

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/111611

発行日 平成29年3月23日 (2017. 3. 23)

(43) 国際公開日 平成27年7月30日 (2015. 7. 30)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 1/22 (2006.01)	C07C 1/22 CSP	4G169
C07F 7/08 (2006.01)	C07F 7/08 A	4H006
C07C 15/14 (2006.01)	C07F 7/08 W	4H039
BO1J 31/24 (2006.01)	C07C 15/14	4H049
BO1J 31/22 (2006.01)	BO1J 31/24 Z	
	審査請求 未請求 予備審査請求 未請求	(全 53 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2015-559088 (P2015-559088)	(71) 出願人 504132272 国立大学法人京都大学 京都府京都市左京区吉田本町36番地1
(21) 国際出願番号 PCT/JP2015/051500	(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27年1月21日 (2015. 1. 21)	(72) 発明者 山子 茂 京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学化学研究所内
(31) 優先権主張番号 特願2014-9789 (P2014-9789)	(72) 発明者 茅原 栄一 京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学化学研究所内
(32) 優先日 平成26年1月22日 (2014. 1. 22)	Fターム(参考) 4G169 AA06 BA27A BA27B BC68A BC68B BC72A BC72B BC75A BC75B BE03A BE03B BE16A BE16B BE27A BE27B BE33A BE33B CB25 CB38 DA02
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シクロパラフェニレン化合物およびその製造方法並びに中間体化合物

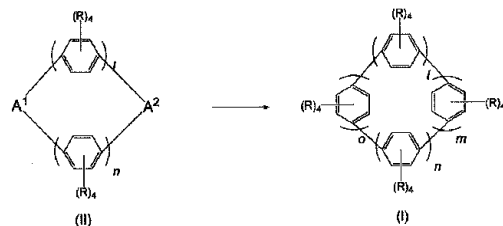
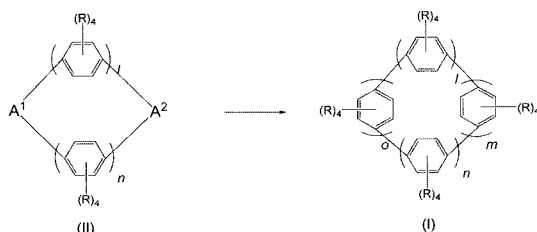
(57) 【要約】

本発明は、記式(II)の化合物から1,3-シクロヘキサジエン環に結合した2,5位のOH基を下記(1)~(4) :

- (1) Sn(II)化合物、
- (2) Fe(II)化合物
- (3) Cu、CuCl、CuBr、Mn、TiCl₃又はCrCl₃から選ばれる低原子価無機金属塩化合物、
- (4) シクロヘキサジエン

のいずれかに記載の還元剤の存在下に還元的に脱離させてパラフェニレン環に導くことを特徴とする下記式(I)で表される化合物の製造法。

[化1]



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (II) の化合物から 1, 3 - シクロヘキサジエン環に結合した 2, 5 位の OH 基を下記 (1) ~ (4) :

(1) Sn (II) 化合物、

(2) Fe (II) 化合物、

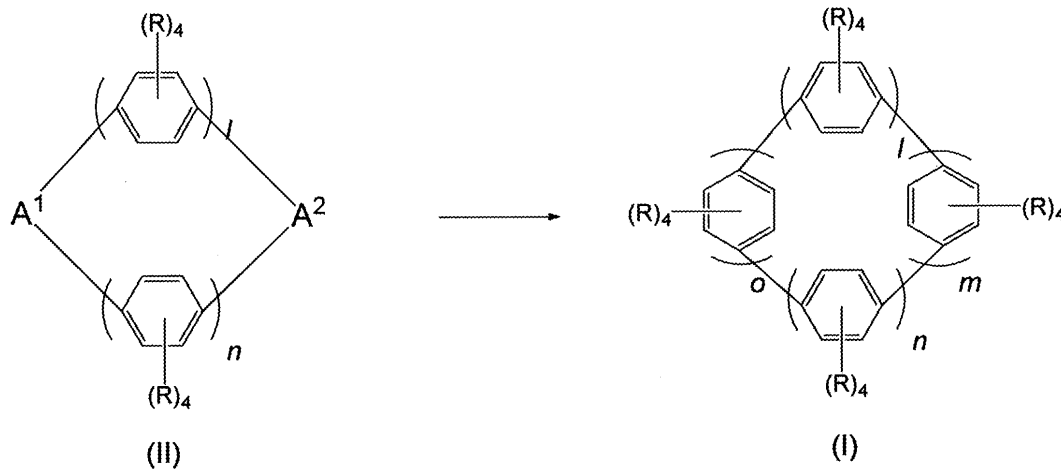
(3) Cu、CuCl、CuBr、Mn、TiCl₃ 又は CrCl₃ から選ばれる低原子価無機金属塩化合物、

(4) シクロヘキサジエン

のいずれかに記載の還元剤の存在下に還元的に脱離させてパラフェニレン環に導くことを特徴とする下記式 (I) で表される化合物の製造法。

10

【化 1】



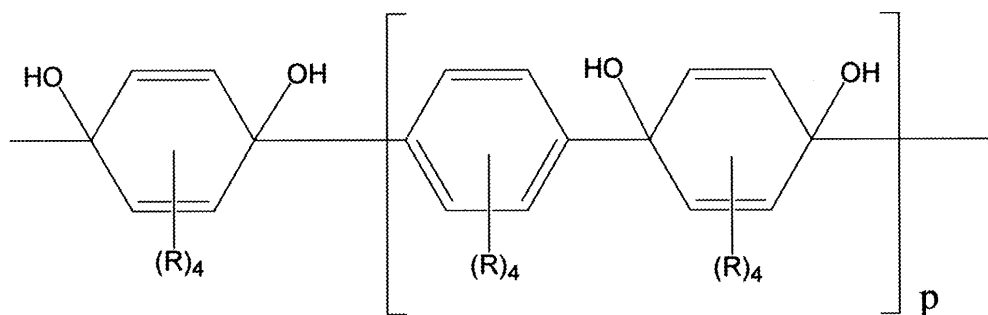
20

(式中、n は 2 ~ 5 の整数を示す。l は 1 ~ 5 の整数を示す。o は 1, 3, 5 又は 7 を示す。m は 1, 3, 5 又は 7 を示す。l + m + n + o = 5 ~ 20 の整数を示す。R は水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、ハロゲン原子、OH、CN、NO₂、COOH、NH₂、アリアル、ヘテロシクリル、アラルキル、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アシルアミノ、アシル、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルコキシカルボニルアミノ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、モノアルキルカルバモイル、ジアルキルカルバモイル、モノアルキル置換スルファモイル、ジアルキル置換スルファモイル又はアルキルスルホニルアミノを示す。

30

A¹ 及び A² は、同一又は異なって、下記式

【化 2】



40

(R は前記に定義されるとおりである。p は 0 ~ 3 の整数を示す。) で表される 2 価の基を示す。)

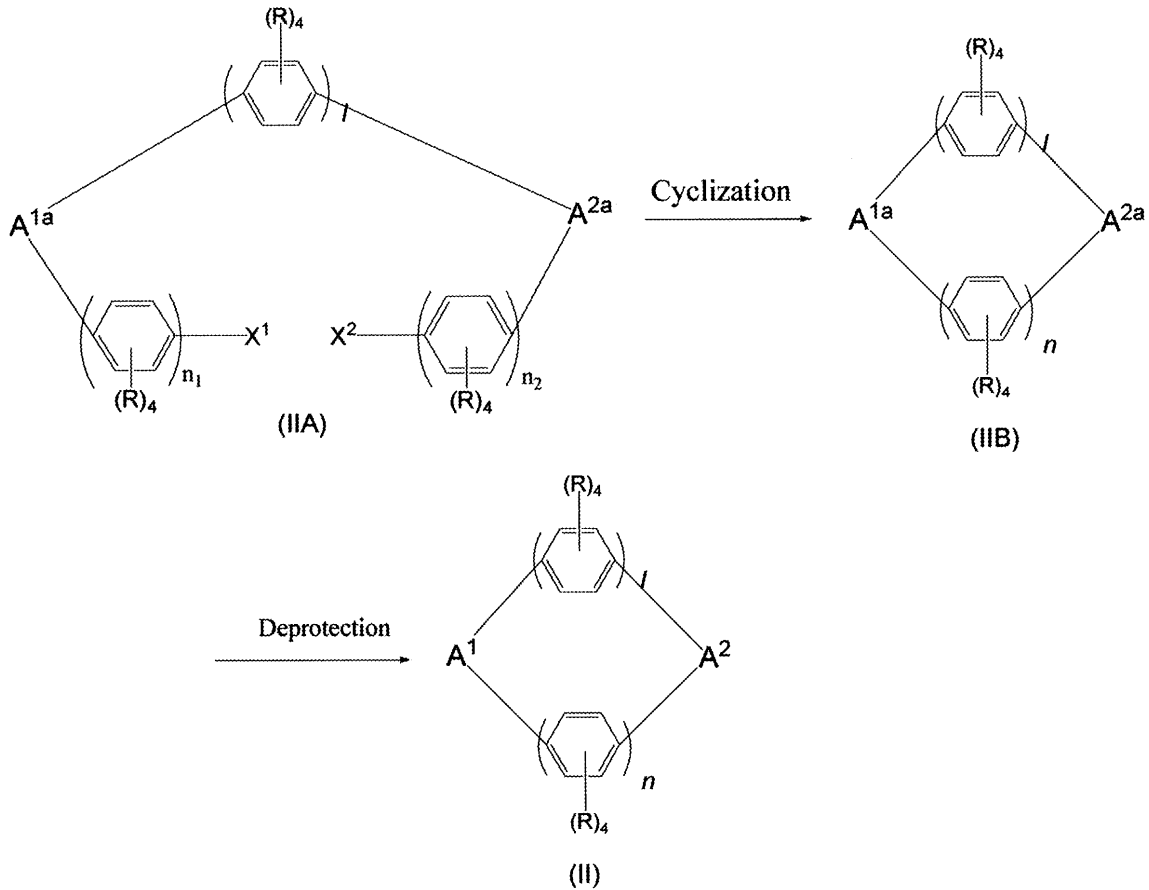
但し、l = n = 2 のとき、A¹ 及び A² における p がともに 0 である場合を除く。)

【請求項 2】

50

下記式 (IIA) の化合物を環化触媒の存在下に環化させて一般式 (IIB) の化合物を得る工程、一般式 (IIB) の化合物の水酸基の保護基 (Pro) を脱保護する工程を含むことを特徴とする一般式 (II) で表される化合物の製造方法：

【化 3】



10

20

(式中、 n_1 は 1 ~ 4 の整数、 n_2 は 1 ~ 4 の整数、 $n_1 + n_2 = n$ であり、 n は 2 ~ 5 の整数を示す。1 は 1 ~ 5 の整数を示す。1 + n + 2p + 2 = 5 ~ 20 の整数を示す。 X^1 、 X^2 は、一方、あるいは両方が I、Br、Cl、 OSO_2R^1 (R^1 は F、アルキル基、パーフルオロアルキル基、R で表される 1 ~ 5 個、好ましくは 1 ~ 3 個、より好ましくは 1 ~ 2 個の置換基で置換されていてもよいフェニル基を示す。)、Sn 含有基、Si 含有基又は B 含有基を示す。

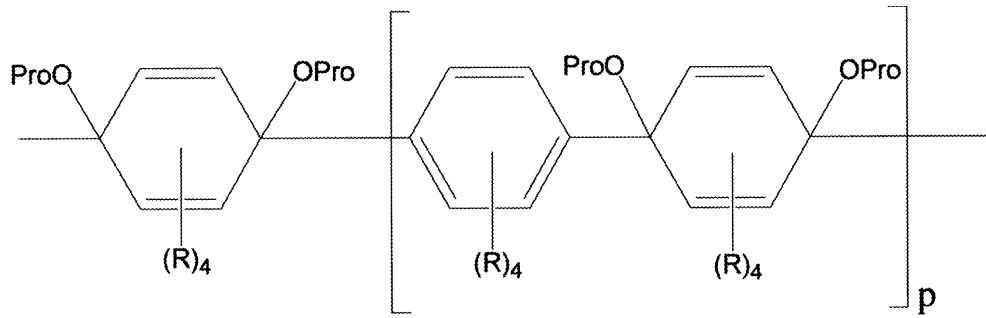
30

R は水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、ハロゲン原子、OH、CN、 NO_2 、 $COOH$ 、 NH_2 、アリール、ヘテロシクリル、アラキル、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アシルアミノ、アシル、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルコキシカルボニルアミノ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、モノアルキルカルバモイル、ジアルキルカルバモイル、モノアルキル置換スルファモイル、ジアルキル置換スルファモイル又はアルキルスルホニルアミノを示す。

40

A^{1a} 及び A^{2a} は、同一又は異なって、下記式

【化 4】

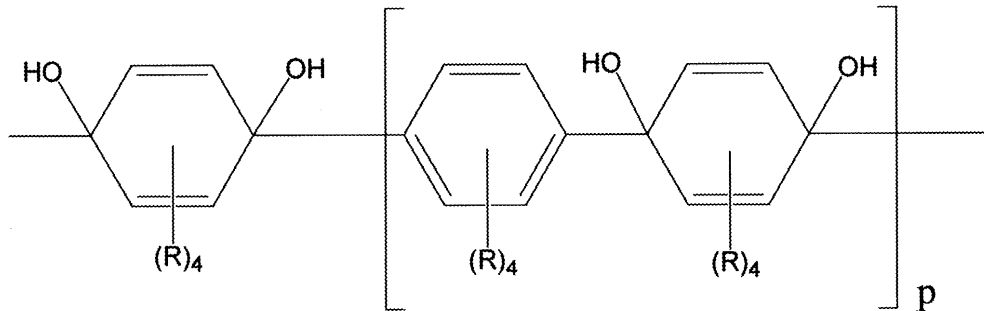


10

(R は前記に定義されるとおりである。 p は 0 ~ 3 の整数を示す。) で表される 2 価の基を示す。 Pro はトリアルキルシリル基、アシル基、ベンジル基、アルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基からなる群から選ばれる水酸基の保護基を示す。

A¹ 及び A² は、同一又は異なって、下記式

【化 5】



20

(R は前記に定義されるとおりである。 p は 0 ~ 3 の整数を示す。) で表される 2 価の基を示す。)

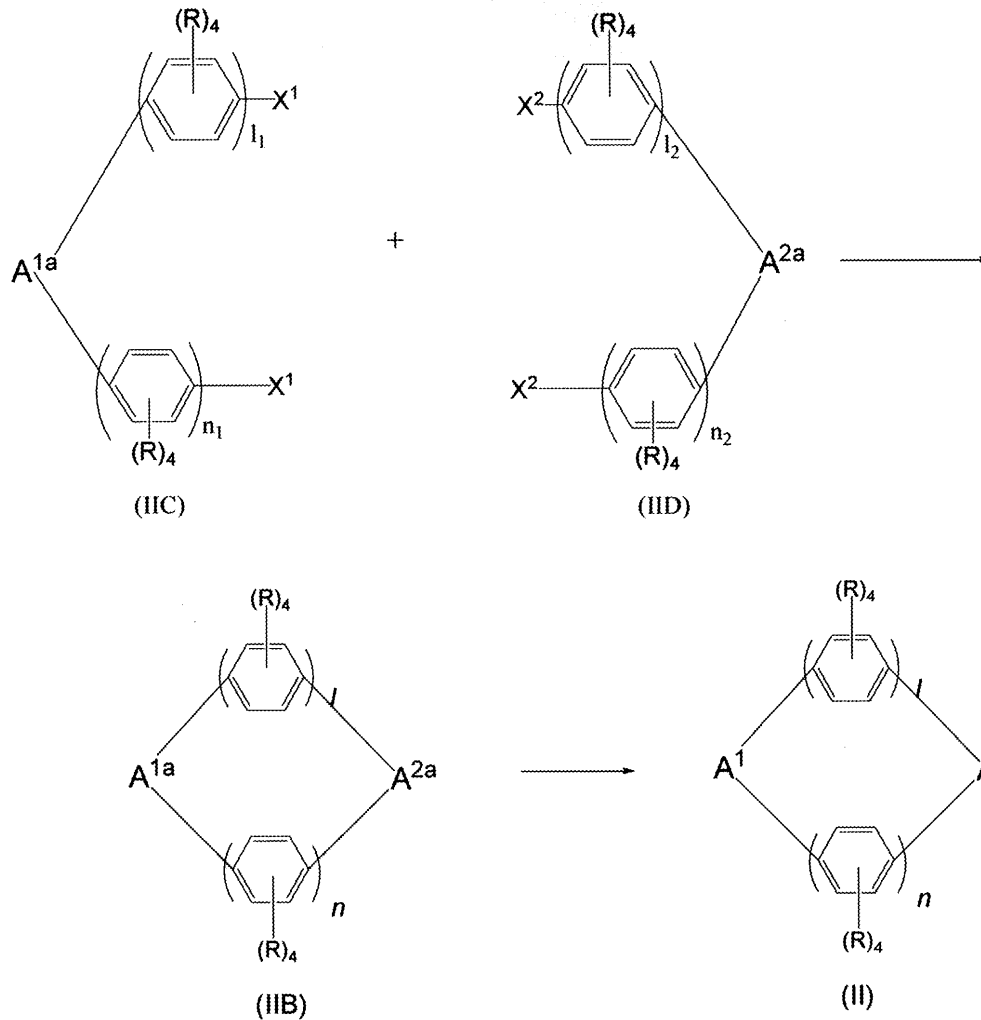
但し、 $1 = n = 2$ のとき、A¹ 及び A² における p がともに 0 である場合を除く。)

【請求項 3】

下記式 (IIC) と下記式 (IID) の化合物を環化触媒の存在下に環化させて一般式 (IIB) の化合物を得る工程、一般式 (IIB) の化合物の水酸基の保護基 (Pro) を脱保護する工程を含むことを特徴とする一般式 (II) で表される化合物の製造方法 :

30

【化6】



10

20

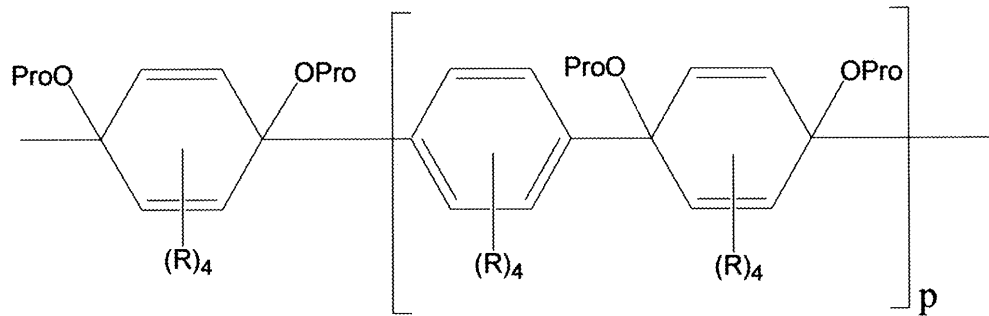
30

(式中、 n_1 は 1 ~ 4 の整数、 n_2 は 1 ~ 4 の整数、 $n_1 + n_2 = n$ 、 l_1 は 1 ~ 4 の整数、 l_2 は 1 ~ 4 の整数、 $l_1 + l_2 = 1$ であり、 n は 2 ~ 5 の整数を示し、 l は 2 ~ 5 の整数を示す。 $l + n + 2p + 2 = 6 \sim 20$ の整数を示す。 X^1 、 X^2 は、一方が I、Br 又は Cl を示し、他方が Sn 含有基、Si 含有基又は B 含有基を示す。R は水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、ハロゲン原子、OH、CN、NO₂、COOH、NH₂、アリール、ヘテロシクリル、アラルキル、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アシルアミノ、アシル、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルコキシカルボニルアミノ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、モノアルキルカルバモイル、ジアルキルカルバモイル、モノアルキル置換スルファモイル、ジアルキル置換スルファモイル又はアルキルスルホニルアミノを示す。

A^{1a} 及び A^{2a} は、同一又は異なって、下記式

40

【化 7】

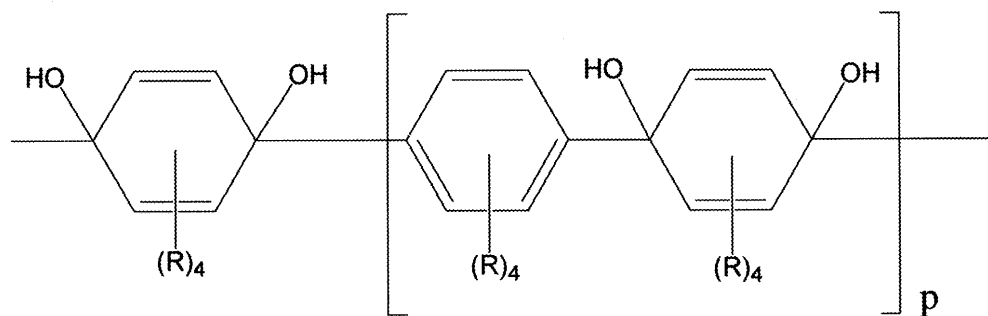


10

(R は前記に定義されるとおりである。 p は 0 ~ 3 の整数を示す。) で表される 2 価の基を示す。 Pro はトリアルキルシリル基、アシル基、ベンジル基、アルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基からなる群から選ばれる水酸基の保護基を示す。

A¹ 及び A² は、同一又は異なって、下記式

【化 8】



20

(R は前記に定義されるとおりである。 p は 0 ~ 3 の整数を示す。) で表される 2 価の基を示す。)

但し、 $1 = n = 2$ のとき、A¹ 及び A² における p がともに 0 である場合を除く。)

【請求項 4】

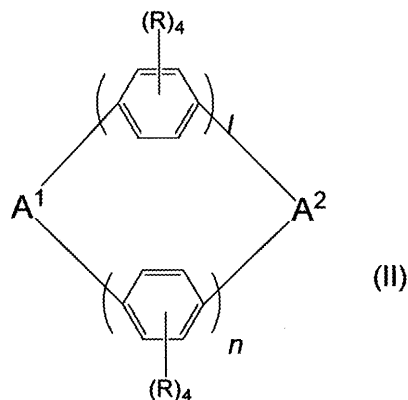
環化触媒が Pd(0)、Ni(cod)₂ 又は Pt(cod)₂ (cod は 1,5-シクロオクタジエンである) である、請求項 2 又は 3 に記載の一般式 (II) で表される化合物の製造方法。

30

【請求項 5】

下記式 (II) で表される化合物：

【化 9】



40

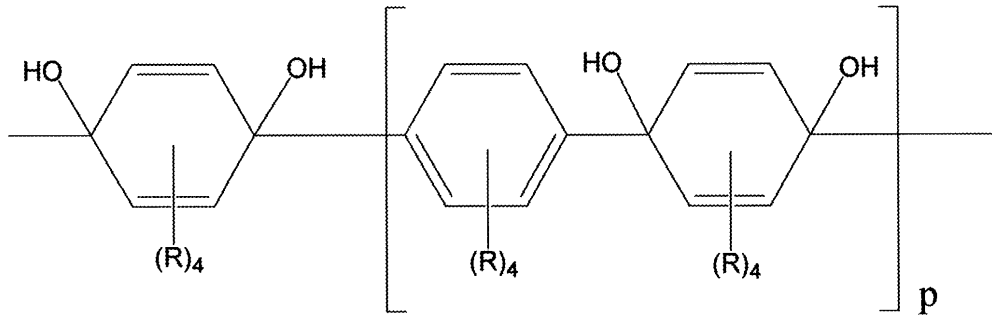
(式中、n は 2 ~ 5 の整数を示す。l は 1 ~ 5 の整数を示す。 $1 + n + 2p + 2 = 5 \sim 20$ の整数を示す。R は水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、ハロゲン原子、OH、CN、NO₂、COOH、NH₂、アリール、ヘテロシクリル、アラルキル、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アシルアミノ、アシル

