

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/133386

発行日 平成27年7月30日 (2015. 7. 30)

(43) 国際公開日 平成25年9月12日 (2013. 9. 12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 25/22 (2006.01)	C O 7 C 25/22 C S P	4 H 0 0 6
C07C 41/18 (2006.01)	C O 7 C 41/18	4 H 0 3 9
C07C 17/357 (2006.01)	C O 7 C 17/357	
C07C 43/192 (2006.01)	C O 7 C 43/192	
C07C 43/21 (2006.01)	C O 7 C 43/21	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 83 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2014-503546 (P2014-503546)	(71) 出願人	504139662 国立大学法人名古屋大学 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番
(21) 国際出願番号	PCT/JP2013/056353	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(22) 国際出願日	平成25年3月7日 (2013. 3. 7)	(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
(31) 優先権主張番号	特願2012-52318 (P2012-52318)	(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
(32) 優先日	平成24年3月8日 (2012. 3. 8)	(72) 発明者	大町 遼 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大 学法人名古屋大学内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 官能基含有又は非含有環状化合物及びこれらの製造方法

(57) 【要約】

今までに選択合成されていない10個、11個又は13個のベンゼン環を有するシクロパラフェニレン化合物を選択的に合成する。また、今までに成功していない所望の箇所に官能基を導入したシクロパラフェニレン化合物も合成する。

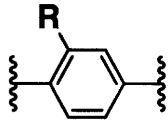
特定の原料を特定の反応を用いて反応させることで、10、11又は13個の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物を選択的に純物質として得られる。また、特定の官能基非含有有機化合物と特定の官能基含有有機化合物とを反応させる工程を備える方法により、10個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物の1個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基が、置換基で置換された1,4-フェニレン基で置換された、官能基含有環状化合物が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

10 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物の 1 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基が、一般式 (2) :

【化 1】



10

[式中、R は置換基である。]

で示される基で置換された、官能基含有環状化合物。

【請求項 2】

一般式 (2) で示される基の数が 1 個であり、2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基の数が 9 個以上である、請求項 1 に記載の官能基含有環状化合物。

【請求項 3】

前記 R がハロゲン原子である、請求項 1 又は 2 に記載の官能基含有環状化合物。

【請求項 4】

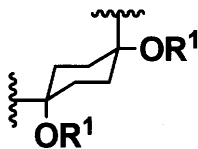
請求項 1 ~3 のいずれかに記載の官能基含有環状化合物の製造方法であって、

1 個以上の一般式 (2) で示される基と、

3 ~ 4 個の一般式 (1) :

20

【化 2】



(式中、R¹ は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基である。)

で示される基と、

6 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる輪状の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工程を備える、製造方法。

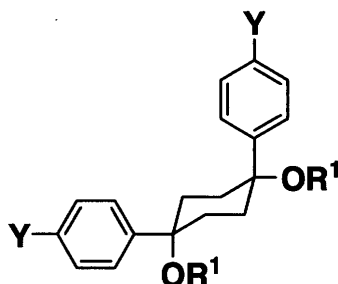
30

【請求項 5】

さらに、官能基非含有化合物と官能基含有化合物とを反応させて前記輪状の化合物を得る工程を備え、且つ、

前記官能基非含有化合物は、一般式 (I) :

【化 3】



40

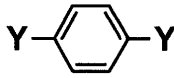
[式中、R¹ は前記に同じ ; Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

で示される化合物、及び

一般式 (II) :

50

【化 4】



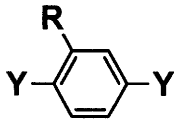
[式中、Y は前記に同じである。]

で示される化合物

よりなる群から選ばれる 1 種の化合物、又は 2 種以上の化合物を反応させて得られる化合物であり、

前記官能基含有化合物は、一般式 (I I I) :

【化 5】



[式中、R 及び Y は前記に同じである。]

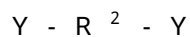
で示される化合物、又は

前記一般式 (I I I) で示される化合物と少なくとも 1 個の前記官能基非含有化合物とを反応させて得られる化合物である、

請求項 4 に記載の製造方法。

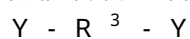
【請求項 6】

前記官能基非含有化合物は、一般式 (V I I - 1) :

[式中、 R^2 は、1 ~ 3 個の一般式 (1) で示される構造単位と、2 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基 ; Y は前記に同じである。]

で示される化合物であり、

前記官能基含有化合物は、一般式 (V I I - 2) :

[式中、 R^3 は、1 個以上の一般式 (2) で示される構造単位と、0 ~ 2 個の一般式 (1) で示される構造単位と、0 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基 ; Y は前記に同じである。]

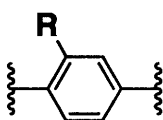
で示される化合物である、

請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

1 個以上の一般式 (2) :

【化 6】

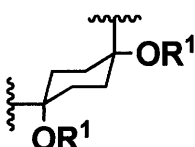


[式中、R は置換基である。]

で示される基と、

3 ~ 4 個の一般式 (1) :

【化 7】

(式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基である。)

10

20

30

40

50

で示される基と、

6個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、
からなる輪状の化合物。

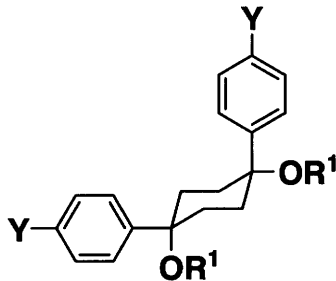
【請求項8】

請求項7に記載の輪状の化合物の製造方法であって、

官能基非含有化合物と官能基含有化合物とを反応させて前記輪状の化合物を得る工程を備え、且つ、

前記官能基非含有化合物は、一般式(I)：

【化8】



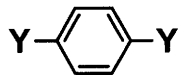
10

[式中、R¹は前記に同じ；Yは同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

で示される化合物、及び

一般式(II)：

【化9】



20

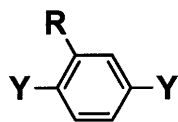
[式中、Yは前記に同じである。]

で示される化合物

よりなる群から選ばれる1種の化合物、又は2種以上の化合物を反応させて得られる化合物であり、

前記官能基含有化合物は、一般式(III)：

【化10】



30

[式中、R及びYは前記に同じである。]

で示される化合物、又は

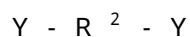
前記一般式(III)で示される化合物と少なくとも1個の前記官能基非含有化合物とを反応させて得られる化合物である、

製造方法。

40

【請求項9】

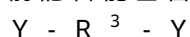
前記官能基非含有化合物は、一般式(VII-1)：



[式中、R²は、1~3個の一般式(1)で示される構造単位と、2個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基；Yは前記に同じである。]

で示される化合物であり、

前記官能基含有化合物は、一般式(VII-2)：



[式中、R³は、1個以上の一般式(2)で示される構造単位と、0~2個の一般式(1)

50

)で示される構造単位と、0個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基；Yは前記に同じである。]

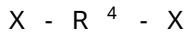
で示される化合物である、

請求項8に記載の製造方法。

【請求項10】

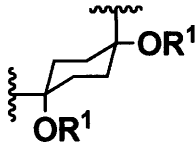
9～13個の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物の製造方法であって、

一般式(IV)：



[式中、 R^4 は、3～4個の一般式(1)：

【化11】



(式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基である。)

で示される構造単位と、6個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基；Xは同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子である。]

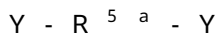
で示される鎖状化合物の末端原子同士を、分子内閉環反応により反応させて輪状の化合物を得る工程

を備える、製造方法。

【請求項11】

10～13個の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物の製造方法であって、

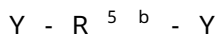
一般式(V-1)：



[式中、 R^{5a} は、3個の一般式(1)で示される構造単位と、6個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基；Yは同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

で示される化合物と、

一般式(V-2)：



[式中、 R^{5b} は、1個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる2価の基；Yは前記に同じである。]

で示される化合物とを反応させて輪状の化合物を得る工程

を備える、製造方法。

【請求項12】

9～13個の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物の製造方法であって、

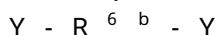
一般式(VI-1)：



[式中、 R^{6a} は、2個の一般式(1)で示される構造単位と、4個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基；Yは同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

で示される化合物と、

一般式(VI-2)：



[式中、 R^{6b} は、1個の一般式(1)で示される構造単位と、2個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基；Yは前記

10

20

30

40

50

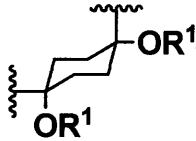
に同じである。]

で示される化合物とを反応させて輪状の化合物を得る工程を備える、製造方法。

【請求項 13】

3 ~ 4 個の一般式 (1) :

【化 12】



10

(式中、R¹ は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基である。)

で示される構造単位と、

6 ~ 9 個の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、

からなり、且つ、

一般式 (1) で示される構造単位と 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基とを合計で 10、11 又は 13 個有する、輪状の化合物。

【請求項 14】

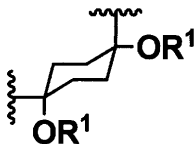
請求項 13 に記載の輪状の化合物の製造方法であって、

一般式 (IV) :

X - R⁴ - X

[式中、R⁴ は、3 ~ 4 個の一般式 (1) :

【化 13】



20

(式中、R¹ は前記に同じである。)

で示される構造単位と、6 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基 ; X は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子である。]

30

で示される鎖状化合物の末端原子同士を、分子内閉環反応により反応させる工程を備える、製造方法。

【請求項 15】

請求項 13 に記載の輪状の化合物の製造方法であって、

一般式 (V-1) :

Y - R^{5a} - Y

[式中、R^{5a} は、3 個の一般式 (1) で示される構造単位と、6 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基 ; Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

40

で示される化合物と、

一般式 (V-2) :

Y - R^{5b} - Y

[式中、R^{5b} は、1 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる 2 価の基 ; Y は前記に同じである。]

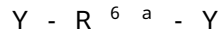
で示される化合物とを反応させて輪状の化合物を得る工程を備える、製造方法。

【請求項 16】

請求項 13 に記載の輪状の化合物の製造方法であって、

50

一般式 (VI - 1) :



[式中、 R^{6a} は、2個の一般式(1)で示される構造単位と、4個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基；Yは同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]で示される化合物と、

一般式 (VI - 2) :



[式中、 R^{6b} は、1個の一般式(1)で示される構造単位と、2個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基；Yは前記に同じである。]

で示される化合物とを反応させて輪状の化合物を得る工程を備える、製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、官能基含有又は非含有環状化合物及び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。

【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】

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)。

【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】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

【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】

【 0 0 0 9 】

しかしながら、上記手法により合成されたシクロパラフェニレン化合物は、9個、12個又は14個以上のベンゼン環からなる化合物であり、10個、11個又は13個のベンゼン環を有するシクロパラフェニレン化合物の合成方法はいまだ知られていない。しかも、仮に偶然合成できたとしても少量に過ぎず、混合物としてしか得られず、これらの数のベンゼン環を有するシクロパラフェニレン化合物の選択合成はいまだなし得ていない。

10

【 0 0 1 0 】

また、上記のように、シクロパラフェニレン化合物は、非常に特異な構造や性質を有しているが、そこに官能基を導入して新たな機能を導入する試みはなされていない。このように、C P Pの所望の箇所に官能基を導入するには、C P Pのような対称性の高い分子においては、等価な反応点が多数存在する（例えば、12個のベンゼン環を有する[12] C P Pの場合48個もの等価な反応点が存在する）ため、数及び位置を制御した官能基の導入は困難であるからである。

【 0 0 1 1 】

これらの点から、本発明では、今までに選択合成されていない10個、11個又は13個のベンゼン環を有するシクロパラフェニレン化合物を選択的に合成することを目的とする。また、今までに成功していない所望の箇所に官能基を導入したシクロパラフェニレン化合物を合成することも目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

上記の課題に鑑み鋭意研究を重ねた結果、本発明者らは、様々な原料の組合せ及び様々な反応を採用することにより、今までに合成されていない10個、11個又は13個のベンゼン環を有するシクロパラフェニレン化合物を混合物としてではなく純物質として、選択的に合成できることを見出した。また、原料に官能基を導入しておき、これが反応しないように合成することで、所望の位置に官能基を導入したシクロパラフェニレン化合物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1～16の環状化合物及びその製造方法、並びに該環状化合物の製造原料として好適な化合物及びその製造方法を包含する。

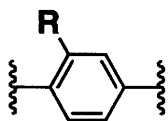
30

【 0 0 1 3 】

項1. 10個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物の1個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基が、一般式(2)：

【 0 0 1 4 】

【化1】



【 0 0 1 5 】

[式中、Rは置換基である。]

で示される基で置換された、官能基含有環状化合物。

【 0 0 1 6 】

項2. 一般式(2)で示される基の数が1個であり、2価芳香族炭化水素基若しくは2

40

50

価複素環式基又はこれらの誘導体基の数が 9 個以上である、項 1 に記載の官能基含有環状化合物。

【 0 0 1 7 】

項 3 . 前記 R がハロゲン原子である、項 1 又は 2 に記載の官能基含有環状化合物。

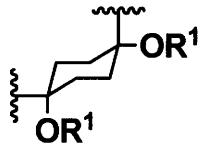
【 0 0 1 8 】

項 4 . 項 1 ~ 3 のいずれかに記載の官能基含有環状化合物の製造方法であって、1 個以上の一般式 (2) で示される基と、

3 ~ 4 個の一般式 (1) :

【 0 0 1 9 】

【化 2】



10

【 0 0 2 0 】

(式中、R¹ は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基である。)

で示される基と、

6 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる輪状の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工程を備える、製造方法。

20

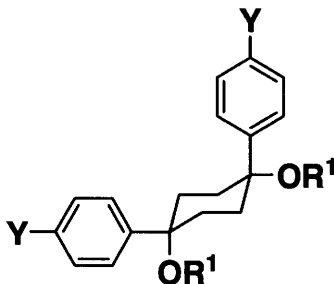
【 0 0 2 1 】

項 5 . さらに、官能基非含有化合物と官能基含有化合物とを反応させて前記輪状の化合物を得る工程を備え、且つ、

前記官能基非含有化合物は、一般式 (I) :

【 0 0 2 2 】

【化 3】



30

【 0 0 2 3 】

[式中、R¹ は前記に同じ ; Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

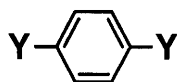
で示される化合物、及び

一般式 (I I) :

40

【 0 0 2 4 】

【化 4】



【 0 0 2 5 】

[式中、Y は前記に同じである。]

で示される化合物

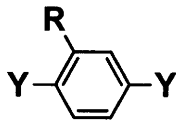
よりなる群から選ばれる 1 種の化合物、又は 2 種以上の化合物を反応させて得られる化合物であり、

50

前記官能基含有化合物は、一般式 (I I I) :

【 0 0 2 6 】

【 化 5 】



【 0 0 2 7 】

[式中、R 及び Y は前記に同じである。]

で示される化合物、又は

前記一般式 (I I I) で示される化合物と少なくとも 1 個の前記官能基非含有化合物とを

反応させて得られる化合物である、

項 4 に記載の製造方法。

【 0 0 2 8 】

項 6 . 前記官能基非含有化合物は、一般式 (V I I - 1) :

$Y - R^2 - Y$

[式中、 R^2 は、1 ~ 3 個の一般式 (1) で示される構造単位と、2 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基 ; Y は前記に同じである。]

で示される化合物であり、

前記官能基含有化合物は、一般式 (V I I - 2) :

$Y - R^3 - Y$

[式中、 R^3 は、1 個以上の一般式 (2) で示される構造単位と、0 ~ 2 個の一般式 (1) で示される構造単位と、0 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基 ; Y は前記に同じである。]

で示される化合物である、

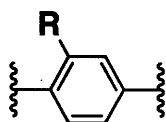
項 5 に記載の製造方法。

【 0 0 2 9 】

項 7 . 1 個以上の一般式 (2) :

【 0 0 3 0 】

【 化 6 】



【 0 0 3 1 】

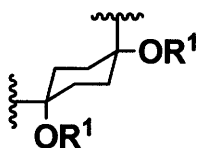
[式中、R は置換基である。]

で示される基と、

3 ~ 4 個の一般式 (1) :

【 0 0 3 2 】

【 化 7 】



【 0 0 3 3 】

(式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基である。)

で示される基と、

6 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、

10

20

30

40

50

からなる輪状の化合物。

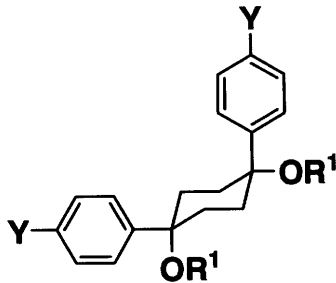
【 0 0 3 4 】

項 8 . 項 7 に記載の輪状の化合物の製造方法であって、
官能基非含有化合物と官能基含有化合物とを反応させて前記輪状の化合物を得る工程を備え、且つ、

前記官能基非含有化合物は、一般式 (I) :

【 0 0 3 5 】

【 化 8 】



10

【 0 0 3 6 】

[式中、R¹ は前記に同じ ; Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

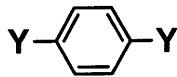
で示される化合物、及び

20

一般式 (I I) :

【 0 0 3 7 】

【 化 9 】



【 0 0 3 8 】

[式中、Y は前記に同じである。]

で示される化合物

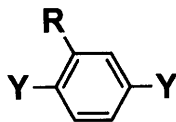
よりなる群から選ばれる 1 種の化合物、又は 2 種以上の化合物を反応させて得られる化合物であり、

30

前記官能基含有化合物は、一般式 (I I I) :

【 0 0 3 9 】

【 化 1 0 】



【 0 0 4 0 】

[式中、R 及び Y は前記に同じである。]

40

で示される化合物、又は

前記一般式 (I I I) で示される化合物と少なくとも 1 個の前記官能基非含有化合物とを反応させて得られる化合物である、

製造方法。

【 0 0 4 1 】

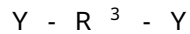
項 9 . 前記官能基非含有化合物は、一般式 (V I I - 1) :

Y - R² - Y

[式中、R² は、1 ~ 3 個の一般式 (1) で示される構造単位と、2 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基 ; Y は前記に同じである。]

50

で示される化合物であり、
前記官能基含有化合物は、一般式 (V I I - 2) :



[式中、 R^3 は、1 個以上の一般式 (2) で示される構造単位と、0 ~ 2 個の一般式 (1) で示される構造単位と、0 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基 ; Y は前記に同じである。]

で示される化合物である、
項 8 に記載の製造方法。

【 0 0 4 2 】

項 1 0 . 9 ~ 1 3 個の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物の製造方法であって、

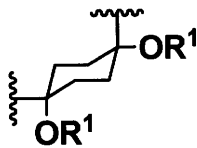
一般式 (I V) :



[式中、 R^4 は、3 ~ 4 個の一般式 (1) :

【 0 0 4 3 】

【 化 1 1 】



【 0 0 4 4 】

(式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基である。)
で示される構造単位と、6 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基 ; X は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子である。]

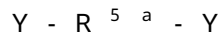
で示される鎖状化合物の末端原子同士を、分子内閉環反応により反応させて輪状の化合物を得る工程

を備える、製造方法。

【 0 0 4 5 】

項 1 1 . 1 0 ~ 1 3 個の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物の製造方法であって、

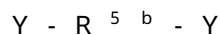
一般式 (V - 1) :



[式中、 R^{5a} は、3 個の一般式 (1) で示される構造単位と、6 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基 ; Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

で示される化合物と、

一般式 (V - 2) :



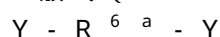
[式中、 R^{5b} は、1 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる 2 価の基 ; Y は前記に同じである。]

で示される化合物とを反応させて輪状の化合物を得る工程
を備える、製造方法。

【 0 0 4 6 】

項 1 2 . 9 ~ 1 3 個の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物の製造方法であって、

一般式 (V I - 1) :



[式中、 R^{6a} は、2 個の一般式 (1) で示される構造単位と、4 個以上の 2 価芳香族炭

10

20

30

40

50

化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基；Yは同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

で示される化合物と、

一般式(VI-2)：



[式中、 R^{6b} は、1個の一般式(1)で示される構造単位と、2個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基；Yは前記に同じである。]

で示される化合物とを反応させて輪状の化合物を得る工程を備える、製造方法。

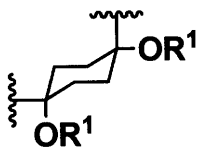
10

【0047】

項13.3~4個の一般式(1)：

【0048】

【化12】



【0049】

20

(式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基である。)

で示される構造単位と、

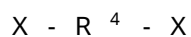
6~9個の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなり、且つ、

一般式(1)で示される構造単位と2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基とを合計で10、11又は13個有する、輪状の化合物。

【0050】

項14.項13に記載の輪状の化合物の製造方法であって、

一般式(IV)：

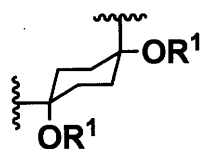


30

[式中、 R^4 は、3~4個の一般式(1)：

【0051】

【化13】



【0052】

40

(式中、 R^1 は前記に同じである。)

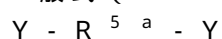
で示される構造単位と、6個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基；Xは同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子である。]

で示される鎖状化合物の末端原子同士を、分子内閉環反応により反応させる工程を備える、製造方法。

【0053】

項15.項13に記載の輪状の化合物の製造方法であって、

一般式(V-1)：



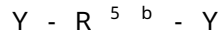
[式中、 R^{5a} は、3個の一般式(1)で示される構造単位と、6個以上の2価芳香族炭

50

化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基；Yは同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

で示される化合物と、

一般式(V-2)：



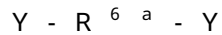
[式中、 R^{5b} は、1個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる2価の基；Yは前記に同じである。]

で示される化合物とを反応させて輪状の化合物を得る工程を備える、製造方法。

【0054】

項16、項13に記載の輪状の化合物の製造方法であって、

一般式(VI-1)：



[式中、 R^{6a} は、2個の一般式(1)で示される構造単位と、4個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基；Yは同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

で示される化合物と、

一般式(VI-2)：



[式中、 R^{6b} は、1個の一般式(1)で示される構造単位と、2個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基；Yは前記に同じである。]

で示される化合物とを反応させて輪状の化合物を得る工程を備える、製造方法。

【発明の効果】

【0055】

本発明によれば、2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基(特に1,4-フェニレン基)の数を、9個以上であればどの数でも自在に変更した環状化合物(特にシクロパラフェニレン化合物)を選択的に純物質として合成することが可能である。このため、本発明により得られる環状化合物を、構成する数の違いにより生じる径の違いにより、様々な電子材料、発光材料等に好適に用いることができる。

【0056】

また、このように、様々な数の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基(特に1,4-フェニレン基)を有する環状化合物(特に1,4-フェニレン基)を選択的に純物質として合成可能であるため、2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基(特に1,4-フェニレン基)の数に応じた径を有するカーボンナノチューブの合成材料として有用である。

【0057】

さらに、本発明によれば、シクロパラフェニレン化合物のように対象性が高く、等価な反応点を多数有する環状化合物の所望の箇所に所望の数だけ官能基を導入することが可能である。

【発明を実施するための形態】

【0058】

[1]環状化合物

本発明の環状化合物は、官能基が導入されていない環状化合物であり、10、11又は13個の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物である。

【0059】

このような化合物は、具体的には、一般式(A)：

【0060】

10

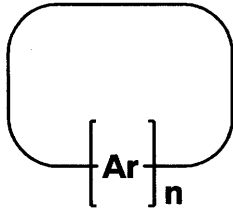
20

30

40

50

【化 1 4】



【 0 0 6 1】

[式中、Ar は同じか又は異なり、それぞれ 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基；n は 1 0、1 1 又は 1 3 である。]

で示される環状化合物である。

10

【 0 0 6 2】

Ar は、2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基である。つまり、Ar は芳香環及び複素環から選ばれる有機環を備える 2 価の基（以下、「2 価の有機環基」と言うこともある）であり、この有機環を構成する 2 つの炭素原子に結合する水素原子をそれぞれ、1 つずつ脱離させてなる基である。なお、各 Ar は、同一でもよいし異なってもよい。

【 0 0 6 3】

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。

20

【 0 0 6 4】

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

30

【 0 0 6 5】

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

【 0 0 6 6】

また、Ar を形成する有機環としては、単環又は縮合環が好ましく、単環がより好ましい。

【 0 0 6 7】

これらのなかでも、Ar は、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。

40

【 0 0 6 8】

本発明の環状化合物においては、n、つまり 2 価の有機環基の数は、1 0、1 1 又は 1 3 個である。

【 0 0 6 9】

環状化合物としては、例えば、1, 4 - フェニレン基からなる環状化合物であるシクロパラフェニレン化合物を例にとると、上記した通り、従来手法（特許文献 1、2、非特許文献 1）により、9 個、1 2 個、又は 1 4 個以上の 1, 4 - フェニレン基からなるシク

50

口パラフェニレン化合物を得ることが可能である。

【0070】

本発明では、これらの9個、12個、又は14個以上の2価芳香族炭化水素基を有する環状化合物も合成可能であるが、今まで選択的に純物質として合成できなかった、10個、11個又は13個の2価の有機環基を有する環状化合物を選択的に純物質として合成できる。つまり、本発明の環状化合物は、文献未記載の新規化合物である（つまり、選択的に純物質として製造できるように記載された文献はない）。

【0071】

また、本発明の環状化合物の大きさは、2価の有機環基（特に1,4-フェニレン基）を10個有する場合は直径1.39nm程度、11個有する場合は直径1.51nm程度、13個有する場合は直径1.79nm程度である。

10

【0072】

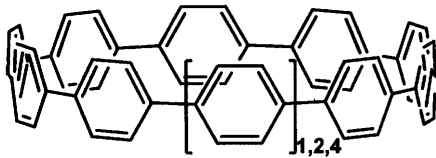
また、本発明の環状化合物としては、全ての有機環基がフェニレン基（特に1,4-フェニレン基）からなるシクロパラフェニレン化合物が好ましい。

【0073】

また、本発明の環状化合物のうち、例えば、1,4-フェニレン基を10、11又は13個有するシクロパラフェニレン化合物は、下記一般式(A1)：

【0074】

【化15】



20

【0075】

に示される。

【0076】

本発明の化合物は、統一された半径を有するカーボンナノチューブの合成材料（純粹合成の材料）として有用であり、また、電子材料、発光材料等にも好適に用いることができる。この効果は、上記一般式(A1)に示されるシクロパラフェニレン化合物のように、全ての2価の有機環基が1,4-フェニレン基である場合に特に顕著である。

30

【0077】

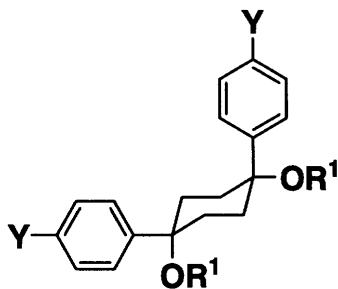
[2] 環状化合物の製造方法

<原料>

本発明においては、原料として、一般式(I)：

【0078】

【化16】



40

【0079】

[式中、R¹は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基；Yは同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

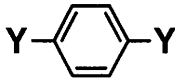
で示される化合物、及び

一般式(II)：

50

【 0 0 8 0 】

【 化 1 7 】



【 0 0 8 1 】

[式中、 Y は前記に同じである。]

で示される化合物

よりなる群から選ばれる 1 種の化合物、又は 2 種以上の化合物を反応させて得られる化合物を原料として用いる。

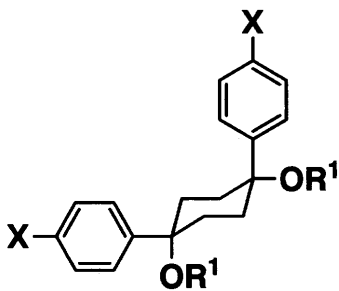
10

【 0 0 8 2 】

より好ましくは、本発明の環状化合物の製造方法においては、一般式 (I a) :

【 0 0 8 3 】

【 化 1 8 】



20

【 0 0 8 4 】

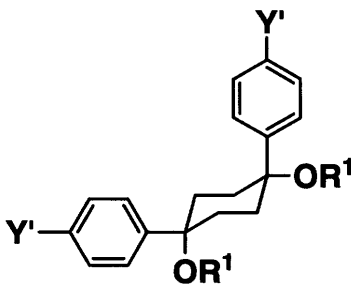
[式中、 R¹ は前記に同じ ; X は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子である。]

で示される化合物、

一般式 (I b) :

【 0 0 8 5 】

【 化 1 9 】



30

【 0 0 8 6 】

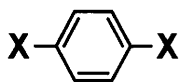
[式中、 R¹ は前記に同じ ; Y' は同じか又は異なり、それぞれボロン酸若しくはそのエステル基である。]

