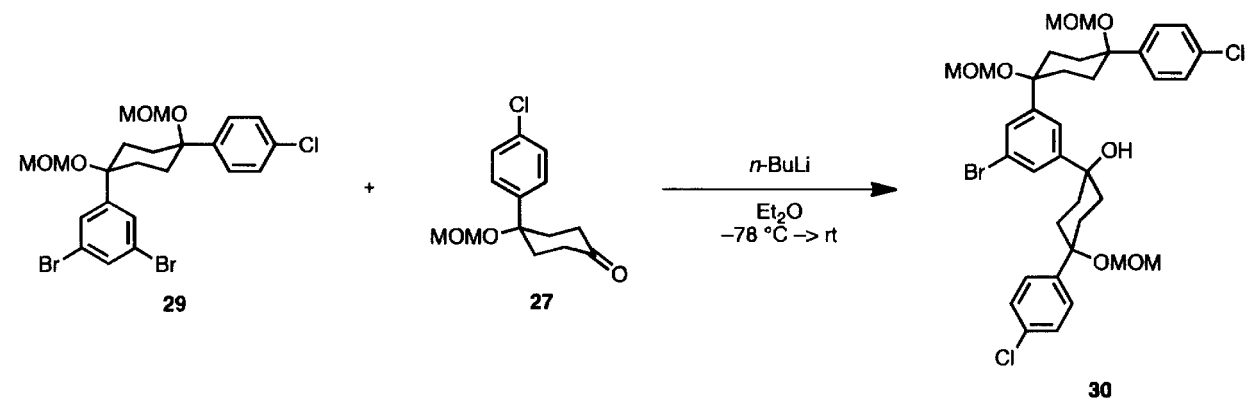
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 1.71-2.45 (m, 8H), 3.37 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 4.39 (s, 2H), 4.44 (s, 2H), 7.32 (d, 8.4 Hz, 2H), 7.39 (d, 8.4 Hz, 2H), 7.47 (s, 2H), 7.56 (s, 1H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 32.6 (CH₂), 32.9 (CH₂), 55.9 (CH₃), 56.2 (CH₃), 77.4 (4°), 77.6 (4°), 92.1 (CH₂), 92.3 (CH₂), 123.1 (4°), 128.4 (CH), 128.7 (CH), 133.3 (CH), 133.7 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₂₂H₂₅Br₂ClO₄Na [M+Na]⁺: 568.9706, found; 568.9703; mp: 77.0-80.6。

【0228】

合成例5：トリプロモベンゼンの2置換体の合成(その1)

【0229】

【化44】



【0230】

[式中、MOM、n-BuLi及びEt₂Oは前記に同じである。]

合成例4と同様に、合成例4で得たトリプロモベンゼンの1置換体(29)(8.23 g、15.0 mmol)と、合成例2で得た4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン(26)(4.43 g、16.5 mmol)とを反応させ、トリプロモベンゼンの2置換体(30)を白色固体として得た(6.77 g、61%)。

¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) 1.62-2.28 (m, 16H), 2.37 (s, 1H), 3.20 (s, 3H), 3.21 (s, 3H), 3.35 (s, 3H), 4.26 (s, 2H), 4.275 (s, 2H), 4.284 (s, 2H), 7.21 (d, 9.0 Hz, 2H), 7.25 (d, 9.0 Hz, 4H), 7.28 (d, 8.4 Hz, 4H), 7.31-7.37 (m, 5H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 33.0 (CH₂), 33.1 (CH₂), 33.2 (CH₂), 35.8 (CH₂), 55.9 (CH₃), 56.0 (CH₃), 56.1 (CH₃), 72.3 (4°), 77.8 (4°), 78.1 (4°), 92.2 (CH₂), 92.26 (CH₂), 92.28 (CH₂), 122.8 (4°), 122.9 (CH), 127.8 (CH), 128.7 (CH), 128.8 (CH), 129.2 (CH), 133.6 (4°), 133.8 (4°), 140.4 (4°), 141.4 (4°), 145.8 (4°), 150.0 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₃₆H₄₃BrCl₂O₇Na [M+Na]⁺: 759.1467, found; 759.1474。

【0231】

また、溶媒をテトラヒドロフランに変えたところ、同様に反応が進行した(18%)。

【0232】

合成例6：トリプロモベンゼンの2置換体の合成(その2)

10

20

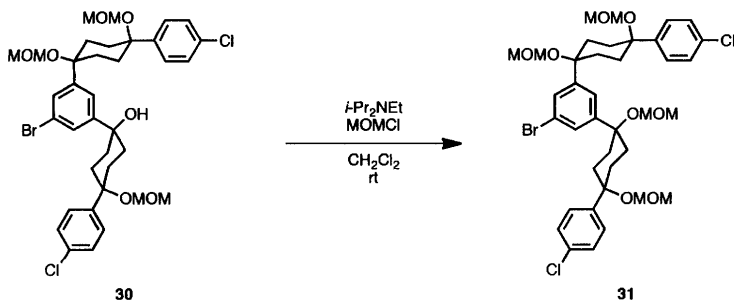
30

40

50

【 0 2 3 3 】

【 化 4 5 】



【 0 2 3 4 】

[式中、MOM及び*i*-Pr₂NEtは前記に同じである。]

合成例 4 と同様に、合成例 5 で得たトリプロモベンゼンの 2 置換体 (3 0) (6.65 g、9.00 mmol) を用いて保護化し (乾燥CH₂Cl₂ : 333 mM、ジイソプロピルエチルアミン : 60 mmol、クロロメチルメチルエーテル : 60 mmol)、保護化したトリプロモベンゼンの 2 置換体 (3 1) を白色固体として得た (6.56 g、93%)。

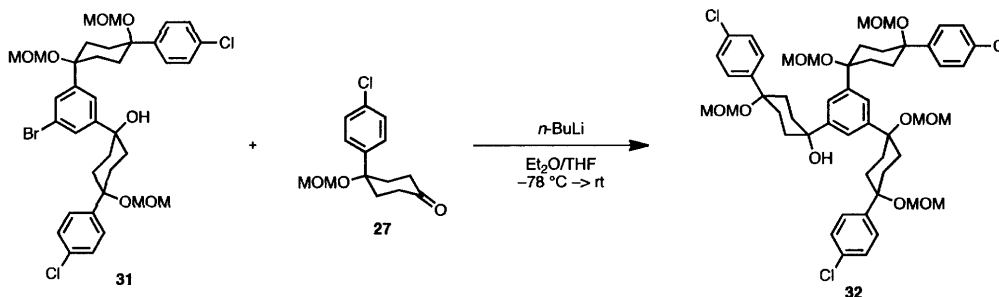
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 1.59-2.50 (m, 16H), 3.34 (s, 6H), 3.36 (s, 6H), 4.36 (s, 4H), 4.38 (s, 4H), 7.28 (d, 8.4 Hz, 2H), 7.34 (d, 8.4 Hz, 2H), 7.40 (s, 2H), 7.46 (s, 1H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 32.7 (CH₂), 32.9 (CH₂), 55.9 (CH₃), 56.0 (CH₃), 77.6 (4°), 77.7 (4°), 92.00 (CH₂), 92.03 (CH₂), 122.8 (4°), 124.1 (CH), 128.2 (CH), 128.5 (CH), 129.0 (CH), 133.5 (4°), 140.5 (4°), 145.3 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₃₈H₄₇BrCl₂O₈Na [M+Na]⁺: 805.1710, found ; 805.1698; m p: 129.8-132.5 。

【 0 2 3 5 】

実施例 1 - 2 : トリプロモベンゼンの 3 置換体の合成 (その 1)

【 0 2 3 6 】

【 化 4 6 】



【 0 2 3 7 】

[式中、MOM、*n*-BuLi、Et₂O及びTHFは前記に同じである。]