50

、アルキルカルボニルオキシ、アリアルカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルコキシカルボニルアミノ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、モノアルキルカルバモイル、ジアルキルカルバモイル、モノアルキル置換スルファモイル、ジアルキル置換スルファモイル又はアルキルスルホニルアミノを示す。

A¹ 及び A² は、同一又は異なって、下記式

【化 1 0】



10

(R は前記に定義されるとおりである。 p は 0 ~ 3 の整数を示す。) で表される 2 価の基を示す。)

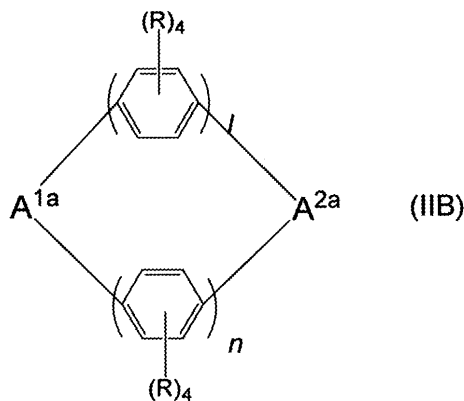
但し、 $l = n = 2$ のとき、A¹ 及び A² における p がともに 0 である場合を除く。)

【請求項 6】

下記式 (IIB) で表される化合物 :

20

【化 1 1】



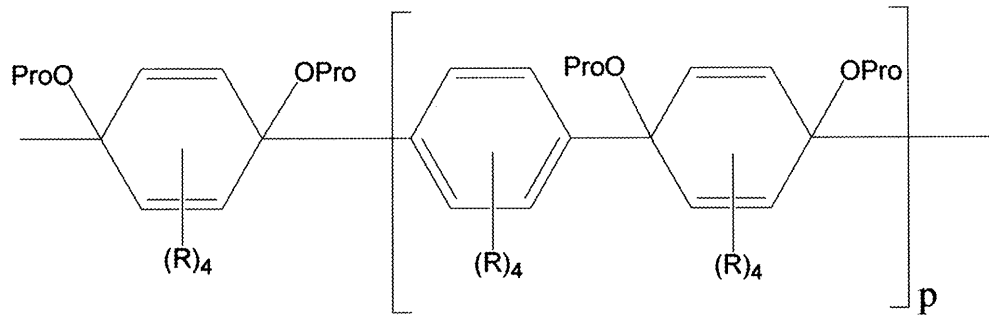
30

(式中、 n は 1 ~ 5 の整数を示す。 l は 1 ~ 5 の整数を示す。 R は水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、ハロゲン原子、OH、CN、NO₂、COOH、NH₂、アリアル、ヘテロシクリル、アラルキル、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アシルアミノ、アシル、アルキルカルボニルオキシ、アリアルカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルコキシカルボニルアミノ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、モノアルキルカルバモイル、ジアルキルカルバモイル、モノアルキル置換スルファモイル、ジアルキル置換スルファモイル又はアルキルスルホニルアミノを示す。)

40

A^{1a} 及び A^{2a} は、同一又は異なって、下記式

【化 1 2】



10

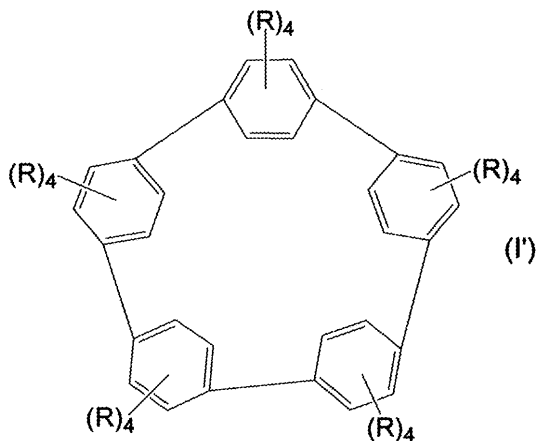
(R は前記に定義されるとおりである。 p は 0 ~ 3 の整数を示す。) で表される 2 価の基を示す。 Pro はトリアルキシル基、アシル基、ベンジル基、アルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基からなる群から選ばれる水酸基の保護基を示す。

但し、 $l = n = 2$ のとき、 A^1 及び A^2 における p がともに 0 である場合を除く。)

【請求項 7】

下記式 (I ')

【化 1 3】



20

30

(式中、 R は水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、ハロゲン原子、OH、CN、NO₂、COOH、NH₂、アリール、ヘテロシクリル、アラルキル、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アシルアミノ、アシル、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルコキシカルボニルアミノ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、モノアルキルカルバモイル、ジアルキルカルバモイル、モノアルキル置換スルファモイル、ジアルキル置換スルファモイル又はアルキルスルホニルアミノを示す。)

で表される環状パラフェニレン化合物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、置換されていてもよいシクロパラフェニレン化合物およびその製造方法並びに中間体化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

シクロパラフェニレン化合物は、モレキュラー・エレクトロニクスにおいて注目されている。

フェニレン基が 6 個以上パラ位で結合したシクロパラフェニレン化合物が知られているが

50

(非特許文献 1 ~ 5)、5 個のフェニレン基がパラ位で結合したシクロパラフェニレン化合物は報告されていない。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献 1】Darzi, E. R.; Sisto, T. J.; Jasti, R. J. Org. Chem. 2012, 77, 6624-6628.

【非特許文献 2】Xia, J.; Bacon, J. W.; Jasti, R. Chem. Sci. 2012, 3, 3018-3021.

【非特許文献 3】Jasti, R.; Bhattacharjee, J.; Neaton, J. B.; Bertozzi, C. R. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 17646-17647.

10

【非特許文献 4】Sisto, T. J.; Golder, M. R.; Hirst, E. S.; Jasti, R. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 15800-15802.

【非特許文献 5】Xia, J.; Jasti, R. Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 2474-2476.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、置換されていてもよいシクロパラフェニレン化合物の製造方法並びにその製造中間体とその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

さらに本発明は、5 個のパラフェニレン基が環状に連結されたシクロパラフェニレン化合物を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、大きな歪みを有する 5 個のフェニレン基がパラ位で 1,4-結合したシクロパラフェニレン化合物は、その前駆体として環状のテトラヒドロキシ化合物を還元することで穏和な条件下で高収率で得られることを見出した。

本発明は、以下のシクロパラフェニレン化合物もしくはその中間体の製造方法、シクロパラフェニレン化合物の製造中間体及びパラフェニレン基を 5 個含むシクロパラフェニレン化合物を提供するものである。

項 1 . 下記式 (II) の化合物から 1, 3 - シクロヘキサジエン環に結合した 2, 5 位の OH 基を下記 (1) ~ (4) :

30

(1) Sn (II) 化合物、

(2) Fe (II) 化合物、

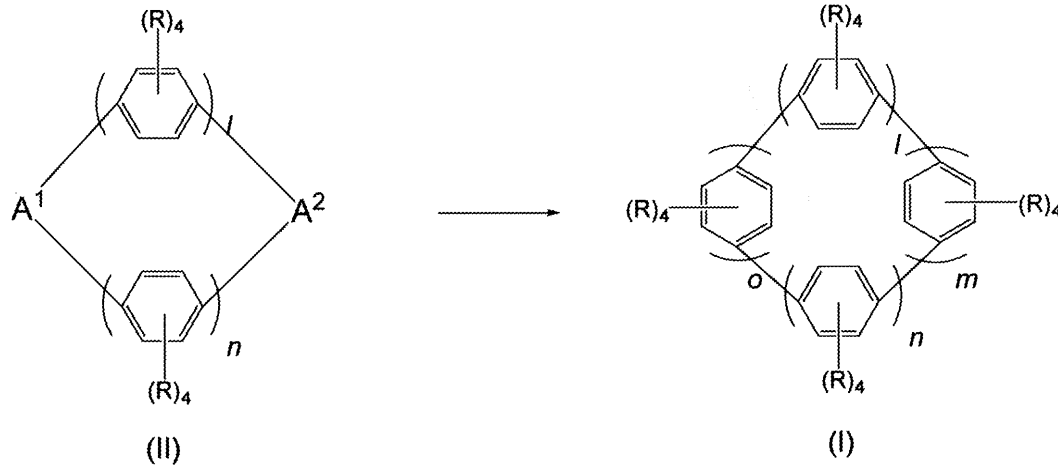
(3) Cu、CuCl、CuBr、Mn、TiCl₃ 又は CrCl₃ から選ばれる低原子価無機金属塩化合物、

(4) シクロヘキサジエン

のいずれかに記載の還元剤の存在下に還元的に脱離させてパラフェニレン環に導くことを特徴とする下記式 (I) で表される化合物の製造法。

【0007】

【化1】



10

【0008】

(式中、 n は2～5の整数を示す。 l は1～5の整数を示す。 o は1, 3, 5又は7を示す。 m は1, 3, 5又は7を示す。 $l + m + n + o = 5 \sim 20$ の整数を示す。 R は水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、ハロゲン原子、 OH 、 CN 、 NO_2 、 $COOH$ 、 NH_2 、アリール、ヘテロシクリル、アラルキル、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アシルアミノ、アシル、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルコキシカルボニルアミノ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、モノアルキルカルバモイル、ジアルキルカルバモイル、モノアルキル置換スルファモイル、ジアルキル置換スルファモイル又はアルキルスルホニルアミノを示す。

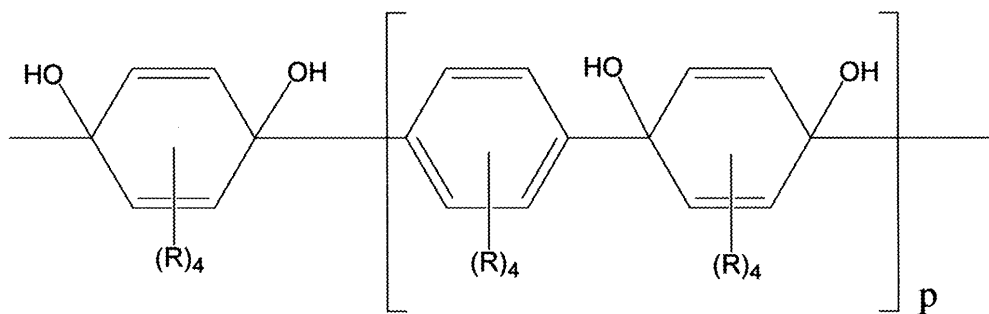
20

【0009】

A^1 及び A^2 は、同一又は異なって、下記式

【0010】

【化2】



30

【0011】

(R は前記に定義されるとおりである。 p は0～3の整数を示す。)で表される2価の基を示す。)

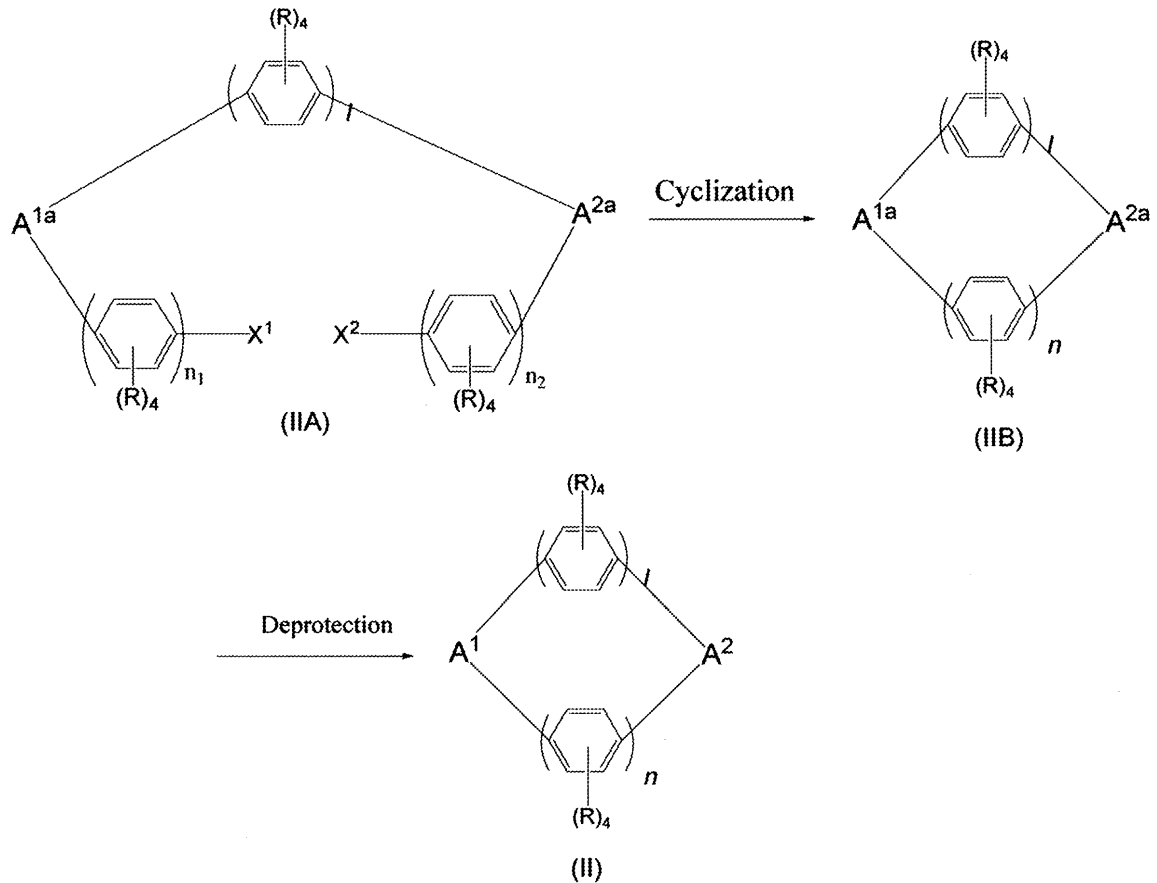
40

但し、 $l = n = 2$ のとき、 A^1 及び A^2 における p がともに0である場合を除く。)

項2. 下記式(IIA)の化合物を環化触媒の存在下に環化させて一般式(IIB)の化合物を得る工程、一般式(IIB)の化合物の水酸基の保護基(Pro)を脱保護する工程を含むことを特徴とする一般式(II)で表される化合物の製造方法：

【0012】

【化3】



10

20

【0013】

(式中、 n_1 は1~4の整数、 n_2 は1~4の整数、 $n_1 + n_2 = n$ であり、 n は2~5の整数を示す。 l は1~5の整数を示す。 $l + n + 2p + 2 = 5 \sim 20$ の整数を示す。 X^1 、 X^2 は、一方、あるいは両方がI、Br、Cl、 OSO_2R^1 (R^1 はF、アルキル基、パーフルオロアルキル基、Rで表される1~5個、好ましくは1~3個、より好ましくは1~2個の置換基で置換されていてもよいフェニル基を示す。)、Sn含有基、Si含有基又はB含有基を示す。

30

【0014】

Rは水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、ハロゲン原子、OH、CN、 NO_2 、 $COOH$ 、 NH_2 、アリール、ヘテロシクリル、アラキル、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アシルアミノ、アシル、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルコキシカルボニルアミノ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、モノアルキルカルバモイル、ジアルキルカルバモイル、モノアルキル置換スルファモイル、ジアルキル置換スルファモイル又はアルキルスルホニルアミノを示す。

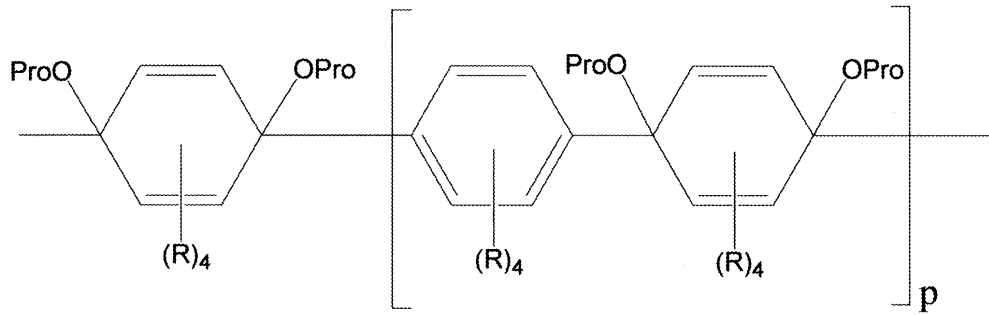
40

【0015】

A^{1a} 及び A^{2a} は、同一又は異なって、下記式

【0016】

【化 4】



10

【 0 0 1 7 】

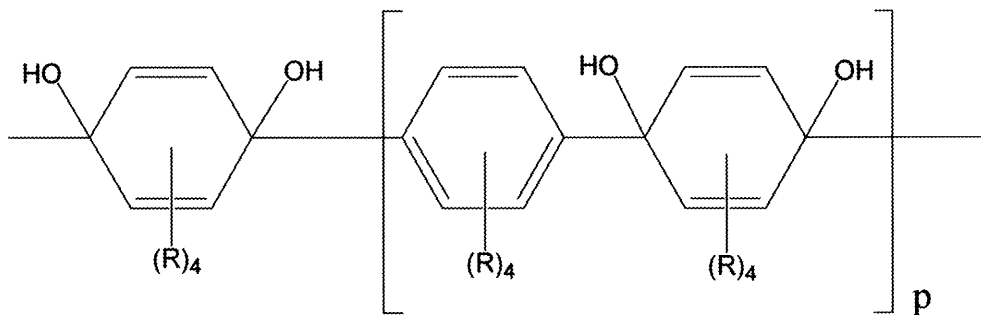
(R は前記に定義されるとおりである。 p は 0 ~ 3 の整数を示す。) で表される 2 価の基を示す。 Pro はトリアルキルシリル基、アシル基、ベンジル基、アルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基からなる群から選ばれる水酸基の保護基を示す。

【 0 0 1 8 】

A¹ 及び A² は、同一又は異なって、下記式

【 0 0 1 9 】

【化 5】



20

【 0 0 2 0 】

(R は前記に定義されるとおりである。 p は 0 ~ 3 の整数を示す。) で表される 2 価の基を示す。)

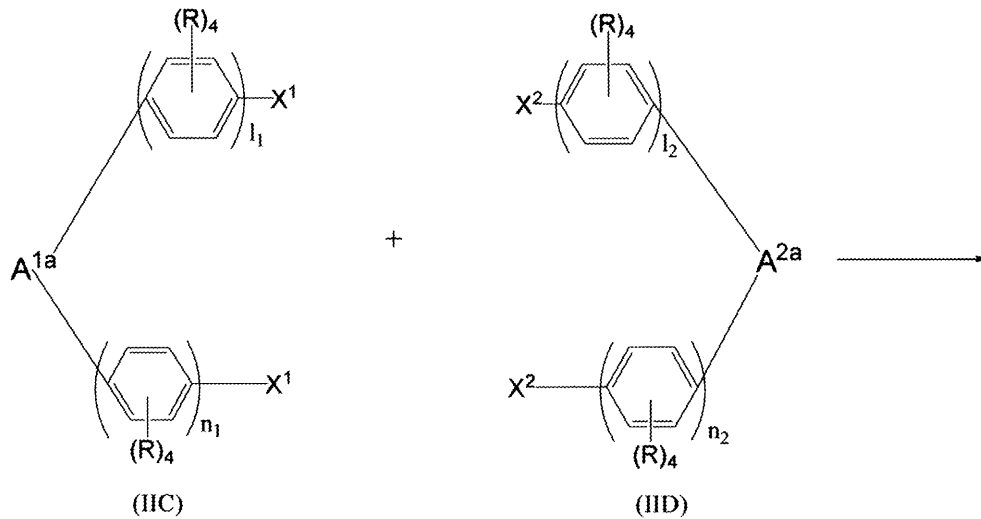
30

但し、 $l = n = 2$ のとき、A¹ 及び A² における p がともに 0 である場合を除く。)

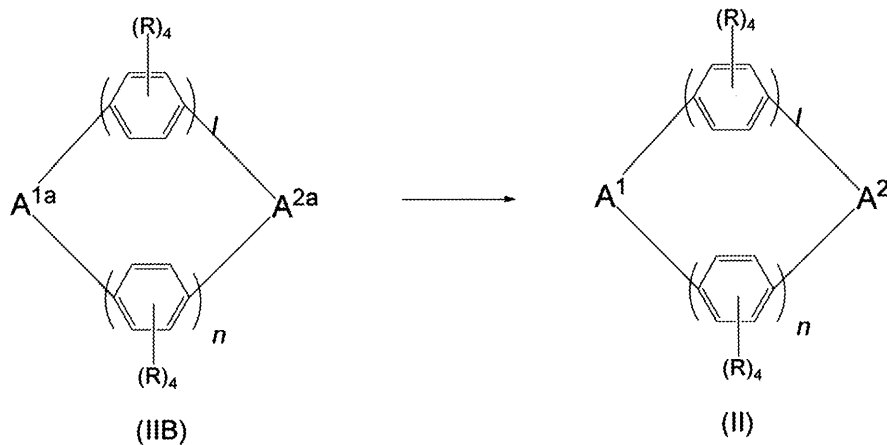
項 3 . 下記式 (IIC) と下記式 (IID) の化合物を環化触媒の存在下に環化させて一般式 (IIB) の化合物を得る工程、一般式 (IIB) の化合物の水酸基の保護基 (Pro) を脱保護する工程を含むことを特徴とする一般式 (II) で表される化合物の製造方法 :

【 0 0 2 1 】

【化6】



10



20

【0022】

(式中、 n_1 は 1 ~ 4 の整数、 n_2 は 1 ~ 4 の整数、 $n_1 + n_2 = n$ 、 l_1 は 1 ~ 4 の整数、 l_2 は 1 ~ 4 の整数、 $l_1 + l_2 = l$ であり、 n は 2 ~ 5 の整数を示し、 l は 2 ~ 5 の整数を示す。 $l + n + 2p + 2 = 6 \sim 20$ の整数を示す。 X^1 、 X^2 は、一方が I、Br 又は Cl を示し、他方が Sn 含有基、Si 含有基又は B 含有基を示す。R は水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、ハロゲン原子、OH、CN、NO₂、COOH、NH₂、アリアル、ヘテロシクリル、アラルキル、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アシルアミノ、アシル、アルキルカルボニルオキシ、アリアルカルボニルオキシ、アルコシカルボニル、アルコシカルボニルアミノ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、モノアルキルカルバモイル、ジアルキルカルバモイル、モノアルキル置換スルファモイル、ジアルキル置換スルファモイル又はアルキルスルホニルアミノを示す。

30

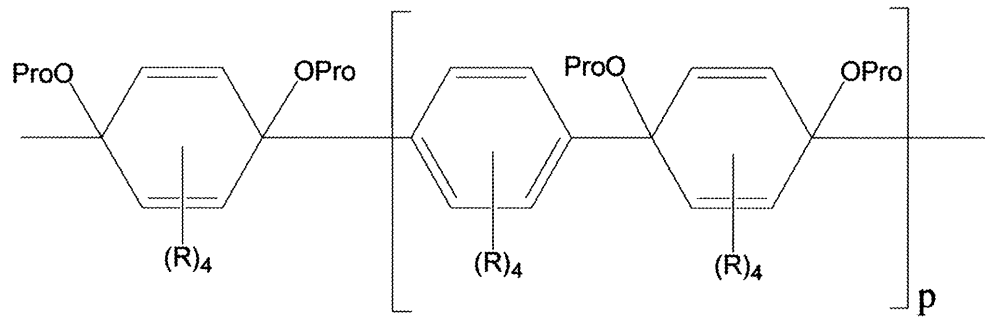
【0023】

A^{1a} 及び A^{2a} は、同一又は異なって、下記式

【0024】

40

【化7】



10

【0025】

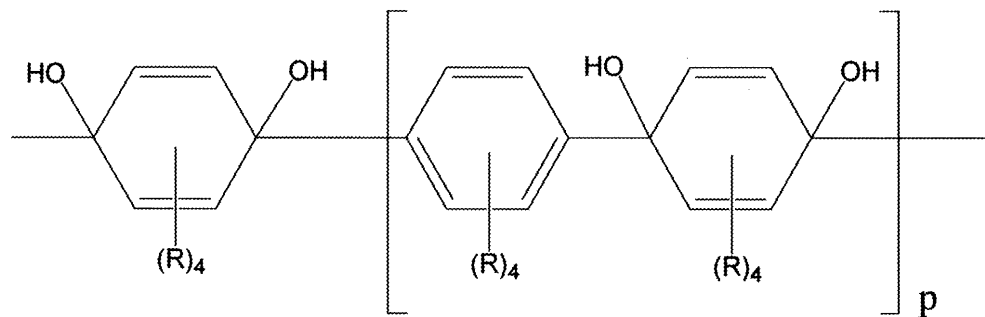
(Rは前記に定義されるとおりである。pは0～3の整数を示す。)で表される2価の基を示す。Proはトリアルキルシリル基、アシル基、ベンジル基、アルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基からなる群から選ばれる水酸基の保護基を示す。