で示される化合物、

一般式 (I I a) :

【 0 0 8 7 】

【 化 2 0 】



【 0 0 8 8 】

[式中、 X は前記に同じである。]

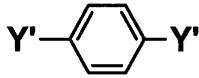
で示される化合物、及び

一般式 (I I b) :

50

【 0 0 8 9 】

【 化 2 1 】



【 0 0 9 0 】

[式中、Y' は前記に同じである。]

で示される化合物

よりなる群から選ばれる 1 種の化合物、又は 2 種以上の化合物を反応させて得られる化合物を用いて、環状化合物を製造することができる種々様々な化合物の組合せ及び反応を用いることで、本発明の環状化合物を得ることができる。

10

【 0 0 9 1 】

フェニレン基を構成するベンゼン環は、一般に、剛直な平面構造である。一方、上記一般式 (I) で示される化合物が有するシクロヘキサン環は、1 位及び 4 位の 2 箇所ベンゼン環と結合しており、このベンゼン環が、それぞれアキシアル、エクアトリアル配置にあるいす形配座による非直線構造 (L 字型形状) を有している。このため、一般式 (I) で示される化合物は、直線構造とは異なる非平面及び非直線構造にすることができる。

【 0 0 9 2 】

また、シクロヘキサン環には、上述のいす形配座以外に、舟形配座、ねじれ舟形配座等による非平面構造のシクロヘキサン環もある。従って、種々の有機環基を適宜複数選択することにより、様々な構造を有する化合物とすることも可能である。

20

【 0 0 9 3 】

例えば、一般式 (I) で示される化合物が、いす形配座のシクロヘキシレン誘導体基を 1 つのみ有していることから、一般式 (I) で示される化合物は、1 位及び 4 位の 2 箇所ベンゼン環と結合しており、このベンゼン環が、それぞれアキシアル、エクアトリアル配置にあることにより、L 字型の構造を有する化合物とすることができる。また、この場合の L 字形構造は、シクロヘキシレン誘導体基における折れ曲がった鋭角部分の角度 (以下、「内角」という) が、ほぼ 90 度の構造となる。さらに、後述の一般式 (5) で示される化合物のように、いす型のシクロヘキサン環からなる有機環基を 2 つ有する場合には、内角がそれぞれ約 90 度である U 字形構造とすることができる。さらに同様に、後述の一般式 (3) で示される化合物のように、いす型のシクロヘキサン環からなる有機環基を 3 つ有する場合には、内角がそれぞれ約 90 度である C 字形構造とすることができる。

30

【 0 0 9 4 】

R¹ は水素原子又は水酸基の保護基である。

【 0 0 9 5 】

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 (例えば、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、t - ブチル基等)、ベンジル基等が挙げられ、好ましくはアルコキシアルキル基、特にメトキシメチル基である。

40

【 0 0 9 6 】

上記保護基 (好ましくはアルコキシアルキル基、特にメトキシメチル基) は、アルコール (水酸基) を形成する水素原子と置換されて、アルコールの保護基として機能する。

【 0 0 9 7 】

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

【 0 0 9 8 】

50

また、 R^1 は同一であっても異なってもよい。本発明の環状化合物においては、 R^1 は、全てアルコキシアルキル基であることが好ましく、特に全てメトキシメチル基 ($-CH_2-O-CH_3$) であることが好ましい。

【0099】

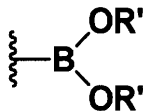
ハロゲン原子 (X 又は Y で表記) としては特に限定されない。具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。本発明においては、臭素原子及びヨウ素原子が好ましく、特に臭素原子が好ましい。また、 X 及び Y (Y がハロゲン原子の場合) は同一であっても異なってもよい。

【0100】

ボロン酸若しくはそのエステル基 (Y 又は Y' で表記) としては、

【0101】

【化22】



【0102】

[式中、 R' は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は低級アルキル基 (特に炭素数 1 ~ 10 のアルキル基) であり、 R' 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。]

で示される基が好ましい。

【0103】

このボロン酸若しくはそのエステル基 (X 又は Y で表記) は同一であっても異なってもよい。

【0104】

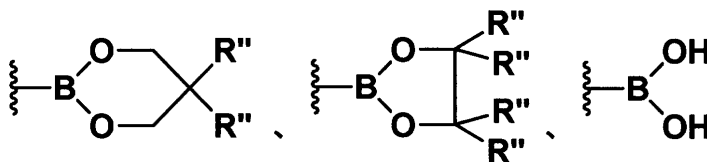
上記ボロン酸若しくはそのエステル基の R' は水素原子又はアルキル基である。このアルキル基の炭素数は 1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 8 がより好ましく、1 ~ 5 がさらに好ましい。また、上記式において、2つの R' は同一であっても異なってもよい。また、 R' がアルキル基である場合には、それぞれのアルキル基を構成する炭素原子が、互いに結合してホウ素原子及び酸素原子とともに環を形成してもよい。

【0105】

このようなボロン酸若しくはそのエステル基としては、例えば、

【0106】

【化23】



【0107】

[上記式中、 R'' は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は低級アルキル基 (特に炭素数 1 ~ 10 のアルキル基) である。]

で示される基が挙げられる。これらの基とすることにより、本発明の環状化合物をより効率的に得ることができる。

【0108】

上記化合物のうち、一般式 (I a) で示される化合物は、例えば、

【0109】

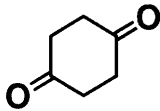
10

20

30

40

【化 2 4】

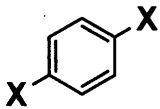


【 0 1 1 0】

に示される 1, 4 - シクロヘキサジオンと、

【 0 1 1 1】

【化 2 5】



10

【 0 1 1 2】

[式中、X は前記に同じである。]

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

【 0 1 1 3】

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

20

【 0 1 1 4】

この場合、芳香族ジハロゲン化合物の使用量は、1, 4 - シクロヘキサジオン 1 モルに対して、2.0 ~ 10 モルが好ましく、2.3 ~ 5.0 モルがより好ましい。

【 0 1 1 5】

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

30

【 0 1 1 6】

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

【 0 1 1 7】

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

40

50

ニルリチウム、ポリスチレン - ブタジエニルリチウム、ポリスチレニルリチウム、ポリエチレニルリチウム、ポリ - 1, 3 - シクロヘキサジエニルリチウム、ポリスチレン - 1, 3 - シクロヘキサジエニルリチウム、ポリブタジエン - 1, 3 - シクロヘキサジエニルリチウム等が挙げられる。これらのうち、*n* - ブチルリチウム等が好ましい。

【0118】

上記有機アルカリ金属化合物の使用量は、芳香族ジハロゲン化合物 1 モルに対して 0.8 ~ 5 モルが好ましく、0.9 ~ 3.0 がより好ましい。

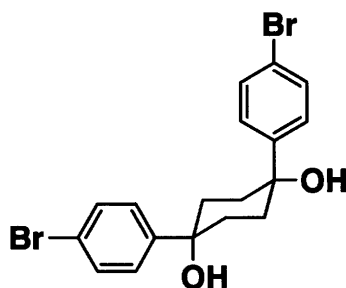
【0119】

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

10

【0120】

【化26】



20

【0121】

に示される化合物が得られる。

【0122】

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

30

【0123】

また、塩化リチウム及び塩化セリウム等の金属塩化物を用いる場合の使用量は、芳香族ジハロゲン化合物（特に 1, 4 - ジブromoベンゼン）に対して、それぞれ 0.1 ~ 100

40

【0124】

上記芳香族ジハロゲン化合物及び有機アルカリ金属化合物の反応は、通常、反応溶媒の存在下で行われる。この反応溶媒としては、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジイソプロピルエーテル等の環状エーテル類；塩化メチル、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジブromoエタン等のハロゲン化炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル等のニトリル類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；ジメチルスルホキシド

50

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、環状エーテル類（テトラヒドロフラン等）が好ましい。

【0125】

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

【0126】

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

10

【0127】

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

【0128】

この後、公知の方法で水酸基を保護してもよい。これにより、 R^1 が保護基である、一般式(Ia)で示される化合物が得られる。保護基としては、上記例示したものが挙げられる。

【0129】

一般式(Ib)で示される化合物は、一般式(Ia)で示される化合物の両末端のハロゲン原子を、例えばホウ素化合物を用いたボリル化反応によりボロン酸若しくはそのエステル基に変換することで得られる。

20

【0130】

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

【0131】

ホウ素化合物の使用量は、一般式(Ia)で示される化合物1モルに対して1~10モルが好ましく、1.5~7モルがより好ましい。

30

【0132】

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、 $Pd(PPh_3)_4$ （Phはフェニル基）、 $PdCl_2(PPh_3)_2$ （Phはフェニル基）、 $Pd(OAc)_2$ （Acはアセチル基）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウム(0)（ $Pd_2(dba)_3$ ）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウム(0)クロロホルム錯体、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム(0)、ビス（トリ-t-ブチルホスフィノ）パラジウム(0)、及び（1,1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン）ジクロロパラジウム(II)等が挙げられる。本工程では、 $Pd_2(dba)_3$ 、 $Pd(PPh_3)_4$ 、（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(II)等が好ましい。

40

【0133】

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、原料の一般式(Ia)で示される化合物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。

【0134】

50

また、必要に応じて、上記パラジウム系触媒の中心元素であるパラジウム原子に配位し得る、リン配位子を触媒とともに用いることができる。このリン配位子としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ - o - トリルホスフィン、トリ - m - トリルホスフィン、トリ - p - トリルホスフィン、トリス (2 , 6 - ジメトキシフェニル) ホスフィン、トリス [2 - (ジフェニルホスフィノ) エチル] ホスフィン、ビス (2 - メトキシフェニル) フェニルホスフィン、2 - (ジ - t - ブチルホスフィノ) 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) 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、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、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) 等が好ましい。

10

20

【 0 1 3 5 】

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、原料の一般式 (I a) で示される化合物 1 モルに対して、通常、0 . 0 1 ~ 1 . 0 モルが好ましく、0 . 0 5 ~ 0 . 5 モルがより好ましい。

【 0 1 3 6 】

また、上記パラジウム系触媒に加えて、必要に応じて、塩基 (ホウ素原子の活性化剤) を使用することもできる。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、酢酸カリウム等である。この塩基の使用量は、原料の一般式 (I a) で示される化合物と、上記一般式 (I b) で示される化合物のうち少ないほうの化合物 1 モルに対して、通常、0 . 1 ~ 5 . 0 モル程度が好ましく、0 . 5 ~ 1 . 0 モルがより好ましい。

30

【 0 1 3 7 】

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環状エーテル類；塩化メチル、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジブromoエタン等のハロゲン化炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル等のニトリル類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらは、1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのうち、本発明では、ジメチルスルホキシド等が好ましい。

40

【 0 1 3 8 】

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

【 0 1 3 9 】

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

50

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。

【0140】

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

【0141】

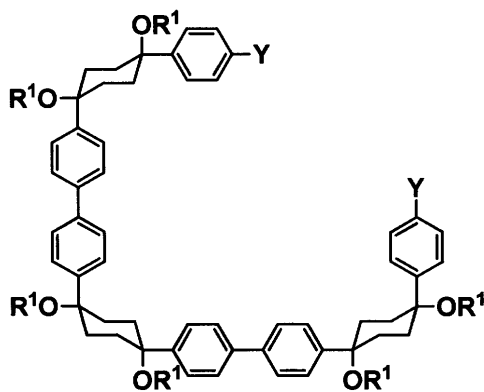
また、一般式(II)で示される化合物としては、公知又は市販の化合物を用いることができる。

【0142】

原料として用いる化合物のうち、一般式(I)で示される化合物、一般式(II)で示される化合物の2種以上の化合物を反応させて得られる化合物は、例えば、一般式(3)：

【0143】

【化27】



10

20

30

40

【0144】

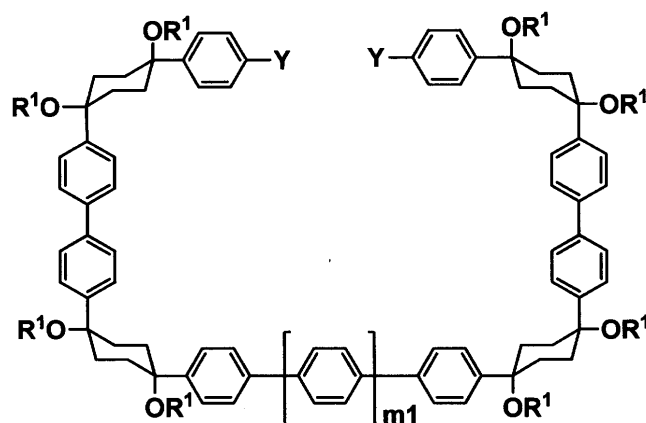
[式中、R¹及びYは前記に同じである。]

で示される化合物、

一般式(4)：

【0145】

【化28】



【0146】

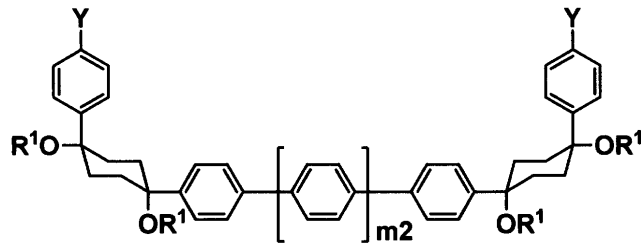
[式中、R¹及びYは前記に同じ；m₁は1以上の整数(特に1)である。]

で示される化合物、

一般式(5)：

【0147】

【化29】



【0148】

[式中、R¹及びYは前記に同じ；m₂は1以上の整数（好ましくは1）である。]

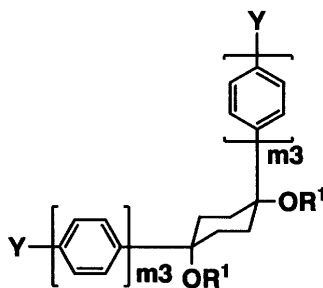
10

で示される化合物、

一般式(6)：

【0149】

【化30】



20

【0150】

[式中、R¹及びYは前記に同じ；m₃は同じか又は異なり、それぞれ2以上の整数（好ましくは2）である。]

で示される化合物等が挙げられる。

【0151】

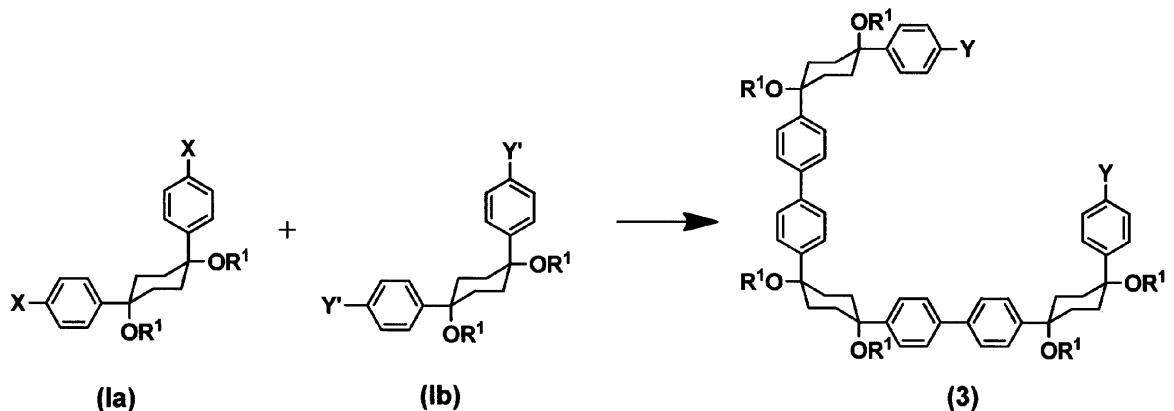
一般式(3)で示される化合物

一般式(3)で示される化合物は、例えば、一般式(I)で示される化合物を用いた反応により得ることができる。より具体的には、一般式(Ia)で示される化合物と、一般式(Ib)で示される化合物を用いて、一般式(Ia)で示される化合物の末端のハロゲン原子と、一般式(Ib)で示される化合物の末端のボロン酸若しくはそのエステル基とを反応させて、三量体化することで、一般式(3)で示される化合物が得られる。

30

【0152】

【化31】



40

【0153】

[式中、R¹、X、Y及びY'は前記に同じである。]

この反応では、シクロヘキサン環の屈曲部を利用して、C字型の鎖状化合物として、一般式(3)で示される化合物を得ることができる。

50

【0154】

上記一般式(I a)で示される化合物と、上記一般式(I b)で示される化合物との反応は、鈴木-宮浦カップリング反応を用いることが好ましい。鈴木・宮浦カップリング反応は、炭素-炭素結合の反応であり、ハロゲン化アリール化合物と有機ホウ素化合物とをカップリングさせる反応である。上記一般式(I a)で示される化合物はハロゲン原子を有するハロゲン化アリール化合物であり、上記一般式(I b)で示される化合物はボロン酸若しくはそのエステル基を有する有機ホウ素化合物である。

【0155】

上記一般式(I a)で示される化合物と、上記一般式(I b)で示される化合物との使用量は、目的とする一般式(3)で示される化合物によって適宜調整することが好ましい。

10

【0156】

より詳細には、一般式(3)で示される化合物の両末端をハロゲン原子とする場合には一般式(I a)で示される化合物を過剰量とすることが好ましい。具体的には、一般式(I b)で示される化合物の使用量は、一般式(I a)で示される化合物1モルに対して、0.05~0.2モルが好ましく、0.075~0.15モルがより好ましい。

【0157】

また、一般式(3)で示される化合物の両末端をボロン酸若しくはそのエステル基とする場合には一般式(I b)で示される化合物を過剰量とすることが好ましい。具体的には、一般式(I b)で示される化合物の使用量は、一般式(I a)で示される化合物1モルに対して、5~20モルが好ましく、7~15モルがより好ましい。

20

【0158】

上記の反応は、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、 $Pd(PPh_3)_4$ (Phはフェニル基)、 $PdCl_2(PPh_3)_2$ (Phはフェニル基)、 $Pd(OAc)_2$ (Acはアセチル基)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0)($Pd_2(dba)_3$)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0)クロロホルム錯体、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)、ビス(トリ-t-ブチルホスフィノ)パラジウム(0)、及び(1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン)ジクロロパラジウム(II)等が挙げられる。本工程では、 $Pd(PPh_3)_4$ 、 $Pd_2(dba)_3$ 等が好ましい。

30

【0159】

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、原料の一般式(I a)で示される化合物と、上記一般式(I b)で示される化合物のうち少ないほうの化合物1モルに対して、通常、0.001~1モルが好ましく、0.005~0.5モルがより好ましい。

【0160】

また、必要に応じて、上記パラジウム系触媒の中心元素であるパラジウム原子に配位し得る、リン配位子を触媒とともに用いることができる。このリン配位子としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ-o-トリルホスフィン、トリ-m-トリルホスフィン、トリ-p-トリルホスフィン、トリス(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフィン、トリス[2-(ジフェニルホスフィノ)エチル]ホスフィン、ビス(2-メトキシフェニル)フェニルホスフィン、2-(ジ-t-ブチルホスフィノ)ピフェニル、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)ピフェニル、2-(ジフェニルホスフィノ)-2'-(N,N-ジメチルアミノ)ピフェニル、トリ-t-ブチルホスフィン、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン、1,6-

40

50

ビス(ジフェニルホスフィノ)ヘキサシ、1,2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、ビス(2-ジフェニルホスフィノエチル)フェニルホスフィン、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)-2',6'-ジメトキシ-1,1'-ピフェニル(S-Phos)、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)-2',4',6'-トリ-イソプロピル-1,1'-ピフェニル(X-Phos)、ビス(2-ジフェニルホスフィノフェニル)エーテル(DPEPhos)等が挙げられる。本工程では、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)-2',4',6'-トリ-イソプロピル-1,1'-ピフェニル(X-Phos)等が好ましい。

【0161】

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、原料の一般式(Ia)で示される化合物と、上記一般式(Ib)で示される化合物のうち少ないほうの化合物1モルに対して、通常、0.01~1.0モルが好ましく、0.05~0.5モルがより好ましい。

10

【0162】

また、上記パラジウム系触媒に加えて、必要に応じて、塩基(ホウ素原子の活性化剤)を使用することもできる。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、フッ化セシウム、炭酸セシウム、炭酸銀、リン酸カリウム等である。この塩基の使用量は、原料の一般式(Ia)で示される化合物と、上記一般式(Ib)で示される化合物のうち少ないほうの化合物1モルに対して、通常、0.1~5.0モル程度が好ましく、0.5~4.0モルがより好ましい。

20

【0163】

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、ジオキサシ、ジメトキシエタン、ジイソプロピルエーテル等の環状エーテル類；塩化メチル、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジブromoエタン等のハロゲン化炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル等のニトリル類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらは、1種のみを用いてよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうち、本発明では、環状エーテル類(テトラヒドロフラン等)が好ましい。

30

【0164】

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。

【0165】

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。空気雰囲気とすることもできる。

40

【0166】

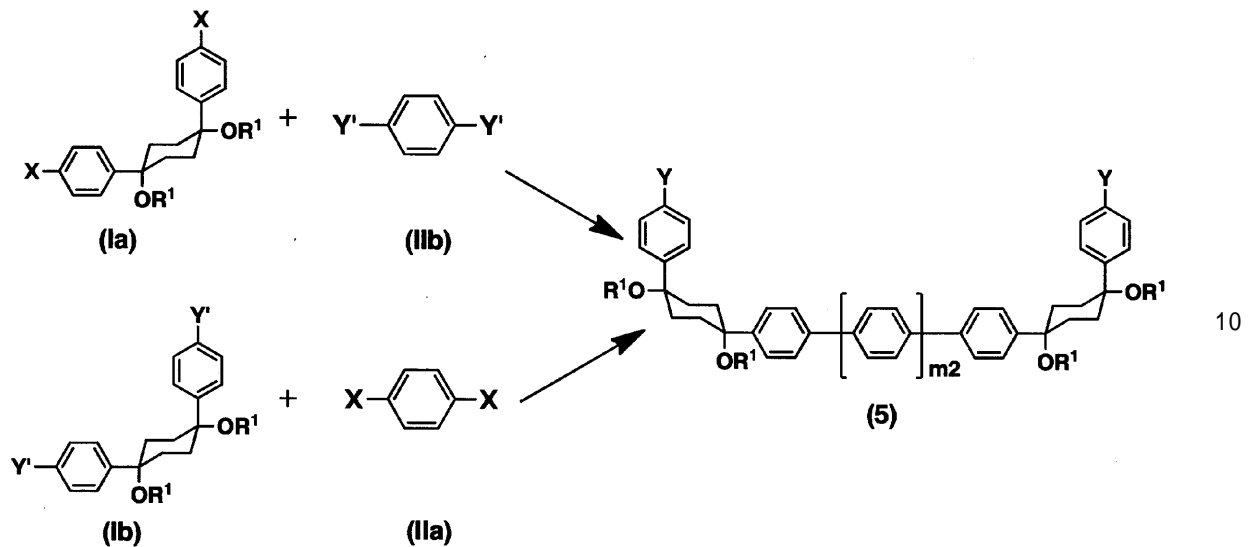
一般式(5)で示される化合物

一般式(5)で示される化合物は、例えば、一般式(I)で示される化合物及び一般式(II)で示される化合物を用いた反応により得ることができる。より具体的には、一般式(Ia)で示される化合物又は一般式(IIa)で示される化合物の末端のハロゲン原子と、一般式(Ib)で示される化合物又は一般式(IIb)で示される化合物の末端のボロン酸若しくはそのエステル基とを反応させて得られる。

【0167】

50

【化 3 2】



【 0 1 6 8 】

[式中、 R^1 、 X 、 Y 、 Y' 及び m_2 は前記に同じである。]

この反応では、シクロヘキサン環の屈曲部を利用して、U字型の鎖状化合物として、一般式 (5) で示される化合物を得ることができる。

20

【 0 1 6 9 】

上記一般式 (I) で示される化合物と、上記一般式 (II) で示される化合物との反応は、鈴木 - 宮浦カップリング反応を用いることが好ましい。つまり、一般式 (Ia) で示される化合物と一般式 (IIb) で示される化合物とを反応させるか、一般式 (Ib) で示される化合物と一般式 (IIa) で示される化合物とを反応させることが好ましい。

【 0 1 7 0 】

また、この反応では一般式 (I) で示される化合物を過剰量とすることが好ましい。具体的には、一般式 (II) で示される化合物の使用量は、一般式 (I) で示される化合物 1 モルに対して、0.05 ~ 0.2 モルが好ましく、0.075 ~ 0.15 モルがより好ましい。

30

【 0 1 7 1 】

ここでは、通常、パラジウム系触媒が用いられる。このパラジウム系触媒としては、上記説明したパラジウム系触媒を使用することができる。これらのうち、 $Pd(PPh_3)_4$ 等が好ましい。

【 0 1 7 2 】

上記パラジウム系触媒の使用量は、収率の観点から、原料の一般式 (I) で示される化合物 1 モルに対して、通常、0.0001 ~ 0.1 モルが好ましく、0.0005 ~ 0.02 モルがより好ましい。

【 0 1 7 3 】

また、必要に応じて、上記パラジウム系触媒の中心元素であるパラジウム原子に配位し得る、リン配位子を使用することができる。このリン配位子としては、上記説明したリン配位子を使用することができる。これらのうち、2 - (ジシクロヘキシルホスフィノ) - 2', 4', 6' - トリ - イソプロピル - 1, 1' - ビフェニル ($X - Phos$) 等が好ましい。

40

【 0 1 7 4 】

上記リン配位子を使用する場合、その使用量は、収率の観点から、原料の一般式 (I) で示される化合物 1 モルに対して、通常、0.001 ~ 1.0 モルが好ましく、0.01 ~ 0.8 モルがより好ましい。

【 0 1 7 5 】

上記パラジウム系触媒に加えて、塩基 (ホウ素原子の活性化剤) を添加することが好ま

50

しい。この塩基は、上記説明した塩基を使用することができる。好ましくは、炭酸ナトリウム等である。この塩基（上記活性化剤）の使用量は、原料の一般式（I）で示される化合物 1 モルに対して、通常、0.01 ~ 10 モルが好ましく、0.1 ~ 5.0 モルがより好ましい。

【0176】

反応は、通常、反応溶媒の存在下で行われる。この反応溶媒としては、上記説明した反応溶媒を使用することができる。これらのうち、本発明では、環状エーテル類（テトラヒドロフラン等）が好ましい。また、水を含む系であってもよい。

【0177】

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

10

【0178】

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。

【0179】

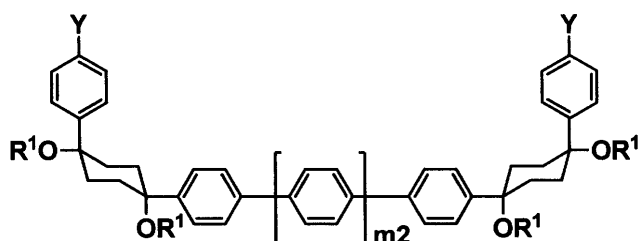
一般式（4）で示される化合物

一般式（4）で示される化合物は、上記のように一般式（5）：

【0180】

【化33】

20



【0181】

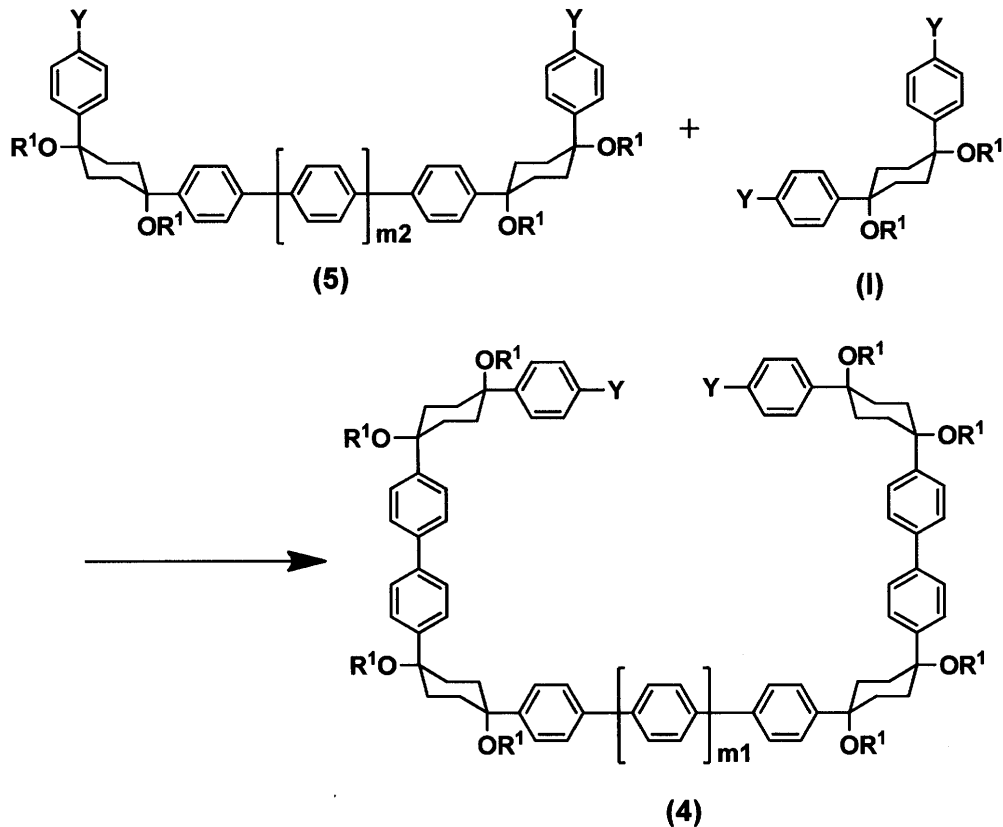
[式中、 R^1 、 Y 及び m_2 は前記に同じである。]