合成例 4 及び 5 と同様に、合成例 6 で得た保護化したトリプロモベンゼンの 2 置換体 (3 1) (6.26 g、8.00 mmol) と、合成例 1 で得た 4 - (4 - クロロフェニル) - 4 - ヒドロキシシクロヘキサノン (2 7) (2.29 g、8.52 mmol) とを、ジエチルエーテル (Et₂O) : テトラヒドロフラン (THF) = 2 : 1 の混合溶媒中で反応させ (溶媒合計 : 50 mM、*n*-ブチルリチウム : 8.00 mmol)、トリプロモベンゼンの 3 置換体 (3 2) を白色固体として得た (5.62 g、72%)。

¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) 1.53-2.34 (m, 25H, include OH), 3.16 (s, 6H), 3.21 (s, 3H), 3.35 (s, 6H), 4.20 (s, 4H), 4.28 (s, 2H), 4.29 (s, 4H), 7.13-7.36 (m, 15 H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 33.2 (CH₂), 35.9 (CH₂), 56.0 (CH₃), 56.1 (CH₃), 72.7 (4°), 77.9 (4°), 78.1 (4°), 78.4 (4°), 92.2 (CH₂), 92.3 (CH₂), 123.1 (CH), 124.7 (CH), 128.66 (CH), 128.72 (CH), 129.0 (CH), 133.5 (4°), 133.6 (4°), 140.8 (4°), 141.8 (4°), 143.0 (4°), 147.2 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₅₂

$H_{65}Cl_3O_{11}Na$ $[M+Na]^+$: 995.3476, found ; 995.3488.

【 0 2 3 8 】

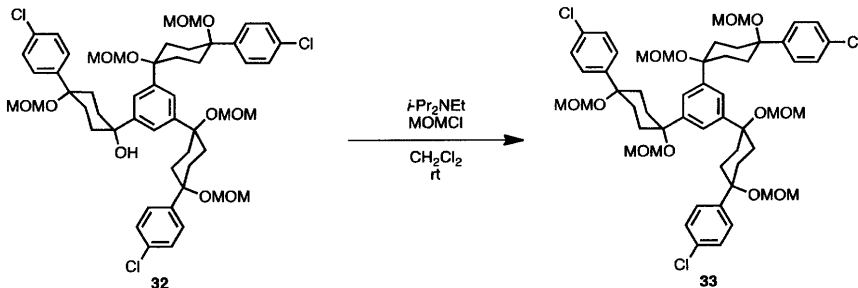
また、溶媒をテトラヒドロフラン単独にしたところ、同様に反応が進行した（21%）。

【 0 2 3 9 】

実施例 1 - 3 : トリプロモベンゼンの 3 置換体の合成 (その 2)

【 0 2 4 0 】

【 化 4 7 】



10

【 0 2 4 1 】

[式中、MOM及び $i-Pr_2NEt$ は前記に同じである。]

合成例 4 及び 6 と同様に、実施例 1 - 2 で得たトリプロモベンゼンの 3 置換体 (3 2) (5.35 g、5.50 mmol) を用いて保護化し (乾燥 CH_2Cl_2 : 250 mL、ジイソプロピルエチルアミン : 22.0 mmol、クロロメチルメチルエーテル : 22.0 mmol)、保護化したトリプロモベンゼンの 3 置換体 (3 3) を白色固体として得た (5.23 g、94%)。

20

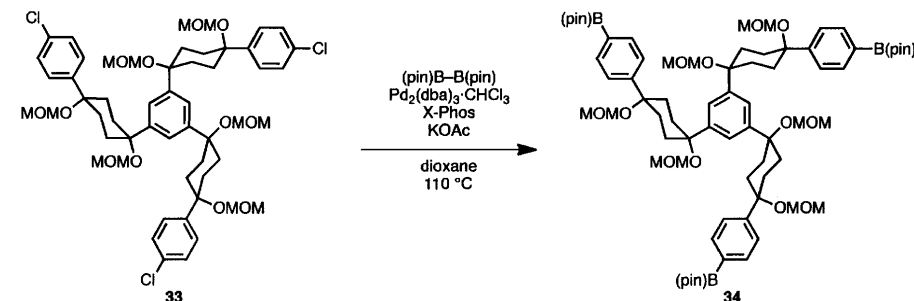
1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) 1.60-2.32 (br, 24H), 3.14 (s, 9H), 3.25 (s, 9H), 4.20 (s, 6H), 4.29 (s, 6H), 7.16 (d, 8.4 Hz, 6H), 7.21 (d, 7.2 Hz, 6H), 7.32 (s, 3H); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_2Cl_2) 33.26 (CH_2), 33.32 (CH_2), 56.0 (CH_3), 56.1 (CH_3), 77.9 (4°), 78.4 (4°), 92.2 (CH_2), 92.4 (CH_2), 125.1 (CH), 128.7 (CH), 133.5 (4°), 142.1 (4°), 142.7 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for $C_{54}H_{69}Cl_3O_{12}Na$ $[M+Na]^+$: 1037.3752, found ; 1037.3751; mp: 115.8-117.2 。

【 0 2 4 2 】

実施例 1 - 4 : トリプロモベンゼンの 3 置換体の合成 (その 3)

【 0 2 4 3 】

【 化 4 8 】



30

40

【 0 2 4 4 】

[式中、MOM、B(pin)、KOAc は前記に同じ ; dba はジベンジリデンアセトン ; X-Phos 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' - ビフェニルである。]

磁気攪拌子を含む 100 mL のシュレンク管に、実施例 1 - 3 で得た保護化したトリプロモベンゼンの 3 置換体 (3 3) (4.08 g、4.01 mmol)、ビス (ピナコレート) ジボロン (3.70 g、14.6 mmol)、 $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ (dba はジベンジリデンアセトン) (62.1 mg、60.0 μ mol)、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) (144.3 mg、303 μ mol)、及び酢酸カリウム (KOAc) (3.54 g、36.1 μ mol) を添加し、フラスコの排気及び窒素充填を 3 回繰り返した。次

50

に、このフラスコに乾燥ジオキサン（40 mL）を加えた。反応混合物を110 °Cで16時間撹拌した。混合物を室温まで冷却後、酢酸エチル（EtOAc）で抽出し、食塩水で洗浄し、Na₂SO₄で乾燥し、減圧濃縮した。粗生成物をGPCにより精製し、ボロン化したトリプロモベンゼンの3置換体（34）（4.81 g、93%）を白色固体として得た。

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 1.33 (s, 36H), 1.73-2.45 (br, 24H), 3.25 (s, 9H), 3.37 (s, 9H), 4.27 (s, 6H), 4.38 (s, 6H), 7.36 (s, 3H), 7.39 (d, 7.2 Hz, 6H), 7.75 (d, 8.4 Hz, 6H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 24.8 (CH₃), 32.7 (CH₂), 33.0 (CH₂), 55.9 (CH₃), 78.1 (4°), 78.2 (4°), 83.7 (4°), 91.9 (CH₂), 92.1 (CH₂), 124.4 (4°), 126.1 (CH), 128.2 (4°), 134.8 (CH); HRMS (FAB) m/z calcd for C₇₂H₁₀₅B₃O₁₈Na [M+Na]⁺: 1313.7509, found ; 1313.7521.

