



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102712557 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201080043539. 5	(51) Int. Cl.
(22) 申请日 2010. 09. 29	<i>C07C 15/14</i> (2006. 01)
(30) 优先权数据	<i>C07C 13/64</i> (2006. 01)
2009-224788 2009. 09. 29 JP	<i>C07F 15/00</i> (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日	<i>C07F 19/00</i> (2006. 01)
2012. 03. 29	<i>C07F 9/50</i> (2006. 01)
(86) PCT申请的申请数据	<i>C07F 17/02</i> (2006. 01)
PCT/JP2010/066900 2010. 09. 29	
(87) PCT申请的公布数据	
W02011/040434 JA 2011. 04. 07	
(71) 申请人 国立大学法人京都大学	
地址 日本京都府	
(72) 发明人 山子茂	
(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322	
代理人 龙淳	

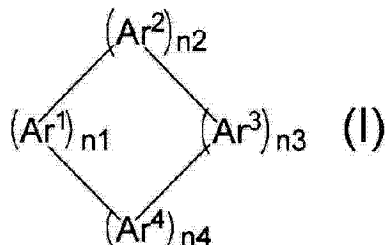
权利要求书 3 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

环状对(杂)亚芳基化合物及其制造方法

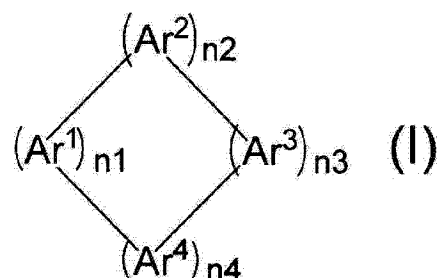
(57) 摘要

本发明提供一种环状对(杂)亚芳基化合物及其制造方法。提供一种通式(1)所示的环状对苯化合物。式中, Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴相同或不同, 表示 2 价的芳香族基团或 2 价的杂芳香族基团。n₁、n₂、n₃、n₄ 相同或不同, 表示 1 以上的整数。



1. 一种化合物,其特征在于:

以通式(I)表示,



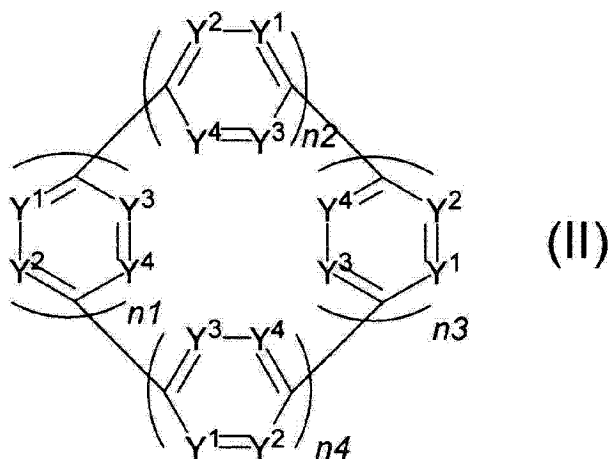
式中, Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 相同或不同,表示可以被取代的 2 价的芳香族基团或可以被取代的 2 价的杂芳香族基团;

n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 相同或不同,表示 1 以上的整数;

其中, $Ar^1 = Ar^2 = Ar^3 = Ar^4 = 1, 4$ -亚苯基时, $n_1 + n_2 + n_3 + n_4$ 是 9、12、18 以外的数。

2. 如权利要求 1 所述的化合物,其特征在于:

以通式(II)表示,



式中,

Y^1 相同或不同,表示 CR^1 或 N,

Y^2 相同或不同,表示 CR^2 或 N,

Y^3 相同或不同,表示 CR^3 或 N,

Y^4 相同或不同,表示 CR^4 或 N,

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 相同或不同,表示氢原子、烷基、环烷基、烷氧基、烯基、炔基、卤原子、芳基、杂环基、芳烷基、OH、CN、 NO_2 、 $COOH$ 、 NH_2 、单烷基氨基、二烷基氨基、酰氨基、酰基、烷基羰氧基、芳基羰氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氨基、氟烷基、全氟烷基、氨基甲酰基、单或二取代氨基甲酰基、氨磺酰基、单或二取代氨磺酰基、烷基磺酰氨基,邻接的 R^1 和 R^2 、或 R^3 和 R^4 可以与和它们键合的碳原子一起形成可以被取代的 5 元环或 6 元环的环状基团,

n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 相同或不同,表示 1 以上的整数,

其中, $Y^1 = Y^2 = Y^3 = Y^4 = CH$ 时, $n_1 + n_2 + n_3 + n_4$ 为 9、12、18 以外的数。

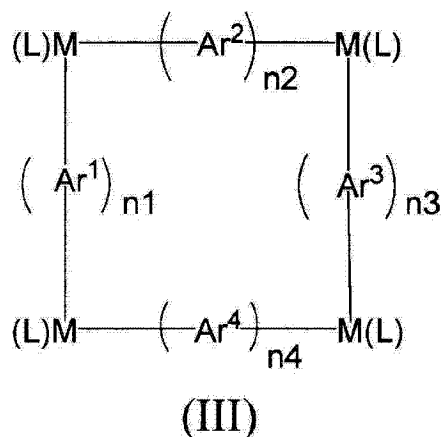
3. 如权利要求 1 所述的化合物,其特征在于:

所述 2 价的芳香族基团来自选自苯、萘、茚、茚满、茚、萹、葱、菲、苯嵌萘、二氢葱、苯并

二茛、二苯并环庚烷、并四苯、茈中的芳香族基团,所述 2 价的杂芳香族基团来自选自吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、咪唑、喹啉、异喹啉、四氢喹啉、四氢异喹啉、苯并噻唑、苯并噁唑、苯并异噁唑、噻葱、苯并咪唑、色烯、咕吨、吩噻噁、异咪唑、咪唑嗪、噌啉、咪唑、 β -咪啉、菲啶、吡啶、菲绕啉、吩噻嗪、吩噁嗪、菲啶、异色满、色满、吩嗪、咪唑、咪唑啉、异咪唑啉中的杂芳香族基团。

4. 一种化合物,其特征在于:

以下述式(III)表示,



式中, Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 相同或不同,表示可以被取代的 2 价的芳香族基团或可以被取代的 2 价的杂芳香族基团,

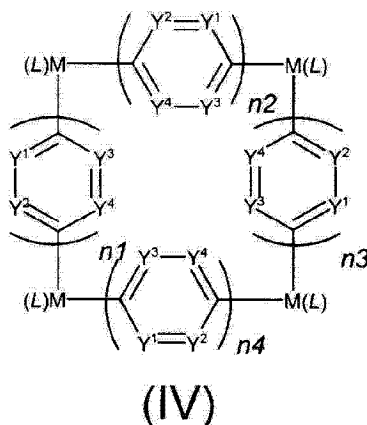
M 相同或不同,表示 Pt 或 Pd 或 Ni,

L 相同或不同,表示可以配位于 M 的配位基,

n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 相同或不同,表示 1 以上的整数。

5. 如权利要求 4 所述的化合物,其特征在于:

以下述式(IV)表示,



式中, M 相同或不同,表示 Pt 或 Pd 或 Ni,

L 相同或不同,表示可以配位于 M 的配位基,

Y^1 相同或不同,表示 CR^1 或 N,

Y^2 相同或不同,表示 CR^2 或 N,

Y^3 相同或不同,表示 CR^3 或 N,

Y^4 相同或不同,表示 CR^4 或 N,

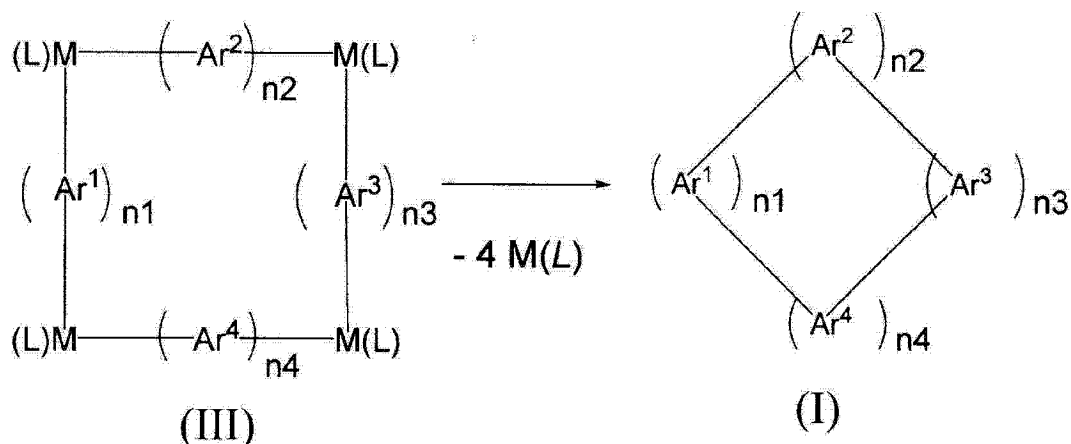
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 相同或不同,表示氢原子、烷基、环烷基、烷氧基、烯基、炔基、卤原子、芳基、

杂环基、芳烷基、OH、CN、NO₂、COOH、NH₂、单烷基氨基、二烷基氨基、酰氨基、酰基、烷基羰氧基、芳基羰氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氨基、氟烷基、全氟烷基、氨基甲酰基、单或二取代氨基甲酰基、氨磺酰基、单或二取代氨磺酰基、烷基磺酰氨基，邻接的 R¹ 和 R²、或 R³ 和 R⁴ 可以与和它们键合的碳原子一起形成可以被取代的 5 元环或 6 元环的环状基团，

n₁、n₂、n₃、n₄ 相同或不同，表示 1 以上的整数。

6. 一种通式(I)的化合物的制造方法，其特征在于：

使 M(L) 从通式(III)的化合物脱离，



式中，Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴ 相同或不同，表示可以被取代的 2 价的芳香族基团或可以被取代的 2 价的杂芳香族基团；

n₁、n₂、n₃、n₄ 相同或不同，表示 1 以上的整数；

M 相同或不同，表示 Pt 或 Pd 或 Ni；

L 相同或不同，表示可以配位于 M 的配位基。

环状对(杂)亚芳基化合物及其制造方法

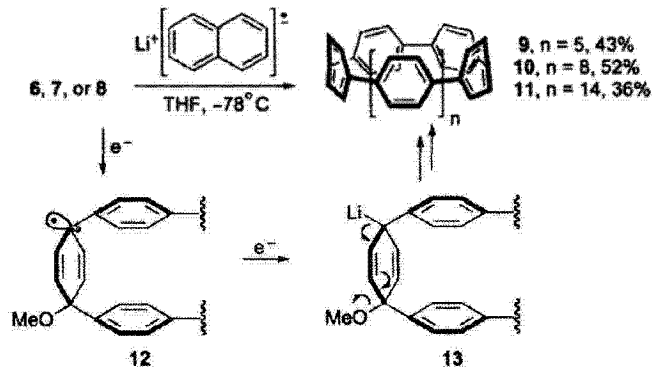
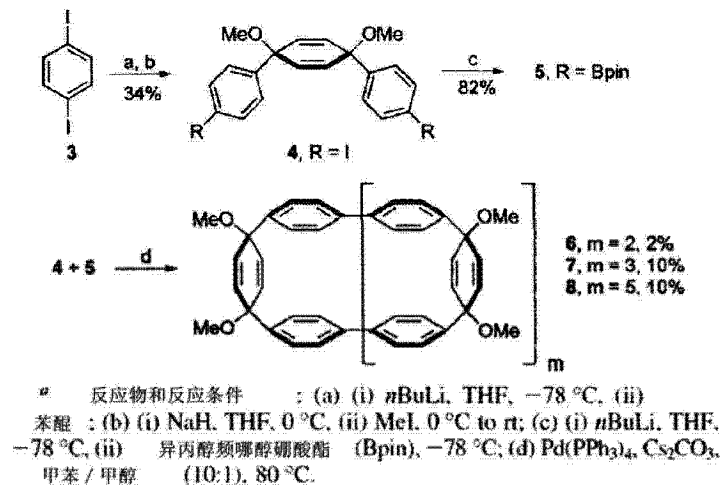
技术领域

