

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7653692号
(P7653692)

(45)発行日 令和7年3月31日(2025.3.31)

(24)登録日 令和7年3月21日(2025.3.21)

(51)国際特許分類	F I
C 0 7 F 7/08 (2006.01)	C 0 7 F 7/08 R
B 0 1 J 31/22 (2006.01)	B 0 1 J 31/22 Z
C 0 8 G 61/12 (2006.01)	C 0 8 G 61/12
C 0 7 C 309/66 (2006.01)	C 0 7 C 309/66

請求項の数 4 (全35頁)

(21)出願番号 特願2022-505162(P2022-505162)	(73)特許権者 504139662 国立大学法人東海国立大学機構 愛知県名古屋市千種区不老町1番
(86)(22)出願日 令和3年2月25日(2021.2.25)	(73)特許権者 000216243 田岡化学工業株式会社 大阪府大阪市淀川区西三国4丁目2番1号
(86)国際出願番号 PCT/JP2021/007201	(74)代理人 110000796 弁理士法人三枝国際特許事務所
(87)国際公開番号 WO2021/177144	(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 大学法人東海国立大学機構内
(87)国際公開日 令和3年9月10日(2021.9.10)	(72)発明者 伊藤 英人 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立 大学法人東海国立大学機構内
審査請求日 令和5年11月14日(2023.11.14)	最終頁に続く
(31)優先権主張番号 特願2020-36821(P2020-36821)	
(32)優先日 令和2年3月4日(2020.3.4)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP) (出願人による申告)国立研究開発法人科学技術振興 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17条の適用を受ける特許出願	

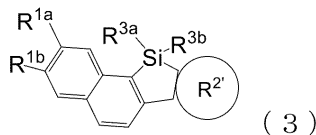
(54)【発明の名称】 ナフチルシロール類の製造方法、並びに複素環式基を有するナフチルシロール類及び複素環式基を有するグラフェンナノリボン

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(3)

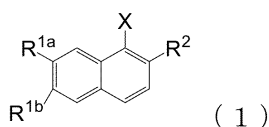
【化1】



(式中、 R^{1a} 及び R^{1b} は同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、(ポリ)エーテル基、エステル基、ハロゲン原子、芳香族炭化水素基又は複素環式基を示す。 R^{1a} と R^{1b} は互いに結合し、環を形成してもよい。 $R^{2'}$ は芳香族炭化水素環又は複素環を示す。 R^{3a} 及び R^{3b} は同一又は異なって分岐を有してもよい炭素数1~4のアルキル基又はフェニル基を示す。)

で表される化合物の製造方法であって、
一般式(1)

【化 2】



(式中、R^{1a}及びR^{1b}は前記に同じである。R²は芳香族炭化水素基又は複素環式基を示す。Xは臭素原子又はヨウ素原子を示す。)

で表される化合物と、ランタノイド及びリチウム含有アート錯体とを反応させ式(1)で表される化合物のランタノイド錯体を生成させる工程、及び、前記ランタノイド錯体と一般式(2)



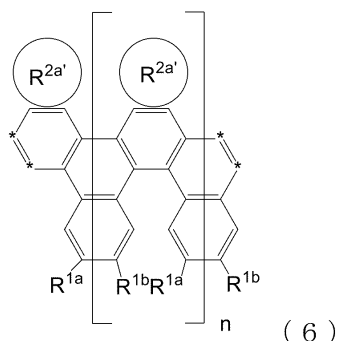
(式中、R^{3a}及びR^{3b}は前記に同じである。)

で表されるシリル化合物とを反応させる工程、をこの順で備える、製造方法。

【請求項 2】

一般式(6)

【化 3】



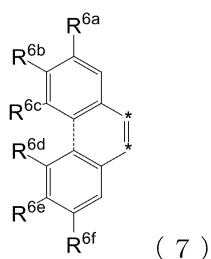
(式中、*は結合点を示す。nは0以上の整数を示す。R^{1a}及びR^{1b}は同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、(ポリ)エーテル基、エステル基、ハロゲン原子、芳香族炭化水素基又は複素環式基を示す。同じベンゼン環に結合するR^{1a}とR^{1b}は互いに結合し、環を形成してもよい。R^{2a'}は複素芳香環を示す。)

で表される少なくとも1種の構成単位を有する、グラフェンナノリボン。

【請求項 3】

さらに、一般式(7)

【化 4】



10

20

30

40

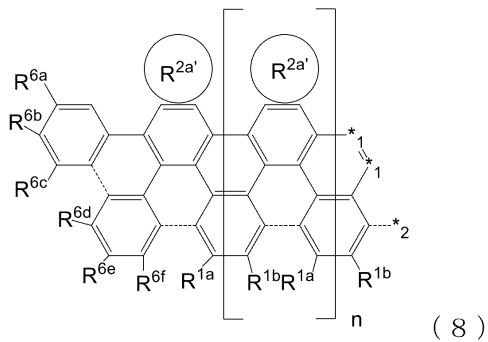
50

(式中、点線は結合が存在しないか単結合を示す。*は結合点を示す。 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{6c} 、 R^{6d} 、 R^{6e} 及び R^{6f} は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、(ポリ)エーテル基、エステル基、ボロン酸若しくはそのエステル基、芳香族炭化水素基、又は複素環式基を示す。 R^{6c} と R^{6d} は互いに結合し、環を形成してもよい。)で表される少なくとも1種の構成単位を有する、請求項2に記載のグラフェンナノリボン。

【請求項4】

一般式(8)

【化5】



(式中、点線は同一又は異なって結合が存在しないか単結合を示す。*1は結合点を示す。*2に接続する点線が単結合である場合、*2は結合点を示す。 n は0以上の整数を示す。 R^{1a} 及び R^{1b} は同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、(ポリ)エーテル基、エステル基、ハロゲン原子、芳香族炭化水素基又は複素環式基を示す。同じベンゼン環に結合する R^{1a} と R^{1b} は互いに結合し、環を形成してもよい。 $R^{2a'}$ は複素芳香環を示す。 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{6c} 、 R^{6d} 、 R^{6e} 及び R^{6f} は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、(ポリ)エーテル基、エステル基、ボロン酸若しくはそのエステル基、芳香族炭化水素基、又は複素環式基を示す。 R^{6c} と R^{6d} は互いに結合し、環を形成してもよい。)

で表される少なくとも1種の構成単位を有する、請求項2又は3に記載のグラフェンナノリボン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グラフェンナノリボン(以下、「GNR」と表記することがある)の原料となるナフチルシロール類の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

GNRは半導体、太陽電池、透明電極、高速トランジスタ、有機EL素子等への応用が期待される物質である。前記GNRの製造方法としては大別してトップダウン法とボトムアップ法の2種類が知られており、特に後者はエッジ構造及び幅を精密に制御して大量にGNRが合成できる点で魅力的である。

【0003】

本願発明者らはボトムアップ法によるGNRの製造に着目し、その製造方法を鋭意検討した結果、工程数が少なく、且つ副反応を抑制したGNRの製造方法として、ナフチルシロール類を原料とした製造方法を見出した(特許文献1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開第2020/184625号

【発明の概要】

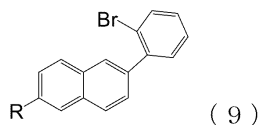
【発明が解決しようとする課題】

【0005】

前記特許文献1において、GNRの原料であるナフチルシロール類は例えば、以下一般式(9)

【0006】

【化1】



10

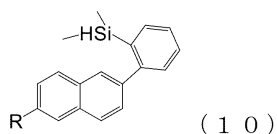
【0007】

(式中、Rは置換基を示す。)

で表される化合物にn-ブチルリチウム(n-BuLi)を反応させた後、ジメチルシリルクロライドを反応させることで以下一般式(10)

【0008】

【化2】



20

【0009】

(式中、Rは前記に同じである。)

で表されるシリル化合物を得、該シリル化合物をジ-tert-ブチルペルオキシド((t-BuO)₂)を用い環化することによって製造する旨記載がある(前記特許文献1、合成例2)。しかしながら、前記製造方法は引火点及び沸点が非常に低いジメチルシリルクロライドを使用する必要があること、自己反応性のある有機過酸化物であるジ-tert-ブチルペルオキシドを使用する必要があること等、工業的实施には防災面で懸念がある製造方法であった。

【0010】

本発明の目的は、GNRの原料として用いられるナフチルシロール類を、より安全に製造可能な方法を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

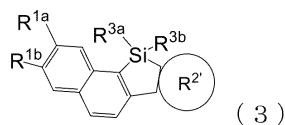
本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、下記する方法であれば、比較的危険性の低い化合物から、より安全にナフチルシロール類が製造可能であることを見出した。具体的には以下の発明を含む。

【0012】

項1. 一般式(3)

【0013】

【化3】



40

【0014】

(式中、R^{1a}及びR^{1b}は同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、(ポリ)エーテル基、エステル基、ハロゲン原子、芳香族炭化水素基又は複素環式基を示す。R^{1a}とR^{1b}は互いに結合し、環を形成してもよい。R^{2'}は芳香族炭化水素環又は複素環を示す。R^{3a}及びR^{3b}は同一又は異なって分岐を有してもよい炭素数1~4のアルキル基又はフェニル基を示す。)

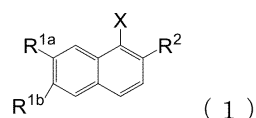
で表される化合物の製造方法であって、

50

一般式 (1)

【 0 0 1 5 】

【 化 4 】



【 0 0 1 6 】

(式中、 R^{1a} 及び R^{1b} は前記に同じである。 R^2 は芳香族炭化水素基又は複素環式基を示す。 X は臭素原子又はヨウ素原子を示す。)

10

で表される化合物と、ランタノイド及びリチウム含有アート錯体とを反応させ式 (1) で表される化合物のランタノイド錯体を生成させる工程、

及び、前記ランタノイド錯体と一般式 (2)



(式中、 R^{3a} 及び R^{3b} は前記に同じである。)

で表されるシリル化合物とを反応させる工程、

をこの順で備える、製造方法。

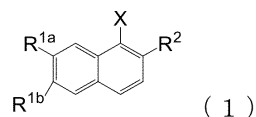
【 0 0 1 7 】

項 2 . 一般式 (1)

【 0 0 1 8 】

20

【 化 5 】



【 0 0 1 9 】

(式中、 R^{1a} 及び R^{1b} は同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、(ポリ) エーテル基、エステル基、ハロゲン原子、芳香族炭化水素基又は複素環式基を示す。 R^{1a} と R^{1b} は互いに結合し、環を形成してもよい。 R^2 は芳香族炭化水素基又は複素環式基を示す。 X は臭素原子又はヨウ素原子を示す。)

30

で表される化合物。

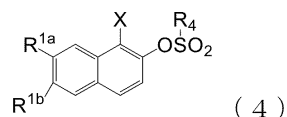
【 0 0 2 0 】

項 3 . 項 2 に記載の化合物の製造方法であって、

一般式 (4)

【 0 0 2 1 】

【 化 6 】

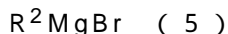


40

【 0 0 2 2 】

(式中、 R^{1a} 、 R^{1b} 及び X は前記に同じである。 R^4 は分岐を有してもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、分岐を有してもよい炭素数 1 ~ 4 のハロゲン化アルキル基又は芳香族炭化水素基を示す。)

で表される化合物と、一般式 (5)



(式中、 R^2 は前記に同じである。)

で表される化合物とを反応させる、製造方法。

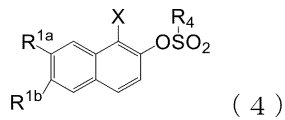
【 0 0 2 3 】

項 4 . 一般式 (4)

50

【 0 0 2 4 】

【 化 7 】



【 0 0 2 5 】

(式中、 R^{1a} 及び R^{1b} は同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、(ポリ)エーテル基、エステル基、ハロゲン原子、芳香族炭化水素基又は複素環式基を示す。 R^{1a} と R^{1b} は互いに結合し、環を形成してもよい。 R^4 は分岐を有してもよい炭素数1~4のアルキル基、分岐を有してもよい炭素数1~4のハロゲン化アルキル基又は芳香族炭化水素基を示す。Xは臭素原子又はヨウ素原子を示す。)

10

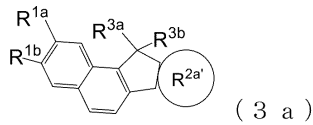
で表される化合物。

【 0 0 2 6 】

項 5 . 一般式 (3 a)

【 0 0 2 7 】

【 化 8 】



20

【 0 0 2 8 】

(式中、 R^{1a} 及び R^{1b} は同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、(ポリ)エーテル基、エステル基、ハロゲン原子、芳香族炭化水素基又は複素環式基を示す。 R^{1a} と R^{1b} は互いに結合し、環を形成してもよい。 $R^{2a'}$ は複素芳香環を示す。 R^{3a} 及び R^{3b} は同一又は異なって分岐を有してもよい炭素数1~4のアルキル基又はフェニル基を示す。)

で表される化合物。

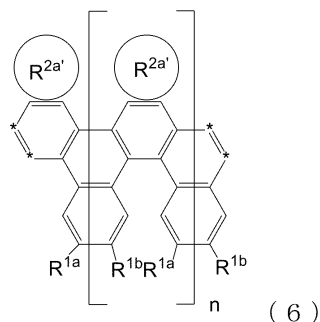
【 0 0 2 9 】

項 6 .