【0026】

A¹及びA²は、同一又は異なって、下記式

【0027】

【化8】



20

【0028】

(Rは前記に定義されるとおりである。pは0～3の整数を示す。)で表される2価の基を示す。)

30

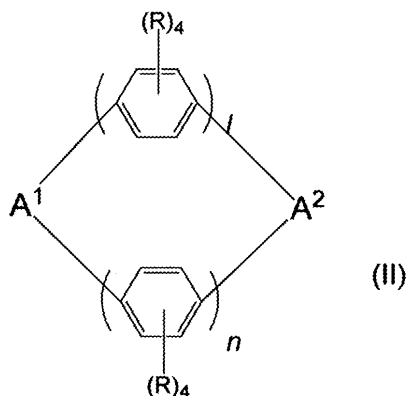
但し、 $l = n = 2$ のとき、A¹及びA²におけるpがともに0である場合を除く。)

項4. 環化触媒がPd(0)、Ni(cod)₂又はPt(cod)₂(codは1,5-シクロオクタジエンである)である、項2又は3に記載の一般式(II)で表される化合物の製造方法。

項5. 下記式(II)で表される化合物：

【0029】

【化9】



40

【0030】

(式中、nは2～5の整数を示す。lは1～5の整数を示す。 $l + n + 2p + 2 = 5 \sim 2$)

50

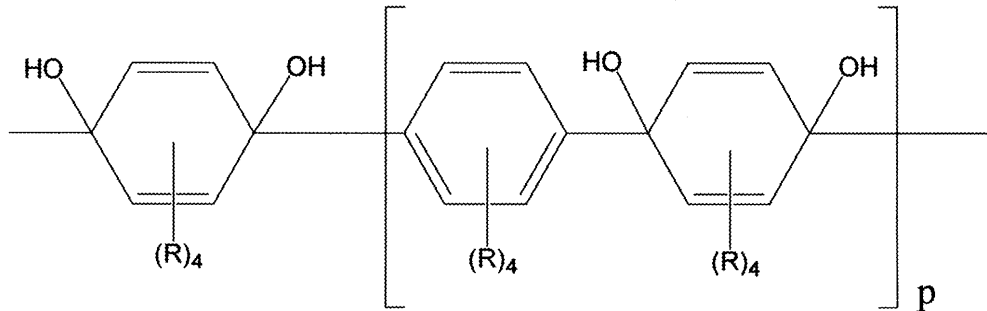
0 の整数を示す。R は水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、ハロゲン原子、OH、CN、NO₂、COOH、NH₂、アリール、ヘテロシクリル、アラルキル、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アシルアミノ、アシル、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルコキシカルボニルアミノ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、モノアルキルカルバモイル、ジアルキルカルバモイル、モノアルキル置換スルファモイル、ジアルキル置換スルファモイル又はアルキルスルホニルアミノを示す。

【0031】

A¹ 及び A² は、同一又は異なって、下記式

【0032】

【化10】



10

20

【0033】

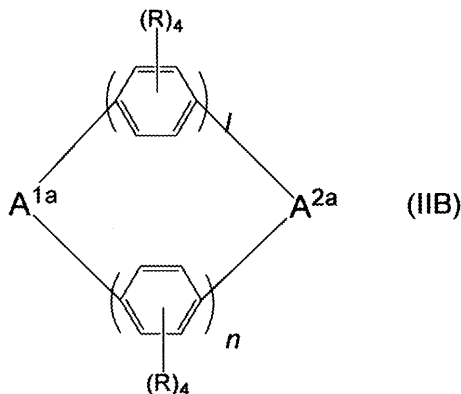
(R は前記に定義されるとおりである。p は 0 ~ 3 の整数を示す。) で表される 2 価の基を示す。)

但し、 $l = n = 2$ のとき、A¹ 及び A² における p がともに 0 である場合を除く。)

項 6 . 下記式 (IIB) で表される化合物 :

【0034】

【化11】



30

【0035】

(式中、n は 1 ~ 5 の整数を示す。l は 1 ~ 5 の整数を示す。R は水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、ハロゲン原子、OH、CN、NO₂、COOH、NH₂、アリール、ヘテロシクリル、アラルキル、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アシルアミノ、アシル、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルコキシカルボニルアミノ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、モノアルキルカルバモイル、ジアルキルカルバモイル、モノアルキル置換スルファモイル、ジアルキル置換スルファモイル又はアルキルスルホニルアミノを示す。)

40

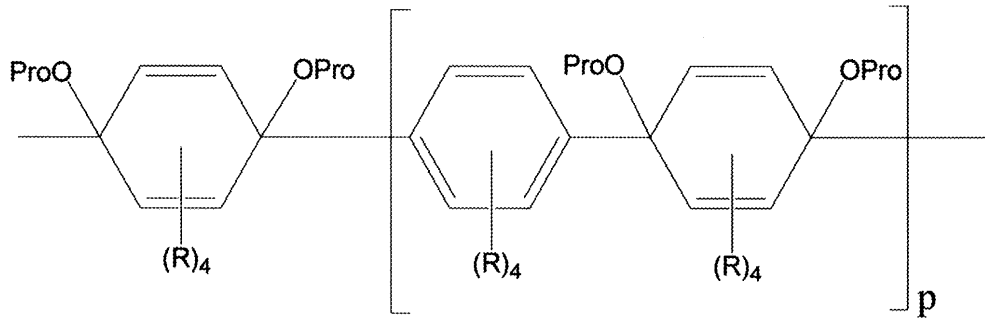
【0036】

A^{1a} 及び A^{2a} は、同一又は異なって、下記式

【0037】

50

【化 1 2】



10

【 0 0 3 8】

(R は前記に定義されるとおりである。 p は 0 ~ 3 の整数を示す。) で表される 2 価の基を示す。 Pro はトリアルキルシリル基、アシル基、ベンジル基、アルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基からなる群から選ばれる水酸基の保護基を示す。

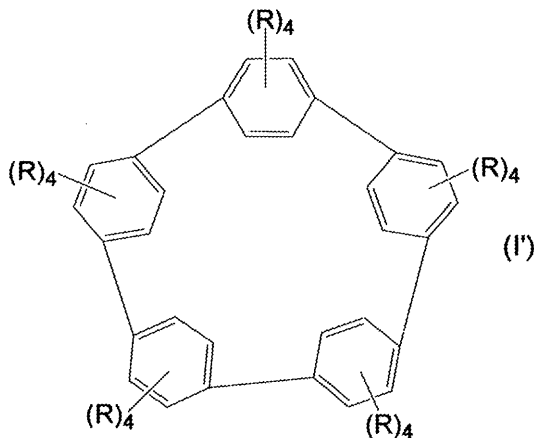
【 0 0 3 9】

但し、 $l = n = 2$ のとき、 A^1 及び A^2 における p がともに 0 である場合を除く。)

項 7 . 下記式 (I ')

【 0 0 4 0】

【化 1 3】



20

30

【 0 0 4 1】

(式中、 R は水素原子、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、ハロゲン原子、OH、CN、NO₂、COOH、NH₂、アリール、ヘテロシリル、アラルキル、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アシルアミノ、アシル、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルコキシカルボニルアミノ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、モノアルキルカルバモイル、ジアルキルカルバモイル、モノアルキル置換スルファモイル、ジアルキル置換スルファモイル又はアルキルスルホニルアミノを示す。)

40

で表される環状パラフェニレン化合物。

【発明の効果】

【 0 0 4 2】

本発明によれば、1,4-フェニレン基が環状に 5 ~ 20 個結合したシクロパラフェニレン化合物及びその製造中間体を得ることができる。特に1,4-フェニレン基が環状に 5 個結合したシクロパラフェニレン化合物 ([5]CPP) は、大きなひずみエネルギーを有し(図 4)、HOMO-LUMOギャップが狭いことから(図 3)、カーボンナノチューブ、C60フラーレンと類似の電子状態を有し、優れた導電性を有することが期待され、モレキュラー・エレクトロニクスにおいて有用である。

【 0 0 4 3】

50

本発明の製造法は、穏和な条件で高収率で進行するため工業的に有利である。

【0044】

なお、式(II)の化合物のOH基がOCH₃基であると還元的芳香族化反応は進行せず、OH基である中間体(II)は重要な化合物である。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】CHCl₃中での化合物(1) ([5]CPP)のUV-可視スペクトルを示す。

【図2】Bu₄NPF₆/C₂H₂Cl₄(酸化用)及びTHF(還元用)、室温での化合物(1) ([5]CPP)のサイクリックボルタングラム。スキャンレート=0.1(酸化用)及び0.05(還元用)V/s。赤い曲線は、スキャン電位-1.0から-1.87Vで得られた結果を示す。

10

【図3】[N]CPPのHOMO、LUMO、E_{ox}(V)を示す。

【図4】[N]CPPの歪エネルギーを示す。

【発明を実施するための形態】

【0046】

シクロパラフェニレン化合物は、5~20個の置換されていてもよいパラフェニレン基が1,4-結合で環状に結合した分子である。歪んだ共役構造を持ち、カーボンナノチューブの最小構成単位であることから、その合成や物性は大変興味を持たれている。本発明者は、穏和な条件下でシクロパラフェニレンを製造できる一般的な合成法を開発した。

【0047】

5個の置換されていてもよいパラフェニレン基が1,4-結合で環状に結合した化合物は、本発明で初めて製造されたものである。

20

【0048】

本発明の化合物(1)は、還元剤を用いて2つの水酸基を1,3-シクロヘキサジエン環の2,5-位に有する原料化合物(II) (n=1)のシクロヘキサジエン環をベンゼン環に還元することにより製造できる。還元剤としては、

(1) Sn(II)化合物、例えばSnF₂、SnCl₂、SnBr₂、SnI₂、Sn(CH₃COCHCOCH₃)₂、Sn(NO₃)₂、Sn(OH)₂、SnSO₄、Sn(CH₃COO)₂、

(2) Fe(II)化合物、例えばFeCl₂、FeSO₄、

(3) Cu、CuCl、CuBr、Mn、TiCl₃又はCrCl₃から選ばれる低原子価無機金属塩化合物、

30

(4) シクロヘキサジエンが挙げられる。

【0049】

フェニレン基の置換基(R)としては、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、ハロゲン原子、OH、CN、NO₂、COOH、NH₂、アリール、ヘテロシクリル、アラルキル、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アシルアミノ、アシル、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルコキシカルボニルアミノ、フルオロアルキル、パーフルオロアルキル、モノアルキルカルバモイル、ジアルキルカルバモイル、モノアルキル置換スルファモイル、ジアルキル置換スルファモイル、アルキルスルホニルアミノが挙げられ、1つのフェニレン環に1~4個、好ましくは1~3個、より好ましくは1~2個の置換基を有し得る。

40

【0050】

アルキルとしては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、ヘキシルなどの直鎖状又は分枝鎖状のC₁₋₁₈アルキル、好ましくはC₁₋₆アルキル、より好ましくはC₁₋₄アルキルが挙げられる。

【0051】

シクロアルキルとしては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチルなどのC₃₋₁₀シクロアルキル、好ましくはC₃₋₆シクロアルキルが挙げられる。

50

【0052】

アルコキシとしては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ポリエチレングリコール誘導体などの直鎖状又は分枝鎖状のC₁₋₁₈アルコキシ、好ましくはC₁₋₆アルコキシ、より好ましくはC₁₋₄アルコキシが挙げられる。

【0053】

アルケニルとしては、ビニル、1-プロペニル、2-メチル-2-プロペニル、イソプロペニル、1-、2-若しくは3-ブテニル、2-、3-若しくは4-ペンテニル、2-メチル-2-ブテニル、3-メチル-2-ブテニル、5-ヘキセニル、1-シクロペンテニル、1-シクロヘキセニル、3-メチル-3-ブテニルなどの直鎖状、分枝鎖状又は環状のC₂₋₁₈アルケニル、好ましくはC₂₋₆アルケニル、より好ましくはC₂₋₄アルケニルが挙げられる。

10

【0054】

アルキニルとしては、三重結合を少なくとも1個有するものを意味し、例えばエチニル、1-若しくは2-プロピニル、1-、2-若しくは3-ブチニル、1-メチル-2-プロピニルなどの直鎖状、分枝鎖状又は環状のC₂₋₆アルキニル、好ましくはC₂₋₄アルキニルが挙げられる。

【0055】

ハロゲン原子としては、F, Cl, Br, Iが挙げられる。
アリールとしては、5又は6員の芳香族炭化水素環からなる単環又は多環系の基を意味し、具体例としては、フェニル、ナフチル、トルイル、キシリル、フルオレニル、アントリル、ピフェニリル、テトラヒドロナフチル、クロマニル、2,3-ジヒドロ-1,4-ジオキサナフタレニル、インダニル及びフェナントリルが挙げられる。

20

【0056】

ヘテロシクリルとしては、アクリジニル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾジオキサソラン、1,3-ベンゾジオキサソール-5-イル、ベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル、シンノリニル、2,3-ジヒドロベンゾフラニル、ジオキサニル、モルホリノ、フラニル、イミダゾリジニル、イミダゾリニル、イミダゾリル、1H-インダゾリル、インドリニル、インドリル、3H-インドリル、イソインドリル、イソキノリニル、イソチアゾリル、イソオキサゾリル、モルホリニル、1,8-ナフチリジニル、オキサジアゾリル、1,3-オキサチオラニル、オキサゾリジニル、オキサゾリル、オキシラニル、パラチアジニル、フェナジニル、フェノチアジニル、フェノキサジニル、フタラジニル、ピペラジニル、ペペリジニル、プテリジニル、ピラニル、ピラジニル、ピラゾリジニル、ピラゾリニル、ピラゾロ[1,5-c]トリアジニル、ピラゾリル、ピリダジニル、ピリジル、ピリミジニル、ピリミジル、ピロリル、ピロリジニル、プリニル、キナゾリニル、キノリニル、4H-キノリジニル、キノキサリニル、テトラゾリジニル、テトラゾリル、チアジアゾリル、チアゾリジニル、チアゾリル、チエニル、チオモルホリニル、トリアジニル、およびトリアゾリルが挙げられる。

30

【0057】

アラルキルとしては、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチルなどが挙げられる。
モノアルキルアミノとしては、メチルアミノ、エチルアミノ、*n*-プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、*n*-ブチルアミノ、イソブチルアミノ、*tert*-ブチルアミノ、*n*-ペンチルアミノ、イソペンチルアミノ、ヘキシルアミノが挙げられる。

40

【0058】

ジアルキルアミノとしては、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジ*n*-プロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ジ*n*-ブチルアミノ、ジイソブチルアミノ、ジ*tert*-ブチルアミノ、ジ*n*-ペンチルアミノ、ジイソペンチルアミノ、ジヘキシルアミノが挙げられる。

【0059】

アシルアミノとしては、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ブチリルアミノ、イソ

50

ブチリルアミノ、バレリルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。

アシルとしては、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ベンゾイルが挙げられる。

【0060】

アルキルカルボニルオキシとしては、メチルカルボニルオキシ、エチルカルボニルオキシ、*n*-プロピルカルボニルオキシ、イソプロピルカルボニルオキシ、*n*-ブチルカルボニルオキシ、イソブチルカルボニルオキシ、*tert*-ブチルカルボニルオキシ、*n*-ペンチルカルボニルオキシ、イソペンチルカルボニルオキシ、ヘキシルカルボニルオキシが挙げられる。

【0061】

アリールカルボニルオキシとしては、フェニルカルボニルオキシ、ナフチルカルボニルオキシ、フルオレニルカルボニルオキシ、アントリルカルボニルオキシ、ピフェニルカルボニルオキシ、テトラヒドロナフチルカルボニルオキシ、クロマニルカルボニルオキシ、2,3-ジヒドロ-1,4-ジオキサナフタレニルカルボニルオキシ、インダニルカルボニルオキシ及びフェナントリルカルボニルオキシが挙げられる。

【0062】

アルコキシカルボニルとしては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、*tert*-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、イソペンチルオキシカルボニル及びヘキシルオキシカルボニルが挙げられる。

【0063】

アルコキシカルボニルアミノとしては、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、プロポキシカルボニルアミノ、イソプロポキシカルボニルアミノ、ブトキシカルボニルアミノ、イソブトキシカルボニルアミノ、*tert*-ブトキシカルボニルアミノ、ペンチルオキシカルボニルアミノ、イソペンチルオキシカルボニルアミノ及びヘキシルオキシカルボニルアミノが挙げられる。

【0064】

フルオロアルキルとしては、モノフルオロメチル、ジフルオロメチルが挙げられる。

パーフルオロアルキルとしては、 $C_n F_{2n+1}$ (*n*は1~6の整数)で表される直鎖または分岐鎖を有するパーフルオロアルキル、特にトリフルオロメチルが挙げられる。

【0065】

モノアルキルカルバモイルとしては、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、*n*-プロピルカルバモイル、イソプロピルカルバモイル、*n*-ブチルカルバモイル、イソブチルカルバモイル、*tert*-ブチルカルバモイル、*n*-ペンチルカルバモイル、イソペンチルカルバモイル、ヘキシルカルバモイルが挙げられる。

【0066】

ジアルキルカルバモイルとしては、ジメチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、ジ*n*-プロピルカルバモイル、ジイソプロピルカルバモイル、ジ*n*-ブチルカルバモイル、ジイソブチルカルバモイル、ジ*tert*-ブチルカルバモイル、ジ*n*-ペンチルカルバモイル、ジイソペンチルカルバモイル、ジヘキシルカルバモイルが挙げられる。

【0067】

モノアルキル置換スルファモイルとしては、メチルスルファモイル、エチルスルファモイル、*n*-プロピルスルファモイル、イソプロピルスルファモイル、*n*-ブチルスルファモイル、イソブチルスルファモイル、*tert*-ブチルスルファモイル、*n*-ペンチルスルファモイル、イソペンチルスルファモイル、ヘキシルスルファモイルが挙げられる。

【0068】

ジアルキル置換スルファモイルとしては、ジメチルスルファモイル、ジエチルスルファモイル、ジ*n*-プロピルスルファモイル、ジイソプロピルスルファモイル、ジ*n*-ブチルスルファモイル、ジイソブチルスルファモイル、ジ*tert*-ブチルスルファモイル、ジ*n*-ペンチルスルファモイル、ジイソペンチルスルファモイル、ジヘキシルスルファモイルが

10

20

30

40

50

挙げられる。

【0069】

アルキルスルホニルアミノとしては、メチルスルホニルアミノ、エチルスルホニルアミノ、*n*-プロピルスルホニルアミノ、イソプロピルスルホニルアミノ、*n*-ブチルスルホニルアミノ、イソブチルスルホニルアミノ、*tert*-ブチルスルホニルアミノ、*n*-ペンチルスルホニルアミノ、イソペンチルスルホニルアミノ、ヘキシルスルホニルアミノが挙げられる。

【0070】

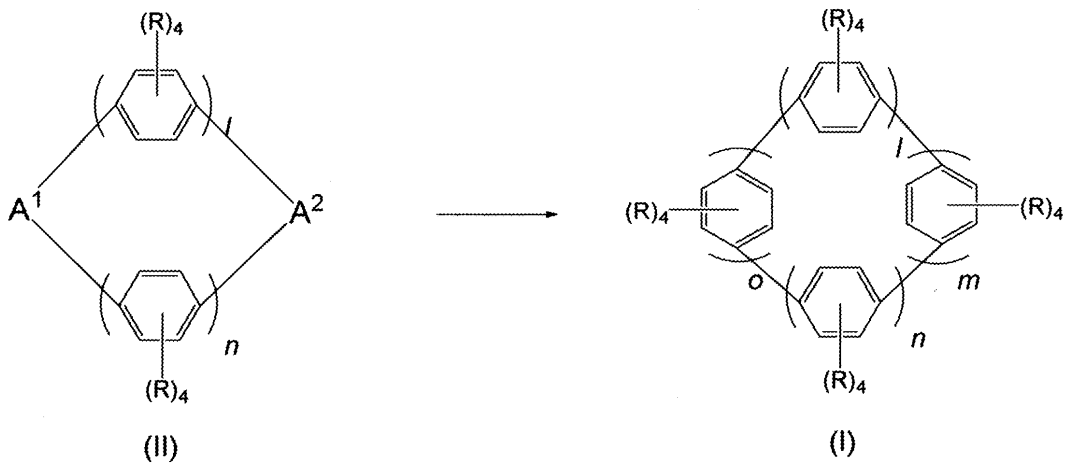
式(I I)の化合物1モルに対し(1)~(4)のいずれかの還元剤(reducing agent)を1当量~過剰量使用し、室温~溶媒の沸騰する温度下で1~24時間反応させることで式(I)の化合物を得ることができる(スキーム1)。

10

【0071】

【化14】

スキーム1



20

【0072】

(式中、*l*、*m*、*n*、*o*、*R*、*A*¹及び*A*²は、前記に定義される通りである。)

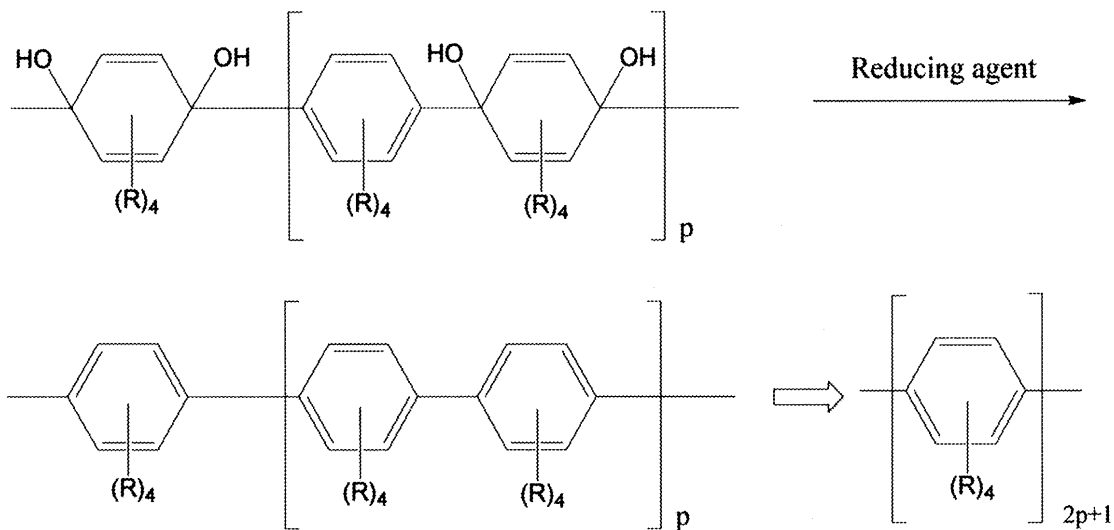
スキーム1の反応において、*A*¹及び*A*²は、以下のスキーム2のように反応し、1つのシクロヘキサジエン環に結合した2つの水酸基(OH)は還元剤によって除かれ、シクロヘキサジエン環はベンゼン環に還元される。本明細書において、*o* = 2*p* + 1、*m* = 2*p* + 1である。

30

【0073】

【化15】

スキーム2



40

50

【0074】

(式中、 p 、 R は、前記に定義される通りである。還元剤(reducing agent)は、前記の(1)~(4)に記載のものである)