で示される化合物を得た後、さらに一般式（5）で示される化合物の末端のハロゲン原子又はボロン酸若しくはそのエステル基と、一般式（I）又は（II）で示される化合物の末端のハロゲン原子又はボロン酸若しくはそのエステル基を反応させることで得られる。

30

【0182】

【化34】



10

20

【0183】

[式中、 R^1 、 Y 、 m_1 及び m_2 は前記に同じである。]

この反応では、シクロヘキサン環の屈曲部を利用して、C字型の鎖状化合物として、一般式(4)で示される化合物を得ることができる。

【0184】

上記一般式(5)で示される化合物と、上記一般式(I)で示される化合物との反応は、鈴木-宮浦カップリング反応を用いることが好ましい。

30

【0185】

ここでは、一般式(I)で示される化合物を過剰量とすることが好ましい。具体的には、一般式(I)で示される化合物の使用量は、一般式(5)で示される化合物1モルに対して、5~20モルが好ましく、7~15モルがより好ましい。

【0186】

ここでは、通常、パラジウム系触媒が用いられる。このパラジウム系触媒としては、上記説明したパラジウム系触媒を使用することができる。これらのうち、 $Pd(PPh_3)_4$ 等が好ましい。

【0187】

上記パラジウム系触媒の使用量は、収率の観点から、原料の一般式(5)で示される化合物1モルに対して、通常、0.001~1モルが好ましく、0.005~0.5モルがより好ましい。

40

【0188】

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

【0189】

上記リン配位子を使用する場合、その使用量は、収率の観点から、原料の一般式(5)

50

で示される化合物 1 モルに対して、通常、0.001 ~ 1.0 モルが好ましく、0.01 ~ 0.8 モルがより好ましい。

【0190】

上記パラジウム系触媒に加えて、塩基（ホウ素原子の活性化剤）を添加することが好ましい。この塩基は、上記説明した塩基を使用することができる。好ましくは、炭酸ナトリウム、炭酸銀等である。この塩基（上記活性化剤）の使用量は、原料の一般式（5）で示される化合物 1 モルに対して、通常、0.01 ~ 10 モルが好ましく、0.1 ~ 5.0 モルがより好ましい。

【0191】

反応は、通常、反応溶媒の存在下で行われる。この反応溶媒としては、上記説明した反応溶媒を使用することができる。これらのうち、本発明では、芳香族炭化水素類（トルエン等）が好ましい。また、水を含む系であってもよい。

【0192】

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。

【0193】

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。

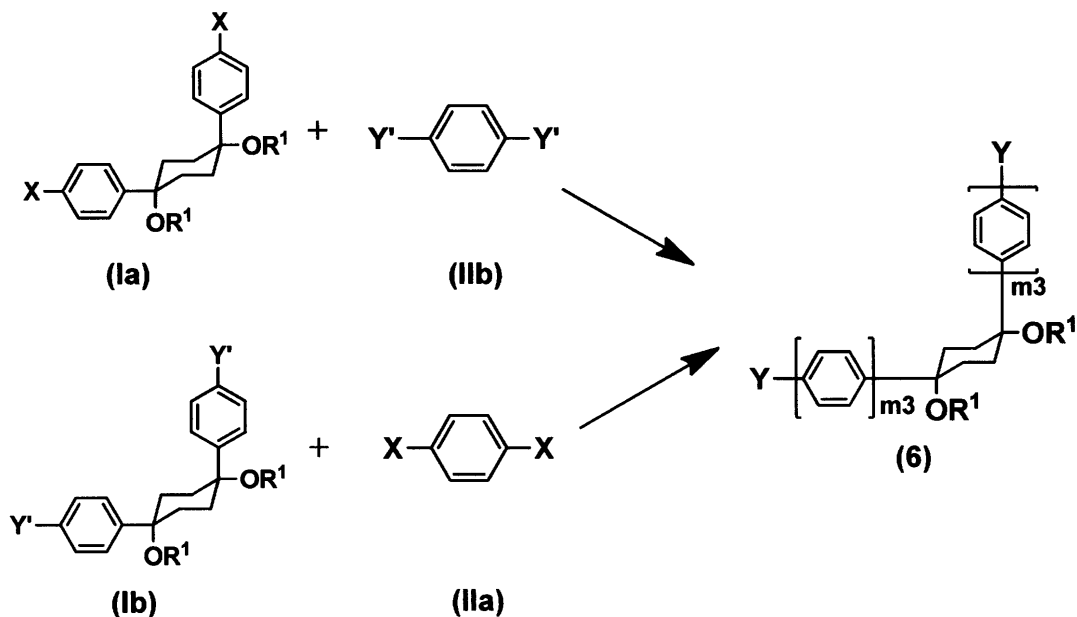
【0194】

一般式（6）で示される化合物

一般式（6）で示される化合物は、例えば、一般式（I）で示される化合物及び一般式（II）で示される化合物を用いた反応により得ることができる。より具体的には、一般式（Ia）で示される化合物又は一般式（IIa）で示される化合物の末端のハロゲン原子と、一般式（Ib）で示される化合物又は一般式（IIb）で示される化合物の末端のボロン酸若しくはそのエステル基とを反応させて得られる。

【0195】

【化35】



【0196】

[式中、R¹、X、Y、Y' 及び m₃ は前記に同じである。]

この反応では、シクロヘキサン環の屈曲部を利用して、L字型の鎖状化合物として、一般式（6）で示される化合物を得ることができる。

【0197】

10

20

30

40

50

上記一般式 (I) で示される化合物と、上記一般式 (I I) で示される化合物との反応は、鈴木 - 宮浦カップリング反応を用いることが好ましい。つまり、一般式 (I a) で示される化合物と一般式 (I I b) で示される化合物とを反応させるか、一般式 (I b) で示される化合物と一般式 (I I a) で示される化合物とを反応させることが好ましい。

【 0 1 9 8 】

ここでは、一般式 (I I) で示される化合物を過剰量とすることが好ましい。具体的には、一般式 (I I) で示される化合物の使用量は、一般式 (I) で示される化合物 1 モルに対して、5 ~ 20 モルが好ましく、7 ~ 15 モルがより好ましい。

【 0 1 9 9 】

ここでは、通常、パラジウム系触媒が用いられる。このパラジウム系触媒としては、上記説明したパラジウム系触媒を使用することができる。これらのうち、Pd (P P h ₃)₄ 等が好ましい。

10

【 0 2 0 0 】

上記パラジウム系触媒の使用量は、収率の観点から、原料の一般式 (I) で示される化合物 1 モルに対して、通常、0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 5 モルが好ましく、0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 2 モルがより好ましい。

【 0 2 0 1 】

また、必要に応じて、上記パラジウム系触媒の中心元素であるパラジウム原子に配位し得る、リン配位子を使用することができる。このリン配位子としては、上記説明したリン配位子を使用することができる。これらのうち、2 - (ジシクロヘキシルホスフィノ) - 2 ' , 4 ' , 6 ' - トリ - イソプロピル - 1 , 1 ' - ビフェニル (X - P h o s) 等が好ましい。

20

【 0 2 0 2 】

上記リン配位子を使用する場合、その使用量は、収率の観点から、原料の一般式 (I) で示される化合物 1 モルに対して、通常、0 . 0 0 1 ~ 1 . 0 モルが好ましく、0 . 0 1 ~ 0 . 8 モルがより好ましい。

【 0 2 0 3 】

上記パラジウム系触媒に加えて、塩基 (ホウ素原子の活性化剤) を添加することが好ましい。この塩基は、上記説明した塩基を使用することができる。好ましくは、炭酸銀等である。この塩基 (上記活性化剤) の使用量は、原料の一般式 (I) で示される化合物 1 モルに対して、通常、0 . 0 1 ~ 1 0 モルが好ましく、0 . 1 ~ 5 . 0 モルがより好ましい。

30

【 0 2 0 4 】

反応は、通常、反応溶媒の存在下で行われる。この反応溶媒としては、上記説明した反応溶媒を使用することができる。これらのうち、本発明では、環状エーテル類 (テトラヒドロフラン等) が好ましい。

【 0 2 0 5 】

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

【 0 2 0 6 】

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。

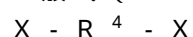
40

【 0 2 0 7 】

< 第 1 の態様 >

本発明の第 1 の態様における環状化合物の製造方法は、9 ~ 13 個 (特に 9 個、11 個又は 13 個) の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物の製造方法であって、

一般式 (I V) :

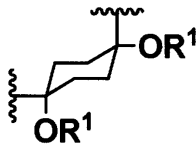


50

[式中、 R^4 は、3 ~ 4 個の一般式 (1) :

【0208】

【化36】



【0209】

(式中、 R^1 は前記に同じである。)

で示される構造単位と、6 個以上 (特に 6 ~ 9 個) の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基 ; X は前記に同じである。]

で示される鎖状化合物の末端原子同士 (特にハロゲン原子同士) を、分子内閉環反応により反応させて輪状の化合物を得る工程を備える。

【0210】

ここでは、一般式 (IV) で示される化合物を、分子内閉環反応により輪状の化合物を得る。なお、一般式 (IV) で示される化合物は、上記説明した原料を用いて反応させることにより得られる。

【0211】

一般式 (IV) で示される化合物は、上記説明した化合物のなかでも、一般式 (3) で示される化合物、及び一般式 (4) で示される化合物のうち両末端がハロゲン原子である化合物を包含する概念である。そのため、一般式 (IV) で示される化合物のうち、他の化合物についても、一般式 (3) で示される化合物、及び一般式 (4) で示される化合物のうち両末端がハロゲン原子である化合物と同様の方法により得ることができる。

【0212】

ここでは、上記一般式 (IV) で示される化合物の末端原子同士が結合して輪状の化合物が形成される。一般式 (IV) で示される化合物は、2 つのハロゲン原子を有しており、ニッケル化合物を用いることにより、そのハロゲン原子同士を結合させ、分子内閉環反応を起こさせることができる。

【0213】

この工程において、一般式 (IV) で示される化合物が有する環の数がそのまま本発明の環状化合物が有する環の数となる。このことから、一般式 (IV) で示される化合物を好適に選択することにより、連結する 2 価の有機環基の個数を自在に設計することができ、所望の数の 2 価の有機環基が連続的に結合してなる輪状構造の化合物からなる環状化合物を、短工程で効率良く製造することができる。

【0214】

分子内閉環反応においては、ニッケル化合物が用いられる。このニッケル化合物としては、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。これらの錯体は、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。

【0215】

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)、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。

【0216】

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

10

20

30

40

50

ファミンニッケル (I I)、炭酸ニッケル (I I)、チオシアン酸ニッケル (I I)、トリフルオロメタンスルホン酸ニッケル (I I)、ビス (1 , 5 - シクロオクタジエン) ニッケル (I I)、ビス (4 - ジエチルアミノジチオベンジル) ニッケル (I I)、シアン化ニッケル (I I)、フッ化ニッケル (I I)、ホウ化ニッケル (I I)、ホウ酸ニッケル (I I)、次亜リン酸ニッケル (I I)、硫酸アンモニウムニッケル (I I)、水酸化ニッケル (I I)、シクロペンタジエニルニッケル (I I)、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。

【 0 2 1 7 】

0 価の N i の塩及び 2 価の N i 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。

10

【 0 2 1 8 】

上記ニッケル化合物の使用量は、使用する原料によって異なるが、通常、原料の一般式 (I V) で示される化合物 1 モルに対して、通常、試薬として投入するニッケル化合物の量が 0 . 0 1 ~ 5 0 モル、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 モルである。

【 0 2 1 9 】

ニッケル化合物とともに、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て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。

20

【 0 2 2 0 】

上記単座の配位子としては、トリフェニルホスフィン、トリメトキシホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ (i - プロピル) ホスフィン、トリ (t e r t - ブチル) ホスフィン、トリ (n - ブチル) ホスフィン、トリ (イソプロポキシ) ホスフィン、トリ (シクロペンチル) ホスフィン、トリ (シクロヘキシル) ホスフィン、トリ (オルト - トルイル) ホスフィン、トリ (メシチル) ホスフィン、トリ (フェノキシ) ホスフィン、トリ - (2 - フリル) ホスフィン、ビス (p - スルホナートフェニル) フェニルホスフィンカリウム、ジ (t e r t - ブチル) メチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリエチルアミン、ピリジン等が挙げられる。

30

【 0 2 2 1 】

上記二座の配位子としては、2 , 2 ' - ビピリジン、4 , 4 ' - (t e r t - ブチル) ビピリジン、フェナントロリン、2 , 2 ' - ビピリミジル、1 , 4 - ジアザビシクロ [2 , 2 , 2] オクタン、2 - (ジメチルアミノ) エタノール、テトラメチルエチレンジアミン、N , N - ジメチルエチレンジアミン、N , N ' - ジメチルエチレンジアミン、2 - アミノメチルピリジン、又は (N E) - N - (ピリジン - 2 - イルメチリデン) アニリン、1 , 1 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン、1 , 1 ' - ビス (t e r t - ブチル) フェロセン、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 , 3 - ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン、1 , 5 - ビス (ジフェニルホスフィノ) ペンタン、1 , 2 - ビス (ジペンタフルオロフェニルホスフィノ) エタン、1 , 2 - ビス (ジシクロヘキシルホスフィノ) エタン、1 , 3 - (ジシクロヘキシルホスフィノ) プロパン、1 , 2 - ビス (ジ - t e r t - ブチルホスフィノ) エタン、1 , 3 - ビス (ジ - t e r t - ブチルホスフィノ) プロパン、1 , 2 - ビス (ジフェニルホスフィノ) ベンゼン、1 , 5 - シクロオクタジエン、2 , 2 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1 , 1 ' - ビナフチル (B I N A P)、2 , 2 ' - ジメチル - 6 , 6 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) ビフェニル (B I P H E M P)、1 , 2 - ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン (P R O P H O S)、2 , 3 - O - イソプロピリデン - 2 , 3 - ジヒドロキシ - 1 , 4 - ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン (D I O P)、3 , 4 - ビス (ジフェニル

40

50

ホスフィノ) - 1 - ベンジルピロリジン (DEGUPHOS)、1, 2 - ビス [(2 - メトキシフェニル)フェニルホスフィノ]エタン (DIPAMP)、置換 - 1, 2 - ビスホスホラノベンゼン (DuPHOS)、5, 6 - ビス - (ジフェニルホスフィノ) - 2 - ノルボルネン (NORPHOS)、N, N' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - N, N' - ビス (1 - フェニルエチル)エチレンジアミン (PNNP)、2, 4 - ビス (ジフェニルホスフィノ)ペンタン (SKEWPHOS)、1 - [1', 2 - ビス (ジフェニルホスフィノ)フェロセニル]エチレンジアミン (BPPFA)、2, 2' - ビス (ジシクロヘキシルホスフィノ) - 5, 5', 6, 6', 7, 7', 8, 8' - オクタヒドロ - 1, 1' - ビナフチル、((4, 4' - ビ - 1, 3 - ベンゾジオキソール) - 5, 5' - ジイル)ビス (ジフェニルホスフィン) (SEGPHOS)、2, 3 - ビス (ジフェニルホスフィノ)ブタン (CHIRAPHOS)、1 - [2 - (2置換ホスフィノ)フェロセニル]エチル - 2置換ホスフィン (JOSIPHOS)等、及びこれらの混合物が挙げられる。

10

【0222】

また、上記BINAPとしては、BINAPの誘導体も含まれ、具体例としては、2, 2' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル、2, 2' - ビス (ジ - p - トリルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル、2, 2' - ビス (ジ - p - 第3級ブチルフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル、2, 2' - ビス (ジ - m - トリルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル、2, 2' - ビス (ジ - 3, 5 - ジメチルフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル、2, 2' - ビス (ジ - p - メトキシフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル、2, 2' - ビス (ジシクロペンチルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル、2, 2' - ビス (ジシクロヘキシルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル、2 - ジ (- ナフチル)ホスフィノ - 2' - ジフェニルホスフィノ - 1, 1' - ビナフチル、2 - ジフェニルホスフィノ - 2' - ジ (p - トリフルオロメチルフェニル)ホスフィノ - 1, 1' - ビナフチル等が挙げられる。

20

【0223】

また、上記BIPHEMPとしては、BIPHEMPの誘導体も含まれ、具体例としては、2, 2' - ジメチル - 6, 6' - ビス (ジフェニルホスフィノ - 1, 1' - ビフェニル、2, 2' - ジメチル - 6, 6' - ビス (ジシクロヘキシルホスフィノ) - 1, 1' - ビフェニル、2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ビス (ジメチルアミノ) - 6, 6' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビフェニル、2, 2', 4, 4' - テトラメチル - 6, 6' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビフェニル、2, 2' - ジメトキシ - 6, 6' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビフェニル、2, 2', 3, 3' - テトラメトキシ - 6, 6' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビフェニル、2, 2', 4, 4' - テトラメチル - 3, 3' - ジメトキシ - 6, 6' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビフェニル、2, 2' - ジメチル - 6, 6' - ビス (ジ - p - トリルホスフィノ) - 1, 1' - ビフェニル、2, 2' - ジメチル - 6, 6' - ビス (ジ - p - 第3級ブチルフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビフェニル、2, 2', 4, 4' - テトラメチル - 3, 3' - ジメトキシ - 6, 6' - ビス (ジ - p - メトキシフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビフェニル等が挙げられる。

30

【0224】

上記配位子を使用する場合、その使用量は、原料の一般式 (IV) で示される化合物 1 モルに対して、通常、0.01 ~ 50 モル、好ましくは 0.1 ~ 10 モルである。

40

【0225】

反応は、通常、反応溶媒の存在下で行われる。この反応溶媒としては、上記説明した反応溶媒を使用することができる。これらのうち、本発明では、環状エーテル類 (テトラヒドロフラン等) が好ましい。

【0226】

反応溶媒を使用する場合、原料の濃度は種々調整することが好ましいが、原料の濃度を高くしすぎないことが好ましい。具体的には、一般式 (IV) で示される化合物の濃度は、0.1 ~ 5 mmol/L が好ましく、0.2 ~ 3 mol/L がより好ましい。

50

【0227】

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。

【0228】

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。

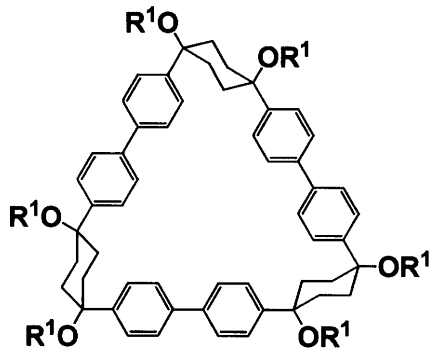
【0229】

これにより、輪状の化合物が得られる。原料として、一般式(3)で示される化合物のうち両末端がハロゲン原子である化合物を使用した場合には、一般式(a1)：

10

【0230】

【化37】



20

【0231】

[式中、R¹は前記に同じである。]

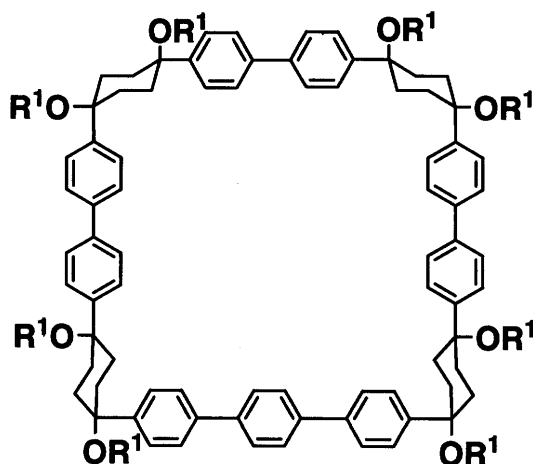
で示される化合物が得られる。

【0232】

また、原料として、一般式(4)で示される化合物のうち両末端がハロゲン原子でm1が1である化合物を使用した場合には、一般式(a2)：

【0233】

【化38】



30

40

【0234】

[式中、R¹は前記に同じである。]

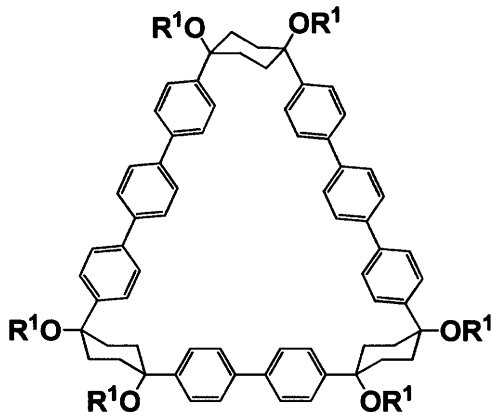
で示される化合物が得られる。

【0235】

また、同様の方法により、一般式(a3)：

【0236】

【化 3 9】



10

【 0 2 3 7 】

[式中、R¹ は前記に同じである。]

で示される化合物等も得られる。

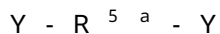
【 0 2 3 8 】

< 第 2 の態様 >

本発明の第 2 の態様における環状化合物の製造方法は、10 ~ 13 個（特に 10 個）の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物の製造方法であって、

20

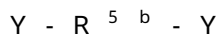
一般式 (V - 1) :



[式中、R^{5a} は、3 個の一般式 (1) で示される構造単位と、6 個以上（特に 6 ~ 9 個）の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基；Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

で示される化合物と、

一般式 (V - 2) :



[式中、R^{5b} は、1 個以上（特に 1 ~ 4 個）の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる 2 価の基；Y は前記に同じである。]

で示される化合物とを反応させて輪状の化合物を得る工程か、

一般式 (VI - 1) :



[式中、R^{6a} は、2 個の一般式 (1) で示される構造単位と、4 個以上（特に 4 ~ 8 個）の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基；Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

で示される化合物と、

一般式 (VI - 2) :



[式中、R^{6b} は、1 個の一般式 (1) で示される構造単位と、2 個以上（特に 2 ~ 6 個）の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基；Y は前記に同じである。]

で示される化合物とを反応させて輪状の化合物を得る工程を備える。

40

【 0 2 3 9 】

つまり、上記一般式 (V - 1) で示される化合物と一般式 (V - 2) で示される化合物との反応、又は一般式 (VI - 1) で示される化合物と一般式 (VI - 2) で示される化

50

合物との反応により、輪状の化合物を得る。

【0240】

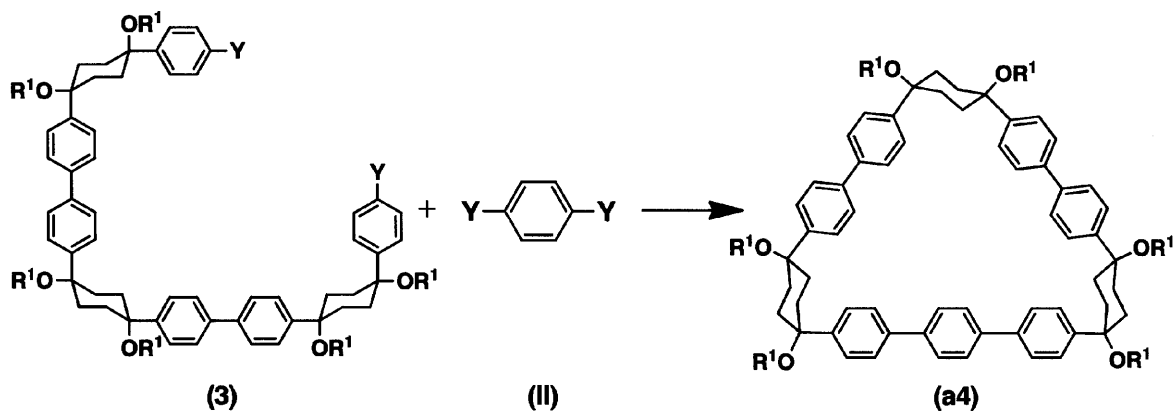
一般式(V-1)で示される化合物は、一般式(3)で示される化合物を包含し、一般式(V-2)で示される化合物は、一般式(II)で示される化合物を包含する。

【0241】

このことから、一般式(V-1)で示される化合物と一般式(V-2)で示される化合物との反応、具体的には、例えば、以下の反応：

【0242】

【化40】



10

20

【0243】

[式中、R¹及びYは前記に同じである。]

により輪状の化合物が得られる。

【0244】

また、一般式(VI-1)で示される化合物は、一般式(5)で示される化合物を包含し、一般式(VI-2)で示される化合物は、一般式(I)又は一般式(6)で示される化合物を包含する。

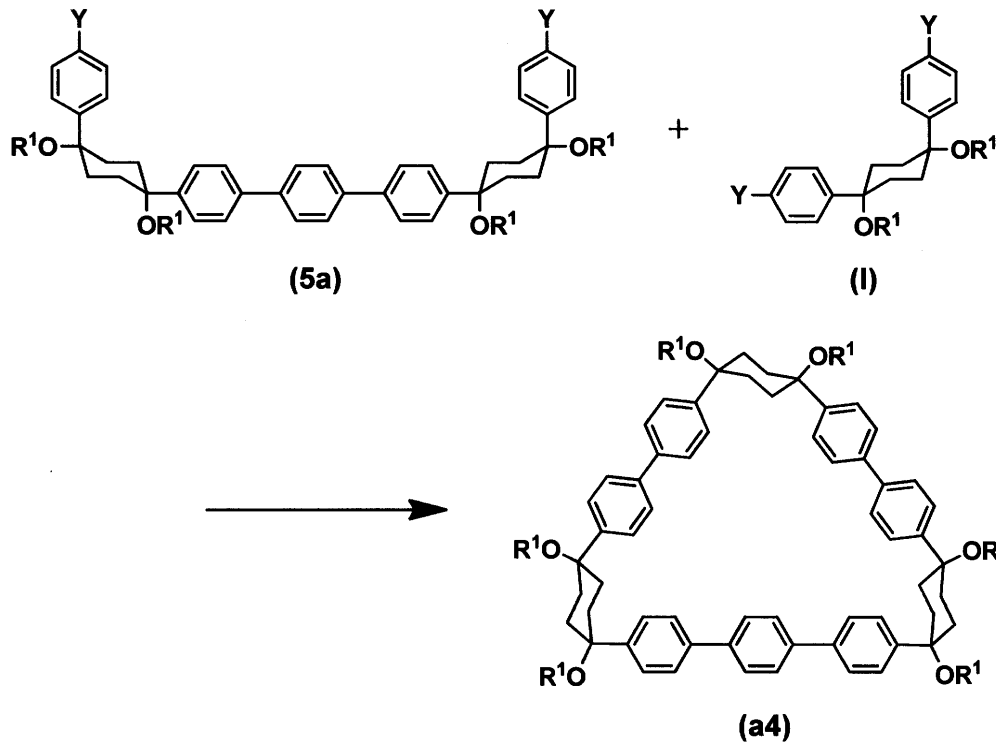
【0245】

このことから、一般式(VI-1)で示される化合物と一般式(VI-2)で示される化合物との反応、具体的には、例えば、以下の反応：

【0246】

30

【化 4 1】



10

20

【 0 2 4 7 】

[式中、R¹ 及び Y は前記に同じである。]