一般式 (6)

【 0 0 3 0 】

【 化 9 】



40

【 0 0 3 1 】

(式中、*は結合点を示す。 n は0以上の整数を示す。 R^{1a} 及び R^{1b} は同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、(ポリ)エーテル基、エステル基、ハロゲン原子、芳香族炭化水素基又は複素環式基を示す。同じベンゼン環に結合する R^{1a} と R^{1b} は互いに結合し、環を形成してもよい。 $R^{2a'}$ は複素芳香環を示す。)

で表される少なくとも1種の構成単位を有する、グラフェンナノリボン。

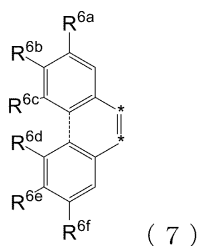
【 0 0 3 2 】

項 7 . さらに、一般式 (7)

50

【 0 0 3 3 】

【 化 1 0 】



【 0 0 3 4 】

(式中、点線は結合が存在しないか単結合を示す。* は結合点を示す。R^{6a}、R^{6b}、R^{6c}、R^{6d}、R^{6e}及びR^{6f}は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、(ポリ)エーテル基、エステル基、ボロン酸若しくはそのエステル基、芳香族炭化水素基、又は複素環式基を示す。R^{6c}とR^{6d}は互いに結合し、環を形成してもよい。) で表される少なくとも1種の構成単位を有する、項6に記載のグラフェンナノリボン。

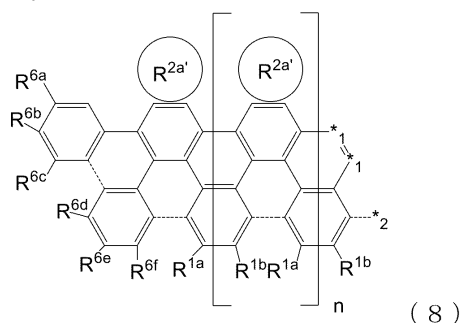
10

【 0 0 3 5 】

項 8 . 一般式 (8)

【 0 0 3 6 】

【 化 1 1 】



20

【 0 0 3 7 】

(式中、点線は同一又は異なって結合が存在しないか単結合を示す。*1は結合点を示す。*2に接続する点線が単結合である場合、*2は結合点を示す。nは0以上の整数を示す。R^{1a}及びR^{1b}は同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、(ポリ)エーテル基、エステル基、ハロゲン原子、芳香族炭化水素基又は複素環式基を示す。同じベンゼン環に結合するR^{1a}とR^{1b}は互いに結合し、環を形成してもよい。R^{2a'}は複素芳香環を示す。R^{6a}、R^{6b}、R^{6c}、R^{6d}、R^{6e}及びR^{6f}は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、(ポリ)エーテル基、エステル基、ボロン酸若しくはそのエステル基、芳香族炭化水素基、又は複素環式基を示す。R^{6c}とR^{6d}は互いに結合し、環を形成してもよい。) で表される少なくとも1種の構成単位を有する、項6又は7に記載のグラフェンナノリボン。

30

【 発明の 効果 】

【 0 0 3 8 】

本発明によれば、引火点及び沸点が非常に低い化合物や、自己反応性のある有機過酸化物を使用することなくナフチルシロール類が製造可能となる。また、一般式(1)で表わされる化合物からワンポットでナフチルシロール類が製造可能となることから、前記した公知の製法に比べより簡便にナフチルシロール類が製造できる。

40

【 0 0 3 9 】

また、本発明によれば、一般式(1)で表される化合物の画期的な製造方法が提供可能となる。具体的には、本発明者らが見出した製造方法、即ち、新規な一般式(4)で表される化合物と一般式(5)で表されるアリアルマグネシウムプロマイドとを反応させると

50

の製造方法によれば、一般式(4)で表される化合物のスルホニル部位に、一般式(5)で表されるアリールマグネシウムブロマイドが選択的に反応することから、一般式(1)で表される化合物を製造するに際し、臭素又はヨウ素原子をカップリング反応後に導入する必要がなくなるため、様々な構造を有する一般式(1)で表される化合物が製造可能となると共に、高純度の一般式(1)で表される化合物がより安価に提供可能となる。その結果、本発明のナフチルシロール類の製造方法によれば、GNRの原料としては勿論のこと、GNR以外の原料モノマー(例えば有機EL素子、有機半導体、有機薄膜太陽電池等の原料モノマー)としても有用な、従来公知の方法では製造ができなかった構造を有するナフチルシロール類が製造可能となる。

【0040】

斯かる従来公知の方法では製造ができなかった構造を有するナフチルシロール類の典型例として、一般式(3a)で表される構造を有する、複素芳香環を有するナフチルシロール類が挙げられる。また、複素芳香環を有するナフチルシロール類は、前記特許文献1に記載の条件にて重合(APEX重合)することにより、複素芳香環を有するGNR(具体的には一般式(6)、(7)又は(8)で表される構成単位を有するGNR)が製造可能となることから、従来公知のGNRとは異なった特性を有するGNR(具体的に例えば、バンドギャップの精密制御による、電子・正孔受容能、酸化還元応答及び電荷輸送能力といった特性が向上されたGNR)が提供可能となる。また、斯かる複素芳香環を有するGNRは特に発光材料や有機半導体、導電性材料等に有用となる。

【発明を実施するための形態】

【0041】

本明細書において、「含有」は、「含む(comprise)」、「実質的にのみからなる(consist essentially of)」、及び「のみからなる(consist of)」のいずれも包含する概念である。また、本明細書において、数値範囲を「A~B」で示す場合、A以上B以下を意味する。

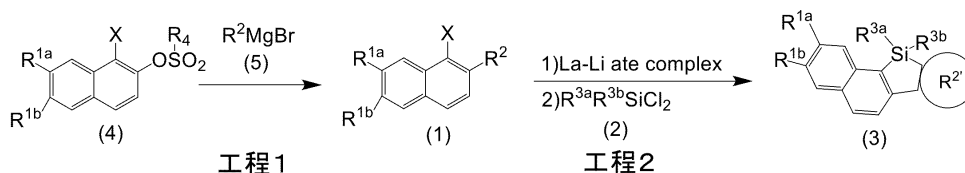
【0042】

(1-1) 本発明のナフチルシロール類の製造方法

本発明の一般式(3)で表されるナフチルシロール類の製造方法は、以下反応式にて示される通り、一般式(4)で表される化合物と一般式(5)で表されるアリールマグネシウムブロマイドとを反応させ一般式(1)で表される化合物を得る工程(工程1)、及び一般式(1)で表される化合物とランタノイド及びリチウム含有アート錯体とを反応させ一般式(1)で表される化合物のランタノイド錯体を系中で生成させ、該ランタノイド錯体と一般式(2)で表されるシリル化合物とを反応させる工程(工程2)の二つの工程をこの順で備えることを特徴とする。

【0043】

【化12】



【0044】

(式中、R^{1a}及びR^{1b}は同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、(ポリ)エーテル基、エステル基、ハロゲン原子、芳香族炭化水素基又は複素環式基を示す。R^{1a}とR^{1b}は互いに結合し、環を形成してもよい。R²は芳香族炭化水素基又は複素環式基を示す。R^{2'}は芳香族炭化水素環又は複素環を示す。R^{3a}及びR^{3b}は同一又は異なって分岐を有してもよい炭素数1~4のアルキル基又はフェニル基を示す。Xは臭素原子又はヨウ素原子を示す。R⁴は分岐を有してもよい炭素数1~4のアルキル基、分岐を有してもよい炭素数1~4のハロゲン化アルキル基又は芳香族炭化水素基を示す。)

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

以下、上記各化合物及び各工程について詳述する。

【 0 0 4 6 】

(1 - 1 - 1) 一般式 (1) ~ (5) で表される化合物

一般式 (4) において R^{1a} 及び R^{1b} で示されるアルキル基としては例えば、炭素数が1 ~ 20 (好ましくは1 ~ 15、より好ましくは1 ~ 13) の直鎖又は分岐鎖アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、1,1-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等が挙げられる。

10

【 0 0 4 7 】

前記したアルキル基はその一部が置換されていてもよく、置換されている場合における置換基は特に制限されないが、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子が挙げられる。置換基で置換されている場合の置換基の数は、特に限定されず、例えば1 ~ 3個とすることができる。

【 0 0 4 8 】

一般式 (4) において R^{1a} 及び R^{1b} で示されるシクロアルキル基としては例えば、炭素数が3 ~ 20 (好ましくは4 ~ 15、より好ましくは5 ~ 13) のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等が挙げられる。

20

【 0 0 4 9 】

前記したシクロアルキル基はその一部が置換されていてもよく、置換されている場合における置換基は特に制限されないが、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン；炭素数1 ~ 20の炭化水素基 (例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基等) 等が挙げられる。置換基で置換されている場合の置換基の数は、特に限定されず、例えば1 ~ 3個とすることができる。

【 0 0 5 0 】

一般式 (4) において R^{1a} 及び R^{1b} で示される (ポリ) エーテル基とは、エーテル基又はポリエーテル基を意味する。エーテル基としては、例えば、 $-OR^{11c}$ (R^{11c} は上記したアルキル基を示す。) で表される基等が挙げられる。好ましくは、 R^{11c} として炭素数1 ~ 4のアルキル基を有するエーテル基を採用することができる。ポリエーテル基としては、例えば、 $-(OR^{11a})_k-OR^{11b}$ (R^{11a} 及び R^{11b} は同一又は異なって、アルキル基を示す。 k は1 ~ 20の整数を示す。) で表される基等が挙げられる。これらの繰り返し単位 OR^{11a} には、同一の繰り返し単位だけではなく、二種以上の異なる繰り返し単位が含まれていてもよい。好ましくは、 R^{11a} 及び R^{11b} として炭素数1 ~ 4のアルキル基を有するポリエーテル基を採用することができる。

30

【 0 0 5 1 】

R^{11a} 及び R^{11b} はいずれもアルキル基であり、上記したものが挙げられ、置換基を有する場合の種類及び個数も上記したものが挙げられる。また、 k は1 ~ 20の整数が好ましく、1 ~ 15の整数がより好ましく、1 ~ 5の整数がさらに好ましい。

40

【 0 0 5 2 】

このようなポリエーテル基としては、例えば、 $-(OC_2H_5)_2OCH_3$ 、 $-(OC_2H_5)_3OCH_3$ 、 $-(OC_2H_5)_4OCH_3$ 、 $-(OC_2H_5)_{11}OCH_3$ 、 $-(OC_2H_5)_{12}OCH_3$ 、 $-(OC_2H_5)_{13}OCH_3$ 等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

一般式 (4) において R^{1a} 及び R^{1b} で示されるエステル基としては、例えば、 $-COOR^{11d}$ (R^{11d} は上記したアルキル基を示す。) で表される基等が挙げられる。好ましくは、 R^{11d} として炭素数1 ~ 4のアルキル基を有するエステル基を採用することができる。

【 0 0 5 4 】

50

R^{1a}及びR^{1b}で示されるハロゲン原子として具体的に例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられる。

【0055】

一般式(4)においてR^{1a}及びR^{1b}で示される芳香族炭化水素基とは、芳香族炭化水素環を備える基である。なお、この芳香族炭化水素環を構成する炭素に結合する少なくとも1つの水素原子が、置換基により置換されていてもよい。

【0056】

芳香族炭化水素基を構成する芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環だけでなく、複数のベンゼン環を縮合した環(ベンゼン縮合環)、ベンゼン環と他の芳香族炭化水素環を縮合させた環等も挙げられる(以下、複数のベンゼン環を縮合した環及びベンゼン環と他の環を縮合させた環をまとめて、単に「縮合炭化水素環」と言うことがある)。上記縮合炭化水素環としては、例えば、ペンタレン環、インデン環、ナフタレン環、ジヒドロナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ピレン環、ペリレン環、トリフェニレン環、アズレン環、ヘプタレン環、ピフェニレン環、インダセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環等が挙げられる。

10

【0057】

芳香族炭化水素基を構成する芳香族炭化水素環の水素原子の少なくとも一つが置換されている場合における置換基は特に制限されないが、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン；炭素数1~20の炭化水素基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基等)等が挙げられる。置換基で置換されている場合の置換基の数は、特に限定されず、例えば1~3個とすることができる。

20

【0058】

一般式(4)においてR^{1a}及びR^{1b}で示される複素環式基とは、複素環を備える基(置換基)である。なお、この複素環を構成する炭素に結合する少なくとも1つの水素原子が、官能基により置換された誘導体基であってもよい。

【0059】

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

30

【0060】

複素環式基を構成する複素環の水素原子の少なくとも一つが置換されている場合における置換基は特に制限されないが、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン；炭素数1~20の炭化水素基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基等)等が挙げられるが、これに限定されず、どのような置換基でも採用できる。置換基で置換されている場合の置換基の数は、特に限定されず、例えば1~3個とすることができる。

40

【0061】

また、一般式(4)におけるR^{1a}及びR^{1b}は互いに結合し、環を形成してもよい。この際形成される環としては、例えば、上記した脂環式環(シクロアルキル基)、芳香族炭化水素環及び複素環が挙げられる。

【0062】

一般式(4)におけるR^{1a}及びR^{1b}は、本発明の製造方法で得られる一般式(3)で表されるナフチルシロール類をGNRと原料として使用する場合、すべてが水素原子であるか、1つが水素原子であり、もう1つがアルキル基又は(ポリ)エーテル基であるか、R^{1a}及びR^{1b}が互いに結合し、環を形成することが好ましい。