[0001] 本发明涉及一种环状对(杂)亚芳基化合物及其制造方法。

背景技术

[0002] 迄今为止,有两个环状对苯的合成例。一例为 Bertozzi (USA, UC Berkeley) 等通过下述所示的方法初次合成了由 9 个、12 个和 18 个亚苯基构成的环状对苯($n=5, 8, 14$) (非专利文献 1)。

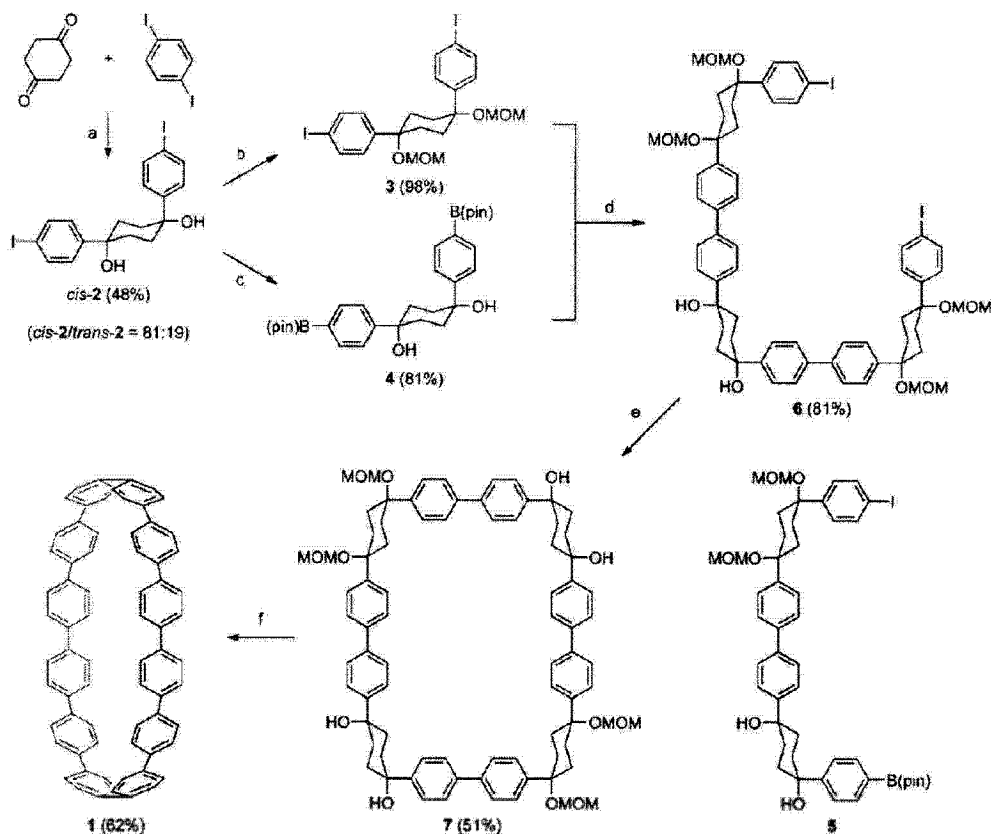
[0003]



[0004] 特征为 :使用化合物 4 中的顺取代环己二烯-1, 4-二醇中的 sp^3 碳, 制作环状对苯中所要的曲面, 在最后的步骤中变换为 sp^2 碳的方法。该方法包括制作环状生成物的步骤, 存在收率低、且其选择性也低的缺点。

[0005] 报道有伊丹(名古屋大学)等选择性地合成由 12 个苯环构成的环状对苯的下述的方法(非专利文献 2)。

[0006]



方案3. 合成路径 1. 反应条件和反应物 : a) 1. 1,4-二碘苯 (3.0 当量), *n*BuLi (3.0 当量), THF, -78°C , 1 h; 2 环己烷-1,4-二酮 (1.0 当量), RT, 2 h; b) *cis*-2 (1.0 当量), $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ (7.6 当量), *i*Pr₃NEt (7.6 当量), CH_2Cl_2 , RT, 19 h; c) *cis*-2 (1.0 当量), $\text{B}_2(\text{pin})_2$ (2.4 当量), $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$ (3 mol%), KOAc (6.0 当量), DMSO, 80°C , 13 h; d) 3 (10 当量), 4 (1.0 当量), $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$ (10 mol%), NaOH (5.0 当量), H_2O (16 当量), 1,4-二噁烷 (相对于4, 为8mM), 60°C , 24 h; e) 6 (1.0 当量), 4 (1.4 当量), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (20 mol%), X-Phos (20 mol%), NaOH (5.0 当量), H_2O (26 当量), 1,4-二噁烷 (相对于6, 为2mM), 80°C , 24 h; f) 7 (1.0 当量), *p*TsOH (1.0 当量), 间二甲苯 150°C (微波), 30 分钟 DMSO = 二甲亚砜 pin = 频哪醇 THF = 四氢呋喃

[0007] 该方法中,使用化合物顺式的环己烷-1,4-二醇制作曲面,在最后的步骤中转换为 sp^2 碳。能够选择性地仅获得具有 12 个亚苯基的环状对苯,但是否能够合成其它环数的化合物不清楚。

[0008] 任一个合成例的最终步骤的芳香族化反应的反应条件均是严格的。即, Bertozzi 等使用萘锂(强碱性),伊丹等使用加入对甲苯磺酸、在 150°C 进行加热(强酸性)的方法,因此,认为不适于合成具有各种官能团的环状对苯衍生物。

[0009] 现有技术文献

[0010] 非专利文献

[0011] 非专利文献 1: Jasti, R.; Bhattacharjee, J.; Neaton, J. B.; Bertozzi, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 17646.

[0012] 非专利文献 2: Takaba, H.; Omachi, H.; Yamamoto, Y.; Bouffard, J.; Itami, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 6112.

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 本发明的目的在于提供一种新型的环状对(杂)亚芳基化合物及其制造方法。

[0015] 用于解决课题的方法

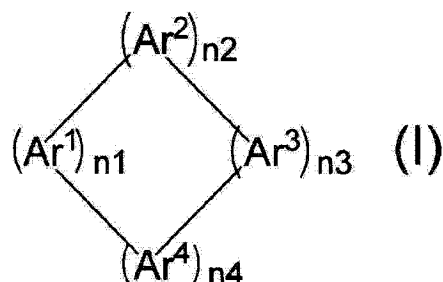
[0016] 环状对(杂)亚芳基化合物是多个(杂)芳基以相互具有 180° 的角度的 2 个键(典

型而言,为 1,4-(杂)亚芳基键)键合为环状而得到的分子。具有变形的共轭结构,是扶手椅 (armchair) 型的碳纳米管的最小结构单元,因此,对其合成或物性非常有兴趣。但是,由于其合成困难,因此,至今只有 2 例的合成例(非专利文献 1、2)。本发明的发明人开发了以与现有方法完全不同的合成途径高收率、高选择性地含有至今没有报道的环数的环状对(杂)亚芳基化合物的一般的合成法。

[0017] 本发明提供以下的环状对(杂)亚芳基化合物或其前体的金属络合物及其制造方法。

[0018] 项 1. 一种化合物,以通式(I)表示,

[0019]



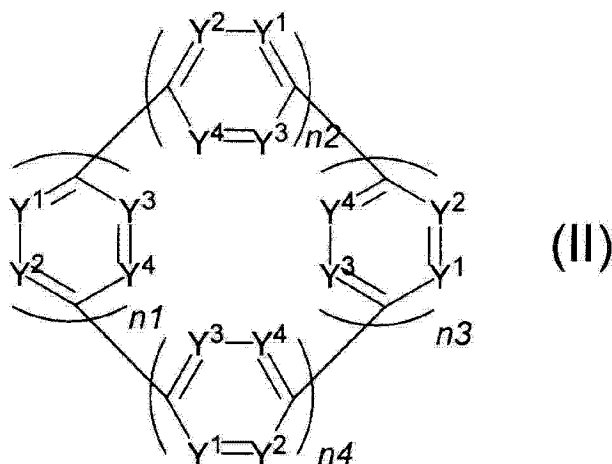
[0020] (式中, Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 相同或不同,表示可以被取代的 2 价的芳香族基团或可以被取代的 2 价的杂芳香族基团;

[0021] n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 相同或不同,表示 1 以上的整数;

[0022] 其中, $Ar^1 = Ar^2 = Ar^3 = Ar^4 = 1,4$ -亚苯基时, $n_1 + n_2 + n_3 + n_4$ 是 9、12、18 以外的数。)

[0023] 项 2. 如项 1 所述的化合物,以通式(II)表示,

[0024]



[0025] (式中,

[0026] Y^1 相同或不同,表示 CR^1 或 N,

[0027] Y^2 相同或不同,表示 CR^2 或 N,

[0028] Y^3 相同或不同,表示 CR^3 或 N,

[0029] Y^4 相同或不同,表示 CR^4 或 N,

[0030] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 相同或不同,表示氢原子、烷基、环烷基、烷氧基、烯基、炔基、卤原子、芳基、杂环基、芳烷基、OH、CN、 NO_2 、COOH、 NH_2 、单烷基氨基、二烷基氨基、酰氨基、酰基、烷基

羰氧基、芳基羰氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氨基、氟烷基、全氟烷基、氨基甲酰基、单或二取代氨基甲酰基、氨磺酰基、单或二取代氨磺酰基、烷基磺酰氨基，邻接的 R^1 和 R^2 、或 R^3 和 R^4 可以与和它们键合的碳原子一起形成可以被取代的 5 元环或 6 元环的环状基团，

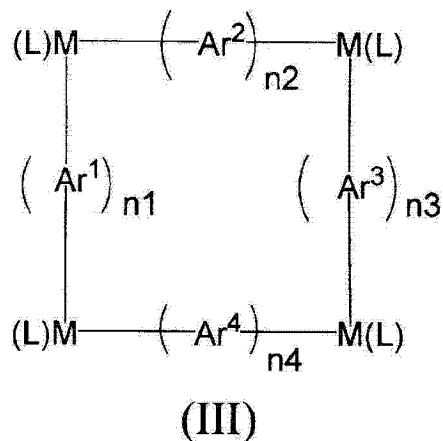
[0031] n_1, n_2, n_3, n_4 相同或不同，表示 1 以上的整数，

[0032] 其中， $Y^1 = Y^2 = Y^3 = Y^4 = CH$ 时， $n_1 + n_2 + n_3 + n_4$ 为 9、12、18 以外的数。）

[0033] 项 3. 如项 1 所述的化合物，其中，上述 2 价的芳香族基团来自选自苯、萘、茚、茚满、茚、萹、葱、菲、苯嵌萘、二氢葱、苯并二茚、二苯并环庚烷、并四苯、芘中的芳香族基团，所述 2 价的杂芳香族基团来自选自吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、咪唑、喹啉、异喹啉、四氢喹啉、四氢异喹啉、苯并噻唑、苯并噁唑、苯并异噁唑、噻葱、苯并咪唑、色烯、苯并吡喃、咕吨、吩噻噁、异咪唑、咪唑嗪、噌啉、咪唑、 β -咪唑、菲啶、吡啶、菲绕啉、吩噻嗪、吩噁嗪、菲啶、异色满、色满、吩嗪、咪唑、咪唑啉、异咪唑啉中的杂芳香族基团。

[0034] 项 4. 一种化合物，以下述式 (III) 表示，

[0035]



[0036] (式中， Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4 相同或不同，表示可以被取代的 2 价的芳香族基团或可以被取代的 2 价的杂芳香族基团，

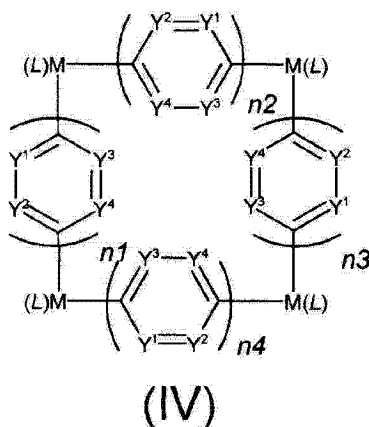
[0037] M 相同或不同，表示 Pt 或 Pd 或 Ni，

[0038] L 相同或不同，表示可以配位于 M 的配位基，

[0039] n_1, n_2, n_3, n_4 相同或不同，表示 1 以上的整数。）

[0040] 项 5. 如项 4 所述的化合物，以下述式 (IV) 表示。

[0041]