により輪状の化合物が得られる。

【 0 2 4 8 】

従来の手法では、シクロヘキサン環の角度を利用して明らかに略長方形又は略三角形の形状の輪状の化合物を合成できる組合せを用いる方法のみが知られていたが、本発明では、上記のように、いびつな形状の輪状化合物が得られると考えられる組合せであっても採用できる。これにより、様々な環の数を有する環状化合物の合成が可能となる。

30

【 0 2 4 9 】

ここでは、上記の反応のみに限られず、様々な一般式 (V - 1) で示される化合物と一般式 (V - 2) で示される化合物の組合せ、一般式 (VI - 1) で示される化合物と一般式 (VI - 2) で示される化合物の組合せが採用し得る。

【 0 2 5 0 】

上記反応は、鈴木 - 宮浦カップリング反応を用いることが好ましい。つまり、一般式 (V - 1) で示される化合物と一般式 (V - 2) で示される化合物の片方の化合物の両末端をハロゲン原子、もう片方の化合物の両末端をボロン酸若しくはそのエステル基とすることが好ましい。また、一般式 (VI - 1) で示される化合物と一般式 (VI - 2) で示される化合物の片方の化合物の両末端をハロゲン原子、もう片方の化合物の両末端をボロン酸若しくはそのエステル基とすることが好ましい。

40

【 0 2 5 1 】

一般式 (V - 2) で示される化合物の使用量は、一般式 (V - 1) で示される化合物 1 モルに対して、0.01 ~ 5.0 モルが好ましく、0.05 ~ 3.0 モルがより好ましい。同様に、一般式 (VI - 2) で示される化合物の使用量は、一般式 (VI - 1) で示される化合物 1 モルに対して、0.01 ~ 5.0 モルが好ましく、0.05 ~ 3.0 モルがより好ましい。

【 0 2 5 2 】

ここでは、通常、パラジウム系触媒が用いられる。このパラジウム系触媒としては、上記説明したパラジウム系触媒を使用することができる。これらのうち、Pd(OAc)₂ (Ac はアセチル基)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)、ビス(トリ

50

t - ブチルホスフィノ)パラジウム(0)等が好ましい。

【0253】

上記パラジウム系触媒の使用量は、収率の観点から、原料の一般式(V-1)で示される化合物又は一般式(VI-1)で示される化合物1モルに対して、通常、0.0001~1.0モルが好ましく、0.0005~0.5モルがより好ましい。

【0254】

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

10

【0255】

上記リン配位子を使用する場合、その使用量は、収率の観点から、原料の一般式(V-1)で示される化合物又は一般式(VI-1)で示される化合物1モルに対して、通常、0.001~1.0モルが好ましく、0.01~0.8モルがより好ましい。

【0256】

上記パラジウム系触媒に加えて、塩基(ホウ素原子の活性化剤)を添加することが好ましい。この塩基は、上記説明した塩基を使用することができる。好ましくは、水酸化ナトリウム、リン酸カリウム等である。この塩基(上記活性化剤)の使用量は、原料の一般式(V-1)で示される化合物又は一般式(VI-1)で示される化合物1モルに対して、通常、0.01~10モルが好ましく、0.1~5.0モルがより好ましい。

20

【0257】

反応は、通常、反応溶媒の存在下で行われる。この反応溶媒としては、上記説明した反応溶媒を使用することができる。これらのうち、本発明では、環状エーテル類(ジオキサン等)が好ましい。また、水を含む系としてもよい。

【0258】

反応溶媒を使用する場合、原料の濃度は種々調整することが好ましいが、原料の濃度を高くしすぎないことが好ましい。例えば、一般式(3)で示される化合物と一般式(II)で示される化合物とを反応させる場合には、一般式(3)で示される化合物の濃度は、0.1~5mmol/Lが好ましく、0.2~3mol/Lがより好ましい。また、同様に、一般式(5a)で示される化合物と一般式(I)で示される化合物とを反応させる場合には、一般式(5a)で示される化合物の濃度は、0.1~5mmol/Lが好ましく、0.2~3mol/Lがより好ましい。

30

【0259】

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。

【0260】

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。

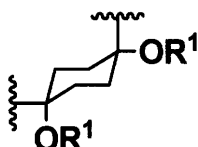
40

【0261】

このようにして得られる輪状の化合物は、3~4個の一般式(1)：

【0262】

【化42】



【0263】

50

[式中、R¹ は前記に同じである。]

で示される構造単位と、

6 ~ 9 個の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、
からなり、且つ、

一般式 (1) で示される構造単位と 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれら
の誘導体基とを合計で 10、11 又は 13 個有する、輪状の化合物である。

【 0 2 6 4 】

< シクロヘキサン環のベンゼン化 >

上記のようにして輪状の化合物を得た後、シクロヘキサン環部をベンゼン環に変換する
ことにより、本発明の環状化合物が得られる。

10

【 0 2 6 5 】

例えば、一般的な酸化反応を施せばよい。その具体例としては、例えば、酸の存在下、
輪状の化合物を加熱する (酸処理する) 方法の他、酸素存在下 (空気雰囲気、酸素雰囲気
等) 加熱する方法、キノン類、金属酸化剤等と反応させる方法等も挙げられる。これによ
り、通常、脱水素反応等が適用され、輪状の化合物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、環状化合物を合成することができる。即ち、変換前
の輪状の化合物が有する、シクロヘキサン環部における OR¹ も脱離され、且つ脱水素反
応も進行して、環状化合物が得られる。

【 0 2 6 6 】

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。

20

(A) 輪状の化合物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。

(B) 輪状の化合物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。

【 0 2 6 7 】

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。

【 0 2 6 8 】

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

30

【 0 2 6 9 】

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

【 0 2 7 0 】

また、上記 (B) の方法の場合、上記酸の使用量は、輪状の化合物 1 モルに対して、0
.01 ~ 100 モルが好ましく、0.5 ~ 50 モルがより好ましく、1 ~ 20 モルがさら
に好ましい。

40

【 0 2 7 1 】

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

50

【 0 2 7 2 】

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

【 0 2 7 3 】

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。

【 0 2 7 4 】

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

【 0 2 7 5 】

さらに、上記のようにして環状化合物を得た後に、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。特に得られる勘定化合物は、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、再結晶操作において用いた有機溶媒が、分子を構成する輪の内部に包含されることがある。

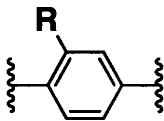
【 0 2 7 6 】

[3] 官能基含有環状化合物

本発明の官能基含有有機化合物は、10 個以上 (特に 10 ~ 14 個、さらに 10、12 又は 14 個) の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物の 1 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基が、一般式 (2) :

【 0 2 7 7 】

【 化 4 3 】



【 0 2 7 8 】

[式中、R は置換基である。]
で示される基で置換されている。

【 0 2 7 9 】

特に、一般式 (2) で示される基を 1 個、2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基を 9 個以上 (特に 9 ~ 13 個、さらに 9、11、13 個) 有することが好ましい。

【 0 2 8 0 】

2 価芳香族炭化水素基及び 2 価複素環式基は、上記説明したとおりである。

【 0 2 8 1 】

また、R で示される置換基としては、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、後述の本発明の製造方法においては、製造原料の時点で官能基を導入しているが、このように、製造原料の時点から導入し、製造工程の

10

20

30

40

50

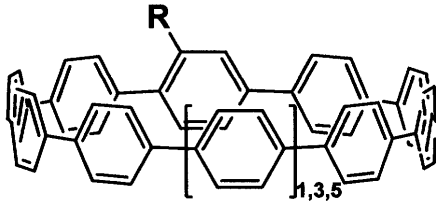
途中で特に反応点となりにくい点から塩素原子がより好ましい。

【 0 2 8 2 】

具体的には、一般式 (1) で示される化合物が 1 個、2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基が 9、11 又は 13 個である化合物は、下記一般式 (B 1) :

【 0 2 8 3 】

【 化 4 4 】



10

【 0 2 8 4 】

[式中、R は前記に同じである。]
に示される。

【 0 2 8 5 】

本発明においては、例えば、ベンゼン環の数が 12 個のシクロパラフェニレン化合物の場合には等価な反応点が 48 個も存在するため、所望の箇所に官能基を導入することは困難であったが、後述の本発明の製造方法によれば、所望の箇所に所望の数だけ官能基を導入することが可能である。

20

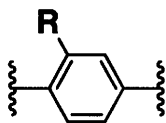
【 0 2 8 6 】

[4] 官能基含有環状化合物の製造方法

本発明の官能基含有環状化合物の製造方法は、10 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物の 1 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基が、一般式 (2) :

【 0 2 8 7 】

【 化 4 5 】



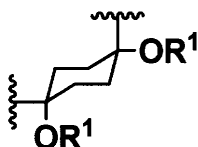
30

【 0 2 8 8 】

[式中、R は前記に同じである。]
で示される基で置換された、官能基含有環状化合物の製造方法であって、1 個以上 (特に 1 ~ 4 個、さらに 1 個) の一般式 (2) で示される基と、3 ~ 4 個の一般式 (1) :

【 0 2 8 9 】

【 化 4 6 】



40

【 0 2 9 0 】

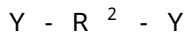
[式中、R¹ は前記に同じである。]

で示される基と、6 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる輪状の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工程を備える。

50

【0291】

また、この輪状の化合物は、官能基非含有化合物と、官能基含有化合物とを反応させて得られる。官能基非含有化合物としては、好ましくは、一般式(VII-1)：



[式中、 R^2 は、1~3個の一般式(1)で示される構造単位と、2個以上(特に2~6個)の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基；Yは前記に同じである。]

で示される化合物である。

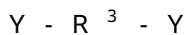
【0292】

この官能基非含有化合物としては、上記「[2]環状化合物の製造方法」で原料として説明した化合物が挙げられる。具体的には、一般式(I)で示される化合物の他、一般式(3)~(6)で示される化合物等が挙げられる。

10

【0293】

一方、官能基含有化合物は、一般式(VII-2)：



[式中、 R^3 は、1個以上の一般式(2)で示される構造単位と、0~2個の一般式(1)で示される構造単位と、0個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基；Yは前記に同じである。]

で示される化合物である。

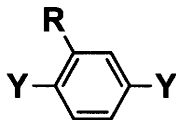
【0294】

20

詳細には、一般式(III)：

【0295】

【化47】



【0296】

[式中、R及びYは前記に同じである。]

で示される化合物、又は

30

前記一般式(III)で示される化合物と少なくとも1個の前記官能基非含有化合物とを反応させて得られる化合物である。

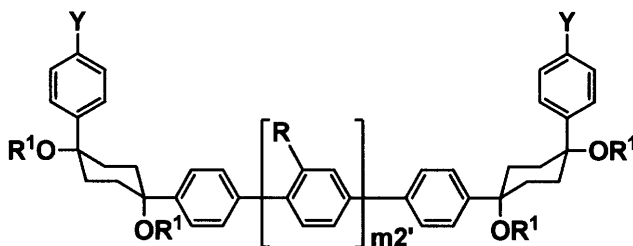
【0297】

一般式(III)で示される化合物と少なくとも1個の前記官能基非含有化合物とを反応させて得られる化合物としては、具体的には、

一般式(5')：

【0298】

【化48】



40

【0299】

[式中、R、 R^1 及びYは前記に同じ； m_2' は1以上の整数(好ましくは1)である。]

で示される化合物等が挙げられる。

50

【0300】

一般式(5')で示される化合物は、上記説明した一般式(5)で示される化合物と同様の方法を用いて、一般式(II)で示される化合物の代わりに一般式(III)で示される化合物を用いて合成することができる。具体的には、以下のとおりである。

【0301】

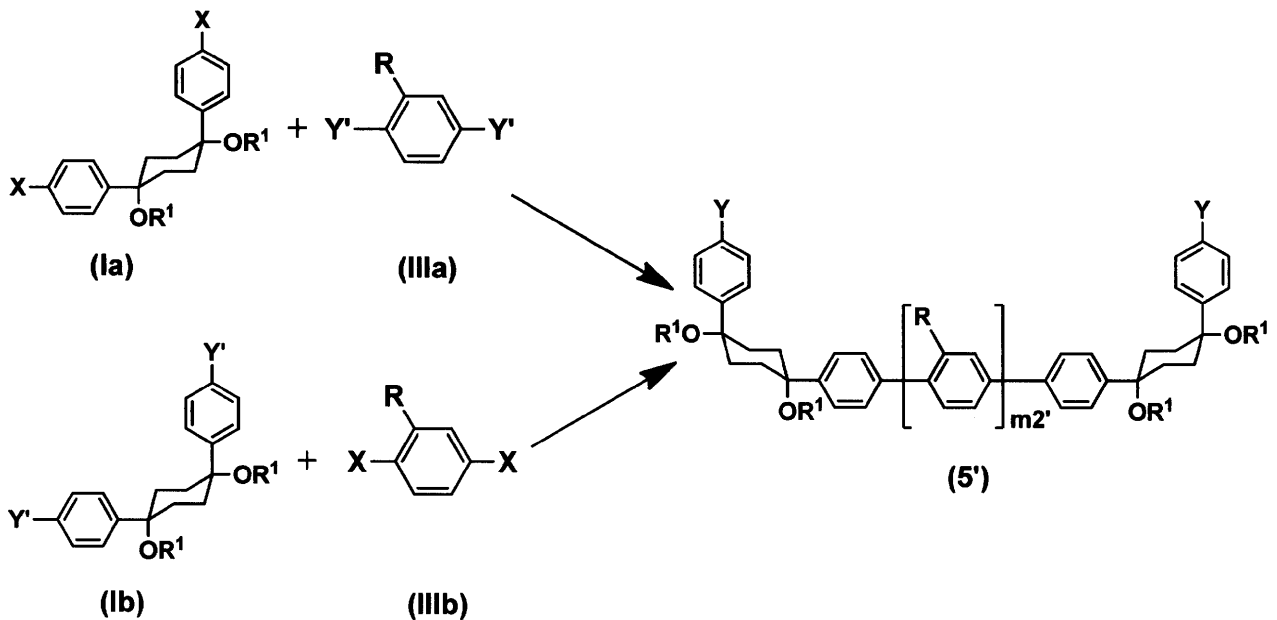
一般式(5')で示される化合物

一般式(5')で示される化合物は、例えば、一般式(I)で示される化合物及び一般式(III)で示される化合物を用いた反応により得ることができる。より具体的には、一般式(Ia)で示される化合物の末端のハロゲン原子と、一般式(IIIa)で示される化合物の末端のボロン酸若しくはそのエステル基とを反応させて得られる。

10

【0302】

【化49】



20

【0303】

30

[式中、R、R¹、X、Y、Y' 及び m₂' は前記に同じである。]

この反応では、シクロヘキサン環の屈曲部を利用して、U字型の鎖状化合物として、一般式(5')で示される化合物を得ることができる。

【0304】

上記一般式(I)で示される化合物と、上記一般式(III)で示される化合物との反応は、鈴木-宮浦カップリング反応を用いることが好ましい。

【0305】

つまり、一般式(Ia)で示される化合物と一般式(IIIa)で示される化合物とを反応させるか、一般式(Ib)で示される化合物と一般式(IIIb)で示される化合物とを反応させることが好ましい。一般式(Ia)で示される化合物と一般式(IIIa)で示される化合物とを反応させると、一般式(5')で示される化合物として、両末端がボロン酸若しくはそのエステル基である化合物を得ることができる。また、一般式(Ib)で示される化合物と一般式(IIIb)で示される化合物とを反応させると、一般式(5')で示される化合物として、両末端がハロゲン原子である化合物を得ることができる。この後、上記説明したホウ素化合物を用いたポリル化反応によりボロン酸若しくはそのエステル基に変換することで、両末端がボロン酸若しくはそのエステル基である化合物も得られる。

40

【0306】

また、この反応では一般式(I)で示される化合物を過剰量とすることが好ましい。具体的には、一般式(I)で示される化合物の使用量は、一般式(III)で示される化合

50

物 1 モルに対して、5 ~ 20 モルが好ましく、7 ~ 15 モルがより好ましい。

【0307】

ここでは、通常、パラジウム系触媒が用いられる。このパラジウム系触媒としては、上記説明したパラジウム系触媒を使用することができる。これらのうち、Pd (P P h ₃)₄、Pd (O A c)₂ (A c はアセチル基) 等が好ましい。

【0308】

上記パラジウム系触媒の使用量は、収率の観点から、原料の一般式 (I I I) で示される化合物 1 モルに対して、通常、0 . 0001 ~ 0 . 15 モルが好ましく、0 . 0005 ~ 0 . 07 モルがより好ましい。

【0309】

また、必要に応じて、上記パラジウム系触媒の中心元素であるパラジウム原子に配位し得る、リン配位子を使用することができる。このリン配位子としては、上記説明したリン配位子を使用することができる。これらのうち、2 - (ジシクロヘキシルホスフィノ) - 2 ' , 4 ' , 6 ' - トリ - イソプロピル - 1 , 1 ' - ビフェニル (X - P h o s) 等が好ましい。

10

【0310】

上記リン配位子を使用する場合、その使用量は、収率の観点から、原料の一般式 (I I I) で示される化合物 1 モルに対して、通常、0 . 001 ~ 1 . 0 モルが好ましく、0 . 01 ~ 0 . 8 モルがより好ましい。

【0311】

上記パラジウム系触媒に加えて、塩基 (ホウ素原子の活性化剤) を添加することが好ましい。この塩基は、上記説明した塩基を使用することができる。好ましくは、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸銀等である。特に、炭酸銀を用いた場合に特に高収率で反応を進めることができる。この塩基 (上記活性化剤) の使用量は、原料の一般式 (I I I) で示される化合物 1 モルに対して、通常、0 . 01 ~ 10 モルが好ましく、0 . 1 ~ 5 . 0 モルがより好ましい。

20

【0312】

反応は、通常、反応溶媒の存在下で行われる。この反応溶媒としては、上記説明した反応溶媒を使用することができる。これらのうち、本発明では、環状エーテル類 (ジオキサソ、テトラヒドロフラン等) が好ましい。特に、テトラヒドロフランを用いた場合に特に高収率で反応を進めることができる。

30

【0313】

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。

【0314】

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。

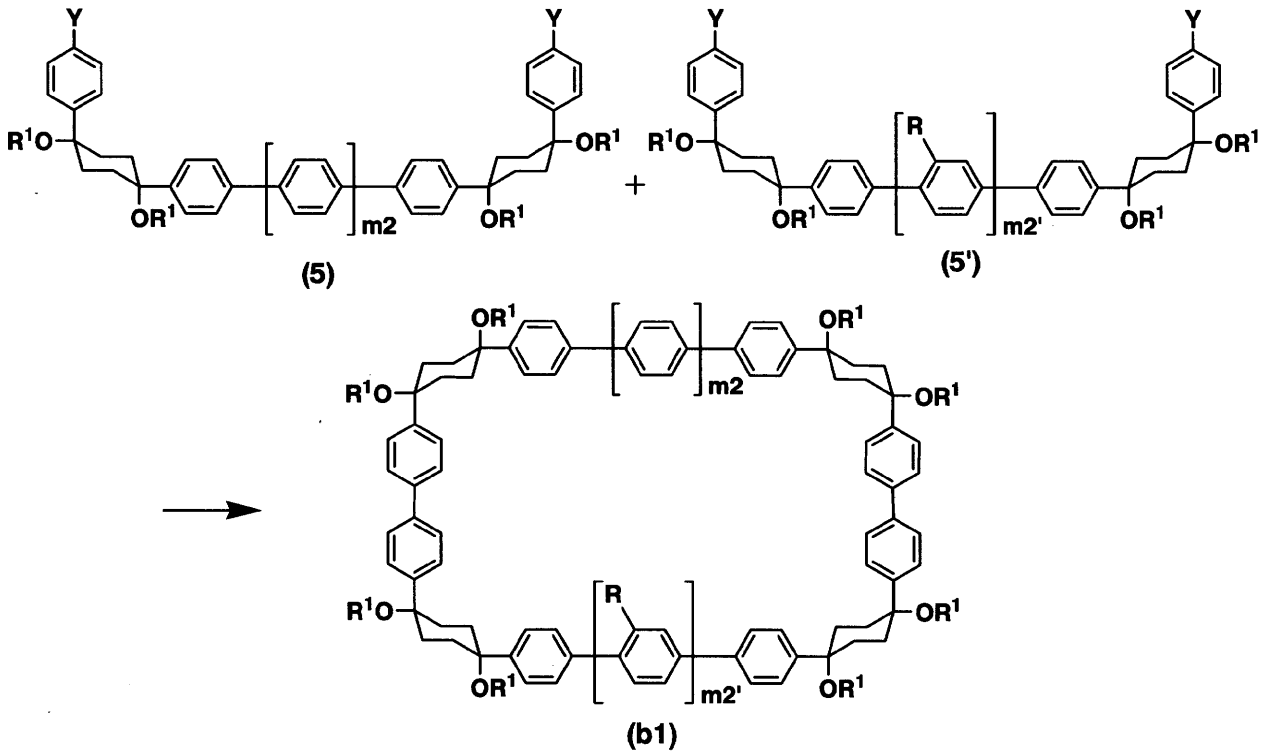
【0315】

官能基非含有化合物と官能基含有化合物との反応は、例えば、以下の反応：

40

【0316】

【化50】



10

20

【0317】

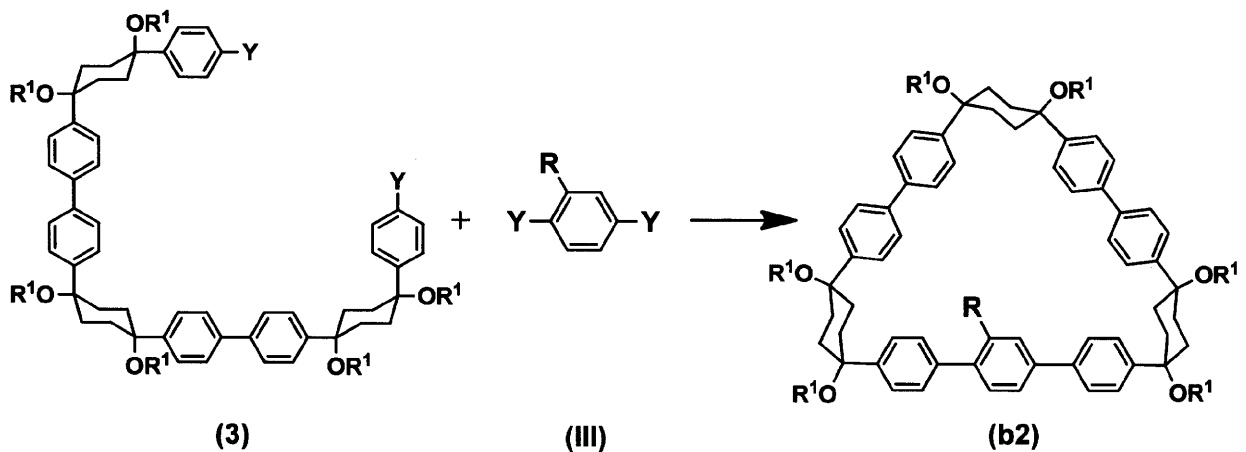
等が挙げられる。

【0318】

他にも、例えば、以下の反応：

【0319】

【化51】



30

40

【0320】

[式中、R、R¹、X、Y及びY'は前記に同じである。]

によっても輪状の化合物が得られる。

【0321】

他にも、これらの組合せのみに限られず、種々様々な反応により、輪状の化合物が得られる。

【0322】

上記反応は、鈴木-宮浦カップリング反応を用いることが好ましい。つまり、官能基非含有化合物と官能基含有化合物の片方の化合物の両末端をハロゲン原子、もう片方の化合物の両末端をボロン酸若しくはそのエステル基とすることが好ましい。

50

【0323】

官能基非含有化合物と官能基含有化合物との使用量は、用いる化合物の組合せによって種々調整することが好ましい。具体的には、一般式(5)で示される化合物と一般式(5')で示される化合物とを反応させる場合には、一般式(5)で示される化合物の使用量は、一般式(5')で示される化合物1モルに対して、0.01~5.0モルが好ましく、0.05~3.0モルがより好ましい。また、一般式(3)で示される化合物と一般式(III)で示される化合物とを反応させる場合には、一般式(III)で示される化合物の使用量は、一般式(3)で示される化合物1モルに対して、0.01~5.0モルが好ましく、0.05~3.0モルがより好ましい。

【0324】

ここでは、通常、パラジウム系触媒が用いられる。このパラジウム系触媒としては、上記説明したパラジウム系触媒を使用することができる。これらのうち、Pd(OAc)₂(Acはアセチル基)等が好ましい。

10

【0325】

上記パラジウム系触媒の使用量も種々調整することが好ましい。一般式(5)で示される化合物と一般式(5')で示される化合物とを反応させる場合には、一般式(5')で示される化合物1モルに対して、通常、0.0001~1.0モルが好ましく、0.0005~0.5モルがより好ましい。また、一般式(3)で示される化合物と一般式(III)で示される化合物とを反応させる場合には、一般式(3)で示される化合物1モルに対して、0.0001~1.0モルが好ましく、0.0005~0.5モルがより好ましい。

20

【0326】

また、必要に応じて、上記パラジウム系触媒の中心元素であるパラジウム原子に配位し得る、リン配位子を使用することができる。このリン配位子としては、上記説明したリン配位子を使用することができる。これらのうち、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)-2',4',6'-トリ-イソプロピル-1,1'-ビフェニル(X-Phos)、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。

【0327】

上記リン配位子を使用する場合、その使用量も種々調整することが好ましい。一般式(5)で示される化合物と一般式(5')で示される化合物とを反応させる場合には、一般式(5')で示される化合物1モルに対して、通常、0.001~1.0モルが好ましく、0.01~0.8モルがより好ましい。また、一般式(3)で示される化合物と一般式(III)で示される化合物とを反応させる場合には、一般式(3)で示される化合物1モルに対して、0.001~1.0モルが好ましく、0.01~0.8モルがより好ましい。

30

【0328】

上記パラジウム系触媒に加えて、塩基(ホウ素原子の活性化剤)を添加することが好ましい。この塩基は、上記説明した塩基を使用することができる。好ましくは、水酸化ナトリウム、リン酸カリウム等である。この塩基(上記活性化剤)の使用量は、種々調整することが好ましいが、原料の官能基非含有化合物又は官能基含有化合物1モルに対して、通常、0.01~50モルが好ましく、0.1~20モルがより好ましい。

40

【0329】

反応は、通常、反応溶媒の存在下で行われる。この反応溶媒としては、上記説明した反応溶媒を使用することができる。これらのうち、本発明では、環状エーテル類(ジオキサン、テトラヒドロフラン等)が好ましい。なお、一般式(5)で示される化合物と一般式(5')で示される化合物とを反応させる場合には収率の観点からテトラヒドロフランが特に好ましく、一般式(3)で示される化合物と一般式(III)で示される化合物とを反応させる場合にはジオキサンが好ましい。

【0330】

50

反応溶媒を使用する場合、原料の濃度は種々調整することが好ましいが、原料の濃度を高くしすぎないことが好ましい。例えば、一般式(5)で示される化合物と一般式(5')で示される化合物とを反応させる場合には、一般式(5')で示される化合物の濃度は、0.1~5 mmol/Lが好ましく、0.2~3 mol/Lがより好ましい。同様に、一般式(3)で示される化合物と一般式(III)で示される化合物とを反応させる場合には、一般式(3)で示される化合物の濃度は、0.1~5 mmol/Lが好ましく、0.2~3 mol/Lがより好ましい。

【0331】

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。

【0332】

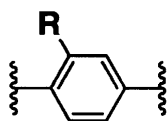
また、反応雰囲気は、特に限定されないが、好ましくは不活性ガス雰囲気であり、アルゴンガス雰囲気、窒素ガス雰囲気等とすることができる。なお、空気雰囲気とすることもできる。

【0333】

このようにして得られる輪状の化合物は、1個以上の一般式(2)：

【0334】

【化52】



【0335】

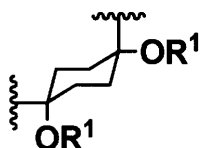
[式中、Rは前記に同じである。]

で示される基と、

3~4個の一般式(1)：

【0336】

【化53】



【0337】

[式中、R¹は前記に同じである。]

で示される基と、

6個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる輪状の化合物である。

【0338】

<シクロヘキサン環のベンゼン化>

上記のようにして輪状の化合物を得た後、上記「[2]環状化合物の製造方法」で説明したのと同様に、シクロヘキサン環部をベンゼン環に変換することにより、本発明の環状化合物が得られる。

