

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/209297

発行日 平成31年4月18日(2019.4.18)

(43) 国際公開日 平成29年12月7日(2017.12.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 1/28 (2006.01)	C07C 1/28 CSP	4H006
C07C 15/38 (2006.01)	C07C 15/38	4H039
C07C 69/76 (2006.01)	C07C 69/76 A	4H049
C07C 67/343 (2006.01)	C07C 67/343	
C07C 321/28 (2006.01)	C07C 321/28	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 60 頁) 最終頁に続く

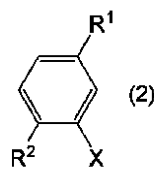
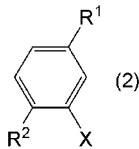
出願番号	特願2018-521145 (P2018-521145)	(71) 出願人	504139662 国立大学法人名古屋大学 愛知県名古屋市千種区不老町1番
(21) 国際出願番号	PCT/JP2017/020703	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(22) 国際出願日	平成29年6月2日(2017.6.2)	(72) 発明者	伊丹 健一郎 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大 学法人名古屋大学内
(31) 優先権主張番号	特願2016-111353 (P2016-111353)	(72) 発明者	村上 慧 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大 学法人名古屋大学内
(32) 優先日	平成28年6月2日(2016.6.2)	(72) 発明者	古賀 義人 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】 トリアリーレン化合物及びその製造方法

(57) 【要約】

パラジウム触媒及び塩基の存在下に、
一般式(2)：



[式中、R¹及びR²は前記に同じである。Xはハロゲン原子を示す。]

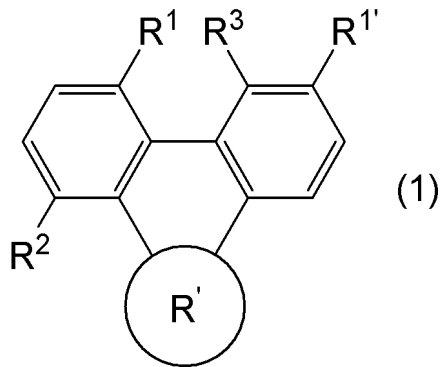
で表される化合物を反応させることで、入手容易な化合物を用いて、温和な条件でトリアリーレン化合物を合成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1) :

【化 1】



10

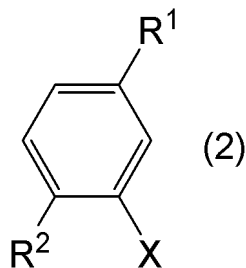
[式中、R¹及びR^{1'}は水素原子、置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。R²は置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。R³は水素原子を示す。R'は置換若しくは無置換芳香族炭化水素環又は置換若しくは無置換複素芳香環を示す。R¹とR³は結合し、環を形成してもよい。R^{1'}とR³は結合し、環を形成してもよい。R²とR'は結合し、環を形成してもよい。]

20

で表される多環芳香族化合物の製造方法であって、
パラジウム触媒及び塩基の存在下に、

一般式 (2) :

【化 2】



30

[式中、R¹及びR²は前記に同じである。Xはハロゲン原子を示す。]

で表される化合物を反応させる反応工程
を備える、製造方法。

【請求項 2】

前記R¹が水素原子、置換若しくは無置換フェニル基、置換若しくは無置換ナフチル基、又は置換若しくは無置換ベンゾチエニル基である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記R²が置換若しくは無置換フェニル基、置換若しくは無置換ナフチル基、又は置換若しくは無置換ベンゾチエニル基である、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

40

【請求項 4】

前記R'が置換若しくは無置換ベンゼン環、置換若しくは無置換ナフタレン環、又は置換若しくは無置換ベンゾチオフェン環である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

前記反応工程において、配位子化合物を添加する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】

前記配位子化合物がホスフィン化合物である、請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記塩基がアルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属フッ化物塩である、請求項 1 ~ 6 のい

50

れかに記載の製造方法。

【請求項 8】

前記反応工程において、カルボン酸を添加する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の製造方法。

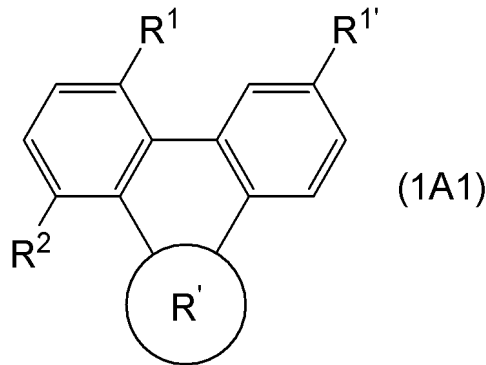
【請求項 9】

前記反応工程の後に、酸化剤の存在下に分子内環化反応を起こす工程を備える、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】

一般式 (1A1) :

【化 3】



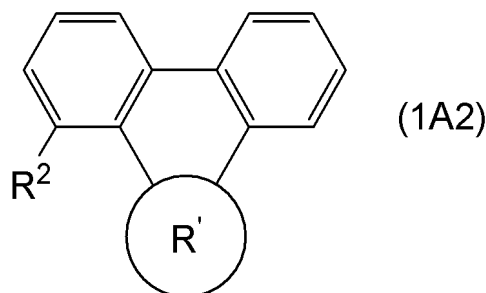
10

20

[式中、 R^1 及び $R^{1'}$ は置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。 R^2 は置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。 R' は置換若しくは無置換芳香族炭化水素環又は置換若しくは無置換複素芳香環を示す。ただし、 R^1 、 $R^{1'}$ 及び R^2 がいずれも無置換フェニル基であり、 R' が 4-(9,12-ジフェニルトリフェニル)-2,5-ジメチルフェニル基、4-(2,9,12-トリフェニルトリフェニル)-2,5-ジメチルフェニル基、又はトリフェニルフェニル基で置換されたベンゼンである化合物を除く。]

、一般式 (1A2) :

【化 4】



30

[式中、 R^2 は置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。 R' は置換芳香族炭化水素環又は置換若しくは無置換複素芳香環を示す。ただし、 R^2 が置換フェニル基であり R' が置換ベンゼン環である場合は、1,5-ビス[3-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-3-イル)フェニルトリフェニレン、7,7'-(1,5-トリフェニレンジイル)-ビスベンゾオキサゾール、1,12-ビス([1,1':3',1-ターフェニル]-3-イル)トリフェニレン、3,3'-(1-12-トリフェニレンジイル)ビス[9-フェニル-9H-カルバゾール]、3,3'-(1-12-トリフェニレンジイル)ビスジベンゾチオフェン、1-[3-(プロモメチル)-5-メチルフェニル]-12-(3,5-ジメチルフェニル)-トリフェニレン、1-[3-(プロモメチル)-5-メチルフェニル]-12-フェニルトリフェニレン、1-フェニル-12-(2,4,6-トリメチルフェニル)-トリフェニレン、1-(4-メチルフェニル)-12-フェニル-トリフェニレン、1-(3,5-ジメチルフェニル)-12-フェニルトリフェニレン、1,12-ビス(3,5-ジメチルフェニル)-トリフェニレン、8,9-ジフェニルジベンゾ[f,j]ピセン、2-ヨード-1,12-ジフェニルトリフェニレン、及

40

50

び1,12-ジフェニルトリフェニレンを除く。また、R'が無置換ベンゼン環である場合は、R²は、置換若しくは無置換フェニル基、置換ナフチル基、置換ピリジル基、置換ピラジル、置換若しくは無置換ジベンゾフラン基、置換若しくは無置換ジベンゾチオフエン基、置換若しくは無置換カルバゾール基、置換若しくは無置換ベンゾトリアゾール基、置換若しくは無置換キノリン基、トリフェニレン基、フェナントレン基、インダンジオン基、並びにフローレン基を除く。]

で表されるトリアリーレン化合物。

【請求項11】

前記R¹及びR^{1'}が水素原子、置換若しくは無置換フェニル基、置換若しくは無置換ナフチル基、又は置換若しくは無置換ベンゾチエニル基である、請求項10に記載のトリアリーレン化合物。

10

【請求項12】

前記R²が置換若しくは無置換フェニル基、置換若しくは無置換ナフチル基、又は置換若しくは無置換ベンゾチエニル基である、請求項10又は11に記載のトリアリーレン化合物。

【請求項13】

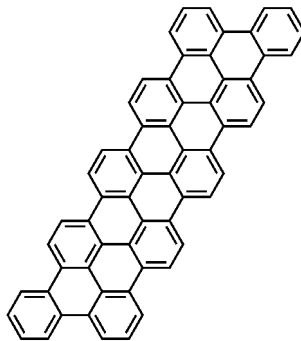
前記R'が置換若しくは無置換ベンゼン環、置換若しくは無置換ナフタレン環、又は置換若しくは無置換ベンゾチオフエン環である、請求項10～12のいずれかに記載のトリアリーレン化合物。

【請求項14】

一般式(1B)：

20

【化5】



30

で表される、多環芳香族化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、トリアリーレン化合物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ベンゼンからオルト位に位置する2個の水素原子を取り除いたベンザインは大きく歪んだ三重結合を有しており、高い反応性を示す。このため、反応中間体として様々な有機合成に用いられてきており、例えば、海綿から単離されたテロメラゼ阻害活性を有するDityodendrin A、抗癌剤Ukrainの有効成分であるChelidonine等の他、トリアリーレン化合物等の合成にも用いられている。なかでも、トリアリーレン化合物(特にトリフェニレン化合物)は、有機EL材料、液晶材料等としても利用される有用な化合物である。

40

【0003】

このように、ベンザインは有機合成化学において広く用いられてきた有用な化学種であるが、ベンザインは不安定な化合物であるため系中で発生させる必要がある。また、ベンザインの発生には強塩基、酸化剤等を使用したり、前駆体の事前に調製したりすることが必要であった。このため、適用可能な基質が制限されたり、前駆体調製により工程数が増

50

加したりすることが問題とされてきた。

【0004】

このため、上記のトリアリーレン化合物の合成においては、反応中間体であるベンザインをどのようにして発生させるかが鍵となっている。

【0005】

例えば、ハロゲン化アリール化合物に強塩基を作用させることで、ハロゲンが脱離して強塩基を付加させることが知られている。この反応においては、強塩基がハロゲン原子のオルト位水素原子を脱プロトンすることでベンザインを発生させていることが知られている（例えば、非特許文献1参照）。また、オルト位にシリル基を有するアリールトリフラートにフッ化テトラブチルアンモニウム（TBAF）を作用させることによっても、ベンザインが発生することも知られている（例えば、非特許文献2参照）。この反応においては、TBAFをアリールトリフラートに作用させることでシリル基が脱離し、トリフラート基のオルト位にカルバニオンを生成している。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 3290

【非特許文献2】Chem. Lett. 1983, 1211

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0007】

しかしながら、非特許文献1の方法では強塩基の使用が不可欠であるため、基質の官能基許容性が低く、基質の適用範囲が大きく制限されていた。一方、非特許文献2の方法では、TBAFをアリールトリフラートに作用させることでシリル基が脱離し、トリフラート基のオルト位にカルバニオンを生成しており、強塩基が不要であるうえに室温で行うことができるため温和な反応を行えるものの、基質であるアリールトリフラートの調製が煩雑であり、工程数の増大が不可避である。このため、入手容易な化合物を用いて、温和な条件でベンザインを発生させる方法は存在しない。当然ながら、入手容易な化合物を用いて、温和な条件でトリアリーレン化合物を合成する方法も知られていない。

【0008】

30

以上から、本発明は、入手容易な化合物を用いて、温和な条件でトリアリーレン化合物を合成することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意研究を行った結果、パラジウム触媒及び塩基の存在下に、所望の基質化合物同士を反応させることにより、強塩基を使用せずとも、温和な条件でトリアリーレン化合物を合成することができることを見出した。この際使用できる基質化合物は、入手が容易な化合物である。本発明者らは、このような知見に基づき、さらに研究を重ね、本発明を完成した。すなわち、本発明は以下の構成を包含する。

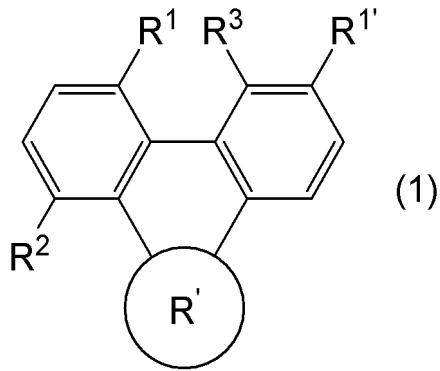
40

【0010】

項1. 一般式(1):

【0011】

【化 1】



10

【 0 0 1 2 】

[式中、 R^1 及び $R^{1'}$ は水素原子、置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。 R^2 は置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。 R^3 は水素原子を示す。 R' は置換若しくは無置換芳香族炭化水素環又は置換若しくは無置換複素芳香環を示す。 R^1 と R^3 は結合し、環を形成してもよい。 $R^{1'}$ と R^3 は結合し、環を形成してもよい。 R^2 と R' は結合し、環を形成してもよい。]

で表される多環芳香族化合物の製造方法であって、

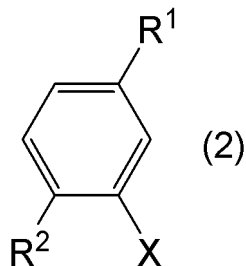
パラジウム触媒及び塩基の存在下に、

20

一般式 (2) :

【 0 0 1 3 】

【化 2】



30

【 0 0 1 4 】

[式中、 R^1 及び R^2 は前記に同じである。X はハロゲン原子を示す。]

で表される化合物を反応させる反応工程

を備える、製造方法。

【 0 0 1 5 】

項 2 . 前記 R^1 が水素原子、置換若しくは無置換フェニル基、置換若しくは無置換ナフチル基、又は置換若しくは無置換ベンゾチエニル基である、項 1 に記載の製造方法。

【 0 0 1 6 】

項 3 . 前記 R^2 が置換若しくは無置換フェニル基、置換若しくは無置換ナフチル基、又は置換若しくは無置換ベンゾチエニル基である、項 1 又は 2 に記載の製造方法。

40

【 0 0 1 7 】

項 4 . 前記 R' が置換若しくは無置換ベンゼン環、置換若しくは無置換ナフタレン環、又は置換若しくは無置換ベンゾチオフェン環である、項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【 0 0 1 8 】

項 5 . 前記反応工程において、配位子化合物を添加する、項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製造方法。

【 0 0 1 9 】

項 6 . 前記配位子化合物がホスフィン化合物である、項 5 に記載の製造方法。

50

【 0 0 2 0 】

項 7 . 前記塩基がアルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属フッ化物塩である、項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

【 0 0 2 1 】

項 8 . 前記反応工程において、カルボン酸を添加する、項 1 ~ 7 のいずれかに記載の製造方法。

【 0 0 2 2 】

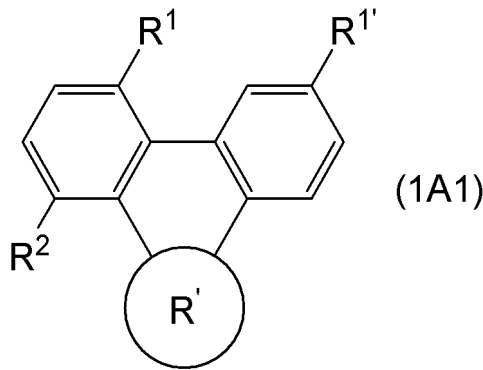
項 9 . 前記反応工程の後に、酸化剤の存在下に分子内環化反応を起こす工程を備える、項 1 ~ 8 のいずれかに記載の製造方法。

【 0 0 2 3 】

項 1 0 . 一般式 (1A1) :

【 0 0 2 4 】

【 化 3 】



10

20

【 0 0 2 5 】

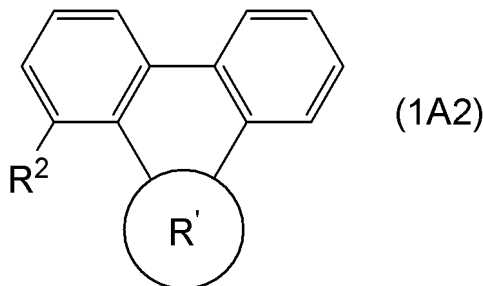
[式中、 R^1 及び $R^{1'}$ は置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。 R^2 は置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。 R' は置換若しくは無置換芳香族炭化水素環又は置換若しくは無置換複素芳香環を示す。ただし、 R^1 、 $R^{1'}$ 及び R^2 がいずれも無置換フェニル基であり、 R' が 4-(9,12-ジフェニルトリフェニル)-2,5-ジメチルフェニル基、4-(2,9,12-トリフェニルトリフェニル)-2,5-ジメチルフェニル基、又はトリフェニルフェニル基で置換されたベンゼンである化合物を除く。]

30

、一般式 (1A2) :

【 0 0 2 6 】

【 化 4 】



40

【 0 0 2 7 】

[式中、 R^2 は置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。 R' は置換芳香族炭化水素環又は置換若しくは無置換複素芳香環を示す。ただし、 R^2 が置換フェニル基であり R' が置換ベンゼン環である場合は、1,5-ビス[3-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-3-イル)フェニルトリフェニレン、7,7'-(1,5-トリフェニレンジイル)-ビスベンゾオキサゾール、1,12-ビス([1,1':3',1-ターフェニル]-3-イル)トリフェニレン、3,3'-(1-12-トリフェニレンジイル)ビス[9-フェニル-9H-カルバゾール]、3,3'-(1

50

-12-トリフェニレンジイル)ビスジベンゾチオフェン、1-[3-(プロモメチル)-5-メチルフェニル]-12-(3,5-ジメチルフェニル)-トリフェニレン、1-[3-(プロモメチル)-5-メチルフェニル]-12-フェニルトリフェニレン、1-フェニル-12-(2,4,6-トリメチルフェニル)-トリフェニレン、1-(4-メチルフェニル)-12-フェニル-トリフェニレン、1-(3,5-ジメチルフェニル)-12-フェニルトリフェニレン、1,12-ビス(3,5-ジメチルフェニル)-トリフェニレン、8,9-ジフェニルジベンゾ[f,j]ピセン、2-ヨード-1,12-ジフェニルトリフェニレン、及び1,12-ジフェニルトリフェニレンを除く。また、R'が無置換ベンゼン環である場合は、R²は、置換若しくは無置換フェニル基、置換ナフチル基、置換ピリジル基、置換ピラジル、置換若しくは無置換ジベンゾフラン基、置換若しくは無置換ジベンゾチオフェン基、置換若しくは無置換カルバゾール基、置換若しくは無置換ベンゾトリアゾール基、置換若しくは無置換キノリン基、トリフェニレン基、フェナントレン基、インダンジオン基、並びにフローレン基を除く。]

10

で表されるトリアリーレン化合物。

【0028】

項11. 前記R¹及びR^{1'}が水素原子、置換若しくは無置換フェニル基、置換若しくは無置換ナフチル基、又は置換若しくは無置換ベンゾチエニル基である、項10に記載のトリアリーレン化合物。

【0029】

項12. 前記R²が置換若しくは無置換フェニル基、置換若しくは無置換ナフチル基、又は置換若しくは無置換ベンゾチエニル基である、項10又は11に記載のトリアリーレン化合物。

20

【0030】

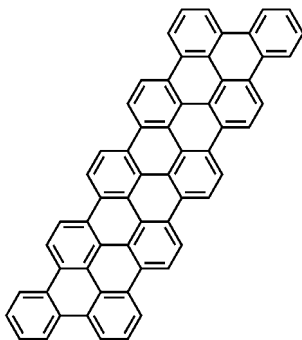
項13. 前記R'が置換若しくは無置換ベンゼン環、置換若しくは無置換ナフタレン環、又は置換若しくは無置換ベンゾチオフェン環である、項10～12のいずれかに記載のトリアリーレン化合物。

【0031】

項14. 一般式(1B)：

【0032】

【化5】



30

【0033】

で表される、多環芳香族化合物。

40

【発明の効果】

【0034】

本発明によれば、パラジウム触媒及び塩基の存在下に、所望の基質化合物同士を反応させることにより、わずか1工程のみで、温和な条件の反応によりトリアリーレン化合物を得ることができる。なお、使用できる基質化合物は、入手容易な化合物である。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】実施例2で得た化合物2bの熱振動楕円体作画ソフト(ORTEP)による構造である。

【図2】実施例2及び5で得た化合物2pの熱振動楕円体作画ソフト(ORTEP)による構造で

50

ある。

【図3】実施例5で得た化合物2p'の熱振動楕円体作画ソフト(ORTEP)による構造である。

【図4】(A)化合物3cのフレークのラマンスペクトル、及び係数0.9613でスケーリングしたB3LYP/6-31G(d)レベルの理論を用いて計算したシミュレートスペクトルを示す。(B, C) Aの拡大スペクトルを示す。