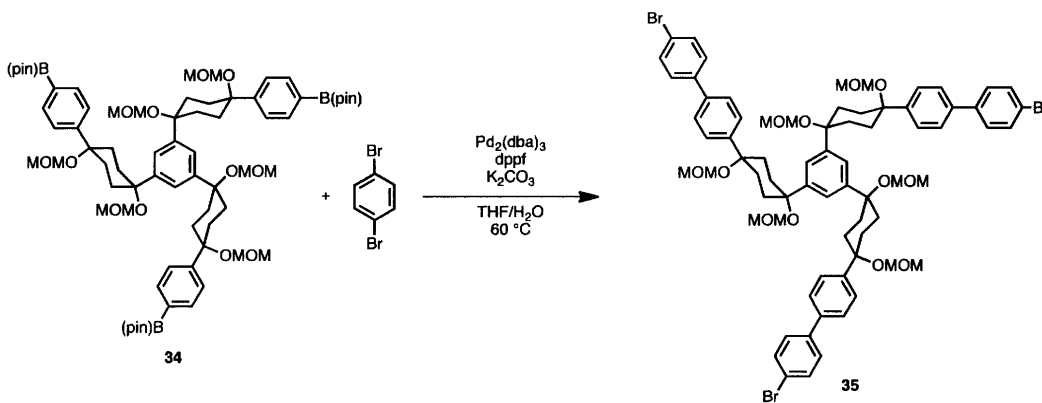
10

【 0 2 4 5 】

実施例 1 - 5 : トリプロモベンゼンの3置換体の合成 (その 4)

【 0 2 4 6 】

【 化 4 9 】



20

【 0 2 4 7 】

[式中、MOM及びB(pin)は前記に同じである。]

磁気撹拌子を含む50 mLのシュレンク管に、実施例 1 - 4 で得たボロン化したトリプロモベンゼンの3置換体（34）（642 mg、497 μmol）を加えた後、1,4-ジプロモベンゼン（1.08 g、4.58 mmol）、PdCl₂(dppf)（dppfは1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン）（36.3 mg、44.5 μmol）、K₂CO₃（432 mg、3.13 mmol）、及びAg₂O（349 mg、1.51 mmol）を添加し、フラスコの排気及び窒素充填を3回繰り返した。次に、このフラスコに乾燥テトラヒドロフラン（THF）（22 mL）及び脱気水（2 mL）を加えた。反応混合物を60 °Cで36時間撹拌した。混合物を室温まで冷却後、酢酸エチル（EtOAc）で抽出し、食塩水で洗浄し、Na₂SO₄で乾燥し、減圧濃縮した。粗生成物をGPCにより精製し、目的化合物（35）を白色固体として得た（391 mg、57%）。

30

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 1.75-2.61 (br, 14H), 3.28 (s, 9H), 3.41 (s, 9H), 4.33 (s, 6H), 4.44 (s, 6H), 7.33 (d, 8.4 Hz, 6H), 7.40 (s, 15H), 7.50 (d, 8.4 Hz, 6H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 32.9 (CH₂), 33.0 (CH₂), 55.8 (CH₃), 56.0 (CH₃), 78 (4°), 78 (4°), 91.8 (CH₂), 92.2 (CH₂), 121.6 (4°), 124.7 (4°), 126.7 (CH), 127.1 (CH), 128.4 (CH), 131.8 (CH), 138.9 (4°), 139.1 (4°), 142.1 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₇₂H₈₁Br₃O₁₂Na [M+Na]⁺: 1401.3158, found ; 1401.3131; mp: 177.1-179.3 °C。

40

【 0 2 4 8 】

なお、各成分を以下のように変更した場合も同様に反応が進行した。

【 0 2 4 9 】

【 表 2 】

実施例	触媒	触媒濃度	塩基	塩基濃度	添加物	添加物濃度	溶媒	温度	収率
実施例 1-5	PdCl ₂ (dppf)	9 mol%	K ₂ CO ₃	6.3 当量	Ag ₂ O	3 当量	THF	60°C	57 %
Entry 1	Pd(PPh ₃) ₄	10 mol%	Ag ₂ CO ₃	9 当量	なし	-	THF	60°C	29 %
Entry 2	Pd(PPh ₃) ₄	10 mol%	K ₂ CO ₃	9 当量	なし	-	トルエン/H ₂ O	80°C	29 %
Entry 3	PdCl ₂ (dppf)	10 mol%	K ₂ CO ₃	9 当量	なし	-	トルエン/H ₂ O	80°C	48 %
Entry 4	PdCl ₂ (dppf)	10 mol%	K ₂ CO ₃	9 当量	Ag ₂ O	3 当量	トルエン/H ₂ O	80°C	62 %

※dppf : 1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィン)フェロセン

Ph : フェニル基

THF : テトラヒドロフラン

【 0 2 5 0 】

10

20

30

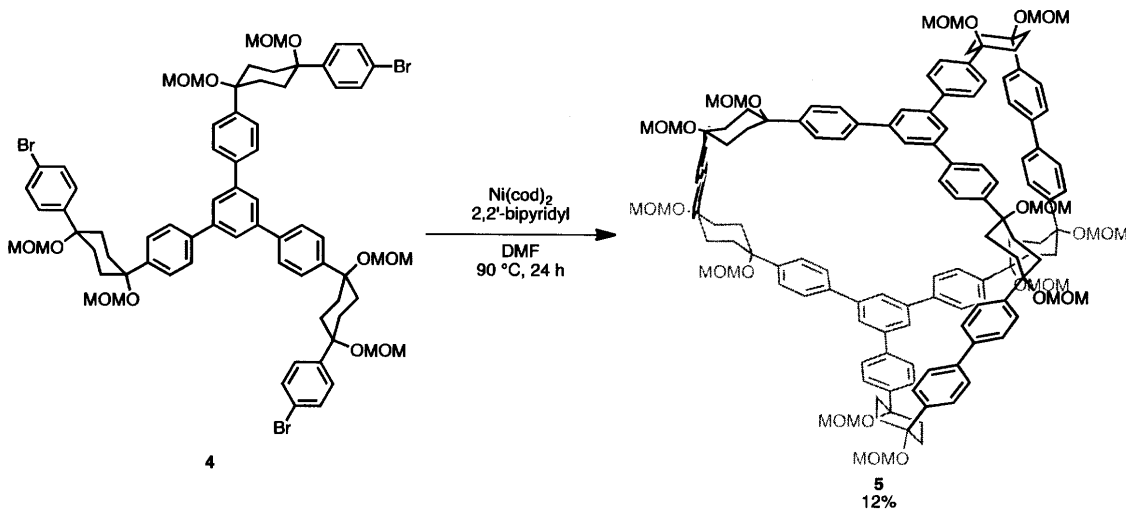
40

50

実施例 2 - 1 : 箱形化合物の合成 (その 1)

【 0 2 5 1 】

【 化 5 0 】



10

【 0 2 5 2 】

[式中、MOMは前記に同じである。]

磁気攪拌子付きの100mLの丸底フラスコに、実施例 1 - 1 で得た三つ又化合物 (4) (1 39 mg、101 μmol)、 Ni(cod)_2 (cod は 1 , 5 - シクロオクタジエン) (91.1 mg、331 μmol)、及び 2 , 2 ' - ビピリジル (52.6 mg、337 μmol) を加えた。次に、このフラスコに乾燥ジメチルホルムアミド (DMF) (50 mL、2 mM) を加えた。反応混合物を24時間90 で攪拌した。室温まで冷却後、混合物を酢酸エチル (EtOAc) で抽出し、食塩水で洗浄し、 Na_2SO_4 で乾燥し、減圧濃縮した。粗生成物をGPC及びPTLC (CHCl_3) により精製し、[6 . 6] ケージ前駆体である箱形化合物 (5) を白色固体として得た (13.6 mg、12%)

20

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 50) 2.13 (brs, 12H), 2.20 (brs, 12H), 2.35-2.48 (m, 24H), 3.41 (s, 18H), 3.43 (s, 18H), 4.47 (s, 24H), 7.48 (d, $J = 8.4$ Hz, 24H), 7.51 (d, $J = 8.4$ Hz, 12H), 7.55 (d, $J = 8.4$ Hz, 12H), 7.63 (d, $J = 8.4$ Hz, 12H), 7.76 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) 32.8 (CH_2), 56.0 (CH_3), 56.1 (CH_3), 78.0 (4°), 92.17 (CH_2), 92.24 (CH_2), 124.7 (CH), 126.8 (CH), 127.0 (CH), 127.2 (CH), 127.5 (CH), 139.6 (4°), 139.9 (4°), 141.5 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{144}\text{H}_{162}\text{O}_{24}\text{Na}$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$: 2298.1348, found 2298.1353; mp: partially decomposed at 300 .