[0042] (式中，M 相同或不同，表示 Pt 或 Pd 或 Ni，

[0043] L 相同或不同,表示可以配位于 M 的配位基,

[0044] Y¹ 相同或不同,表示 CR¹ 或 N,

[0045] Y² 相同或不同,表示 CR² 或 N,

[0046] Y³ 相同或不同,表示 CR³ 或 N,

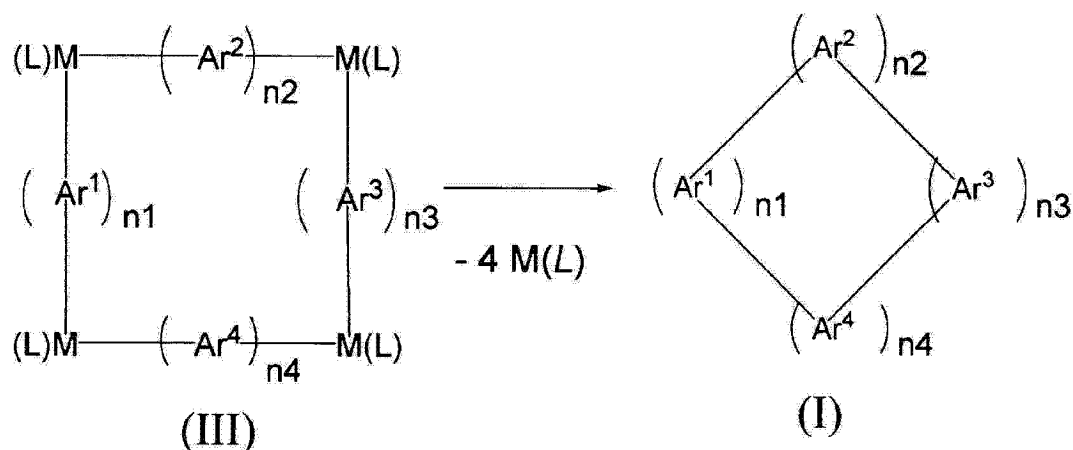
[0047] Y⁴ 相同或不同,表示 CR⁴ 或 N,

[0048] R¹、R²、R³、R⁴ 相同或不同,表示氢原子、烷基、环烷基、烷氧基、烯基、炔基、卤原子、芳基、杂环基、芳烷基、OH、CN、NO₂、COOH、NH₂、单烷基氨基、二烷基氨基、酰氨基、酰基、烷基羰氧基、芳基羰氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氨基、氟烷基、全氟烷基、氨基甲酰基、单或二取代氨基甲酰基、氨磺酰基、单或二取代氨磺酰基、烷基磺酰氨基,邻接的 R¹ 和 R²、或 R³ 和 R⁴ 可以与和它们键合的碳原子一起形成可以被取代的 5 元环或 6 元环的环状基团,

[0049] n₁、n₂、n₃、n₄ 相同或不同,表示 1 以上的整数。)

[0050] 项 6. 一种通式(I) 的化合物的制造方法,其特征在于,使 M(L) 从通式(III) 的化合物脱离,

[0051]



[0052] (式中, Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴ 相同或不同,表示可以被取代的 2 价的芳香族基团或可以被取代的 2 价的杂芳香族基团 ;

[0053] n₁、n₂、n₃、n₄ 相同或不同,表示 1 以上的整数 ;

[0054] M 相同或不同,表示 Pt 或 Pd 或 Ni ;

[0055] L 相同或不同,表示可以配位于 M 的配位基。)

[0056] 发明的效果

[0057] 能够选择性且高收率地得到具有各种环数的环状对(杂)亚芳基化合物。由于反应条件为中性且以温和的加热条件进行,因此,能够向(杂)芳香族基团导入各种官能团。

具体实施方式

[0058] 环状对(杂)亚芳基化合物是可以被取代的多个 2 价的(杂)芳香族基团以 1, 4- 键等相互形成 180 度角度的 2 个键键合为环状而得到的分子。具有变形的共轭结构,特别是环状对苯是碳纳米管的最小结构单元,因此,对其合成或物性非常有兴趣。但是,由于其合成困难,因此,至今只有其 2 例的合成例(非专利文献 1, 2)。本发明的发明人开发了与现有方法完全不同的合成途径高收率、高选择性地含有至今没有报道的环数的环状对苯的一般的合成法。

[0059] 在本说明书中, M 表示 Pt 或 Pd 或 Ni, 优选为 Pt 或 Pd, 更优选为 Pt。M 可以为多个金属的混合物, 优选使用单一的金属。M 通常为 2 价的阳离子。

[0060] L 表示可以配位于 M 的配位基, 为单座或双座的烯烃、胺、亚胺、吡啶、膦、胂、膾配体, 例如, 可以列举环辛二烯(cod)、降冰片二烯(nbd)、乙烯、乙二胺及其 N-烷基衍生物、(2, 2'、3, 3'、4, 4'、2, 3'、2, 4' 或 3, 4' 联吡啶或其烷基取代衍生物)、1, 10-菲绕啉、三苯基膦、三丁基膦、二甲基苯基膦、1, 1'-双二苯基膦基乙烷、1, 1'-双二苯基膦基二茂铁(dppf)等 1, 1'-双(二芳基)二茂铁膦、二苯基膦基乙烷等二芳基膦基乙烷、二苯基膦基丁烷、4, 5-双二苯基膦-9, 9-二甲基氧杂蒽(xantphos)、2, 2'-双(二苯基膦基)-1, 1'-联萘、三环己基膦、环十二碳三烯、降冰片烯、1, 5-己二烯、苯甲腈、丁二烯、丁炔二酸二甲酯、二亚苄基丙酮、1, 5-双(二苯基膦基)戊烷、二苯基甲基膦或它们的衍生物, 优选例示环辛二烯、二茂铁膦或它们的衍生物。作为上述配位基的衍生物, 没有特别限定, 可以列举在苯基等芳基上作为取代基具有氟原子或三氟甲基等吸电子性基团的衍生物, 例如, 作为二苯基膦基乙烷的衍生物, 可以列举二(2, 3, 4, 5, 6-五氟苯基)膦基乙烷、二(2, 3, 5, 6-四氟苯基)膦基乙烷、二(4-三氟甲基-2, 3, 5, 6-四氟苯基)膦基乙烷等用氟原子或三氟甲基等吸电子性基团 4 取代或 5 取代的苯基的膦基乙烷。

[0061] X 可以列举 Cl、Br、I 等卤原子等。

[0062] Z 为含有可以生成负碳离子的金属的基团, 例如, 可以列举 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 、Li、MgBr、MgCl、MgI、Cu、ZnBr、ZnI、 $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})$ 、 $\text{B}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2)_2$ 等硼衍生物等。

[0063] Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 可以全部为含有碳原子的基团(CR^1 、 CR^2 、 CR^3 、 CR^4), Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 的合计的 N 原子的数目为 0 ~ 4 个, 优选 0 ~ 3 个, 更优选 0 ~ 2 个。

[0064] 作为烷基, 可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、己基等直链状或支链状的 C_{1-18} 烷基。

[0065] 作为环烷基, 可以列举环丙基、环丁基、环戊基、环己基和环庚基等 C_{3-10} 环烷基。环的一部分用杂元素取代, 或可以具有取代基。

[0066] 作为烷氧基, 可以列举甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、己氧基、聚乙二醇衍生物等直链状或支链状的 C_{1-18} 烷氧基。

[0067] 作为烯基, 可以列举乙烯基、1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、异丙烯基、1-、2-或 3-丁烯基、2-、3-或 4-戊烯基、2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、5-己烯基、1-环戊烯基、1-环己烯基、3-甲基-3-丁烯基等直链状、支链状或环状的 C_{2-18} 烯基。

[0068] 作为炔基, 是指具有至少 1 个三键的基团, 例如, 可以列举乙炔基、1-或 2-丙炔基、1-、2-或 3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基等直链状、支链状或环状的 C_{2-6} 炔基。

[0069] 作为卤原子, 可以列举 F、Cl、Br、I。

[0070] 作为芳基, 是指由 5 或 6 元的芳香族烃环构成的单环或多环类的基团, 作为具体例, 可以列举苯基、萘基、甲苯酰基、二甲苯基、苄基、蒽基、联苯基、四氢萘基、色满基、2, 3-二氢-1, 4-二氧杂萘基、茛满基和菲基。

[0071] 作为杂环基, 可以列举吡啶基、苯并咪唑基、苯并二氧戊烷、1, 3-苯并二噁茂-5-基、苯并呋喃基、苯并硫苯基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、氮苄基、噌啉基、2, 3-二氢苯并呋喃基、二噁烷基、吗啉代、呋喃基、咪唑烷基、咪唑啉基、咪唑基、1H-吡啶基、二氢吡啶基、吡啶基、3H-吡啶基、异吡啶基、异噻啉基、异噻唑基、异噁唑基、吗啉基、1, 8-萘啶

基、噁二唑基、1,3-氧硫杂环戊基、噁唑烷基、噁唑基、环氧乙烷基、对噻嗪基、吩嗪基、吩噻嗪基、吩噁嗪基、吩噁嗪基、酞嗪基、哌嗪基、哌啶基、蝶啶基、吡喃基、吡嗪基、吡唑烷基、吡唑啉基、吡唑并[1,5-c]三嗪基、吡唑基、哒嗪基、吡啶基、嘧啶碱基(pyrimidinyl)、嘧啶基(pyrimidyl)、吡咯基、吡咯烷基、嘌呤基、喹唑啉基、喹啉基、4H-喹嗪基、喹喔啉基、tetrazolidinyl、四唑基、噻二唑基、噻唑烷基、噻唑基、噻噁基、硫代吗啉基、三嗪基和三唑基。

[0072] 作为芳烷基,可以列举苄基、苯乙基、萘基甲基等。

[0073] 作为单烷基氨基,可以列举甲基氨基、乙基氨基、正丙基氨基、异丙基氨基、正丁基氨基、异丁基氨基、叔丁基氨基、正戊基氨基、异戊基氨基、己基氨基。

[0074] 作为二烷基氨基,可以列举二甲基氨基、二乙基氨基、二正丙基氨基、二异丙基氨基、二正丁基氨基、二异丁基氨基、二叔丁基氨基、二正戊基氨基、二异戊基氨基、二己基氨基。

[0075] 作为酰氨基,可以列举乙酰氨基、丙酰氨基、丁酰氨基、异丁酰氨基、戊酰氨基、苯甲酰氨基等。

[0076] 作为酰基,可以列举乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、苯甲酰基。

[0077] 作为烷基羰氧基的具体例,可以列举甲基羰氧基、乙基羰氧基、正丙基羰氧基、异丙基羰氧基、正丁基羰氧基、异丁基羰氧基、叔丁基羰氧基、正戊基羰氧基、异戊基羰氧基、己基羰氧基。

[0078] 作为芳基羰氧基的具体例,可以列举苯基羰氧基、萘基羰氧基、茚基羰氧基、蒽基羰氧基、联苯基羰氧基、四氢萘基羰氧基、色满基羰氧基、2,3-二氢-1,4-二氧杂萘基羰氧基、茚满基羰氧基和菲基羰氧基。

[0079] 作为烷氧基羰基,可以列举甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、异丙氧基羰基、丁氧基羰基、异丁氧基羰基、叔丁氧基羰基、戊氧基羰基、异戊氧基羰基和己氧基羰基等 C_{1-6} 烷氧基羰基。

[0080] 作为烷氧基羰基氨基,可以列举甲氧基羰基氨基、乙氧基羰基氨基、丙氧基羰基氨基、异丙氧基羰基氨基、丁氧基羰基氨基、异丁氧基羰基氨基、叔丁氧基羰基氨基、戊氧基羰基氨基、异戊氧基羰基氨基和己氧基羰基氨基等 C_{1-6} 烷氧基羰基氨基。

[0081] 作为氟烷基,可以列举单氟甲基、二氟甲基。

[0082] 作为全氟烷基,可以列举 C_nF_{2n+1} (n 为1~6的整数)所示的具有直链或支链的全氟烷基,特别是三氟甲基。

[0083] 作为单烷基氨基甲酰基,可以列举甲基氨基甲酰基、乙基氨基甲酰基、正丙基氨基甲酰基、异丙基氨基甲酰基、正丁基氨基甲酰基、异丁基氨基甲酰基、叔丁基氨基甲酰基、正戊基氨基甲酰基、异戊基氨基甲酰基、己基氨基甲酰基。