【0063】

50

一般式(4)におけるXは、臭素原子またはヨウ素原子であり、一般式(4)で表される化合物の製造容易性の観点から臭素原子が好ましい。

【0064】

一般式(4)においてR⁴で示される分岐を有してもよい炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が例示される。また、分岐を有してもよい炭素数1~4のハロゲン化アルキル基としては、前記したアルキル基の少なくとも一つの水素原子がハロゲン原子に置換された基であり、具体的に例えば、-CH₂F、-CHF₂、-CF₃、-CH₂Cl、-CHCl₂、-CCl₃等が例示される。

【0065】

一般式(4)においてR⁴で示される芳香族炭化水素基としては上記のものが採用できる。具体的には例えば、芳香族炭化水素基を構成する芳香族炭化水素環の水素原子の少なくとも一つが置換された化合物が挙げられ、該置換基として例えば分岐を有してもよい炭素数1~4のアルキル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0066】

一般式(4)で表される化合物は後述の通り、対応する臭素化(又はヨウ素化)ナフトール類の水酸基に対しスルホニル保護基として汎用されるスルホン酸無水物又は該酸ハロゲン化物を反応させて製造することから、一般式(4)におけるR⁴はスルホニル保護基として汎用されるスルホン酸由来の置換基であることが好ましい。具体的に例えば、-CF₃、-CH₃、-C₆H₄CH₃(トリル基)及び-C₆H₄NO₂(ニトロフェニル基)が挙げられる。

【0067】

一般式(4)は例えば、対応する置換基R^{1a}及びR^{1b}を有するナフトール類を常法により臭素化(又はヨウ素化)し臭素化(又はヨウ素化)ナフトール類を得、該臭素化(又はヨウ素化)ナフトール類と対応するスルホン酸無水物又はスルホン酸クロライド等のスルホニル化剤とを反応させることにより製造することができる。具体的には、後述する実施例の項にて記載する方法により製造可能である。

【0068】

一般式(5)におけるR²で示される芳香族炭化水素基又は複素環式基としては、上記のものを採用できる。置換基の種類及び数も同数である。また、一般式(5)の製造容易性の観点から、R²は置換基を有さないか置換基として炭素数1~12の炭化水素基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基等)を有する芳香族炭化水素基又は複素環式基が好ましい。

【0069】

一般式(2)においてR^{3a}及びR^{3b}で示される、分岐を有してもよいアルキル基としては例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

【0070】

一般式(2)において、該化合物の製造容易性の観点からR^{3a}及びR^{3b}はメチル基、エチル基又はフェニル基が好ましく、また、R^{3a}及びR^{3b}が同一の置換基であることが好ましい。

【0071】

一般式(1)におけるX、R^{1a}、R^{1b}及びR²は上記したものを採用できる。置換基を有するものについては置換基の種類及び数も同様である。また、好ましい態様についても同様である。そのため、斯かる一般式(1)で表される構造を有する化合物として具体的に例えば、以下一般式(1a1)~(1e1)：

【0072】

10

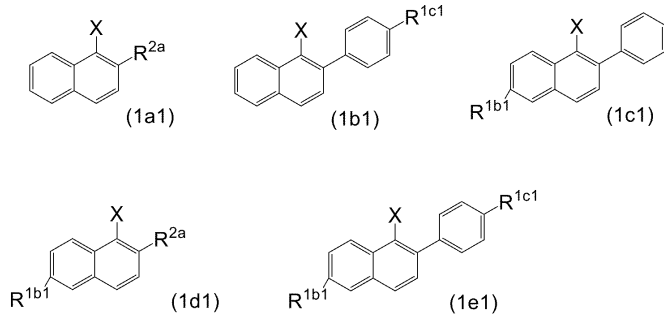
20

30

40

50

【化13】



10

【0073】

(式中、Xは前記に同じである。R^{1b1}は炭素数が1~20(好ましくは1~15、より好ましくは1~13)の直鎖又は分岐鎖アルキル基を表す。R^{1c1}は炭素数が1~20(好ましくは2~15、より好ましくは2~12)の直鎖又は分岐鎖アルキル基を表す。R^{2a}は複素環式基を表す。)

が挙げられ、その原料入手容易性の観点からは、複素環式基を有さない、式(1b1)、(1c1)及び(1e1)が好ましい。なお、直鎖又は分岐鎖アルキル基としては、上記したものが採用できる。置換基の種類及び数も同様である。

【0074】

一般式(3)におけるR^{1a}、R^{1b}、R^{3a}及びR^{3b}は上記したものを採用できる。置換基を有するものについては置換基の種類及び数も同様である。また、好ましい態様についても同様である。一般式(3)において、R^{2'}で示される芳香族炭化水素環及び複素環としては、一般式(1)及び(5)におけるR²で示される芳香族炭化水素基及び複素環式基を構成する環と対応した環を意味しており、R²において説明した芳香族炭化水素環及び複素環を採用できる。置換基を有するものについては置換基の種類及び数も同様である。また、好ましい態様についても同様である。なお、一般式(3)における置換基R^{2'}は、工程2が下記の通り進行すると推定されることから、一般式(1)において置換基R²とナフチル基とを結ぶ結合、及び該結合が接続する炭素原子と、該炭素原子に隣接する炭素原子を結ぶ結合とがシロール環の一部を形成する構造を取る。

20

【0075】

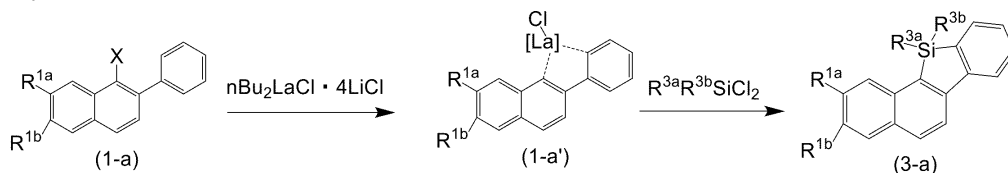
以下に推定反応式及び生成する化合物例を記載する。

【0076】

<R²が1価の芳香族炭化水素基(ベンゼン環)、ランタノイド及びリチウム含有アート錯体としてnBu₂LaCl・4LiClを用いた例>

【0077】

【化14】



40

【0078】

式中、X、R^{1a}、R^{1b}、R^{3a}及びR^{3b}は前記に同じである。nBuはn-ブチル基を示す。なお、式(1-a')は一般式(1)で表される化合物のランタノイド錯体のモデル構造を示す。

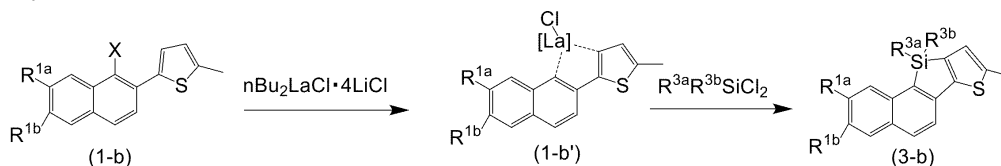
【0079】

<R²が1価の複素環式基(チオフェン環)、ランタノイド及びリチウム含有アート錯体としてnBu₂LaCl・4LiClを用いた例>

【0080】

50

【化15】



【0081】

式中、X、R^{1a}、R^{1b}、R^{3a}及びR^{3b}は前記に同じである。nBuはn-ブチル基を示す。なお、式(1-b')は一般式(1)で表される化合物のランタノイド錯体のモデル構造を示す。

【0082】

(1-1-2)工程1について

工程(1)で使用する一般式(5)で表される化合物は、一般式(4)で表される化合物1モルに対し通常0.8~2.0モル、好ましくは1.0~1.7モル使用する。

【0083】

工程(1)においては、Pd化合物、配位子、及びリチウムのハロゲン塩を併用してもよい。併用可能なPd化合物として例えば、クロスカップリング反応で一般的に使用可能なPd化合物が使用可能であり、具体的に例えば、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(Pd₂(dba)₃)、酢酸パラジウム(Pd(OAc)₂)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(Pd(PPh₃)₄)等が挙げられる。これらPd化合物は1種、あるいは2種以上を併用してもよい。Pd化合物の使用量は一般式(4)で表される化合物1モルに対し通常0.1~10モル%であり、好ましくは1~5モル%である。

【0084】

工程(1)において使用可能な配位子として例えばクロスカップリング反応で一般的に使用可能なホスフィン配位子が使用可能であり、具体的に例えば1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン(DPPM)、1,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン(DPPE)、1,3'-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン(DPPP)、1,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン(DPPB)、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(DPPF)、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ピナフチル(BINAP)、4,5'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-9,9'-ジメチルキサンテン(Xantophos)、トリフェニルホスフィン(PPh₃)、トリシクロヘキシルホスフィン(PCy₃)、トリtert-ブチルホスフィン(P^tBu₃)等が挙げられる。これら配位子は1種、あるいは2種以上を併用してもよい。配位子の使用量は一般式(4)で表される化合物1モルに対し通常0.1~10モル%であり、好ましくは1~5モル%である。

【0085】

工程(1)におけるリチウムのハロゲン塩として具体的に例えばLiBr、LiI等が挙げられる。これらリチウムのハロゲン塩は1種、あるいは2種以上を併用してもよい。リチウムのハロゲン塩の使用量は一般式(4)で表される化合物1モルに対し通常0.7~3モルであり、好ましくは0.9~2モルである。

【0086】

工程(1)は必要に応じ溶媒存在下に実施してもよい。使用可能な溶媒として例えばエーテル類が挙げられる。エーテル類として具体的に例えばジエチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフランが挙げられる。溶媒の使用量は通常、一般式(4)で表される化合物1質量部に対し通常0.2~10質量部であり、好ましくは0.5~5質量部である。

【0087】

工程(1)は例えば、一般式(4)で表される化合物、並びに必要な応じてPd化合物、配位子、リチウムのハロゲン塩及び溶媒を反応容器に入れた後、一旦-20~0℃に冷却し、同温度で一般式(5)で表される化合物を添加した後、10~40℃に昇温し、同温度で反応が完結するまで反応を継続することにより実施される。

【0088】

反応終了後、例えば酸を反応液に入れ反応をクエンチした後、反応液に有機溶媒及び水

10

20

30

40

50

を入れ、分液し水層を除去することにより無機塩等を水層に除去した後、該化合物を含む有機層を濃縮することにより一般式(1)で表される化合物を得ることができる。得られた一般式(1)で表される化合物は、必要に応じ蒸留、晶析、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー等により精製してもよい。

【0089】

(1-1-3)工程2について

工程(2)で使用するランタノイド及びリチウム含有アート錯体とは、該錯体内にランタノイド及びリチウムを含む錯体である。ランタノイドは原子番号57から71の原子であり、具体的に例えばランタン、セリウム、ネオジウム等が挙げられる。

【0090】

ランタノイド及びリチウム含有アート錯体として具体的に例えば、以下一般式(11)
 $R^{20a}_pMX^{20a}_q \cdot 4LiX^{20b} \quad (11)$

(式中、 R^{20a} は分岐を有してもよい炭素数1~4のアルキル基を示し、Mはランタノイド原子を示し、 X^{20a} 及び X^{20b} は同一又は異なってハロゲン原子を示し、p及びqは同一又は異なって0~3の整数を示す。但し、 $p+q=3$ である。)

で表される錯体が例示される。

【0091】

一般式(11)における、 R^{20a} で示される分岐を有してもよい炭素数1~4のアルキルとして具体的に例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられる。Mで示されるランタノイド原子としては原子番号57から71の原子、具体的に例えばランタン原子、セリウム原子、ネオジウム原子等が挙げられる。また、 X^{20a} 及び X^{20b} で示されるハロゲン原子として具体的に例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0092】

前記した特徴を有するランタノイド及びリチウム含有アート錯体として具体的に例えば、 $nBu_2LaCl \cdot 4LiCl$ 、 $nBu_2CeCl \cdot 4LiCl$ 、 $nBu_2NdMe \cdot 4LiCl$ が挙げられる。

【0093】

工程(2)で使用するランタノイド及びリチウム含有アート錯体は例えば、後述する実施例の項にて記載する方法にて製造することができる。

【0094】

ランタノイド及びリチウム含有アート錯体は1種、あるいは2種以上を併用してもよい。該複塩の使用量は通常、一般式(1)で表される化合物1モルに対し通常0.8~3モル、好ましくは0.9~2モルである。

【0095】

工程(2)は必要に応じ溶媒存在下に実施してもよい。使用可能な溶媒として例えばエーテル類が挙げられる。エーテル類として具体的に例えばジエチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフランが挙げられる。溶媒は1種、あるいは2種以上を併用してもよい。溶媒の使用量は通常、一般式(1)で表される化合物1重量倍に対し通常0.5~20重量倍であり、好ましくは1~10重量倍である。

【0096】

工程(2)は例えば、一般式(1)で表される化合物及び溶媒を反応容器に入れ-20以下、好ましくは-75~-30とした後、同温度でランタノイド及びリチウム含有アート錯体を入れ一定時間攪拌することにより一般式(1)のランタノイド錯体を生成させ、その後-10~10まで昇温後、同温度で一般式(2)で表されるシリル化合物を反応容器に入れることにより、一般式(1)のランタノイド錯体と一般式(2)で表されるシリル化合物とを反応させることにより実施される。なお、反応速度を向上させる観点から、一般式(2)で表されるシリル化合物を入れた後は必要に応じ反応液を10~40まで昇温してもよい。