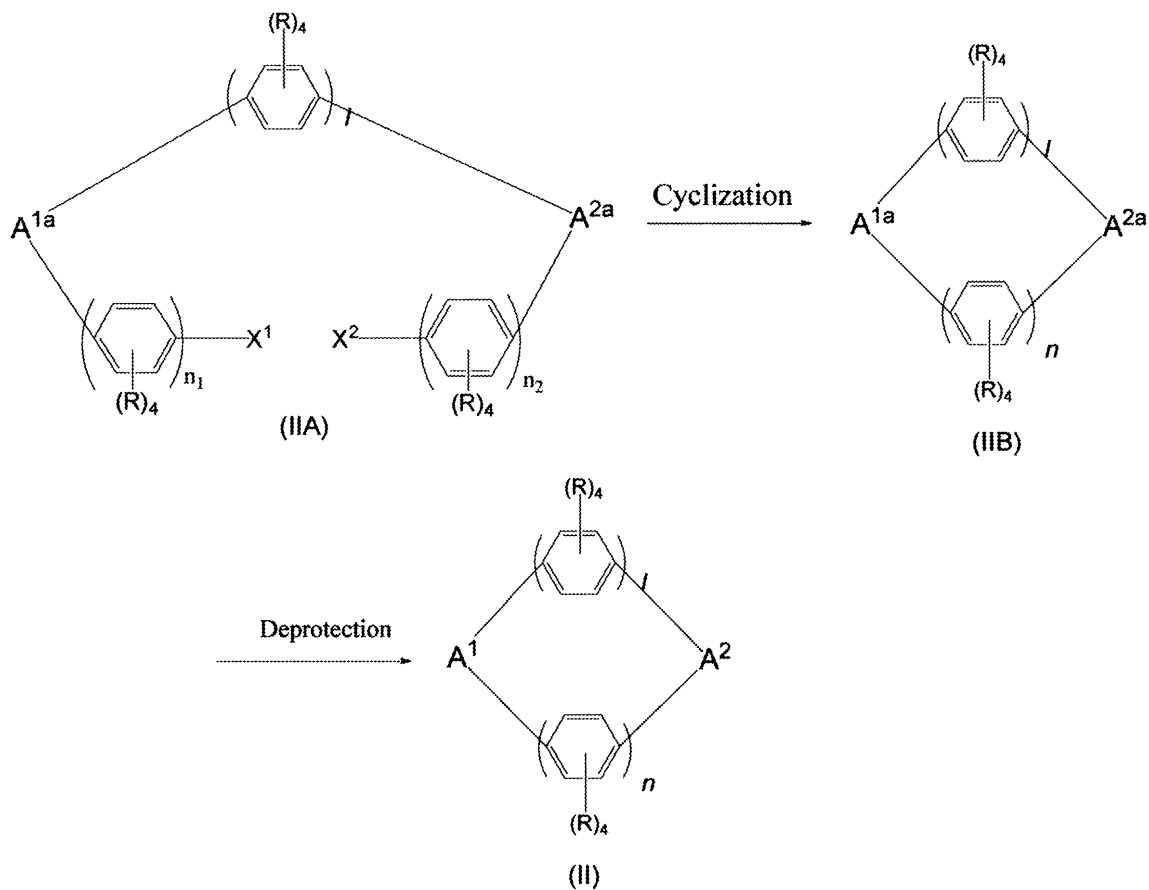
本発明において、下記スキーム3に従い、式(IIA)の化合物1モルに対し、環化触媒を触媒量から過剰量、必要に応じて塩基を触媒量から過剰量使用し、室温~溶媒の沸騰する温度で1~24時間反応させることで環化させて一般式(IIB)の化合物を得、さらに、一般式(IIB)の化合物1モルに対し酸または塩基を触媒量から過剰量使用し、0~100程度の温度で1~24時間反応させることで水酸基の保護基を脱保護し、一般式(II)の化合物を得ることができる。

【0075】

10

【化16】

スキーム3



20

30

【0076】

(式中、 n_1 、 n_2 、 n 、 l 、 X^1 、 X^2 、 R 、 A^{1a} 、 A^{2a} 、 A^1 及び A^2 は、前記に定義される通りである。但し、 $l = n = 2$ のとき、 A^1 及び A^2 における p がともに0である場合を除く。)

40

環化触媒としては、Pd金属(Pd(0))、Pd化合物(例えばPdCl₂、Pd(NO₃)₂、Pd(acac)₂、Pd(OAc)₂、Pd(dba)₂、Pd₂(dba)₃、Pd(PPh₃)₄)、PdCl(C₆H₄CH₂NH₂)(Sphos)、Ni化合物(例えばNi(cod)₂、NiCl₂(cod)など)、Pt化合物(例えばPt(cod)₂、PtCl₂、PtCl₂(cod)など)が挙げられる。

【0077】

塩基としては、ピリジン、ピピリジル、トリエチルアミン、ジメチルアミノピリジン、テトラブチルアンモニウムフルオライド、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属水酸化物などが挙げられる。

【0078】

R^1 が、 R で表される1~5個の置換基で置換されていてもよいフェニル基の場合、置

50

換基の数は1～3個が好ましく、1～2個がより好ましい。置換基としては、Rで表わされる置換基が例示され、好ましくはF、アルキル基、パーフルオロアルキル基が挙げられる。

【0079】

X¹、X²としては、Cl、Br、I、OTf、OTs、OMs、OSO₂C₄F₉、OSO₂Fなどが好ましい。

Sn含有基としては、Sn(R^b)₃ (R^bは同一または異なってアルキル基、アリアル基又はアラルキル基を示し、好ましくはアルキル基を示す)が挙げられる。

【0080】

Si含有基としては、Si(R^c)₃ (R^cは同一または異なってアルキル基、アリアル基又はアラルキル基を示し、好ましくはアルキル基を示す)が挙げられる。

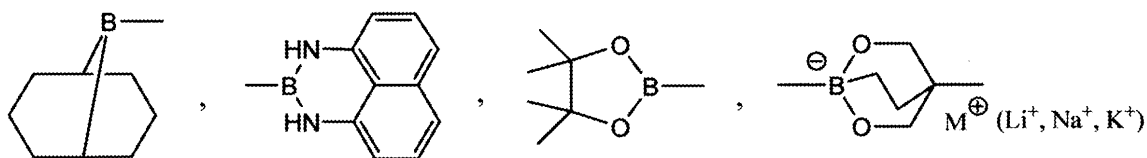
10

【0081】

B含有基としては、B(OH)₂、B(R^d)₂ (R^dは同一または異なってアルキル基、アルコキシ基、フッ素原子を示すか、2つのR^d基がBと一緒に環状の含ホウ素アルキル基を示す。)

【0082】

【化17】



20

【0083】

などが挙げられる。

【0084】

Sn、Si、B含有基の導入は、ハロゲン-金属交換反応、もしくは、ニッケル、パラジウム触媒、IrH(CO)(PPh₃)₃、Ir₂(cod)₂Cl₂、Ir₂(cod)₂(MeO)₂などのイリジウム触媒を用いて常法に従い行うことができる。

【0085】

脱保護のための酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸などの鉱酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸などの有機酸が挙げられる。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属炭酸水素塩、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム-t-ブトキシドなどのアルカリ金属アルコキシドが挙げられる。

30

【0086】

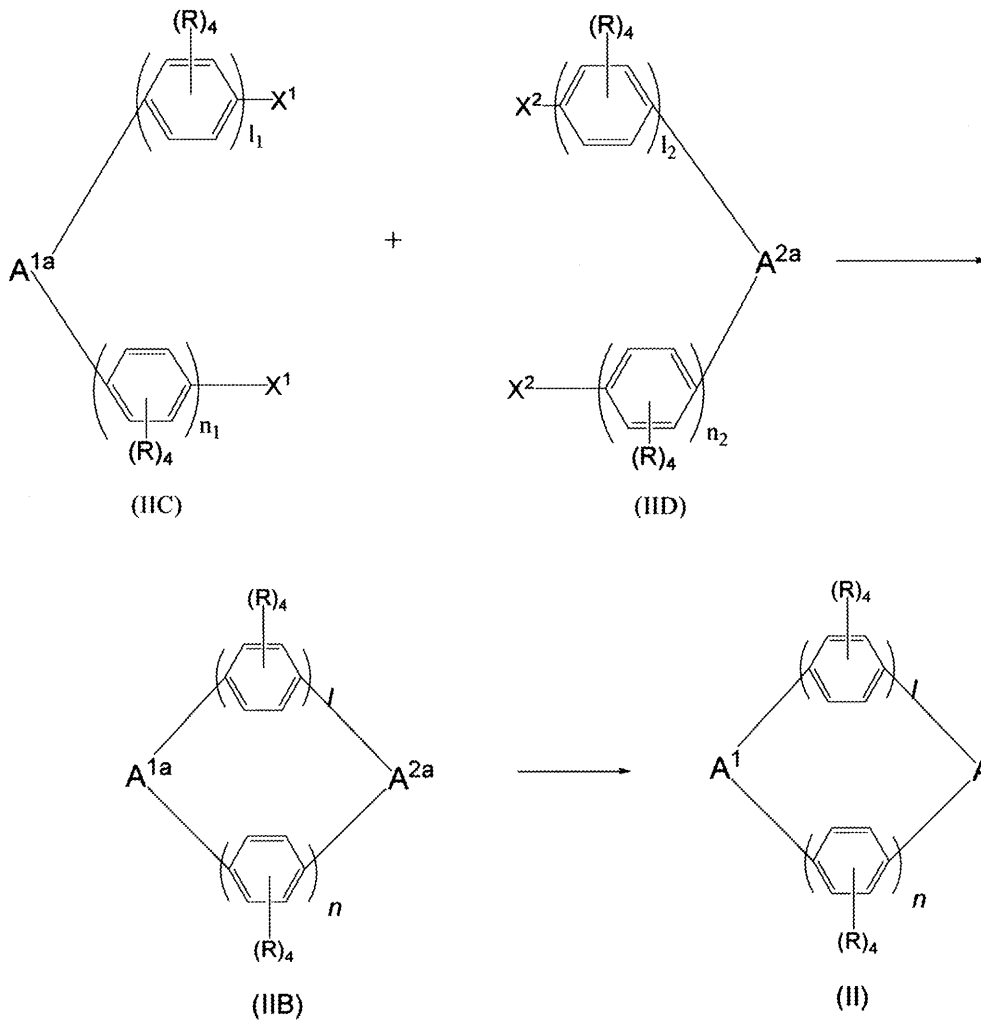
さらに、下記スキーム4に従い、一般式(IIC)の化合物1モルに対し下記式(IID)の化合物を1モル程度、環化触媒を触媒量から過剰量を使用し、室温～溶媒の沸騰する温度で1～24時間反応させることで環化させて一般式(IIB)の化合物を得、さらに一般式(IIB)の化合物1モルに対し、酸または塩基を触媒量から過剰量使用し、0～100程度の温度で1～24時間反応させることで水酸基の保護基を脱保護し、一般式(II)で表される化合物を得ることができる。環化触媒、塩基、酸などは、上記のものを使用できる。

40

【0087】

【化18】

スキーム4



10

20

30

40

【0088】

(式中、 n_1 、 n_2 、 n 、 l_1 、 l_2 、 l 、 X^1 、 X^2 、 R 、 A^{1a} 、 A^{2a} 、 A^1 、 A^2 は前記に定義される通りである。但し、 $l = n = 2$ のとき、 A^1 及び A^2 における p がともに0である場合を除く。)

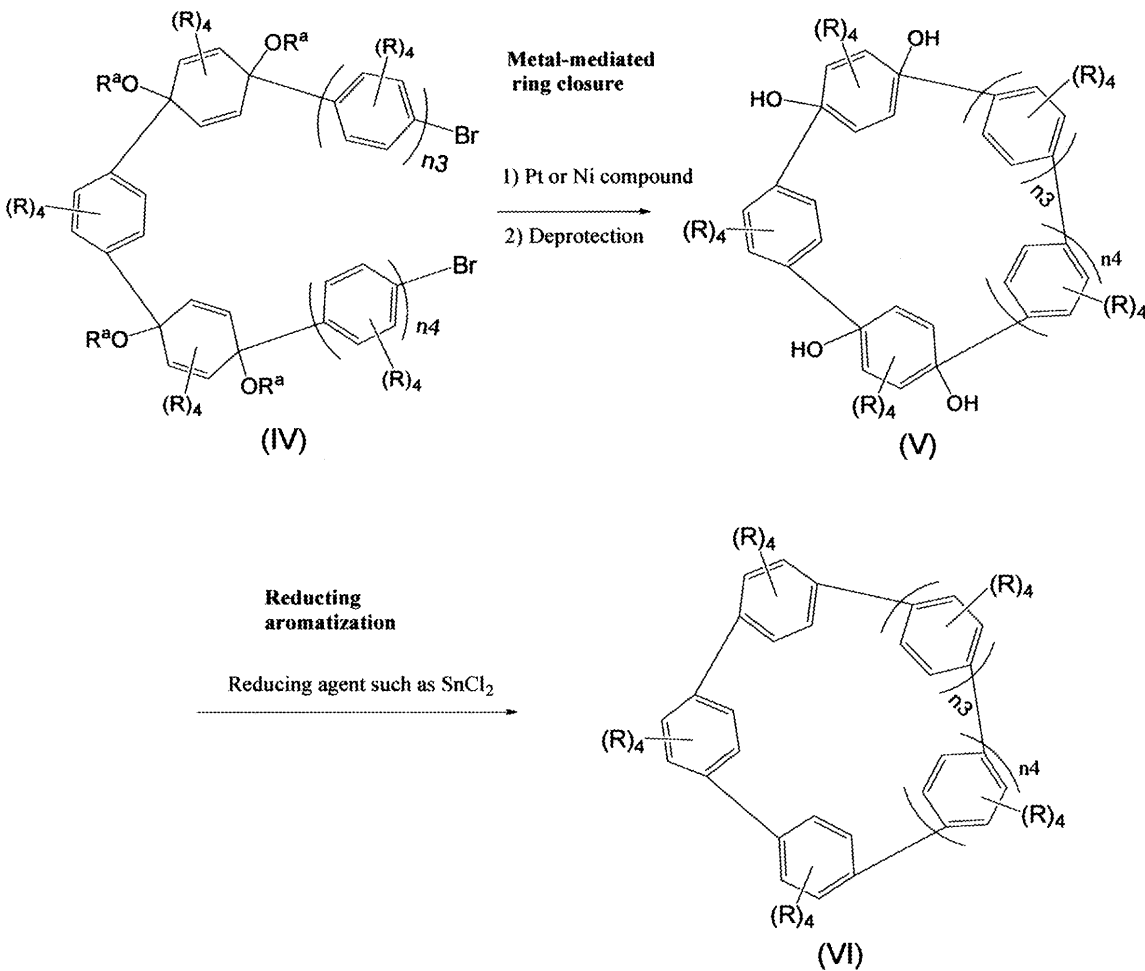
スキーム3、4の環化反応は、檜山クロスカップリング(Hiyama Cross Coupling)、鈴木・宮浦クロスカップリング(Suzuki-Miyaura Cross Coupling)、右田・小杉・スティルクロスカップリング(Migita-Kosugi-Stille Cross Coupling)の通常反応条件に従うことができる。例えば右田・小杉・スティルクロスカップリングでは、トリアルキルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン化合物を使用することができる。

【0089】

本発明の5個のフェニレン基がパラ位で1,4-結合したシクロパラフェニレン化合物は、以下のスキーム5に従って合成することができる。

【0090】

【化19】
スキーム5



10

20

【0091】

(式中、Rは前記に定義されるとおりである。R^aは同一又は異なって、水酸基の保護基を示し、好ましくはトリエチルシリル基等のトリアルキルシリル基を示す。n₃は1以上の整数、n₄は1以上の整数、n₃ + n₄ = 5 ~ 20の整数を示す。)

原料である一般式(V)の化合物は、文献(Xia, J.; Jasti, R. Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 2474.)に記載の方法に準じて得ることができる。

【0092】

一般式(IV)の化合物は、Pt化合物又はNi化合物と環化反応(Metal-mediated ring closure)させ、さらに脱保護(deprotection)することで、一般式(V)の環状化合物を得ることができる。Pt化合物としてはPt(cod)₂が挙げられ、Ni化合物としてはNi(cod)₂が挙げられる(codは1,5-シクロオクタジエンである)。環化反応は、溶媒中で、式(IV)の化合物1モルに対し、Pt化合物又はNi化合物を1モルから過剰量、好ましくは2~3モル、2,2'-ビピリジル(bpy)等の塩基を1モルから過剰量、好ましくは2~3モル使用し、室温から溶媒の沸騰する温度下に1~24時間反応することで反応は有利に進行する。スキーム1~5で使用される溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。

【0093】

得られた環化生成物は、保護基がトリエチルシリル基等のトリアルキルシリル基の場合、溶媒中でフッ化テトラ-n-ブチルアンモニウム(TBAF)により脱保護されてRa=Hの化合物(V)を得ることができる。環化生成物1モルに対し、TBAFを1モルから過剰量、好ましくは3~6モル程度使用し、室温から溶媒の沸騰する温度下に1~24時間反応することで反応は

30

40

50

有利に進行する。溶媒は、上記の溶媒を使用できる。

【0094】

上記ではR^aで表される保護基がトリアルキルシリル基の場合を例に取り説明したが、他の水酸基の保護基の場合、その保護基に通常使用される脱保護条件を用いることで容易に脱保護できる。

【0095】

化合物(V)1モルに対し、SnCl₂又はその水和物などの還元剤を1当量から過剰量、好ましくは2当量から過剰量使用し、溶媒中で、室温から80 程度の温度下に1~24時間反応させることにより還元芳香族化を行い、目的の化合物(I)を得ることができる。溶媒としては、上記の溶媒が挙げられ、好ましくはTHFが挙げられる。

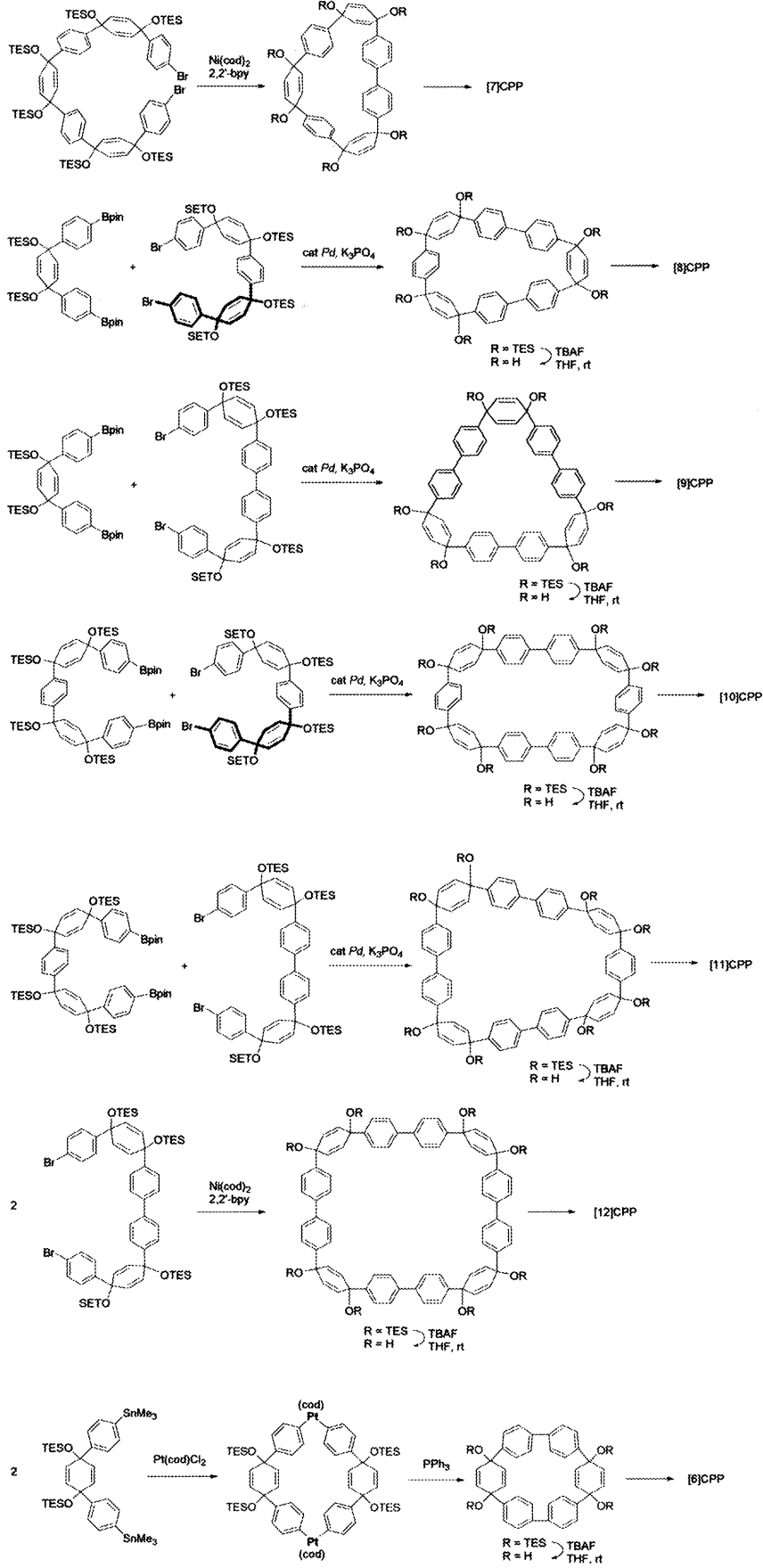
10

【0096】

本発明の製造方法において、6, 7, 8, 9, 10, 11, もしくは12個の1, 4-フェニレン基が環状に連結された化合物([6]-[12]CPP) は、下記のように製造できる。

【0097】

【化 2 0】



10

20

30

40

【 0 0 9 8 】

50

上記の二量化反応は、Pt化合物又はNi化合物を用い、スキーム1の化合物(IIA)から化合物(II)の反応と同様にして得ることができる。原料化合物は、低濃度で反応させることで分子内環化反応よりも分子間の環化反応の比率を高めることができる。得られた環化生成物は、スキーム1と同様の条件化に保護基(TES)を脱保護し、還元芳香族化反応を行うことで、目的とする環化生成物を得ることができる。

【実施例】

【0099】

以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されないことは言うまでもない。

実施例1：[5]CPPの合成

本実施例では、以下のスキーム6に従い、5つの1,4-フェニレン基が環状に結合した化合物([5]CPP)を得た。

【0100】

【 0 1 0 2 】

THF/CH₃CN/H₂O (1000 mL/400 mL/500 mL)の混合溶液に、化合物(2)(64.7 g, 200 mmol)とヨードベンゼンジアセタート(1.2 equiv)(77.8 g, 240 mmol)をそれぞれ、固体のまま1時間かけて交互に室温で加えた。室温で11時間攪拌した後、飽和NaHCO₃水溶液でクエンチし、CH₂Cl₂で抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗反応物をTHFで洗浄することで、4-プロモフェニル-4'-ヒドロキシシクロヘキサジエノン(3)を得た。化合物(1)から化合物(3)の2工程の収率は82%であった。

【 0 1 0 3 】

化合物(3)(10.0 g, 37.7 mmol)のTHF (150 mL)溶液に、NaH(1.3 equiv)(1.96 g, 49.0 mmol, 60% in mineral oil)のTHF(100mL)懸濁液を-78 で加えた。-78 で30分間攪拌した後、4-プロモ-4'-(tert-ブチルジメチルシリルオキシ)ピフェニル(2.1 equiv)(28.8 g, 79.2 mmol)のTHF(220mL)溶液とブチルリチウムのヘキサン溶液(2.2 equiv)(56.0 mL, 1.49 M, 83.2 mmol)より調整した4-リチオ-4'-(tert-ブチルジメチルシリルオキシ)ピフェニル(4)の溶液を-78 で加えた。-78 で2時間攪拌した後、飽和NH₄Cl水溶液でクエンチし、酢酸エチルで抽出した。さらに、有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮し、中間化合物(5)を混合物として得た。