【図5】化合物2bのUV-Vis吸収スペクトル(実線)及び蛍光スペクトル(破線)を示す。

【図6】化合物2pのUV-Vis吸収スペクトル(実線)及び蛍光スペクトル(破線)を示す。

【図7】化合物2p'のUV-Vis吸収スペクトル(実線)及び蛍光スペクトル(破線)を示す。

10

【図8】化合物2dのUV-Vis吸収スペクトル(実線)及び蛍光スペクトル(破線)を示す。

【図9】化合物2lのUV-Vis吸収スペクトル(実線)及び蛍光スペクトル(破線)を示す。

【図10】化合物2mのUV-Vis吸収スペクトル(実線)及び蛍光スペクトル(破線)を示す。

【図11】化合物2nのUV-Vis吸収スペクトル(実線)及び蛍光スペクトル(破線)を示す。

【図12】化合物2gのUV-Vis吸収スペクトル(実線)及び蛍光スペクトル(破線)を示す。

【図13】化合物2eのUV-Vis吸収スペクトル(実線)及び蛍光スペクトル(破線)を示す。

20

【図14】化合物2fのUV-Vis吸収スペクトル(実線)及び蛍光スペクトル(破線)を示す。

【図15】化合物2kのUV-Vis吸収スペクトル(実線)及び蛍光スペクトル(破線)を示す。

【図16】化合物2cのUV-Vis吸収スペクトル(実線)及び蛍光スペクトル(破線)を示す。

【図17】化合物3aのUV-Vis吸収スペクトル(実線)及び蛍光スペクトル(破線)を示す。

【発明を実施するための形態】

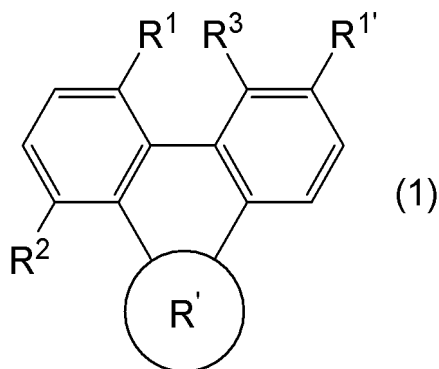
【0036】

30

本発明の多環芳香族化合物の製造方法は、一般式(1)：

【0037】

【化6】



40

【0038】

[式中、R¹及びR^{1'}は水素原子、置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。R²は置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。R³は水素原子を示す。R'は置換若しくは無置換芳香族炭化水素環又は置換若しくは無置換複素芳香環を示す。R¹とR³は結合し、環を形成してもよい。R^{1'}とR³は結合し、環を形成してもよい。R²とR'は結合し、環を形成してもよい。]

で表される多環芳香族化合物(以下、「多環芳香族化合物(1)」と言うこともある)の

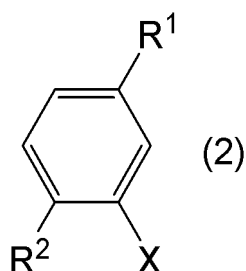
50

製造方法であって、
パラジウム触媒及び塩基の存在下に、

一般式(2)：

【0039】

【化7】



10

【0040】

[式中、R¹及びR²は前記に同じである。Xはハロゲン原子を示す。]

で表される化合物を反応させる反応工程
を備える。

【0041】

この反応工程においては、パラジウム触媒及び塩基の存在下に、基質となる一般式(2)で表される化合物(以下、「化合物(2)」と言うこともある)同士を反応させ、多環芳香族化合物(1)を得ることができる。この際、反応させる化合物(2)としては、同種の化合物(2)同士を反応させることが好ましい。この反応工程において、基質となる化合物(2)は、様々な置換基を有する化合物も使用することができるため、様々な多環芳香族化合物を合成することが可能である。

20

【0042】

一般式(1)及び(2)において、R¹及びR^{1'}で示されるアリール基としては、例えば、フェニル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ベンゾアントラセニル基、ピレニル基、ペリレニル基、トリフェニレニル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、インダセニル基、アセナフチル基、フルオレニル基、フェナレニル基、フルオランテニル基、コロネニル基等が挙げられる。

30

【0043】

また、R¹及びR^{1'}で示されるアリール基が有していてもよい置換基としては、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)、シアノ基、アルキル基(メチル基、tert-ブチル基等のC1-6アルキル基等)、アルコキシ基(メトキシ基等のC1-6アルコキシ基等)、上記アリール基、後述のヘテロアリール基、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基等のC2-7アルコキシカルボニル基等)、チオアルキル基(チオメチル基等のC1-6チオアルキル基等)等が挙げられる。置換基としてのアルキル基、アルコキシ基、アリール基及びヘテロアリール基は、上記置換基で置換されていてもよい。置換基を有する場合の置換基の数は、1~6個が好ましく、1~3個がより好ましい。

40

【0044】

一般式(1)及び(2)において、R¹及びR^{1'}で示されるヘテロアリール基としては、例えば、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジリル基、ピリミジリル基、ピリダジリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾイミダゾリル基、キナゾリル基、フタラジリル基、プテリジリル基、ベンゾフラニル基、クマリル基、ベンゾチエニル基等が挙げられる。

【0045】

また、R¹及びR^{1'}で示されるヘテロアリール基が有していてもよい置換基としては、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)、シアノ基、アルキル基(メチル基等のC1-6アルキル基等)、アルコキシ基(メトキシ基等のC1-6アルコキシ基等)、上記アリール基、上記ヘテロアリール基、アルコキシカルボニル基(メトキ

50

シカルボニル基等のC2-7アルコキシカルボニル基等)、チオアルキル基(チオメチル基等のC1-6チオアルキル基等)等が挙げられる。置換基としてのアルキル基、アルコキシ基、アリール基及びヘテロアリール基は、上記置換基で置換されていてもよい。置換基を有する場合の置換基の数は、1~6個が好ましく、1~3個がより好ましい。

【0046】

なかでも、R¹及びR^{1'}としては、水素原子、フェニル基、ナフチル基、ベンゾチエニル基等が好ましく、これらは、シアノ基、上記アルキル基、上記アルコキシ基、上記アリール基、上記アルコキシカルボニル基、上記チオアルキル基等で置換されていてもよい。ただし、ヘテロアリール基は安定性が低く収率が低くなりやすいためR¹としては、水素原子又はアリール基が好ましい。

【0047】

一般式(1)及び(2)において、R²で示されるアリール基及びヘテロアリール基としては、上記したものを採用できる。置換基の種類及び数も同様である。なかでも、R²としては、フェニル基、ナフチル基、ベンゾチエニル基等が好ましく、これらは、シアノ基、上記アルキル基、上記アルコキシ基、上記アリール基、上記アルコキシカルボニル基、上記チオアルキル基等で置換されていてもよい。ただし、ヘテロアリール基は安定性が低く収率が低くなりやすいためR¹としては、水素原子又はアリール基が好ましい。

【0048】

一般式(1)において、R¹は置換若しくは無置換芳香族炭化水素環又は置換若しくは無置換複素芳香環を示す。基質として使用する化合物(2)のR²が置換若しくは無置換アリール基である場合はR¹は当該置換若しくは無置換アリール基由来の置換若しくは無置換芳香族炭化水素環であり、基質として使用する化合物(2)のR²が置換若しくは無置換ヘテロアリール基である場合はR¹は当該置換若しくは無置換ヘテロアリール基由来の置換若しくは無置換複素芳香環である。

【0049】

この観点から、R¹で示される芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、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、フェナントレン環、ベンゾアントラセン環、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、インダセン環、アセナフタレン環、フルオレン環、フェナレン環、フルオランテン環、コロネン環等が挙げられ、上記ハロゲン原子、シアノ基、上記アルキル基、上記アルコキシ基、上記アリール基、上記ヘテロアリール基、上記アルコキシカルボニル基、上記チオアルキル基等の1~6個(特に1~3個)で置換されていてもよい。

【0050】

また、R¹で示される複素芳香環としては、例えば、ピロール環、ピロリジン環、ピペリジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピペラジン環、トリアジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、モルホリン環、チアゾール環、イソチアゾール環、インドール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンゾイミダゾール環、キナゾリン環、フタラジン環、プリン環、プテリジン環、ベンゾフラン環、クマリン環、ベンゾチオフエン環等が挙げられ、上記ハロゲン原子、シアノ基、上記アルキル基、上記アルコキシ基、上記アリール基、上記ヘテロアリール基、上記アルコキシカルボニル基、上記チオアルキル基等の1~6個(特に1~3個)で置換されていてもよい。

【0051】

なかでも、R¹としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ベンゾチオフエン環等が好ましく、これらは、シアノ基、上記アルキル基、上記アルコキシ基、上記アリール基、上記アルコキシカルボニル基、上記チオアルキル基等で置換されていてもよい。ただし、複素芳香環は安定性が低く収率が低くなりやすいためR¹としては、芳香族炭化水素環が好ましい。

【0052】

一般式(1)において、R¹とR³は結合し、環を形成してもよい。形成され得る環としては、上記した芳香族炭化水素環が挙げられる。

【0053】

10

20

30

40

50

一般式(1)において、 $R^{1'}$ と R^3 は結合し、環を形成してもよい。形成され得る環としては、上記した芳香族炭化水素環が挙げられる。

【0054】

一般式(1)において、 R^2 と R^1 は結合し、環を形成してもよい。形成され得る環としては、上記した芳香族炭化水素環が挙げられる。

【0055】

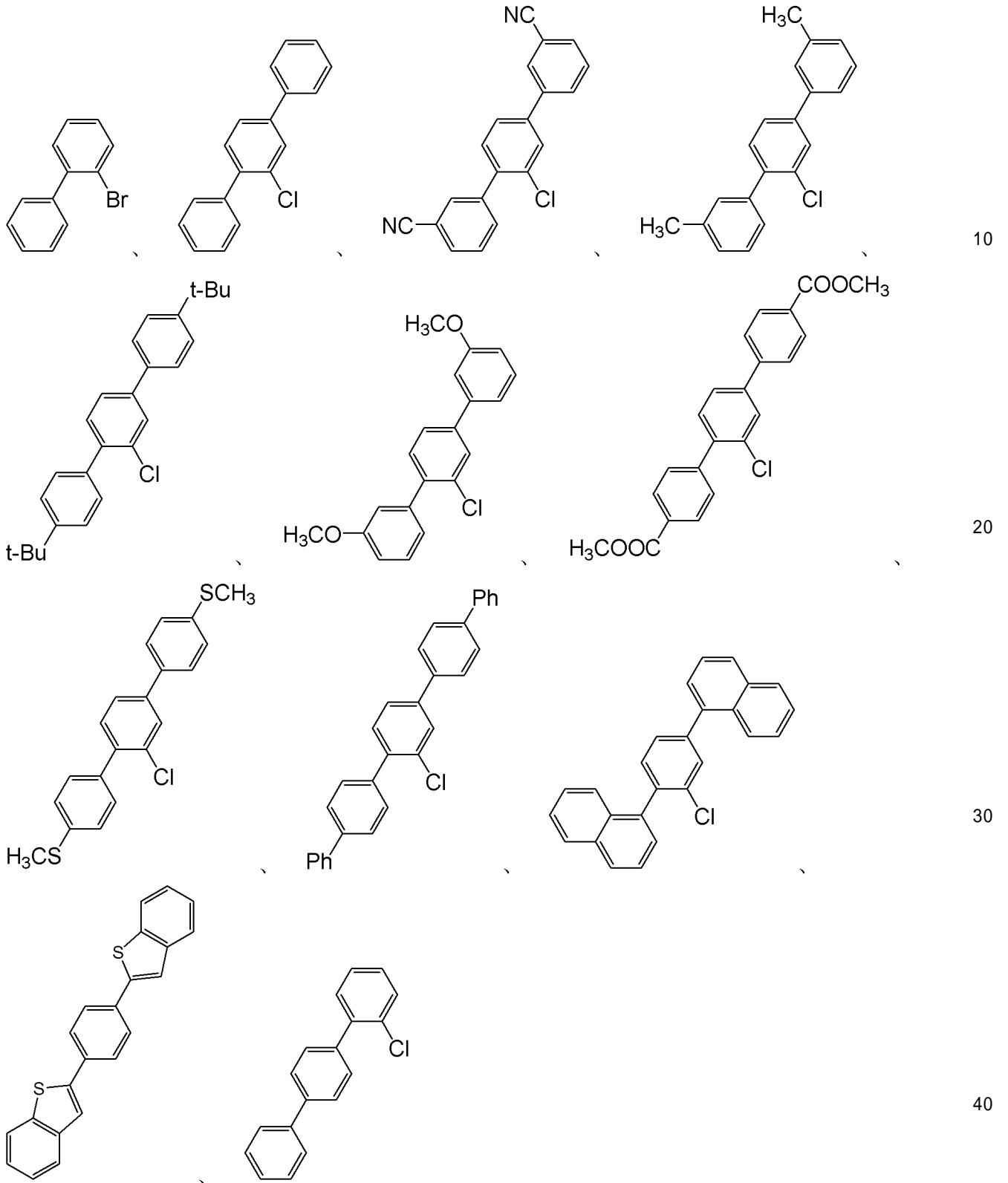
一般式(2)において、 X で示されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、収率等の観点から、フッ素原子、塩素原子等が好ましく、塩素原子がより好ましい。

【0056】

以上のような観点から、基質として使用される化合物(2)としては、例えば、

【0057】

【化 8】



【 0 0 5 8 】

[式中、t-Buはtert-ブチル基を示す。Phはフェニル基を示す。以下同様である。]
 等が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

パラジウム触媒を使用することにより、本発明の製造方法によりトリアリーレン化合物を得ることができる。パラジウム触媒を使用しない場合は、本発明の反応が進行しない。

パラジウム触媒としては、特に制限されず、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。パラジウム触媒としては、0価パラジウムを含む化合物及びII価パラジウムを含む化合物のいずれも採用できる。なお、0価パラジウムを含む化合物を用いた場合には、当該0価パラジウムは、系中で酸化されてII価パラジウムになる。使用できるパラジウム化合物としては、具体的には、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)、ビス(トリtert-ブチルホスフィノ)パラジウム(0)、酢酸パラジウム ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (Acはアセチル基；以下同様))、ハロゲン化パラジウム (PdCl_2 、 PdBr_2 、 PdI_2)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (Phはフェニル基；以下同様)、 $\text{Pd}(\text{OTf})_2$ (Tfはトリフルオロメチルスルホニル基)等が挙げられる。本発明においては、反応収率等の観点から、ハロゲン化パラジウムが好ましく、 PdCl_2 がより好ましい。これらのパラジウム触媒は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

10

20

30

40

50

【0060】

パラジウム触媒の使用量は、基質の種類により適宜選択することが可能であり、例えば、基質である化合物(2)の合計量1モルに対して、通常、0.01~1モルが好ましく、0.02~0.5モルがより好ましく、0.03~0.3モルがさらに好ましい。

【0061】

本発明においては、上記パラジウム触媒とともに、パラジウム原子に配位し得る配位子化合物を使用することができる。配位子化合物を使用しなくても反応を進行させることができるが、配位子化合物を使用することにより、反応収率をさらに向上させることも可能である。

【0062】

このような配位子化合物は、ホスフィン化合物が好ましく、例えば、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、トリエチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ(tert-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、トリメチルホスフィン、トリフェノキシホスフィン、ジ(tert-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、n-ブチルジアダマンチルホスフィン ($\text{Pn-Bu}(\text{Ad})_2$)、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、1,1'-ビス(tert-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-tert-ブチルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジ-tert-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)ベンゼン等が挙げられる。これらの配位子化合物は、溶媒和物であってもよい。これらは単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。なかでも、反応収率等の観点から、n-ブチルジアダマンチルホスフィン ($\text{Pn-Bu}(\text{Ad})_2$) が好ましい。

【0063】

配位子化合物の使用量は、反応収率等の観点から、パラジウム触媒1モルに対して、0.1~20モルが好ましく、0.5~10モルがより好ましく、1~5モルがさらに好ましい。

【0064】

本発明において使用される塩基としては、化合物(2)が有するベンゼン環に作用して脱プロトンすることにより系中でベンザインを発生しやすくして本発明の反応をより効率的に行わせる観点から、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属フッ化物塩、アルカリ金属リン酸塩等が好ましい。これらの塩基としては、強塩基ではなく弱塩基を使用しても、本発明の反応を進行させることができる。このような塩基としては、例えば、リン酸リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等のアルカリ金属リン酸塩；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属炭酸塩；フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等のアルカリ金属フッ化物塩等が挙げられる。これらは単

独で使用することもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。なかでも、本工程では、選択率、収率及び安全性の観点から、アルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属フッ化物塩が好ましい。

【0065】

本発明において、塩基の使用量は、選択率及び収率の観点から、基質である化合物(2)の合計量1モルに対して、通常、0.5~10モルが好ましく、1~8モルがより好ましい。なお、塩基として、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属リン酸塩等を使用する場合は基質である化合物(2)の合計量1モルに対して2~4モルが特に好ましく、アルカリ金属フッ化物塩を使用する場合は基質である化合物(2)の合計量1モルに対して4~6モルが特に好ましい。

10

【0066】

本発明では、さらに、添加剤として、カルボン酸を使用することもできる。カルボン酸を使用することにより、より高収率に本発明のトリアリーレン化合物を得ることも可能である。なお、Xが塩素である場合は、カルボン酸を使用した場合は、使用しない場合と比較して副反応が発生しやすく、単離が必要になるとともに、目的物自体の収率はカルボン酸を使用しないほうが高いことから、収率と副反応抑制のバランスの観点から、カルボン酸を使用しないことが好ましい。一方、Xが臭素である場合は、カルボン酸を使用することで、目的物自体の収率を向上させることができるため、カルボン酸を使用することが好ましい。

【0067】

カルボン酸としては、例えば、ピバル酸、1-メチルシクロプロパンカルボン酸、イソ酪酸、2,2-ジメチル酪酸、2-メチルマロン酸、シクロヘキサンカルボン酸、1-メチル-1-シクロヘキサンカルボン酸、1-アダマンタンカルボン酸等の分岐カルボン酸；2,4,6-トリメチル安息香酸、安息香酸等の芳香族カルボン酸；酢酸等が挙げられる。これらのカルボン酸は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。なかでも、収率及び副反応抑制の観点から、分岐カルボン酸が好ましく、ピバル酸、1-メチルシクロプロパンカルボン酸、イソ酪酸、2-メチルマロン酸、シクロヘキサンカルボン酸、1-メチル-1-シクロヘキサンカルボン酸等がより好ましく、1-メチルシクロプロパンカルボン酸がさらに好ましい。

20

【0068】

カルボン酸を使用する場合の使用量は、基質の種類により適宜選択することが可能であり、例えば、基質である化合物(2)の合計量1モルに対して、通常、0.01~5モルが好ましく、0.05~2モルがより好ましく、0.1~1モルがさらに好ましい。なお、複数のカルボン酸を使用する場合には、合計使用量が上記範囲内となるように調整することが好ましい。

30

【0069】

本発明においては、上記成分以外にも、本発明の効果を損なわない範囲で、適宜添加剤を使用することもできる。この場合の添加剤の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲とすることが好ましい。

【0070】

本発明の反応は、溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては、例えば、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等の脂肪族ハロゲン化炭化水素；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芳香族炭化水素；ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン、シクロペンチルメチルエーテル(CPME)、tert-ブチルメチルエーテル等の鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル；酢酸エチル、酢酸ブチル(AcOn-Bu)、プロピオン酸エチル等のエステル；2-メチル-2-ブタノール(tert-アミルアルコール)等のアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。これらのうち、本発明では、反応収率等の観点から、鎖状エーテルが好ましく、シクロペンチルメチルエーテル(CPME)がより

40

50

好ましい。

【0071】

本発明の製造方法は、不活性ガス雰囲気（窒素ガス、アルゴンガス等）下で行うことが好ましく、反応温度は、通常、100～200 が好ましく、110～180 がより好ましく、120～170 がさらに好ましい。反応時間は、反応が十分に進行する時間とすることができ、通常、10分～48時間が好ましく、1～36時間がより好ましい。

【0072】

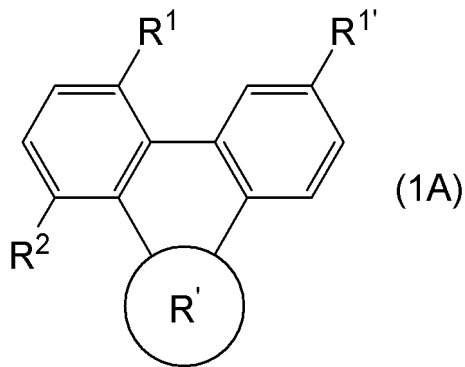
反応終了後は、必要に応じて通常の単離及び精製工程を経て、目的化合物を得ることができる。

【0073】

このようにして、本発明の多環芳香族化合物の1種として、一般式（1A）：

【0074】

【化9】



10

20

【0075】

[式中、R¹及びR^{1'}は水素原子、置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。R²は置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。R'は置換若しくは無置換芳香族炭化水素環又は置換若しくは無置換複素芳香環を示す。]

で表されるトリアリーレン化合物を得ることができる。

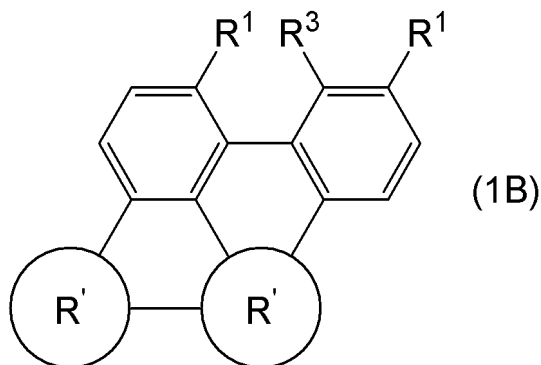
30

【0076】

本発明では、このようにしてトリアリーレン化合物を得た後、酸化剤の存在下に分子内環化反応を起こすことにより、一般式（1B）：

【0077】

【化10】



40

【0078】

[式中、R¹及びR^{1'}は水素原子、置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。R³は水素原子を示す。R'は置換若しくは無置換芳香族炭化水素環又は置換若しくは無置換複素芳香環を示す。R¹とR³は結合し、環を形成してもよい。