【0097】

反応終了後、例えば反応液に有機溶媒及び水を入れ、分液し水層を除去することにより

10

20

30

40

50

無機塩等を水層に除去した後、該化合物を含む有機層を濃縮することにより一般式(1)で表される化合物を得ることができる。得られた一般式(1)で表される化合物は、必要に応じ蒸留、晶析、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー等により精製してもよい。

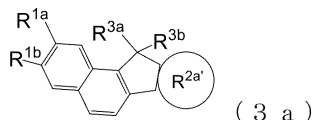
【0098】

(1-2) 複素芳香環を有するナフチルシロール類

上記した本発明のナフチルシロール類の製造方法に依れば、一般式(3a)

【0099】

【化16】



10

【0100】

(式中、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 $R^{2a'}$ 、 R^{3a} 及び R^{3b} は前記に同じである。)

で表される構造を有する、複素芳香環を有するナフチルシロール類が製造可能となる。一般式(3a)における R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{3a} 及び R^{3b} は上記したものを採用できる。また、 $R^{2a'}$ で示される複素芳香環及びその構造についても上記した通りである。置換基を有するものについては置換基の種類及び数も同様である。 $R^{2a'}$ で示される複素芳香環として好ましくはフラン環、チオフェン環、ピロール環、ピリジン環等が挙げられる。

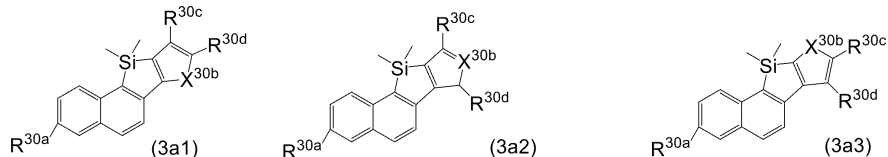
20

【0101】

斯かる一般式(3a)で表される構造を有する複素芳香環を有するナフチルシロール類として具体的に例えば以下一般式(3a1)、(3a2)及び(3a3)：

【0102】

【化17】



30

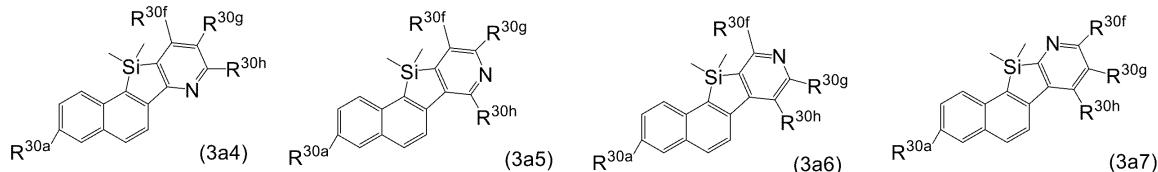
【0103】

(式中、 R^{30a} は水素原子又はアルキル基を示す。 R^{30c} 及び R^{30d} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又は芳香族炭化水素基を示す。 R^{30c} と R^{30d} が隣接している場合、 R^{30c} と R^{30d} は互いに結合し環を形成してもよい。 X^{30b} は酸素原子、硫黄原子又は NR^{30e} (式中、 R^{30e} はアルキル基、芳香族炭化水素基、アセチル基、tert-ブトキシカルボニル基、メチルスルホニル基又はトシル基を示す。)を示す。)

又は以下一般式(3a4)、(3a5)、(3a6)及び(3a7)：

【0104】

【化18】



40

【0105】

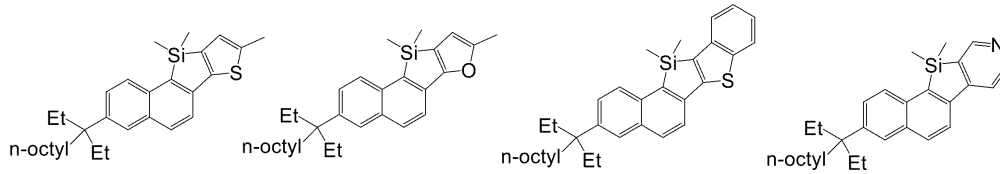
(式中、 R^{30a} は水素原子又はアルキル基を示す。 R^{30f} 、 R^{30g} 及び R^{30h} は同一又は異なって水素原子、アルキル基又は芳香族炭化水素基を示す。 R^{30f} 、 R^{30g} 及び R^{30h} が隣接している場合、 R^{30e} 、 R^{30f} 及び R^{30g} は互いに結合し環を形成してもよい。)

50

で表されるナフチルシロール類が挙げられ、より具体的には以下式で表されるナフチルシロール類が挙げられる。

【0106】

【化19】



【0107】

(式中、n-octylはn - オクチル基を示す。Etはエチル基を示す。)
が挙げられる。

【0108】

上記において、 R^{30a} 、 R^{30c} 、 R^{30d} 、 R^{30e} 、 R^{30f} 、 R^{30g} 及び R^{30h} で示されるアルキル基、 R^{30c} 、 R^{30d} 、 R^{30e} 、 R^{30f} 、 R^{30g} 及び R^{30h} で示される芳香族炭化水素基、 R^{30c} と R^{30d} が互いに結合する場合の環、 R^{30e} 、 R^{30f} 及び R^{30g} は互いに結合する場合の環は上記したものが挙げられる。置換基を有するものについては置換基の種類及び数も同様である。また、好ましい態様についても同様である。

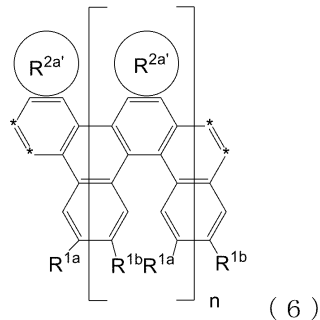
【0109】

(1 - 3) 複素芳香環を有するGNR

本発明のGNRは一般式(6)

【0110】

【化20】



【0111】

(式中、*は結合点を示す。nは0以上の整数を示す。 R^{1a} 、 R^{1b} 及び $R^{2a'}$ は前記に同じである。同じベンゼン環に結合する R^{1a} と R^{1b} は互いに結合し、環を形成してもよい。)で表される少なくとも1種の構成単位を有する。一般式(6)における R^{1a} 、 R^{1b} 及び $R^{2a'}$ は上記したものを採用できる。置換基を有するものについては置換基の種類及び数も同様である。また、好ましい態様についても同様である。ただし、 R^{1a} と R^{1b} が互いに結合して環を形成する場合は、同じベンゼン環に結合する R^{1a} と R^{1b} が互いに結合して環を形成する。

【0112】

本発明のGNRは例えば前述した特許文献1の方法により製造される。そのため、少なくとも片末端が一般式(7)

【0113】

10

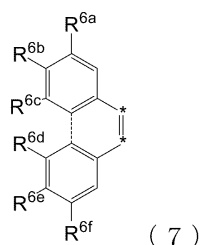
20

30

40

50

【化 2 1】



【0 1 1 4】

(式中、点線は結合が存在しないか単結合を示す。*は結合点を示す。R^{6a}、R^{6b}、R^{6c}、R^{6d}、R^{6e}及びR^{6f}は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、(ポリ)エーテル基、エステル基、ボロン酸若しくはそのエステル基、1価の芳香族炭化水素基、又は1価複素環式基を示す。R^{6c}とR^{6d}は互いに結合し、環を形成してもよい。)

10

で表される構成単位であってもよい。

【0 1 1 5】

一般式(7)におけるR^{6a}、R^{6b}、R^{6c}、R^{6d}、R^{6e}及びR^{6f}で示されるハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

【0 1 1 6】

一般式(7)におけるR^{6a}、R^{6b}、R^{6c}、R^{6d}、R^{6e}及びR^{6f}で示されるアルキル基としては、上記したものを採用できる。置換基を有するものについては置換基の種類及び数も同様である。また、好ましい態様についても同様である。

20

【0 1 1 7】

一般式(7)におけるR^{6a}、R^{6b}、R^{6c}、R^{6d}、R^{6e}及びR^{6f}で示されるシクロアルキル基としては、上記したものを採用できる。置換基を有するものについては置換基の種類及び数も同様である。また、好ましい態様についても同様である。

【0 1 1 8】

一般式(7)におけるR^{6a}、R^{6b}、R^{6c}、R^{6d}、R^{6e}及びR^{6f}で示される(ポリ)エーテル基は、エーテル基又はポリエーテル基を意味する。(ポリ)エーテル基としては、上記したものを採用できる。置換基を有するものについては置換基の種類及び数も同様である。また、好ましい態様についても同様である。

30

【0 1 1 9】

一般式(7)におけるR^{6a}、R^{6b}、R^{6c}、R^{6d}、R^{6e}及びR^{6f}で示されるエステル基としては、上記したものを採用できる。置換基を有するものについては置換基の種類及び数も同様である。また、好ましい態様についても同様である。

【0 1 2 0】

一般式(7)におけるR^{6a}、R^{6b}、R^{6c}、R^{6d}、R^{6e}及びR^{6f}で示されるボロン酸若しくはそのエステル基としては、例えば、ボリル基、ピナコレートボリル基等が挙げられる。

【0 1 2 1】

一般式(7)におけるR^{6a}、R^{6b}、R^{6c}、R^{6d}、R^{6e}及びR^{6f}で示される芳香族炭化水素基又は複素環式基としては、上記のものを採用できる。置換基の種類及び数も同数である。

40

【0 1 2 2】

一般式(7)におけるR^{6a}、R^{6b}、R^{6c}、R^{6d}、R^{6e}及びR^{6f}としては、原料の入手性、水溶性等の観点から、水素原子、アルキル基、(ポリ)エーテル基等が好ましい。アルキル基の場合は、分岐鎖アルキル基がより好ましく、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、イソヘキシル基、1,1-ジメチルブチル基、2,2-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基等がさらに好ましく、tert-ブチル基が特に好ましい。

【0 1 2 3】

一般式(7)におけるR^{6c}とR^{6d}は互いに結合して環を形成することもできる。この際形

50

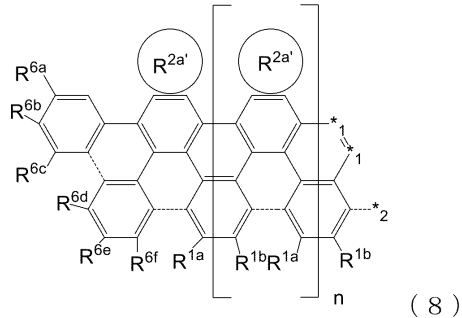
成される環としては、例えば、上記した芳香族炭化水素環及び複素環が挙げられる。

【 0 1 2 4 】

本発明のGNRは上述の通り、一般式(6)で表される少なくとも1種の構成単位と、一般式(7)で表される少なくとも1種の構成単位を有することから、一般式(8)

【 0 1 2 5 】

【化22】



10

【 0 1 2 6 】

(式中、点線は同一又は異なって結合が存在しないか単結合を示す。*1は結合点を示す。*2に接続する点線が単結合である場合、*2は結合点を示す。nは0以上の整数を示す。R^{1a}、R^{1b}、R^{2a'}、R^{6a}、R^{6b}、R^{6c}、R^{6d}、R^{6e}及びR^{6f}は前記に同じである。同じベンゼン環に結合するR^{1a}とR^{1b}は互いに結合し、環を形成してもよい。R^{6c}とR^{6d}は互いに結合し、環を形成してもよい。)

20

で表される構成単位を有するGNRであることが好ましい。一般式(8)におけるR^{1a}、R^{1b}、R^{2a'}、R^{6a}、R^{6b}、R^{6c}、R^{6d}、R^{6e}及びR^{6f}は上記したものを採用できる。置換基を有するものについては置換基の種類及び数も同様である。また、好ましい態様についても同様である。

【 0 1 2 7 】

一般式(8)で表される構成単位として具体的に例えば以下一般式(8a1)、(8a2)、(8a3)、(8a4)、(8a5)、(8a6)、(8a7)、(8a8)、(8a9)、(8a10)、(8a11)、(8a12)、(8a13)、(8a14)：

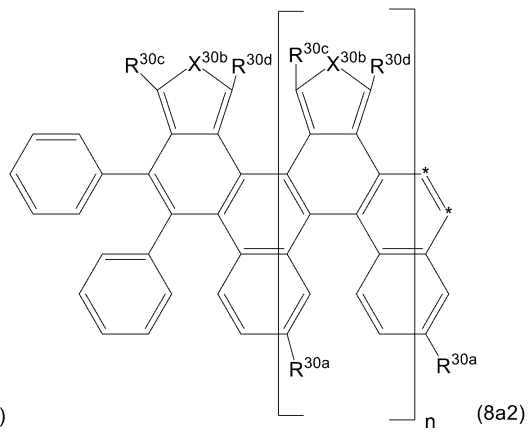
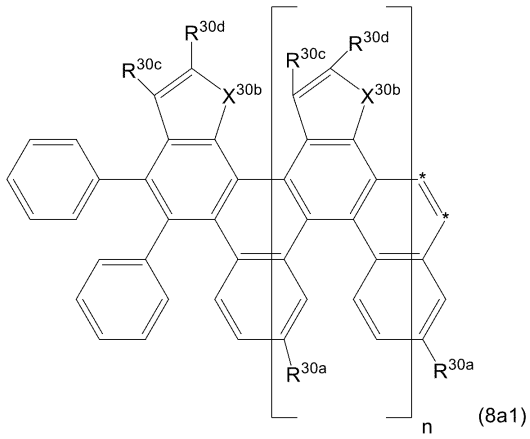
【 0 1 2 8 】