[0084] 作为二烷基氨基甲酰基,可以列举二甲基氨基甲酰基、二乙基氨基甲酰基、二正丙基氨基甲酰基、二异丙基氨基甲酰基、二正丁基氨基甲酰基、二异丁基氨基甲酰基、二叔丁基氨基甲酰基、二正戊基氨基甲酰基、二异戊基氨基甲酰基、二己基氨基甲酰基。

[0085] 作为单烷基取代氨磺酰基,可以列举甲基氨磺酰基、乙基氨磺酰基、正丙基氨磺酰基、异丙基氨磺酰基、正丁基氨磺酰基、异丁基氨磺酰基、叔丁基氨磺酰基、正戊基氨磺酰基、异戊基氨磺酰基、己基氨磺酰基。

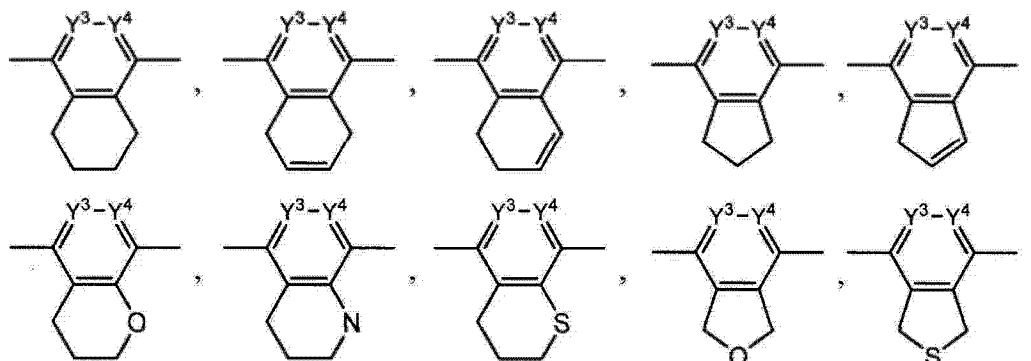
[0086] 作为二烷基取代氨磺酰基,可以列举二甲基氨磺酰基、二乙基氨磺酰基、二正丙基氨磺酰基、二异丙基氨磺酰基、二正丁基氨磺酰基、二异丁基氨磺酰基、二叔丁基氨磺酰基、二正戊基氨磺酰基、二异戊基氨磺酰基、二己基氨磺酰基。

[0087] 作为烷基磺酰氨基,可以列举甲基磺酰氨基、乙基磺酰氨基、正丙基磺酰氨基、异丙基磺酰氨基、正丁基磺酰氨基、异丁基磺酰氨基、叔丁基磺酰氨基、正戊基磺酰氨基、异戊基磺酰氨基、己基磺酰氨基。

[0088] 邻接的 R^1 和 R^2 、或 R^3 和 R^4 与和它们键合的碳原子一起,可以形成可以被取代的 5 元环或 6 元环的环状基团。邻接是指可以和相同的芳香环 / 杂芳香环键合(下述例 A),邻接的和芳香环 / 杂芳香环键合的最近的基团之间可以形成 5 元环或 6 元环的环状基团(下述例 B)。5 元环或 6 元环的环状基团为饱和或不饱和,可以为烃类的环状基团,也可以为具有至少 1 个杂原子(O、N、S)的环状基团。另外,在下述的例子中,例示邻接的 Y^1 、 Y^2 表示 5 元环或 6 元环的环状基团的例子,但 Y^3 、 Y^4 可以也为 5 元环或 6 元环的环状基团。而且,5 元环或 6 元环的环状基团可以被烷基、环烷基、烷氧基、烯基、炔基、卤原子、芳基、杂环基、芳烷基、OH、CN、NO₂、COOH、NH₂、单烷基氨基、二烷基氨基、酰氨基、酰基、烷基羰氧基、芳基羰氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氨基、氟烷基、全氟烷基、氨基甲酰基、单或二取代氨基甲酰基、氨磺酰基、单或二取代氨磺酰基、烷基磺酰氨基所表示的 1 ~ 3 个取代基取代。

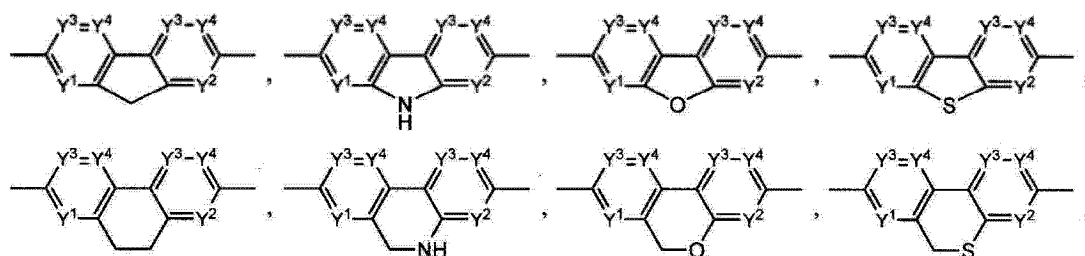
[0089] 例 A

[0090]



[0091] 例 B

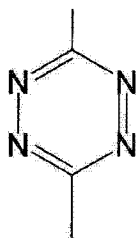
[0092]



[0093] 二价的芳香族基团是指含有 6 元的芳香族烃环的单环或多环类的 2 价基团,作为芳香族基团的具体例,是指具有 1 个或 2 个以上苯、萘、茚、茚酮、茚醇、茚满、茚、萹、葱、菲、苯嵌萘、二氢葱、苯并二茚、二苯并环庚烷、并四苯、茈等环、它们在苯的 1, 4 位、萘的 1, 4 位、1, 5 位或 2, 6 位、葱的 1, 4 位、1, 5 位、1, 6 位或 2, 7 位、菲的 1, 4 位、1, 6 位、2, 7 位或 3, 9 位、茚的 1, 4 位等 2 个键相互形成 180 度位置上与邻接的(杂)芳香族基团键合的基团,在具有多个二价的(杂)芳香族基团不缩合的(杂)芳香族基团时,2 以上的(杂)芳香族基团可以以

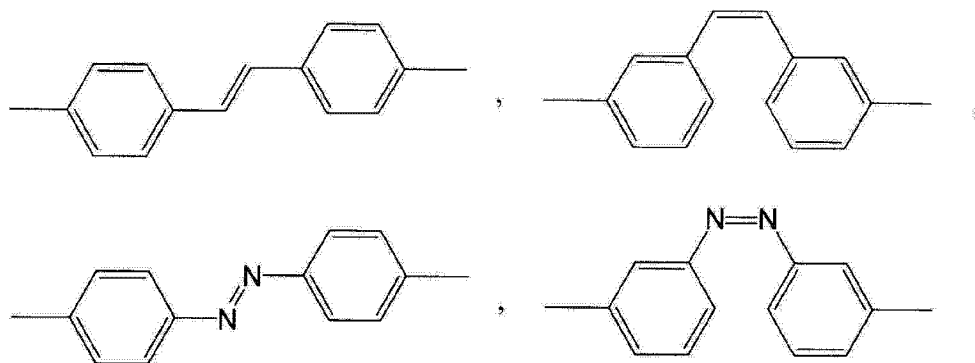
直接键合(例如联苯、联吡啶基等)、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、

[0094]



[0095] 等任意的二价基团连结。二价的芳香族基团是从上述芳香族基团除去了键合于芳香环的 2 个氢原子的基团。即使在这种情况下,二价芳香族基团的 2 个键相互形成 180 度。例如, $-\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}-$ 或 $-\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{Ph}-$ 时,可以列举如下芳香族基团:

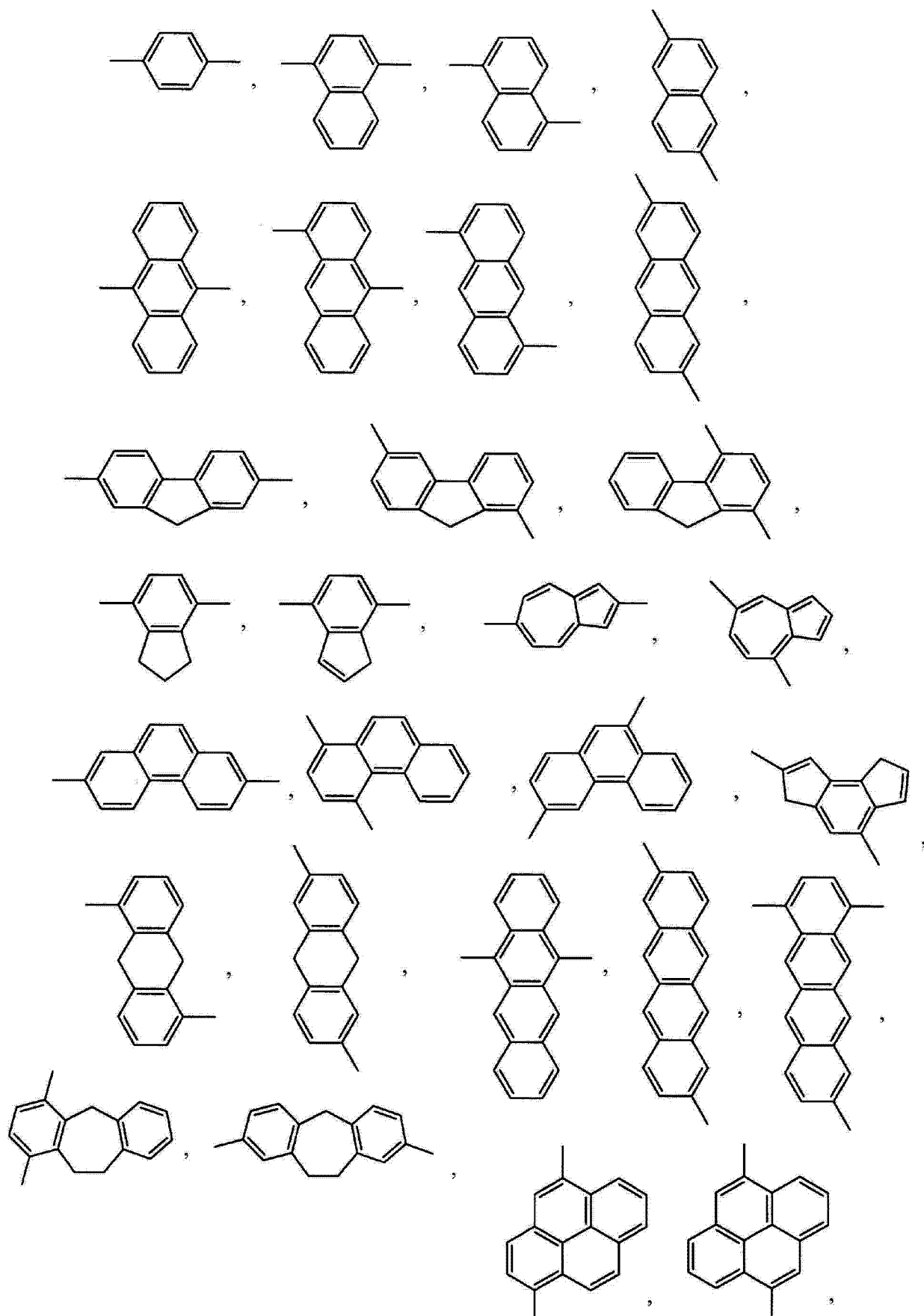
[0096]



[0097] 上述例示了 2 个(杂)芳香族基团以 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 连结的情况,但在本发明中也包括 3 个以上的(杂)芳香族基团以多个二价基团连结的情况。另外,(杂)芳香族基团为重氮苯衍生物的本发明的化合物是本发明的优选的实施方式之一。

[0098] 本发明的二价芳香族基团的 2 个键合位置,例如,如下所示。

[0099]