【0339】

例えば、一般的な酸化反応を施せばよい。その具体例としては、例えば、酸の存在下、輪状の化合物を加熱する(酸処理する)方法の他、酸素存在下(空気雰囲気、酸素雰囲気等)加熱する方法、キノン類、金属酸化剤等と反応させる方法等も挙げられる。これにより、通常、脱水素反応等が適用され、輪状の化合物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、環状化合物を合成することができる。即ち、変換前の輪状の化合物が有する、シクロヘキサン環部におけるOR¹も脱離され、且つ脱水素反

10

20

30

40

50

応も進行して、環状化合物が得られる。

【0340】

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

(A) 輪状の化合物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。

(B) 輪状の化合物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。

【0341】

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。

10

【0342】

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

【0343】

また、上記酸の使用量は、製造条件等により異なるが、上記(A)の方法の場合、輪状の化合物1モルに対して、0.01~100モルが好ましく、0.5~50モルがより好ましく、1~20モルがさらに好ましい。

【0344】

また、上記(B)の方法の場合、上記酸の使用量は、輪状の化合物1モルに対して、0.01~100モルが好ましく、0.5~50モルがより好ましく、1~20モルがさらに好ましい。

20

【0345】

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

30

【0346】

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

【0347】

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。

40

【0348】

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

【0349】

さらに、上記のようにして環状化合物を得た後に、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

50

いった一般的な後処理に供することができる。特に得られる勘定化合物は、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、再結晶操作において用いた有機溶媒が、分子を構成する輪の内部に包含されることがある。

【0350】

上記のようにして本発明の官能基含有環状化合物を製造した後、公知の方法で、当該官能基を他の官能基に置換することも可能である。

【実施例】

【0351】

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。

10

【0352】

薄層クロマトグラフィー（TLC）には、E. Merckシリカゲル60 F254プレコートプレート（0.25 mm厚）を用いた。クロマトグラムは、UVランプ（254 nm）を用いて分析した。フラッシュカラムクロマトグラフィー（FCC）は、E. Merckシリカゲル60 F254（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）には、Wakogel B5-Fシリカコートプレート（0.75 mm厚）を作製して用いた。リサイクル分取ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）には、JAI LC-9204型（分取カラムJAIGEL-1H/JAIGEL-2H、クロロホルム）を用いて行った。質量スペクトルは、Waters Micromass LCT Premier（エレクトロスプレーイオン化飛行時間質量スペクトル分析、ESI-TOFMS）、JEOL JMS700（高速原子衝撃質量分析装置、FAB-MS）Bruker Daltonics Ultraflex III TOF/TOF（MALDI-TOF-MS）を用いて得た。元素分析は、Yanako MT-6を用いて行った。融点は、MPA100型OptiMelt融点測定装置を用いて行った。核磁気共鳴（NMR）スペクトルは、JEOL GSX-270（¹H 270MHz, ¹³C 67.8MHz）分光計、JEOL JNM-ECS400（¹H 400MHz, ¹³C 100MHz）、JEOL JNM-ECA-600（¹H 600MHz, ¹³C 150MHz）分光計を用いて、CDCl₃又はDMSO-d₆中で行った。¹H NMRについての化学シフトは、テトラメチルシラン（0.00 ppm）、CHCl₃（7.26 ppm）、又はCDCl₂（5.32 ppm）と比較してppmで表した。¹³C NMRについての化学シフトは、CDCl₃（77.0 ppm）と比較してppmで表した。

20

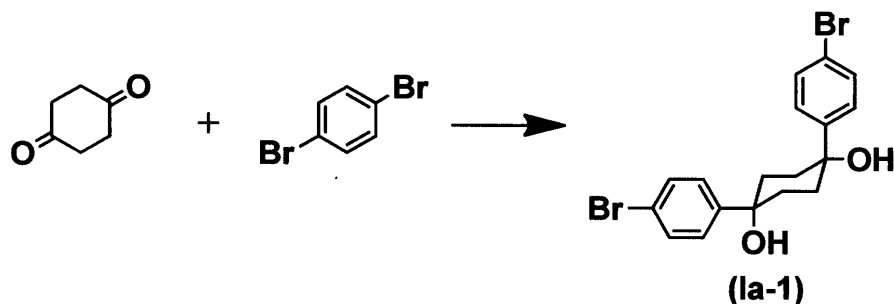
【0353】

合成例1：化合物（Ia-1）

30

【0354】

【化54】



40

【0355】

内容積1Lの丸底フラスコに、塩化リチウム（LiCl）1.68 g（33 mmol）と、セリウム（II）トリクロリド・七水和物（cerium（III）trichloride heptahydrate）14.4 g（0.33 mol）とを入れ、このフラスコをオイルバスに浸し、真空下、90 で、2時間加熱し乾燥させた。得られた反応剤混合物を粉末状に砕いた後、その粉末状の反応剤混合物を再びフラスコに入れた。更に、フラスコをオイルバスに浸し、真空下、90 で、1時間加熱した。このフラスコに攪拌子を入れ、フラスコを再びオイルバスに浸し、攪拌しながら、真空下、150 で、3時間加熱した。フラスコ内の内容物が冷めないうちに、アルゴンガスをフラスコ内に充填した。ここに乾燥させたテトラヒドロフラン（THF）200 mlを入れて懸濁

50

させ、生じた懸濁液を、室温（約23℃、以下同様）で、8時間程度攪拌した。この懸濁液に、1,4-シクロヘキサジオン（cyclohexane-1,4-dione）1.68 g（15 mmol）のTHF溶液15 mlをキャニュラを用いて入れて、室温で、2時間攪拌した後、-78℃に冷却して、懸濁液Aを得た。

【0356】

上記とは別の内容積1 lの丸底フラスコに、1,4-ジブロモベンゼン（1,4-Dibromobenzene）10.7 g（45 mmol）及び乾燥THF 90 mlを入れた。ここにn-ブチルリチウム（n-Butyllithium）のヘキサン溶液29.5 ml（1.57 M、45 mmol）を、-78℃の温度条件下で、徐々に滴下した（添加速度4.5 cm³/分）。滴下終了後、-78℃で、30分間、攪拌し、得られた溶液を、上記の懸濁液Aにキャニュラを用いて入れて、混合物を得た。

10

【0357】

そして、この混合物を-78℃で、1時間攪拌した後、次いで、室温で2時間攪拌した。その後、混合物に飽和NH₄Cl水溶液50 mlを加え、反応を停止させた。生成物をセライトでろ過し、得られたろ液をエバポレーターで濃縮した。そして、得られた残渣（濃縮物）に酢酸エチルを添加して粗生成物を抽出し、無水Na₂SO₄により乾燥を行い、酢酸エチル溶液を得た。その溶液をエバポレーターで濃縮し、残渣（濃縮物）をクロロホルムにより再結晶することで、白色固体の目的化合物5.32 gを得た（収率83%）。

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) 1.71 (s, 2H), d 2.07 (s, 8H), 7.34 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.47 (d, J = 8.6 Hz, 4H); ¹³C NMR (67.5 MHz, CDCl₃) 33.2 (CH₂), 72.3 (4°), 121.5 (4°), 127.2 (CH), 131.6 (CH), 144.6 (4°); HRMS (FAB, negative) m/z calcd for C₁₈H₁₇Br₂O₂[M-H]⁻: 422.9595, found 422.9576; mp: 177.7-178.7℃。

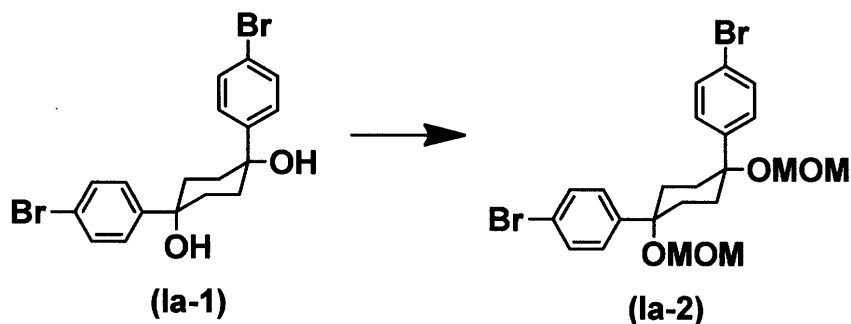
20

【0358】

合成例2：化合物(Ia-2)

【0359】

【化55】



30

【0360】

[式中、MOMはメトキシメチル基である。]

攪拌子を入れた200 ml丸底フラスコに、上記の合成例1により得られた化合物(Ia-1) 4.69 g（11 mmol）と、乾燥ジクロロメタン（CH₂Cl₂）44 mlと、ジイソプロピルエチルアミン（Diisopropylethylamine）7.7 ml（44 mmol）とを入れて、フラスコを氷浴に浸した。そして、フラスコ内の混合物を0℃で30分間攪拌した後、クロロメチルメチルエーテル（Methoxymethyl chloride）3.5 ml（46 mmol）を入れた。次いで、その混合物を、攪拌しながら、室温で18時間反応させた後に、飽和NH₄Cl水溶液20 mlを加え、反応を停止させた。生成物をCH₂Cl₂（20 ml×3）で抽出し、抽出後の有機層を無水Na₂SO₄で乾燥し溶液を得た。その溶液をエバポレーターで濃縮し、残渣（濃縮物）をシリカゲルクロマトグラフィー（CH₂Cl₂）で精製し、白色固体の目的化合物5.48 gを得た（収率97%）。

40

¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) 1.71 (s, 2H), 2.07 (s, 8H), 7.34 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.47 (d, J = 9 Hz, 4H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 33.0 (CH₂), 56.2 (CH₃), 77.9 (4°), 92.3 (CH₂), 121.8 (4°), 128.7 (CH), 131.6 (CH), 141.6 (br, 4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₂₂H₂₆Br₂O₄Na [M⁺Na]⁺: 535.0096, found 535.0103. mp: 107.1-108.9℃。

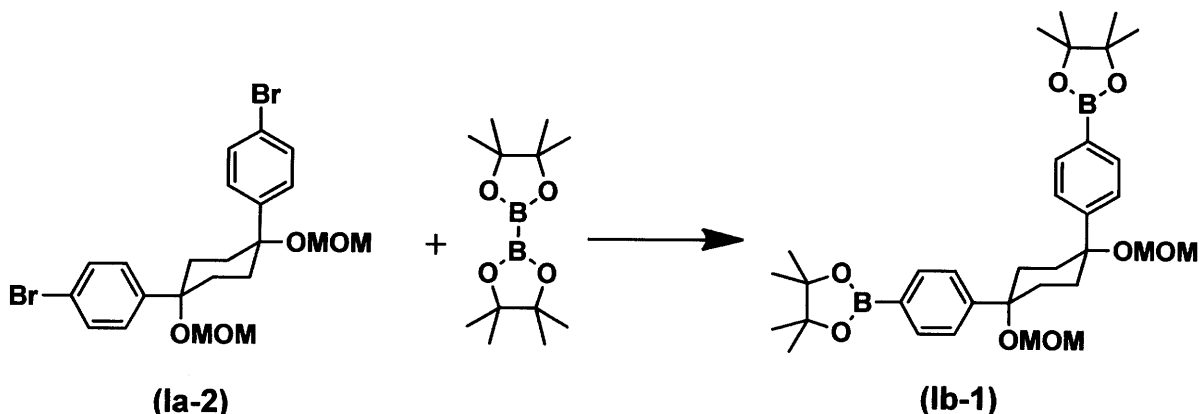
50

【 0 3 6 1 】

合成例 3 : 化合物 (I b - 1)

【 0 3 6 2 】

【 化 5 6 】



10

【 0 3 6 3 】

[式中、M O M はメトキシメチル基である。]

攪拌子を入れた50 ml シュレンク管に、上記の合成例 2 により得られた化合物 (I a - 2) 518 mg (1.0 mmol)、ビス (ピナコレート) ジボロン (bis (pinacolate) diboron) 636 mg (2.5 mmol)、1,1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン - パラジウム (II) ジクロリド - ジクロロメタン錯体 (PdCl₂(dppf) · CH₂Cl₂) 23.2 mg (30 μmol)、酢酸カリウム (KOAc) 624 mg (6.35 mmol)、及び乾燥ジメチルスルホキシド (DMSO) 20 mL を入れた。シュレンク管を攪拌しながら 80 ° で 17 時間加熱した。反応混合物を室温まで冷却した後、水でクエンチした。生成物を酢酸エチル (EtOAc) で抽出し、有機相を Na₂SO₄ で乾燥し、減圧下に濃縮した。粗生成物をリサイクル分取ゲル浸透クロマトグラフィー (クロロホルム) で精製し、白色固体の目的化合物 390 mg を得た (収率 64%)。

20

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 1.33 (s, 24H), 2.09 (br, 4H), 2.31 (br, 4H), 3.40 (s, 6H), 4.41 (s, 4H), 7.43 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.76 (d, J = 8 Hz, 4H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 24.9 (CH₃), 32.9 (CH₂), 56.0 (CH₃), 78.3 (4 °), 83.8 (4 °), 92.2 (CH₂), 126.2 (CH), 128.1 (4 °), 134.8 (CH); HRMS (FAB) m/z calcd for C₃₄H₅₀B₂NaO₈ [M · Na]⁺: 631.3584, found 631.3605。

30

【 0 3 6 4 】

なお、両末端臭素原子の化合物 (I a - 2) ではなく、両末端ヨウ素原子の化合物を用いて同様の条件 (ただし、ビス (ピナコレート) ジボロンを 2.7 mmol、PdCl₂(dppf) · CH₂Cl₂ を 32 μmol、KOAc を 9.0 mmol とした) で同様の反応を行ったところ、収率を 83% まで向上させることが可能であった。

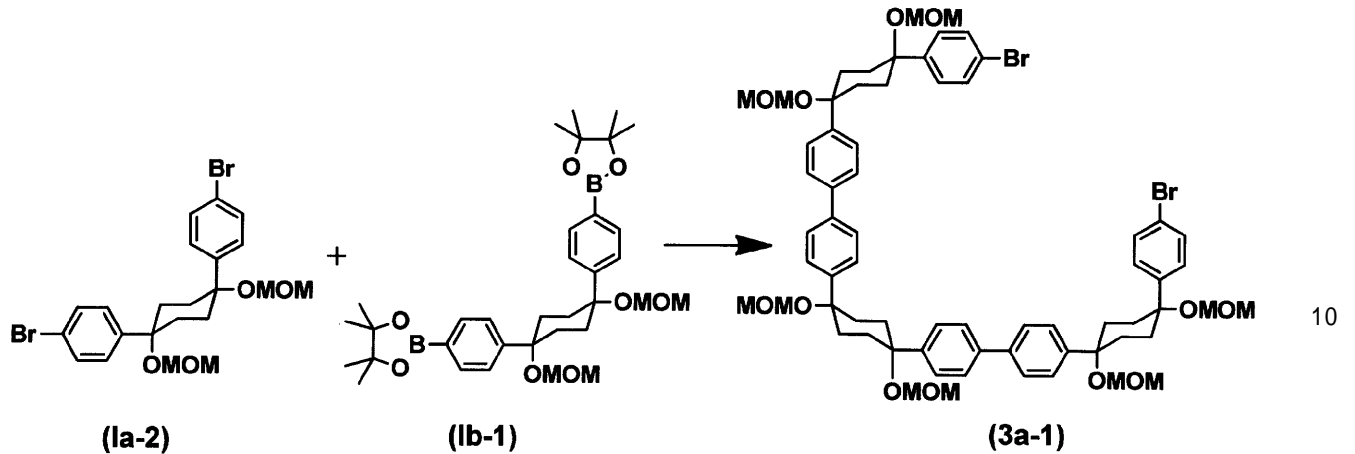
【 0 3 6 5 】

合成例 4 : 化合物 (3 a - 1)

【 0 3 6 6 】

40

【化57】



【0367】

[式中、MOMはメトキシメチル基である。]

攪拌子を入れた200 ml 丸底ガラスフラスコに、上記の合成例2により得られた化合物 (I a - 2) 5.58 g (10.9 mmol)、上記の合成例3により得られた化合物 (I b - 1) 608 mg (1.00 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (Pd(PPh₃)₄) 114 mg (98.2 μmol)、炭酸銀 (Ag₂CO₃) 983 mg (3.57 mmol) 及び乾燥THF 100 mL を入れた。得られた混合物を攪拌しながら、還流下に38時間反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後に、水でクエンチした。生成物を酢酸エチル (EtOAc) で抽出し、有機相をNa₂SO₄で乾燥し、減圧下に濃縮した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (ヘキサン/ EtOAc = 5/1 ~ 1/1) で精製し、無色固体の目的化合物789 mgを得た (収率65%)。

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 2.11(brs, 12H), 2.28-2.43 (m, 12H), 3.40 (s, 6H), 3.42 (s, 6H), 3.43 (s, 6H), 4.43 (s, 4H), 4.46 (s, 4H), 4.48 (s, 4H), 7.31 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.43 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.47-7.57 (m, 16H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃)

32.8 (CH₂), 55.9 (CH₃), 77.8 (4°), 77.9 (4°), 78.0 (4°), 92.0 (CH₂), 92.1 (CH₂), 121.5 (4°), 126.8 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 128.6 (CH), 131.4 (CH), 139.4 (4°), 139.5 (4°), 141.5 (br, 4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₆₆H₇₈Br₂NaO₁₂ [M·Na]⁺: 1243.3752, found: 1243.3760。

【0368】

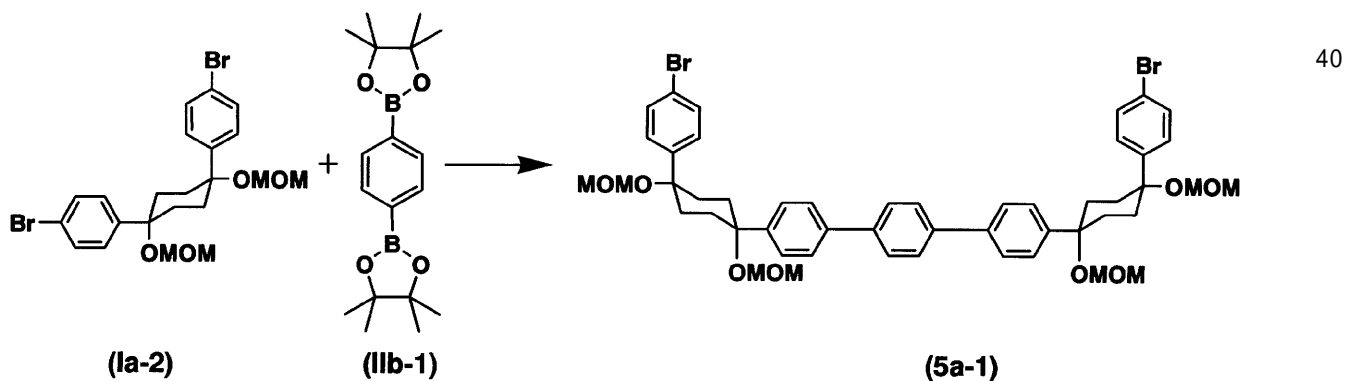
なお、反応条件を60 24時間とし、他は同様に行ったところ、収率は59%であった。

【0369】

合成例5：化合物(5a-1)

【0370】

【化58】



【0371】

50

[式中、MOMはメトキシメチル基である。]

攪拌子を入れた200 ml丸底フラスコに、フッ化セシウム (Cesium fluoride) 400 mg (2.6 mmol)、合成例2で得られた化合物 (I a - 2) 2.07 g (4 mmol)、化合物 (I I b - 1) (1,4-ベンゼンジボロン酸ビス(ピナコール)エステル、1,4-benzenediboric acid bis(pinacol) ester) 151.2 mg (0.5 mmol)、及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (Pd(PPh₃)₄) 30.1 mg (0.026 mmol)を入れ、アルゴンガスをフラスコ内に充填した。そこに、乾燥THF 60 mlを導入し、混合物とした後に、この混合物を攪拌しながら、65 °Cで26時間反応させた。次いで、フラスコ内の混合物(反応液)を室温に冷却し、その混合物(反応液)をセライトでろ過した。得られたろ液からエバポレーターで溶媒を減圧留去した後に、残渣(濃縮物)をシリカゲルクロマトグラフィー(ヘキサン/EtOAc)で精製し、白色固体の目的化合物319.9 mgを得た(収率68%)。

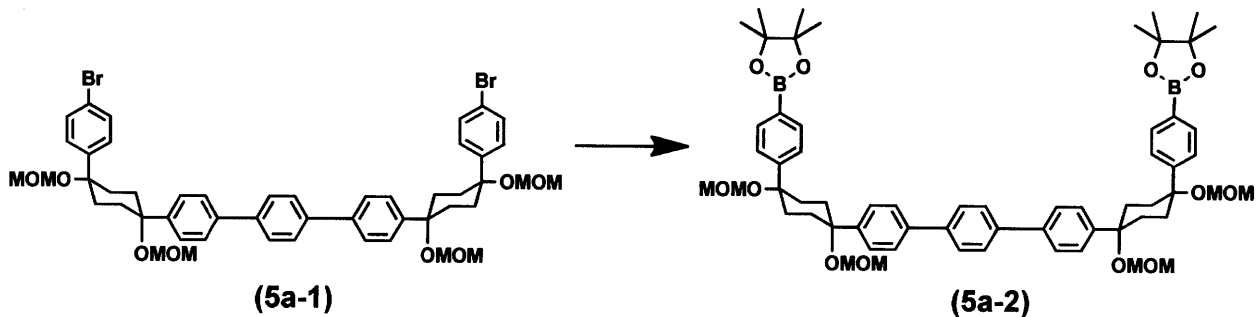
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 2.11 (brs, 8H), 2.30 - 2.40 (brm, 8H), 3.42 (s, 6H), 3.43 (s, 6H), 4.44 (s, 4H), 4.48 (s, 4H), 7.33 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.45 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.51 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.60 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.65 (s, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 33.0 (CH₂), 56.0 (CH₃), 77.9 (4°), 78.1 (4°), 92.2 (CH₂), 92.3 (CH₂), 121.7 (4°), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 128.7 (4°), 131.5 (CH), 139.5 (4°), 139.8 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₅₀H₅₆Br₂O₈Na [M⁺Na]⁺: 965.2240, found 965.2195; mp : 184.7-186.4 °C。

【 0 3 7 2 】

合成例6: 化合物(5a-2)

【 0 3 7 3 】

【 化 5 9 】



【 0 3 7 4 】

[式中、MOMはメトキシメチル基である。]

攪拌子を入れた50 ml丸底フラスコに、合成例5で得られた化合物(5a-1) 285.4 mg (0.30 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0) (Pd₂(dba)₃) 6.0 mg (6.6 μmol)、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)-2',4',6'-トリスプロピル-1,1'-ビフェニル(X-Phos) 13.3 mg (28 μmol)、ビスピナコレートジボロン(Bis(pinacolate)diboron) 227.5 mg (0.9 mmol)、及び酢酸カリウム(KOAc) 180.1 mg (1.8 mmol)を入れ、アルゴンガスをフラスコ内に充填した。そこに、乾燥させたジオキサン(1,4-dioxane) 15 mlを導入し、混合物とした。この混合物を攪拌しながら、90 °Cで5時間反応させた。フラスコ内の混合物(反応液)を室温に冷却し、混合物(反応液)をシリカゲルでろ過した。得られたろ液をエバポレーターで溶媒を減圧留去した後に、残渣(濃縮物)をゲル浸透クロマトグラフィー(クロロホルム)で精製し、白色固体の目的化合物271.7 mgを得た(収率87%)。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 1.32 (s, 24H), 2.14 (brs, 8H), 2.36 (brs, 8H), 3.41 (s, 6H), 3.43 (s, 6H), 4.43 (s, 4H), 4.48 (s, 4H), 7.46 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.49 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.45 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.51 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.60 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.65 (s, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 24.9 (CH₃), 33.0 (CH₂), 56.0 (CH₃), 78.2 (4°), 78.3 (4°), 83.8 (4°), 92.2 (CH₂), 92.3 (CH₂), 126.2 (4°), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 134.8 (4°), 134.9 (CH), 139.5 (4°), 139.7 (4°); HR

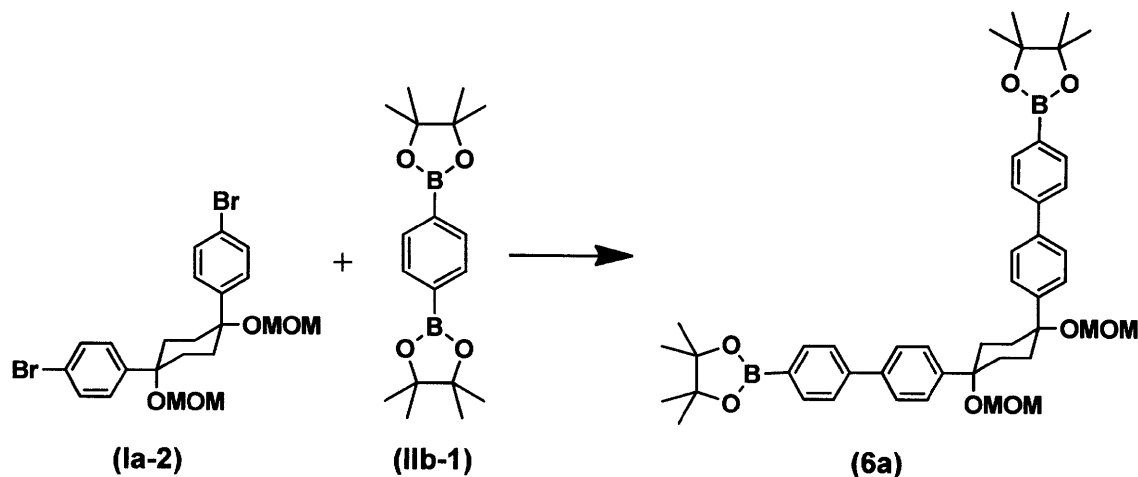
MS (FAB) m/z calcd for $C_{62}H_{80}B_2O_{12}Na [M \cdot Na]^+$: 1061.5753, found 1061.5719; mp : 225.1-226.6 °C.