30

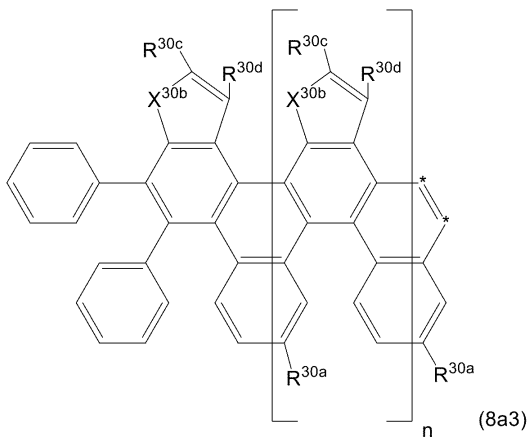
40

50

【化 2 3】



10



20

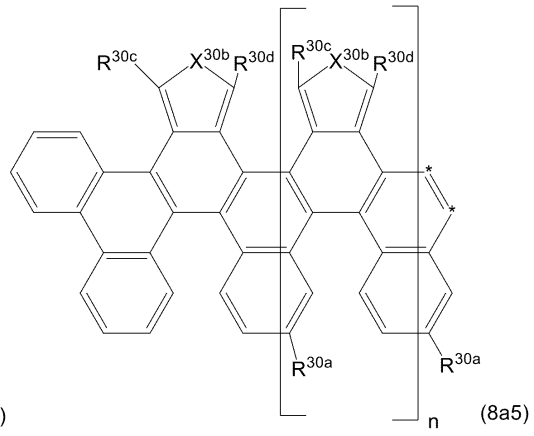
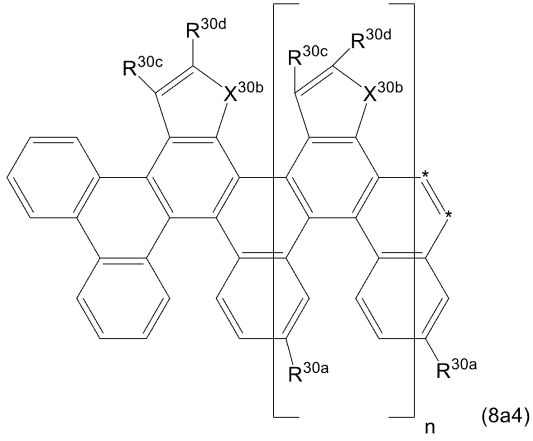
【 0 1 2 9 】

30

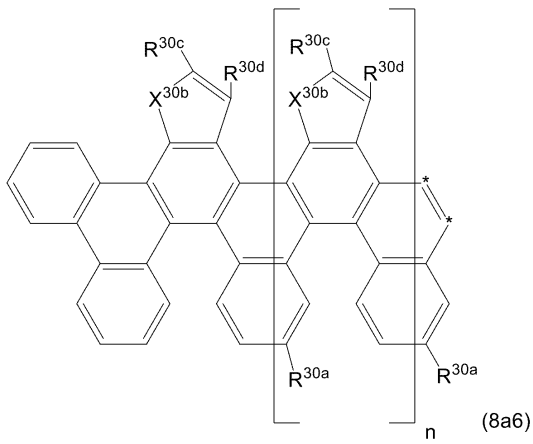
40

50

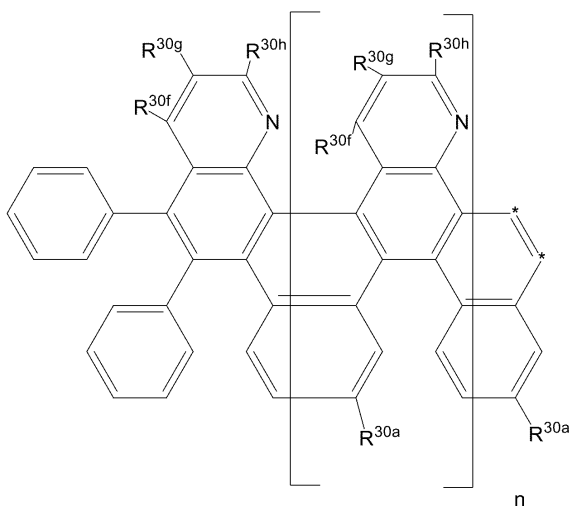
【化 2 4】



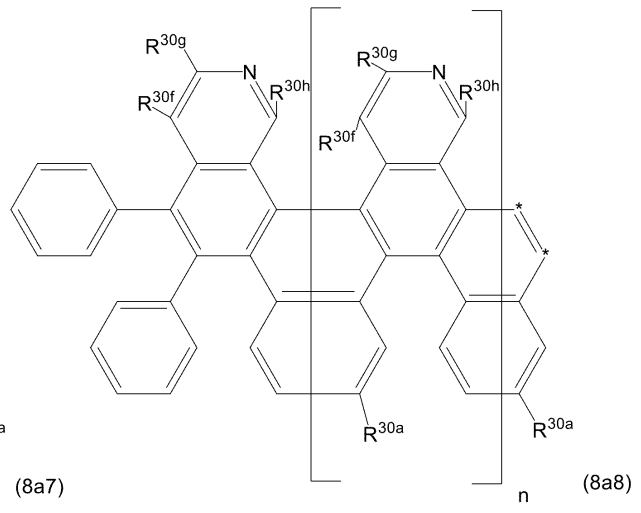
10



20



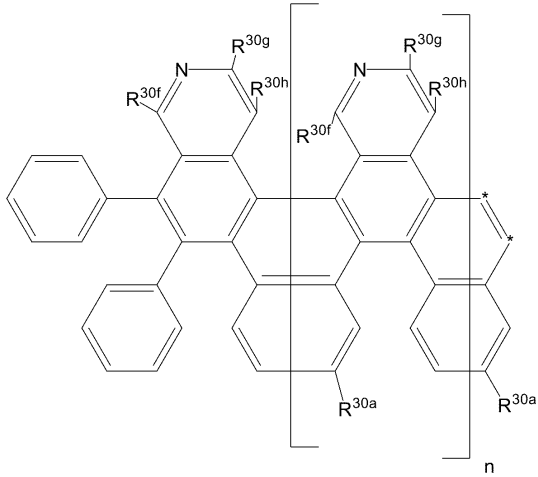
30



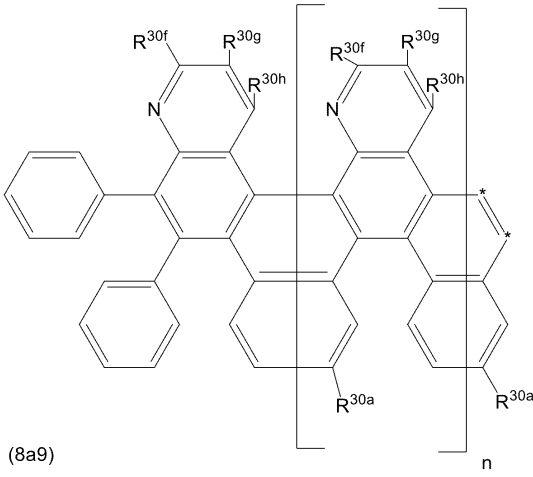
【 0 1 3 0 】

40

【化 2 5】

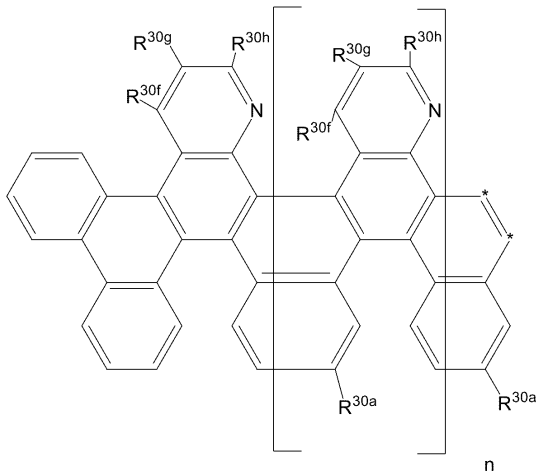


(8a9)

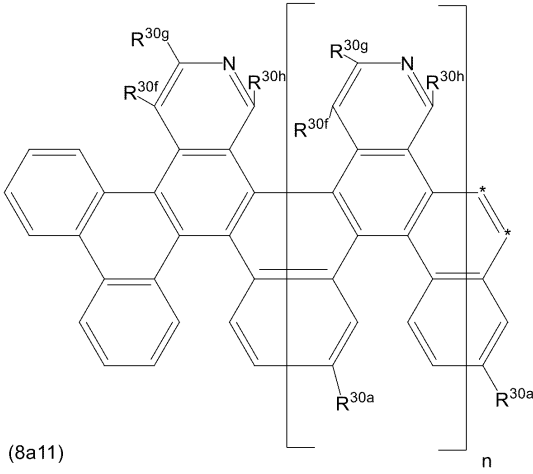


(8a10)

10

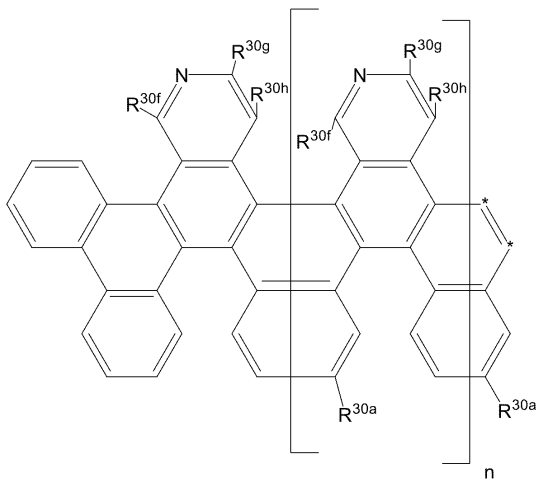


(8a11)

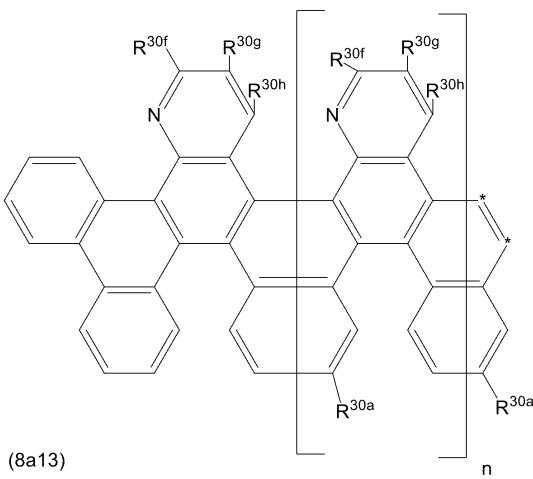


(8a12)

20



(8a13)



(8a14)

30

【 0 1 3 1】

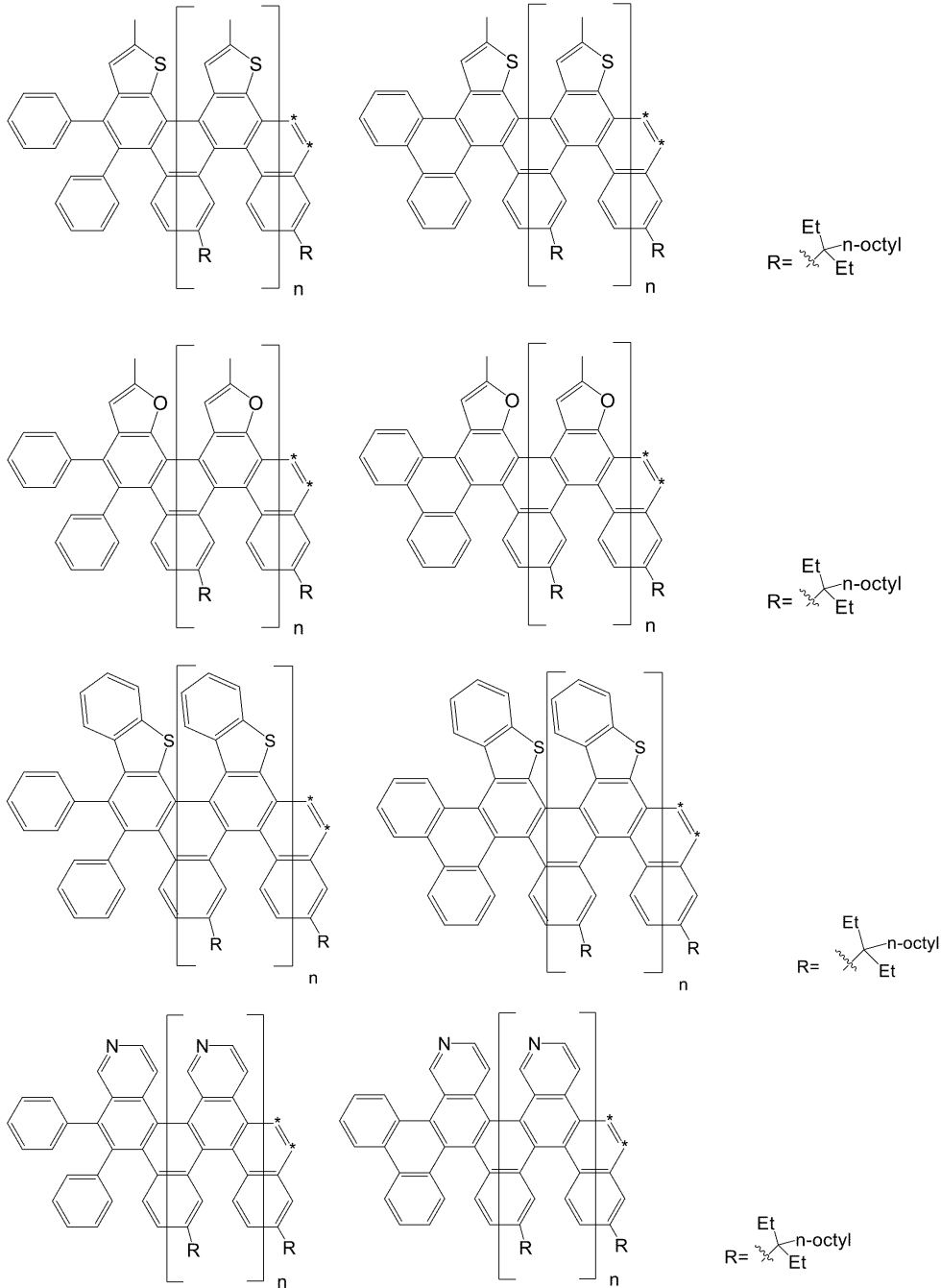
(式中、*は結合点を示す。nは0以上の整数を示す。R^{30a}、R^{30c}、R^{30d}、X^{30b}、R^{30f}、R^{30g}及びR^{30h}は前記に同じである。)