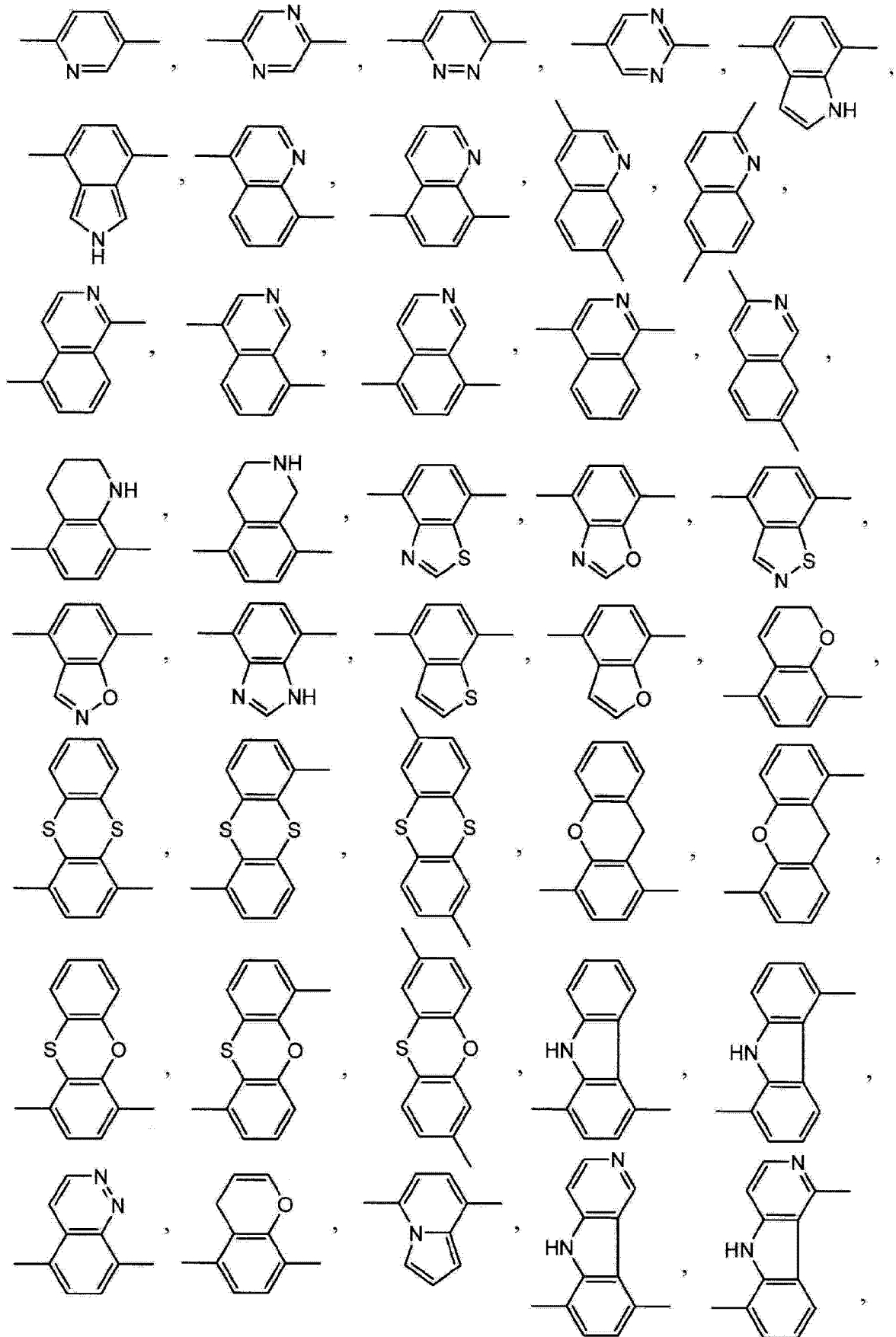


[0100] 作为二价的杂芳香族基团,是指具有含有1个以上选自O、N、S中的杂原子的5或6元的杂合芳香环的单环或多环类的基团,6元的杂合芳香环参与邻接的基团的键合。作为

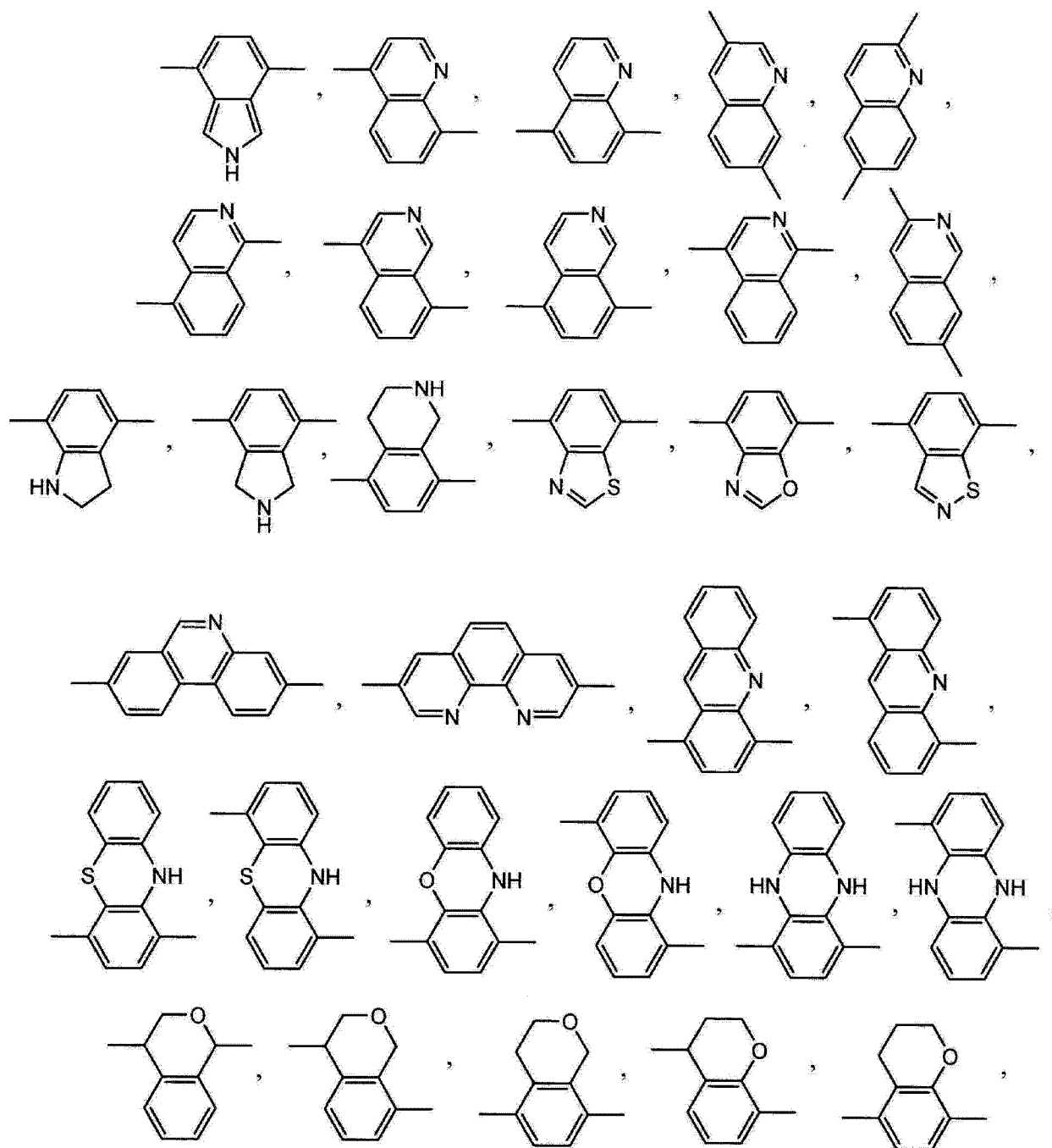
杂芳香族基团的具体例,可以列举吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、呋啉、苯并呋喃、苯并噻吩、喹啉、异喹啉、四氢喹啉、四氢异喹啉、苯并噻唑、苯并噁唑、苯并异噁唑、噻蒎、苯并咪唑、色烯、咕吨、咕吨酮、咕吨酚、吩噻噁、异呋啉、呋啉嗪、噌啉、咪唑、 β -咪啉、菲啶、吡啶、菲绕啉、吩噻嗪、吩噻嗪、菲啶、异色满、色满、吩嗪、咪唑、呋啉、异呋啉。二价的杂芳香族基团是从上述杂芳香族基团除去了键合于杂合芳香环的 2 个氢原子的基团。

[0101] 本发明的二价的杂芳香族基团的 2 个键合位置,例如,如下所示。

[0102]



[0103]



[0104] 作为二价的芳香族基团、二价的杂芳香族基团的取代基，可以列举上述所例示的烷基、环烷基、烷氧基、烯基、炔基、卤原子、芳基、杂环基、芳烷基、OH、CN、NO₂、COOH、NH₂、单烷基氨基、二烷基氨基、酰氨基、酰基、烷基羰氧基、芳基羰氧基、烷氧基羰基、烷氧基羰基氨基、氟烷基、全氟烷基、氨基甲酰基、单或二取代氨基甲酰基、氨磺酰基、单或二取代氨磺酰基、烷基磺酰氨基。取代基的数目可以列举为1~3个，优选1~2个，特别优选1个。

[0105] 键合吸电子性的取代基(例如F、Cl、Br等卤原子、CF₃等全氟烷基、CN、NO₂、COOH、乙酰基等酰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基等烷氧基羰基)时，作为电子移动材料优选，在键合供电子性的取代基(例如甲氧基等烷氧基、氨基、甲基氨基等单烷基氨基、二甲基氨基等二烷基氨基、OH、甲基等烷基、环戊基等环烷基等)时，作为空穴输送材料优选。另外，组合有具有吸电子性的取代基的2价的芳基/杂芳基和具有供电子性的取代基的2价的芳基/杂芳基的本发明的化合物作为具有新颖特性的电荷移动材料优选。

[0106] n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 相同或不同,为 1 以上的整数,优选为 1 ~ 30,更优选为 1 ~ 20,进一步优选为 1 ~ 15,特别为 1 ~ 10、1 ~ 5、1 ~ 4、1 ~ 3 或 1 ~ 2。

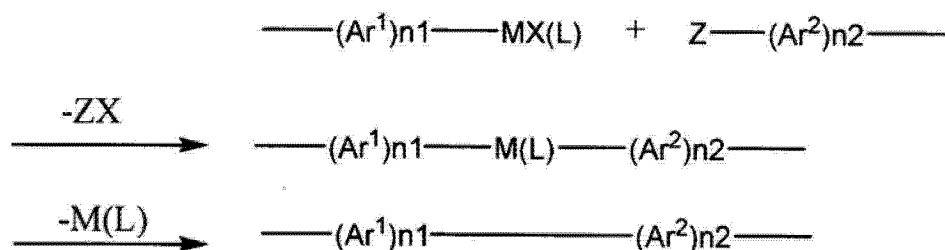
[0107] n_1 、 n_2 、 n_3 和 n_4 的合计为 4 以上,优选为 4 ~ 100、5 ~ 80、6 ~ 60、7 ~ 40、8 ~ 30 左右,例如为 4 ~ 20、4 ~ 19、4 ~ 18、4 ~ 17、4 ~ 16、4 ~ 15、4 ~ 14、4 ~ 13。这些合计的数字能够通过适当选择作为原料的具有二价的芳香族基团或二价的杂芳香族基团的化合物、根据需要将目的数字的化合物离析来得到。 n_1 、 n_2 、 n_3 和 n_4 的合计不同的化合物的精制能够利用例如凝胶过滤等分子筛的原理进行。

[0108] 本发明的化合物可以为单一的化合物,也可以为 n_1 、 n_2 、 n_3 和 n_4 的合计不同的多种化合物的混合物。

[0109] 如后面的实施例所示,使用如联苯或二甲基芴那样具有连结有 2 个芳香环的类型的 Ar 基的原料时,能够得到连结有 4 个 Ar 基(联苯或二甲基芴)的化合物。另一方面,如联苯和苯并菲那样使连结有 2 个芳香环的化合物和连结有 3 个的化合物反应时,发生复杂的反应,可以得到作为芳香环的数目为 8 ~ 12 或 9 ~ 13 的化合物的混合物。简单地进行说明,在产生 $-(Ar)-M(L)-(Ar)-$ 键的反应中,可以列举以下的(方式 A)和(方式 B)的 2 种。