10

【 0 1 0 4 】

化合物(5)を含む混合物とイミダゾール (4.0 equiv) (10.3 g, 151 mmol)のDMF(100 mL)溶液に、TESCl (3.0 equiv)(19.0 mL, 113 mmol)を、室温で加えた。室温から40 °Cで9時間攪拌した後、飽和NaHCO₃水溶液でクエンチし、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮し、中間化合物(6)を混合物として得た。

20

【 0 1 0 5 】

化合物(6)を含む混合物のDMF(70 mL)溶液に、LiOH・H₂O (2.5 equiv)(8.30 g, 198 mmol)を固体のまま室温で加えた。室温で11時間攪拌した後、反応溶液に酢酸エチルを加えた。有機層を水、さらに飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル= 8/1)により精製することで、化合物(7)を得た。化合物(3)から化合物(7)の3工程の全収率は92%であった。

【 0 1 0 6 】

化合物(7) (10.0 g, 15.1 mmol)のTHF/CH₃CN/H₂O (80 mL/20 mL/25 mL)混合溶液に、ヨードベンゼンジアセタート(1.5 equiv) (7.30 g, 22.6 mmol)を固体のまま30分かけて室温で加えた。室温で2.5時間反応させた後、飽和NaHCO₃水溶液でクエンチし、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮し、中間化合物(8)を混合物として得た。

30

【 0 1 0 7 】

化合物(8)を含む混合物のTHF (50 mL)溶液に、NaH(1.3 equiv) (0.788 g, 19.6 mmol, 60% in mineral oil)のTHF(75 mL)懸濁液を-78 で加えた。-78 で1時間攪拌した後、1,4-ジプロモベンゼン(2.1 equiv) (7.50 g, 31.7 mmol)のTHF(100mL)溶液とブチルリチウムのヘキサン溶液(2.2 equiv)(21.0 mL, 1.55 M in hexane, 33.2 mmol)より調整した4-プロモフェニルリチウム(9)の溶液を-78 で加えた。-78 で2.5時間攪拌した後、飽和NH₄Cl水溶液でクエンチし、酢酸エチルで抽出した。さらに、有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮し、中間化合物(10)を混合物として得た。

40

【 0 1 0 8 】

化合物(10)を含む混合物とイミダゾール (4.0 equiv) (4.10 g, 60.4 mmol)のDMF(50 mL)溶液に、TESCl (3.0 equiv) (7.60 mL, 45.3 mmol)を、室温で加えた。室温から40 °Cで10時間攪拌した後、飽和NaHCO₃水溶液でクエンチし、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル= 20/1)により精製することで、化合物(11)を得た。化合物(7)から化合物(11)の3工程の全収率は53%であった。

【 0 1 0 9 】

Ni(cod)₂(0.52 g, 1.88 mmol)と2,2'-ビピリジル (0.29 g, 1.88 mmol)のTHF (70 mL

50

) 溶液を50 mLで30分攪拌した。得られた混合溶液を化合物(11) (1.00 g, 0.94 mmol)のTHF (400 mL)溶液に室温で加えた。加熱還流下、17時間攪拌した後、反応溶液をセライト濾過し、酢酸エチルで洗浄した。濾液を濃縮した後、分取用ゲル浸透クロマトグラフィーにより精製することで、化合物(12a)を63%の収率で得た。

【0110】

化合物(12a) (0.50 g, 0.55 mmol)のTHF (5 mL)溶液にTBAFのTHF溶液(4.2 equiv)(2.30 mL, 1.00 M, 2.30 mmol)を室温で加えた。室温で2時間反応させた後、反応溶液に水を加えた。THFを留去した後、濾過し、濾過物の固体を水、クロロホルムで洗浄することで、化合物(12b)を94%の収率で得た。

【0111】

化合物(12b) (22.5 mg, 0.05 mmol)とSnCl₂·2H₂O (10 equiv)(112.8 mg, 0.50 mmol)のTHF溶液60 mLで6時間攪拌した。その後、反応溶液に10%NaOH水溶液を加え、CH₂Cl₂で抽出し、さらに、有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物をCH₂Cl₂に溶解しショートシリカゲルパッド(ヘキサン/CH₂Cl₂= 1:1 to 1:2)に通した。濾液を濃縮した後、58%の収率で[5]CPPを濃紫色固体として得た。

【0112】

[5]CPPは、空气中で比較的安定であり、トルエン、THF、CHCl₃、CH₂Cl₂、アセトン等の汎用有機溶媒に溶解した。化合物(12b)から[5]CPPを得るSnCl₂を用いた還元反応は、通常酸性溶媒中で実施するが、酸性溶媒中では化合物(1) ([5]CPP)は得られなかった。従って、この還元的芳香族化反応は中性条件で行うことが望ましい。[5]CPPの構造は、NMRと質量分析により決定された。¹H NMRスペクトルは、CDCl₃中、25 °Cで測定し、7.85 ppmに1つのシングレットが観測された。これは[5]CPPが非常に対称な化合物であることを示すとともに、パラフェニレン単位はNMR測定時に室温で自由回転可能であることを示している。その化学シフト値は、[6]CPP及び[7]CPP (各々 7.63及び7.48 ppm)と比較して0.2 ppm及び0.37 ppm低磁場シフトしていた。¹³C NMRでは、126.61 ppmと131.97 ppmに2つのシグナルが観測された。MALDI-TOFマスマスペクトルでは、[5]CPPに由来する分子イオンピークがm/z = 380.1136で観測され、その同位体パターンは計算値とよい一致を示した。[5]CPPのクロロホルム溶液の紫外可視吸収スペクトルを図1に示す。[5]CPPのCHCl₃溶液は暗紫色であった。335 nmに極大吸収を示すとともに(吸光係数(ε)は6.82 × 10⁴ M⁻¹ cm⁻¹)、600nm付近までブロードリングしたスペクトルが得られた。理論計算(TD-DFT計算)により、短波長側の強い吸収は縮退したHOMO-1、HOMO-2からLUMOおよびHOMOから縮退したLUMO+1、LUMO+2への遷移であり、長波長側のブロードな弱い吸収はHOMO-LUMO遷移であることが分かった。さらに、HOMO-LUMOギャップを見積もったところ、2.47 eVであった。また、電気化学測定(サイクリックボルタンメトリー測定)を行った(図2)。その結果、1,1,2,2-テトラクロロエタン中で、2つの可逆的な酸化波が0.13、0.27 V (vs. Fe/Fc⁺)に観測された。同じ測定をTHF中で行うと、非可逆な酸化波が+0.10 V, +0.30 V (vs. Fe/Fc⁺)に、2つの擬可逆的な還元波が-1.59、-1.91 V (vs. Fe/Fc⁺)に観測された。

【0113】

実施例で得られた化合物の物性値を以下に示す。

化合物(6): ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) 0.23 (s, 6H, -SiMe₂t-Bu), 0.60 (q, 6H, J = 7.6 Hz, -SiEt₃), 0.60 (q, 6H, J = 7.6 Hz, -SiEt₃), 0.93 (t, 9H, J = 7.6 Hz, -SiEt₃), 0.94 (t, 9H, J = 7.6 Hz, -SiEt₃), 1.00 (s, 9H, -SiMe₂t-Bu), 5.94 (d, 2H, J = 10.0 Hz, -CH=CH-), 6.04 (d, 2H, J = 10.0 Hz, -CH=CH-), 6.89 (d, 2H, J = 8.8 Hz, -Ar), 7.21 (d, 2H, J = 8.4 Hz, -Ar), 7.36 (d, 2H, J = 8.4 Hz, -Ar), 7.37 (d, 2H, J = 8.8 Hz, -Ar), 7.46 (m, 4H, -Ar); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) -4.38, 6.41, 6.45, 7.03, 18.24, 25.70, 71.23, 120.332, 121.12, 126.17, 126.41, 127.70, 127.96, 128.09, 131.01, 131.15, 131.50, 131.85, 133.73, 139.80, 144.14, 145.22, 155.30; HR MS (FAB-MS) m/z: Calcd for C₄₂H₆₁BrO₃Si₃(M)⁺, 776.3112, found 776.3102; IR (neat) 737, 823, 839, 914, 1074, 1263, 1472, 1493, 2876, 2955.

【0114】

10

20

30

40

50

化合物(7): ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 0.60 (q, 6H, $J = 7.2$ Hz, $-\text{SiEt}_3$), 0.62 (q, 6H, $J = 7.2$ Hz, $-\text{SiEt}_3$), 0.94 (t, 9H, $J = 7.6$ Hz, $-\text{SiEt}_3$), 0.96 (t, 9H, $J = 7.6$ Hz, $-\text{SiEt}_3$), 4.87 (s, 1H, $-\text{OH}$), 5.94 (d, 2H, $J = 10.0$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 6.04 (d, 2H, $J = 10.4$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 6.89 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.22 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.35 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.38 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.46 (m, 4H, $-\text{Ar}$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 5.76, 6.41, 6.44, 6.55, 7.03, 25.62, 71.22, 71.23, 115.64, 121.13, 126.20, 126.38, 127.70, 128.25, 131.02, 131.15, 131.84, 133.39, 139.67, 144.20, 145.21, 155.18; HRMS (FAB-MS) m/z : Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{BrO}_3\text{Si}_2(\text{M})^+$, 662.2247, found 662.2218; IR (neat) 729, 818, 909, 1005, 1435, 1238, 1263, 1479, 1495, 1605, 2876, 2955, 3251 (br).

10

【 0 1 1 5 】

化合物(11): ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 0.56 (q, 12H, $J = 8.0$ Hz, $-\text{SiEt}_3$), 0.62 (q, 12H, $J = 8.0$ Hz, $-\text{SiEt}_3$), 0.91 (t, 18H, $J = 7.6$ Hz, $-\text{SiEt}_3$), 0.94 (t, 9H, $J = 7.6$ Hz, $-\text{SiEt}_3$), 5.90 (d, 4H, $J = 10.0$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 6.02 (d, 4H, $J = 10.4$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7.16 (dd, 4H, $J = 6.8, 2.0$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.24 (s, 2H, $-\text{Ar}$), 7.35 (dd, 4H, $J = 6.8, 2.0$ Hz, $-\text{Ar}$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 6.39, 6.45, 7.01, 7.03, 71.11, 71.23, 121.10, 125.74, 125.77, 127.60, 131.10, 131.69, 144.98, 145.17; HRMS (FAB-MS) m/z : Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{80}\text{Br}_2\text{O}_4\text{Si}_4(\text{M})^+$, 1064.3480, found 1064.3424; IR (neat) 540, 716, 733, 961, 1011, 1072, 1188, 1240, 1406, 1456, 1479, 2876, 2910, 2953.

20

【 0 1 1 6 】

化合物(12a): ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 0.61 (q, 12H, $J = 8.4$ Hz, $-\text{SiEt}_3$), 0.65 (q, 12H, $J = 8.0$ Hz, $-\text{SiEt}_3$), 5.59 (d, 4H, $J = 10.0$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 5.87 (s, 4H, $-\text{Ar}$), 6.35 (d, 4H, $J = 10.0$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7.43 (s, 8H, $-\text{Ar}$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 6.45, 6.46, 6.93, 7.02, 69.67, 71.91, 124.75, 127.41, 128.64, 132.37, 132.44, 139.85, 143.53, 144.46; HRMS (MALDI-TOF) m/z : Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{80}\text{O}_4\text{Si}_4\text{Ag}(\text{M} + \text{Ag})^+$, 1011.4185, found 1011.4126; IR (neat) 741, 962, 1012, 1088, 1168, 1238, 1415, 2875, 2955.

【 0 1 1 7 】

化合物(12b): ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 4.40 (s, 2H, $-\text{OH}$), 4.92 (s, 2H, $-\text{OH}$), 5.60 (d, 4H, $J = 10.0$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 5.97 (s, 4H, $-\text{Ar}$), 6.45 (d, 4H, $J = 10.0$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7.52 (t, 4H, $J = 8.8$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.55 (t, 4H, $J = 8.8$ Hz, $-\text{Ar}$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 68.48, 70.28, 125.62, 127.80, 129.27, 133.50, 133.57, 140.00, 143.73, 145.81; HRMS (ESI-TOF) m/z : Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Na}(\text{M} + \text{Na})^+$, 471.1572, found 471.1498; IR (KBr) 584, 770, 827, 951, 1032, 1192, 1398, 3325 (br); dp 273 °C.

30

[5]CPP: ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 7.85 (s, 20H, $-\text{Ar}$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 126.61, 131.97; HRMS (MALDI-TOF) m/z : calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{20}[\text{M}]^+$: 380.1560, found 380.1136.

【 0 1 1 8 】

実施例 2 : [5]CPPの合成

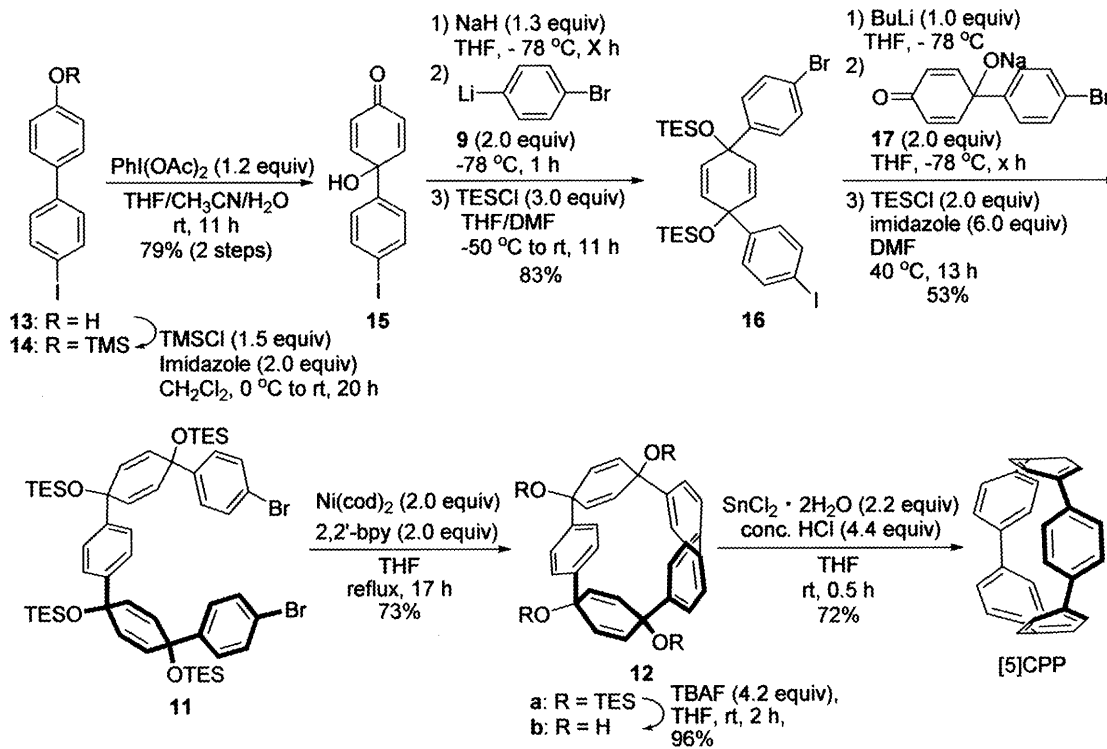
本実施例では、以下のスキーム7に従い、5つの1,4-フェニレン基が環状に結合した化合物([5]CPP)を得た。

40

【 0 1 1 9 】

【化22】

スキーム7



10

20

【0120】

4-ヨード-4'-ヒドロキシビフェニル(13)(25.0 g, 84.4 mmol)とイミダゾール(2.0 equiv)(11.5 g, 168.9 mol)の CH_2Cl_2 (150 mL)溶液にクロロトリメチルシラン(1.5 equiv)(16.1 mL, 126.6 mmol)を0 で20分かけて加えた。得られた混合物を室温まで温め、室温で20時間反応させた後、飽和 NaHCO_3 水溶液でクエンチし、 CH_2Cl_2 で抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、 Na_2SO_4 で乾燥させ、減圧濃縮し、化合物(14)を得た。

【0121】

THF/ $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (500 mL/125 mL/200 mL)混合溶液に、化合物(14)(30.5 g, 82.8 mmol)とヨードベンゼンジアセタート(1.2 equiv)(32.0 g, 99.4 mmol)をそれぞれ、固体のまま1時間かけて交互に室温に加えた。室温で11時間攪拌した後、飽和 NaHCO_3 水溶液でクエンチし、 CH_2Cl_2 で抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、 Na_2SO_4 で乾燥させ、減圧濃縮した。粗反応物をTHFで洗浄することで、4-ヨードフェニル-4'-ヒドロキシシクロヘキサジエノン(15)を得た。化合物(13)から化合物(15)の2工程の収率は79%であった。

【0122】

4-ヨードフェニル-4'-ヒドロキシシクロヘキサジエノン(15)(10.0 g, 32.0 mmol)のTHF(100 mL)溶液に、NaH(1.3 equiv)(1.00 g, 41.6 mmol, 60% in mineral oil)のTHF(100 mL)懸濁液を -78°C で加えた。 -78°C で1時間攪拌した後、1,4-ジプロモベンゼン(2.0 equiv)(15.1 g, 64.0 mmol)のTHF(100 mL)溶液とブチルリチウムのヘキサン溶液(2.2 equiv)(45.2 mL, 1.56 M, 70.4 mmol)より調整した4-ブロモフェニルリチウム(9)の溶液を -78°C で加えた。 -78°C で2時間攪拌した後、TESCI(3.0 equiv)(16.0 mL, 96 mmol)のDMF(75 mL)溶液を -50°C で加えた。得られた混合物を室温まで温めた後、室温で11時間反応させた後、飽和 NaHCO_3 水溶液でクエンチし、酢酸エチルで抽出し、 Na_2SO_4 で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(ヘキサン / 酢酸エチル= 100/1)により精製することで、化合物(16)を80%の収率で得た。

【0123】

化合物(16)(3.47 g, 4.97 mmol)のTHF(70 mL)溶液にブチルリチウムのヘキサン溶液(1.0 equiv)(3.20 mL, 1.57 M, 4.97 mmol)を -78°C で加えた。 -78°C で1時間攪拌した後、化合物(3)(2.0 equiv)(2.64 g, 9.95 mmol)のTHF(50 mL)溶液に、NaH(2.6 equiv)(0.31 g,

30

40

50

12.9 mmol, 60% in mineral oil)のTHF(50mL)懸濁液を-78 °Cで加えることで調整した脱プロトン化体(17)の溶液を-78 °Cで加えた。-78 °Cで4時間攪拌した後、飽和NH₄Cl水溶液でクエンチし、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮し、中間ジオール化合物を混合物として得た。さらに、その混合物とイミダゾール(6.0 equiv)(2.03 g, 29.8 mmol)のDMF(50 mL)溶液に、TESCl(4.0 equiv)(3.30 mL, 19.9 mmol)を、室温で加えた。室温から40 °Cで13時間攪拌した後、飽和NaHCO₃水溶液でクエンチし、酢酸エチルで抽出し、さらに、有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(ヘキサン100%)により精製することで、化合物(11)を得た。化合物(16)から化合物(11)の2工程のトータルの収率は53%であった。

10

【0124】

Ni(cod)₂(2.0 equiv)(1.04 g, 3.76 mmol)と2,2'-ビピリジル(2.0 equiv)(0.58 g, 3.76 mmol)のTHF(140 mL)溶液を50 °Cで30分攪拌した。得られた混合溶液を11(2.00 g, 1.88 mmol)のTHF(800 mL)溶液に室温で加えた。加熱還流下、17時間攪拌した後、反応溶液をセライト濾過し、酢酸エチルで洗浄した。濾液を濃縮した後、分取用ゲル浸透クロマトグラフィーにより精製することで、化合物(12a)を73%の収率で得た。

【0125】

化合物(12a)(1.24 g, 1.37 mmol)のTHF(8 mL)溶液にTBAFのTHF溶液(4.2 equiv)(5.75 mL, 1.00 M in THF, 5.75 mmol)を室温で加えた。室温で2時間反応させた後、溶媒を除去した。粗生成物を水、CH₂Cl₂で洗浄することで、化合物(12b)を96%の収率で得た。

20

【0126】

SnCl₂ · 2H₂O(2.2 equiv)(0.65 g, 2.88 mmol)のTHF溶液に濃塩酸溶液(4.4 equiv)(0.48 mL, 12 N, 5.75 mmol)を室温で加えた。室温で30分間攪拌した後、化合物(12b)(0.54 g, 1.20 mmol)を固体で添加し、さらに室温で30分間攪拌した。反応溶液に10%NaOH水溶液を加え、CH₂Cl₂で抽出し、さらに、有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物をCH₂Cl₂に溶解しショートシリカゲルパッド(CH₂Cl₂100%)に通した。濾液を濃縮した後、72%の収率で[5]CPPを濃紫色固体として得た。

【0127】

化合物(15): ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz) 2.35 (s, 1H, -OH), 6.24 (d, 2H, J = 10.0 Hz, -CH=CH-), 6.84 (d, 2H, J = 10.0 Hz, -CH=CH-), 7.22 (d, 2H, J = 8.8 Hz, -Ar), 7.71 (d, 2H, J = 8.4 Hz, -Ar); ¹³C NMR(CDCl₃, 100 MHz) 70.78, 94.25, 127.21, 127.29, 138.01, 138.47, 150.03, 185.30; HRMS(EI-MS) m/z: Calcd for C₁₂H₉IO₂(M)⁺, 311.9647, found 311.9008; IR(KBr) 729, 821, 862, 942, 1003, 1071, 1356, 1396, 1475, 1612, 1662, 2873, 2951, 3392; mp 165.5 °C.

30

【0128】

化合物(16): ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz) 0.59 (q, 6H, J = 8.0 Hz, -SiEt₃), 0.59 (q, 6H, J = 7.6 Hz, -SiEt₃), 0.92 (t, 9H, J = 8.0 Hz, -SiEt₃), 0.92 (t, 9H, J = 7.6 Hz, -SiEt₃), 5.94 (s, 4H, -CH=CH-), 7.04 (d, 2H, J = 8.4 Hz, -Ar), 7.17 (d, 2H, J = 8.4 Hz, -Ar), 7.39 (d, 2H, J = 8.8 Hz, -Ar), 7.58 (d, 2H, J = 8.4 Hz, -Ar); ¹³C NMR(CDCl₃, 100 MHz) 6.39, 6.99, 71.07, 71.14, 92.97, 121.29, 127.60, 127.86, 131.25, 131.35, 131.39, 137.23, 144.95, 145.67; HRMS(FAB-MS) m/z: Calcd for C₃₀H₄₂BrIO₂Si₂, 696.0951, found 696.0962; IR(KBr) 729, 859, 958, 1003, 1074, 1145, 1317, 1355, 1397, 1457, 1607, 2872, 2849; mp 61.6 °C.