50

R^1 と R^3 は結合し、環を形成してもよい。]

で表される多環芳香族化合物を得ることもできる。上記一般式(1A)で表されるトリアリール化合物と、一般式(1B)で表される芳香族化合物とを、まとめて一般式(1)で表される芳香族化合物と表記することができる。

【0079】

酸化剤としては、特に制限はなく、分子内環化反応(Scholl反応等)を引き起こすことができる酸化剤であれば特に制限はなく、 $FeCl_3$ 、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノン(DDQ)等が挙げられる。これらの酸化剤は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

【0080】

酸化剤の使用量は、基質によって適宜調整することが好ましいが、基質であるトリアリール化合物(1A)に対して過剰量とすることが好ましい。具体的には、トリアリール化合物(1A)1モルに対して、通常、1.0~30.0モルが好ましく、2.0~20.0モルがより好ましい。なお、複数の酸化剤を使用する場合には、合計使用量が上記範囲内となるように調整することが好ましい。

【0081】

上記分子内環化反応は、溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては、例えば、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等の脂肪族ハロゲン化炭化水素；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芳香族炭化水素；ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン、シクロペンチルメチルエーテル(CPME)、tert-ブチルメチルエーテル等の鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル；酢酸エチル、酢酸ブチル(AcOn-Bu)、プロピオン酸エチル等のエステル；2-メチル-2-ブタノール(tert-アミルアルコール)等のアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。これらのうち、本発明では、反応収率等の観点から、脂肪族ハロゲン化炭化水素が好ましく、ジクロロメタンがより好ましい。

【0082】

上記分子内環化反応は、不活性ガス雰囲気(窒素ガス、アルゴンガス等)下で行うことが好ましく、反応温度は、通常、-50~100 が好ましく、-20~50 がより好ましい。反応時間は、反応が十分に進行する時間とすることができ、通常、10分~72時間が好ましく、1~48時間がより好ましい。

【0083】

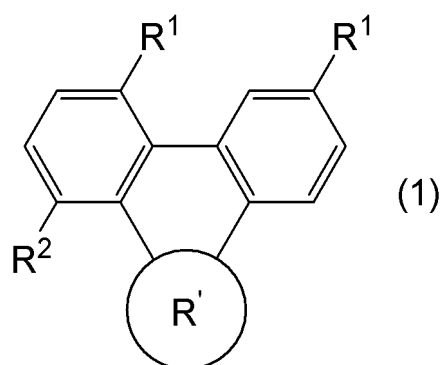
反応終了後は、必要に応じて通常の単離及び精製工程を経て、目的化合物を得ることができる。

【0084】

このようにして得られる本発明の多環芳香族化合物は、一般式(1)：

【0085】

【化11】



【0086】

10

20

30

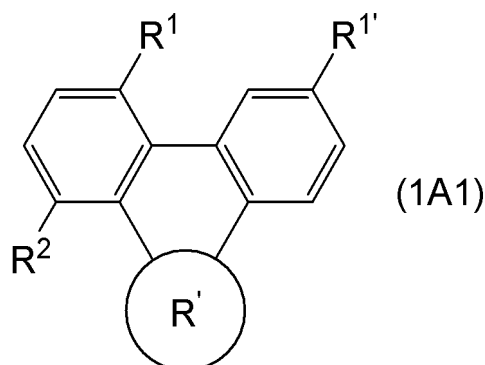
40

50

[式中、 R^1 、 R^2 及び R' は前記に同じである。]
 で表される化合物であり、このうち、一般式 (1A1) :

【 0 0 8 7 】

【 化 1 2 】



10

【 0 0 8 8 】

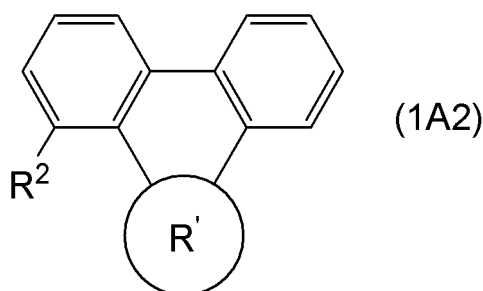
[式中、 R^1 及び $R^{1'}$ は置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。 R^2 は置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。 R' は置換若しくは無置換芳香族炭化水素環又は置換若しくは無置換複素芳香環を示す。ただし、 R^1 、 $R^{1'}$ 及び R^2 がいずれも無置換フェニル基であり、 R' が 4-(9,12-ジフェニルトリフェニル)-2,5-ジメチルフェニル基、4-(2,9,12-トリフェニルトリフェニル)-2,5-ジメチルフェニル基、又はトリフェニルフェニル基で置換されたベンゼンである化合物を除く。]

20

、一般式 (1A2) :

【 0 0 8 9 】

【 化 1 3 】



30

【 0 0 9 0 】

[式中、 R^2 は置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。 R' は置換芳香族炭化水素環又は置換若しくは無置換複素芳香環を示す。ただし、 R^2 が置換フェニル基であり R' が置換ベンゼン環である場合は、1,5-ビス[3-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-3-イル)フェニルトリフェニレン、7,7'-(1,5-トリフェニレンジイル)-ビスベンゾオキサゾール、1,12-ビス([1,1':3',1'-ターフェニル]-3-イル)トリフェニレン、3,3'-(1-12-トリフェニレンジイル)ビス[9-フェニル-9H-カルバゾール]、3,3'-(1-12-トリフェニレンジイル)ビスジベンゾチオフェン、1-[3-(プロモメチル)-5-メチルフェニル]-12-(3,5-ジメチルフェニル)-トリフェニレン、1-[3-(プロモメチル)-5-メチルフェニル]-12-フェニルトリフェニレン、1-フェニル-12-(2,4,6-トリメチルフェニル)-トリフェニレン、1-(4-メチルフェニル)-12-フェニル-トリフェニレン、1-(3,5-ジメチルフェニル)-12-フェニルトリフェニレン、1,12-ビス(3,5-ジメチルフェニル)-トリフェニレン、8,9-ジフェニルジベンゾ[f,j]ピセン、2-ヨード-1,12-ジフェニルトリフェニレン、及び 1,12-ジフェニルトリフェニレンを除く。また、 R' が無置換ベンゼン環である場合は、 R^2 は、置換若しくは無置換フェニル基、置換ナフチル基、置換ピリジル基、置換ピラジリル基、置換若しくは無置換ジベンゾフラン基、置換若しくは無置換ジベンゾチオフェン基、置換若しくは無置換カルバゾール基、置換若しくは無置換ベンゾトリアゾール基、置換若し

40

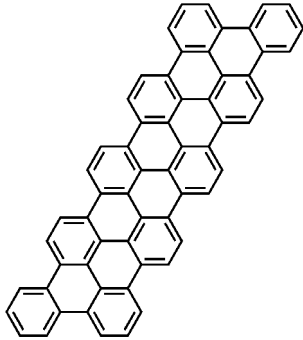
50

くは無置換キノリン基、トリフェニレン基、フェナントレン基、インダンジオン基、並びにフローレン基を除く。]

、又は一般式(1B)：

【0091】

【化14】



10

【0092】

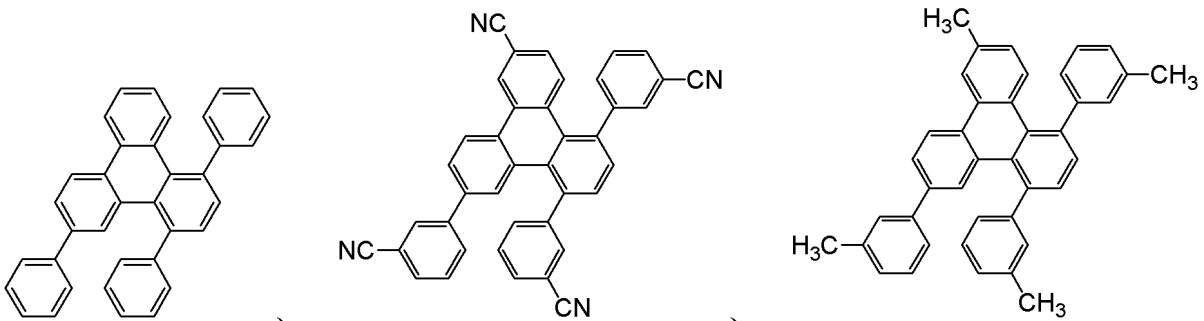
で表される化合物は文献未記載の新規化合物である。

【0093】

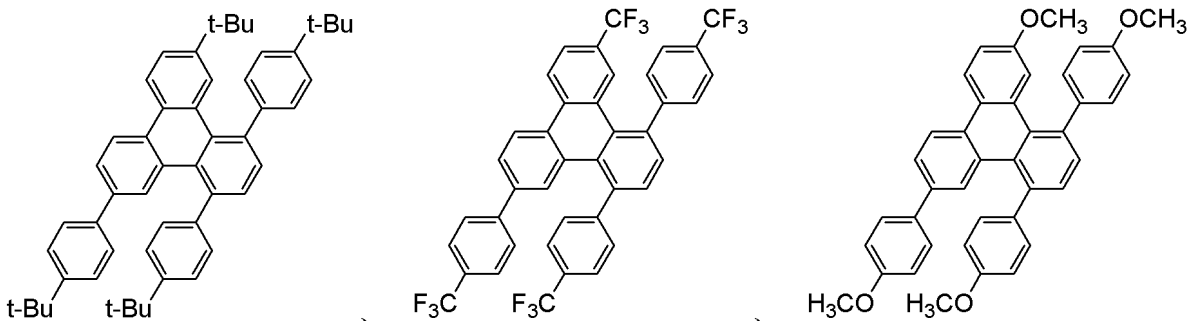
このような本発明のトリアリーレン化合物としては、例えば、

【0094】

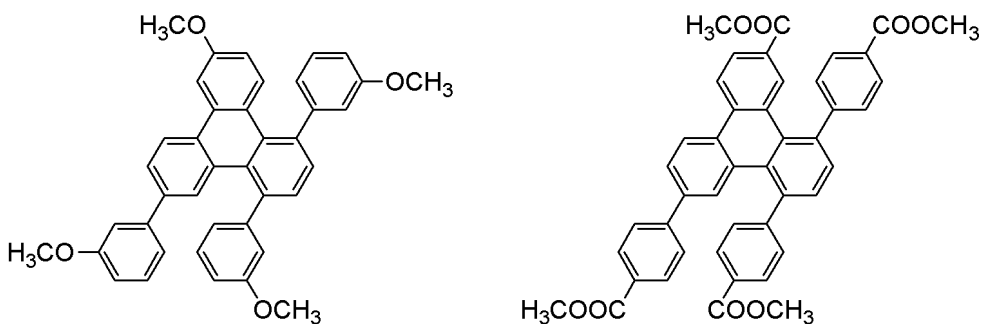
【化15】



30



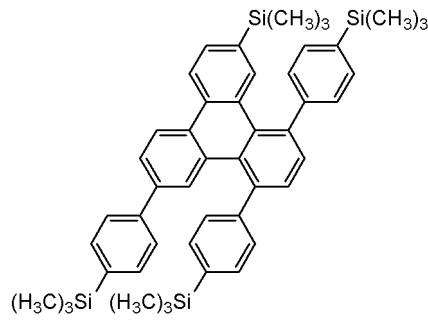
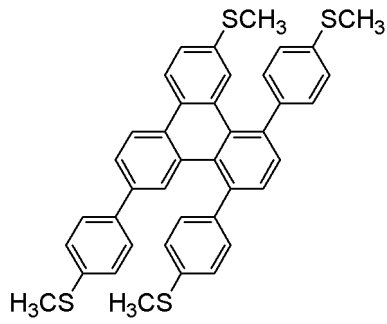
40



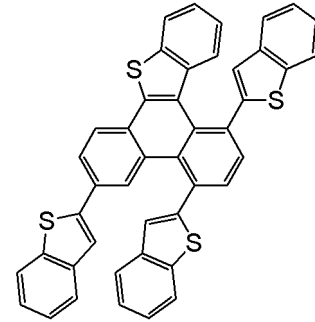
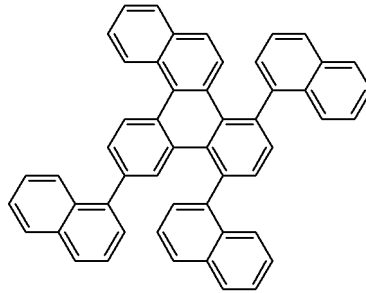
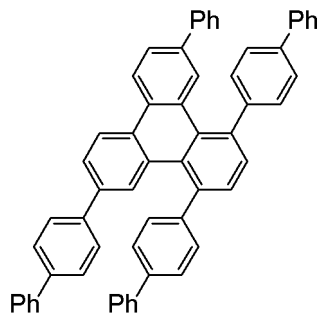
50

【 0 0 9 5 】

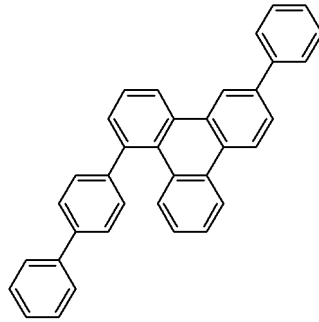
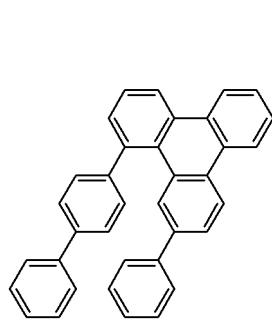
【 化 1 6 】



10



20



30

【 0 0 9 6 】

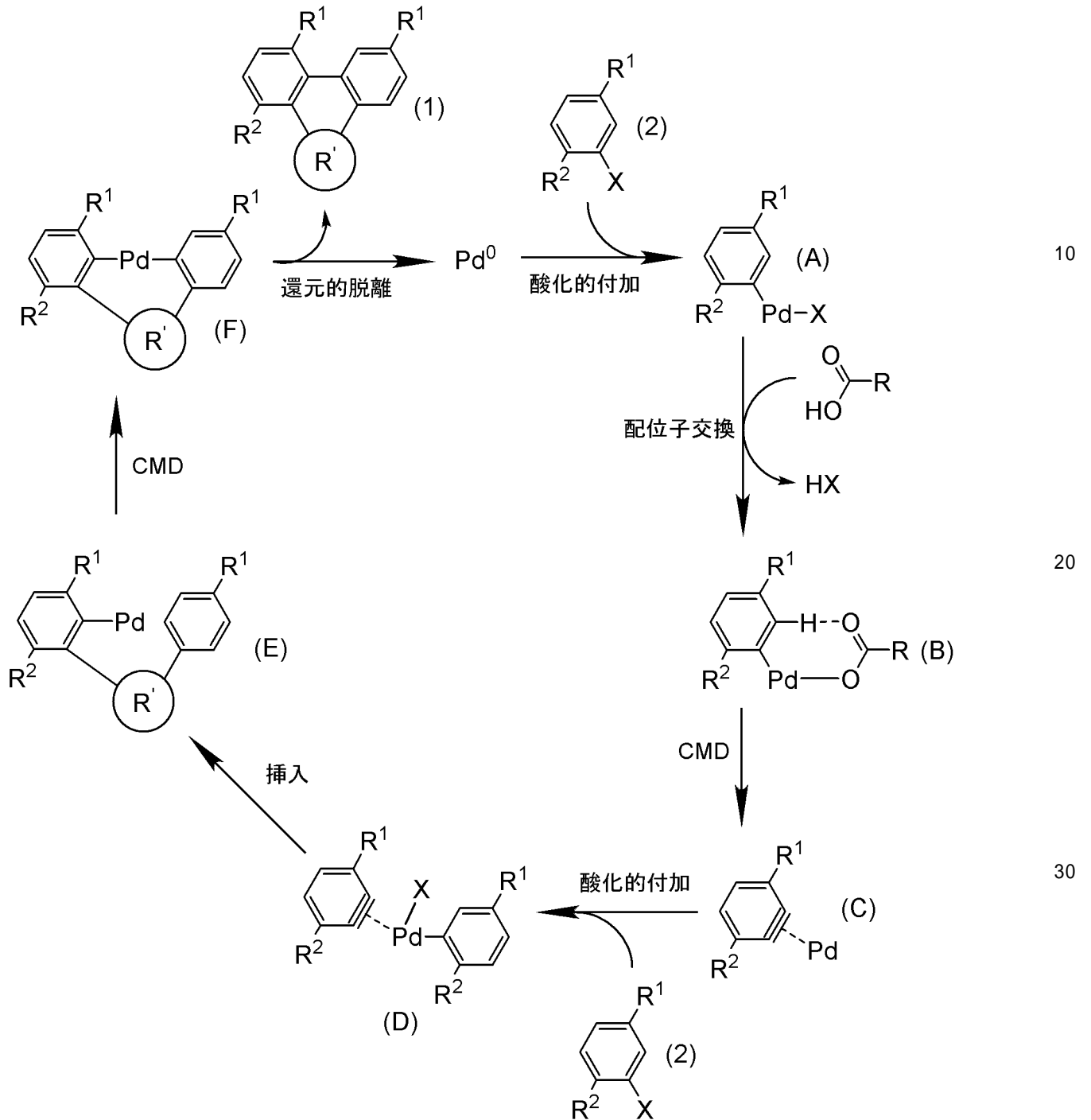
等が挙げられる。

【 0 0 9 7 】

上記した本発明の製造方法における反応機構は、必ずしも明らかではないが、カルボン酸を使用する場合、以下の反応式1：

【 0 0 9 8 】

【化17】



【0099】

[式中、 R^1 、 R^2 、 R' 及び X は前記に同じである。 R は置換基を示す。] にしたがって反応が進行すると想定される。

【0100】

まず、0価のパラジウムに対して化合物(2)が酸化的付加を起こし、化合物(A)を生成する。次に、カルボン酸との配位子交換をして化合物(B)が生成した後に、オルト位に位置する水素原子が塩基により脱プロトン化(CMD)されることにより、反応の鍵となるパラジウム-ベンザイン錯体(C)が生成する。このパラジウム-ベンザイン錯体に対して、もう一分子の化合物(2)が酸化的付加を起こして化合物(D)を生成した後、ベンザインがPd-C結合に挿入することで中間体(E)に誘導される。続く分子内環化反応によって目的とするトリアリーレン化合物が得られると同時に0価のパラジウムが再生し、触媒サイクルが完結する。

【0101】

なお、上記はカルボン酸を使用する場合の反応機構について示したが、カルボン酸を使用しない場合は、配位子交換反応において、カルボン酸由来のアニオンの代わりに、塩基由来のアニオン（フッ化セシウムの場合はフッ化物イオン）が導入され、同様の反応機構に沿って反応が進行すると想定される。このため、基質の種類を変えたとしても、同様の反応機構により反応が進行するため、様々なトリアリーレン化合物を合成することが可能である。

【実施例】

【0102】

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

【0103】

特に制約しない限り、乾燥溶媒を含む全ての反応剤及び試薬は、市販品をそのまま使用した。PdCl₂、Cs₂CO₃及びシクロペンチルメチルエーテル（CPME）は和光純薬工業（株）から購入した。n-ブチルジアダマンチルホスフィン（PⁿBu(Ad)₂）はAldrichから購入した。特に制約しない限り、全ての反応は、標準的な真空ライン技法を用いて、乾燥ガラス容器中で、N₂ガス雰囲気下に乾燥溶媒を用いて行った。全ての後処理及び精製は、空气中で試薬グレードの溶媒を用いて行った。分析用薄層クロマトグラフィー（TLC）は、E. Merckシリカゲル60 F254プレコートプレート（0.25 mm）を用いて行った。開発したクロマトグラムは、UVランプ（254 nm又は365 nm）で分析した。フラッシュカラムクロマトグラフィーは、E. Merckシリカゲル60（230-400メッシュ）を用いて行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィーは、Biotage SNAP Ultra 25g cartridgeを備えたIsolera Spektra instrumentを用いて行った。核磁気共鳴（NMR）スペクトルは、JEOL JNM-ECA-600（¹H 600 MHz、¹³C 150MHz）分光計で記録した。¹H NMRの化学シフトはテトラメチルシラン（0.00 ppm）の相対的な百万分率（ppm）で表した。¹³C NMRの化学シフトはCDCl₃（77.2 ppm）の相対的な百万分率（ppm）で表した。データは、chemical shift, multiplicity (s = singlet, d = doublet, dd = doublet of doublets, t = triplet, dt = doublet of triplets, td = triplet of doublets, q = quartet, m = multiplet, brs = broad singlet), coupling constant (Hz), integrationの順に報告する。

20

【0104】

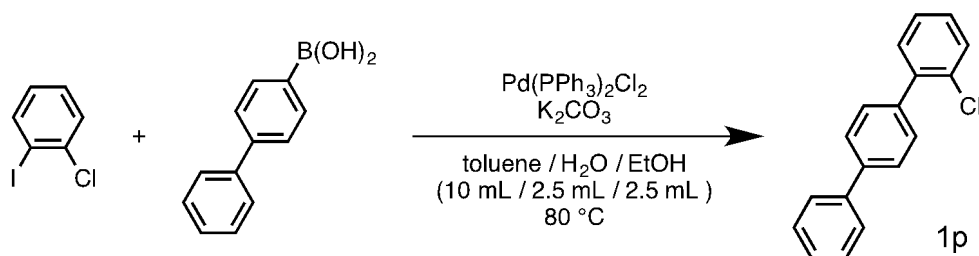
30

[合成例1]

合成例1-1：化合物1p

【0105】

【化18】



40

【0106】

空气中、磁気攪拌子を入れたシュレンクチューブに、炭酸カリウム（1.05g, 7.60mmol）、2-クロロヨードベンゼン（712mg, 2.98mmol）、Pd(PPh₃)₂Cl₂（21.0mg, 30 μmol）、及び4-ビフェニルボロン酸（713mg, 3.60mmol）を投入した。チューブをN₂ガスで充填した。トルエン（10mL）、H₂O（2.5mL）及びエタノール（2.5 mL）を引き続いてチューブに投入した。混合物を80 で10.5時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応をH₂O（20mL）でクエンチし、混合物をヘキサン（10mL）、次いでジクロロメタン（10mL × 3）で抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、得られた溶液をシリカゲルパッドで

50

ろ過し、真空下に濃縮した。粗生成物をCH₂Cl₂/メタノールで再結晶させ、目的化合物1pを白色固体として得た(46%, 367mg, 1.39mmol)。

2'-クロロ-1,1':4',1''-ターフェニル(化合物1p) :

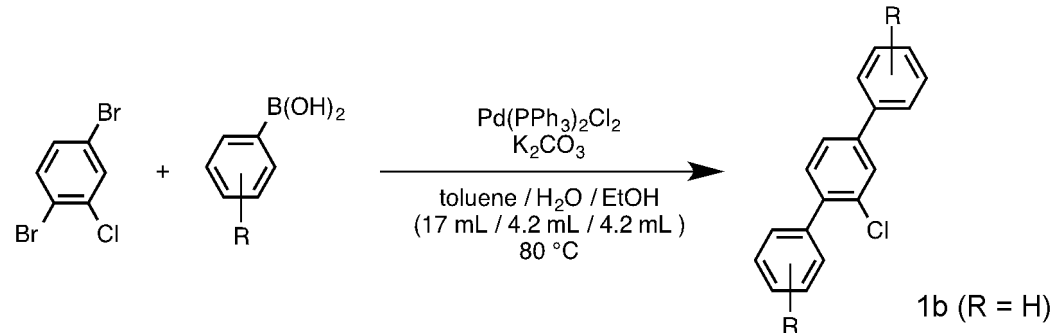
¹H NMR (CDCl₃) 7.29-7.40 (m, 4H), 7.45-7.50 (m, 3H), 7.54 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.65-7.68 (m, 4H); ¹³C NMR (CDCl₃) 126.98, 127.09, 127.34, 127.60, 128.77, 129.00, 130.07, 130.23, 131.58, 132.72, 138.54, 140.31, 140.64, 140.90; HRMS (DA RT, positive): m/z = 265.0785. calcd for C₁₈H₁₄Cl : 265.0784 [M+H]⁺.