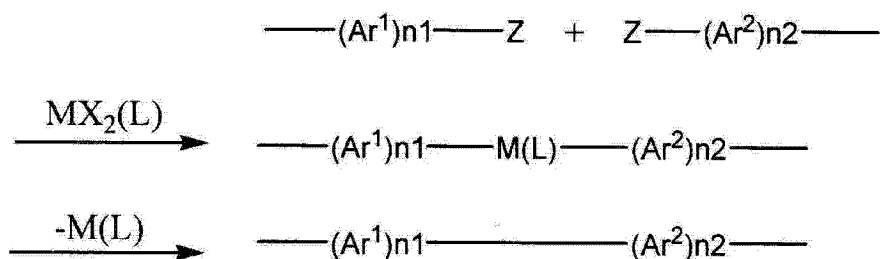
[0110] (方式 A)

[0111]



[0112] (方式 B)

[0113]



[0114] (式中, Ar^1 、 Ar^2 、M、L、 n_1 、 n_2 、Z 的定义如上所述。)

[0115] 如上所述,利用 MX(L) 和 Z 的反应或 $MX_2(L)$ 的存在下的 2 个 Z 的反应,产生 $(Ar^1)_{n_1}-M(L)-(Ar^2)_{n_2}$ 的键,接着, M(L) 脱离,产生 $(Ar^1)_{n_1}-(Ar^2)_{n_2}$ 的键。因此,可以认为, $(Ar^1)_{n_1} = (Ar^2)_{n_2} = (Ar^3)_{n_3} = (Ar^4)_{n_4} = -C_6H_4-C_6H_4-$ 的联苯化合物时,可以得到亚苯基为 8 个的环状化合物, $(Ar^1)_{n_1} = (Ar^3)_{n_3} =$ 联苯化合物、 $(Ar^2)_{n_2} = (Ar^4)_{n_4} =$ 三苯基化合物 $(-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_4-)$ 时,可以得到亚苯基 $(-C_6H_4-)$ 为 10 个 $(= 2+3+2+3)$ 的环状化合物。但是,也取决于反应条件,在该反应中可以得到亚苯基 $(-C_6H_4-)$ 为 8 ~ 12 个或 9 ~ 13 个化合物,有可能参与多边形结构。

[0116] 本发明的化合物的合成的键是平面的结构最稳定的对(杂)亚芳基化合物被弯曲而形成环状的点。本次,通过将具有通式(III)、(IV)所示的四边形结构或多边形结构的稳

定的金属络合物(特别是铂络合物)用作环状对苯的前体,确立环状对(杂)亚芳基化合物的高效的合成法。通式(III)、(IV)所示的四边形结构被认为是由 4×4 形成[8]环状对苯时的中间体,形成[9]~[13]环状对苯时,有可能参与多边形结构。不期望理论上受限制,但本发明的发明人认为,从一种化合物出发,导入正方形、形状(长度)不同的取代基时,形成含有四边形的多边形络合物。

[0117] 在具有四边形结构的稳定的金属络合物的合成中有三种途径,第1种为由4种进行了金属化的芳香族化合物($Z-(Ar^1)_{n1}-Z$ 、 $Z-(Ar^2)_{n2}-Z$ 、 $Z-(Ar^3)_{n3}-Z$ 、 $Z-(Ar^4)_{n4}-Z$)以1个阶段合成络合物的途径,可以得到本发明的式(I)的化合物(方案1,途径a)。第2种为由1个金属化的芳香族化合物($Z-(Ar^1)_{n1}-Z$)以1个阶段合成络合物的途径,适于 $[4 \times n1]$ 环状对(杂)亚芳基化合物的合成(方案1,途径b)。另一种为以2个阶段合成金属络合物(优选铂络合物)的途径,适于含有奇数的环数的各种环状对苯的合成(方案1,途径c)。利用金属络合物(特别是铂络合物)的还原的脱离反应,以高收率得到环状对(杂)亚芳基化合物。

[0118] 而且,在方案2中,例示在方案1的途径b、途径c中原料为杂对亚苯基衍生物时的例子。

[0119] 方案1的途径a中,在 $Z-(Ar^1)_{n1}-Z$ 、 $Z-(Ar^2)_{n2}-Z$ 、 $Z-(Ar^3)_{n3}-Z$ 、 $Z-(Ar^4)_{n4}-Z$ 的存在下使 $MX_2(L)$ 反应,得到化合物(III),将其直接或在如三苯基膦的中性配体或如 Br_2 (也可以为 I_2)的卤素的存在下使 $M(L)$ 、特别是 $Pt(L)$ 脱离,得到作为标的的化合物(I)。在 $Z-(Ar^1)_{n1}-Z$ 、 $Z-(Ar^2)_{n2}-Z$ 、 $Z-(Ar^3)_{n3}-Z$ 、 $Z-(Ar^4)_{n4}-Z$ 的存在下使 $MX_2(L)$ 反应而得到化合物(III)的反应能够通过在一 $-78^\circ C$ ~溶剂的沸腾的温度下反应30分钟~24小时左右而有利地进行。在使用溶剂时,能够使用二乙醚、四氢呋喃等醚类溶剂、二氯甲烷或1,2-二氯乙烷等卤类溶剂、苯或甲苯等烃类的溶剂。相对于 $Z-(Ar^1)_{n1}-Z$ 、 $Z-(Ar^2)_{n2}-Z$ 、 $Z-(Ar^3)_{n3}-Z$ 、 $Z-(Ar^4)_{n4}-Z$ 的合计1摩尔,使用1摩尔左右 $MX_2(L)$ 。

[0120] 接着,使化合物(III)在溶剂(例如四氢呋喃或二噁烷等醚类溶剂、甲苯或均三甲苯之类的烃类溶剂、1,2-二氯乙烷或1,2-二氯苯之类的卤类溶剂)的存在下,或在无溶剂下,在从室温~ $200^\circ C$ 左右的温度下反应1~48小时左右,从而使 $M(L)$ 、特别是 $Pt(L)$ 脱离,得到作为标的的环状对(杂)亚芳基化合物(I)。此时,相对于化合物(III)1摩尔,可以使用4摩尔~过量如 Br_2 (也可以为 I_2)的卤素,或可以使用4摩尔~过量如三苯基膦的中性配体。

[0121] 方案1的途径b中,在 $Z-(Ar^1)_{n1}-Z$ 的存在下使 $MX_2(L)$ 反应,得到化合物(IIIa),将其在如 Br_2 (也可以为 I_2)的卤素的存在下使 $M(L)$ 、特别是 $Pt(L)$ 脱离,得到作为标的的环状对(杂)亚芳基化合物(Ia)。相对于1摩尔 $Z-(Ar^1)_{n1}-Z$ 使用1摩尔左右 $MX_2(L)$ 、在一 $-78^\circ C$ ~溶剂的沸腾的温度下反应30分钟~24小时左右,由此能够得到化合物(IIIa)。在使用溶剂时,能够使用二乙醚、四氢呋喃等醚类溶剂。接着,相对于1摩尔化合物(IIIa),使用1摩尔~过量如 Br_2 (也可以为 I_2)的卤素,在根据需要的溶剂(例如二乙醚、四氢呋喃等醚类溶剂)的存在下,在室温~ $100^\circ C$ 左右的温度下反应1~24小时左右,由此,使 $M(L)$ 、特别是 $Pt(L)$ 脱离,得到作为标的的环状对(杂)亚芳基化合物(Ia)。

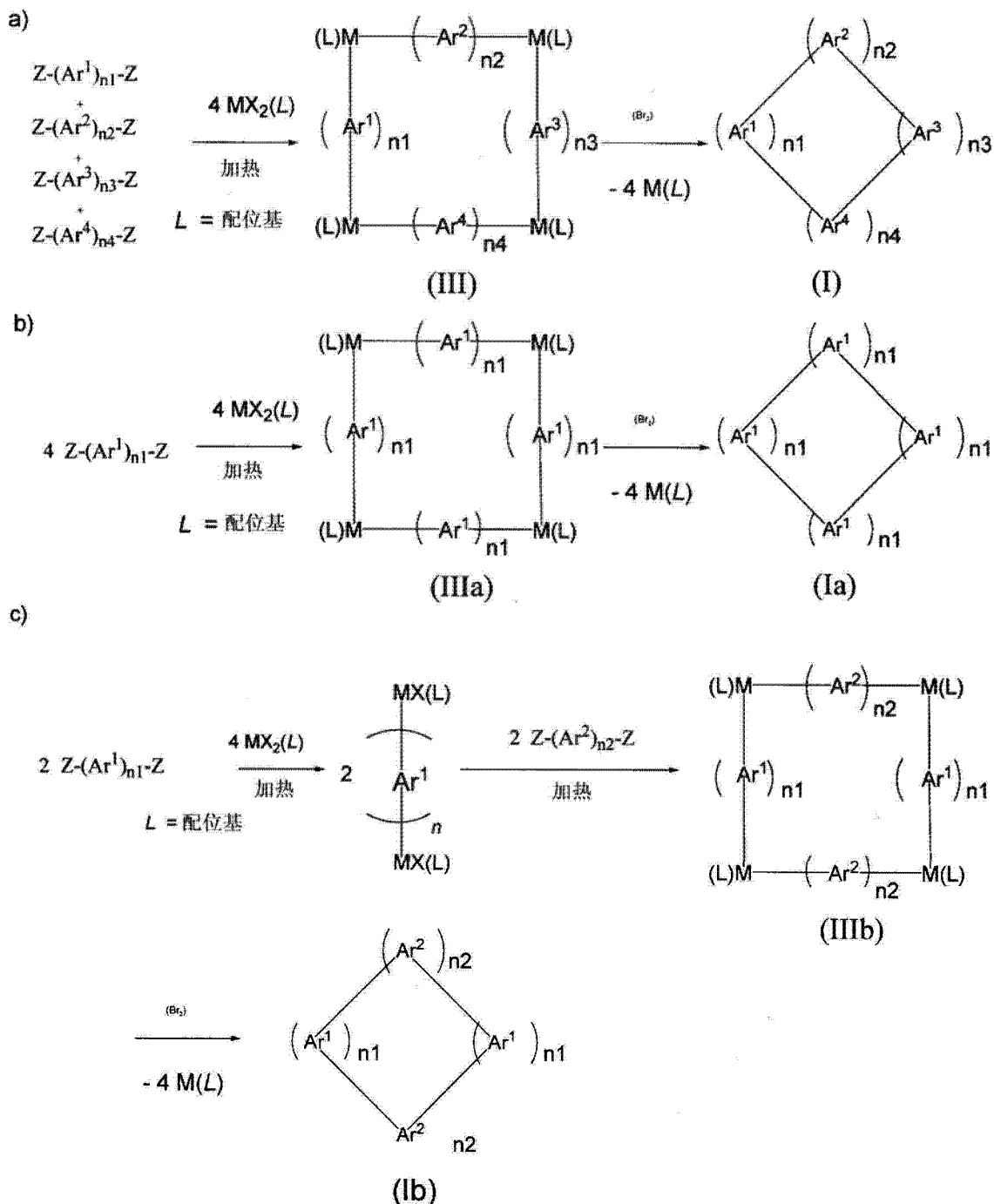
[0122] 方案1的途径c中,相对于1摩尔 $Z-(Ar^1)_{n1}-Z$,使 $MX_2(L)$ 以2摩尔以上的量、在一 $-78^\circ C$ ~溶剂的沸腾的温度下反应30分钟~24小时左右,由此得到Z被 $MX(L)$ 取代的化合物,将其在大约等摩尔的 $Z-(Ar^2)_{n2}-Z$ 和一 $-78^\circ C$ ~溶剂的沸腾的温度下反应30分钟~24小

时左右,可以得到化合物(IIIb)。在使用溶剂时,可以使用二乙醚、四氢呋喃等醚类溶剂。接着,相对于1摩尔化合物(IIIb),使用1摩尔~过量如Br₂(也可以为I₂)的卤素,在根据需要的溶剂(例如二乙醚、四氢呋喃等醚类溶剂)的存在下,在室温~100℃左右的温度下反应1~24小时左右,由此,使ML、特别是Pt(L)脱离,得到作为标的环状对(杂)亚芳基化合物(Ib)。