40

【0129】

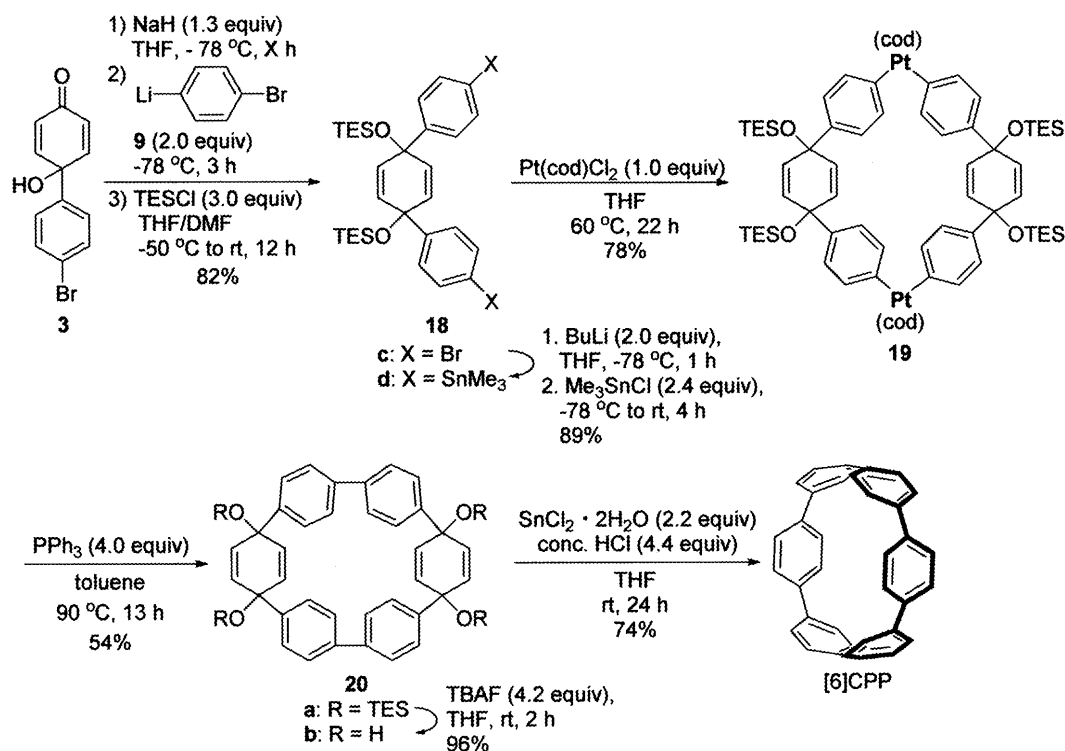
実施例3:[6]CPPの合成

本実施例では、以下のスキーム8に従い、6つの1,4-フェニレン基が環状に結合した化合物([6]CPP)を得た。

【0130】

【化23】

スキーム8



10

20

【0131】

4-プロモフェニル-4'-ヒドロキシシクロヘキサジエノン(3) (10.0 g, 37.7 mmol)のTHF (80 mL)溶液に、NaH(1.3 equiv)(1.18 g, 49.0 mmol, 60% in mineral oil)のTHF(100 mL)懸濁液を-78 °Cで加えた。-78 °Cで1時間攪拌した後、1,4-ジプロモベンゼン(2.0 equiv)(18.7 g, 79.2 mmol)のTHF(220 mL)溶液とブチルリチウムのヘキサン溶液(2.2 equiv)(54.0 mL, 1.54 M, 83.0 mmol)より調整した4-プロモフェニルリチウム(9)の溶液を-78 °Cで加えた。-78 °Cで3時間攪拌した後、TESCI (3.0 equiv)(19.0 mL, 113.2 mmol)のDMF(100 mL)溶液を-50 °Cで作用させた。得られた混合物を室温まで温めた後、室温で12時間反応させた後、飽和NaHCO₃水溶液でクエンチし、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物の固体をヘキサンで洗浄することで、化合物(18c)を得た。化合物(3)から化合物(18c)の2工程のトータルの収率は82%であった。

30

【0132】

化合物(18c) (4.00 g, 6.15 mmol)のTHF (40 mL)溶液に、ブチルリチウムのヘキサン溶液(2.0 equiv)(8.30 mL, 1.49 M, 12.3 mmol)を-78 °Cで加えた。-78 °Cで1時間攪拌した後、トリメチルスズクロリド(2.0 equiv)(2.94 g, 14.8 mmol)のTHF(1 mL)の溶液を-78 °Cで加えた。得られた混合物を室温まで温めた後、室温で4時間反応させた後、飽和NH₄Cl水溶液でクエンチし、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物を分取用ゲル浸透クロマトグラフィーにより精製することで、化合物(18d)を89%の収率で得た。

40

【0133】

化合物(18d) (0.36 g, 0.97 mmol)とPt(cod)Cl₂(1.0 equiv)(0.79 g, 0.97 mmol)のTHF (50 mL)溶液を60 °Cで22時間攪拌した。その後、反応溶液に水を加えた後、CH₂Cl₂で抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物の固体をヘキサンで洗浄することで、化合物(19)を78%の収率で得た。

【0134】

50

化合物(19) (0.57 g, 0.30 mmol)とPPh₃(6.0 equiv)(0.47 g, 1.8 mmol)のトルエン(8 mL)溶液を90 °Cで13時間攪拌した。反応懸濁液を濾過し、濾液を濃縮した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/CH₂Cl₂= 4:1 to 1:4)により精製することで、化合物(20a)を54%の収率で得た。

【 0 1 3 5 】

化合物(20a) (0.166 g, 0.17 mmol)のTHF (5 mL)溶液にTBAFのTHF溶液(4.2 equiv)(0.72 mL, 1.00 M in THF, 0.72 mmol)を室温で加えた。室温で2時間反応させた後、溶媒を除去した。粗生成物を水、クロロホルムで洗浄することで、化合物(20b)を96%の収率で得た。

【 0 1 3 6 】

SnCl₂ · 2H₂O(2.2 equiv)(0.74 g, 3.3 mmol)のTHF溶液(3.3 mL)に濃塩酸水溶液(4.4 equiv)(0.55 mL, 12 N, 6.6 mmol)を室温で加えた。室温で30分間攪拌した後、反応溶液を化合物(20b) (0.79 g, 1.5 mmol)のTHF (6.0 mL)懸濁液に室温で加え、さらに室温で24時間攪拌した。反応溶液に10%NaOH水溶液を加え、CH₂Cl₂で抽出し、さらに、有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物をCH₂Cl₂に溶解しショートシリカゲルパッド(CH₂Cl₂100%)に通した。濾液を濃縮した後、74%の収率で[6]CPPを橙色固体として得た。

【 0 1 3 7 】

化合物(18c): ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) 0.59 (q, 12H, J = 8.0 Hz, -SiEt₃), 0.92 (t, 18H, J = 8.0 Hz, -SiEt₃), 5.95 (s, 4H, -CH=CH-), 7.17 (d, 4H, J = 8.4 Hz, -Ar), 7.38 (d, 4H, J = 8.8 Hz, -Ar); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) 6.41, 6.99, 71.09, 121.30, 127.60, 131.26, 131.39, 144.95; HRMS (FAB-MS) m/z: Calcd for C₃₀H₄₂Br₂O₂Si₂(M)⁺, 648.1090, found 648.1201; IR (KBr) 728, 859, 959, 1009, 1073, 1239, 1355, 1399, 1457, 1481, 1607, 2872, 2951; mp 55.2 °C.

【 0 1 3 8 】

化合物(18d): ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) 0.27 (s, 18H, J_{Sn-H} = 54.2 Hz, SnMe₃), 0.60 (q, 18H, J = 8.0 Hz, SiEt₃), 0.93 (t, 12H, J = 8.0 Hz, SiEt₃), 5.96 (s, 4H, -CH=CH-), 7.32 (d, 4H, J = 8.0 Hz, -Ar), 7.39 (d, 4H, J = 8.0 Hz, -Ar); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) -9.55, 6.43, 7.03, 71.39, 125.47, 131.48, 135.57, 140.86, 146.10; HRMS (FAB-MS) m/z: Calcd for C₃₆H₆₀O₂Si₂Sn₂(M)⁺, 818.2170, found 817.9856; IR (KBr) 709, 738, 861, 958, 1004, 1058, 1179, 1238, 1400, 1457, 2875, 2956; mp 73.9-75.0 °C.

【 0 1 3 9 】

化合物(19): ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) 0.54 (q, 24H, J = 7.2 Hz, -SiEt₃), 0.87 (t, 36H, J = 7.2 Hz, -SiEt₃), 2.51 (brs, 16H, cod), 5.10 (brs, 8H, cod), 5.85 (s, 8H, -CH=CH-), 6.97 (d, 8H, J = 8.4 Hz, -Ar), 7.08 (d, 8H, J = 8.4 Hz, -Ar); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) 6.44, 7.06, 29.82, 71.28, 104.29, 125.03, 131.19, 134.32, 140.67, 153.43; IR (KBr) 739, 863, 957, 1004, 1057, 1238, 1414, 1458, 2875, 2957; dp > 200 °C.

【 0 1 4 0 】

化合物(20a): ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) 0.56 (q, 24H, J = 8.0 Hz, -SiEt₃), 0.92 (t, 36H, J = 8.0 Hz, -SiEt₃), 6.43 (s, 8H, -CH=CH-), 6.75 (d, 8H, J = 8.0 Hz, -Ar), 7.89 (d, 8H, J = 8.0 Hz, -Ar); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) 6.34, 6.98, 72.36, 126.19, 126.75, 134.56, 140.19, 141.60; IR (KBr) 713, 818, 860, 958, 1004, 1069, 1239, 1361, 1400, 1458, 1489, 2875, 2910; dp > 200 °C.

【 0 1 4 1 】

化合物(20b): ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) 5.66 (s, 4H, -OH), 6.36 (s, 8H, -CH=CH-), 6.80 (d, 8H, J = 8.0 Hz, -Ar), 6.90 (d, 8H, J = 8.0 Hz, -Ar); ¹³C NMR (DMSO-d₆, 100 MHz) 69.53, 125.41, 126.80, 134.50, 138.86, 142.19; HRMS (ESI-TOF) m/z: Calcd for C₃₆H₂₈O₄(M + H)⁻, 525.2071, found 525.2159; IR (KBr) 732, 860, 958, 1005,

10

20

30

40

50

1068, 1187, 1239, 1361, 1400, 1457, 1489, 2876, 2594, 3318 (br); dp >300 °C.
 [6]CPP: ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 7.63 (s, 24H, Ar-H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 127.03, 134.90; HRMS (MALDI-TOF) m/z: calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{24}$ $[\text{M}]^+$: 456.1873, found 456.1908.

【 0 1 4 2 】

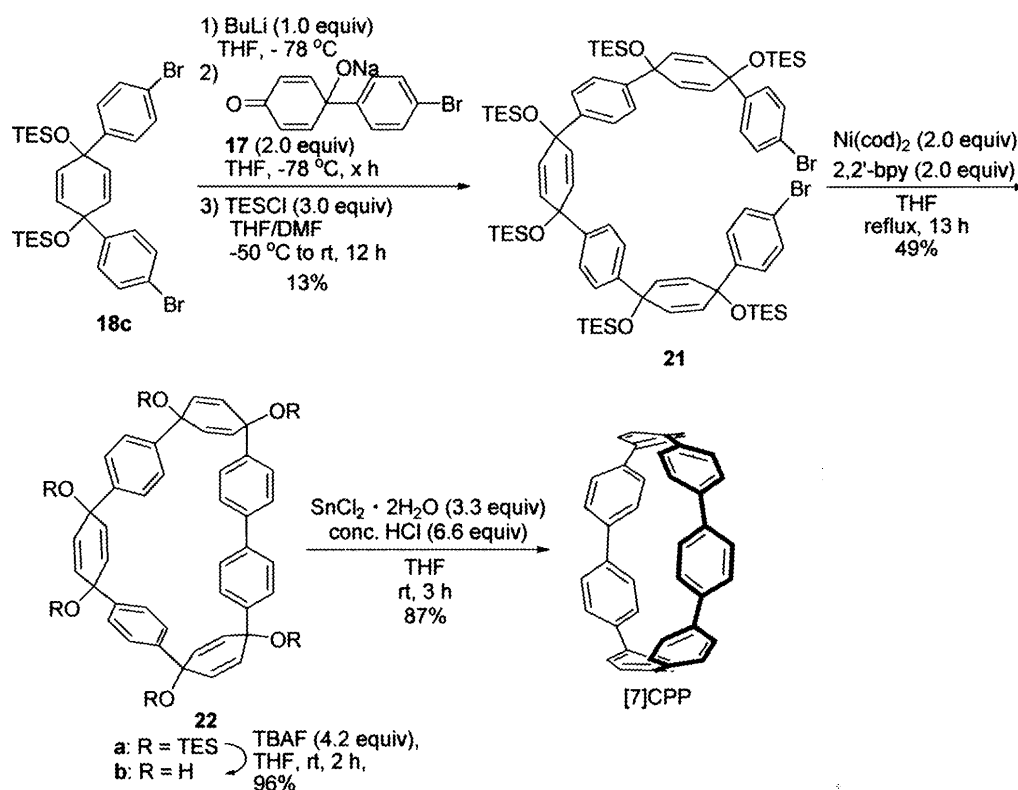
実施例 4 : [7]CPPの合成

本実施例では、以下のスキーム9に従い、7つの1,4-フェニレン基が環状に結合した化合物 ([7]CPP) を得た。

【 0 1 4 3 】

【 化 2 4 】

スキーム 9



10

20

30

【 0 1 4 4 】

化合物 (18c) と THF (70 mL) 溶液に TMEDA を加えた後、ブチルリチウムのヘキサン溶液 (3.20 mL, 1.57 M in hexane, 4.97 mmol) を -78 で加えた。-78 で 1 時間 攪拌 した 後、4-ブ
 ロモフェニル-4'-ヒドロキシシクロヘキサジエノン (3) (2.64 g, 9.95 mmol) の THF (50 mL) 溶液に、NaH (1.3 equiv) (0.31 g, 12.9 mmol, 60% in mineral oil) の THF (50 mL) 懸濁液
 を -78 で加えることで調整した脱プロトン化体 (17) の溶液を -78 で加えた。-78 で 2 時
 間 攪拌 した 後、TESC1 (3.0 equiv) (5.8 mL, 34.3 mmol) の DMF (40 mL) 溶液を -50 °C で作
 用 させ た。得られた混合物を室温まで温めた後、室温で 12 時間 反応 させ、飽和 NaHCO $_3$ 水溶液
 でクエンチし、酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和食塩水で洗浄後、Na $_2$ SO $_4$ で乾
 燥 させ、減圧濃縮した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル =
 100:1) により精製することで、化合物 (21) を得た。化合物 (12) から化合物 (21) の 3 工程の
 トータル 的 収 率 は 13% で あ っ た。

40

【 0 1 4 5 】

Ni(cod) $_2$ (0.33 g, 1.20 mmol) と 2,2'-ビピリジル (0.19 g, 1.20 mmol) の THF (50 mL)
) 溶液を 50 で 30 分 攪拌 した。得られた混合溶液を化合物 (21) (0.88 g, 0.59 mmol) の
 THF (250 mL) 溶液に室温で加えた。加熱還流下、13 時間 攪拌 した 後、反応溶液をセラ
 イト濾過し、酢酸エチルで洗浄した。濾液を濃縮した後、分取用ゲル浸透クロマトグラ
 フィーにより精製することで、化合物 (22a) を 73% の収率で得た。

50

【 0 1 4 6 】

化合物(22a)(0.35 g, 0.26 mmol)のTHF (6 mL)溶液にTBAF (6.3 equiv)(1.65 mL, 1.00 M in THF, 1.65 mmol)のTHF溶液を室温で加えた。室温で2時間反応させた後、溶媒を除去した。粗生成物を水、CH₂Cl₂で洗浄することで、化合物(22b)を98%の収率で得た。

【 0 1 4 7 】

SnCl₂ · 2H₂O (3.3 equiv)(165.0 mg, 0.73 mmol)のTHF溶液(6 mL)に濃塩酸水溶液(6.6 equiv)(0.12mL, 12 N, 1.45 mmol)を室温で加えた。室温で10分攪拌した後、化合物(22b) (139.6 mg, 0.22 mmol)を固体で添加し、さらに室温で3時間攪拌した。混合物を10% NaOH水溶液で処理し、CH₂Cl₂で抽出し、さらに、有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物をCH₂Cl₂に溶解しショートシリカゲルパッド(CH₂Cl₂ 100%)に通した。濾液を濃縮した後、87%の収率で[7]CPPを淡黄色固体として得た。

10

【 0 1 4 8 】

化合物(21): ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) 0.54 (m, 12H, -SiEt₃), 0.61 (m, 24H, -SiEt₃), 0.87 (m, 18H, -SiEt₃), 0.94 (m, 36H, -SiEt₃), 5.88 (d, 4H, J = 9.6 Hz, -CH=CH-), 5.97 (s, 4H, -CH=CH-), 6.02 (d, 4H, J = 9.6 Hz, -CH=CH-), 7.14 (d, 4H, J = 8.4 Hz, -Ar), 7.23 (s, 8H, -Ar), 7.32 (d, 2H, J = 8.4 Hz, -Ar); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) 6.41, 6.44, 6.47, 6.98, 7.04, 7.06, 71.06, 71.29, 121.01, 125.66, 125.73, 127.61, 127.91, 131.07, 131.41, 131.73, 132.38, 144.71, 145.20, 145.28; HRMS (ESI-MS) m/z: Calcd for C₇₈H₁₁₈Br₂O₆Si₆Na (M + Na)⁺, 1499.5808, found 1501.6121; IR (neat) 728, 860, 959, 1003, 1072, 1239, 1357, 1403, 1458, 1607, 2875, 2952; mp 39.2 °C.

20

【 0 1 4 9 】

化合物(22a): ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) 0.54 (q, 12H, J = 8.0 Hz, -SiEt₃), 0.58 (q, 12H, J = 8.0 Hz, -SiEt₃), 0.67 (q, 12H, J = 8.0 Hz, -SiEt₃), 0.90 (t, 18H, J = 7.6 Hz, -SiEt₃), 0.93 (t, 18H, J = 8.0 Hz, -SiEt₃), 0.99 (t, 18H, J = 8.0 Hz, -SiEt₃), 5.98 (s, 4H, -CH=CH-), 6.01 (s, 4H, -CH=CH-), 6.02 (s, 4H, -CH=CH-), 6.15 (d, 4H, J = 10.0 Hz, -CH=CH-), 7.13 (m, 4H, -Ar), 7.24 (m, 12H, -Ar); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) 6.47, 6.47, 6.58, 7.01, 7.06, 7.12, 70.05, 71.68, 72.11, 125.32, 126.19, 126.26, 126.64, 131.28, 132.13, 132.32, 139.89, 143.99, 144.37, 146.00; HRMS (ESI-TOF) m/z: Calcd for C₇₈H₁₁₈O₆Si₆Cs (M + Cs)⁺, 1451.6598, found 1451.6485; IR (KBr) 726, 858, 1004, 1070, 1189, 1239, 1402, 1457, 1489, 1607, 2876, 2952; dp > 300 °C.

30

【 0 1 5 0 】

化合物(22b): ¹H NMR (acetone-d₆, 400 MHz) 4.28 (s, 2H, -OH), 4.65 (s, 2H, -OH), 4.79 (s, 2H, -OH), 5.85 (s, 4H, -CH=CH-), 5.95 (d, 4H, J = 10.0 Hz, -CH=CH-), 6.15 (d, 4H, J = 10.0 Hz, -CH=CH-), 7.15 (d, 4H, J = 8.4 Hz, -Ar), 7.28 (d, 4H, J = 8.4 Hz, -Ar), 7.28 (d, 4H, J = 8.4 Hz, -Ar), 7.55 (d, 4H, J = 8.0 Hz, -Ar); ¹³C NMR (acetone-d₆, 100 MHz) 72.55, 74.46, 74.68, 129.96, 131.14, 131.19, 132.05, 136.82, 137.27, 138.13, 144.26, 148.79, 149.39, 149.67; HRMS (ESI-TOF) m/z: Calcd for C₄₂H₃₄ClO₆(M + Cl)⁻, 669.2044, found 669.2180; IR (KBr) 765, 822, 946, 1004, 1067, 1181, 1391, 1490, 1687, 3348 (br); dp > 300 °C.

40

[7]CPP: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) 7.48 (s, 28H, -Ar); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) 127.42, 136.86; HRMS (MALDI-TOF) m/z: Calcd for C₄₂H₂₈ (M)⁺, 532.2186, found 532.1787.

【 0 1 5 1 】

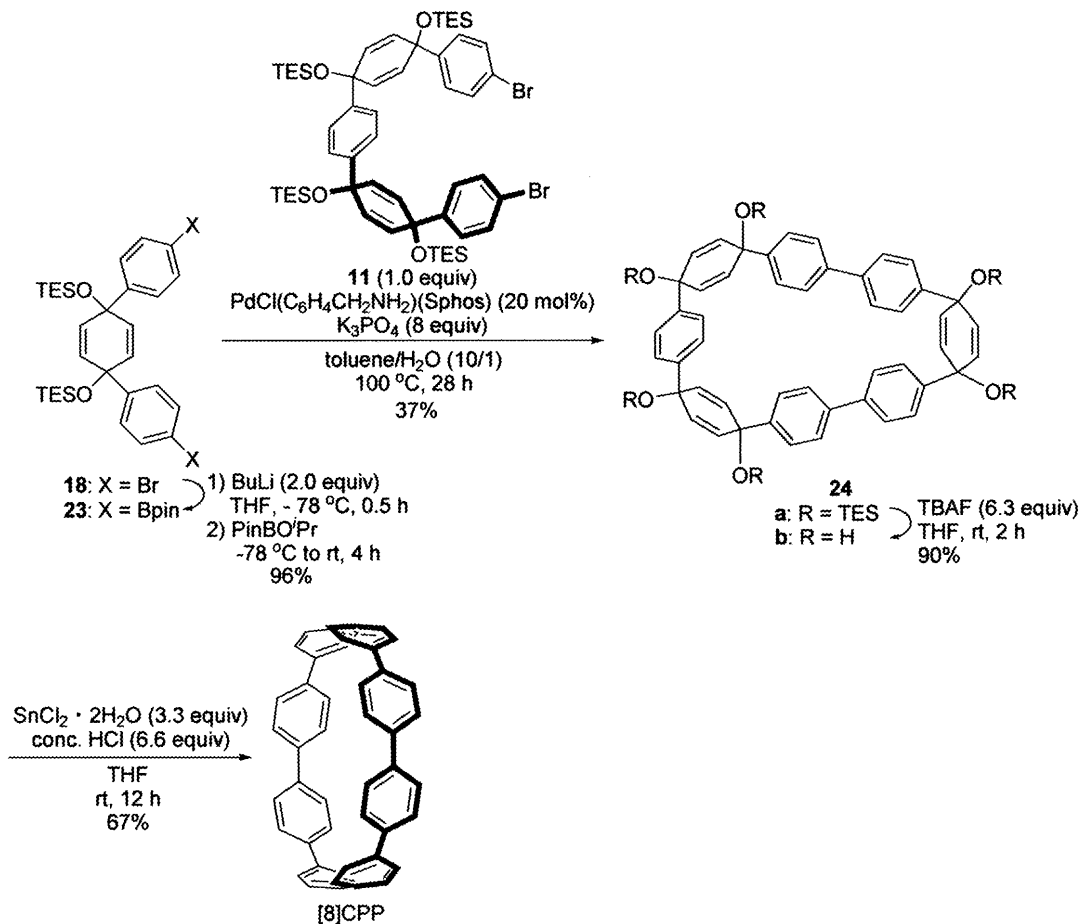
実施例 5 : [8]CPPの合成

本実施例では、以下のスキーム 10 に従い、8つの1,4-フェニレン基が環状に結合した化合物([8]CPP)を得た。

【 0 1 5 2 】

【化25】

スキーム10



10

20

【0153】

化合物(18)(4.00 g, 6.15 mmol)のTHF (55 mL)溶液に、ブチルリチウムのヘキサン溶液(2.20 equiv)(8.60 mL, 1.57 M in hexane, 13.5 mmol)を-78 で加えた。-78 で30分間 30
 攪拌した後、2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン(2.40 eq
 uiv)(3.00 mL, 14.8 mmol)を-78 で加えた。得られた混合物を室温まで温めた後、室温
 で4時間反応させた後、飽和NH₄Cl水溶液でクエンチし、酢酸エチルで抽出した。有機層を
 飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物の固体をヘキサンで洗
 浄することで、化合物(23)を96%の収率で得た。

【0154】

化合物(23)(260.7 mg, 0.35 mmol)、実施例1もしくは2で得た化合物(11)(372.8 mg, 0 30
 .35 mmol)、PdCl(C₆H₄CH₂NH₂)(Sphos)(Sphosは2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2,6
 -ジメトキシビフェニル)(46.1 mg, 0.07 mmol)、及びリン酸三カリウム(K₃PO₄)(594 40
 mg, 2.8 mmol)のトルエン/水混合溶液(120 mL/12 mL)を100 で24時間攪拌した。室
 温まで冷却後、反応溶液をセライト濾過し、濾液に水を加えた後、CH₂Cl₂で抽出した。有
 機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物を分取用ゲル浸
 透クロマトグラフィーにより精製することで、化合物(24a)を37%の収率で得た。

【0155】

化合物(24a)(166.2 mg, 0.12 mmol)のTHF (6 mL)溶液にTBAFのTHF溶液(6.3 equiv)(0.7 5
 mL, 1.00 M in THF, 0.75 mmol)を室温で加えた。室温で2時間反応させた後、溶媒を留
 去した。粗生成物を水、CH₂Cl₂で洗浄することで、化合物(24b)を90%の収率で得た。

【0156】

SnCl₂ · 2H₂O (3.3 equiv)(223.3 mg, 0.99 mmol)のTHF溶液(30 mL)に濃塩酸水溶液(6.6 50
 equiv)(0.17mL, 12 N, 1.98 mmol)を室温で加えた。室温で15分攪拌した後、化合物(24

b) (213.2 mg, 0.30 mmol)を固体で添加し、さらに室温で12時間撹拌した。混合物を10% NaOH水溶液で処理し、 CH_2Cl_2 で抽出し、さらに、有機層を飽和食塩水で洗浄後、 Na_2SO_4 で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物を CH_2Cl_2 に溶解しショートシリカゲルパッド(CH_2Cl_2 100%)に通した。濾液を濃縮した後、67%の収率で[8]CPPを淡黄色固体として得た。

【 0 1 5 7 】

化合物(23): ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 0.59 (q, 12H, $J = 8.0$ Hz, SiEt_3), 0.92 (t, 18H, $J = 8.0$ Hz, SiEt_3), 5.96 (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7.34 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.70 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz, $-\text{Ar}$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 6.44, 7.03, 24.88, 71.56, 83.72, 125.18, 131.41, 134.70, 149.08; HRMS (FAB-MS) m/z : Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{O}_6\text{Si}_2(\text{M})^+$, 744.4584, found 744.4721; IR (KBr) 734, 860, 959, 1075, 1089, 1145, 1318, 1357, 1390, 1457, 1607, 2873, 2951; mp 142.8 °C.