【0107】

合成例1-2-1: 化合物1b

【0108】

【化19】



10

20

【0109】

空气中、磁気攪拌子を入れたシュレンクチューブに、炭酸カリウム(3.47g, 25.1mmol)、1,4-ジブromo-2-クロロベンゼン(1.35g, 5.00mmol)、Pd(PPh₃)₂Cl₂(42.1mg, 60 μmol)、及びフェニルボロン酸(1.46g, 12.0mmol)を投入した。チューブをN₂ガスで充填した。トルエン(17mL)、H₂O(4.2mL)及びエタノール(4.2mL)を引き続いてチューブに投入した。混合物を80 で18時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応をH₂O(20mL)でクエンチし、混合物をヘキサン(10mL)、次いでジクロロメタン(20mL × 3)で抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、得られた溶液をシリカゲルパッドでろ過し、真空下に濃縮した。粗生成物をメタノールで再結晶させ、目的化合物1bを白色固体として得た(71%, 933mg, 3.50mmol)。

30

2'-クロロ-1,1':4',1''-ターフェニル(化合物1b) :

¹H NMR (CDCl₃) 7.38-7.50 (m, 9H), 7.54 (dd, J = 7.8, 1.8 Hz, 1H), 7.61-7.63 (m, 2H), 7.71 (d, J = 1.2 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃) 125.71, 127.24, 127.85, 128.08, 128.27, 128.67, 129.13, 129.66, 131.86, 133.07, 139.27, 139.42, 139.63, 141.95; HRMS (DART, positive): m/z = 265.0782. calcd for C₁₈H₁₄Cl : 265.0784 [M+H]⁺。

【0110】

合成例1-2-2

一方、別の工程によっても、より収率高く化合物1bを得ることができた。空气中、磁気攪拌子を入れたシュレンクチューブに、炭酸カリウム(10.4g, 75mmol)、1,4-ジブromo-2-クロロベンゼン(4.06g, 15.0mmol)、Pd(PPh₃)₂Cl₂(211mg, 0.30mmol)、及びフェニルボロン酸(4.39g, 36.0mmol)を投入した。チューブをN₂ガスで充填した。トルエン(50mL)、H₂O(12.5mL)及びエタノール(12.5mL)を引き続いてチューブに投入した。混合物を80 で18時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応をH₂O(60mL)でクエンチし、混合物をヘキサン(30mL)、次いでジクロロメタン(60mL × 3)で抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、得られた溶液をシリカゲルパッドでろ過し、真空下に濃縮した。粗生成物をメタノールで再結晶させ、目的化合物1bを白色固体として得た(86%, 3.43g, 13.0mmol)。

40

【0111】

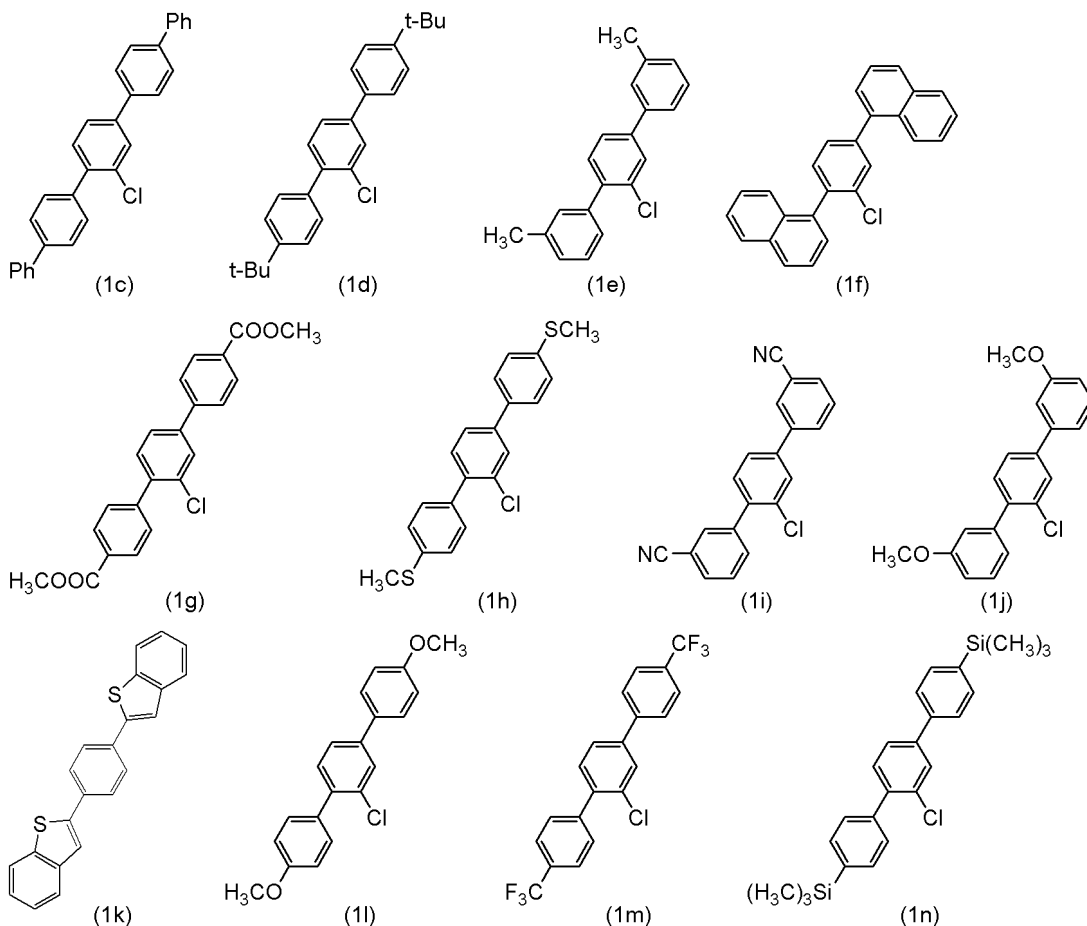
合成例1-3: 化合物1c ~ 化合物1m

50

原料として、フェニルボロン酸の代わりに、種々の置換基 (R) を有する化合物を使用したこと以外は合成例1-2-1と同様に、以下の化合物1c~化合物1mを合成した。

【 0 1 1 2 】

【 化 2 0 】



10

20

30

【 0 1 1 3 】

2''-クロロ-1,1':4',1''':4''':1''''':4''''':1''''''-キンキフェニル (化合物1c) :

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 7.37-7.39 (m, 2H), 7.46-7.50 (m, 5H), 7.59-7.62 (m, 3H), 7.65-7.73 (m, 10H), 7.79 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) 125.65, 127.04, 127.27, 127.35, 127.58, 127.63, 127.72, 127.87, 128.62, 129.02, 129.06, 130.10, 131.94, 133.16, 138.18, 138.43, 139.05, 140.68, 140.74, 140.89, 141.02, 141.48; HRMS (DART, positive): $m/z = 417.1411$. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{Cl}$: 417.1410 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2'-クロロ-3,3''-ジメチル-1,1':4',1''-ターフェニル (化合物1e) :

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 2.43 (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 7.21 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 7.30 (br s, 2H), 7.33-7.43 (m, 5H), 7.51-7.53 (m, 1H), 7.69-7.70 (m, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) 21.69, 21.72, 124.33, 125.65, 126.75, 127.99, 128.14, 128.57, 128.60, 128.80, 129.03, 130.33, 131.80, 132.97, 137.89, 138.77, 139.25, 139.43, 139.63, 141.95; HRMS (DART, positive): $m/z = 293.1099$. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}$: 293.1097 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2-クロロ-1,4-ジ(1-ナフチル)ベンゼン (化合物1f) :

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 7.48-7.61 (m, 10H), 7.66 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 7.91-7.95 (m, 4H), 8.03-8.05 (m, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) 125.45, 125.9, 125.91, 126.13, 126.19, 126.20, 126.43, 126.61, 127.31, 127.52, 128.45, 128.54, 128.64, 131.11, 131.60, 131.96, 132.09, 133.73, 134.06, 134.18, 137.40, 138.32, 138.71, 141.95 (two sp^2 signals were not observed because of overlapping); HRMS (DART, positive): $m/z = 365.1098$. calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Cl}$: 365.1097 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

40

50

4,4''-ビス(メトキシカルボニル)-2'-クロロ-1,1':4',1''-ターフェニル (化合物1g) :
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 3.96 (s, 3H), 3.96 (s, 3H), 7.45 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.56-7.58 (m, 2H), 7.59 (dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 1H), 7.68-7.70 (m, 2H), 7.76 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.13-8.15 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) 52.42, 125.96, 127.20, 129.00, 129.64, 129.73, 129.90, 130.49, 131.83, 133.18, 139.28, 141.34, 143.57, 143.73, 166.96, 167.04 (one aryl sp² signal and one sp³ signal were not observed because of overlapping); HRMS (DART, positive): $m/z = 381.0894$. calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ClO}_4$: 381.0894 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2'-クロロ-1,4-ジ(2-ベンゾチエニル)ベンゼン (化合物1k) :

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 7.34-7.41 (m, 4H), 7.63 (s, 1H), 7.67 (brs, 3H), 7.81 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.83-7.88 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) 120.91, 122.24, 122.56, 124.09, 124.16, 124.74, 124.88, 124.92, 125.00, 125.06, 125.11, 128.43, 132.37, 132.86, 133.42, 135.60, 139.92, 139.97, 140.11, 140.37, 140.67, 141.99; HRMS (DART, positive): $m/z = 377.0226$. calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{ClS}_2$: 377.0225 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

10

2'-クロロ-4,4''-ジメトキシ-1,1':4',1''-ターフェニル (化合物1l) :

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 3.86 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 6.98-7.00 (m, 4H), 7.37 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.42-7.43 (m, 2H), 7.48 (dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1H), 7.54-7.55 (m, 2H), 7.65 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) 55.49, 55.57, 113.72, 114.56, 125.23, 128.16, 128.25, 130.83, 131.73, 131.80, 132.15, 133.09, 138.39, 141.21, 159.32, 159.77; HRMS (DART, positive): $m/z = 325.0995$. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ClO}_2$: 325.0995 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

20

2'-クロロ-4,4''-ビス(トリフルオロメチル)-1,1':4',1''-ターフェニル (化合物1m) :

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 7.44 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.58 (dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1H), 7.61 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.72-7.74 (m, 7H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) 124.31 (q, $J_{\text{C-F}} = 271$ Hz), 124.34 (q, $J_{\text{C-F}} = 270$ Hz), 125.37 (q, $J_{\text{C-F}} = 4.2$ Hz), 126.04, 126.18 (q, $J_{\text{C-F}} = 4.4$ Hz), 127.60, 129.04, 130.03, 130.22 (q, $J_{\text{C-F}} = 33.0$ Hz), 130.41 (q, $J_{\text{C-F}} = 33.0$ Hz), 131.91, 133.26, 138.99, 141.20, 142.51, 142.85; HRMS (DART, positive): $m/z = 401.0535$. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Cl}_1\text{F}_8$: 401.0532 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2'-クロロ-4,4''-ビス(トリメチルシリル)-1,1':4',1''-ターフェニル (化合物1n) :

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 0.31 (s, 9H), 0.32 (s, 9H), 7.41 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.48-7.49 (m, 2H), 7.54 (dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 1H), 7.59-7.63 (m, 6H), 7.71 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) -1.03, -1.00, 125.61, 126.41, 128.57, 128.79, 131.79, 132.93, 133.18, 134.06, 139.29, 139.49, 139.83, 139.93, 140.24, 141.78; HRMS (DART, positive): $m/z = 409.1571$. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{ClSi}_2$: 409.1575 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

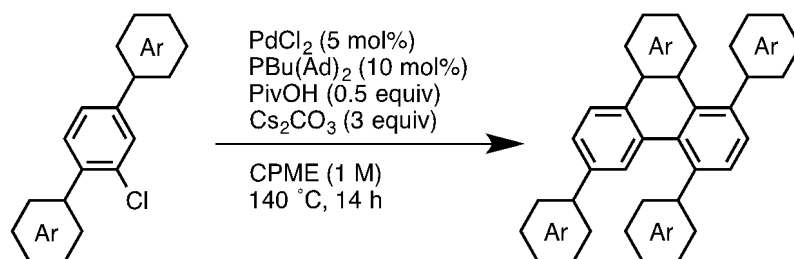
30

【 0 1 1 4 】

[実施例1]

【 0 1 1 5 】

【 化 2 1 】



40

【 0 1 1 6 】

[式中、Arは置換若しくは無置換アリール基又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。]

【 0 1 1 7 】

実施例1-1 (化合物2b; Ar=フェニル基)

50

空气中、J. Young オリングタップを備えた10mLのガラス容器に磁気攪拌子を入れ、炭酸セシウム (489mg, 1.50mmol, 3当量) を投入した。容器を真空下にヒートガンで乾燥し、次いで、1時間以上かけて室温まで冷却した。このガラス容器に、合成例1-2で得た化合物1b (132mg, 500 μ mol)、PdCl₂ (4.40mg, 25.0 μ mol, 5.0mol%)、n-ブチルジアダマンチルホスフィン (PⁿBu(Ad)₂; 18.0mg, 50.0 μ mol, 10mol%)、及びピバル酸 (26.0mg, 25.0 μ mol, 0.50当量) を添加した。ガラス容器をN₂ガスで充填し、次いで、N₂雰囲気下にシクロペンチルメチルエーテル (CPME; 5.0mL) を添加した。混合物を140 °Cで14時間攪拌した。混合物を室温まで冷却した後、反応をH₂Oでクエンチし、混合物をジクロロメタン (20mL \times 3) で抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、得られた溶液をシリカゲルパッド又はセライト (登録商標) でろ過し、真空下に濃縮した。粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、目的化合物2bを白色固体として得た (52%, 59.6mg, 0.130mmol)。

10

1,4,6-トリフェニルトリフェニレン (化合物2b) :

¹H NMR (CDCl₃) 7.04-7.10 (m, 3H), 7.24-7.31 (m, 3H), 7.36-7.56 (m, 13H), 7.71-7.73 (m, 2H), 8.09 (d, J = 1.2 Hz, 1H), 8.46 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.50 (d, J = 8.4 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃) 123.36, 123.85, 125.45, 125.59, 126.93, 127.16, 127.18, 127.26, 127.29, 128.67, 129.25, 129.28, 129.58, 129.79, 129.95, 130.11, 130.24, 130.32, 130.50, 131.27, 131.31, 131.49, 137.78, 139.31, 140.73, 144.88, 145.44 (three sp² signals were not observed because of overlapping); HRMS (DART, positive): m/z = 457.1955. calcd for C₃₆H₂₅: 457.1956 [M+H]⁺。

20

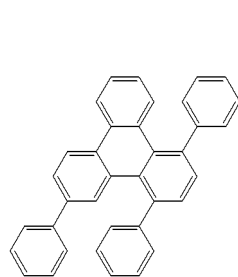
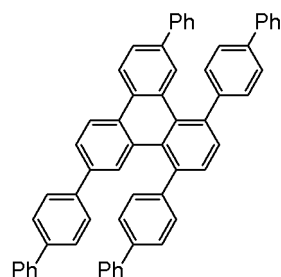
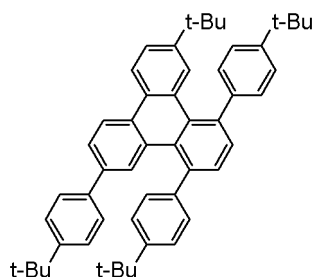
【 0 1 1 8 】

実施例1-2 (化合物2c ~ 化合物2k)

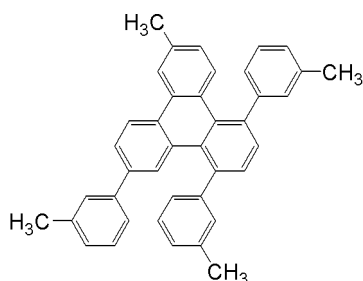
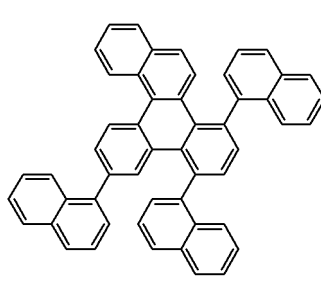
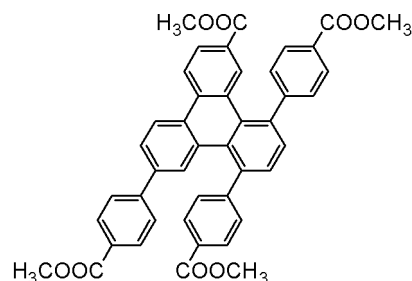
原料として、化合物1bの代わりに、合成例1-3で得た化合物1c ~ 化合物1kを使用したこと以外は実施例1-1と同様に、以下の化合物2c ~ 化合物2kを合成した。以下には、実施例1-1で得た化合物2bの収率も示す。

【 0 1 1 9 】

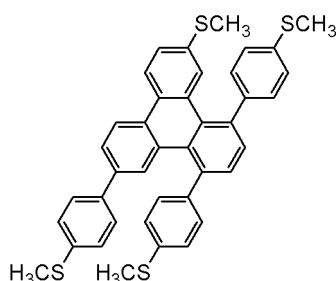
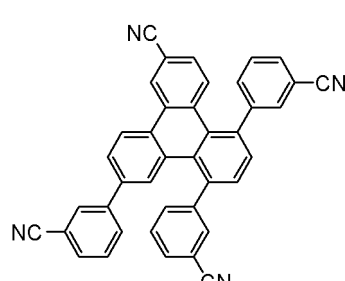
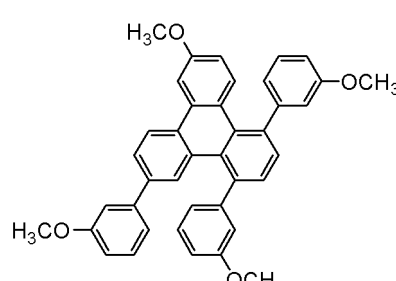
【化 2 2】

(2b) 52%
from (1b)(2c) 30%
from (1c)(2d) 58%
from (1d)

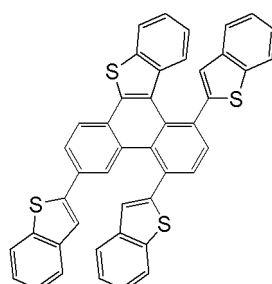
10

(2e) 82%
from (1e)(2f) 73%
from (1f)(2g) 19%
from (1g)

20

(2h) 29%
from (1h)(2i) 27%
from (1i)(2j) 37%
from (1j)

30

(2k) 51%
from (1k)

【 0 1 2 0】

40

1,4,11-Tris[(1,1'-biphenyl)-4-yl]-6-phenyltriphenylene (2c): ^1H NMR (CDCl_3) 7.07-7.78 (m, 36H), 8.16 (s, 1H), 8.19 (s, 1H), 8.56 (brs, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) 123.88, 123.92, 125.55, 125.74, 127.09, 127.25, 127.31, 127.37, 127.42, 127.52, 127.54, 127.68, 127.73, 128.42, 128.44, 128.83, 128.94, 129.13, 129.28, 129.47, 130.20, 130.36, 130.43, 130.54, 131.59, 131.64, 137.40, 137.96, 139.20, 139.70, 140.00, 140.50, 140.55, 140.78, 140.82, 141.09, 144.45 (nine sp^2 signals were not observed because of overlapping); HRMS (MALDI-TOF, positive): $m/z = 760.3094$. calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{40}$: 760.3130 $[\text{M}]^+$.