で表される構成単位が挙げられ、より具体的には以下式で表される構成単位が挙げられる。

【 0 1 3 2】

40

【化 2 6】



10

20

30

【0133】

(式中、*は結合点を示す。nは0以上の整数を示す。n-octylはn - オクチル基を示す。Etはエチル基を示す。)
が挙げられる。

40

【0134】

また、上記した構成単位を有するGNRに対し縮環反応を施すことにより、以下の構成単位を有するGNRとすることもできる。縮環反応は前記特許文献1記載の方法(具体的に例えばScholl反応(脱水素環化反応)と同一の方法が適用できる。

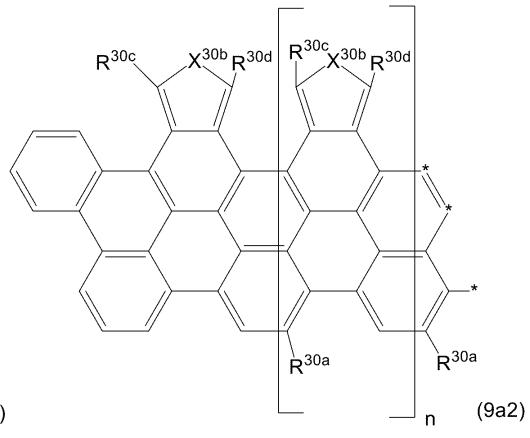
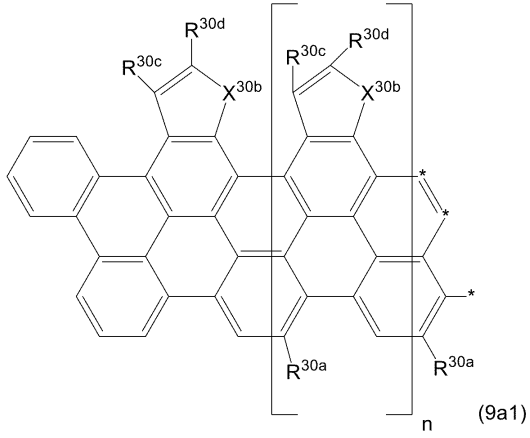
【0135】

縮環反応が施されたGNRとして具体的に例えば以下一般式(9a1)、(9a2)、(9a3)、(9a4)、(9a5)、(9a6)及び(9a7):

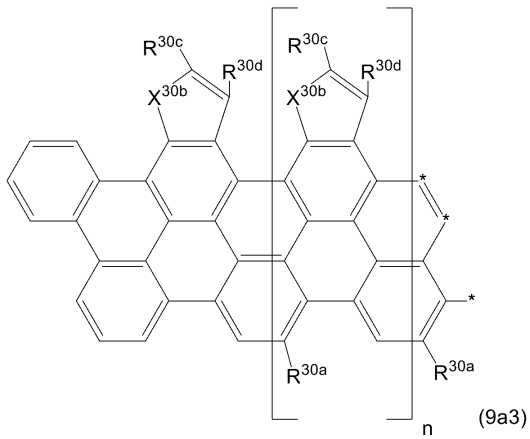
【0136】

50

【化 2 7】



10



20

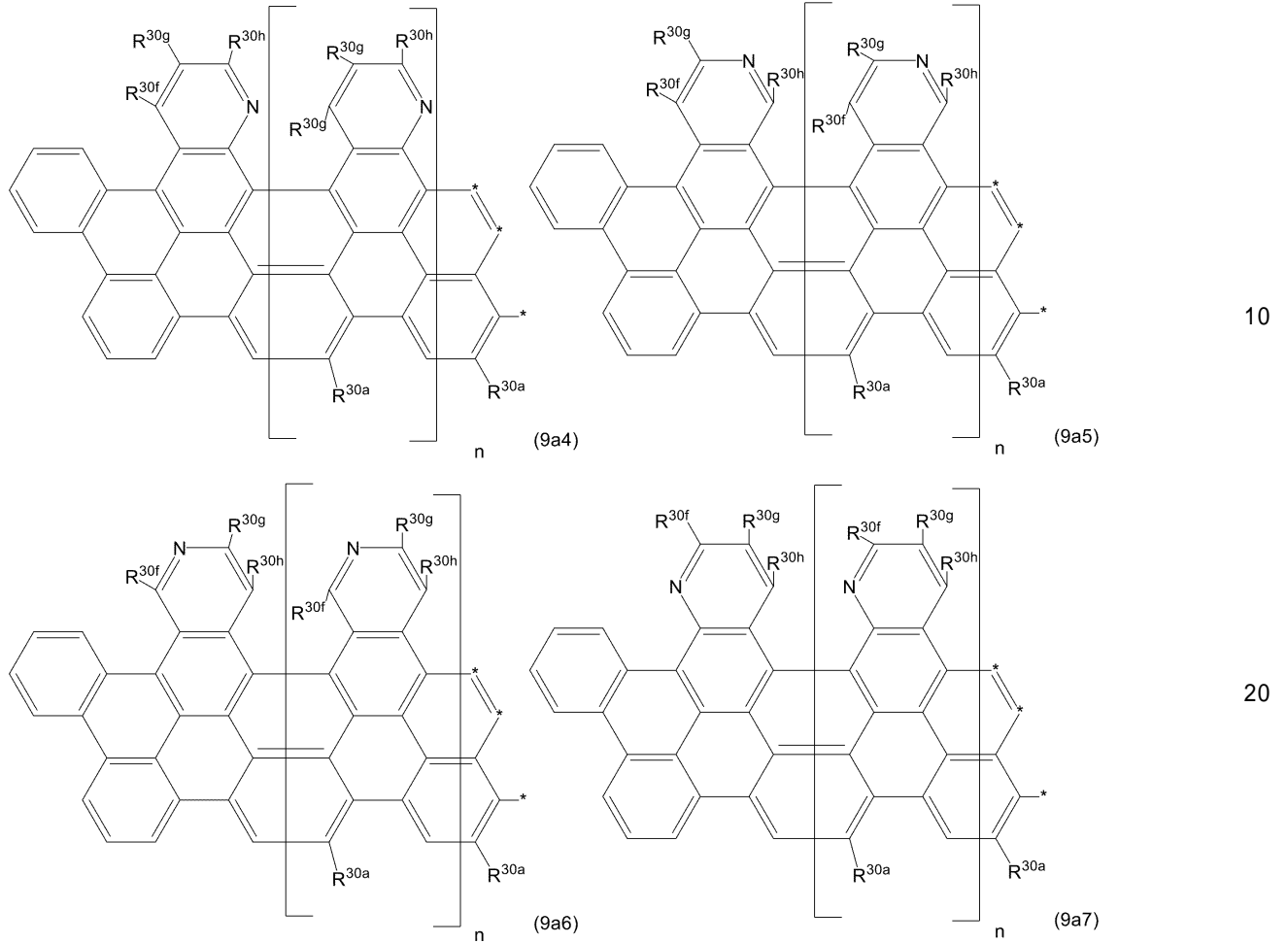
【 0 1 3 7】

30

40

50

【化 2 8】



【 0 1 3 8】

(式中、*は結合点を示す。nは0以上の整数を示す。R^{30a}、R^{30c}、R^{30d}、X^{30b}、R^{30f}、R^{30g}及びR^{30h}は前記に同じである。なお、一般式(9a5)及び(9a6)においてR^{30h}及びR^{30f}が水素原子である場合、単結合を形成する。)

で表される構成単位が挙げられ、より具体的には以下式で示される構成単位が挙げられる。

【 0 1 3 9】

10

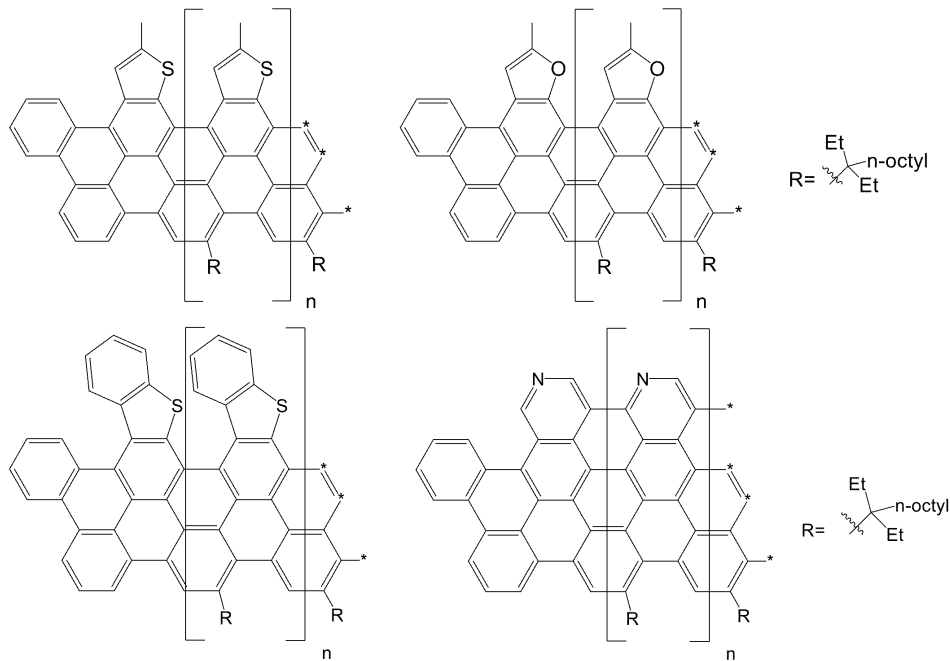
20

30

40

50

【化 2 9】



10

【 0 1 4 0】

式中、*は結合点を示す。nは0以上の整数を示す。n-octylはn - オクチル基を示す。Etはエチル基を示す。

20

【 0 1 4 1】

本発明のGNRにおいて、一般式(6)及び(8)におけるnは、特に制限されず、0以上の整数であるが、必要特性に応じて適宜選択することができ、例えば、10~1000が好ましく、10~500がより好ましい。また、例えば、一般式(6)及び(8)におけるnが1~99、好ましくは2~49、より好ましくは2~19、さらに好ましくは3~9のオリゴマーとすることも可能である。本発明のGNRのnは、ゲル浸透クロマトグラフィーにより、ポリスチレン換算で測定した数平均分子量から算出する。

【 0 1 4 2】

本発明のGNRにおいて、数平均分子量は、特に制限されず、必要特性に応じて適宜選択することができ、溶解性等の観点から、例えば、10000以上が好ましく、15000~30000がより好ましく、20000~200000がさらに好ましく、30000~150000が特に好ましい。また、例えば、オリゴマーとする場合は、本発明のGNRの数平均分子量は、例えば500~5000とすることができる。本発明のGNRの数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーにより、ポリスチレン換算で測定する。

30

【 0 1 4 3】

また、本発明のGNRの長さは、10nm以上が好ましく、20~500nmがより好ましく、50~400nmがさらに好ましく、100~300nmが特に好ましい。また、例えば、本発明のGNRをオリゴマーとする場合は、本発明のGNRの長さは、要求特性に応じて適宜選択することができる。長さの長いGNRは半導体、太陽電池等への応用が期待され、また、長さの短いGNRは有機EL素子等への応用が期待される。

40

【実施例】

【 0 1 4 4】

以下に実施例等を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【 0 1 4 5】

(1) NMR測定

^1H -NMR及び ^{13}C -NMRは、内部標準としてテトラメチルシランを用い、溶媒として重クロロホルム(CDCl_3)を用いて、JEOL-ESC600(^1H 600MHz, ^{13}C 150MHz)またはJEOL

50

-ESC400(^1H 400MHz, ^{13}C 100MHz, ^{19}F 376 MHz)分光計によって記録した。なお、各データは以下のように記載した。

【0146】

化学シフト、多重度(s=singlet, d=doublet, dd=doublet of doublets, ddd=doublet of doublet of doublets, t=triplet, td=triplet of doublets, q=quartet, m=multipl et)、結合定数(Hz)、及びintegration。

【0147】

(2) 高速原子衝突質量分析(FAB-MS)

FAB-MSはマトリックスとして3-ニトロベンジルアルコールを用い、二重収束質量分析計(JEOL JMS-700)により高分解能質量スペクトル(HRMS)を取得した。

10

【0148】

(3) サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)を用いたGNRの分子量(M_n)及び M_w/M_n (PDI)測定