30

【 0 2 5 3 】

なお、各成分を以下のように変更した場合も同様に反応が進行した。

【 0 2 5 4 】

【表 3】

	溶媒	溶媒量	原料濃度	添加物	温度	収率
実施例 2 - 1	DMF	50 mL	2 mM	なし	90°C	12 %
Entry 1	THF	100 mL	1 mM	cod	還流	3 %
Entry 2	ジオキサン	100 mL	1 mM	cod	80°C	10 %
Entry 3	ジオキサン	100 mL	1 mM	なし	80°C	9 %
Entry 4	ジオキサン	50 mL	2 mM	なし	80°C	6 %
Entry 5	DMF	100 mL	1 mM	cod	90°C	3 %
Entry 6	DMF	100 mL	1 mM	なし	90°C	3 %
Entry 7	DMF	20 mL	5 mM	なし	90°C	6%

10

※DMF：ジメチルホルムアミド

THF：テトラヒドロフラン

cod：1, 5-シクロオクタジエン

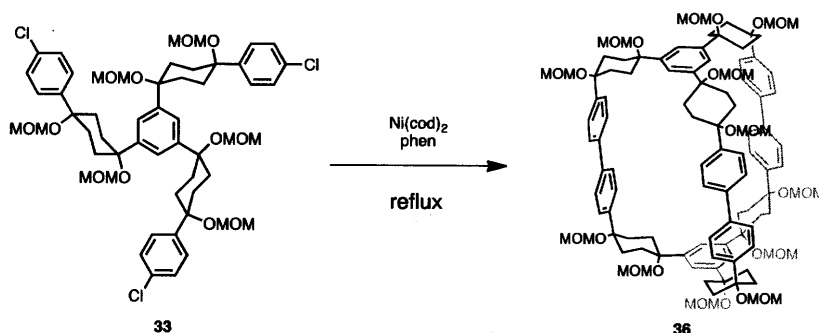
【 0 2 5 5 】

実施例 2 - 2：箱形化合物の合成（その 2）

20

【 0 2 5 6 】

【化 5 1】



30

【 0 2 5 7 】

[式中、MOMは前記に同じである。]

磁気攪拌子を含む50 mLのシュレンク管に、実施例 1 - 3 で得たトリプロモベンゼンの3置換体（33）（103 mg、101 μmol）、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）（Ni(cod)₂）（83.4 mg、303 μmol）、1, 10-フェナントロリン（phen）（55.8 mg、310 μmol）を添加した。次に、このフラスコに乾燥テトラヒドロフラン（THF）（25 mL）を加えた。反応混合物を還流下に40時間攪拌した。室温まで冷却した後、混合物をセライト（EtOAc）の短いパッドでろ過し、減圧濃縮した。粗生成物をGPC及びPTLC（酢酸エチル（EtOAc））で精製し、[4, 4, 4] ケージ前駆体である箱形化合物（36）を白色固体として得た（8.1 mg、8%）。

40

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 1.28-1.50 (br, 12H), 2.06 (d, 12.0 Hz, 12H), 2.43 (td, 12.0 Hz, 2.4 Hz, 12H), 2.52-2.66 (br, 12H), 3.28 (s, 18H), 3.48 (s, 18H), 4.46 (s, 12H), 4.49 (s, 12H), 6.92 (br, 12H), 7.02 (br, 12H), 7.77 (s, 6H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 32.2 (CH₂), 34.2 (CH₂), 55.4 (CH₃), 56.5 (CH₃), 77.8 (4°), 78.5 (4°), 91.3 (CH₂), 92.6 (CH₂), 125.6 (CH), 126.5 (CH), 127.5 (CH), 138.6 (4°), 128.8 (4°), 144.1 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₁₀₈H₁₃₈O₂₄Na [M+Na]⁺: 1842.9509, found 1842.9461; mp: 237.3 °C。

【 0 2 5 8 】

なお、各成分を以下のように変更した場合も同様に反応が進行した。

50

【 0 2 5 9 】

【 表 4 】

	溶媒	原料濃度	配位子	温度	収率
実施例 2 - 2	THF	4 mM	phen	還流	8 %
Entry 1	THF	4 mM	bipy	還流	4 %
Entry 2	DMF	4 mM	phen	80°C	8 %
Entry 3	THF	2 mM	phen	還流	9 %
Entry 4	THF	10 mM	phen	還流	4 %

※phen : 1, 10-フェナントロリン

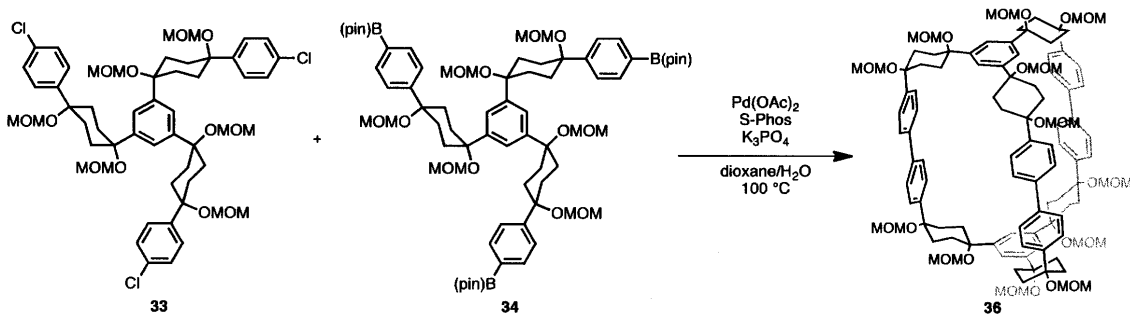
bipy : 2, 2'-ビピリジル

【 0 2 6 0 】

実施例 2 - 3 : 箱形化合物の合成 (その 3)

【 0 2 6 1 】

【 化 5 2 】



【 0 2 6 2 】

[式中、MOM及びB(pin)は前記に同じ ; Pd(OAc)₂は酢酸パラジウム (II) ; S-Phosは 2 - (ジシクロヘキシルホスフィノ) - 2', 6' - ジメトキシ - 1, 1' - ビフェニルである。]

磁気攪拌子を含む100 mLの丸底フラスコに実施例 1 - 3 で得たトリプロモベンゼンの 3 置換体 (3 3) (104 mg、102 μmol)、実施例 1 - 4 で得たボロン化したトリプロモベンゼンの 3 置換体 (3 4) (157 mg、122 μmol)、酢酸パラジウム (II) (Pd(OAc)₂) (2.4 mg、11 μmol)、2 - (ジシクロヘキシルホスフィノ) - 2', 6' - ジメトキシ - 1, 1' - ビフェニル (S-Phos) (8.8 mg、21 μmol)、及びK₃PO₄ (209 mg、985 μmol) を添加し、フラスコの排気及び窒素充填を3回繰り返した。次に、このフラスコに乾燥ジオキサン (47 mL) 及び脱気水 (3mL) を加えた。反応混合物を100 で40時間攪拌した。混合物を室温まで冷却後、酢酸エチル (EtOAc) で抽出し、食塩水で洗浄し、Na₂SO₄で乾燥し、減圧濃縮した。粗生成物をGPC及びPTLCで精製し、[4, 4, 4] ケージ前駆体である箱形化合物 (3 6) を白色固体として得た (13.7 mg、7%)。

【 0 2 6 3 】

実施例 2 - 4 : 箱形化合物の合成 (その 4)