6-(tert-ブチル)-1,4,11-トリス(4-(tert-ブチル)フェニル)トリフェニレン(化合物2d)

:

50

^1H NMR (CDCl_3) 1.01 (s, 9H), 1.32 (s, 9H), 1.36 (s, 9H), 1.41 (s, 9H), 7.02 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.42-7.52 (m, 11H), 7.68 (dd, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1H), 7.91 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.08 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 8.38 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 8.45 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) 31.17, 31.50, 31.59, 31.69, 34.62, 34.66, 34.75, 34.83, 122.88, 123.51, 124.45, 125.21, 125.62, 126.32, 126.34, 126.60, 127.56, 128.82, 128.87, 129.43, 129.56, 129.82, 130.01, 130.05, 130.25, 130.49, 131.53, 131.89, 137.04, 138.00, 139.00, 139.07, 142.45, 147.97, 149.89, 149.97, 150.14 (one sp^2 signal was not observed because of overlapping); HRMS (DART, positive): $m/z = 681.4461$. calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{57}$: 681.4460 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

10

10-メチル-1,4,6-トリス(3-メチルフェニル)トリフェニレン(化合物2e):

^1H NMR (CDCl_3) 2.36 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 2.49 (s, 3H), 6.74 (s, 1H), 6.93 (dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 1H), 7.02 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.08 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.17-7.41 (m, 9H), 7.49 (s, 2H), 7.63 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.69 (dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, 1H), 8.12 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.26 (s, 1H), 8.48 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) 21.46, 21.72, 21.78, 123.35, 123.67, 124.20, 125.32, 127.03, 127.23, 127.90, 127.94, 128.00, 128.24, 128.52, 129.01, 129.34, 129.40, 129.66, 130.09, 130.19, 130.27, 130.33, 130.42, 130.66, 130.90, 131.22, 131.50, 136.52, 137.61, 138.39, 138.82, 139.09, 139.19, 139.34, 140.85, 145.04, 145.63 (one sp^3 signal and two sp^2 signals were not observed because of overlapping); HRMS (DART, positive): $m/z = 513.2583$. calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{33}$: 513.2582 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

20

1,4,13-トリ(ナフタレン-1-イル)ベンゾ[g]クリセン(化合物2f):

^1H NMR ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 130) 6.61-6.62 (m, 1H), 7.27-8.08 (m, 29H), 8.78 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 9.02 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 130) 124.75, 125.01, 125.10, 125.34, 125.39, 125.48, 125.61, 125.68, 125.71, 125.82, 125.92, 126.03, 126.17, 126.22, 126.27, 127.04, 127.48, 127.56, 127.74, 127.81, 127.88, 128.05, 128.13, 128.26, 128.60, 128.79, 129.01, 129.05, 129.63, 129.74, 129.87, 130.81, 130.86, 131.15, 131.39, 131.53, 131.61, 131.84, 131.96, 132.02, 133.05, 133.55, 134.22, 134.29, 136.98, 137.09, 137.32, 139.47, 142.41, 142.79 (two sp^2 signals were not observed because of overlapping); HRMS (DART, positive): $m/z = 657.2584$. calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{33}$: 657.2582 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

30

6-(メトキシカルボニル)-1,4,11-トリス[4-(メトキシカルボニル)フェニル]トリフェニレン(化合物2g):

^1H NMR (CDCl_3) 3.70 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 4.03 (s, 3H), 7.05 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.61-7.64 (m, 4H), 7.79 (dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.01 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.10 (dd, $J = 9.0, 1.8$ Hz, 1H), 8.14 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.20 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 8.40 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.54 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.58 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) 51.99, 52.34, 52.39, 52.55, 123.69, 124.81, 126.03, 126.97, 127.40, 127.55, 128.43, 129.23, 129.28, 129.40, 129.58, 129.70, 129.76, 129.92, 130.17, 130.34, 130.41, 130.48, 130.81, 130.96, 131.30, 132.38, 134.50, 137.83, 138.90, 139.21, 144.60, 148.91, 149.58, 166.71, 166.98, 167.05, 167.17 (one sp^2 signal was not observed because of overlapping); HRMS (DART, positive): $m/z = 689.2174$. calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{33}\text{O}_8$: 689.2175 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

40

10-メトキシ-1,4,6-トリス(3-メトキシフェニル)トリフェニレン(化合物2j):

^1H NMR (CDCl_3) 3.78 (s, 6H), 3.81 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 6.69 (s, 1H), 6.72 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 6.75 (dd, $J = 9.6, 2.4$ Hz, 1H), 6.82 (dd, $J = 8.1, 2.4$ Hz, 1H), 6.92 (dd, $J = 8.4, 2.4$ Hz, 1H), 6.98 (dd, $J = 7.8, 2.4$ Hz, 1H), 7.04-7.12 (m, 3H), 7.22 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.32 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.37 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.46-7.50 (m, 2H), 7.68-7.71 (m, 2H), 7.88 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 8.14 (s, 1H), 8.43 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) 55.32, 55.35, 55.41, 55.44, 105.

50

92, 112.49, 112.73, 112.82, 113.73, 115.13, 119.70, 122.14, 122.34, 123.68, 124.12, 125.33, 128.94, 129.03, 129.45, 129.85, 130.02, 130.05, 130.15, 130.24, 130.63, 131.35, 131.57, 132.57, 137.56, 138.30, 139.03, 142.14, 146.19, 146.53, 158.30, 159.93, 160.15, 160.47 (two sp^2 signals were not observed because of overlapping).

化合物2k :

^1H NMR (CDCl_3) 6.62 (s, 1H), 6.87 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.05 (s, 1H), 7.12 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.19-7.24 (m, 4H), 7.30 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.43 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.47-7.52 (m, 2H), 7.56-7.58 (m, 2H), 7.73 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.81-7.84 (m, 3H), 7.90 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.94 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.17 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.63 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) 120.29, 122.25, 122.27, 122.37, 122.83, 123.75, 123.84, 123.87, 123.93, 124.38, 124.45, 124.54, 124.58, 124.66, 124.81, 124.95, 125.00, 125.06, 125.49, 125.82, 125.90, 127.24, 128.98, 129.10, 129.42, 129.61, 129.94, 130.19, 131.59, 132.14, 132.33, 132.41, 137.55, 138.23, 139.70, 139.98, 140.03, 140.57, 140.83, 141.21, 141.84, 144.26, 145.02, 147.21; HRMS (DART, positive) : $m/z = 681.0829$. calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{25}\text{S}_4$: 681.0839 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

【 0 1 2 1 】

本実施例では、まず、芳香族炭化水素を基質として本反応の適用範囲の検討を行った。クロロターフェニル1bを基質として用いた場合は、環化二量体2bが52%又は81%の収率で得られた。ピフェニル体が置換した化合物1c及びtert-ブチル基を置換基として有する化合物1dに対しても反応が進行し、それぞれ化合物2c及び2dが中程度の収率で得られた。特に、化合物1cのように溶解性の低い分子についても、収率は若干低下するものの、本発明の製造方法を適用可能であった。次に、化合物1eを基質として用いた場合、化合物2eが選択的に得られた。トリフェニレン骨格が形成される際に、位置異性体の生成が想定されるが、立体障害のより少ない位置での反応が優先的に進行したためと考えられる。基質として化合物1fを用いた場合も、分子内環化体は得られず、環化二量体2fが得られた。以上の結果から、5員環を分子内で形成し得る場合であっても、分子内環化反応より環化二量化反応が優先することが理解できる。

【 0 1 2 2 】

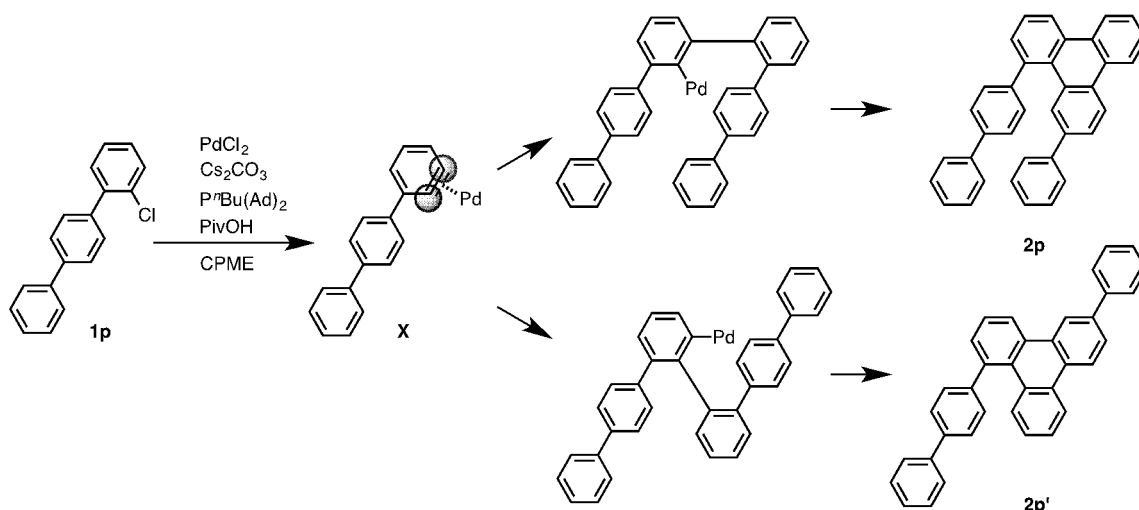
次に、極性官能基及びヘテロ芳香環を有する基質の適用範囲を検討した。メトキシカルボニル基を有する基質では低収率ながら反応が進行し、化合物2gが得られた。メチルチオ基、シアノ基及びメトキシ基を有する基質においても、収率は低いながら反応が進行し、それぞれ化合物2h、化合物2i、化合物2jが得られた。また、複素芳香環の場合、安定な2-クロロ-1,4-ジ(2-ベンゾチエニル)ベンゼンを基質として反応を行った場合は、化合物2kが中程度の収率で得られた。このことから、ヘテロ原子を含む基質や、五員環を含む基質であっても反応が進行することが理解できる。

【 0 1 2 3 】

[実施例2]

【 0 1 2 4 】

【化23】



10

【0125】

原料として、化合物**1b**の代わりに、合成例1-1で得た化合物**1p**を使用したこと以外は実施例1-1と同様に、反応を行った。

【0126】

ベンザインが発生していることを証明するため、ターフェニルの末端のフェニル基にクロロ基を導入した基質**1p**を用いて反応を行った。発生するベンザイン**X**は非対称な反応点を有するため、その後の反応により位置異性体**2p**及び**2p'**が得られると予想した。

20

【0127】

しかしながら、実際には、化合物**2p'**の収率はtraceであり、化合物**2p**の他に、化合物**2b**が主生成物として生成している ($2p: 2b = 1: 2.3$) ことが認められた。

1-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-11-フェニルトリフェニレン (化合物**2p**):

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 7.06-7.07 (m, 2H), 7.14-7.15 (m, 3H), 7.41-7.43 (m, 1H), 7.52 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.57-7.60 (m, 3H), 7.68-7.78 (m, 8H), 8.19 (s, 1H), 8.61-8.68 (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) 122.71, 123.40, 123.88, 123.92, 125.55, 126.72, 127.21, 127.28, 127.37, 127.55, 127.64, 127.69, 128.37, 128.81, 128.98, 129.11, 129.21, 129.92, 130.03, 130.20, 130.31, 131.52, 132.06, 137.44, 140.28, 140.61, 140.65, 141.10, 145.10 (one sp^2 signal was not observed because of overlapping); HRMS (DART, positive): $m/z = 457.1954$. calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{25}$: 457.1956 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

30

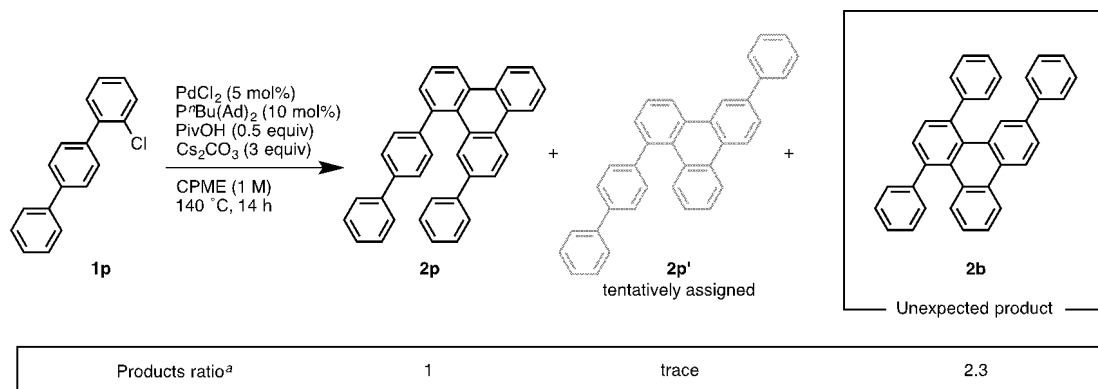
1-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-6-フェニルトリフェニレン (化合物**2p'**):

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 7.09 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.38 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.44 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.47-7.59 (m, 8H), 7.67-7.72 (m, 5H), 7.82-7.85 (m, 3H), 7.91 (d, $J = 8.4, 1.8$ Hz, 1H), 8.57 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.68 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 8.74 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.85 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) 122.41, 122.58, 123.37, 123.94, 125.32, 126.64, 126.76, 126.96, 127.22, 127.56, 127.63, 127.74, 127.85, 129.05, 129.16, 129.61, 129.78, 129.93, 130.37, 130.50, 131.05, 131.74, 131.90, 139.83, 140.31, 140.60, 140.88, 141.46, 144.55 (one sp^2 signal was not observed because of overlapping); HRMS (DART, positive): $m/z = 457.1956$. calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{25}$: 457.1956 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

40

【0128】

【化24】

^a analyzed with ¹H NMR

10

【0129】

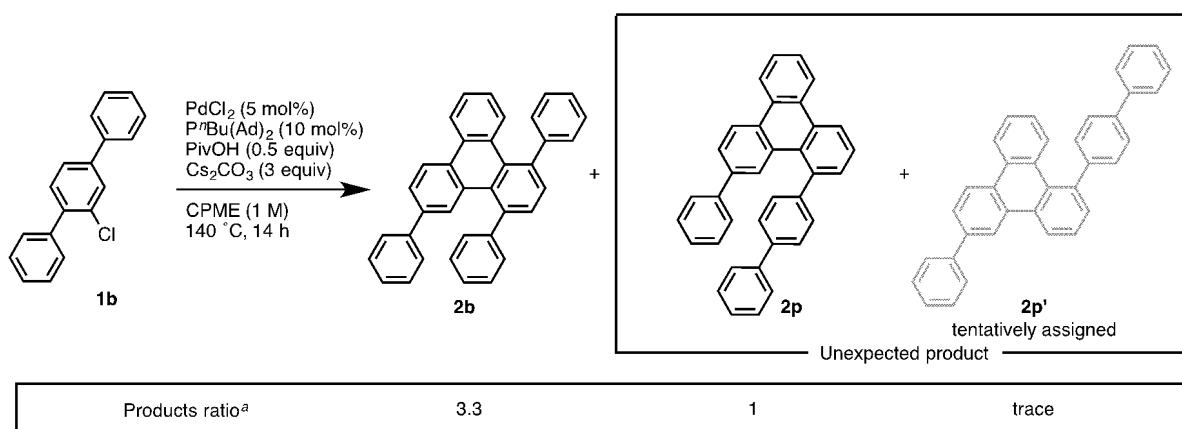
[実施例3]

上記の実施例2で見出された副反応の存在が見出された。また、クロロターフェニル1bを基質とした実施例1-1-1の粗生成物には、化合物2bの他に化合物2pが、2b: 2p= 3.3: 1の比で副生していた。

20

【0130】

【化25】

^a analyzed with ¹H NMR

30

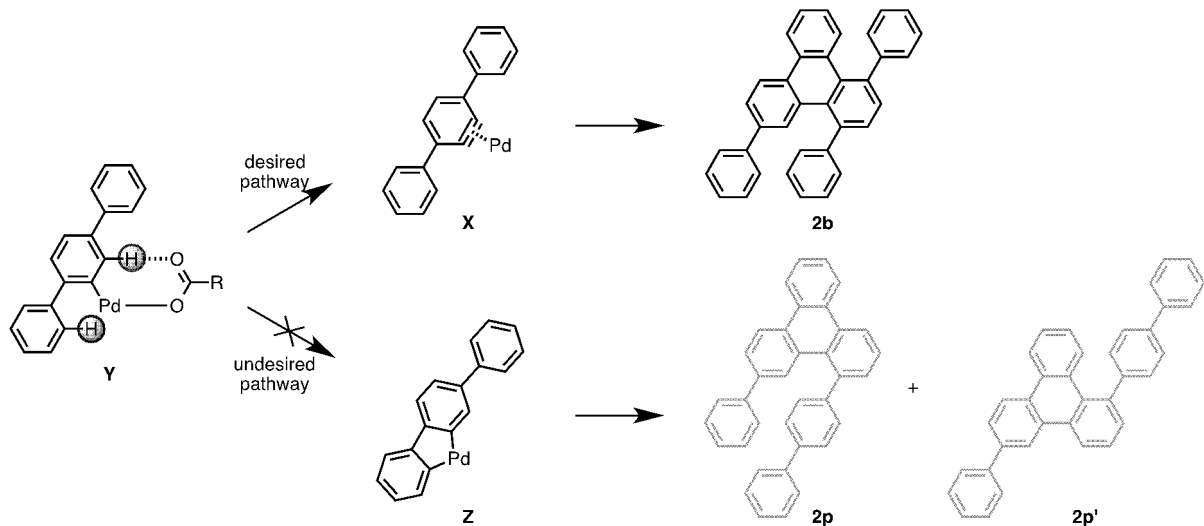
【0131】

この結果から、単離操作の簡単化及び収率の向上を期待し、副反応を抑制する反応条件の探索を行った。クロロターフェニル1bから得られる副生成物の比は、最初の脱プロトン化の段階で決定されるため、適切な塩基を選択することで副反応を抑制できると考えた。

40

【0132】

【化 2 6】



10

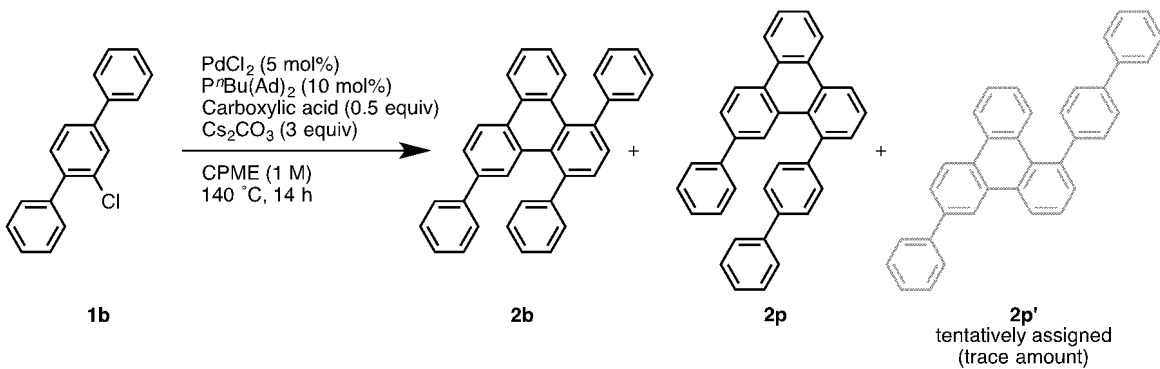
【 0 1 3 3】

この反応では、カルボン酸としてピバル酸、塩基として炭酸セシウムを使用した場合は、これら両者からピバル酸セシウムが発生し、これが塩基としても機能する。このため、カルボン酸を検討することにより、脱プロトン化の遷移状態を制御し、望みのベンザインを選択的に発生できると想定し、以下の実験を行った。

20

【 0 1 3 4】

【化 2 7】



30

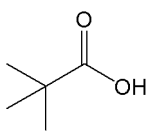
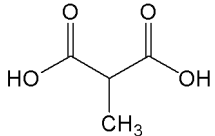
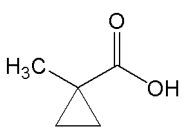
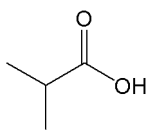
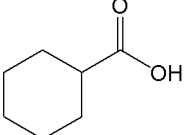
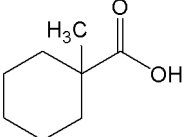
【 0 1 3 5】