以下の装置を用い、以下の条件にて分析した。

装置: Shimadzu Prominence 2000

カラム: 東ソー株式会社製 TOSOH TSKgel Multipore H_{XL}-M SECカラム7.8mm×300mm×2本(直列接続)

測定温度: 40

溶出液: 0.1質量%のテトラ-n-ブチルアンモニウムブロミドを含有するテトラヒドロフラン

標準分子量: 標準ポリスチレン(TOSOH TSKgelポリスチレン標準)基準。

20

【0149】

(4) 以下実施例等で用いた分析/精製用の物質等について

分析用薄層クロマトグラフィー(TLC): E.Merckシリカゲル60 F254プレコートプレート(0.25mm)

カラムクロマトグラム用シリカゲル: KANTOシリカゲル60N(球形、中性、40~100 μm)

メタルスカベンジャー(金属捕捉剤): Biotage Metal Scavenger Si-TMT。

【0150】

(5) 分取用サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)及び分取条件:

装置: 日本分析工業株式会社製 JAI LC-9210II NEXT

30

カラム: 日本分析工業株式会社製 JAIGEL-3H/ JAIGEL-5H

溶媒: クロロホルム

流速: 3.5mL/min。

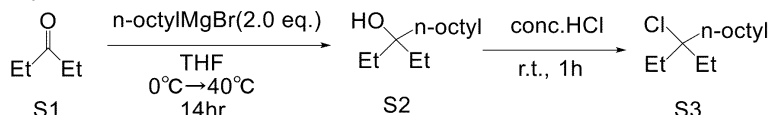
【0151】

<製造例1>

3-クロロ 3-エチルウンデカンの製造例

【0152】

【化30】



40

【0153】

式中、Etはエチル基を、n-octylはn-オクチル基を、THFはテトラヒドロフランを表す。

【0154】

磁気攪拌子を入れた200mLの二口丸底フラスコに、削り状マグネシウム(5.8g, 240mmol)を入れ、攪拌を開始し、減圧下、該フラスコをヒートガンで10分間加熱した後、窒素置換した。窒素置換後、フラスコを室温に冷却し、同温度でフラスコにn-オクチルブロミド(37.1mL, 225mmol)及びTHF(100mL)を入れ、更に、1,2-ジブromoエタン

50

(2滴、削り状マグネシウムの活性化用)を入れた後、40℃に昇温し、同温度で1時間撹拌して、対応するGrignard試薬を調製した。磁気撹拌子を入れた別の300mL二口丸底フラスコに、3-ペンタノン(化合物S1;16.0mL, 150mmol)及びTHF(100mL)を加えた。この3-ペンタノンとTHFの混合液に、上記の通り調製したGrignard試薬溶液を0℃で激しく撹拌しながら滴下した後、40℃まで昇温し、同温度で14時間撹拌した。

【0155】

反応の進行をTLCで確認した後、得られた反応混合物を水でクエンチした。有機層を飽和NH₄Cl水溶液及び水で洗浄し、Na₂SO₄で乾燥した後、Na₂SO₄をろ過し、減圧下で溶媒を除去することにより、3-エチル-3-ヒドロキシルウンデカン(化合物S2)の粗生成物を得た。

10

【0156】

次いで、上記操作によって得られた化合物S2の粗生成物及び磁気撹拌子の入った200mL二口丸底フラスコに濃塩酸(35mL)を加えた後、室温で1時間撹拌し、得られた混合物からジエチルエーテル(100mL)を用いて有機物を3回抽出した。抽出した有機層を一つにまとめた後、ブラインで洗浄し、次いでNa₂SO₄で乾燥した。その後、Na₂SO₄をろ過し、減圧下に溶媒を除去して粗生成物を得、得られた粗生成物をシリカゲル上のフラッシュカラムクロマトグラフィー(溶離剤:ヘキサン)により精製することによって、3-クロロ-3-エチルウンデカン(化合物S3;17.0g, 収率76%)を得た。

【0157】

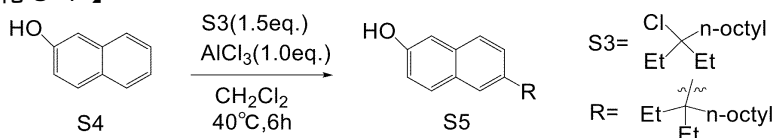
<製造例2>

20

置換基を有するナフトールの製造例

【0158】

【化31】



【0159】

式中、Etはエチル基を、n-octylはn-オクチル基を表す。

30

【0160】

窒素雰囲気下、磁気撹拌子を入れた200mLの二口丸底フラスコに、2-ナフトール(化合物S4;12.0g, 83.2mmol)、3-クロロ-3-エチルウンデカン(化合物S3;27.3g, 124.9mmol)、及びCH₂Cl₂(120 mL)を入れ、撹拌を開始した。その後、AlCl₃(11.0g, 83.2mmol)を室温で入れた。その後40℃まで昇温し、同温度で一晩撹拌した後、メタノール(30mL)を添加することにより反応をクエンチした。

【0161】

その後、有機層を水で洗浄し、Na₂SO₄で乾燥した後、Na₂SO₄をろ過し、減圧下で溶媒を除去することにより粗生成物を得た。得られた粗生成物をシリカゲル上でのオープンカラムクロマトグラフィー(溶離剤:CH₂Cl₂/ヘキサン=4:1)により精製することによって、6-(3-エチル-ウンデシル)-2-ナフトール(化合物S5)を無色のオイルとして得た(13.0g, 収率48%)。

40

【0162】

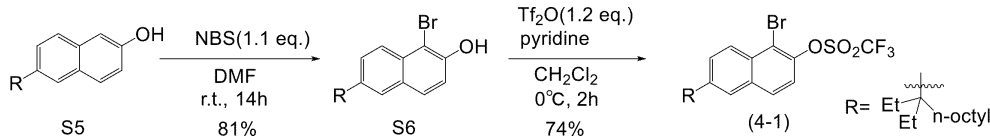
<実施例1>

一般式(4)で表される化合物の製造例

【0163】

50

【化32】



【0164】

式中、NBSはN - ブロモスクシンイミドを表す。DMFはN , N - ジメチルホルムアミドを表す。Etはエチル基を表す。n-octylはn - オクチル基を表す。

【0165】

窒素雰囲気下、磁気攪拌子を入れた1 Lの二口丸底フラスコにS5(17.00g, 52.1mmol)及びDMF(112ml)を入れ、攪拌を開始した後、DMF(200ml)に溶かしたNBS(10.19g, 57.3mmol)を室温にて30分間ゆっくり滴下した。室温にて14時間攪拌した後、水でクエンチし、酢酸エチル(40ml)で3回抽出した。合わせた有機層をブラインで洗浄し、次いでNa₂SO₄で乾燥した後、Na₂SO₄をろ過し、溶媒を減圧下で除去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲル上でのオープンカラムクロマトグラフィー(溶離剤:ヘキサン/酢酸エチル=20:1)により精製することによって、1 - ブロモ - 6 - (3 - エチル - ウンデシル) - 2 - ナフトール(化合物S6)を無色のオイルとして得た(17.16g, 収率81%)。

【0166】

窒素雰囲気下、磁気攪拌子を入れた100mlの二口丸底フラスコに、化合物S6(17.16g, 42.3mmol)及びCH₂Cl₂(84ml)を入れ、攪拌を開始した。その後、0℃まで冷却した後、ピリジン(4.11ml, 50.8mmol)を同温度で入れ、更に、同温度で10分攪拌した。その後、トリフルオロメタンスルホン酸無水物(7.83ml, 46.6mmol)を入れ、0℃で2時間攪拌した後、水を添加することにより反応をクエンチした。得られた反応混合物から有機物を酢酸エチル(30ml)で3回抽出した後、合わせた有機層をブラインで洗浄し、次いでNa₂SO₄で乾燥した後、Na₂SO₄をろ過し、溶媒を減圧下で除去して粗生成物を得た。得られた粗生成物をシリカゲル上でのオープンカラムクロマトグラフィー(溶離剤:ヘキサン)により精製することによって、1 - ブロモ - 6 - (3 - エチル - 3 - ウンデシル) - 2 - ナフトールトリフルオロメタンスルホネート(化合物4-1)を黄色のオイルとして得た(16.9g, 収率74%)。得られた化合物(4-1)の各分析値は下記の通り。

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃): 8.23 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.85 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.68-7.73 (m (dd, d), 2H), 7.40 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 1.78 (q, J = 7.3 Hz, 4H), 1.68-1.75 (m, 2H), 1.17-1.31 (m, 10H), 0.85 (t, J = 6.9 Hz, 3H), 0.67 (t, J = 7.3 Hz, 6H);

¹⁹F NMR(382MHz, CDCl₃): -73.2。

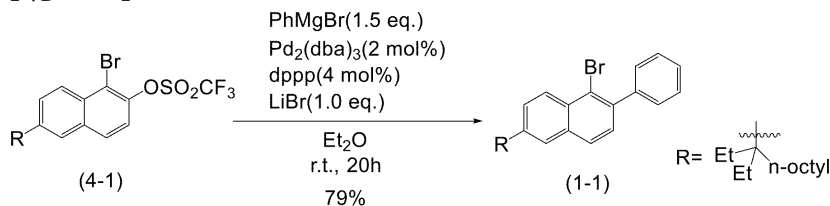
【0167】

<実施例2>

一般式(1)で表される化合物の製造例(1)

【0168】

【化33】



【0169】

式中、Phはフェニル基を表す。dbaはジベンジリデンアセトンを表す。dpppは1, 3 - ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンを表す。Etはエチル基を表す。n-octylはn - オクチル基を表す。

【0170】

10

20

30

40

50

窒素雰囲気下、磁気攪拌子を入れた100mlの二口丸底フラスコに(4-1)(7.54g, 14.0mmol)、Pd₂(dba)₃(231mg, 0.28mmol)、dppp(231mg, 0.56mmol)、LiBr(1.22g, 14.0mmol)及びEt₂O(12ml)を入れ、攪拌を開始した。その後、0℃まで冷却した後、フェニルマグネシウムブロミド(Et₂O中3.0M, 7.01ml)を同温度で攪拌しながら滴下した。室温に昇温し、更に同温度で20時間攪拌した後、1M塩酸でクエンチし、酢酸エチル(20ml)で3回抽出した。合わせた有機層をブラインで洗浄し、次いでNa₂SO₄で乾燥した後、Na₂SO₄をろ過し、溶媒を減圧下で除去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲル上でのオープンカラムクロマトグラフィー(溶離剤:ヘキサン/酢酸エチル=20:1)により精製することによって、1-ブロモ-6-(3-エチル-ウンデシル)-2-フェニルナフタレン(化合物1-1)を淡黄色のオイルとして得た(5.14g, 収率79%)。得られた化合物(1-1)の各分析値は下記の通り。

10

¹HNMR(400 MHz, CDCl₃): 8.32 (d, J = 9.1Hz, 1H), 7.81 (d, J = 9.1Hz, 1H), 7.71 (d, J = 2.0Hz, 1H), 7.64 (dd, J = 2.0, 9.1Hz, 1H), 7.45-7.49 (m, 4H), 7.41 (m, 2H), 1.81 (q, J=7.5Hz, 4H), 1.69-1.76 (m, 2H), 1.16-1.32 (m, 10H), 0.98-1.08 (m, 2H), 0.86 (t, J = 7.5Hz, 3H), 0.68 (t, J = 7.5Hz, 6H)。

¹³CNMR(100 MHz, CDCl₃): 146.2, 142.4, 139.9, 133.4, 130.6, 129.7(2C), 128.3, 127.9(2C), 127.5, 127.4(2C), 127.2, 125.8, 122.1, 43.7, 36.4, 31.9, 30.5, 29.5, 29.3, 28.9(2C), 23.5, 22.6, 14.1, 8.1(2C)。

HRMS(FAB+)m/z calcd for C₂₉H₃₇Br[M+H]⁺;464.2079,found 464.2073。

【0171】

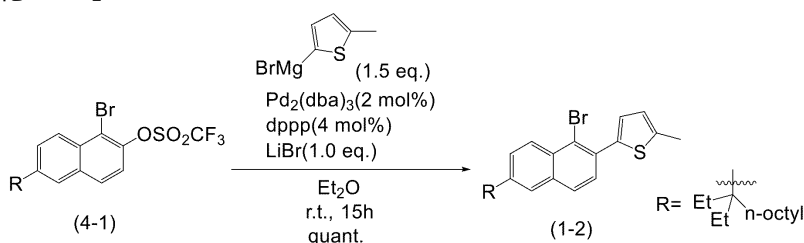
20

<実施例3>

一般式(1)で表される化合物の製造例(2)

【0172】

【化34】



30

【0173】

式中、dbaはジベンジリデンアセトンを表す。dpppは1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンを表す。Etはエチル基を表す。n-octylはn-オクチル基を表す。

【0174】

磁気攪拌子を入れたシュレンク管に削り状マグネシウム(90.4mg, 3.72mmol)を入れ、攪拌を開始し、減圧下、該シュレンク管をヒートガンで加熱した後、窒素置換した。窒素置換後、室温に冷却し、同温度でジエチルエーテル(1ml)を前記シュレンク管に入れ、更に室温で2-ブロモ-5-メチルチオフエン(0.139ml, 2.79mmol)を滴下し、その後同温度で1時間攪拌を行い、2-ブロモ-5-メチルチオフエンのGrignard試薬を調製した。