10

【 0 1 5 8 】

化合物(24a): ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 0.53 (q, 12H, $J = 8.0$ Hz, SiEt_3), 0.66 (q, 12H, $J = 8.0$ Hz, SiEt_3), 0.71 (q, 12H, $J = 8.0$ Hz, SiEt_3), 0.93 (t, 18H, $J = 8.0$ Hz, SiEt_3), 0.98 (t, 18H, $J = 8.0$ Hz, SiEt_3), 0.98 (t, 18H, $J = 8.0$ Hz, SiEt_3), 5.91 (t, 4H, $J = 10.0$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 6.06 (t, 4H, $J = 10.0$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 6.09 (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7.07 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.32 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.41 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.46 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.48 (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 6.32, 6.43, 6.47, 7.06, 7.12, 7.12, 70.65, 71.15, 72.42, 125.87, 125.96, 126.26, 126.58, 126.86, 130.98, 131.85, 132.07, 139.37, 139.50, 143.08, 145.30, 145.90; HRMS (FAB-MS) m/z : Calcd for $\text{C}_{84}\text{H}_{122}\text{O}_6\text{Si}_6(\text{M})^+$, 1394.7857, found 1394.7684; IR (KBr) 720, 818, 862, 958, 1004, 1075, 1178, 1189, 1239, 1412, 1458, 1490, 2875, 2953; dp > 300 °C.

20

【 0 1 5 9 】

化合物(24b): ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) 5.61 (brs, 2H, $-\text{OH}$), 5.69 (brs 2H, $-\text{OH}$), 5.83 (s, 8H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 5.87 (brs, 2H, $-\text{OH}$), 6.04 (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7.12 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.41 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.42 (s, 4H, $-\text{Ar}$), 7.46 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.59 (d, 4H, $J = 8.0$ Hz, $-\text{Ar}$); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 150 MHz) 68.42, 68.63, 69.82, 125.79, 126.04, 126.25, 126.50, 126.82, 127.37, 131.65, 131.74, 132.48, 144.43, 145.69, 146.01; HRMS (ESI-TOF) m/z : Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{39}\text{O}_6(\text{M}-\text{H})^-$, 711.2752, found 711.2598; IR (KBr) 773, 821, 935, 1004, 1186, 1392, 1491, 3332 (br); dp > 350 °C.

30

[8]CPP: ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 7.48 (s, 32H, $-\text{Ar}$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 127.61, 137.81; HRMS (MALDI-TOF) m/z : Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{32}(\text{M})^+$, 608.2499, found 608.2485.

【 0 1 6 0 】

実施例 6 : [9]CPPの合成

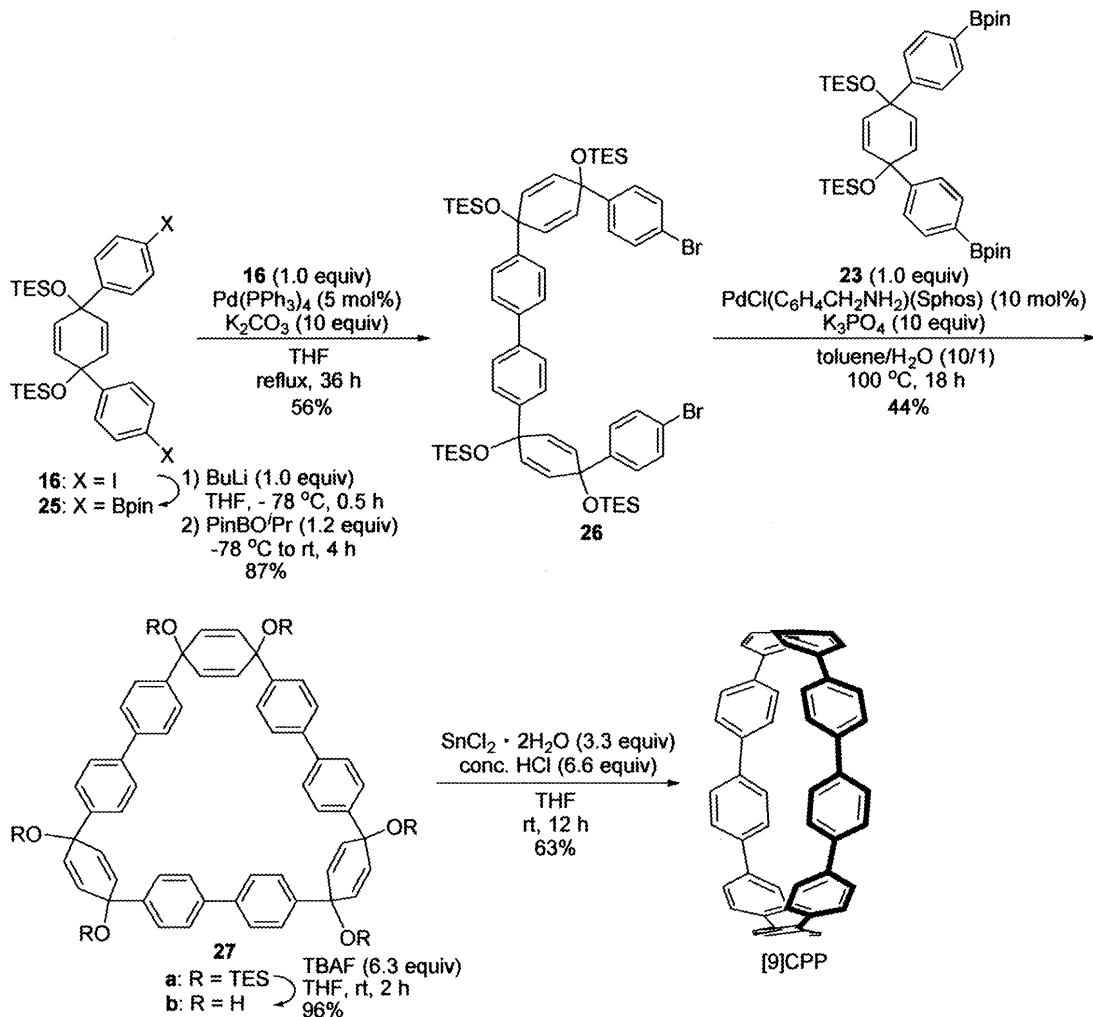
本実施例では、以下のスキーム 11 に従い、9つの1,4-フェニレン基が環状に結合した化合物([9]CPP)を得た。

【 0 1 6 1 】

40

【化26】

スキーム11



10

20

30

【0162】

実施例2で得た化合物(16)(1.00 g, 1.43 mmol)のTHF (100 mL)溶液に、ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.00 equiv)(0.95 mL, 1.51 M in hexane, 1.43 mmol)を-78 で加えた。-78 で30分間攪拌した後、2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサポロラン(1.20 equiv)(0.35 mL, 1.72 mmol)を-78 で加えた。得られた混合物を室温まで温めた後、室温で4時間反応させた後、飽和NH₄Cl水溶液でクエンチし、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物の固体をヘキサンで洗浄することで、化合物(26)を87%の収率で得た。

【0163】

化合物(25)(1.00 g, 1.43 mmol)、実施例2で得た化合物(16)(1.00 equiv)(1.00 g, 1.43 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (5 mol%) (83.2 mg, 71.5 μmol)、及び炭酸カリウム(K₂CO₃)(10 equiv)(2.9 mL, 5 M in H₂O, 14.3 mmol)のTHF溶液(14 mL)を加熱還流下で36時間攪拌した。室温まで冷却後、反応溶液をセライト濾過し、濾液に水を加えた後、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物を分取用ゲル浸透クロマトグラフィーにより精製することで、化合物(26)を56%の収率で得た。

【0164】

化合物(26) (150 mg, 0.13 mmol)、実施例5で得た化合物(23)(97.9 mg, 0.13 mmol)、PdCl(C₆H₄CH₂NH₂)(Sphos) (8.70 mg, 13 μmol)、及びリン酸三カリウム(K₃PO₄)(276 mg, 1.3 mmol)のトルエン/水混合溶液(45 mL/4.5 mL)を100 で18時間攪拌した。室

40

50

温まで冷却後、反応溶液をセライト濾過し、濾液に水を加えた後、 CH_2Cl_2 で抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、 Na_2SO_4 で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物を分取用ゲル浸透クロマトグラフィーにより精製することで、化合物(27a)を44%の収率で得た。

化合物(27a)(140 mg, 0.095 mmol)のTHF (6 mL)溶液にTBAFのTHF溶液(6.3 equiv)(0.6 mL, 1.00 M in THF, 0.60 mmol)を室温で加えた。室温で2時間反応させた後、溶媒を留去した。粗生成物を水、 CH_2Cl_2 で洗浄することで、化合物(27b)を96%の収率で得た。

【 0 1 6 5 】

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3.6 equiv) (62 mg, 0.274 mmol) のTHF溶液(8 mL)に濃塩酸水溶液 (7.2 equiv)(46 μL , 12 N, 0.55 mmol)を室温で加えた。室温で15分撹拌した後、化合物(27b) (60 mg, 0.076 mmol)を固体で添加し、さらに室温で1時間撹拌した。混合物を10%NaOH水溶液で処理し、 CH_2Cl_2 で抽出し、さらに、有機層を飽和食塩水で洗浄後、 Na_2SO_4 で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物を CH_2Cl_2 に溶解しショートシリカゲルパッド(CH_2Cl_2 100%)に通した。濾液を濃縮した後、63%の収率で[9]CPPを淡黄色固体として得た。

10

【 0 1 6 6 】

化合物(25): ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 0.61 (q, 6H, $J = 8.0$ Hz, SiEt_3), 0.64 (q, 6H, $J = 8.0$ Hz, SiEt_3), 0.94 (t, 9H, $J = 8.0$ Hz, SiEt_3), 0.96 (t, 9H, $J = 8.0$ Hz, SiEt_3), 5.94 (d, 2H, $J = 10.0$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 6.03 (d, 2H, $J = 10.4$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7.21 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.28-7.65 (m, 4H, $J = 8.4$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.75 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz, $-\text{Ar}$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 6.35, 6.39, 6.46, 7.01, 24.84, 71.16, 71.39, 83.74, 121.09, 125.12, 127.60, 131.14, 131.58, 134.72, 137.12, 145.08, 145.08, 148.85; HRMS (FAB-MS) m/z : Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{BBrO}_4\text{Si}_2(\text{M})^+$, 696.2837, found 696.2781; IR (KBr) 657, 727, 859, 959, 1010, 1070, 1145, 1239, 1360, 1399, 1457, 1609, 2875, 2954; mp 45.6 $^\circ\text{C}$.

20

【 0 1 6 7 】

化合物(26): ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 0.61 (q, 12H, $J = 8.0$ Hz, SiEt_3), 0.61 (q, 12H, $J = 8.0$ Hz, SiEt_3), 0.94 (t, 18H, $J = 8.0$ Hz, SiEt_3), 0.94 (t, 18H, $J = 8.0$ Hz, SiEt_3), 5.95 (d, 4H, $J = 10.4$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 6.04 (d, 4H, $J = 10.0$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7.22 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.37 (m, 8H, $J = 8.4$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.51 (d, 4H, $J = 8.4$ Hz, $-\text{Ar}$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 6.42, 7.04, 71.22, 71.26, 121.18, 126.25, 126.78, 127.71, 131.10, 131.19, 131.81, 139.60, 144.89, 145.21; HRMS (FAB-MS) m/z : Calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{84}\text{Br}_2\text{O}_4\text{Si}_4(\text{M})^+$, 1138.3813, found 1140.3028; IR (KBr) 727, 860, 859, 959, 1004, 1069, 1239, 1361, 1400, 1457, 1609, 2875, 2953; dp > 300 $^\circ\text{C}$.

30

【 0 1 6 8 】

化合物(27a): ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 0.64 (q, 36H, $J = 8.0$ Hz, SiEt_3), 0.96 (t, 54H, $J = 8.0$ Hz, SiEt_3), 6.02 (s, 12H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7.43 (d, 12H, $J = 7.6$ Hz, $-\text{Ar}$), 7.57 (d, 12H, $J = 8.8$ Hz, $-\text{Ar}$); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 6.50, 7.08, 71.48, 126.31, 126.53, 131.43, 139.19, 145.23; HRMS (MALDI-TOF) m/z : Calcd for $\text{C}_{90}\text{H}_{126}\text{AgO}_6\text{Si}_6(\text{M} + \text{Ag})^+$, 1577.7221, found 1577.6958; IR (KBr) 720, 818, 862, 958, 1004, 1073, 1178, 1189, 1239, 1412, 1458, 1490, 2875, 2953; dp > 300 $^\circ\text{C}$.

40

【 0 1 6 9 】

化合物(27b): ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 600 MHz) 5.78 (s, 6H, $-\text{OH}$), 5.93 (s, 12H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7.44 (d, 12H, $J = 8.4$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 7.65 (d, 12H, $J = 9.0$ Hz, $-\text{Ar}$); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 150 MHz) 68.98, 126.62, 126.71, 131.66, 138.56, 146.01; HRMS (ESI-TOF) m/z : Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{43}\text{O}_6(\text{M} + \text{H})^-$, 787.3065, found 787.3213; IR (KBr) 724, 819, 863, 957, 1004, 1072, 1178, 1239, 1401, 1458, 1490, 2876, 2912, 2953; dp > 300 $^\circ\text{C}$. [9]CPP: ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 7.52 (s, 36H, $-\text{Ar}$); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 127.51, 138.02; HRMS (MALDI-TOF) m/z : Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{36}(\text{M})^+$, 684.2812, found 684.2825.

【 0 1 7 0 】

50

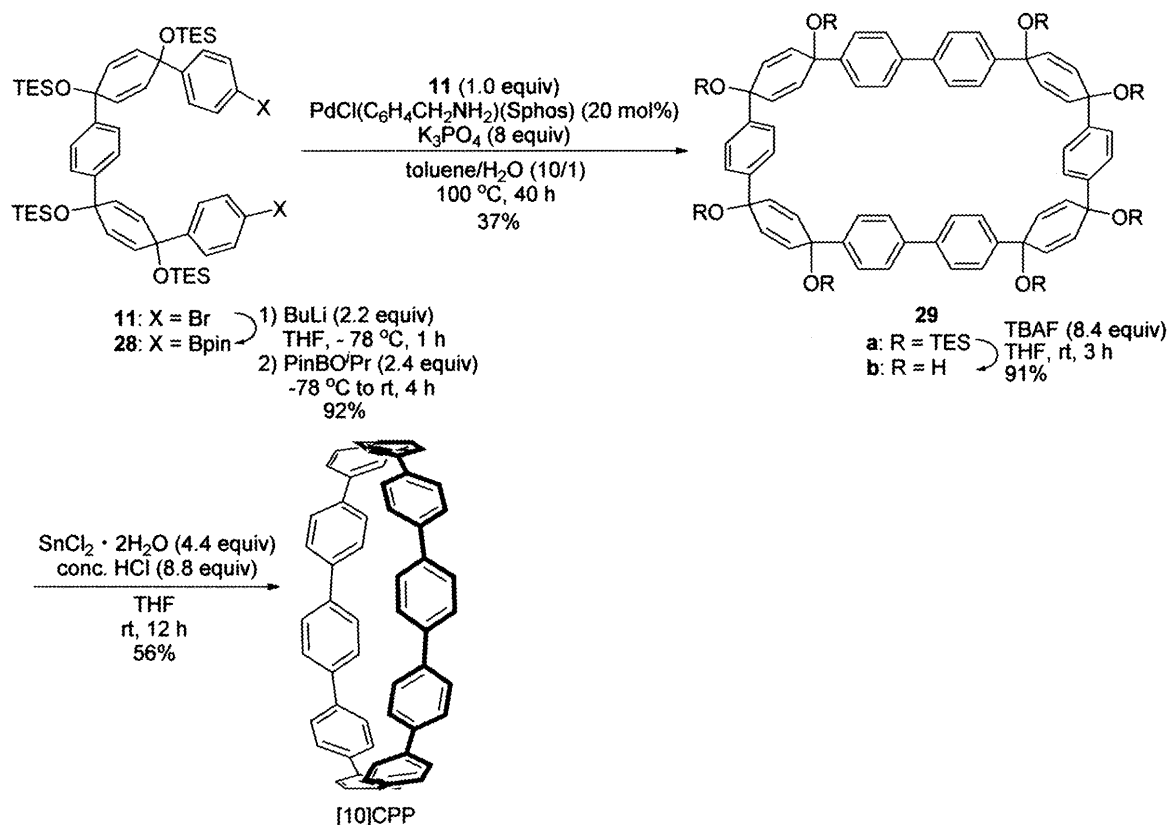
実施例 7 : [10]CPPの合成

本実施例では、以下のスキーム 1 2 に従い、10個の1,4-フェニレン基が環状に結合した化合物 ([10]CPP) を得た。

【 0 1 7 1 】

【 化 2 7 】

スキーム 1 2



10

20

【 0 1 7 2 】

化合物(11) (0.50 g, 0.47 mmol)のTHF (4.7 mL)溶液に、ブチルリチウムのヘキサン溶液 (2.20 equiv) (0.70 mL, 1.49 M in hexane, 1.03 mmol)を-78 で加えた。-78 で1時間攪拌した後、2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン (2.40 equiv) (0.23 mL, 1.13 mmol)を-78 で加えた。得られた混合物を室温まで温めた後、室温で4時間反応させた後、飽和NH₄Cl水溶液でクエンチし、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物の固体をヘキサンで洗浄することで、化合物(28)を92%の収率で得た。

30

【 0 1 7 3 】

化合物(28) (0.41 g, 0.35 mmol)、実施例 1 もしくは2で得た化合物(11) (0.40 g, 0.35 mmol)、PdCl₂(C₆H₄CH₂NH₂)(Sphos) (20 mol%) (46 mg, 0.07 mmol)、及びリン酸三カリウム (K₃PO₄) (8 equiv) (0.30 g, 1.40 mmol)のトルエン/水混合溶液 (120 mL/12 mL)を100 で40時間攪拌した。室温まで冷却後、反応溶液をセライト濾過し、濾液に水を加えた後、CH₂Cl₂で抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物を分取用ゲル浸透クロマトグラフィーにより精製することで、化合物(29a)を37%の収率で得た。

40

【 0 1 7 4 】

化合物(29a) (0.20 g, 0.11 mmol)のTHF (6 mL)溶液にTBAFのTHF溶液 (8.4 equiv) (0.92 mL, 1.00 M in THF, 0.92 mmol)を室温で加えた。室温で3時間反応させた後、溶媒を留去した。粗生成物を水、CH₂Cl₂で洗浄することで、化合物(29b)を91%の収率で得た。

50

【 0 1 7 5 】

SnCl₂ · 2H₂O (4.4 equiv) (99.3 mg, 0.44 mmol) のTHF溶液(5 mL)に濃塩酸水溶液 (8.8 equiv)(73.3 μL, 12 N, 0.88 mmol)を室温で加えた。室温で15分攪拌した後、化合物(29b) (90.1 mg, 0.10 mmol)を固体で添加し、さらに室温で12時間攪拌した。混合物を10%NaOH水溶液で処理し、CH₂Cl₂で抽出し、さらに、有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物をCH₂Cl₂に溶解しショートシリカゲルパッド(CH₂Cl₂ 100%)に通した。濾液を濃縮した後、分取用ゲル浸透クロマトグラフィーにより精製することで、56%の収率で[10]CPPを淡黄色固体として得た。

【 0 1 7 6 】

化合物(28): ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) 0.59 (m, 24H, SiEt₃), 0.92 (m, 36H, SiEt₃), 1.32 (s, 24H, Bpin), 5.94 (d, 4H, J = 10.4 Hz, -CH=CH-), 5.98 (d, 4H, J = 10.4 Hz, -CH=CH-), 7.22 (s, 4H, -Ar), 7.32 (d, 4H, J = 8.4 Hz, -Ar), 7.69 (d, 4H, J = 8.4 Hz, -Ar); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) 6.45, 7.03, 24.86, 71.25, 71.59, 83.67, 125.15, 125.68, 131.22, 131.61, 134.65, 144.91, 149.16; HRMS (FAB-MS) m/z: Calcd for C₆₆H₁₀₄B₂O₈Si₄(M)⁺, 1158.6994, found 1158.7027; IR (KBr) 734, 860, 959, 1075, 1089, 1145, 1318, 1357, 1390, 1457, 1607, 2873, 2951; dp > 350 °C.

10

【 0 1 7 7 】

化合物(29a): ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) 0.59 (q, 24H, J = 8.0 Hz, SiEt₃), 0.64 (q, 12H, J = 8.0 Hz, SiEt₃), 0.92 (t, 36H, J = 8.0 Hz, SiEt₃), 0.95 (t, 36H, J = 8.0 Hz, SiEt₃), 5.94 (s, 16H, -CH=CH-), 7.21 (s, 8H, -Ar), 7.31 (d, 8H, J = 8.0 Hz, -Ar), 7.41 (d, 8H, J = 8.0 Hz, -Ar); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) 6.46, 7.05, 71.35, 71.37, 125.60, 126.16, 126.59, 131.27, 131.51, 139.31, 144.97, 145.10; HRMS (MALDI-TOF) m/z: Calcd for C₁₀₈H₁₆₀AgO₈Si₈(M + Ag)⁺, 1915.9318, found 1916.3896; IR (KBr) 723, 862, 960, 1004, 1068, 1189, 1400, 1457, 1490, 2876, 2911; dp > 300 °C.

20

【 0 1 7 8 】

化合物(29b): ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) 5.59 (d, 8H, J = 8.8 Hz, -Ar), 5.85 (s, 8H, -CH=CH-), 5.86 (s, 8H, -CH=CH-), 7.28 (s, 8H, -OH), 7.39 (d, 8H, J = 8.4 Hz, -Ar), 7.52 (d, 8H, J = 8.4 Hz, -Ar); ¹³C NMR (DMSO-d₆, 100 MHz) 68.00, 68.14, 125.25, 126.11, 126.43, 131.07, 131.54, 138.58, 144.82, 145.34; HRMS (ESI-TOF) m/z: Calcd for C₆₀H₄₉O₈ (M + H)⁺, 897.3433, found 897.3465; IR (KBr) 723, 819, 960, 1004, 1033, 1055, 1189, 1239, 1361, 1400, 1456, 1489, 2876, 2953, 3326 (br); dp > 400 °C.