[0123] 方案2的途径b、c通过以与方案1的途径b、c同样的条件反应而有利地进行。

[0124] <方案1>

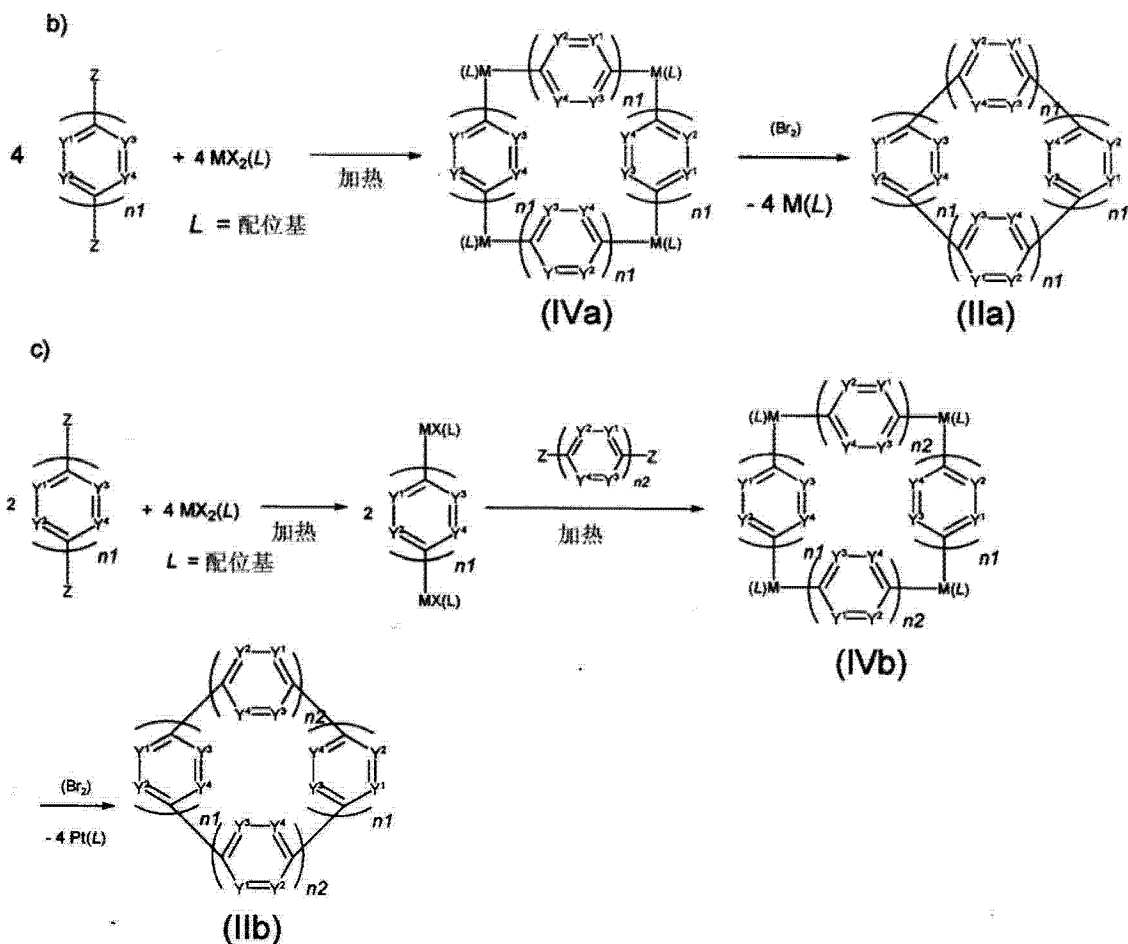
[0125]



[0126] (式中, Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、n₁、n₂、n₃、n₄、M、L、X、Z 的定义如上所述。)

[0127] <方案2>

[0128]



[0129] (式中, Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 $n1$ 、 $n2$ 、 M 、 X 、 L 、 Z 的定义如上所述。)

[0130] 在上述方案 1、2 中, 例示不发生重排或 5 边形以上的多边形结构的反应时的例子, 在 $n1 = n2 = n3 = n4 = 2$ 时, 理论上可以得到键合有 8 个芳基 / 杂芳基 (Ar) 的本发明的化合物, 但 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $n4$ 的任一个含有 3 以上的芳基 / 杂芳基时, 发生产生复杂的重排反应或多边形结构的反应, 得到具有各种芳基个数的化合物的混合物, 通过对它们进行精制, 可以得到作为标的的化合物。

[0131] 因此, 在本说明书中, 例示了通式为含有 4 个 (杂) 芳基单元 $\{(\text{Ar}^1)_{n1}$ 、 $(\text{Ar}^2)_{n2}$ 、 $(\text{Ar}^3)_{n3}$ 、 $(\text{Ar}^4)_{n4}\}$ 、还根据情况含有 4 种以上的金属 $\text{M}(\text{L})$ 的化合物, 但也可以为含有 5 个以上的 (杂) 芳基单元 $\{(\text{Ar}^1)_{n1}$ 、 $(\text{Ar}^2)_{n2}$ 、 $(\text{Ar}^3)_{n3}$ 、 $(\text{Ar}^4)_{n4}$ 、 $(\text{Ar}^5)_{n5}$ 、 $\dots\}$ 、还根据情况含有 5 种以上的金属 $\text{M}(\text{L})$ 的化合物。

[0132] 通式 (I)、(II) 的化合物时, 即使在为含有 5 个以上的 (杂) 芳基单元的环状化合物时, 这些式子中所含的化合物也包括在本发明中。通式 (III)、(IV) 的化合物时, 也包括 (杂) 芳基单元和金属 $\text{M}(\text{L})$ 同数且为 5 以上的化合物。

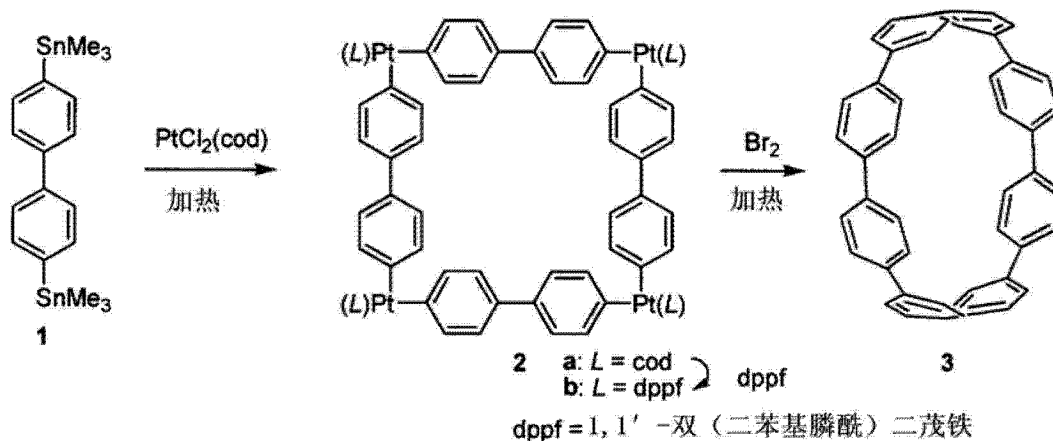
[0133] 实施例

[0134] 以下, 使用实施例对本发明更详细地进行说明, 但本发明不限于这些实施例。

[0135] 实施例 1

[0136] [8] 环状对苯 (3) 的选择的合成

[0137]



[0138] [(cod)Pt(4,4'-联苯)]₄(2a)的合成(cod=1,5-环辛二烯):使4,4'-双(三甲基锡烷基)联苯(1)^[1] (298mg, 0.621mmol)和Pt(cod)Cl₂ (233mg, 0.623mmol)在氮气气流下溶解于1,2-二氯乙烷150mL,在70℃对该溶液加热搅拌59小时。通过过滤分离产生的沉淀物。用己烷清洗聚集成的固体之后,用少量的二氯甲烷清洗,由此,以51%的收率得到作为淡黄色的固体的2a(145.2mg, 0.317mmol)。¹H NMR(400MHz, CD₂Cl₂) δ 2.52 (bs, 32H), 5.10 (bs, 16H), 7.12 (d, J=6.8Hz, 16H), 7.19 (d, J=8.0Hz, 16H); ¹³C NMR(100MHz, CD₂Cl₂) 30.1, 104.8, 125.6, 135.0, 136.1, 154.3; MS (FAB) m/z calcd for C₈₀H₈₀Pt₄(M)⁺1820.5, found 1820.4.

[0139] [(dppf)Pt(4,4'-联苯)]₄(2b)的合成:将2a(31.1mg, 17.0 μmol)和1,1'-双(二苯基膦酰)二茂铁(dppf, 39.5mg, 71.2 μmol)在氮气气流下悬浊于10mL的二氯甲烷中,在室温中搅拌6小时。在减压下蒸馏除去溶剂之后,用乙酸乙酯清洗残渣,由此,以91%的收率得到作为淡橙色的固体的2b(55.8mg, 15.5 μmol)。¹H NMR(400MHz, CD₂Cl₂) 4.20 (bs, 16H), 4.29 (bs, 16H), 6.37 (d, J=7.6Hz, 16H), 6.69 (m, 16H), 7.21 (t, 32H), 7.31 (t, 16H), 7.48 (t, 32H)。

[0140] 此外,不将2a离析,将所得的固体直接用于以下的步骤,结果以74%的收率(2个阶段的合计)得到2b。

[0141] [8]环状对苯(3)的合成:将2b(24.2mg, 6.71 μmol)在氮气气流下悬浊于5mL的甲苯,在其中在室温中加入溴(3 μL, 49 μmol)。在95℃对反应液搅拌17小时后,过滤分离不溶物。在减压下蒸馏除去滤液的溶剂,由此得到固体。将其用分取凝胶过滤色谱法(GPC, 流动相为氯仿)精制之后,进一步用硅胶色谱法(流动相为氯仿/己烷1/4~1/1的混合溶液)精制,由此,以49%的收率得到作为黄色固体的3(2.0mg, 3.29 μmol)。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ 7.48 (s, 32H); ¹³C NMR(100MHz) 127.6, 137.8; MS (MALDI-TOF) m/z calcd for C₄₈H₃₂(M)⁺608.2505, found 608.2504.

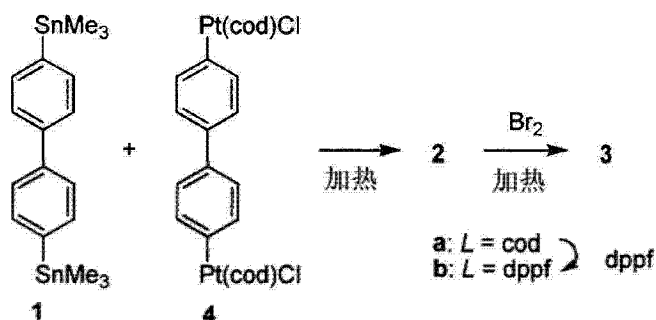
[0142] 以下的表中表示代替溴而加入有PPh₃和I₂的实验的比较。反应条件(溶剂、温度)与溴时相同。

[0143] [表1]

	条目	反应物(当量)	反应时间(h)	收率(%)	(注)
[0144]	1	Br ₂ (7)	17	49	以上的结果
	2	I ₂ (7)	24	5.3	
	3	PPh ₂ (9)	24	2.6	

[0145] [8] 环状对苯(3)的合成的其它方法(实际为2的合成的其它方法)

[0146]