【 0 3 7 5 】

合成例 7 : 化合物 (6 a)

【 0 3 7 6 】

【 化 6 0 】



10

20

【 0 3 7 7 】

[式中、MOMはメトキシメチル基である。]

攪拌子を入れた100 mlフラスコに、合成例 2 で得られた化合物 (I a - 2) 366 mg (71 μ mol)、化合物 (I I b - 1) (1,4-ベンゼンジボロン酸ビス (ピナコール) エステル、1,4-benzenediboronic acid bis(pinacolate) ester) 1.99 g (6.03 mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) ($Pd(PPh_3)_4$) 70.6 mg (61.1 μ mol)、炭酸銀 (Ag_2CO_3) 284 mg (1.03 mmol)、及び乾燥 T H F 30 mLを入れた。この混合物を攪拌しながら、65 °C で24時間反応させ、混合物を水でクエンチした。生成物を酢酸エチル (EtOAc) で抽出し、有機相を Na_2SO_4 で乾燥し、減圧下に濃縮した。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 = 10/1-5/1) で精製し、無色固体の目的化合物 290 mgを得た (収率54%)。

30

1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) 1.35 (s, 24H), 2.17 (br, 4H), 2.38 (br, 4H), 3.44 (s, 6H), 4.48 (s, 4H), 7.52 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 7.58 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 7.58 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 7.86 (d, $J = 8$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) 24.9 (CH_3), 33.1 (CH_2), 56.0 (CH_3), 78.2 (4°), 83.8 (4°), 92.3 (CH_2), 126.3 (CH), 127.1 (CH), 127.3 (br, CH), 135.3 (CH), 140.1 (4°), 143.2 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for $C_{34}H_{50}B_2NaO_8 [M \cdot Na]^+$: 783.4210, found 783.4240。

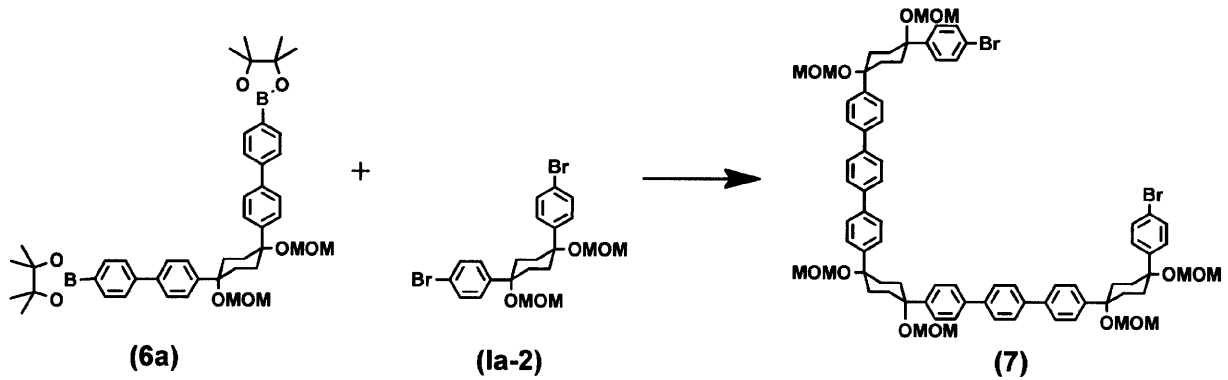
【 0 3 7 8 】

合成例 8 : 化合物 (7)

【 0 3 7 9 】

40

【化 6 1】



10

【 0 3 8 0 】

[式中、M O M はメトキシメチル基である。]

攪拌子を入れた100 ml フラスコに、合成例 7 で得られた化合物 (6 a) 155 mg (204 μ mol)、合成例 2 で得られた化合物 (I a - 2) 1.22 g (2.37 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (Pd(PPh₃)₄) 25.4 mg (22.0 mmol)、炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) 107 mg (1.01 mmol)、乾燥トルエン12 mL、及び乾燥酢酸エチル (EtOAc) 3 mLを入れた。この混合物を攪拌しながら、70 °C で24時間反応させた。室温まで冷却後、混合物を減圧下に濃縮した。生成物を酢酸エチル (EtOAc) で抽出し、Na₂SO₄で乾燥し、減圧下に濃縮した。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 = 6/1 ~ 1/1) で精製し、無色固体の目的化合物239 mgを得た (収率44%)。

20

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 2.10 (br, 12H), 2.27-2.49 (m, 12H), 3.41 (s, 6H), 3.43 (s, 6H), 3.45 (s, 6H), 4.43 (s, 4H), 4.47 (s, 4H), 4.50 (s, 4H), 7.32 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.44 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.50 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.54 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.59 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.60 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.64 (s, 8H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 33.0 (CH₂), 56.0 (CH₃), 77.9 (4°), 78.1 (4°), 78.2 (4°), 92.2 (CH₂), 92.3 (CH₂), 121.7 (4°), 126.9 (CH), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 127.4 (CH), 128.7 (CH), 131.5 (CH), 139.4 (4°), 139.5 (4°), 139.7 (4°), 139.8 (4°), 141.6 (br, 4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₇₆H₈₆Br₂NaO₈ [M · Na]⁺: 1395.4378, found 1395.4364。

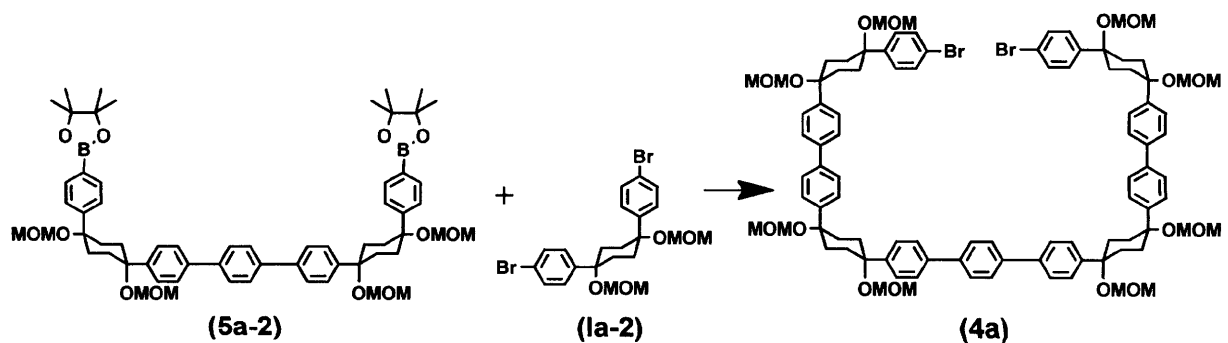
30

【 0 3 8 1 】

合成例 9 : 化合物 (4 a)

【 0 3 8 2 】

【化 6 2】



40

【 0 3 8 3 】

[式中、M O M はメトキシメチル基である。]

攪拌子を入れた50 ml 丸底ガラスフラスコに、上記の合成例 6 により得られた化合物 (5 a - 2) 102 mg (98.2 μ mol)、上記の合成例 2 により得られた化合物 (I a - 2) 500 mg (972 μ mol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (Pd(PPh₃)₄)

50

) 11.1 mg (9.60 μmol)、炭酸銀 (Ag_3CO_3) 108 mg (355 μmol)、及び乾燥 THF 10mL を入れた。その後、得られた混合物を攪拌しながら、60 で19時間反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後に、水でクエンチした。その後、酢酸エチル (EtOAc) で抽出し、有機相を Na_2SO_4 で乾燥し、減圧下に濃縮した。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 = 3/1 ~ 2/3) で精製し、無色固体の目的化合物 93.9 mg を得た (収率58%)。

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) 2.15 (br, 16H), 2.27-2.42 (m, 16H), 3.40 (s, 6H), 3.41 (s, 6H), 3.43 (s, 6H), 3.44 (s, 6H), 4.43 (s, 4H), 4.45 (s, 4H), 4.47 (s, 4H), 4.49 (s, 4H), 7.31 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 7.43 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 7.45-7.56 (m, 20H), 7.59 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 7.63 (s, 4H); HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{94}\text{H}_{108}\text{Br}_2\text{NaO}_{16}$ [M·Na] $^+$: 1673.5896, found 1673.5862.

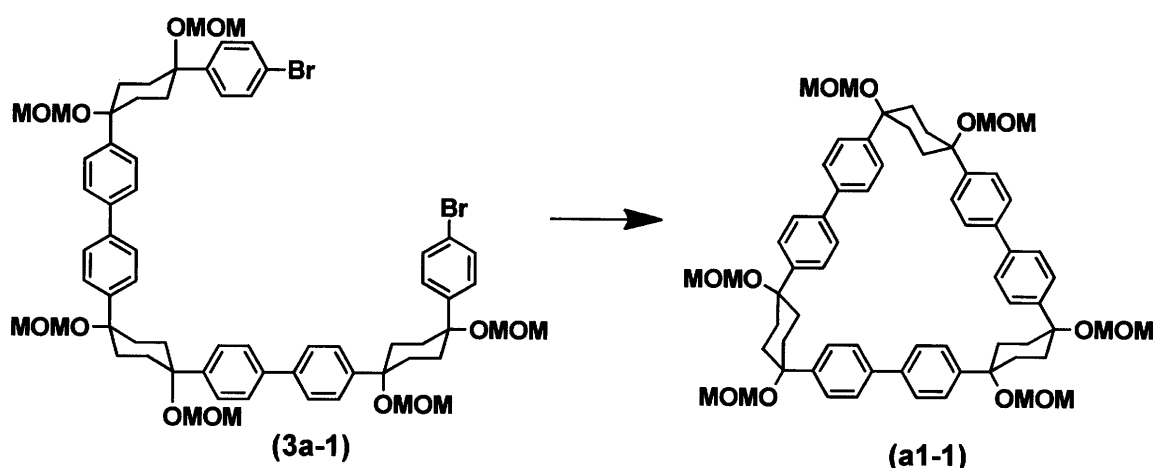
10

【 0 3 8 4 】

実施例 1 : 化合物 (a 1 - 1)

【 0 3 8 5 】

【 化 6 3 】



20

【 0 3 8 6 】

[式中、MOM はメトキシメチル基である。]

30

攪拌子を入れた 50 ml 丸底ガラスフラスコに、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) ($\text{Ni}(\text{cod})_2$) 14.5 mg (52.7 μmol)、上記の合成例 4 により得られた化合物 (3a-1) 30.6 mg (25.0 μmol)、及び 2,2'-ビピリジル (2,2'-bipyridyl) 7.82 mg (50.1 μmol) を入れた。その後、乾燥 THF を 15.5 mL 添加した。得られた混合物を攪拌しながら、還流下に 24 時間反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後に、シリカゲルでろ過し、酢酸エチル (EtOAc) で洗浄し、その後減圧下に溶媒を除去した。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) で精製し、無色固体の目的化合物 12.2 mg を得た (収率46%)。

^1H NMR (600 MHz, 50 , CDCl_3) 2.07 (br, 12H), 2.28-2.34 (m, 12H), 3.43 (s, 12H), 4.58 (s, 12H), 7.40 (d, $J = 8$ Hz, 12H), 7.46 (d, $J = 8$ Hz, 12H); ^{13}C NMR (150 MHz, 50 , CDCl_3) 33.3 (CH_2), 55.9 (CH_3), 78.1 (4°), 92.4 (CH_2), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 139.4 (4°), 141.2 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{66}\text{H}_{78}\text{NaO}_{12}$ [M·Na] $^+$: 1085.5391, found: 1085.538; mp : 182.3-187.0 。

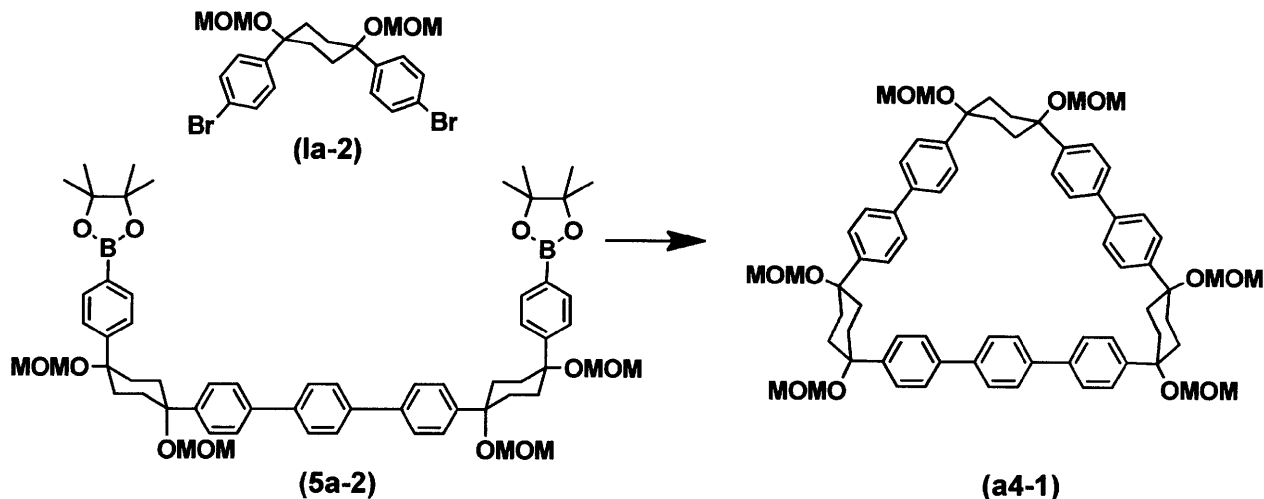
40

【 0 3 8 7 】

実施例 2 : 化合物 (a 4 - 1) その 1

【 0 3 8 8 】

【化 6 4】



10

【 0 3 8 9】

[式中、M O M はメトキシメチル基である。]

攪拌子を入れた 50 ml 丸底ガラスフラスコに、上記の合成例 2 により得られた化合物 (I a - 2) 21.0 mg (40.9 μ mol)、上記の合成例 6 により得られた化合物 (5 a - 2) 49.4 mg (47.6 μ mol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ニパラジウム (0) (Pd₂(dba)₃) 3.8 mg (8.0 μ mol)、リン酸カリウム (K₃PO₄) 84.9 mg (405 μ mol)、1,4-ジオキサン 20mL 及び水 80 μ L を入れた。その後、得られた混合物を攪拌しながら、80 °C で 24 時間反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後に、シリカゲル層でろ過し、酢酸エチル (EtOAc) で洗浄し、その後減圧下に溶媒を除去した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (クロロホルム)、及び分取薄層クロマトグラフィー (CHCl₃/EtOAc = 1/1) で精製し、無色固体の目的化合物 9.3 mg を得た (収率 20%)。

20

¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 35 °C) 1.67 (s, 4H), 1.93-2.53 (m, 20H), 2.31 (br, 4H), 3.36 (s, 6H), 3.37 (s, 6H), 3.45 (s, 6H), 4.48 (s, 4H), 4.55 (s, 4H), 4.58 (s, 4H), 7.29 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.40-7.47 (m, 12H), 7.60 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.66 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.68 (s, 4H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃, 50 °C) 32.8 (CH₂), 33.2 (CH₂), 34.0 (CH₂), 55.5 (CH₃), 55.9 (CH₃), 56.2 (CH₃), 77.9 (4 °), 78.3 (4 °), 78.4 (4 °), 92.2 (CH₂), 92.3 (CH₂), 92.6 (CH₂), 126.6 (CH), 126.8 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 128.3 (CH), 139.3 (4 °), 139.3 (4 °), 139.5 (4 °), 139.5 (4 °); HRMS (FAB) m/z calcd for C₃₄H₅₀B₂NaO₈ [M · Na]⁺: 631.3584, found 631.3605。

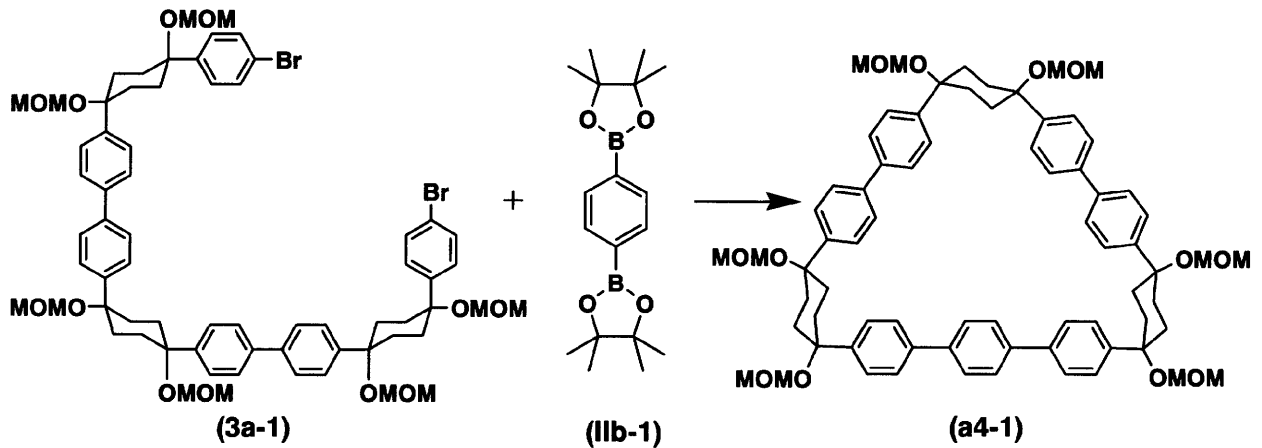
30

【 0 3 9 0】

実施例 3 : 化合物 (a 4 - 1) その 2

【 0 3 9 1】

【化65】



10

【0392】

[式中、MOMはメトキシメチル基である。]

攪拌子を入れた50 mlシュレンク管に、上記の合成例4により得られた化合物(3a-1) 29.5 mg (24.1 μ mol)、化合物(I Ib-1) (1,4-ベンゼンジボロン酸ビス(ピナコール)エステル、1,4-benzenediboronic acid bis(pinacol) ester) 11.1 mg (33.6 μ mol)、酢酸パラジウム(II) (Pd(OAc)₂) 2.15 mg (9.58 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) 4.57 mg (9.59 μ mol)、10 M NaOH水溶液20.0 mL (200 μ mol) 及び1,4-ジオキサン20mLを入れた。その後、得られた混合物を攪拌しながら、80 で17時間反応させた。さらに水を添加し、酢酸エチル(EtOAc)で抽出し、有機相をNa₂SO₄で乾燥し、減圧下に濃縮した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム)、及び分取薄層クロマトグラフィー(CHCl₃/EtOAc = 1/1)で精製し、無色固体の目的化合物5.04 mgを得た(収率18%)。

20

¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 35) 1.67 (s, 4H), 1.93-2.53 (m, 20H), 2.31 (br, 4H), 3.36 (s, 6H), 3.37 (s, 6H), 3.45 (s, 6H), 4.48 (s, 4H), 4.55 (s, 4H), 4.58 (s, 4H), 7.29 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.40-7.47 (m, 12H), 7.60 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.66 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.68 (s, 4H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃, 50) 32.8 (CH₂), 33.2 (CH₂), 34.0 (CH₂), 55.5 (CH₃), 55.9 (CH₃), 56.2 (CH₃), 77.9 (4°), 78.3 (4°), 78.4 (4°), 92.2 (CH₂), 92.3 (CH₂), 92.6 (CH₂), 126.6 (CH), 126.8 (CH), 126.8 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 128.3 (CH), 139.3 (4°), 139.3 (4°), 139.5 (4°), 139.5 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₃₄H₅₀B₂NaO₈[M·Na]⁺: 631.3584, found 631.3605。

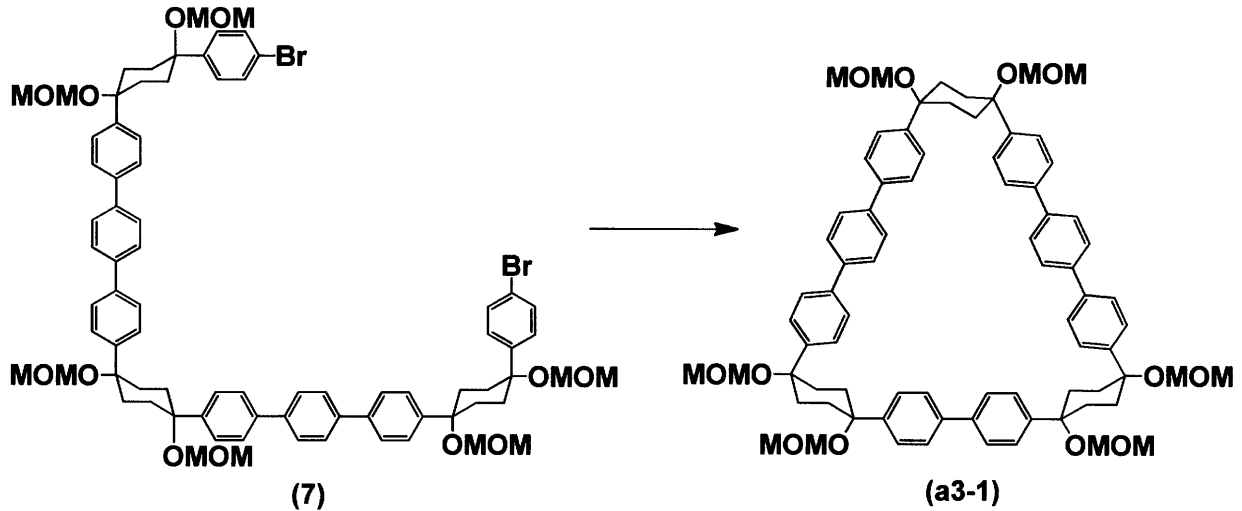
30

【0393】

実施例4：化合物(a3-1)

【0394】

【化 6 6】



10

【 0 3 9 5 】

[式中、M O Mはメトキシメチル基である。]

攪拌子を入れた20 ml J-Youngシュレンク管に、上記の合成例 8 により得られた化合物 (7) 70.0 mg (50.9 μ mol)、ビス (1,5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) (Ni(cod)₂) 48.2 mg (17.5 μ mol)、2,2'-ビピリジル (2,2'-bipyridyl) 27.1 mg (17.3 μ mol)、及び乾燥1,4-ジオキサン2 mLを入れた。その後、得られた混合物を攪拌しながら、80 で24時間反応させた。室温まで冷却後、混合物を減圧下に濃縮した。生成物を酢酸エチル (EtOAc) で抽出し、Na₂SO₄で乾燥し、減圧下に濃縮した。粗生成物をシリカゲルカラム クロマトグラフィー (CHCl₃/EtOAc = 2/1) で精製し、無色固体の目的化合物26.1 mgを得た (収率42%)。

20

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 50) 1.86 (br, 4H), 2.08 (br, 4H), 2.21-2.47 (m, 16H), 3.39 (s, 6H), 3.44 (s, 6H), 3.44 (s, 6H), 4.52 (s, 4H), 4.54 (s, 4H), 4.62 (s, 4H), 7.35 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.42 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.44 (d, J = 8 Hz, 4H), 7.54 (d, J = 8 Hz, 8H), 7.56-7.62 (m, 16H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃, 50) 32.8 (CH₂), 33.4 (CH₂), 33.7 (CH₂), 55.7 (CH₃), 55.8 (CH₃), 56.2 (CH₃), 77.9 (4°), 78.0 (4°), 78.3 (4°), 92.2 (CH₂), 92.4 (CH₂), 92.5 (CH₂), 126.8 (CH), 126.8 (CH), 126.8 (CH), 126.9 (CH), 127.2 (CH), 127.3 (CH), 127.5 (CH), 127.9 (CH), 139.2 (4°), 139.3 (4°), 139.4 (4°), 139.5 (4°), 139.6 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₇₆H₈₆NaO₈ [M·Na]⁺: 1237.6011, found 1237.6014。

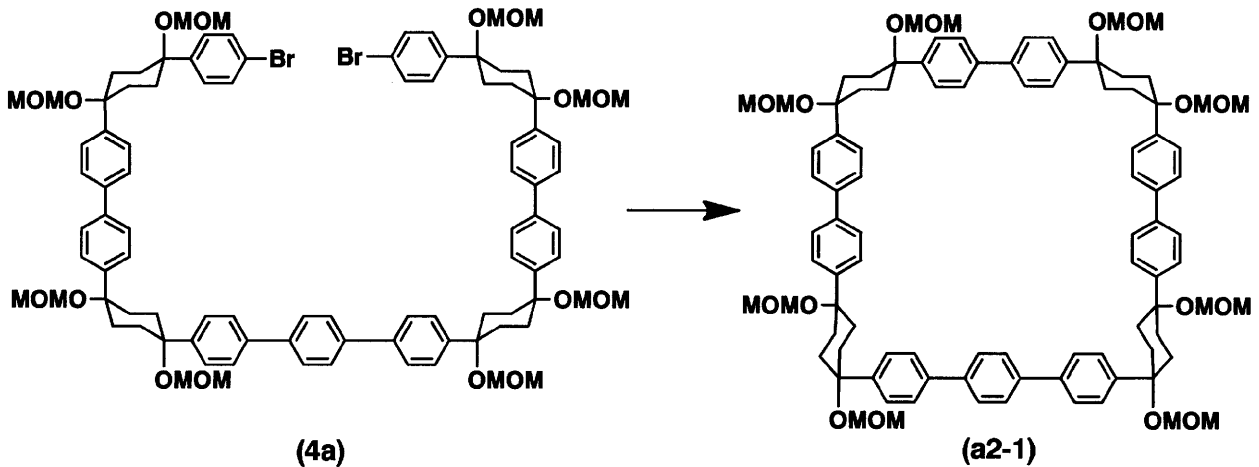
30

【 0 3 9 6 】

実施例 5 : 化合物 (a 2 - 1)

【 0 3 9 7 】

【化67】



10

【0398】

[式中、MOMはメトキシメチル基である。]

攪拌子を入れた50 ml 丸底ガラスフラスコに、上記の合成例9により得られた化合物(4a) 41.3 mg (25.0 μmol)、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) ($\text{Ni}(\text{cod})_2$) 13.8 mg (50.2 μmol)、及び2,2'-ビピリジル(2,2'-bipyridyl)を入れた。乾燥THF 12.5 mLを添加した後、得られた混合物を攪拌しながら、還流下に24時間反応させた。

20

反応混合物を室温まで冷却した後、シリカゲルで過し、酢酸エチル(EtOAc)で洗浄し、その後減圧下に溶媒を除去した。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)で精製し、無色固体の目的化合物19.0 mgを得た(収率51%)。

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 50) 1.90-2.46 (m, 32H), 3.38 (s, 6H), 3.40 (s, 6H), 3.40 (s, 6H), 3.45 (s, 6H), 4.40 (s, 4H), 4.42 (s, 4H), 4.50 (s, 4H), 4.52 (s, 4H), 7.42 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 7.45-7.52 (m, 20H), 7.55 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 7.59 (d, $J = 8$ Hz, 4H), 7.63 (s, 4H); HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{94}\text{H}_{108}\text{NaO}_8[\text{M} \cdot \text{Na}]^+$: 1515.7535, found 1515.7530.

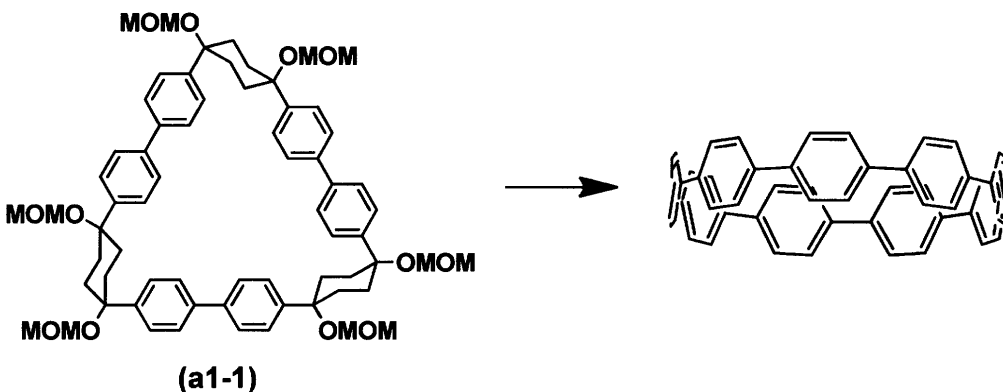
【0399】

実施例6：[9]シクロパラフェニレン

30

【0400】

【化68】



40

【0401】

[式中、MOMはメトキシメチル基である。]

20 mLの攪拌機及び冷却器つきシュレンク管に、上記の実施例1により得られた化合物(a1-1) 26.6 mg (25 μmol)、硫酸水素ナトリウム・一水和物($\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 69.1 mg (400 μmol)、乾燥ジメチルスルホキシド(DMSO) 1.5 mL及び乾燥m-キシレン(m-xylene) 5 mLを入れ、攪拌しながら150 で48時間加熱した。室温まで冷却した後、混合物(反応液)を CHCl_3 で抽出した。抽出後、 Na_2SO_4 で乾燥した後に、減圧下、溶媒留

50

去して粗生成物を得た。その後、TLC (CH_2Cl_2 /ヘキサン)により、黄色固体の目的化合物4.2 mgを得た(収率24%)。

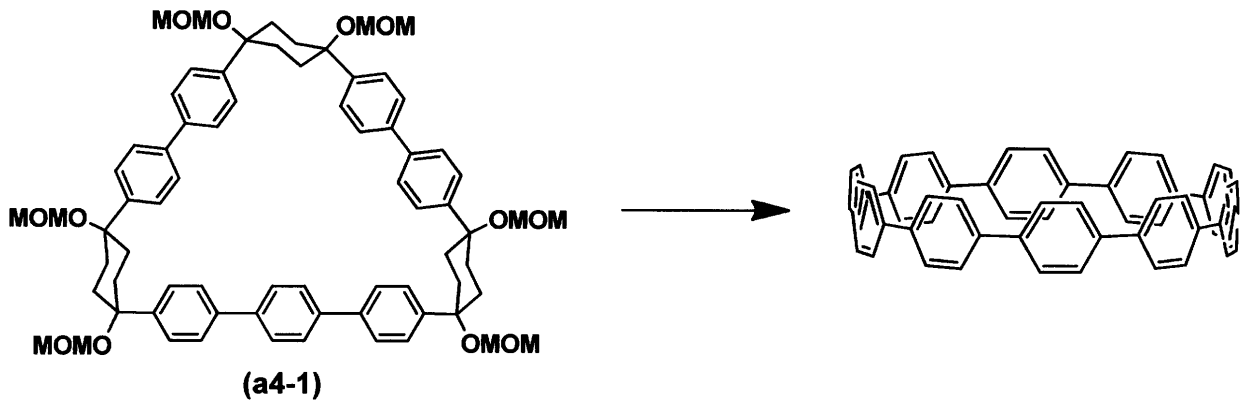
$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) 7.52 (s, 36H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) 127.3 (CH), 137.9 (4°); HRMS (MALDI-TOF) m/z calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{36}$ [$\text{M}\cdot$] $^+$: 684.2817, found: 684.2834。

【0402】

実施例7: [10]シクロパラフェニレン

【0403】

【化69】



10

20

【0404】

[式中、MOMはメトキシメチル基である。]