【 0 2 6 4 】

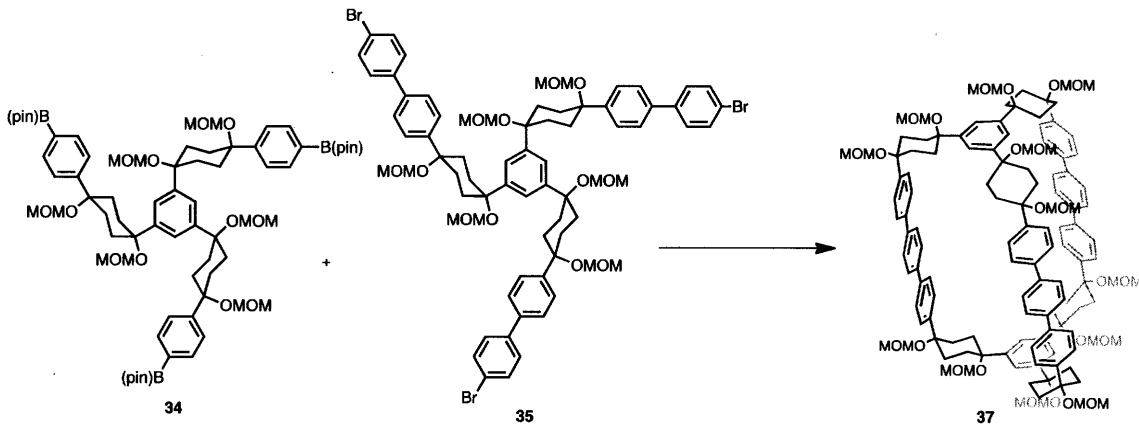
10

20

30

40

【化53】



10

【0265】

[式中、MOM及びB(pin)は前記に同じである。]

実施例2-3と同様に、実施例1-4で得たボロン化したトリプロモベンゼンの3置換体(34)(139 mg、101 μ mol)と、実施例1-5で得たトリプロモベンゼンの3置換体(35)(159 mg、123 μ mol)とを、触媒としてPdCl₂(dppf)・CH₂Cl₂(dppfは1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンである)(7.7 mg、9.4 μ mol)、K₂CO₃(85.4 mg、618 μ mol)、乾燥トルエン(45 mL)及び脱気水(5 mL)の存在下、80 で40時間反応させ、[5,5,5]ケージ前駆体である箱形化合物(37)を白色固体として得た(22.5 mg、11%)。

20

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 1.45 (t, 13.2 Hz, 12H), 2.13 (d, 12.6 Hz, 12H), 2.49 (t, 12.6 Hz, 12H), 2.69 (t, 12.6 Hz, 12H), 3.29 (s, 18H), 3.52 (s, 18H), 4.48 (s, 12H), 4.51 (s, 12H), 6.92 (d, 8.4 Hz, 12H), 6.99 (s, 12H), 7.07 (d, 8.4 Hz, 12H), 7.86 (s, 6H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 31.9 (XH₂), 34.2 (CH₂), 55.3 (CH₃), 56.6 (CH₃), 77.9 (4°), 78.5 (4°), 91.6 (CH₂), 92.7 (CH₂), 125.7 (CH), 126.7 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 138.3 (4°), 139.0 (4°), 139.1 (4°), 144.3 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₁₂₆H₁₅₀O₂₄Na [M+Na]⁺: 2071.0443, found 2071.0492; mp: 269.0。

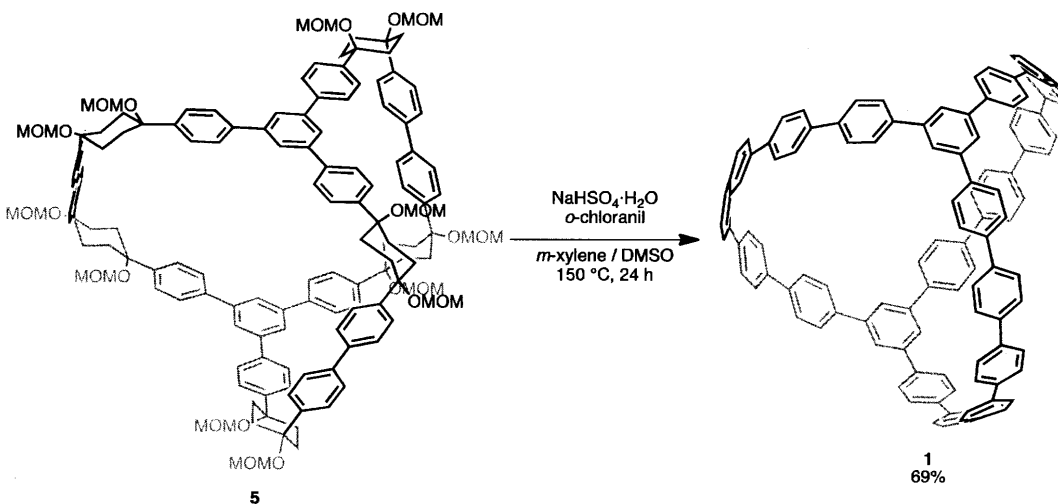
30

【0266】

実施例3-1: [6.6.6]ケージの合成

【0267】

【化54】



40

【0268】

[式中、MOM及びDMSOは前記に同じである。]

50

磁気攪拌子付きの20 mLのシュレンク管に実施例2 - 1で得た箱形化合物(5)(13.0 mg、5.71 μmol)、 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (23.7 mg、172 μmol)、*o*-クロラニル(6.96 mg、28.3 μmol)、乾燥*m*-キシレン(2.5 mL)、及び乾燥ジメチルスルホキシド(DMSO)(0.5 mL)を加えた。反応混合物を空気下で24時間150 で攪拌した。室温まで冷却後、混合物を CHCl_3 で抽出し、食塩水で洗浄し、 Na_2SO_4 で乾燥し、減圧下で濃縮した。粗生成物をPTLC(ヘキサン / $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:1$)により精製し、目的化合物である[6.6.6]ケージ(1, 8(1, 3, 5)2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20(1, 4)-icosabenzabicyclo[6.6.6]icosaphane)(1)を白色固体として得た(6.0 mg、69%)。

10

【0269】

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) 7.590 (d, $J = 8.4$ Hz, 12H), 7.593 (d, $J = 8.6$ Hz, 24H), 7.67 (d, $J = 8.6$ Hz, 12H), 7.69 (d, $J = 8.6$ Hz, 12H), 7.77 (d, $J = 8.4$ Hz, 12H), 7.85 (s, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 124.6 (CH_2), 127.08 (CH_2), 127.13 (CH_2), 127.4 (CH_2), 127.5 (CH_2), 127.7 (CH_2), 127.8 (CH_2), 138.3 (4°), 138.4 (4°), 138.8 (4°), 139.0 (4°), 139.3 (4°), 139.6 (4°), 141.5 (4°); HRMS (MALDI-TOF) m/z calcd for $\text{C}_{120}\text{H}_{78}$ $[\text{M}]^+$: 1518.6104, found 1518.6111; mp: not decomposed nor melted over 300 。

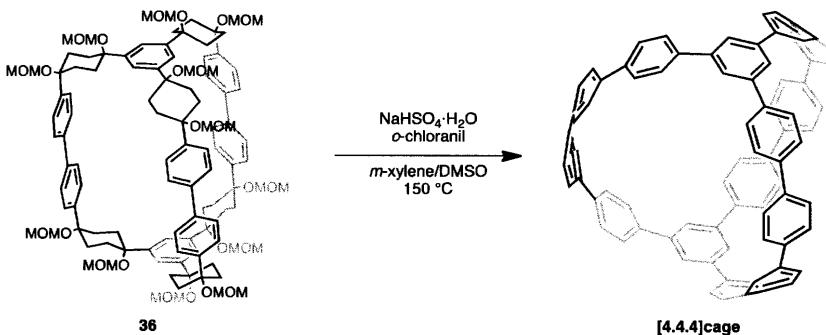
【0270】

20

実施例3 - 2 : [4.4.4]ケージの合成

【0271】

【化55】



30

【0272】

[式中、MOM及びDMSOは前記に同じである。]

実施例3 - 1と同様に、実施例2 - 2又は実施例2 - 3で得た箱形化合物(36)(10.5 mg、5.77 μmol)を用いて、 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (26.9 mg、195 μmol)、*o*-クロラニル(10.7 mg、43.5 μmol)、乾燥*m*-キシレン(2.5 mL)、及び乾燥ジメチルスルホキシド(DMSO)(0.5 mL)の存在下、150 で48時間反応させ、目的化合物である[4.4.4]ケージを白色固体として得た(1.8 mg、29%)。