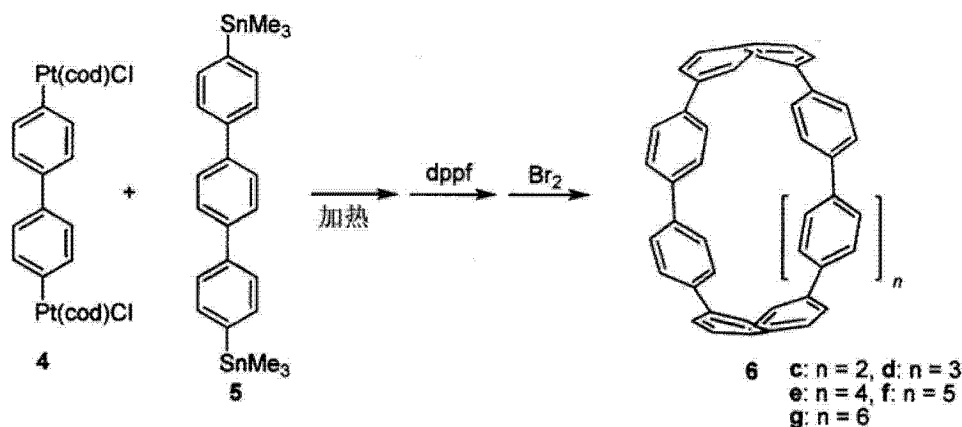
[0147] 使 1 (246mg, 0.511mmol) 和铂络合物 4 (双- μ -[1,1'-联苯]-4,4'-二基二氯 [(1,2,5,6- η)-1,5-环辛二烯]铂)^[2] (416mg, 0.501mmol) 在氮气气流下溶解于 250mL 的 1,2-二氯乙烷, 在 50°C 对该溶液搅拌 7 天。过滤不溶物之后, 在减压下蒸馏除去滤液的溶剂, 由此得到固体。用己烷清洗该固体, 由此得到作为淡黄色的固体的 2a (421mg)。该化合物不进行精制, 直接用于以下的步骤。

[0148] 将 2a (70mg) 和 dpfp (89mg, 0.16mmol) 的混合物在氮气气流下悬浊于 20mL 的二氯甲烷, 在室温中搅拌 17 小时。蒸馏除去溶剂之后, 用乙酸乙酯清洗所得的固体, 由此得到作为淡橙色的固体的 3 (103.6mg)。

[0149] 实施例 2

[0150] [9], [10], [11], [12], [13] 环状对苯的合成

[0151]



[0152] 使 4 (58.2mg, 70.2 μmol) 和化合物 5 (1,1'-[1,1':4',1''-三联苯]-4,4''-diyl[1,1,1-三甲基甲锡烷]) (40.8mg, 73.4 μmol) 在氮气气流下溶解于 1,2-二氯乙烷 30mL, 在 50°C 加热 20 小时。将固体过滤分离之后, 减压下蒸馏除去滤液的溶剂。用己烷清洗所得的固体, 作为淡黄色的固体得到环状结构的铂络合物 59.8mg。

[0153] 将所得的固体 (31.1mg, 17.0 μmol) 和 dpfp (53.3mg, 97.9 μmol) 在氮气气流下悬浊于 10mL 的二氯甲烷, 在室温中搅拌 17 小时。在减压下蒸馏除去溶剂之后, 用乙酸乙酯清洗残渣, 由此, 作为淡橙色的固体得到配位有 dpfp 的环状铂络合物 79.3mg。

[0154] 将所得的固体 (52.0mg) 在氮气气流下悬浊于 5mL 的甲苯, 在此, 在室温中加入溴 (5 μL , 98 μmol)。在 90°C 对反应液搅拌 1 小时之后, 过滤分离不溶物。在减压下蒸馏除去滤液的溶剂, 由此得到固体。将所得的固体用硅胶色谱法 (流动相为氯仿/己烷 1/4 ~ 1/1 的混合溶液) 精制。利用 ¹H NMR 分析生成物, 结果可知, 分别以 5.4%、9.6%、7.7%、3.8%、

0.8% 的收率(以 4 为基准的 3 个阶段的通算收率)生成 [9]-, [10]-, [11]-, [12]-, [13] 环状对苯(6a ~ e)。

[0155] [9]- 环状对苯(6a): $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) 7.52 (s, 36H); MS (MALDI-TOF) m/z calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{36}(\text{M})^+684.3$, found 684.3.

[0156] [10]- 环状对苯(6b): $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) 7.56 (s, 40H); MS (MALDI-TOF) m/z calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{40}(\text{M})^+760.3$, found 760.3.

[0157] [11]- 环状对苯(6c): $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) 7.58 (s, 44H); MS (MALDI-TOF) m/z calcd for $\text{C}_{66}\text{H}_{44}(\text{M})^+836.3$, found 836.4.

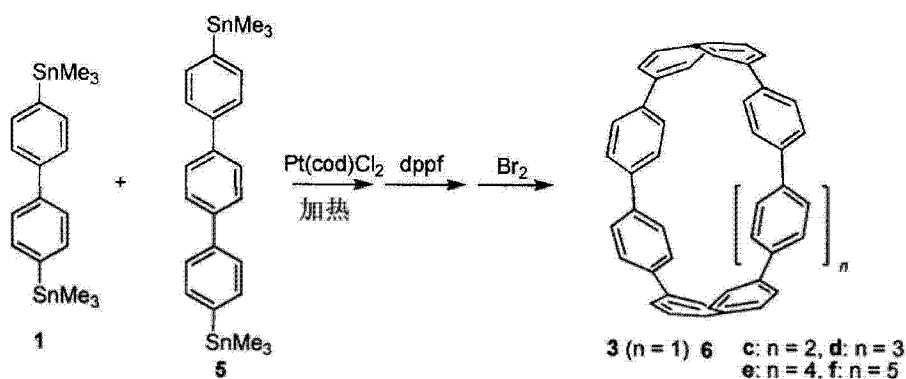
[0158] [12]- 环状对苯(6d): $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) 7.61 (s, 48H); MS (MALDI-TOF) m/z calcd for $\text{C}_{72}\text{H}_{48}(\text{M})^+912.4$, found 912.5.

[0159] [13]- 环状对苯(6e): $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) 7.64 (s, 52H). 大量合成

[0160] 使 4 (501mg, 0.604mmol)、5 (335mg, 0.603mmol) 在氮气气流下溶解于 1,2-二氯乙烷 300mL, 在 50°C 加热 32 小时。将固体过滤分离之后, 在减压下蒸馏除去滤液的溶剂。用己烷清洗所得的固体, 作为淡黄色的固体得到环状结构的铂络合物 641mg。将该固体和 dppf (630mg, 1.23mmol) 在氮气气流下悬浊于 100mL 的二氯甲烷, 在室温中搅拌 14 小时。在减压下蒸馏除去溶剂之后, 用乙酸乙酯清洗残渣, 由此, 作为淡橙色的固体得到配位有 dppf 的环状铂络合物。将该固体悬浊于 85mL 的甲苯, 在其中在室温中加入溴(62 μL , 1.21mmol)。在 90°C 对反应液搅拌 12 小时之后, 过滤分离不溶物。在减压下蒸馏除去滤液的溶剂, 由此得到固体。将所得的固体用硅胶色谱法(流动相为氯仿/己烷 1/4 ~ 1/1 的混合溶液)进行精制。根据 $^1\text{H NMR}$ 分析, 得知分别以 2.4%、3.2%、5.3%、4.7%、2.3% 的收率生成 [8]-, [9]-, [10]-, [11]-, [12] 环状对苯。再通过用分取凝胶过滤色谱法(GPC, 流动相为氯仿)进行精制, 将各个环状对苯离析。

[0161] 实施例 3

[0162]



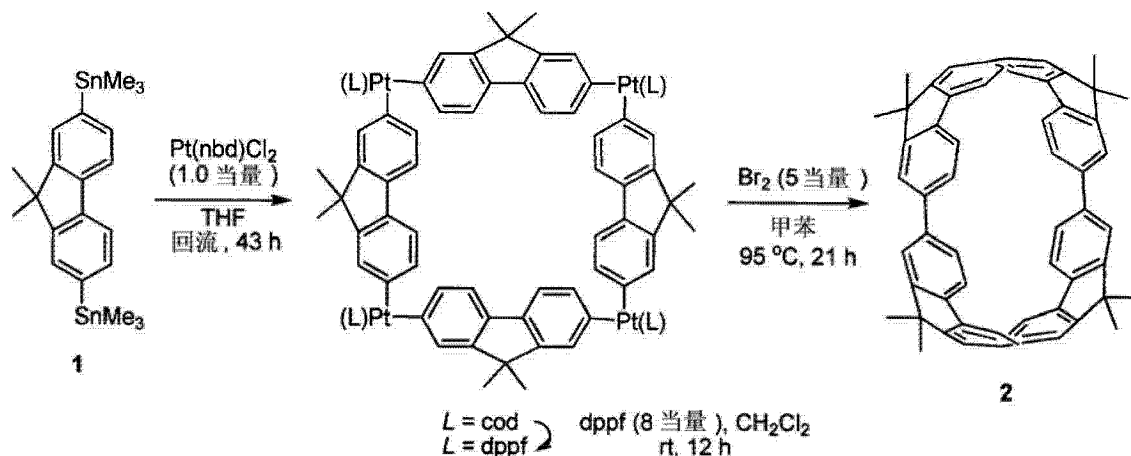
[0163] 使 1 (32.1mg, 0.0668mmol)、5 (37.1mg, 0.0668mmol)、 $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (50mg, 0.1336mmol) 在氮气气流下溶解于 35mL 的 1,2-二氯乙烷, 在 70°C 搅拌 24 小时。蒸馏除去溶剂之后, 用液酸清洗产生的固体。在该个体中加入二氯甲烷, 过滤固体。在减压下蒸馏除去二氯甲烷溶液, 由此得到白色固体(71.2mg)。

[0164] 取出所得的固体 30mg, 在其中加入 dppf (31.8mg, 0.05743mmol) 之后, 在氮气气流下悬浊于 10mL 的二氯甲烷中, 在室温中搅拌 24 小时。蒸馏除去溶剂之后, 用乙酸乙酯清洗, 由此得到固体(56.0mg)。

[0165] 取出所得的固体 23.8mg, 加入甲苯 3.75mL。在其中加入 Br₂ 的甲苯溶液 (1.95×10⁻²mol/L) 1.25mL 之后, 在 95°C 搅拌 12 小时。使反应溶液通过氧化铝色谱柱之后 (流动相为氯仿 / 己烷 1/4 ~ 1/1 的混合溶液), 蒸馏除去溶剂。用 ¹H NMR 测定反应生成物, 结果可知, 分别以 0.7%、3.0%、7.3%、9.8%、3.7% 的收率生成 [8]-, [9]-, [10]-, [11]-, [12] 环状对苯。

[0166] 实施例 4

[0167]



[0168] 使化合物 1 (9,9-二甲基-9H-芴-2,7-二基)双(三甲基甲锡烷) (104mg, 0.2mmol) 和 [(nbd)Pt(4,4'-联苯)]⁴ (72mg, 0.2mmol) 在氮气气流下溶解于 THF 150mL, 在 66°C 加热 43 小时。在减压下蒸馏除去溶剂之后, 用乙酸乙酯清洗固体, 由此得到淡橙色的固体 (100mg)。将该固体和 dppf (231mg, 0.42mmol) 在氮气气流下悬浊于 67mL 的二氯甲烷, 在室温中搅拌 12 小时。在减压下蒸馏除去溶剂之后, 用乙酸乙酯清洗固体, 由此得到淡橙色的固体 (44.2mg)。将该固体在氮气气流下悬浊于 25mL 的甲苯之后, 在室温中加入溴 (6.8 μL, 0.13mmol)。在 95°C 对反应溶液加热 21 小时之后, 在减压下蒸馏除去溶剂。将粗生成物用硅胶色谱法 (流动相为二氯甲烷 / 己烷 = 1/1 的溶液) 精制之后, 进一步用分取凝胶过滤色谱法 (GPC, 流动相为氯仿) 进行精制, 由此, 以 11% 的收率得到化合物 2 (0.85mg)。

[0169] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) 1.17 (s, 12H), 6.89 (s, 8H), 7.52 (d, 8H), 7.58 (d, 8H); ¹³C NMR (100MHz, CDCl₃) 23.9, 31.7122.2, 123.9, 126.6, 138.3, 139.7157.2; MS (MALDI-TOF) m/z calcd for C₆₀H₄₈(M)⁺ 768.376, found 768.366.

[0170] 参考文献

[0171] [1] M. D. Curtis, A. L. Allred, J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 2554.

[0172] [2] D. C. Caskey, R. K. Shoemaker, J. Michl, Org. Lett. 2004, 6, 2093.

[0173] 工业上的可利用性

[0174] 由于化合物具有荧光, 因此, 对有机 EL、有机晶体管、有机太阳能电池材料等有机电子设备开发提供新的骨架。另外, 也期待应用于研究碳纳米管的利用、以光、电子材料等为主的各种纳米技术材料。