20 mLの攪拌機及び冷却器つきシュレンク管に、上記の実施例2又は3により得られた化合物(a4-1) 9.3 mg (8.2 μmol)、硫酸水素ナトリウム・一水和物 ($\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 28 mg (20 μmol)、乾燥ジメチルスルホキシド (DMSO) 1.5 mL及び乾燥m-キシレン (m-xylene) 5 mLを入れ、攪拌しながら150 で72時間加熱した。室温まで冷却した後、飽和炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) 水溶液でクエンチし、溶媒として酢酸エチル (EtOAc) を用いてセライトでろ過し、酢酸エチル (EtOAc) で抽出した。さらに、有機相を Na_2SO_4 で乾燥した後に、減圧下に濃縮した。その後、TLC (ヘキサン/ CH_2Cl_2 =1/1)により、黄色固体の目的化合物1.5 mgを得た(収率24%)。

30

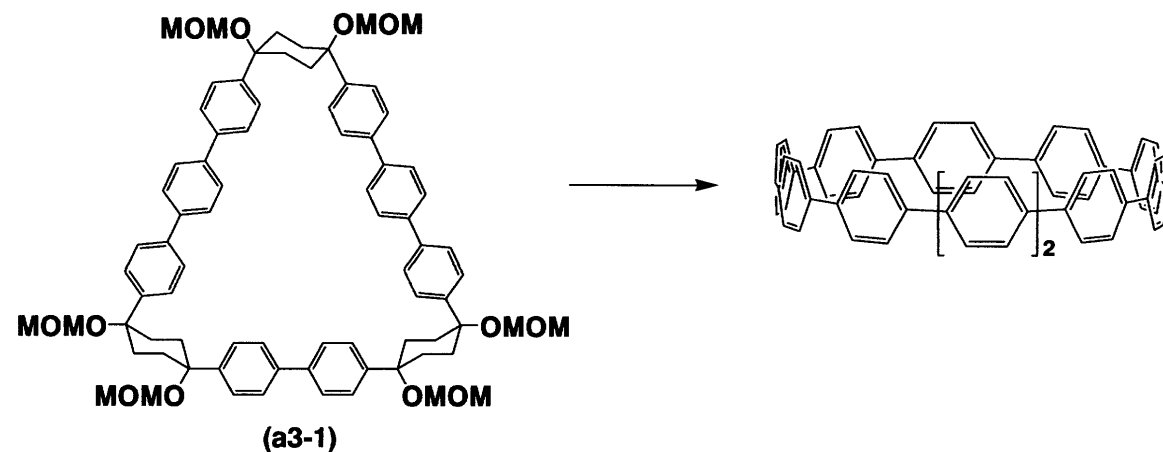
$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) 7.56 (s, 40H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) 127.4 (CH), 138.2 (4°); HRMS (MALDI) m/z calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{40}$ [$\text{M}\cdot$] $^+$: 760.3125, found: 760.3153。

【0405】

実施例8: [11]シクロパラフェニレン

【0406】

【化70】



40

50

【 0 4 0 7 】

[式中、M O Mはメトキシメチル基である。]

20 mLの攪拌機及び冷却器つきシュレンク管に、上記の実施例 4 により得られた化合物 (a 3 - 1) 20.7 mg (17.0 μ mol)、硫酸水素ナトリウム・一水和物 (NaHSO₄ · H₂O) 51.6 mg (37.4 μ mol)、o - クロラニル (o-chloranil) 20.7 mg (84.2 μ mol)、乾燥ジメチルスルホキシド (D M S O) 1.5 mL及び乾燥 m - キシレン (m-xylene) 4 mLを入れた。攪拌しながら150 °Cで48時間加熱した。室温まで冷却した後、飽和炭酸水素ナトリウム (NaHCO₃) 水溶液でクエンチし、溶媒として酢酸エチル (EtOAc) を用いてセライトでろ過した。生成物を酢酸エチル (EtOAc) で抽出した。さらに、有機相をNa₂SO₄で乾燥した後、減圧下に濃縮した。その後、T L C (ヘキサン/CH₂Cl₂=1/1) により、黄色固体の目的化合物4.6 mgを得た (収率32%) 。

10

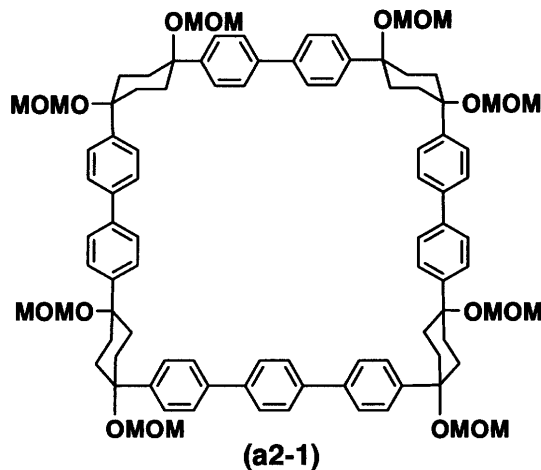
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 7.58 (s, 44H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 127.3 (CH) , 138.4 (4 °); HRMS (MALDI) m/z calcd for C₆₆H₄₄ [M ·]⁺: 836.3438, found: 836.3437。

【 0 4 0 8 】

実施例 9 : [1 3] シクロパラフェニレン

【 0 4 0 9 】

【 化 7 1 】



20

30

【 0 4 1 0 】

[式中、M O Mはメトキシメチル基である。]

20 mLの攪拌機及び冷却器つきシュレンク管に、上記の実施例 5 により得られた化合物 (a 2 - 1) 4.0 mg (2.7 μ mol)、硫酸水素ナトリウム・一水和物 (NaHSO₄ · H₂O) 7.4 mg (5.4 μ mol)、o - クロラニル (o-chloranil) 3.3 mg (13 μ mol)、乾燥ジメチルスルホキシド (D M S O) 1.5 mL及び乾燥 m - キシレン (m-xylene) 4 mLを入れた。攪拌しながら150 °Cで48時間加熱した。室温まで冷却した後、飽和炭酸水素ナトリウム (NaHCO₃) 水溶液でクエンチし、溶媒として酢酸エチル (EtOAc) を用いてセライトでろ過した。生成物を酢酸エチル (EtOAc) で抽出し、有機相をNa₂SO₄で乾燥した後、減圧下に濃縮した。その後、T L C (ヘキサン/CH₂Cl₂=1/1) により、黄色固体の目的化合物9.3 mgを得た (収率20%) 。

40

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) 7.64 (s, 52H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 127.4 (CH) , 138.7 (4 °); HRMS (MALDI) m/z calcd for C₇₈H₅₂ [M ·]⁺: 988.4064, found: 988.4086。

【 0 4 1 1 】

このように、従来は選択的に純物質として合成できなかった数の環を有する環状化合物を含め、様々な環状化合物を自在に選択的に純物質として合成することができた。このことから、本発明の方法を採用すれば、他にも様々な数の環を有する環状化合物を簡便に選択的に純物質として合成することが可能である。

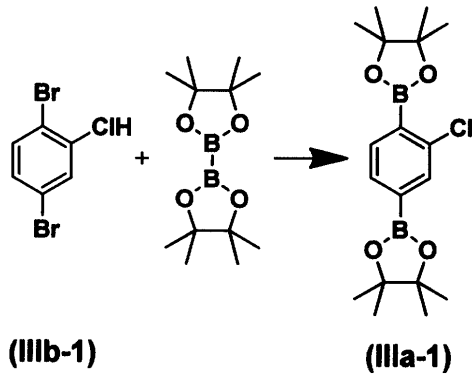
50

【 0 4 1 2 】

合成例 1 0 : 化合物 (I I I a - 1)

【 0 4 1 3 】

【 化 7 2 】



10

【 0 4 1 4 】

攪拌子を入れた50 mlシュレンク管に、1,4-ジブロモ-2-クロロベンゼン (I I I b - 1 ; 1,4-dibromo-2-chlorobenzene) 136 mg (0.5 mmol)、ビス (ピナコレート) ジボロン (bis(pinacolate)diboron) 320 mg (1.25 mmol)、1,1'-ビス (ジフェニルホスフィン) フェロセン - パラジウム (II) ジクロリド (PdCl₂(dppf)) 12.8 mg (15 μmol)、酢酸カリウム (KOAc) 148 mg (1.5 mmol)、及び乾燥1,4-ジオキサン5 mLを入れた。シュレンク管を攪拌しながら80 °Cで6時間加熱した。反応混合物を室温まで冷却した後に、シリカゲルでろ過し、酢酸エチル (EtOAc) で洗浄し、その後減圧下に溶媒を除去した。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=10/1) で精製し、白色固体の目的化合物133 mgを得た (収率72%)。

20

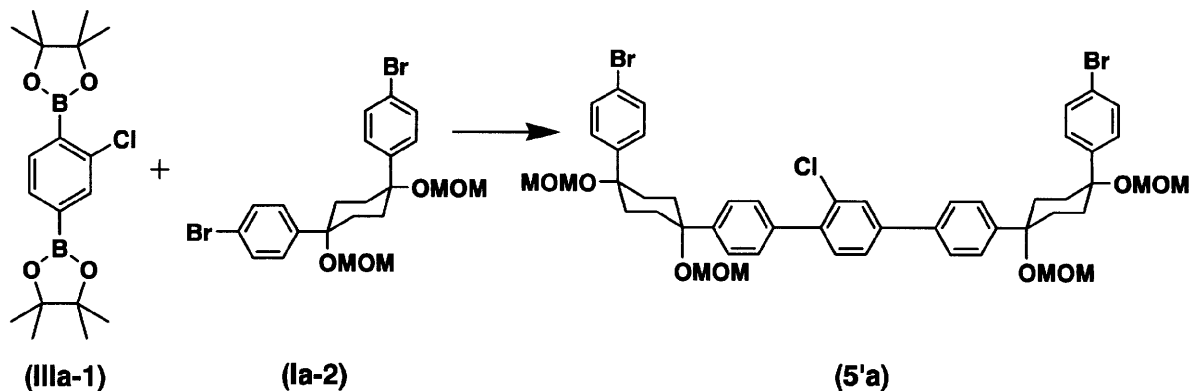
¹H NMR (270 MHz CDCl₃) 1.34 (s, 12H), 1.37 (s, 12H), 7.62 (d, J = 7 Hz, 1H), 7.66 (d, J = 7 Hz, 1H), 7.76 (s, 1H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) 24.9 (CH₃), 84.2 (4°), 131.7 (CH), 135.2 (CH), 135.6 (CH), 139.1 (4°); HRMS (FAB) m/z calcd for C₁₈H₂₇B₂ClNaO₄[M · Na]⁺: 387.1676, found 387.1668。

【 0 4 1 5 】

合成例 1 1 : 化合物 (5 ' a)

【 0 4 1 6 】

【 化 7 3 】



40

【 0 4 1 7 】

[式中、MOMはメトキシメチル基である。]

攪拌子を入れた100 ml丸底フラスコに、合成例 1 0 で得られた化合物 (I I I a - 1) 369 mg (1.01 mmol)、合成例 2 で得られた化合物 (I a - 2) 5.12 g (10.0 mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) (Pd(PPh₃)₄) 50.1 mg (43.4 μmol)、炭酸銀 (Ag₂CO₃) 1.10 g (4.0 mmol)、及び乾燥 THF 20 mLを入れた。この混合物

50

を撹拌しながら、60 °C で24時間反応させた。室温まで冷却した後、生成物を酢酸エチル (EtOAc) で抽出し、Na₂SO₄ で乾燥した後に、減圧下に濃縮した。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=5/1-3/1) で精製し、白色固体の目的化合物716 mgを得た (収率72%)。

¹H NMR (270 MHz CDCl₃) 2.11 (br, 8H), 2.35 (br, 8H), 3.40 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 3.44 (s, 3H), 4.43 (s, 4H), 4.47 (s, 2H), 4.49 (s, 2H), 7.32-7.38 (m, 5H), 7.44-7.58 (m, 13H), 7.67 (d, J = 2 Hz, 1H); ¹³C NMR (67.8 MHz, CDCl₃) 32.9 (br, CH₂), 56.00 (CH₃), 56.07 (CH₃), 56.1, (CH₃), 56.0 (CH₃), 77.8 (4°), 77.9 (4°), 77.97 (4°), 78.00 (4°), 92.07 (CH₃), 92.12 (CH₃), 92.2 (CH₃), 92.3 (CH₃), 121.6 (4°), 121.7 (4°), 125.4 (CH), 126.4 (CH), 126.9 (CH), 127.4 (CH), 128.4 (4°), 128.7 (4°), 128.8 (4°), 129.4 (CH), 131.5 (CH), 131.6 (CH), 132.8 (4°), 138.2 (4°), 138.5 (4°), 138.7 (4°), 141.0 (4°). HRMS (FAB) m/z calcd for C₅₀H₅₅Br₂ClNaO₈[M·Na]⁺: 999.1844, found 999.1831.

【0418】

反応条件を変更して同様の反応を行ったところ、以下の収率が得られた。結果を表1に示す。なお、表1において、Pd(OAc)₂は酢酸パラジウム(II)、XPhos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、Pd(PPh₃)₄はテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を示す。

【0419】

【表1】

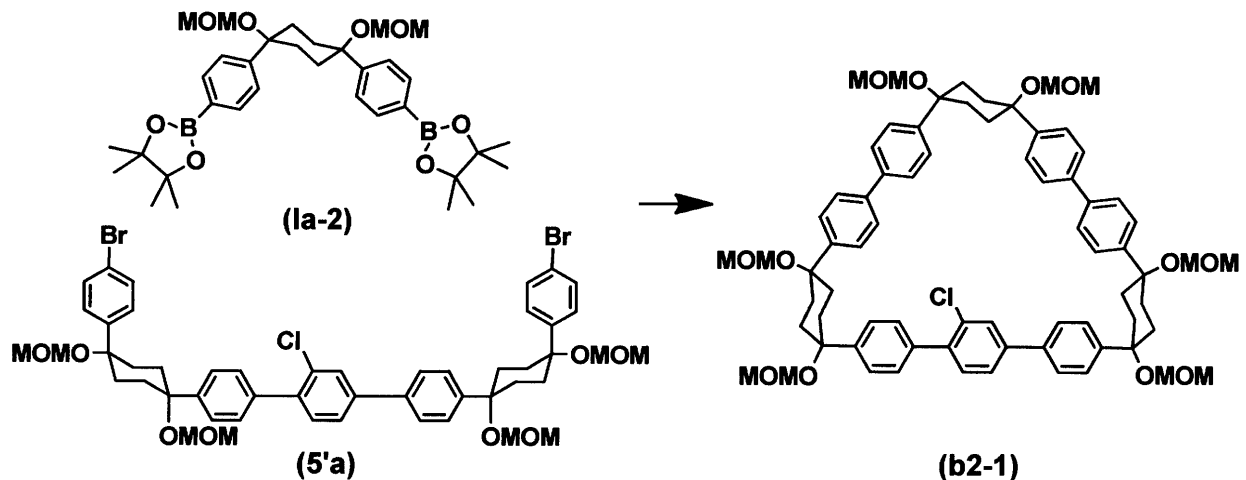
IIIa-1 (mmol)	Ia-2 (当量)	Pd触媒		塩基		溶媒	収率 (%)
		種類	量 (mol%)	種類	量 (当量)		
0.05	10	Pd(OAc) ₂ /XPhos	10	NaOH	5	ジオキサン	36
0.05	10	Pd(PPh ₃) ₄	10	NaOH	5	THF	42
0.05	10	Pd(PPh ₃) ₄	10	Ag ₂ CO ₃	4	THF	58
0.2	10	Pd(PPh ₃) ₄	10	Ag ₂ CO ₃	4	THF	63
1.0	10	Pd(PPh ₃) ₄	8	Ag ₂ CO ₃	4	THF	58
1.0	10	Pd(PPh ₃) ₄	5	Ag ₂ CO ₃	4	THF	72

【0420】

実施例10：化合物(b2-1)その1

【0421】

【化74】



10

20

30

40

50

【 0 4 2 2 】

[式中、M O Mはメトキシメチル基である。]

攪拌子を入れた50 mlシュレンク管に、上記の合成例 1 1 により得られた化合物 (5 ' a) 10.0 mg (10 μ mol)、上記の合成例 2 により得られた化合物 (I a - 2) 8.7 mg (14 μ mol)、酢酸パラジウム (II) (Pd(OAc)₂) 0.4 mg (2.0 μ mol)、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) 0.8 mg (2.0 μ mol)、及び乾燥1,4-ジオキサン10mLを入れた。この混合物に、さらに、水酸化ナトリウム水溶液5 μ L (10 M) を添加した。その後、得られた混合物を攪拌しながら、90 ° で24時間反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後に、シリカゲル層でろ過した (溶媒は酢酸エチル) 。その後、T L C (CH₂Cl₂/EtOAc=2/1) により、白色固体の目的化合物2.7 mgを得た (収率23%) 。

10

¹H NMR (400 MHz CDCl₃) 2.16 (br, 12H), 2.34 (br, 12H), 3.40-3.42 (m, 18H), 4.42-4.46 (m, 12H), 7.42-7.53 (m, 27H) . HRMS (FAB) m/z calcd for C₇₂H₈₁ClNaO₁₂ [M · N a]⁺: 1195.5309, found: 1195.5297.

【 0 4 2 3 】

配位子として、上記のS-Phosではなく、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) を用いた他は同様に行った場合にも、22%の収率が得られた。

【 0 4 2 4 】

また、上記の実施例では、化合物 (5 ' a) の濃度は1 mMとして反応を行ったが、濃度が2 mMの場合も収率23%であった。

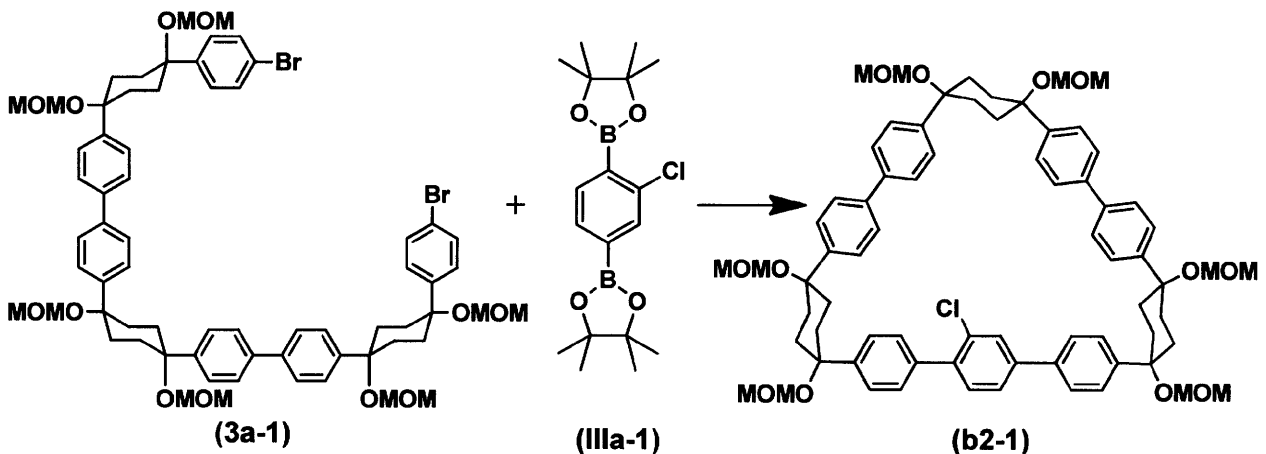
20

【 0 4 2 5 】

実施例 1 1 : 化合物 (b 2 - 1) その 2

【 0 4 2 6 】

【 化 7 5 】



30

【 0 4 2 7 】

[式中、M O Mはメトキシメチル基である。]

攪拌子を入れた50 mlシュレンク管に、上記の合成例 4 により得られた化合物 (3 a - 1) 25.5 mg (21 μ mol)、上記の合成例 1 0 により得られた化合物 (I I I a - 1) 12.5 mg (34 μ mol)、酢酸パラジウム (II) (Pd(OAc)₂) 1.7 mg (49 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) 1.5 mg (67 μ mol) 及び乾燥1,4-ジオキサン20 mLを入れた。この混合物に、さらに、水酸化ナトリウム水溶液20 μ L (10 M) を添加した。その後、得られた混合物を攪拌しながら、80 ° で24時間反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後に、シリカゲル層でろ過した (溶媒は酢酸エチル) 。その後、T L C (CH₂Cl₂/EtOAc=2/1) により、白色固体の目的化合物8.2 mgを得た (収率34%) 。

40

¹H NMR (400 MHz CDCl₃) 2.16 (br, 12H), 2.34 (br, 12H), 3.40-3.42 (m, 18H), 4.4

50

2-4.46 (m, 12H), 7.42-7.53 (m, 27H). HRMS (FAB) m/z calcd for $C_{72}H_{81}ClNaO_{12}[M \cdot Na]^+$: 1195.5309, found: 1195.5297.

【 0 4 2 8 】

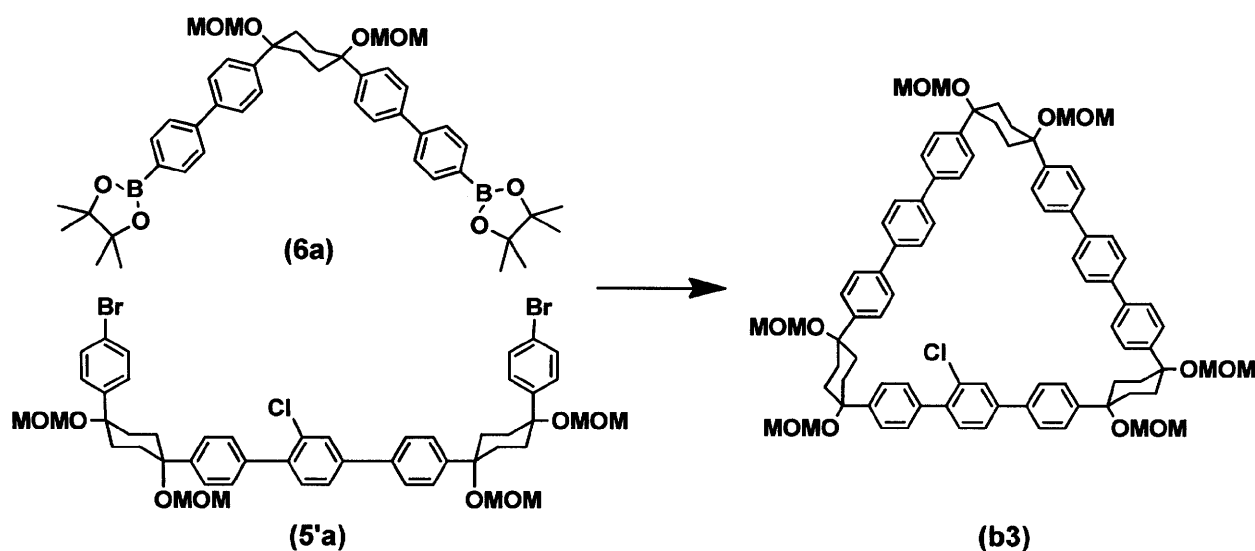
なお、化合物 (3 a - 1) の量を 0.12 mmol とした (化合物 (I I I a - 1) の量はそれに応じて 1 . 4 当量となるように増加させた) と、収率は 16 ~ 27% 程度となった。

【 0 4 2 9 】

実施例 1 2 : 化合物 (b 3)

【 0 4 3 0 】

【 化 7 6 】



10

20

【 0 4 3 1 】

[式中、M O M はメトキシメチル基である。]

攪拌子を入れた 50 ml シュレンク管に、上記の合成例 1 1 により得られた化合物 (5 ' a) 44.9 mg (45.8 μ mol)、上記の合成例 7 により得られた化合物 (6 a) 49.0 mg (64.4 μ mol)、酢酸パラジウム (II) ($Pd(OAc)_2$) 3.0 mg (13.4 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) 8.9 mg (18.4 μ mol)、及び乾燥 1 , 4 - ジオキサン 46 mL を入れた。この混合物に、さらに、水酸化ナトリウム水溶液 46 μ L (10 M , 0.46 mmol) を添加した。その後、得られた混合物を攪拌しながら、80 で 24 時間反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後に、シリカゲル層でろ過した (溶媒は酢酸エチル) 。その後、T L C ($CH_2Cl_2/EtOAc=2/1$) により、白色固体の目的化合物 6.5 mg を得た (収率 11%) 。

30

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 2.16 (br, 12H), 2.39 (br, 12H), 3.45 (s, 18H), 4.49 (s, 12H), 7.42-7.71 (m, 35H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) 29.7 (br, CH_2), 56.0 (CH_3), 78.2 (br, 4 $^\circ$), 92.2 (CH_2), 125.4, 126.5, 126.9, 127.0, 127.3, 128.4, 128.8, 129.4, 131.5, 131.6, 139.5, 139.7, 140.3, 140.5; LRMS (FAB) m/z calcd for $C_{84}H_{90}ClO_{12}[M \cdot H]^+$: 1325.6115, found 1326.

40

【 0 4 3 2 】

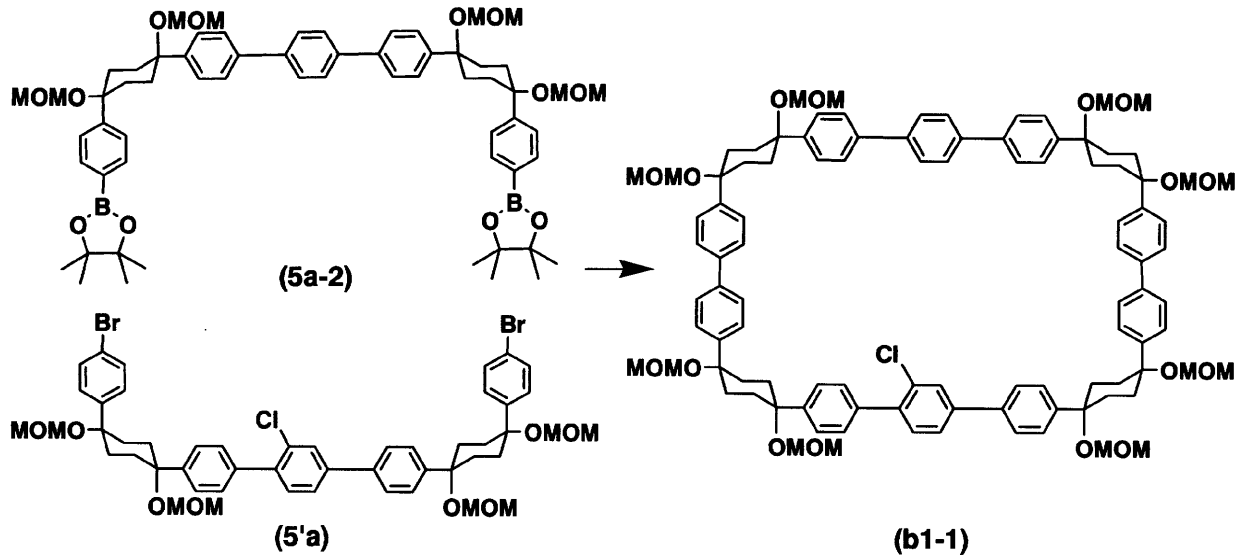
このように、実施例 1 2 では、実施例 1 0 ほど高収率で反応が進まなかった。

【 0 4 3 3 】

実施例 1 3 : 化合物 (b 1 - 1)

【 0 4 3 4 】

【化77】



10

【0435】

[式中、MOMはメトキシメチル基である。]

攪拌子を入れた50 mlシュレンク管に、上記の合成例11により得られた化合物(5'a) 13.0 mg (13.2 μmol)、上記の合成例6により得られた化合物(5a-2) 18.7 mg (18.0 μmol)、酢酸パラジウム(II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) 0.6 mg (2.6 μmol)、2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)-2',4',6'-トリイソプロピル-1,1'-ビフェニル(X-Phos) 2.5 mg (5.1 μmol)、及び乾燥1,4-ジオキサン6.5mLを入れた。この混合物に、さらに、水酸化ナトリウム水溶液13 μL (10 M, 13mmol)を添加した。その後、得られた混合物を攪拌しながら、80 で24時間反応させた。反応混合物を室温まで冷却した後に、シリカゲル層でろ過した(溶媒は酢酸エチル)。その後、TLC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}=1/1$)により、白色固体の目的化合物7.2 mgを得た(収率21%)。

20

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 2.17 (br, 16H), 2.39 (br, 16H), 3.43 (s, 12H), 3.44 (s, 12H), 4.44-4.50 (m, 16H), 7.43-7.63(m, 39H); ^{13}C NMR (98.52 MHz, CDCl_3) 33.0 (CH_2), 56.0 (CH_3), 78.1 (4°), 92.2 (CH_2), 125.3 (CH), 126.4 (4°), 126.8 (CH), 127.3 (CH), 128.3 (CH), 128.5 (CH), 128.7 (CH), 129.4 (CH), 131.4 (CH), 131.5 (CH), 131.6 (CH), 132.7 (4°), 138.0 (4°), 138.4 (4°), 138.6 (4°), 139.4 (4°), 139.5 (4°), 139.6 (4°), 141.0 (4°), 141.5 (br, 4°); HRMS (FAB) m/z calcd for $\text{C}_{100}\text{H}_{111}\text{ClNaO}_{16}$ [$\text{M}\cdot\text{Na}$] $^+$: 1625.7453, found 1625.7483.