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) 7.468 (d, 8.4 Hz, 12H), 7.470 (d, 9.0 Hz, 12H), 7.52 (d, 9.0 Hz, 12H), 7.63 (d, 8.4 Hz, 12H), 7.65 (s, 6H); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 124.9 (CH), 127.25 (CH), 127.30 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 138.1 (4°), 138.2 (4°), 138.5 (4°), 139.0 (4°), 141.6 (4°); HRMS (MALDI-TOF) m/z calcd for $\text{C}_{84}\text{H}_{54}$ $[\text{M}]^+$: 1062.4220, found ; 1062.4251。

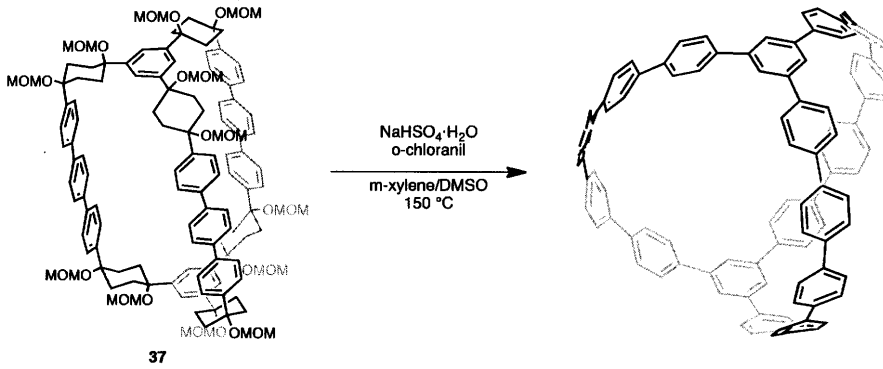
40

【0273】

実施例3 - 3 : [5.5.5]ケージの合成

【0274】

【化56】



37

【0275】

[式中、MOM及びDMSOは前記に同じである。]

実施例3-1及び実施例3-2と同様に、実施例2-4で得た箱形化合物(37)(13.2 mg、6.44 μmol)を用いて、 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (27.6 mg、200 μmol)、*o*-クロラニル(11.7 mg、47.6 μmol)、乾燥*m*-キシレン(3.0 mL)、及び乾燥ジメチルスルホキシド(DMSO)(0.5 mL)の存在下、150 で48時間反応させ、目的化合物である[5.5.5]ケージを白色固体として得た(4.3 mg、52%)。

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) 7.53 (d, 9.0 Hz, 12H), 7.54 (d, 8.4 Hz, 36H), 7.60 (s, 12H), 7.61 (d, 9.0 Hz, 12H), 7.79 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) 124.6 (C H), 127.1 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (CH), 127.8 (CH), 138.2 (4°), 138.3 (4°), 138.5 (4°), 139.0 (4°), 139.4 (4°), 141.4 (4°); HRMS (MALDI-TOF) m/z calcd for $\text{C}_{102}\text{H}_{66}[\text{M}]^+$: 1290.5159, found; 1290.5200.

【0276】

実験例1：光物性

UV/VIS吸収スペクトルは0.5 nmの分解能を持つShimadzu UV-3510分光計で記録した。発光スペクトルは、0.2 nmの分解能を持つHitachi F-4500分光計を用いて測定した。1 cm角の石英セル内の脱気したスペクトルグレードのクロロホルムで溶液を希釈して使用した。絶対蛍光量子収率は、マルチチャンネル分光器(PMA-11)を搭載したHamamatsu C9920-02 キャリブレーション積分球システムで測定した。蛍光寿命は、USHOパルス窒素レーザー(10 Hzの繰り返し率の励起波長は337 nm)を搭載したピコ秒蛍光測定システムHamamatsu C4780で測定した。

【0277】

[二光子吸収]

二光子吸収(TPA)のスペクトルを、オープンパーチャ-Z-スキャン法を用いて測定した。previously.SAフェムト秒光パラメトリック増幅器(スペクトラ・フィジックスOPA-800)を、1kHzの繰り返し率で、光源として励起波長(484~692 nm)の広い範囲をスキャンした。パラメトリック増幅器の出力ビームを小さなアイリス(iris)を通過させ、ほぼガウス空間プロファイルが得られた。パルス幅は、自己相関器(一般的にはガウスパルスの半値幅で118 fs)により測定した。光学セットアップのレーリーレンジ(Rayleigh range) Z_R は採用波長に応じて7~14 mmであった。試料溶液は、石英キュベット(経路長 $L = 2$ mm)中に留まり、つまり、 Z_r より短く、「光学的に薄い状態」 $L \ll Z_R$ を満足した(Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T.-H.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W. IEEE J. Quantum Electron. 1990, 26, 760.)。測定は、入射レーザーパワー P_i を各波長において0.05~0.35 mWの範囲内で変化させることによって、少なくとも4回繰り返した。測定の前各セット前に、溶剤(分光等級のクロロホルム)を同じ条件下で測定し、Z-スキャン・トレースの鋭いディップとして現れる誘導ラマン効果等の不要な非線形光学効果の有無を確認した。軸上のピーク強度 I_0 は焦点において180 GW cm^{-2} 未満であった。

【0278】

典型的な記録されたZ-スキャントレースを図1及び2に示す。全ての記録されたZ-

10

20

30

40

50

スキャントレースは、二光子吸収媒体 (Kamada, K.; Matsunaga, K.; Yoshino, A.; Ohta, K. J. Opt. Soc. Am. B 2003, 20, 529.) を通して空間的及び時間的にガウスパルスの透過率の理論モデルとカーブフィッティングの手順で分析した。カーブフィッティングから、サンプルの二光子吸収 $q_0 = I_0 L$ が得られた (I_0 は TPA 係数である)。TPA 処理から生じた観測信号を確認し、 I_0 に対する q_0 の比例関係、つまり P_i を確認した (図 3 及び 4)。TPA 断面 I_0 は $I_0 = E_{ph} / N$ の規則に基づいて算出した (N はモル濃度から計算した試料中の分子の数密度であり、 E_{ph} は入射レーザー光の光子エネルギーである。最後に、 I_0 スペクトルは異なる波長の測定を繰り返すことで得た。

【 0 2 7 9 】

得られた I_0 値は、同じ条件 (クロロホルム溶液、20 mM) で測定された標準物質として既報 (Kennedy, S. M.; Lytle, F. E. Anal. Chem. 1986, 58, 2643.) の 1, 4 - ビス (2 - メチルスチリル) ベンゼン (bis-MSB) の値に基づいて校正した。537 nm より短波長での値の報告がないため、bis-MSB の溶液とともに、GaN 単結晶 (新陽 (株) 製の厚さ 280 μm 、半絶縁性) を測定した。まず、既報の GaN の I_0 スペクトル形状を、GaN の TPA スペクトル形状の理論式 (Sheik-Bahae, M.; Hutchings, D. C.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W. IEEE J. Quantum Electron. 1991, 27, 1296.) を用いて校正した後、波長 484 ~ 537 nm での bis-MSB の I_0 の値を、既報 (Detailed procedure is in preparation to be presented elsewhere.) の 540 ~ 600 nm における bis-MSB の I_0 の値の平均と整合を取るようにながら GaN の校正したスペクトルに基づいて校正した。さらに、600 nm より長い波長では、標準化合物として、1, 4 - ビス (2, 5 - ジメトキシ - 4 - { 2 - [4 - (N - メチル) ピリジン - 1 - イウミル] エテニル } フェニル) プタジントリフラート (MPPBT) (Kamada, K.; Iwase, Y.; Sakai, K.; Kondo, K.; Ohta, K. J. Phys. Chem. C 2009, 113, 11469.) も参照の I_0 値の整合性をチェックするために測定した。

【 0 2 8 0 】

分光等級クロロホルムの [6 . 6 . 6] カーボンナノケージの試料溶液 (0.57 mM) を大気雰囲気下で調製した。直線状のオリゴパラフェニレン (oligoparaphenylene) である 2', 5' - ジデシル - 1, 1' : 4', 1'' : 4'', 1''' : 4''', 1'''' : 4''''', 1'''' : 4'''''' - セプチフェニル (2', 5' - ジデシル - p - セプチフェニル) のクロロホルム溶液 (15 mM) をまた大気雰囲気下で調製した。劣化の兆候は、TPA 測定の後、両方のサンプルに認められなかった。