カルボン酸の種類を以下の表 1 のとおり変更する他は、実施例 1 - 1 と同様の処理を行い、反応を行った。なお、いずれの反応においても、化合物 **2p'** の収率は trace であった。なお、収率は、内部標準としてベンジルフェニルエーテルを用いて ¹H NMR で算出した。また、表中の括弧内の収率は単離収率である。結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 6】

40

【表 1】

カルボン酸	反応時間	収率 (2b+2p)	収率 (2b)	収率 (2p)	2b: 2p
	14時間	82%	63%	19%	3.3: 1
	14時間	84%	67%	17%	4.0: 1
	14時間	91%			4.9: 1
	14時間	82%	66%	16%	4.3: 1
	14時間	82%	64%	18%	3.6: 1
	14時間	89%			3.3: 1
なし	14時間	76%	76%	0%	>99: 1
なし	18時間	82%	82% (81%)	0%	>99: 1

10

20

30

【 0 1 3 7 】

この結果、嵩高いカルボン酸を用いた場合はいずれも良好な収率で反応が進行するが、選択性の完全な制御には至らなかった。しかしながら、さらに検討を行った結果、カルボン酸を加えずに反応を行うことで、副反応が完全に抑制できることが分かった。この結果、目的物の収率は最も高い結果となった。

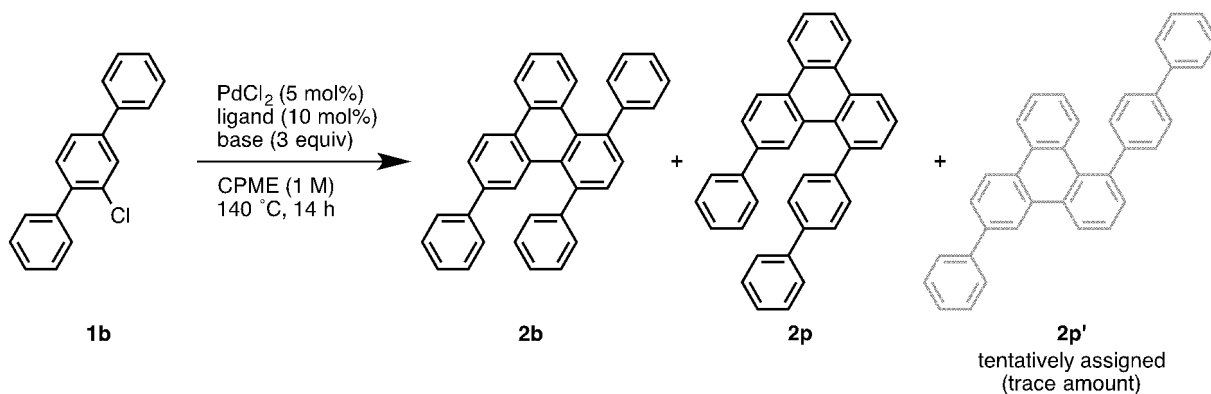
【 0 1 3 8 】

[実施例 4]

【 0 1 3 9 】

40

【化 2 8】



10

【 0 1 4 0】

収率の向上を目指して、カルボン酸を加えない条件において、塩基及び配位子化合物の効果を検討した。カルボン酸を使用せず、塩基及び配位子化合物の種類を以下の表2のとおり変更する他は、実施例1-1と同様の処理を行い、反応を行った。なお、いずれの反応においても、化合物2p'の収率はtraceであった。

【 0 1 4 1】

【表 2】

パラジウム 触媒	塩基		配位子化合物	反応時間	収率 (2b: 2p)	2b: 2p
	種類	使用量				
PdCl ₂	Cs ₂ CO ₃	3当量	P ⁿ Bu(Ad) ₂	14h	76%	>99: 1
PdCl ₂	Cs ₂ CO ₃	5当量	P ⁿ Bu(Ad) ₂	14h	51%	24: 1
PdCl ₂	CsF	3当量	P ⁿ Bu(Ad) ₂	14h	62%	>99: 1
PdCl ₂	CsF	5当量	P ⁿ Bu(Ad) ₂	14h	80%	>99: 1
PdCl ₂	CsF	5当量	P ⁿ Bu(Ad) ₂	36h	83%	>99: 1
なし	CsF	3当量	なし	14h	0%	—

20

30

【 0 1 4 2】

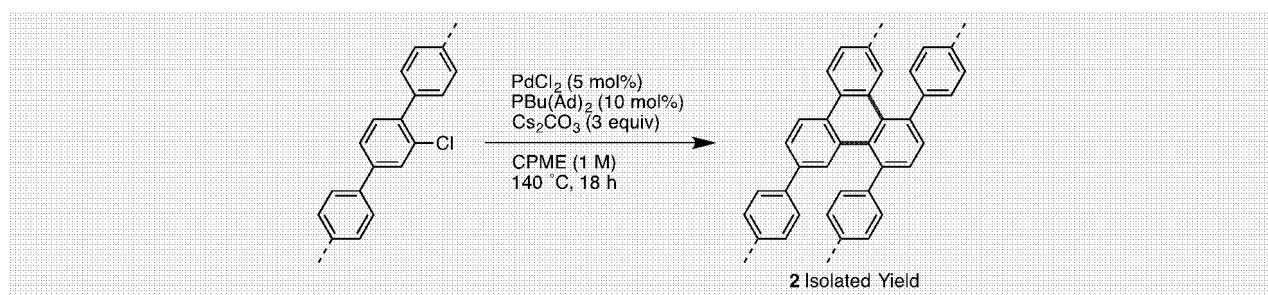
この結果、炭酸セシウムを3当量とした場合に選択性及び収率が優れていた。また、フッ化セシウムを塩基として用いた場合は、3当量から5当量として場合には収率の向上が見られた。

【 0 1 4 3】

[実施例5]

【 0 1 4 4】

【化 2 9】



40

【 0 1 4 5】

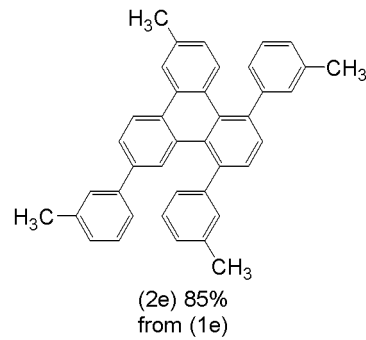
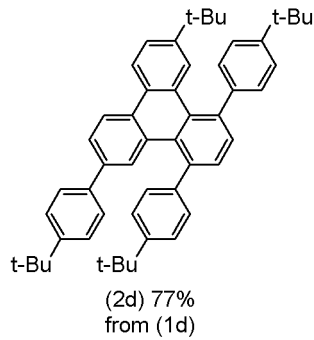
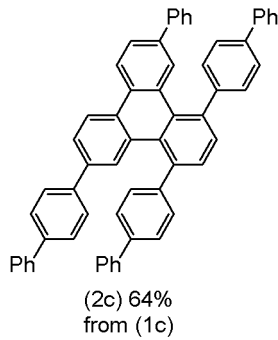
収率の向上を目指して、カルボン酸を加えない条件において、基質適用性を検討した。

50

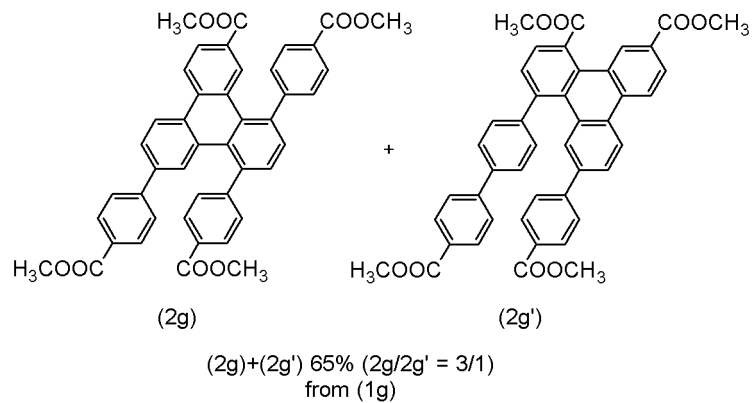
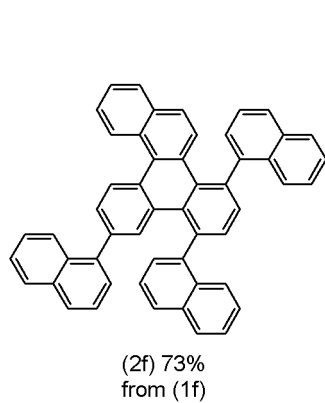
カルボン酸を使用せず、基質として化合物1bの代わりに、合成例1-3で得た化合物1c~化合物1g、化合物1k~化合物1nを使用したこと以外は実施例1-1と同様に、以下の化合物2c~化合物2g、化合物2k~化合物2nを合成した。

【0146】

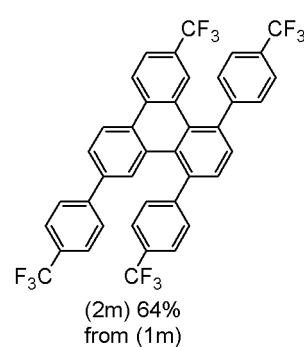
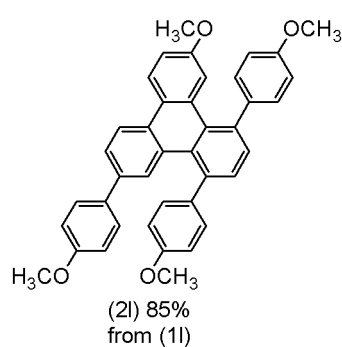
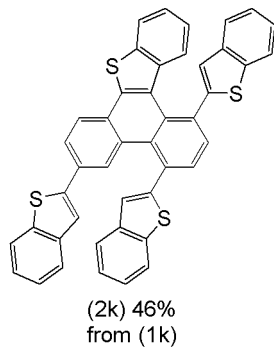
【化30】



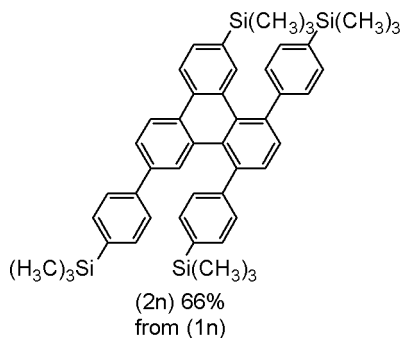
10



20



30



40

【0147】

得られた各化合物のうち、スペクトルデータを上記に記載していない化合物のスペクトルデータは以下の通りである。

化合物2g (主生成物) + 化合物2g' (副生成物) (2g/2g' = 3:1) :

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) 3.70 (s, 9H), 3.89 (s, 3H), 3.94 (s, 9H), 3.97 (s, 9H), 3.98 (s, 3H), 3.99 (s, 3H), 4.03 (s, 12H), 7.05 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 7.09 (d, $J = 7.8$

50

Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 8.4$ Hz, 6H), 7.60-7.66 (m, 15H), 7.76-7.82 (m, 10H), 7.91-7.94 (m, 7H), 8.01 (s, 3H), 8.09-8.11 (m, 4H), 8.14 (d, $J = 9.0$ Hz, 6H), 8.19-8.21 (m, 8H), 8.30 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.40 (s, 3H), 8.53-8.63 (m, 8H), 8.81 (s, 1H) (The integral proton value is normalized based on the 8.81 peak as 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) 51.99, 52.32, 52.34, 52.39, 52.55, 52.58, 53.12, 123.68, 123.80, 124.80, 124.84, 126.03, 126.15, 126.96, 127.01, 127.26, 127.54, 128.21, 128.40, 128.65, 128.68, 128.97, 129.22, 129.26, 129.28, 129.35, 129.38, 129.57, 129.70, 129.75, 129.91, 130.08, 130.17, 130.17, 130.29, 130.33, 130.39, 130.42, 130.47, 130.57, 130.65, 130.71, 130.74, 130.80, 130.89, 130.95, 131.28, 131.53, 132.37, 134.17, 134.48, 137.82, 137.85, 138.89, 139.19, 139.94, 141.95, 144.24, 144.33, 144.59, 144.65, 145.00, 148.89, 149.57, 166.69, 166.91, 166.97, 167.04, 167.10, 167.15, 171.58 (one sp^3 signal and four sp^2 signals were not observed because of overlapping). The structure of 2g' (minor product) was assigned by analogy from the structures of 2p and 2p'. 2g can be separated from the mixture of 2g and 2g' with extensive purification with silica-gel column chromatography, gel-permeation chromatography, and recrystallization to take the compound data.

10

6-(メトキシ)-1,4,11-トリス[4-(メトキシ)フェニル]トリフェニレン(化合物2l):

^1H NMR (CDCl_3) 3.32 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 6.84 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.98 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.04-7.06 (m, 5H), 7.33 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.42-7.46 (m, 4H), 7.48-7.52 (m, 2H), 7.64 (dd, $J = 8.4, 1.5$ Hz, 1H), 8.03 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.34 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 8.38 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) 54.71, 55.51, 55.65, 55.71, 111.92, 114.10, 114.84, 115.03, 116.92, 123.20, 124.64, 125.03, 125.09, 128.20, 128.50, 129.80, 129.95, 130.04, 130.93, 131.00, 131.33, 131.71, 131.80, 133.62, 136.37, 137.76, 138.05, 138.67, 138.83, 157.15, 159.09, 159.14, 159.29 (one sp^2 signal was not observed because of overlapping); HRMS (DART, positive): $m/z = 577.2378$. calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{O}_4$: 577.2379 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

20

6-(トリフルオロメチル)-1,4,11-トリス[4-(トリフルオロメチル)フェニル]トリフェニレン(化合物2m):

^1H NMR (CDCl_3) 7.05 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.59 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.64 (s, 2H), 7.69-7.71 (m, 3H), 7.74 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.77 (dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, 1H), 7.83 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.87 (s, 1H), 7.91 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.58-8.61 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) 121.61, 121.72, 123.06, 123.47, 124.27, 124.78, 124.86, 125.22, 125.32, 125.85, 125.87, 126.33, 126.59, 126.62, 126.71, 126.73, 127.03, 127.12, 127.35, 127.57, 127.59, 127.89, 128.10, 129.63, 129.69, 129.84, 129.96, 130.06, 130.12, 130.18, 130.30, 130.45, 130.58, 130.85, 130.95, 131.42, 133.57, 137.90, 138.58, 138.95, 143.72, 147.25, 148.48 (The coupling constants ($J_{\text{C-F}}$) could not be determined because the signals are too complicated. Thus, the observed peaks are written as they are.); HRMS (DART, positive): $m/z = 729.1452$. calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{21}\text{F}_{12}$: 729.1452 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

30

40

6-(トリメチルシリル)-1,4,11-トリス[4-(トリメチルシリル)フェニル]トリフェニレン(化合物2n):

^1H NMR (CDCl_3) 0.01 (s, 9H), 0.28 (s, 9H), 0.31 (s, 9H), 0.36 (s, 9H), 7.02 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.50 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.52-7.55 (m, 4H), 7.58-7.59 (m, 3H), 7.66 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.72 (dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, 1H), 8.04 (s, 1H), 8.10 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.43 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.51 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) -1.18, -0.94, -0.85, -0.73, 122.41, 123.85, 125.39, 126.34, 129.12, 129.23, 129.27, 129.46, 130.00, 130.29, 130.56, 130.67, 131.36, 131.54, 131.61, 133.77, 134.41, 134.55, 136.19, 137.29, 137.69, 139.11, 139.21, 139.26, 139.32, 141.08, 145.58, 145.77 (two sp^2 signals were not observed because of overlapping).

50

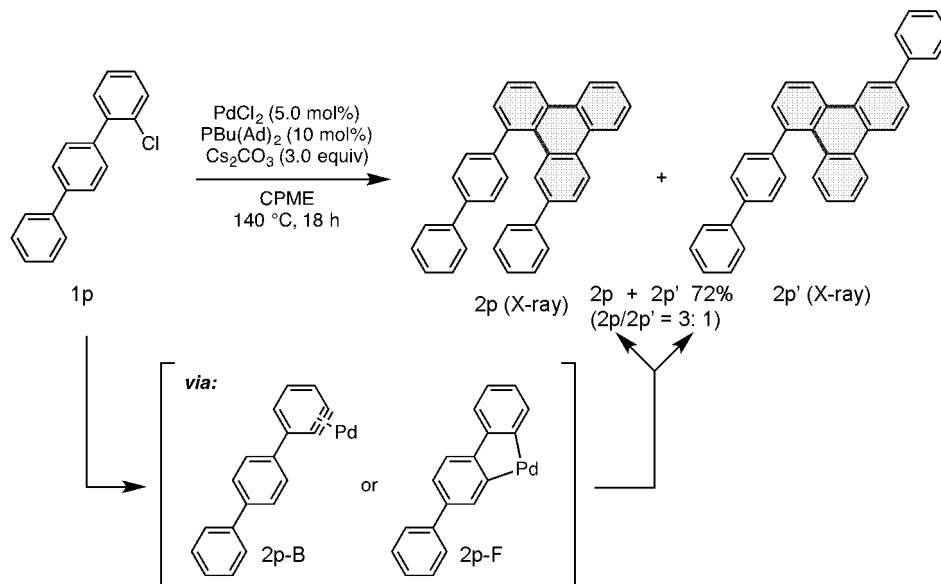
oved because of overlapping); HRMS (MALDI-TOF, positive): $m/z = 744.3438$. calcd for $C_{48}H_{56}Si_4$: 744.3459 $[M]^+$.

【 0 1 4 8 】

一方、ピバル酸を用いなかったこと以外は実施例2と同様に、反応を行ったところ、化合物2p及び化合物2p'の混合物が収率72%で得られた。また、化合物2pと化合物2p'は、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、再結晶等により単離することができた。

【 0 1 4 9 】

【 化 3 1 】



10

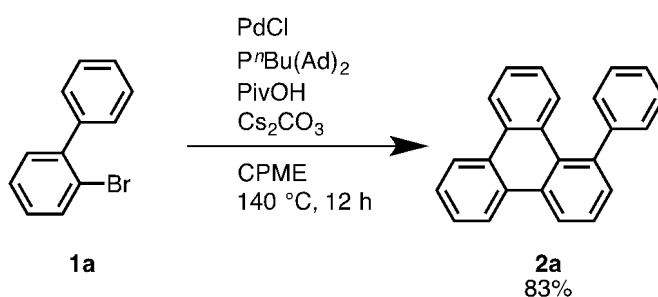
20

【 0 1 5 0 】

[実施例 6]

【 0 1 5 1 】

【 化 3 2 】



30

$PivOH$ = pivalic acid
 $CPME$ = cyclopentyl methyl ether

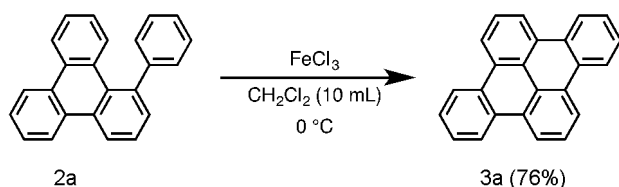
【 0 1 5 2 】

原料として、化合物1bの代わりに、化合物1aを使用したこと以外は実施例1-1と同様に、反応を行い、目的化合物2aを収率83%で得た。この反応は、上記と同様に、パラジウム-ベンザイン中間体を経由していると考えられ、新しい芳香族ハロゲン化物の環化二量化反応である。

40

【 0 1 5 3 】

【化33】



【0154】

大気下、磁気攪拌子を入れたシュレンク管に、1-フェニルトリフェニレン (32.4mg, 0.106mmol) 及び塩化鉄(III) (62.3mg, 0.384mmol) を加えた。シュレンク管に N_2 を充填した。ジクロロメタン (10mL) を連続的にシュレンク管に添加した。混合物を0 で2.5時間攪拌した。反応をメタノール (MeOH; 5.0mL) でクエンチした。反応混合物を H_2O (40mL) で洗浄し、水層をジクロロメタン (10mL) で抽出した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、得られた溶液をシリカゲルパッドでろ過し、真空下に濃縮した。得られた固体をメタノール (MeOH) 及びジクロロメタンで洗浄し、ジベンゾ[e,1]ピレンを収率76% (24.6mg, 0.081mmol) で得た。

10

ジベンゾ[e,1]ピレン:

^1H NMR ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 7.78-7.79 (m, 4H), 8.10 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.84-8.86 (m, 4H), 8.95 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H); ^{13}C NMR ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 124.84, 127.09, 129.93, 131.08, 132.78, 133.18 (one sp² signal was not observed because of overlapping); HRMS (DART, positive): $m/z = 303.1171$. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{21}$: 303.1174 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

20

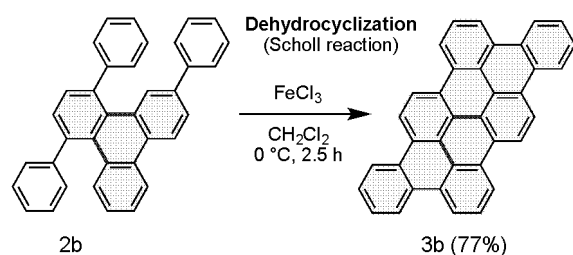
【0155】

[実施例7]

化合物2b及び2cのScholl反応を以下のように行った。

【0156】

【化34】



30

【0157】

大気下、磁気攪拌子を入れたシュレンク管に、化合物2b (46.5mg, 0.102mmol) 及び塩化鉄(III) (206mg, 1.27mmol) を加えた。シュレンク管に N_2 を充填した。ジクロロメタン (10mL) を連続的にシュレンク管に添加した。混合物を0 で2.5時間攪拌した。反応をメタノール (MeOH; 8.0mL) でクエンチした。反応混合物を H_2O (40mL) で洗浄し、水層をジクロロメタン (10mL) で抽出した。有機層を乾燥し、得られた溶液を真空下に濃縮した。得られた固体をメタノール (MeOH) 及びジクロロメタンで洗浄し、化合物3bを収率77% (35.4mg, 0.0786mmol) で得た。

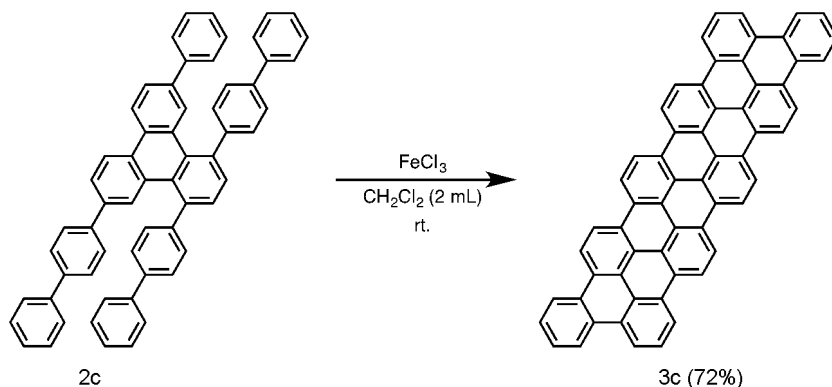
40

化合物3b:

^1H NMR ($\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$, 150) 7.67-7.70 (m, 4H), 8.05-8.06 (m, 2H), 8.75-8.76 (m, 2H), 8.85-8.88 (m, 4H), 9.09-9.10 (m, 2H), 9.15-9.17 (m, 2H), 9.28-9.29 (m, 2H); HRMS (MALDI-TOF, positive): $m/z = 450.1390$. calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{18}$: 450.1409 $[\text{M}]^+$. ^{13}C NMR peaks were barely detected because of the low solubility of 3b.