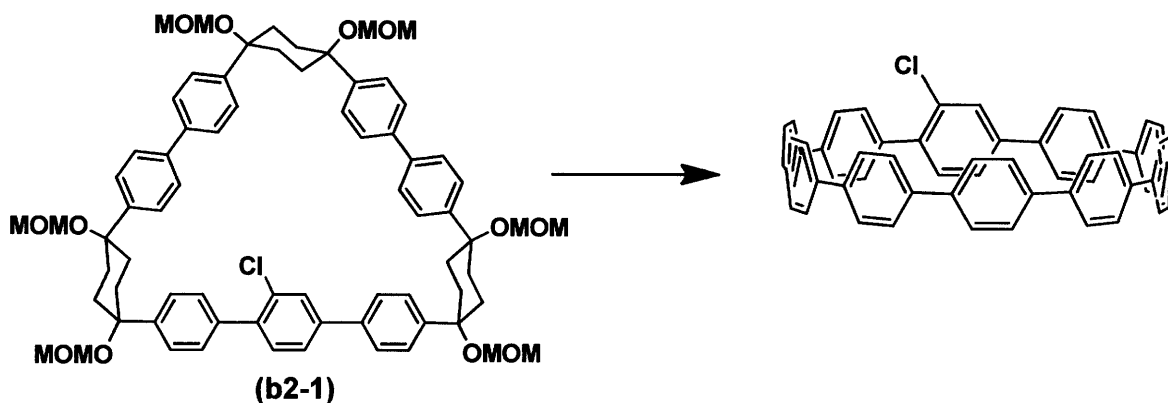
30

【0436】

実施例14：クロロ[10]シクロパラフェニレン

【0437】

【化78】



40

50

【 0 4 3 8 】

[式中、M O Mはメトキシメチル基である。]

20 mLの攪拌機及び冷却器つきシュレンク管に、上記の実施例 1 0 又は 1 1 により得られた化合物 (b 2 - 1) 47.3 mg (40.3 μ mol)、硫酸水素ナトリウム・一水和物 (NaHSO₄ · H₂O) 113 mg (0.81 mmol)、o - クロラニル (o-chloranil) 50.0 mg (0.20 mmol)、乾燥ジメチルスルホキシド (D M S O) 1.3 mL及び乾燥 m - キシレン (m-xylene) 5 mLを入れ、攪拌しながら150 で48時間加熱した。室温まで冷却した後、酢酸エチル (EtOAc) で抽出し、Na₂SO₄で乾燥した後に、減圧下に濃縮した。その後、T L C (CH₂Cl₂/ヘキサン =1/1) により、黄色固体の目的化合物5.7 mgを得た (収率18%)。

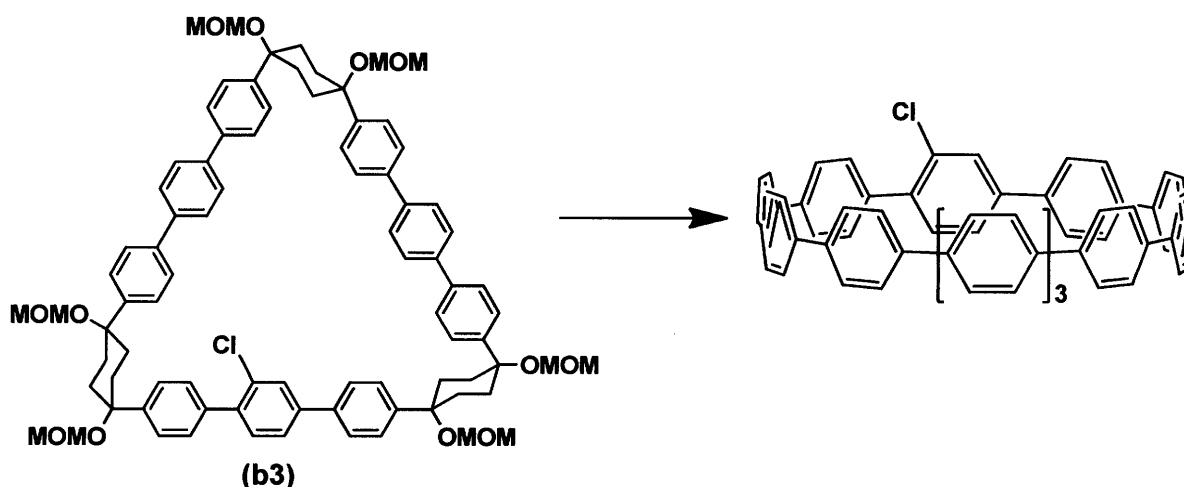
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 7.50-7.66 (m, 38), 7.78 (d, J = 2 Hz, 1); ¹³C NMR (150.8 MHz, CDCl₃) 127.0, 127.18, 127.24, 127.3, 127.42, 127.44, 127.5, 127.6, 127.8, 127.9, 128.0, 129.1, 132.4, 133.4, 133.9, 137.6, 137.65, 137.68, 137.8, 137.9, 138.1, 138.16, 138.19, 138.25, 138.32, 138.4, 138.5, 138.6, 138.8, 138.9, 139.0, 139.1, 139.6, 139.9, 141.5; HRMS (MALDI-TOF) m/z calcd for C₆₀H₃₉Cl [M ·]⁺: 794.2740, found 794.2743.

【 0 4 3 9 】

実施例 1 5 : クロロ [1 2] シクロパラフェニレン

【 0 4 4 0 】

【 化 7 9 】



【 0 4 4 1 】

[式中、M O Mはメトキシメチル基である。]

20 mLの攪拌機及び冷却器つきシュレンク管に、上記の実施例 1 2 により得られた化合物 (b 3) 4.2 mg (3.17 μ mol)、硫酸水素ナトリウム・一水和物 (NaHSO₄ · H₂O) 30.0 mg (0.22 mmol)、o - クロラニル (o-chloranil) 2.8 mg (11.3 μ mol)、乾燥ジメチルスルホキシド (D M S O) 0.2 mL、及び乾燥 m - キシレン (m-xylene) 0.7 mLを入れ、攪拌しながら150 で48時間加熱した。室温まで冷却した後、酢酸エチル (EtOAc) で抽出し、Na₂SO₄で乾燥した後に、減圧下に濃縮した。その後、T L C (CH₂Cl₂/ヘキサン =1/1) により、黄色固体の目的化合物0.4 mgを得た (収率13%)。

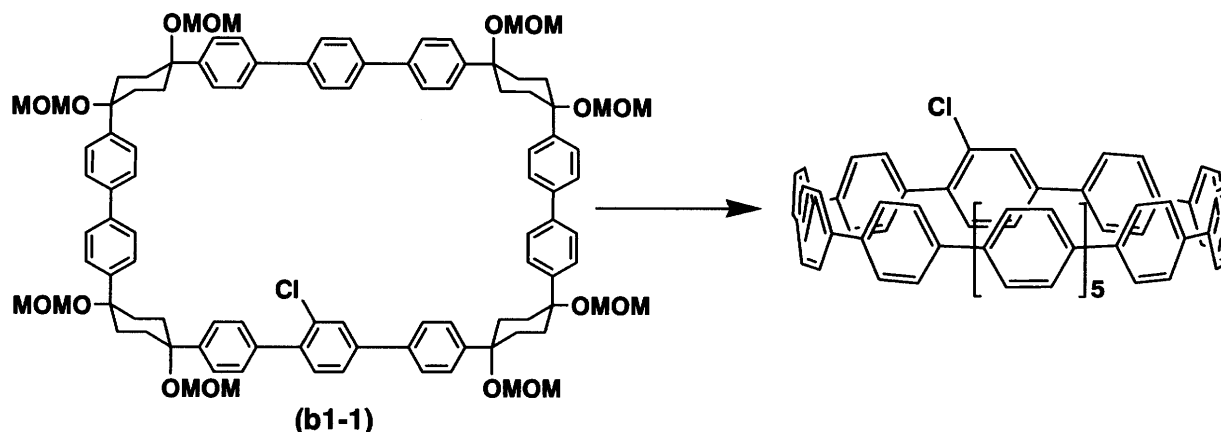
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 7.58-7.64 (m, 46H), 7.80 (d, J = 2Hz, 1H); HRMS (MALDI-TOF) m/z calcd for C₇₂H₄₇Cl [M ·]⁺: 946.3366, found 947.0030.

【 0 4 4 2 】

実施例 1 6 : クロロ [1 4] シクロパラフェニレン

【 0 4 4 3 】

【化 8 0】



10

【 0 4 4 4】

[式中、M O Mはメトキシメチル基である。]

20 mLの攪拌機及び冷却器つきシュレンク管に、上記の実施例 1 3 により得られた化合物 (b 1 - 1) 15.2 mg (9.47 μ mol)、硫酸水素ナトリウム・一水和物 (NaHSO₄ · H₂O) 26.7 mg (0.19 mmol)、o - クロラニル (o-chloranil) 12.2 mg (47.3 μ mol)、乾燥ジメチルスルホキシド (DMSO) 0.6 mL、及び乾燥 m - キシレン (m-xylene) 2.0 mL を入れ、攪拌しながら 150 ° で 48 時間加熱した。室温まで冷却した後、酢酸エチル (EtOAc) で抽出し、Na₂SO₄ で乾燥した後に、減圧下に濃縮した。その後、TLC (CH₂Cl₂ / ヘキサン = 1 / 1) により、黄色固体の目的化合物 3.5 mg を得た (収率 32%)。

20

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 7.18 (d, J = 8 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 8 Hz, 1H), 7.60-7.72 (m, 53H), 7.81 (s, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 127.0 (CH), 127.0 (CH), 127.3 (CH), 127.47 (CH), 127.54 (CH), 127.7 (CH), 129.6 (CH), 132.0 (4°), 133.2 (CH), 137.8 (4°), 137.9 (4°), 138.0 (4°), 138.6 (4°), 138.7 (4°), 138.8 (4°), 139.0 (4°), 139.2 (4°), 139.7 (4°), 140.5 (4°); HRMS (MALDI-TOF) m/z calcd for C₈₄H₅₅Cl [M ·]⁺: 1098.3992, found 1099.2469。

【 0 4 4 5】

実施例 1 4 ~ 1 6 を比較すると、実施例 1 4 ~ 1 5 と比較し、実施例 1 6 では高収率で反応が進行した。このことから、リングサイズの違いによる歪みエネルギーの違いが芳香族化反応に関わっていると考えられる。

30

【 0 4 4 6】

このように、従来は困難とされていた、シクロパラフェニレンのように対称性の高い環状化合物の所望の箇所に官能基を導入することができた。本発明の方法を採用すれば、他の数の環を有する環状化合物に官能基を導入することも可能である。また、いずれの実施例においても、本発明の合成過程において、クロロ基が反応点となった副生成物は得られなかった。

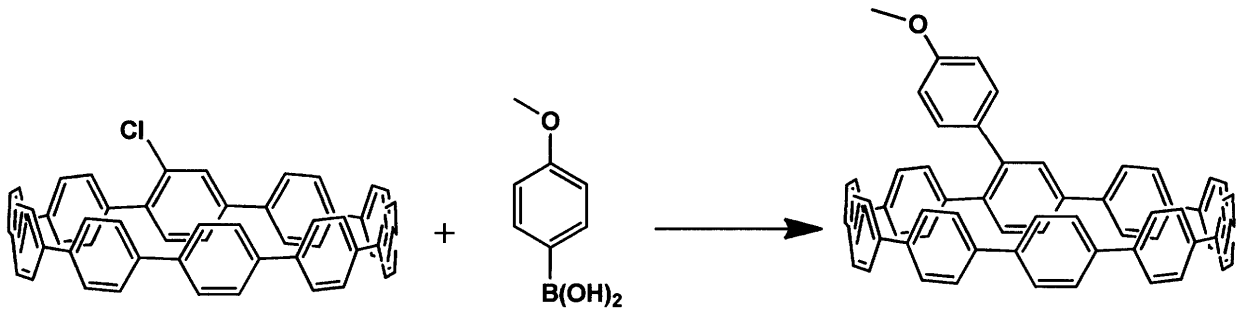
【 0 4 4 7】

実施例 1 7 : p - アニシル化 [1 0] シクロパラフェニレン

40

【 0 4 4 8】

【化 8 1】



10

【 0 4 4 9 】

20 mLの攪拌機シュレンク管に、上記の実施例 1 4 により得られたクロロ [1 0] シクロパラフェニレン 4.6 mg (5.8 μmol)、4-メトキシフェニルボロン酸 (4-methoxyphenylboronic acid) 1.7 mg (11.2 μmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ニパラジウム (0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 0.6 mg (0.57 μmol)、2- (ジシクロヘキシルホスフィノ) -2',4',6'-トリイソプロピル-1,1'-ビフェニル (X-Phos) 0.6 mg (1.2 μmol)、リン酸カリウム (K_3PO_4) 2.7 mg (11.7 μmol)、乾燥 N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 0.45 mL、及び水 0.05 mL を入れ、攪拌しながら 135 $^\circ\text{C}$ で 23 時間加熱した。室温まで冷却した後、酢酸エチル (EtOAc) で抽出した。その後、TLC (CH_2Cl_2 / ヘキサン = 1/1) により、白色固体の目的化合物 0.5 mg を得た (収率 10%) 。

20

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) 3.84 (s, 3H), 6.93 (m, 2H), 7.08 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 7.43-7.60 (m, 38H), 7.89 (d, $J = 10$ Hz, 1H); HRMS (MALDI-TOF) m/z calcd for $\text{C}_{67}\text{H}_{46}\text{O}$ [$\text{M} \cdot$] $^+$: 866.3549, found 866.5002.

【 0 4 5 0 】

このように、実施例 1 4 ~ 1 6 において導入した官能基を他の官能基に変換することも可能であることが見出された。特に、合成過程で導入しづらい官能基であっても、一度合成しやすい官能基を導入した環状化合物を合成し、その後所望の官能基に変換すれば、容易に環状化合物に官能基が導入できる。このことから、他の様々な官能基をシクロパラフェニレン化合物等の環状化合物に導入することが可能である。

【 0 4 5 1 】

なお、実施例 1 7 で得た p - アニシル化 [1 0] シクロパラフェニレンは、実施例 1 4 で得たクロロ [1 0] シクロパラフェニレンと比較するとやや高い極性を示した。また、365 nm の UV ランプを照射すると、p - アニシル化 [1 0] シクロパラフェニレン及びクロロ [1 0] シクロパラフェニレンともに、水色の蛍光を示した。

30

【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成 25 年 9 月 24 日 (2013.9.24)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

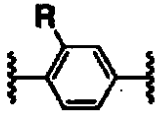
【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

1 0 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物の 1 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基が、一般式 (2) :

【化 1】



[式中、R はハロゲン原子、置換基を有していてもよいアリール基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ボリル基、シリル基、又はアミノ基である。]

で示される基で置換された、官能基含有環状化合物。

【請求項 2】

一般式 (2) で示される基の数が 1 個であり、2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基の数が 9 個以上である、請求項 1 に記載の官能基含有環状化合物。

【請求項 3】

前記 R がハロゲン原子である、請求項 1 又は 2 に記載の官能基含有環状化合物。

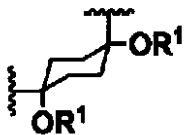
【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の官能基含有環状化合物の製造方法であって、

1 個以上の一般式 (2) で示される基と、

3 ~ 4 個の一般式 (1) :

【化 2】



(式中、R¹ は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基である。)

で示される基と、

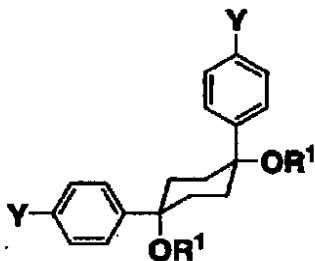
6 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる輪状の化合物が有するシクロヘキサン環部を、ベンゼン環に変換する工程を備える、製造方法。

【請求項 5】

さらに、官能基非含有化合物と官能基含有化合物とを反応させて前記輪状の化合物を得る工程を備え、且つ、

前記官能基非含有化合物は、一般式 (I) :

【化 3】

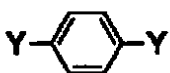


[式中、R¹ は前記に同じ ; Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

で示される化合物、及び

一般式 (I I) :

【化 4】



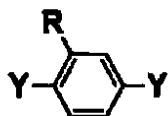
[式中、Y は前記に同じである。]

で示される化合物

よりなる群から選ばれる 1 種の化合物、又は 2 種以上の化合物を反応させて得られる化合物であり、

前記官能基含有化合物は、一般式 (I I I) :

【化 5】



[式中、R 及び Y は前記に同じである。]

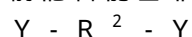
で示される化合物、又は

前記一般式 (I I I) で示される化合物と少なくとも 1 個の前記官能基非含有化合物とを反応させて得られる化合物である、

請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】

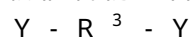
前記官能基非含有化合物は、一般式 (V I I - 1) :



[式中、 R^2 は、1 ~ 3 個の一般式 (1) で示される構造単位と、2 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基 ; Y は前記に同じである。]

で示される化合物であり、

前記官能基含有化合物は、一般式 (V I I - 2) :



[式中、 R^3 は、1 個以上の一般式 (2) で示される構造単位と、0 ~ 2 個の一般式 (1) で示される構造単位と、0 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基 ; Y は前記に同じである。]

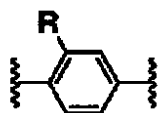
で示される化合物である、

請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

1 個以上の一般式 (2) :

【化 6】

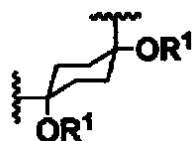


[式中、R はハロゲン原子、置換基を有していてもよいアリール基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ポリル基、シリル基、又はアミノ基である。]

で示される基と、

3 ~ 4 個の一般式 (1) :

【化 7】



(式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基である。)

で示される基と、

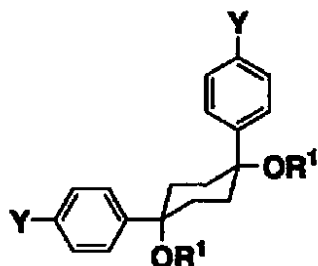
6 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる輪状の化合物。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の輪状の化合物の製造方法であって、
官能基非含有化合物と官能基含有化合物とを反応させて前記輪状の化合物を得る工程を備え、且つ、

前記官能基非含有化合物は、一般式 (I) :

【化 8】

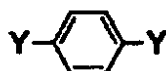


[式中、R¹ は前記に同じ； Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

で示される化合物、及び

一般式 (II) :

【化 9】



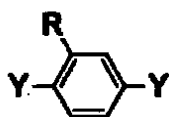
[式中、 Y は前記に同じである。]

で示される化合物

よりなる群から選ばれる 1 種の化合物、又は 2 種以上の化合物を反応させて得られる化合物であり、

前記官能基含有化合物は、一般式 (III) :

【化 10】



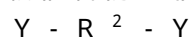
[式中、 R 及び Y は前記に同じである。]

で示される化合物、又は

前記一般式 (III) で示される化合物と少なくとも 1 個の前記官能基非含有化合物とを反応させて得られる化合物である、
製造方法。

【請求項 9】

前記官能基非含有化合物は、一般式 (V I I - 1) :



[式中、R² は、1 ~ 3 個の一般式 (1) で示される構造単位と、2 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基； Y は前記に同じである。]

で示される化合物であり、

前記官能基含有化合物は、一般式 (V I I - 2) :



[式中、R³ は、1 個以上の一般式 (2) で示される構造単位と、0 ~ 2 個の一般式 (1) で示される構造単位と、0 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基； Y は前記に同じである。]

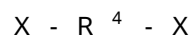
で示される化合物である、

請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

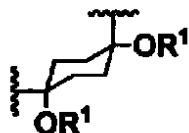
9 ~ 13 個の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物の製造方法であって、

一般式 (IV) :



[式中、 R^4 は、3 ~ 4 個の一般式 (1) :

【化 11】



(式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基である。)

で示される構造単位と、6 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基 ; X は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子である。]

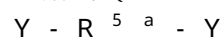
で示される鎖状化合物の末端原子同士を、分子内閉環反応により反応させて輪状の化合物を得る工程

を備える、製造方法。

【請求項 11】

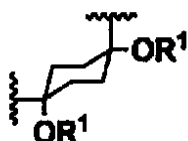
10 ~ 13 個の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物の製造方法であって、

一般式 (V-1) :



[式中、 R^{5a} は、3 個の一般式 (1) :

【化 12】

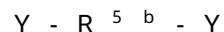


(式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基である。)

で示される構造単位と、6 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基 ; Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

で示される化合物と、

一般式 (V-2) :



[式中、 R^{5b} は、1 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる 2 価の基 ; Y は前記に同じである。]

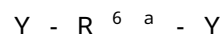
で示される化合物とを反応させて輪状の化合物を得る工程

を備える、製造方法。

【請求項 12】

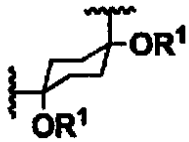
9 ~ 13 個の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる環状化合物の製造方法であって、

一般式 (VI-1) :



[式中、 R^{6a} は、2 個の一般式 (1) :

【化 1 3】



(式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基である。) 示される構造単位と、4個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基； Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

示される化合物と、
一般式 (VI - 2) :



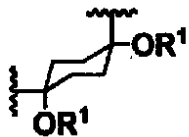
[式中、 R^{6b} は、1個の一般式(1)で示される構造単位と、2個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基； Y は前記に同じである。]

示される化合物とを反応させて輪伏の化合物を得る工程を備える、製造方法。

【請求項 1 3】

3 ~ 4 個の一般式 (1) :

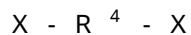
【化 1 4】



(式中、 R^1 は同じか又は異なり、それぞれ水素原子又は水酸基の保護基である。) 示される構造単位と、6 ~ 9 個の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなり、且つ、一般式(1)で示される構造単位と2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基とを合計で10、11又は13個有する、輪状の化合物。

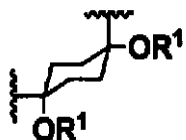
【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載の輪状の化合物の製造方法であって、
一般式 (IV) :



[式中、 R^4 は、3 ~ 4 個の一般式(1) :

【化 1 5】



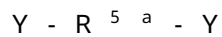
(式中、 R^1 は前記に同じである。) 示される構造単位と、6個以上の2価芳香族炭化水素基若しくは2価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる2価の基； X は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子である。]

示される鎖状化合物の末端原子同士を、分子内閉環反応により反応させる工程を備える、製造方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 3 に記載の輪状の化合物の製造方法であって、

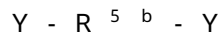
一般式 (V - 1) :



[式中、 R^{5a} は、3 個の一般式 (1) で示される構造単位と、6 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基 ; Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

で示される化合物と、

一般式 (V - 2) :



[式中、 R^{5b} は、1 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基からなる 2 価の基 ; Y は前記に同じである。]

で示される化合物とを反応させて輪状の化合物を得る工程を備える、製造方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 3 に記載の輪状の化合物の製造方法であって、

一般式 (V I - 1) :



[式中、 R^{6a} は、2 個の一般式 (1) で示される構造単位と、4 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基 ; Y は同じか又は異なり、それぞれハロゲン原子、又はボロン酸若しくはそのエステル基である。]

で示される化合物と、

一般式 (V I - 2) :



[式中、 R^{6b} は、1 個の一般式 (1) で示される構造単位と、2 個以上の 2 価芳香族炭化水素基若しくは 2 価複素環式基又はこれらの誘導体基と、からなる 2 価の基 ; Y は前記に同じである。]

で示される化合物とを反応させて輪状の化合物を得る工程を備える、製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056353

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C15/20(2006.01)i, C07C1/20(2006.01)i, C07C17/35(2006.01)i, C07C25/22(2006.01)i, C07C41/18(2006.01)i, C07C43/20(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) C07C15/20, C07C1/20, C07C17/35, C07C25/22, C07C41/18, C07C43/20, 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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/111719 A1 (Nagoya University), 15 September 2011 (15.09.2011), paragraph [0151]; examples; claims & EP 2546219 A1	1-16
X A	WO 2011/040434 A1 (Kyoto University), 07 April 2011 (07.04.2011), claims; examples & US 2012/0220790 A1 & EP 2484656 A1	1-3 4-16
X A	US 2011/0166390 A1 (JASTI, R.), 07 July 2011 (07.07.2011), claims; examples (Family: none)	1-3 4-16
<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	"T"
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X"
"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)	"Y"
"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	
Date of the actual completion of the international search 08 May, 2013 (08.05.13)		Date of mailing of the international search report 21 May, 2013 (21.05.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056353

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2011/099588 A1 (Nagoya University), 18 August 2011 (18.08.2011), paragraphs [0073], [0152]; examples & EP 2537824 A1	1-9 10-16
X A	OMACHI, H. et al., Synthesis and racemization process of chiral carbon nanorings: a step toward the chemical synthesis of chiral carbon nanotubes, ORGANIC LETTERS, 13(9), 2011, p.2480-2483	11-13,15,16 1-10,14
X A	OMACHI, H. et al., A modular and Size-selective synthesis of [n]cycloparaphenylenes: a step toward the selective synthesis of [n,n]single- walled carbon nanotubes, Angewandte Chemie International Edition, 49, 2010, p.10202-10205	11-13,15,16 1-10,14
P,X P,A	ISHII, Y. et al., Size-selective synthesis of [9]-[11] and [13]cycloparaphenylenes, Chemical Science, 3, 2012, p.2340-2345	10-16 1-9
P,X P,A	WO 2012/121354 A1 (Nagoya University), 13 September 2012 (13.09.2012), examples (Family: none)	10-16 1-9

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 5 6 3 5 3	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C15/20(2006.01)i, C07C1/20(2006.01)i, C07C17/35(2006.01)i, C07C25/22(2006.01)i, C07C41/18(2006.01)i, C07C43/20(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. C07C15/20, C07C1/20, C07C17/35, C07C25/22, C07C41/18, C07C43/20, 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)			
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	WO 2011/111719 A1 (国立大学法人名古屋大学) 2011.09.15, 段落 [0151]、実施例、特許請求の範囲 & EP 2546219 A1	1-16	
X A	WO 2011/040434 A1 (国立大学法人京都大学) 2011.04.07, 特許請求の範囲、実施例 & US 2012/0220790 A1 & EP 2484656 A1	1-3 4-16	
X A	US 2011/0166390 A1 (JASTI, R.) 2011.07.07, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-3 4-16	
<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 「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 「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 「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) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「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 「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 「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 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 08.05.2013		国際調査報告の発送日 21.05.2013	
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) 品川 陽子	4H 3554
		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 5 6 3 5 3
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
X A	WO 2011/099588 A1 (国立大学法人名古屋大学) 2011.08.18, 段落 [0 0 7 3]、[0 1 5 2]、実施例 & EP 2537824 A1	1-9 10-16
X A	OMACHI, H. et al., Synthesis and racemization process of chiral carbon nanorings: a step toward the chemical synthesis of chiral carbon nanotubes, ORGANIC LETTERS, 13(9), 2011, p.2480-2483	11-13, 15, 16 1-10, 14
X A	OMACHI, H. et al., A modular and Size-selective synthesis of [n]cycloparaphenylenes: a step toward the selective synthesis of [n,n]single-walled carbon nanotubes, Angewandte Chemie International Edition, 49, 2010, p.10202-10205	11-13, 15, 16 1-10, 14
PX PA	ISHII, Y. et al., Size-selective synthesis of [9]-[11] and [13]cycloparaphenylenes, Chemical Science, 3, 2012, p. 2340-2345	10-16 1-9
PX PA	WO 2012/121354 A1 (国立大学法人名古屋大学) 2012.09.13, 実施例 (ファミリーなし)	10-16 1-9

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, 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, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

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

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

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

F ターム (参考) 4H006 AA01 AA02 AC12 AC13 AC24 BA21 BA25 BA45 BA48 BA92
 BB11 BB12 BB17 BB22 BB25 BB31 EA22 GP01 GP02 GP22
 4H039 CA40 CH10

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