30

[10]CPP: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) 7.56 (s, 40H, Ar-H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) 127.51, 138.29; HRMS (MALDI-TOF) m/z calcd for C₆₀H₄₀ [M]⁺: 760.3125, found 760.3077.

【 0 1 7 9 】

実施例 8 : [11]CPPの合成

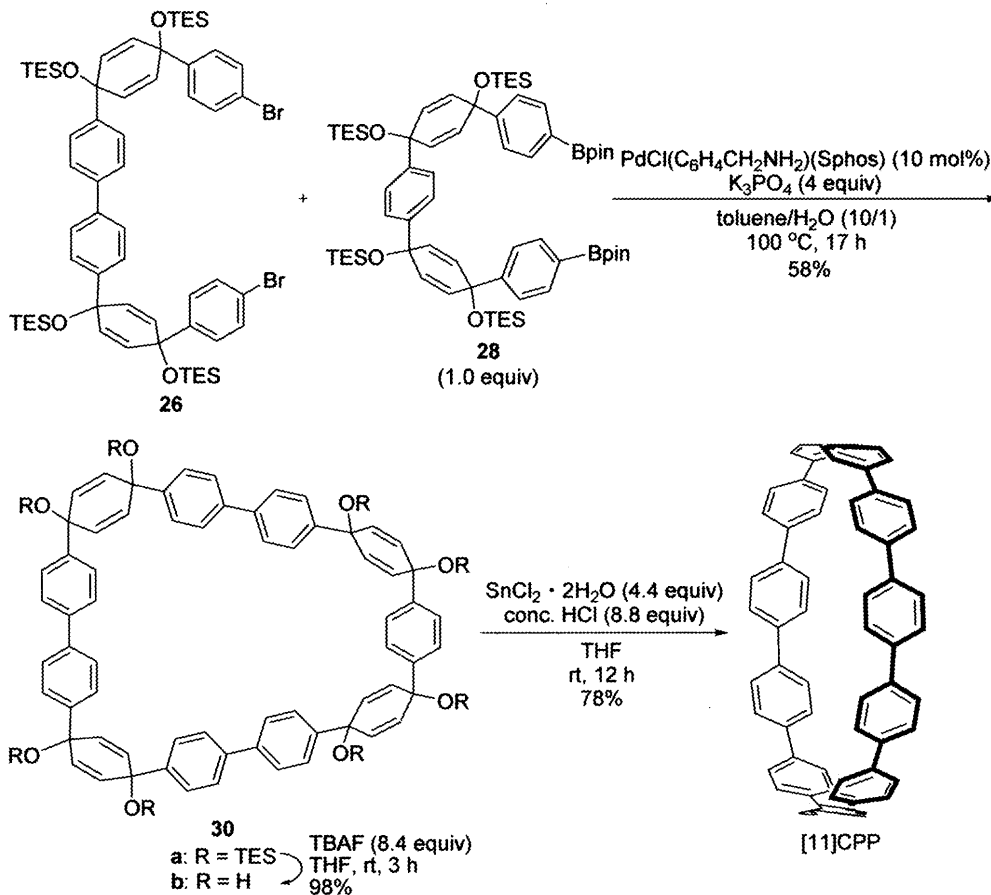
本実施例では、以下のスキーム 1 3 に従い、11個の1,4-フェニレン基が環状に結合した化合物 ([11]CPP) を得た。

【 0 1 8 0 】

40

【化28】

スキーム13



10

20

【0181】

実施例6で得た化合物(26) (0.49 g, 0.43 mmol)、実施例7で得た化合物28 (1.0 equiv) (0.50 g, 0.43 mmol)、PdCl₂(C₆H₄CH₂NH₂)(Sphos) (10 mol%) (28.4 mg, 0.043 mmol)、及びリン酸三カリウム (K₃PO₄) (4 equiv) (0.92 g, 1.40 mmol) のトルエン/水混合溶液 (140 mL/14 mL) を100 で40時間攪拌した。室温まで冷却後、反応溶液をセライト濾過し、濾液に水を加えた後、CH₂Cl₂で抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物を分取用ゲル浸透クロマトグラフィーにより精製することで、化合物(30a)を58%の収率で得た。

30

【0182】

化合物(30a) (0.40 g, 0.21 mmol) のTHF (10 mL) 溶液にTBAFのTHF溶液 (8.4 equiv) (1.80 mL, 1.00 M in THF, 1.78 mmol) を室温で加えた。室温で3時間反応させた後、溶媒を除去した。粗生成物を水、CH₂Cl₂で洗浄することで、化合物(30b)を98%の収率で得た。

【0183】

SnCl₂ · 2H₂O (4.4 equiv) (203.1 mg, 0.90 mmol) のTHF溶液 (5 mL) に濃塩酸水溶液 (8.8 equiv) (154 μL, 12 N, 1.85 mmol) を室温で加えた。室温で15分攪拌した後、化合物(30b) (200 mg, 0.21 mmol) を固体で添加し、さらに室温で12時間攪拌した。混合物を10% NaOH水溶液で処理し、CH₂Cl₂で抽出し、さらに、有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物をCH₂Cl₂に溶解しショートシリカゲルパッド (CH₂Cl₂ 100%) に通した。濾液を濃縮した後、78%の収率で[11]CPPを淡黄色固体として得た。

40

【0184】

化合物(30a): ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) 0.49-0.71 (m, 48H, SiEt₃), 0.81-1.03 (m, 72 H, SiEt₃), 5.94 (d, 4H, J = 10.0 Hz, -CH=CH-), 6.00 (d, 4H, J = 10.0 Hz, -CH=CH-), 6.02 (s, 8H, -CH=CH-), 7.21-7.37 (m, 8H, -Ar), 7.37-7.47 (m, 8H, -Ar); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) 6.39, 6.42, 7.05, 7.05, 71.14, 71.29, 71.43, 71.62, 125.72, 1

50

26.09, 126.31, 126.51, 126.74, 131.29, 131.37, 131.43, 131.48, 131.58, 131.95, 139.37, 139.52, 139.73, 144.76, 144.98, 145.10, 145.35; HRMS (MALDI-TOF) m/z : Calcd for $C_{114}H_{164}AgO_8Si_8(M + Ag)^+$, 1991.9631, found 1992.3016; IR (KBr) 720, 862, 960, 1004, 1074, 1189, 1238, 1412, 1458, 1490, 2875, 2909, 2953; $dp > 300$ °C.

【 0 1 8 5 】

化合物 (30b): 1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) 5.58 (brs, 4H, -OH), 5.62 (brs, 4H, -OH), 5.76 (brs, 4H, -OH), 5.82-6.06 (m, 16H, -CH=CH-), 7.28-7.47 (m, 16H, -Ar), 7.48-7.68 (m, 12H, -Ar); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 150 MHz) 67.54, 68.39, 68.52, 68.74, 68.99, 79.70, 125.92, 126.45, 126.65, 126.70, 126.95, 131.58, 131.72, 131.83, 131.88, 138.80, 139.10, 139.21, 145.65, 145.79; HRMS (ESI-TOF) m/z : Calcd for $C_{66}H_{53}O_8(M + H)^+$, 973.3746, found 973.3765; IR (KBr) 730, 737, 820, 934, 1003, 1178, 1407, 1492, 3339 (br); $dp > 300$ °C.

10

[11]CPP: 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) 7.58 (s, 44H, -Ar); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) 127.40, 138.49; HRMS (MALDI-TOF) m/z : Calcd for $C_{66}H_{44}(M)^+$, 836.3438, found 836.3215.

【 0 1 8 6 】

実施例9: [12]CPPの合成

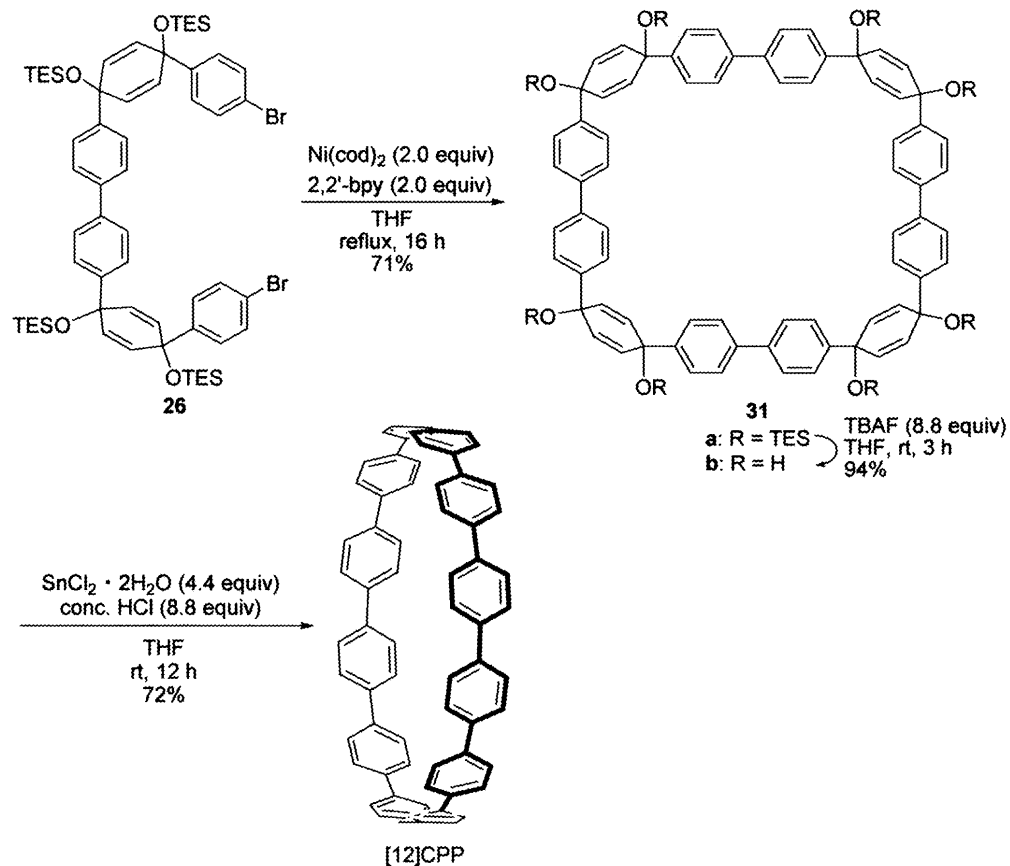
本実施例では、以下のスキーム14に従い、12個の1,4-フェニレン基が環状に結合した化合物 ([12]CPP) を得た。

【 0 1 8 7 】

20

【 化 2 9 】

スキーム14



30

40

【 0 1 8 8 】

$Ni(cod)_2$ (57.8 mg, 0.21 mmol) と 2,2'-ビピリジル (32.8 mg, 0.21 mmol) の THF (10 mL) 溶液を 50 °C で 30 分 攪拌 した。得られた混合溶液を 26 (114.1 mg, 0.10 mmol) の THF (10 mL) 溶液に室温で加えた。加熱還流下、16 時間攪拌した後、反応溶液をセライト濾過し、酢酸エチルで洗浄した。濾液を濃縮した後、分取用ゲル浸透クロマトグラフィーによ

50

り精製することで、化合物(31a)を71%の収率で得た。

【 0 1 8 9 】

化合物(31a)(0.21 g, 0.10 mmol)のTHF (6 mL)溶液にTBAFのTHF溶液(8.8 equiv)(0.90 mL, 1.00 M in THF, 1.80 mmol)を室温で加えた。室温で3時間反応させた後、溶媒を留去した。粗生成物を水、CH₂Cl₂で洗浄することで、化合物(31b)を94%の収率で得た。

【 0 1 9 0 】

SnCl₂ · 2H₂O (4.4 equiv) (88.0 mg, 0.39 mmol) のTHF溶液(40 mL)に濃塩酸水溶液 (8.8 equiv)(65.0 μL, 12 N, 0.77 mmol)を室温で加えた。室温で15分攪拌した後、化合物(31b) (92.0 mg, 0.088 mmol)を固体で添加し、さらに室温で12時間攪拌した。混合物を10%NaOH水溶液で処理し、CH₂Cl₂で抽出し、さらに、有機層を飽和食塩水で洗浄後、Na₂SO₄で乾燥させ、減圧濃縮した。粗生成物をCH₂Cl₂に溶解しショートシリカゲルパッド(CH₂Cl₂ 100%)に通した。濾液を濃縮した後、72%の収率で[12]CPPを淡黄色固体として得た。

10

【 0 1 9 1 】

化合物(31a): ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) 0.61 (q, 48H, J = 8.0 Hz, SiEt₃), 0.94 (t, 72H, J = 8.0 Hz, SiEt₃), 6.01 (s, 16H, -CH=CH-), 7.36 (d, 16H, J = 7.2 Hz, -Ar), 7.43 (d, 16H, J = 6.8 Hz, -Ar); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) 6.42, 7.08, 71.35, 71.37, 126.27, 126.75, 131.47, 139.61, 144.96; HRMS (MALDI-TOF) m/z: Calcd for C₁₂₀H₁₆₈AgO₈Si₈(M + Ag)⁺, 2067.9944, found 2068.6758; IR (KBr) 722, 818, 860, 958, 1005, 1070, 1185, 1237, 1407, 1460, 2877, 2952; dp > 300 °C.

20

【 0 1 9 2 】

化合物(31b): ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) 5.71 (s, 8H, -OH), 5.93 (s, 16H, -CH=CH-), 7.41 (d, 16H, J = 7.6 Hz, -Ar), 7.56 (d, 16H, J = 7.6 Hz, -Ar); ¹³C NMR (DMSO-d₆, 150 MHz) 68.68, 126.64, 126.89, 131.76, 139.05, 145.85; HRMS (ESI-TOF) m/z: Calcd for C₇₂H₅₇O₈ (M + H)⁻, 1049.4059, found 1049.4132; IR (KBr) 730, 787, 822, 934, 1003, 1178, 1407, 1492, 3339 (br); dp > 300 °C.

[12]CPP: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) 7.61 (s, 48H, -Ar); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 127.33, 138.49; IR HRMS (MALDI-TOF) m/z: Calcd for C₇₂H₄₈ (M)⁺, 912.3756, found 912.3797.

【 0 1 9 3 】

30

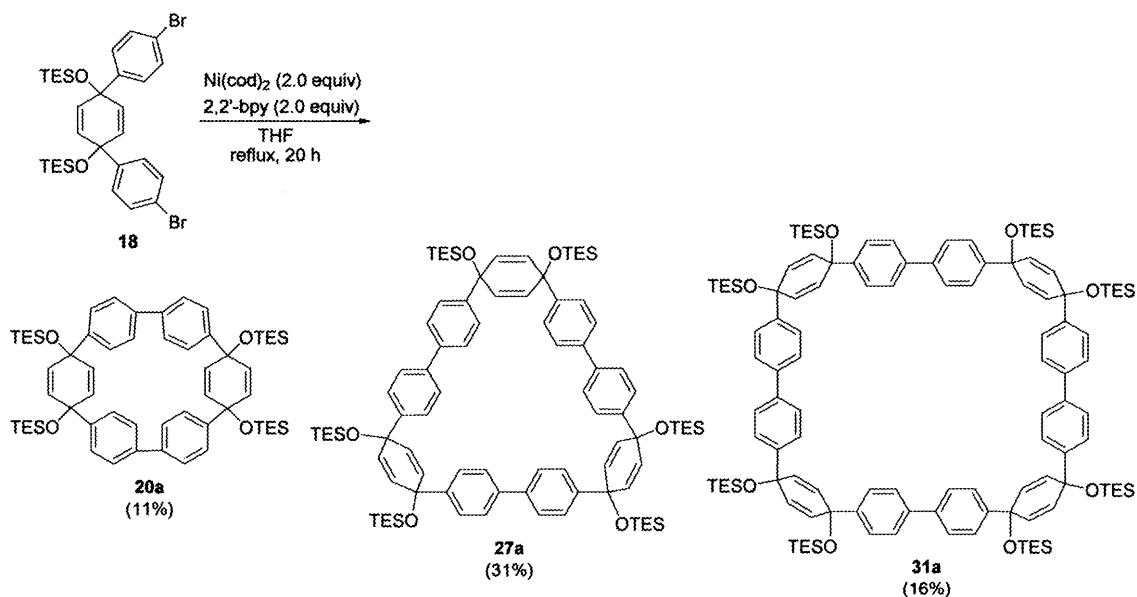
実施例10: [6], [9], [12]CPP前駆体の合成

本実施例では、以下のスキーム15に従い、6, 9, 12個の1,4-フェニレン基が環状に結合した化合物([6], [9], [12]CPP)の前駆体を得た。

【 0 1 9 4 】

【化 3 0】

スキーム 15



10

20

【 0 1 9 5】

$\text{Ni}(\text{cod})_2$ (275.1 mg, 1.00 mmol) と 2,2'-ピピリジル (156.2 mg, 1.00 mmol) の THF (10 mL) 溶液を 50 °C で 30 分 攪拌 した。得られた混合溶液を 18 (325.3 mg, 0.50 mmol) の THF (90 mL) 溶液に室温で加えた。加熱還流下、20 時間 攪拌 した後、反応溶液をセライト濾過し、酢酸エチルで洗浄した。濾液を濃縮した後、分取用ゲル浸透クロマトグラフィーにより精製することで、化合物 (20a)、化合物 (27a)、化合物 (31a) を 11、31、16% の収率で得た。化合物 (20a)、化合物 (27a)、化合物 (31a) が得られたことは、上記の物性値と同じであることで確認した。

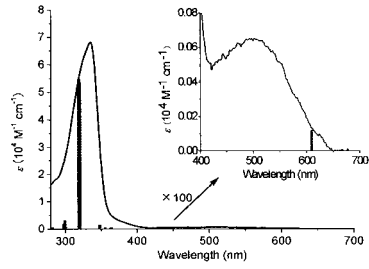
【産業上の利用可能性】

【 0 1 9 6】

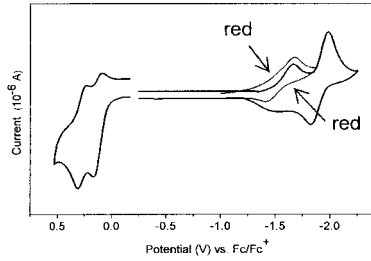
本発明の化合物 (1) は狭い HOMO-LUMO ギャップを持つことから、有機トランジスターや有機太陽電池材料などの有機エレクトロニクス材料の開発に対して新しい骨格を提供するものである。また、構造の明確なカーボンナノチューブ合成の種化合物としての利用が検討されている、光、電子材料などを初めとする様々なナノテク材料への応用も期待される。

30

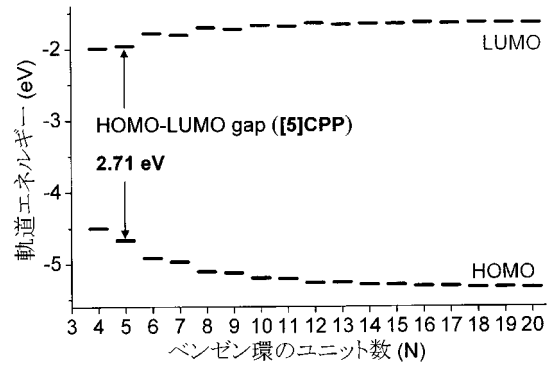
【 図 1 】



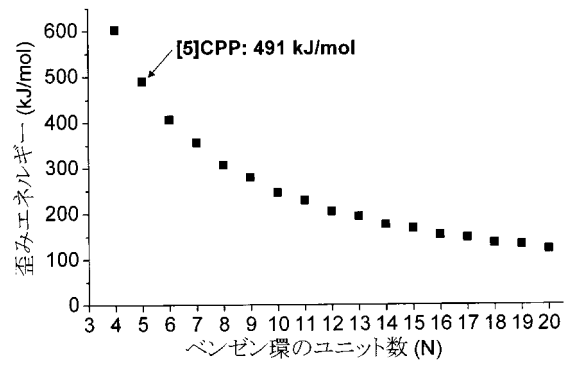
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/051500
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C13/70(2006.01)i, C07C1/20(2006.01)i, C07C13/64(2006.01)i, C07C35/44 (2006.01)i 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) C07C13/70, C07C1/20, C07C13/64, C07C35/44 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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 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 A	WO 2013/112493 A1 (TRUSTEES OF BOSTON UNIVERSITY), 01 August 2013 (01.08.2013), paragraph [0040]; example 5; claims & US 2014/0308195 A1	6 1-5,7
X A	WO 2011/040434 A1 (Kyoto University), 07 April 2011 (07.04.2011), claims; examples & US 2012/0220790 A1 & EP 2484656 A1	7 1-6
A	JASTI, R. et al., Journal of the American Chemical Society, 130, 2008, p.17646-17647	1-7
A	DARZI, E. R. et al., The Journal of Organic Chemistry, 77, 2012, p.6624-6628	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 March 2015 (24.03.15)		Date of mailing of the international search report 07 April 2015 (07.04.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/051500

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2011/0166390 A1 (Lawrence Berkeley National), 07 July 2011 (07.07.2011), paragraphs [0025], [0033]; claims (Family: none)	1-7
A	WO 2012/121370 A1 (Nagoya University), 13 September 2012 (13.09.2012), claims; examples & US 2014/0066661 A1	1-7
A	IYODA.M. et al., Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 4, 1986, p.303-304	1-7
A	SISTO, T. J. et al., Journal of the American Chemical Society, 133, 2011, p.15800-15802	1-7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 5 1 5 0 0									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C13/70(2006.01)i, C07C1/20(2006.01)i, C07C13/64(2006.01)i, C07C35/44(2006.01)i											
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. C07C13/70, C07C1/20, C07C13/64, C07C35/44											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2015年										
日本国実用新案登録公報	1996-2015年										
日本国登録実用新案公報	1994-2015年										
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用了用語) 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 A	WO 2013/112493 A1 (TRUSTEES OF BOSTON UNIVERSITY) 2013.08.01, 段落 [0040]、実施例 5、請求の範囲 & US 2014/0308195 A1	6 1-5, 7									
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	7 1-6									
A	JASTI, R. et al., Journal of the American Chemical Society, 130, 2008, p. 17646-17647	1-7									
C 欄の続きにも文献が列挙されている。		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 24.03.2015		国際調査報告の発送日 07.04.2015									
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/JP2015/051500
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
A	DARZI, E. R. et al., The Journal of Organic Chemistry, 77, 2012, p. 6624-6628	1-7
A	US 2011/0166390 A1 (Lawrence Berkeley National) 2011.07.07, 段落 [0025]、[0033]、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2012/121370 A1 (国立大学法人名古屋大学) 2012.09.13, 特許請求の範囲、実施例 & US 2014/0066661 A1	1-7
A	IYODA.M. et al., Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 4, 1986, p. 303-304	1-7
A	SISTO, T. J. et al., Journal of the American Chemical Society, 133, 2011, p. 15800-15802	1-7

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)		B 0 1 J 31/22		Z
		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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

F ターム (参考) 4H006 AA01 AA02 AA03 AB84 AC13 AC21 BA05 BA10 BA11 BA14
 BA16 BA19 BA21 BA26 BA37 BA47 BD70
 4H039 CA41 CD20 CG90
 4H049 VN01 VP04 VP06 VP08 VQ02 VQ20 VR23 VR41 VU36 VW01
 VW02

【要約の続き】

(式中、 l 、 m 、 n 、 o 、 R 、 A^1 及び A^2 は、明細書に定義される通りである。但し、 $l = n = 2$ のとき、 A^1 及び A^2 における p がともに 0 である場合を除く。) を提供する。

(注) この公表は、国際事務局 (WIPO) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 184 条の 10 第 1 項 (実用新案法第 48 条の 13 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。