【0158】

【化 3 5】



10

【 0 1 5 9 】

大気下、磁気攪拌子を入れたシュレンク管に、出発物質である化合物2c (7.8mg, 0.010 mmol) を加えた。シュレンク管に N_2 を充填した。ジクロロメタン (2.0mL) 及び塩化鉄(III) (75.6mg, 0.466mmol) を連続的にシュレンク管に添加した。混合物を室温で42時間攪拌した。反応をメタノール (MeOH; 5.0mL) でクエンチした。混合物をろ過し、メタノール (MeOH; 40mL) 及びジクロロメタン (40mL) で洗浄した。標的物質である $\text{C}_{60}\text{H}_{26}$ (化合物3c) を収率72% (5.5mg, 0.0072mmol) で得た。反応が完了し、MALDI-TOF測定によって、部分閉環生成物も出発物質2cも検出されなかった。少量の塩素化された化合物3cがMALDI-TOF測定によって検出された。

20

化合物3c :

HR-MS (MALDI-TOF, positive): $m/z = 746.2072$. calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{26}$: 746.2035 $[\text{M}]^+$. ^1H and ^{13}C NMR peaks were not detected because of the low solubility of 3c.

【 0 1 6 0 】

[X線構造解析]

実施例2及び5で得た化合物2b、2p及び2p' について、結晶データの詳細を表3に示す。また、化合物2b、2p及び2p' の熱振動楕円体作画ソフト (ORTEP) による構造を図1~3に示す。いずれの場合も、結晶をミネラルオイルに浸し、グラスファイバー上に置き、Rigaku PILATUSに移した。また、グラファイト単色光Mo K 放射線 ($\lambda = 0.71075$) を用いた。

30

【 0 1 6 1 】

【表 3】

	2b	2p	2p'	
CCDC	1518668	1518669	1518670	
formula	C ₃₆ H ₂₄	C ₃₆ H ₂₄	C ₃₆ H ₂₄	
fw	456.55	456.55	456.55	
T (K)	123(2)	123(2)	123(2)	
λ	0.71075	0.71073	0.71073	10
cryst syst	Triclinic	Monoclinic	Orthorhombic	
space group	P-1	P2 ₁ /n	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
a, (Å)	12.807(3)	17.4191(11)	9.1178(2)	
b, (Å)	13.209(3)	5.5312(3)	14.3487(3)	
c, (Å)	15.980(3)	24.7614(17)	18.1219(3)	
α, (deg)	70.130(14)	90	90	
β, (deg)	75.471(14)	99.821(6)	90	20
γ, (deg)	88.095(18)	90	90	
V, (Å ³)	2457.0(10)	2350.8(3)	2370.86(8)	
Z	4	4	4	
D _{calc} , (g / cm ³)	1.234	1.290	1.279	
μ (mm ⁻¹)	0.070	0.073	0.072	
F(000)	960	960	960	
cryst size (mm)	0.200 × 0.100 × 0.050	0.250 × 0.100 × 0.100	0.200 × 0.200 × 0.100	30
θ range, (deg)	3.099–24.999	2.373–24.977	2.248–24.995	
reflns collected	17728	16293	26079	
indep reflns/R _{int}	8238/0.0795	4157/0.0643	4177/0.0362	
params	649	408	325	
GOF on F ²	0.899	1.036	1.176	
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ (I)]	0.0660, 0.1355	0.0625, 0.1452	0.0304, 0.0833	
R ₁ , wR ₂ (all data)	0.1414, 0.1611	0.1172, 0.1722	0.0323, 0.0916	40

【 0 1 6 2 】

[ラマン顕微鏡解析]

化合物3cのラマンスペクトルを、488nmの半導体レーザーを備えた共焦点ラマン顕微鏡 (invia Reflex, Renishaw) を用いて測定した。ラマンシグナルは、熱電冷却チャージカップリングデバイス (CCD) によって検出した。100倍、開口数0.85の対物レンズを使用して、レーザー光を試料に集束させた。レーザーの出力は6.45 μWであった。測定は、室温及び大気条件で行った。DFT計算には、Gaussian 09プログラム (40 running on a SGI Altix4700 system) を使用した。化合物3cの構造は、対称性仮定なしでB3LYP/6-31G(d)レベ

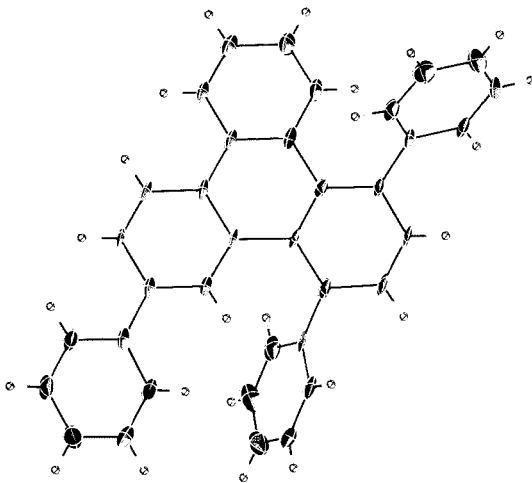
ルの理論で最適化した。結果を図4に示す。

【0163】

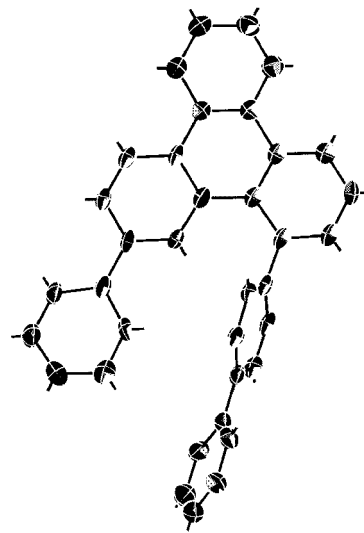
[光物理学的研究]

すべての測定には、1cm四方の石英セル内の脱気スペクトルグレードのジクロロメタン中の希釈溶液を使用した。UV-Vis吸収スペクトルを、0.5nmの分解能を有するShimadzu UV-3510 spectrometerで記録した。蛍光スペクトルは、F-4500 Hitachi spectrometer又はShimadzu RF-6000を用いて0.4nmの分解能で測定した。絶対蛍光量子収率(ϕ_f)は、校正積分球システム(207-21460-41)を備えたShimadzu RF-6000を用いて測定した。結果を図5~17に示す。

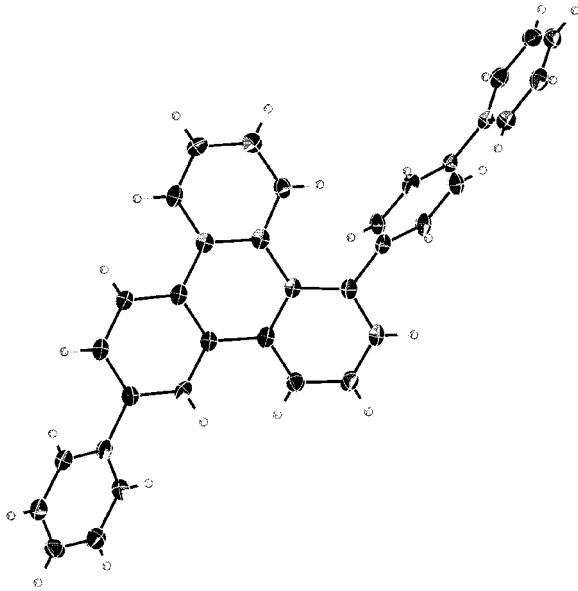
【図1】



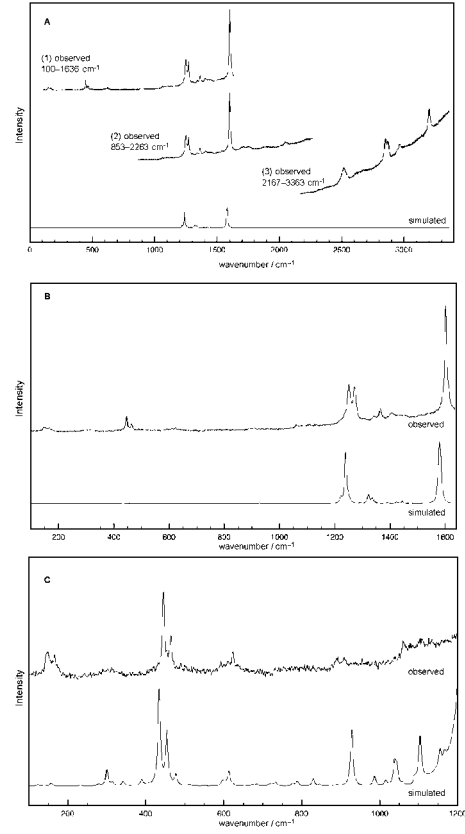
【図2】



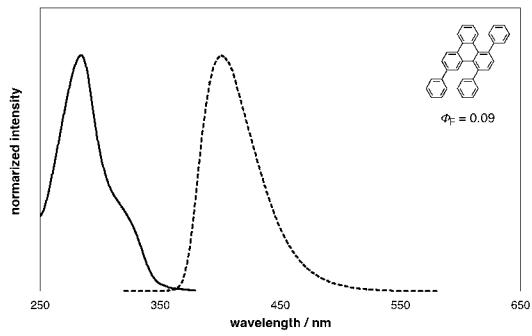
【 図 3 】



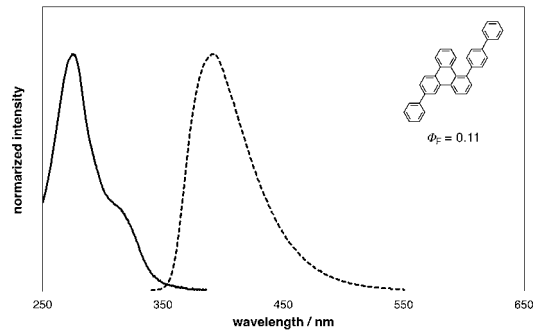
【 図 4 】



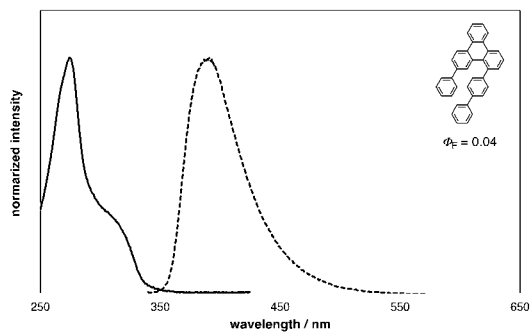
【 図 5 】



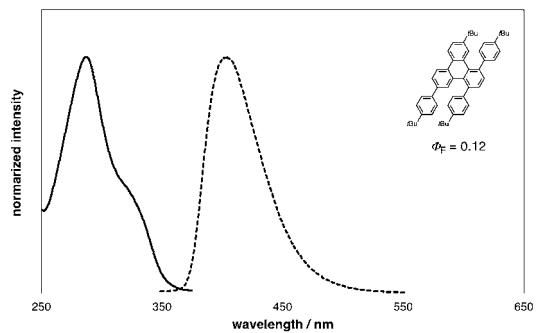
【 図 7 】



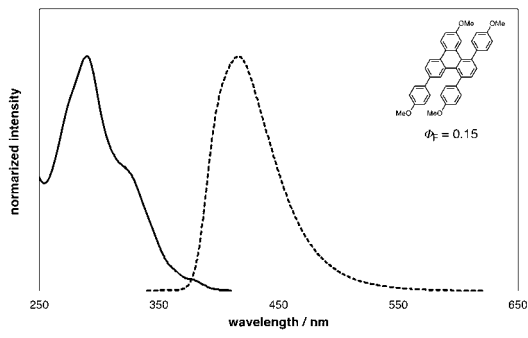
【 図 6 】



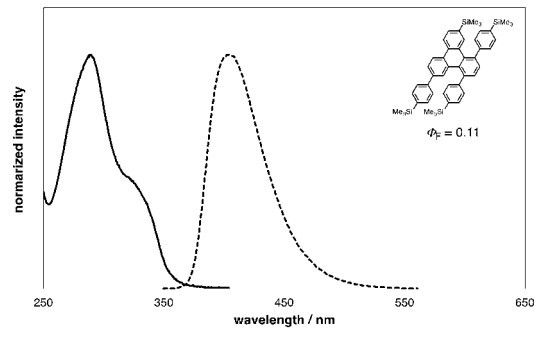
【 図 8 】



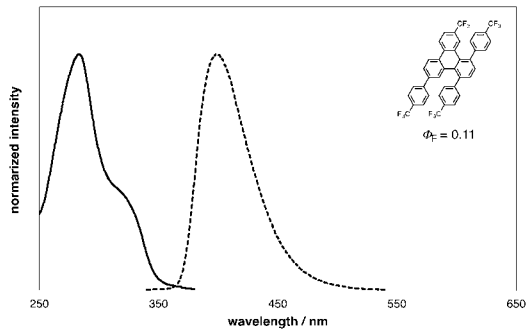
【 9 】



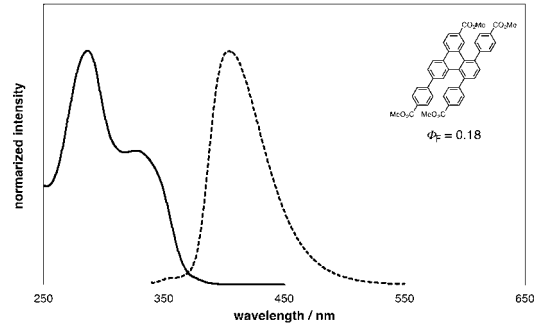
【 1 1 】



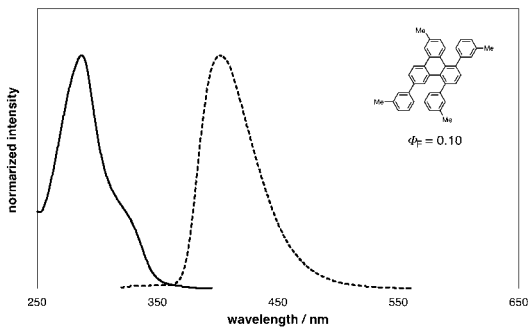
【 1 0 】



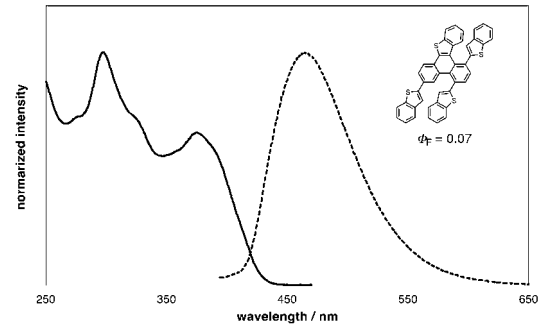
【 1 2 】



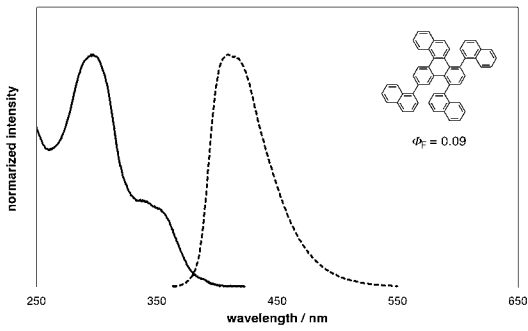
【 1 3 】



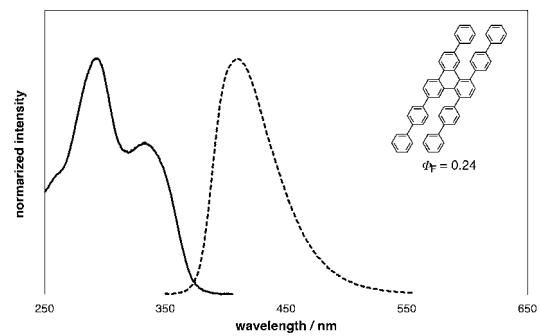
【 1 5 】



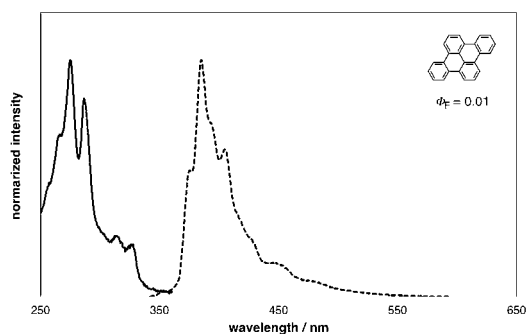
【 1 4 】



【 1 6 】



【 図 1 7 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成30年5月14日 (2018.5.14)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

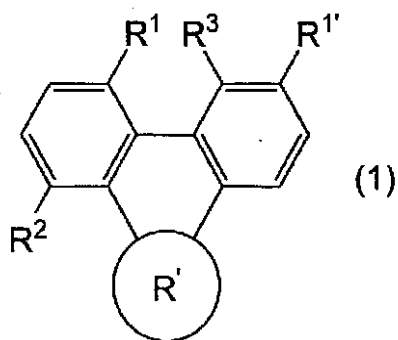
【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

一般式 (1) :

【 化 1 】



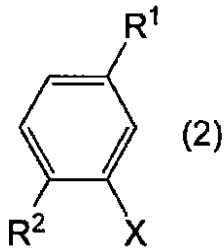
【 式中、 R^1 及び $R^{1'}$ は水素原子、置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。 R^2 は置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。 R^3 は水素原子を示す。 R' は置換若しくは無置換芳香族炭化水素環又は置換若しくは無置換複素芳香環を示す。 R^1 と R^3 は結合し、環を形

成してもよい。R¹とR³は結合し、環を形成してもよい。R²とR'は結合し、環を形成してもよい。]

で表される多環芳香族化合物の製造方法であって、
パラジウム触媒及び塩基の存在下に、

一般式(2)：

【化2】



[式中、R¹及びR²は前記に同じである。Xはハロゲン原子を示す。]

で表される化合物を反応させる反応工程
を備える、製造方法。

【請求項2】

前記R¹が水素原子、置換若しくは無置換フェニル基、置換若しくは無置換ナフチル基、
又は置換若しくは無置換ベンゾチエニル基である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

前記R²が置換若しくは無置換フェニル基、置換若しくは無置換ナフチル基、又は置換若
しくは無置換ベンゾチエニル基である、請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項4】

前記R'が置換若しくは無置換ベンゼン環、置換若しくは無置換ナフタレン環、又は置換
若しくは無置換ベンゾチオフェン環である、請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】

前記反応工程において、配位子化合物を添加する、請求項1～4のいずれかに記載の製造
方法。

【請求項6】

前記配位子化合物がホスフィン化合物である、請求項5に記載の製造方法。

【請求項7】

前記塩基がアルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属フッ化物塩である、請求項1～6のい
ずれかに記載の製造方法。