【 0 2 8 1 】

[吸収及び蛍光]

実施例 3 - 2 で得た [4 . 4 . 4] ケージ、実施例 3 - 3 で得た [5 . 5 . 5] ケージ、実施例 3 - 1 で得た [6 . 6 . 6] ケージについて、吸収及び蛍光スペクトルを測定した。シクロパラフェニレンはサイズに関わらず同程度の吸収波長 (特許文献 1 ; 338 ~ 339 nm 程度) を有するのに対し、カーボンナノケージの吸収波長は、ケージのサイズが大きくなるとともに、赤色シフトした。一方、興味深いことに、最大蛍光は、ケージのサイズが大きくなるとともに、青色シフトした。最大ピーク間のエネルギー差は、パラ置換ベンゼンの振動子強度 (約 1400 ~ 1500 cm^{-1}) に対応していた。また、[6 . 6 . 6] ケージは、非常に高い蛍光量子収率 ($\phi_f = 0.87$) で強い青色蛍光を示した。[6 . 6 . 6] ケージにおいて、蛍光寿命 ($\tau_s = 1.4 \text{ ns}$) と式 ($\phi_f = kr \times \tau_s$ 及び $kr + knr = \tau_s^{-1}$) とから求められる放射性 (kr) 及び非放射性 (knr) の減衰速度定数は、それぞれ $6.2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 及び $9.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ であった。これらの値は、12 個のベンゼン環を有するシクロパラフェニレン ([1 2] CPP) ($4.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 及び $5.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) と匹敵する。結果を表 5 及び図 5 に示す。なお、図 5 において、実線は、左から順に、[4 . 4 . 4] ケージ、[5 . 5 . 5] ケージ及び [6 . 6 . 6] ケージの吸収スペクトルであり、破線は、左から順に、[6 . 6 . 6] ケージ、[5 . 5 . 5] ケージ及び [4 . 4 . 4] ケージの蛍光スペクトルである。

10

20

30

40

50

【 0 2 8 2 】

【 表 5 】

Compound	吸収	蛍光	Φ_F	τ_s [ns]
	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]		
[4.4.4]cage	316	427, 454, 483	0.66	—
[5.5.5]cage	321	418, 445, 476	0.77	—
[6.6.6]cage	325	414, 439, 471	0.87	1.4

10

【 0 2 8 3 】

実験例 2 : X 線結晶構造解析

リガク社製 CCD 単結晶自動 X 線構造解析装置「Saturn」(商品名)を用いて、本発明のカゴ形化合物の前駆体である実施例 1 - 3 で得た保護化したトリプロモベンゼンの 3 置換体と、実施例 3 - 2 で得た [4 , 4 , 4] ケージの X 線構造解析を行った。単結晶は、THF 溶液に、室温で、ジエチルエーテル (Et₂O) 蒸気をゆっくり添加することで得た。その結果、実施例 1 - 3 で得た保護化したトリプロモベンゼンの 3 置換体は、全てシス構造を有することが示された (図 6)。また、本発明のカゴ形化合物は、美しいケージ型構造を有していた (図 7 (a))。また、2 個の THF 分子と 1 個のジエチルエーテル (Et₂O) 分子がケージ内部に取り込まれていた (図 8)。また、ベンゼン環のわずかなずれが、上から見た外観に示された (図 7 (b))。パッキング構造からは、[4 . 4 . 4] ケージ密接に充填されていることが示された (図 7 (c))。また、その結果を表 6 及び図 6 ~ 7 に示す。

20

【 0 2 8 4 】

【表 6】

	実施例 1 - 3	実施例 3 - 2	
formula	C ₅₄ H ₆₉ Cl ₃ O ₁₂	C ₉₆ H ₇₇ O ₃	
fw	1016.44	1278.58	
T (K)	103(2)	103(2)	
λ (Å)	0.7108	0.7108	
cryst syst	Triclinic	Orthorhombic	
space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
a, (Å)	14.294(3)	15.657(9)	10
b, (Å)	15.090(3)	20.034(11)	
c, (Å)	15.7523(17)	26.302(15)	
α, (deg)	60.473(11)	90	
β, (deg)	64.179(13)	90	
γ, (deg)	84.743(17)	90	
V, (Å ³)	2628.3(8)	8250(8)	
Z	2	4	
D _{calc} , (g / cm ³)	1.284	1.029	
μ (mm ⁻¹)	0.235	0.061	
F(000)	1080	2708	20
cryst size (mm)	0.20 × 0.20 × 0.20	0.05 × 0.02 × 0.01	
2θ range, (deg)	3.02-25.00	3.03-25.00	
reflins collected	18039	91273	
indep reflins / R _{int}	9049 / 0.0480	14488 / 0.1877	
params	628	988	
GOF on F ²	1.025	1.253	
R ₁ , ωR ₂ [I>2σ(I)]	0.0495, 0.1102	0.1884, 0.3944	
R ₁ , ωR ₂ (all data)	0.0795, 0.1375	0.2632, 0.4470	

【 0 2 8 5 】

30

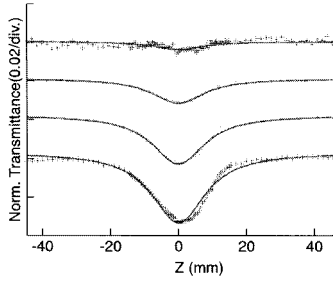
実験例 3 : 計算機による研究

SGI Altix4700システム上で実行したGaussian 09プログラムは、最適化、TD-DFT (B3LY P/6-31G(d)) のために使用した。

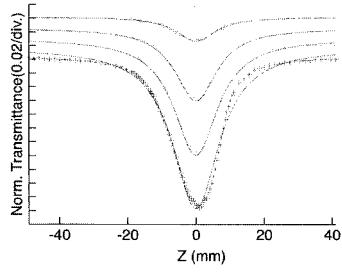
【 0 2 8 6 】

その結果、実施例 3 - 1 で得た [6 . 6 . 6] ケージ、実施例 3 - 3 で得た [5 . 5 . 5] ケージ、実施例 3 - 2 で得た [4 . 4 . 4] ケージの結果を図 9 に示す。また、[6 . 6 . 6] ケージのフロンティア分子軌道を図 10 に示す。