【請求項8】

前記反応工程において、カルボン酸を添加する、請求項1～7のいずれかに記載の製造
方法。

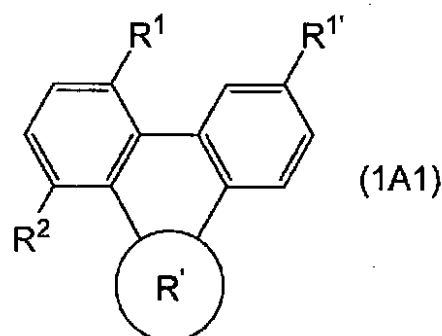
【請求項9】

前記反応工程の後に、酸化剤の存在下に分子内環化反応を起こす工程を備える、請求項1
～8のいずれかに記載の製造方法。

【請求項10】

一般式(1A1)：

【化 3】



【式中、 R^1 及び $R^{1'}$ は置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。 R^2 は置換若しくは無置換ペンタレニル基、置換若しくは無置換インデニル基、置換若しくは無置換アントラセニル基、置換若しくは無置換ベンゾアントラセニル基、置換若しくは無置換ピレニル基、置換若しくは無置換ペリレニル基、置換若しくは無置換トリフェニレニル基、置換若しくは無置換アズレニル基、置換若しくは無置換ヘプタレニル基、置換若しくは無置換インダセニル基、置換若しくは無置換アセナフチル基、置換若しくは無置換フルオレニル基、置換若しくは無置換フェナレニル基、置換若しくは無置換フルオランテニル基、置換若しくは無置換コロネニル基、置換若しくは無置換イミダゾリル基、置換若しくは無置換ピラゾリル基、置換若しくは無置換ピリミジル基、置換若しくは無置換ピリダジル基、置換若しくは無置換イソオキサゾリル基、置換若しくは無置換イソチアゾリル基、置換若しくは無置換インドリル基、置換若しくは無置換イソキノリル基、置換若しくは無置換ベンゾイミダゾリル基、置換若しくは無置換キナゾリル基、置換若しくは無置換フタラジル基、置換若しくは無置換プテリジル基、置換若しくは無置換クマリル基、又は置換若しくは無置換ベンゾチエニル基を示す。 R' は置換若しくは無置換芳香族炭化水素環又は置換若しくは無置換複素芳香環を示す。】

で表されるトリアリーレン化合物。

【請求項 1 1】

前記 R^1 及び $R^{1'}$ が水素原子、置換若しくは無置換フェニル基、置換若しくは無置換ナフチル基、又は置換若しくは無置換ベンゾチエニル基である、請求項 1 0 に記載のトリアリーレン化合物。

【請求項 1 2】

前記 R^2 が置換若しくは無置換ベンゾチエニル基である、請求項 1 0 又は 1 1 に記載のトリアリーレン化合物。

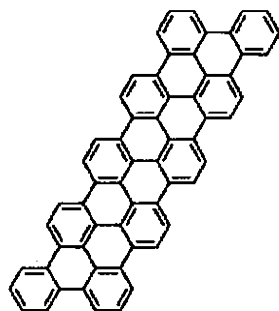
【請求項 1 3】

前記 R' が置換若しくは無置換ベンゼン環、置換若しくは無置換ナフタレン環、又は置換若しくは無置換ベンゾチオフェン環である、請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれかに記載のトリアリーレン化合物。

【請求項 1 4】

一般式 (1 B) :

【化4】



で表される、多環芳香族化合物。

【手続補正書】

【提出日】平成30年6月22日(2018.6.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

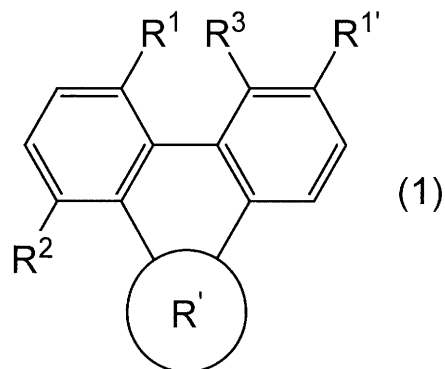
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)：

【化1】



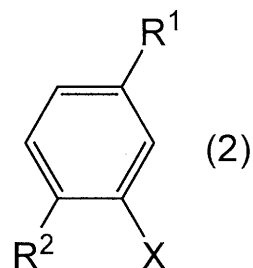
[式中、 R^1 及び $R^{1'}$ は水素原子、置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。 R^2 は置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。 R^3 は水素原子を示す。 R' は置換若しくは無置換芳香族炭化水素環又は置換若しくは無置換複素芳香環を示す。 R^1 と R^3 は結合し、環を形成してもよい。 $R^{1'}$ と R^3 は結合し、環を形成してもよい。 R^2 と R' は結合し、環を形成してもよい。]

で表される多環芳香族化合物の製造方法であって、

パラジウム触媒及び塩基の存在下に、

一般式(2)：

【化2】



[式中、 R^1 及び R^2 は前記に同じである。 X はハロゲン原子を示す。]

で表される化合物を反応させる反応工程を備える、製造方法。

【請求項 2】

前記R¹が水素原子、置換若しくは無置換フェニル基、置換若しくは無置換ナフチル基、又は置換若しくは無置換ベンゾチエニル基である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記R²が置換若しくは無置換フェニル基、置換若しくは無置換ナフチル基、又は置換若しくは無置換ベンゾチエニル基である、請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記R' が置換若しくは無置換ベンゼン環、置換若しくは無置換ナフタレン環、又は置換若しくは無置換ベンゾチオフェン環である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

前記反応工程において、配位子化合物を添加する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】

前記配位子化合物がホスフィン化合物である、請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記塩基がアルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属フッ化物塩である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】

前記反応工程において、カルボン酸を添加する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の製造方法。

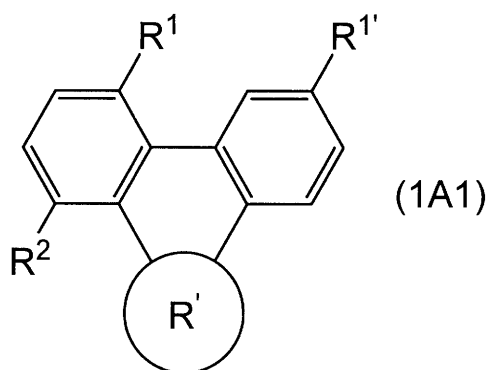
【請求項 9】

前記反応工程の後に、酸化剤の存在下に分子内環化反応を起こす工程を備える、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】

一般式 (1A1) :

【化 3】



[式中、R¹及びR^{1'}は置換若しくは無置換アリール基、又は置換若しくは無置換ヘテロアリール基を示す。R²は置換若しくは無置換ペンタレニル基、置換若しくは無置換インデニル基、置換若しくは無置換アントラセニル基、置換若しくは無置換ベンゾアントラセニル基、置換若しくは無置換ピレニル基、置換若しくは無置換ペリレニル基、置換若しくは無置換トリフェニレニル基、置換若しくは無置換アズレニル基、置換若しくは無置換ヘプタレニル基、置換若しくは無置換インダセニル基、置換若しくは無置換アセナフチル基、置換若しくは無置換フルオレニル基、置換若しくは無置換フェナレニル基、置換若しくは無置換フルオランテニル基、置換若しくは無置換コロネニル基、置換若しくは無置換イミダゾリル基、置換若しくは無置換ピラゾリル基、置換若しくは無置換ピリミジル基、置換若しくは無置換ピリダジル基、置換若しくは無置換イソオキサゾリル基、置換若しくは無置換イソチアゾリル基、置換若しくは無置換インドリル基、置換若しくは無置換イソキノリル基、置換若しくは無置換ベンゾイミダゾリル基、置換若しくは無置換キナゾリル基、置

換若しくは無置換フタリル基、置換若しくは無置換プテリル基、置換若しくは無置換クマリル基、又は置換若しくは無置換ベンゾチエニル基を示す。R'は置換若しくは無置換芳香族炭化水素環又は置換若しくは無置換複素芳香環を示す。]

で表されるトリアリーレン化合物。

【請求項 1 1】

前記R¹及びR^{1'}が水素原子、置換若しくは無置換フェニル基、置換若しくは無置換ナフチル基、又は置換若しくは無置換ベンゾチエニル基である、請求項 1 0 に記載のトリアリーレン化合物。

【請求項 1 2】

前記R²が置換若しくは無置換ベンゾチエニル基である、請求項 1 0 又は 1 1 に記載のトリアリーレン化合物。

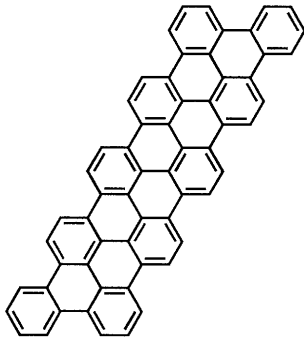
【請求項 1 3】

前記R'が置換若しくは無置換ベンゼン環、置換若しくは無置換ナフタレン環、又は置換若しくは無置換ベンゾチオフェン環である、請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれかに記載のトリアリーレン化合物。

【請求項 1 4】

一般式 (1B) :

【化 4】



で表される、多環芳香族化合物。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2017/020703
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER See extra sheet. 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) C07C2/84, C07C15/20, C07C15/38, C07C41/30, C07C43/20, C07C67/343, C07C69/76, C07C253/30, C07C255/51, C07C319/20, C07C321/28, C07D333/54, 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 1996-2017 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CPlus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104557440 A (JIANGXI GUANMAT OPTOELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.), 29 April 2015 (29.04.2015), claims (claims 1, 5); examples (Family: none)	10-13
X	KR 10-2015-033074 A (ELM CO., LTD.), 01 April 2015 (01.04.2015), claim 3; paragraphs [0131], [0147] (Family: none)	10-13
X	CN 104326971 A (JIANGXI GUANMAT OPTOELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.), 04 February 2015 (04.02.2015), claims; examples (Family: none)	10-13
<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 21 August 2017 (21.08.17)		Date of mailing of the international search report 29 August 2017 (29.08.17)
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/JP2017/020703

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104230645 A (JIANGXI GUANMAT OPTOELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.), 24 December 2014 (24.12.2014), claims (claim 4); examples (Family: none)	10-13
X	CN 104447505 A (JIANGXI GUANMAT OPTOELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.), 25 March 2015 (25.03.2015), claims (claim 6); examples (Family: none)	10,12-13
X	KR 10-1134575 B1 (ELM CO., LTD.), 02 April 2012 (02.04.2012), claim 2; examples (Family: none)	10,12-13
X	JP 2014-504257 A (Merck Patent GmbH), 20 February 2014 (20.02.2014), claims; paragraph [0056]; examples & JP 2017-25067 A & US 2013/0200359 A1 claims; paragraph [0061]; examples & WO 2012/048781 A1 & DE 102010048608 A & KR 10-2014-0009981 A & CN 106279229 A	10-13
X	US 2015/0318487 A1 (Samsung Display Co., Ltd.), 05 November 2015 (05.11.2015), claims (claim 8); examples & KR 10-2015-0126756 A	10-13
X	Chemical Communicatinos, 2002, 24, 3060-3061	10-13
X	Chemistry - A European Journal, 2015, 21(47), 16786-16791	10-12
X	US 2015/0266863 A1 (UNIVERSAL DISPLAY CORP.), 24 September 2015 (24.09.2015), claims (claim 11); examples & CN 104926805 A & KR 10-2015-0108787 A	10-13
X	KR 10-1460365 B1 (LG CHEM, LTD.), 04 November 2014 (04.11.2014), claims (claim 12); examples & KR 10-2009-0114008 A	10-12
X	KR 10-2013-0075982 A (DOOSAN CORP.), 08 July 2013 (08.07.2013), claims; paragraph [0110]; examples (Family: none)	10-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020703

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/055132 A2 (DUKSAN HIGH METAL CO., LTD.), 18 April 2013 (18.04.2013), claims (claim 4); examples & KR 10-2013-0040133 A	10-11,13
X	JP 2015-501304 A (Merck Patent GmbH), 15 January 2015 (15.01.2015), claims; paragraph [0083]; examples & US 2014/0275530 A1 claims; paragraph [0089]; examples & US 2017/0018722 A & WO 2013/056776 A1 & EP 2768808 A1 & CN 103889952 A & KR 10-2014-0081879 A	10-11,13
X	US 2015/0162538 A1 (UNIVERSAL DISPLAY CORP.), 11 June 2015 (11.06.2015), claims (claim 9); examples (Family: none)	10-11,13
X	JP 2015-118958 A (Samsung Display Co., Ltd.), 25 June 2015 (25.06.2015), claims; paragraphs [0033] to [0034]; examples & US 2015/0171357 A1 claims; paragraphs [0020] to [0021]; examples & KR 10-2015-0069999 A	10-11,13
A	Tetrahedron, 1979, 35, 1537-1541	1-14
A	JP 1-224330 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 07 September 1989 (07.09.1989), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2003-201263 A (Sankyo Chemical Co., Ltd.), 18 July 2003 (18.07.2003), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 9-502164 A (The University of Leeds), 04 March 1997 (04.03.1997), claims; examples & GB 9405795 A & WO 1994/029243 A1 & EP 703885 A & CN 1128985 A	1-14
P,X	KR 10-2016-0121282 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.), 19 October 2016 (19.10.2016), claim 10 (Family: none)	10-11,13
P,X	KR 10-2017-0058579 A (DOOSAN CORP.), 29 May 2017 (29.05.2017), claims; examples; paragraphs [0174], [0286] (Family: none)	10-11,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020703

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X	US 2017/0162796 A1 (Samsung Display Co., Ltd.), 08 June 2017 (08.06.2017), claims (claim 14); examples & KR 10-2017-0065733 A	10-11,13
P,X	US 2016/0260909 A1 (UNIVERSAL DISPLAY CORP.), 08 September 2016 (08.09.2016), claims (claim 11); examples (Family: none)	10
P,X	Yoshito KOGA, Takeshi KANEDA, Yutaro SAITO, Kei MURAKAMI, Ken'ichiro ITAMI, "Hokozoku Halogen- kabutsu kara Benzyne eno Koritsuteki Henkanho no Kaihatsu", The 34th Medicinal Chemistry Symposium abstracts, 11 November 2016 (11.11. 2016), page 202(2P-65)	1-4,7,10-13
P,X	New Journal of Chemistry, 2017.05.29, 41(13), 6025-6032 (particularly, Scheme 2)	10-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/020703

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*C07C2/84(2006.01)i, C07C15/20(2006.01)i, C07C15/38(2006.01)i,
C07C41/30(2006.01)i, C07C43/20(2006.01)i, C07C67/343(2006.01)i,
C07C69/76(2006.01)i, C07C253/30(2006.01)i, C07C255/51(2006.01)i,
C07C319/20(2006.01)i, C07C321/28(2006.01)i, C07D333/54(2006.01)i,
C07B61/00(2006.01)n*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 2 0 7 0 3	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. 特別ページ参照			
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. C07C2/84, C07C15/20, C07C15/38, C07C41/30, C07C43/20, C07C67/343, C07C69/76, C07C253/30, C07C255/51, C07C319/20, C07C321/28, C07D333/54, 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 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN), JSTplus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	CN 104557440 A (JIANGXI GUANMAT OPTOELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 2015. 04. 29, 特許請求の範囲 (請求項 1、5)、実施例 (ファミリーなし)	10-13	
X	KR 10-2015-033074 A (ELM CO., LTD.) 2015. 04. 01, 請求項 3、[0131]、[0147] (ファミリーなし)	10-13	
X	CN 104326971 A (JIANGXI GUANMAT OPTOELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 2015. 02. 04, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	10-13	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 21. 08. 2017		国際調査報告の発送日 29. 08. 2017	
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) 高橋 直子	4H 4507
		電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2017/020703
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	CN 104230645 A (JIANGXI GUANMAT OPTOELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 2014. 12. 24, 特許請求の範囲 (請求項 4)、実施例等 (ファミリーなし)	10-13
X	CN 104447505 A (JIANGXI GUANMAT OPTOELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 2015. 03. 25, 特許請求の範囲 (請求項 6)、実施例等 (ファミリーなし)	10, 12-13
X	KR 10-1134575 B1 (ELM CO., LTD.) 2012. 04. 02, 請求項 2、実施例等 (ファミリーなし)	10, 12-13
X	JP 2014-504257 A (メルク パテント ゲーエムベーハー) 2014. 02. 20, 特許請求の範囲、【0056】、実施例等 & JP 2017-25067 A & US 2013/0200359 A1, Claims, [0061], Examples & WO 2012/048781 A1 & DE 102010048608 A & KR 10-2014-0009981 A & CN 106279229 A	10-13
X	US 2015/0318487 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 2015. 11. 05, 特許請求の範囲 (請求項 8)、実施例等 & KR 10-2015-0126756 A	10-13
X	Chemical Communicatinos, 2002, 24, 3060-3061	10-13
X	Chemistry - A European Journal, 2015, 21 (47), 16786-16791	10-12
X	US 2015/0266863 A1 (UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION) 2015. 09. 24, 特許請求の範囲 (請求項 11)、実施例等 & CN 104926805 A & KR 10-2015-0108787 A	10-13
X	KR 10-1460365 B1 (LG CHEM, LTD.) 2014. 11. 04, 特許請求の範囲 (請求項 12)、実施例等 & KR 10-2009-0114008 A	10-12
X	KR 10-2013-0075982 A (DOOSAN CORP.) 2013. 07. 08, 特許請求の範囲、[0110]、実施例等 (ファミリーなし)	10-11
X	WO 2013/055132 A2 (DUKSAN HIGH METAL CO., LTD.) 2013. 04. 18, 請求の範囲 (請求項 4)、実施例等 & KR 10-2013-0040133 A	10-11, 13

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2017/020703
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	JP 2015-501304 A (メルク パテント ゲーエムペーハー) 2015.01.15, 特許請求の範囲、【0083】、実施例等 & US 2014/0275530 A1, Claims, [0089], Examples & US 2017/0018722 A & WO 2013/056776 A1 & EP 2768808 A1 & CN 103889952 A & KR 10-2014-0081879 A	10-11, 13
X	US 2015/0162538 A1 (UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION) 2015.06.11, 特許請求の範囲 (請求項9)、実施例等 (ファミリーなし)	10-11, 13
X	JP 2015-118958 A (三星ディスプレイ株式会社) 2015.06.25, 特許 請求の範囲、【0033】 - 【0034】、実施例等 & US 2015/0171357 A1, Claims, [0020]- [0021], Examples & KR 10-2015-0069999 A	10-11, 13
A	Tetrahedron, 1979, 35, 1537-1541	1-14
A	JP 1-224330 A (三菱化成株式会社) 1989.09.07, 特許請求の範囲、 実施例等 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2003-201263 A (三協化学株式会社) 2003.07.18, 特許請求の範 囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 9-502164 A (ザ ユニバーシティ オブ リーズ) 1997.03.04, 特許請求の範囲、実施例等 & GB 9405795 A & WO 1994/029243 A1 & EP 703885 A & CN 1128985 A	1-14
P, X	KR 10-2016-0121282 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 2016.10.19, 請求 項10 (ファミリーなし)	10-11, 13
P, X	KR 10-2017-0058579 A (DOOSAN CORP.) 2017.05.29, 特許請求の範 囲、実施例、[0174]、[0286] (ファミリーなし)	10-11, 13
E, X	US 2017/0162796 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 2017.06.08, 特 許請求の範囲 (請求項14)、実施例等 & KR 10-2017-0065733 A	10-11, 13
P, X	US 2016/0260909 A1 (UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION) 2016.09.08, 特許請求の範囲 (請求項11)、実施例等 (ファミリーなし)	10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2017/020703
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
P, X	古賀義人、金田岳志、齋藤雄太郎、村上慧、伊丹健一郎、芳香族ハロゲン化物からベンザインへの効率的変換法の開発, 第34回メデイシナルケミストリーシンポジウム講演要旨集, 2016. 11. 11, P. 202 (2P-65)	1-4, 7, 10-13
P, X	New Journal of Chemistry, 2017. 05. 29, 41(13), 6025-6032(特に Scheme 2)	10-13

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2017/020703

発明の属する分野の分類

C07C2/84(2006.01)i, C07C15/20(2006.01)i, C07C15/38(2006.01)i, C07C41/30(2006.01)i,
C07C43/20(2006.01)i, C07C67/343(2006.01)i, C07C69/76(2006.01)i,
C07C253/30(2006.01)i, C07C255/51(2006.01)i, C07C319/20(2006.01)i,
C07C321/28(2006.01)i, C07D333/54(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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 C 319/20 (2006.01)	C 0 7 C 319/20	
C 0 7 C 255/52 (2006.01)	C 0 7 C 255/52	
C 0 7 C 253/30 (2006.01)	C 0 7 C 253/30	
C 0 7 C 43/20 (2006.01)	C 0 7 C 43/20	D
C 0 7 C 41/30 (2006.01)	C 0 7 C 41/30	
C 0 7 C 22/08 (2006.01)	C 0 7 C 22/08	
C 0 7 C 17/269 (2006.01)	C 0 7 C 17/269	
C 0 7 F 7/08 (2006.01)	C 0 7 F 7/08	W
C 0 7 C 15/20 (2006.01)	C 0 7 C 15/20	
C 0 7 C 5/44 (2006.01)	C 0 7 C 5/44	
C 0 7 D 333/54 (2006.01)	C 0 7 D 333/54	
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, 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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

(出願人による申告) 独立行政法人科学技術振興機構 E R A T O 「伊丹分子ナノカーボンプロジェクト」、産業技術力強化法第 19 条の適用を受ける特許出願

(72) 発明者 金田 岳志

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 齋藤 雄太郎

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

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AC28 BA25 BA48 BA50 BA92 BD70 BE90 BJ50
BS30 GN01 GP03 KA31
4H039 CA41 CH10 CH20
4H049 VN01 VP04 VQ08 VR24 VS12 VT17 VT29 VT30 VT44 VW01

(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。