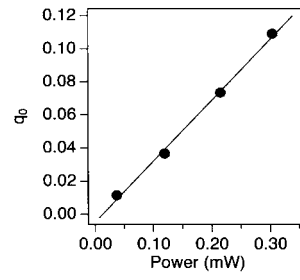
【 図 1 】



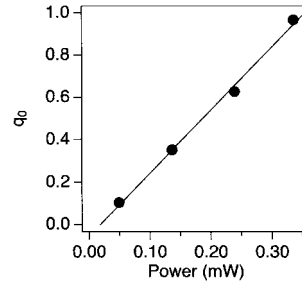
【 図 2 】



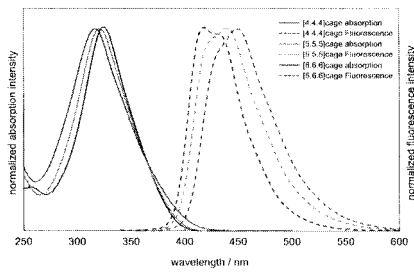
【 図 3 】



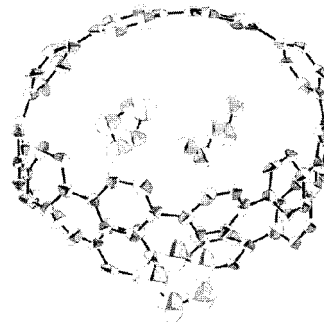
【 図 4 】



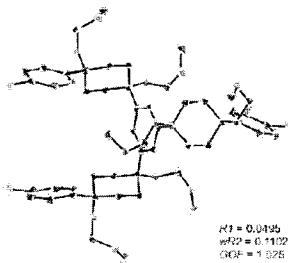
【 図 5 】



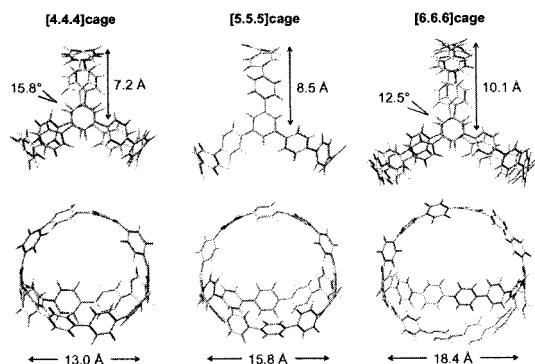
【 図 8 】



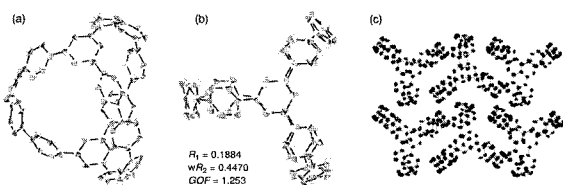
【 図 6 】



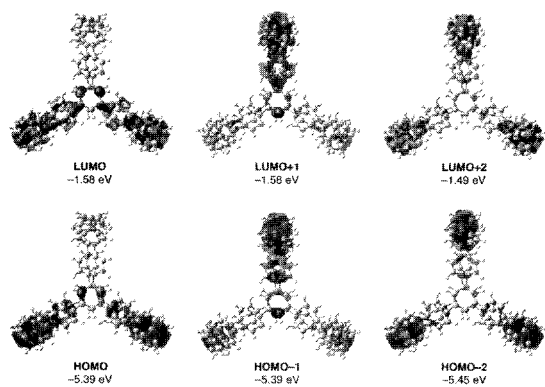
【 図 9 】



【 図 7 】



【 図 1 0 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2013/072775
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C43/188(2006.01)i, C07C1/20(2006.01)i, C07C15/20(2006.01)i, C07C41/24(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) C07C43/188, C07C1/20, C07C15/20, C07C41/24, 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 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	K.MATSUI, et al., Synthesis and properties of all-benzene carbon nanocages: a junction unit of branched carbon nanotubes, Chemical Science, Vol.4, No.1, p.84-88 (2013)., 2013.01.01	1-10
Y	WO 2011/111719 A1 (Nagoya University), 15 September 2011 (15.09.2011), claims & CN 102822123 A & EP 2546219 A1	1-10
Y	WO 2011/099588 A1 (Nagoya University), 18 August 2011 (18.08.2011), claims & CN 102844288 A & EP 2537824 A1 & US 2013/0041155 A1	1-10
<input checked="" 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 19 November, 2013 (19.11.13)		Date of mailing of the international search report 26 November, 2013 (26.11.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072775

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	B.ZHANG, et al, Nonplanar Aromatic Compounds. 9. Synthesis, Structure, and Aromaticity of 1:2, 13:14-Dibenzo[2]paracyclo[2](2,7)-pyrenophane-1,13-diene, Organic Letters, Vol.10, No.2, p.273-276 (2008).	1-10
A	WO 2012/121370 A1 (Nagoya University), 13 September 2012 (13.09.2012), claims (Family: none)	1-10
P,X	Katsuma MATSUI et al., "Carbon Nanocage no Gosei to Seishitsu", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, vol.93, no.4, page 1135 (2013)., Issued date: 08 March 2013 (08.03.2013)	1-10
P,X	Yasutomo SEGAWA, "Carbon Nanoring no Sentakuteki Gosei to Seishitsu", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, vol.93, no.4, page 1134 (2013)., Issued date: 08 March 2013 (08.03.2013)	1-10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 7 2 7 7 5	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C43/188(2006.01)i, C07C1/20(2006.01)i, C07C15/20(2006.01)i, C07C41/24(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. C07C43/188, C07C1/20, C07C15/20, C07C41/24, 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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII), JSTChina (JDreamIII)			
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	K. MATSUI, et al., Synthesis and properties of all-benzene carbon nanocages: a junction unit of branched carbon nanotubes, Chemical Science, Vol.4, No.1, p.84-88 (2013)., 2013.01.01	1-10	
Y	WO 2011/111719 A1 (国立大学法人名古屋大学) 2011.09.15, 請求の範囲 & CN 102822123 A & EP 2546219 A1	1-10	
<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 19.11.2013		国際調査報告の発送日 26.11.2013	
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) 小久保 敦規	4H 4512
		電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 7 2 7 7 5
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	WO 2011/099588 A1 (国立大学法人名古屋大学) 2011.08.18, 請求の範囲 & CN 102844288 A & EP 2537824 A1 & US 2013/0041155 A1	1-10
A	B. ZHANG, et al, Nonplanar Aromatic Compounds. 9. Synthesis, Structure, and Aromaticity of 1:2, 13:14-Dibenzo[2]paracyclo[2] (2,7)-pyrenophane-1,13-diene, Organic Letters, Vol.10, No.2, p.273-276 (2008).	1-10
A	WO 2012/121370 A1 (国立大学法人名古屋大学) 2012.09.13, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
P, X	松井克磨ほか, カーボンナノケージの合成と性質, 日本化学会講演予稿集, Vol.93, No.4, p.1135 (2013)., 発行日: 2013年3月8日	1-10
P, X	瀬川泰知, カーボンナノリングの選択的合成と性質, 日本化学会講演予稿集, Vol.93, No.4, p.1134 (2013)., 発行日: 2013年3月8日	1-10

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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

特許法第30条第2項適用申請有り 1 配布日 平成24年8月27日 配布先 新聞社、ニュースサイトを運営する新聞社及び通信社 2 <その1> 掲載年月日 平成24年8月27日 掲載アドレス <http://headlines.yahoo.co.jp/hl?a=20120827-00000122-jij-soci> <その2> 掲載年月日 平成24年8月28日 掲載アドレス http://news.goo.ne.jp/article/mycom/world/ecoscience/mycom_684100.html <その3> 掲載年月日 平成24年8月28日 掲載アドレス <http://iryouchunichi.co.jp/article/detail/20120828124505493> 及び 刊行物名 中日新聞 平成24年8月28日付朝刊 第1面 発行者名 株式会社中日新聞社 <その4> 掲載年月日 平成24年8月28日 掲載アドレス <http://www.yomiuri.co.jp/e-japan/aichi/news/20120828-OYT8T00007.htm> 及び 刊行物名 読売新聞 平成24年8月28日付朝刊 第28面 発行者名 株式会社読売新聞東京本社 <その5> 発行年月日 平成24年8月28日 刊行物名 日経産業新聞 平成24年8月28日付朝刊 第9面 発行者名 株式会社日本経済新聞社 <その6> 掲載年月日 平成24年8月28日 掲載アドレス <http://unit.aist.go.jp/kansai/report.html> <その7> 発行年月日 平成24年8月29日 刊行物名 化学工業日報 平成24年8月29日付 第4面 発行者名 株式会社化学工業日報社 <その8> 発行年月日 平成24年9月14日 刊行物名 科学新聞 平成24年9月14日付 第2面 発行者名 株式会社科学新聞社 <その9> 掲載年月日 平成24年9月10日 掲載アドレス https://nanonet.go.jp/modules/news/article.php?a_id=1411 <その10> 発行年月日 平成24年8月28日 刊行物名 東京新聞 平成24年8月28日付朝刊 第3面 発行者名 株式会社中日新聞東京本社 3 放送日 平成24年8月28日 放送番組 FM J - WAVE CUT

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB84 AB91 AB92 AC12 AC24 AD17 BA21 BA25
 BA32 BA37 BA44 BA48 BB11 BB20 BB22 BB25 BB31 GP01
 GP02
 4H039 CA41 CD20 CD90 CH40
 4H048 AA01 AB84 VA20 VA77 VB10

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)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184条の10第1項(実用新案法第48条の13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。