40

【0175】

別の蓋つき試験管に(4-1)(1.00g, 1.86mmol)、LiBr(0.162mg, 1.86mmol)、dppp(30.7mg, 74.4μmol)、Pd₂(dba)₃(34.0mg, 37.2μmol)及びEt₂O(1ml)を入れた後、攪拌を開始し、0℃まで冷却し、別途調製した2-ブロモ-5-メチルチオフエンのGrignard試薬をシリンジを用いながら0℃で滴下した。滴下後、室温まで昇温し、同温度で15時間攪拌を行った。

【0176】

反応終了後、得られた反応混合物を1M塩酸でクエンチし、分液にて油層と水層を分離した後、分離した水層に酢酸エチルを入れ、水層から有機物を抽出した。その後、分離し

50

た油層と水層から有機物を抽出した有機層とを合わせ、 Na_2SO_4 で乾燥した後、 Na_2SO_4 をろ過し、溶媒を減圧下で除去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲル上でのオープンカラムクロマトグラフィー（溶離剤：ヘキサン）により精製することによって、2-(1-ブロモ-6-(3-エチルウンデカン-3-イル)ナフタレン-2-イル)-5-メチルチオフェン（化合物1-2）を定量的に得た(0.982g)。

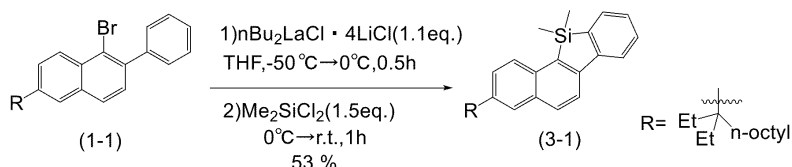
【0177】

<実施例4>

一般式(3)で表される化合物の製造例(1)

【0178】

【化35】



10

【0179】

式中、nBuはn-ブチル基を表す。THFはテトラヒドロフランを表す。Meはメチル基を表す。Etはエチル基を表す。n-octylはn-オクチル基を表す。

【0180】

窒素雰囲気下、磁気攪拌子を入れたシュレンク管に $\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ の0.6Mヘキサン溶液(11.92mL、7.15mmol)、THF(6mL)を入れた後、攪拌を開始し、 -50°C まで冷却した。冷却後、 -50°C でn-BuLiの1.6Mヘキサン溶液(9.0mL、14.3mmol)を滴下し、その後同温度で30分攪拌しランタノイド及びリチウム含有アート錯体を調製した。続いて、 -50°C で(1-1)(3.03g、6.5mmol)を入れ、添加後5分間同温度で攪拌を続けた。

20

【0181】

その後、攪拌しながら30分で 0°C まで昇温し、同温度でジクロロジメチルシラン(1.17mL、9.75mmol)を加えた後、更に室温まで昇温し、同温度で1時間攪拌を行った。

【0182】

反応終了後、水を入れ、分液にて油層と水層を分離し、分離した水層に酢酸エチルを入れ、水層から有機物を抽出した。この抽出操作は合計3回行った。その後、分離した油層と水層から有機物を抽出した有機層とを合わせ、 Na_2SO_4 で乾燥した後、 Na_2SO_4 をろ過し、溶媒を減圧下で除去して粗生成物を得た。粗生成物を再晶析により精製することによって、3-(3-エチル-3-ウンデシル)-11,11-ジメチル-11H-ベンゾ[b]ナフト[2,1-d]シロール(化合物3-1)を得た(1.52g、収率53%)。

30

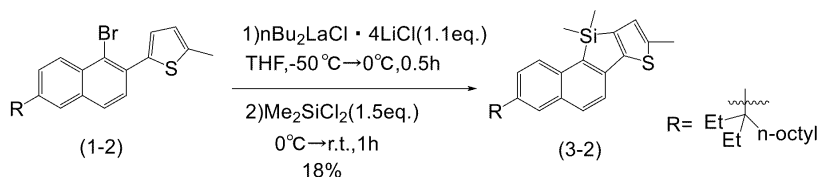
【0183】

<実施例5>

一般式(3)で表される化合物の製造例(2)

【0184】

【化36】



40

【0185】

式中、nBuはn-ブチル基を表す。THFはテトラヒドロフランを表す。Meはメチル基を表す。Etはエチル基を表す。n-octylはn-オクチル基を表す。

【0186】

50

窒素雰囲気下、磁気攪拌子を入れたシュレンク管に $\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ の0.6Mヘキサン溶液(1.51mL、0.906mmol)、THF(0.8mL)を入れた後、攪拌を開始し、 -50°C まで冷却した。冷却後、 -50°C でn-BuLiの1.6Mヘキサン溶液(1.13mL、1.81mmol)を滴下し、その後同温度で30分攪拌しランタノイド及びリチウム含有アート錯体を調製した。続いて、 -50°C で(1-2)(0.40g、0.824mmol)を加え、添加後5分間同温度で攪拌を続けた。

【0187】

その後、攪拌しながら30分で 0°C まで昇温し、昇温後、同温度でジクロロジメチルシラン(0.120mL、1.24mmol)を入れた後、更に室温まで昇温し、同温度で1時間攪拌を行った。

【0188】

反応終了後、水を入れ、分液にて油層と水層を分離し、分離した水層に酢酸エチルを入れ、水層から有機物を抽出した。この抽出操作は合計3回行った。その後、分離した油層と水層から有機物を抽出した有機層とを合わせ、 Na_2SO_4 で乾燥した後、 Na_2SO_4 をろ過し、溶媒を減圧下で除去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲル上でのオープンカラムクロマトグラフィー(溶離剤:ヘキサン)及び分取用サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)を用いて精製することにより、3-(3-エチルウンデカン-3-イル)-8,10,10-トリメチル-10H-ナフト[2'1':4,5]シロール[3,2-b]チオフェン(化合物3-2)を得た(69.3mg、収率18%)。得られた化合物(3-2)の各分析値は下記の通り。

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): 7.671 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.646 (s, 1H), 7.565 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.4703 (dd, $J = 4.5$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 1H), 6.829 (s, 1H), 2.554 (s, 3H) 0.545 (s, 6H)

HRMS(FAB+) $m/z = 462$ 。

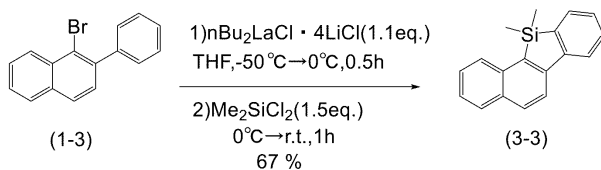
【0189】

<実施例6>

一般式(3)で表される化合物の製造例(3)

【0190】

【化37】



【0191】

式中、nBuはn-ブチル基を表す。THFはテトラヒドロフランを表す。Meはメチル基を表す。

【0192】

窒素雰囲気下、磁気攪拌子を入れたシュレンク管に $\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ の0.6Mヘキサン溶液(48mL、28.8mmol)、THF(30mL)を入れた後、攪拌を開始し -50°C まで冷却した。冷却後、 -50°C でn-BuLiの1.6Mヘキサン溶液(36mL、57.6mmol)を滴下し、その後同温度で30分攪拌しランタノイド及びリチウム含有アート錯体を調製した。続いて、 -50°C で(1-3)(7.5g、26.5mmol)を入れ、添加後5分間同温度で攪拌を続けた。

【0193】

その後、攪拌しながら30分で 0°C まで昇温し、同温度でジクロロジメチルシラン(5.1mL、34.5mmol)を加えた後、更に室温まで昇温し、同温度で1時間攪拌を行った。

【0194】

反応終了後、水を入れ、分液にて油層と水層を分離し、分離した水層にトルエンを入れ、水層から有機物を抽出した。この抽出操作は合計3回行った。その後、分離した油層と水層から有機物を抽出した有機層とを合わせ、 Na_2SO_4 で乾燥した後、 Na_2SO_4 をろ過し

10

20

30

40

50

、溶媒を減圧下で除去して粗生成物を得た。粗生成物を再晶析により精製することにより、11,11-ジメチル-11H-ベンゾ[b]ナフト[2,1-d]シロール（化合物3-3）を得た（4.65g、収率67.4%）。

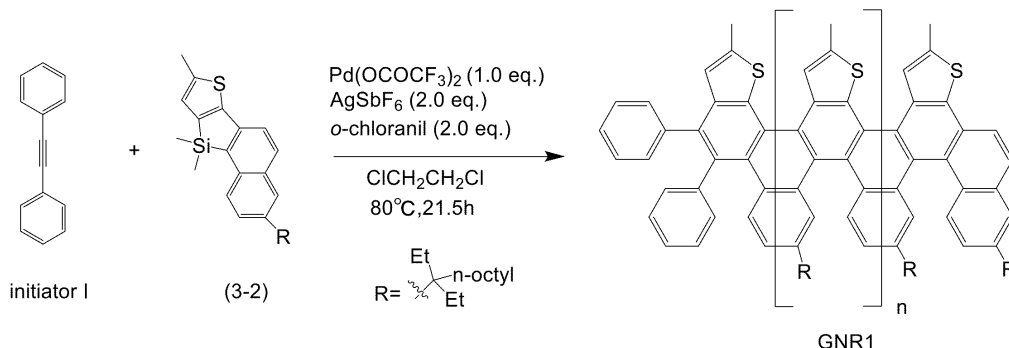
【0195】

<実施例7>

複素芳香環を有するGNRの製造例

【0196】

【化38】



10

【0197】

式中、Etはエチル基を示す。n-octylはn-オクチル基を示す。

20

【0198】

窒素雰囲気下、磁気攪拌子を入れた5mLシュレンク管にモノマー（化合物(3-2)）（29.4 mg, 63.5 μmol）、AgSbF₆（43.7 mg, 127 μmol）、Pd(OCOCF₃)₂（21.1 mg, 63.5 μmol）及びo-クロラニル（31.2 mg, 127 μmol）を入れ、攪拌を開始した。その後、1,2-ジクロロエタン（0.1 mL）に溶解させた開始剤I（ジフェニルアセチレン）（0.11 mg, 0.635 μmol）を添加し、次いで、1,2-ジクロロエタン（0.57 mL）を用いシュレンク管の壁面を洗浄した。その後80℃まで昇温し、同温度で21.5時間攪拌し反応混合物を得た。

【0199】

得られた反応混合物を室温まで冷却し、得られた反応混合物をCH₂Cl₂で洗浄しながらシリカゲルのショートパッドカラム及びメタルスカベンジャー（金属捕捉剤）を通過させた。その後、反応混合物から溶媒を減圧下で除去してGNR1を得た。

30

【0200】

得られたGNR1をサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）により分析したところ、M_n = 2.9 × 10⁴及びM_w/M_n（PDI） = 1.14であった。

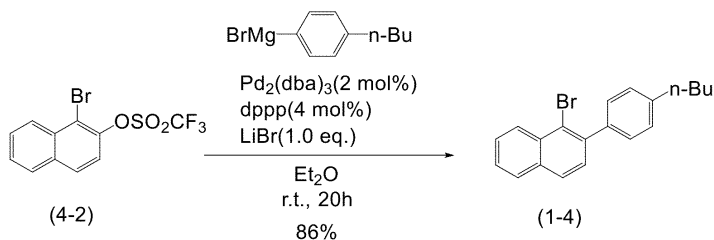
【0201】

<実施例8>

一般式（1）で表される化合物の製造例（3）

【0202】

【化39】



40

【0203】

式中、dbaはジベンジリデンアセトンを表す。dpppは1,3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパンを表す。Etはエチル基を表す。n-Buはn-ブチル基を表す。

50

【0204】

窒素雰囲気下、磁気攪拌子を入れた100mlの二口丸底フラスコに(4-2) (7.54 g, 14.0 mmol)、Pd₂(dba)₃ (231 mg, 0.28 mmol)、dppp (231 mg, 0.56 mmol)、LiBr (1.22 g, 14.0 mmol) 及びEt₂O (12 mL) を入れ、攪拌を開始した。その後、0 まで冷却した後、4-ブチルフェニルマグネシウムブロミド (Et₂O中3.0M, 7.01mL) を同温度で攪拌しながら滴下した。室温に昇温し、更に同温度で20時間攪拌した後、1M 塩酸でクエンチし、酢酸エチル (20 mL) で3回抽出した。合わせた有機層をラインで洗浄し、次いでNa₂SO₄で乾燥した後、Na₂SO₄をろ過し、溶媒を減圧下で除去して粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲル上でのオープンカラムクロマトグラフィー (溶離剤: ヘキサン/酢酸エチル= 20: 1) により精製することによって、1 - ブロモ - 2 - (4 - ブチルフェニル) ナフタレン (化合物1-4) を淡黄色のオイルとして得た (4.08g、収率86%)。得られた化合物 (1-4) の各分析値は下記の通り。

10

【0205】

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.41 (d, J = 8.7Hz, 1H), 7.86 (d, J = 8.7Hz, 1H), 7.83 (d, J = 8.7Hz, 1H), 7.65-7.60 (m, 1H), 7.56-7.51 (m, 1H), 7.43 (d, J = 8.7Hz, 1H), 7.39(d,J=8.7Hz,2H), 7.28 (d, J = 8.7Hz, 2H), 2.71 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.69 (quin, J = 7.8Hz, 2H), 1.46 (sext, J = 7.8Hz, 2H), 0.96 (t, J = 7.8Hz, 3H)。
¹³C-NMR(100MHz, CDCl₃): 142.2, 140.7, 139.5, 133.5, 132.5, 129.5(2C), 128.7, 128.04, 127.98(2C), 127.92, 127.6, 127.4, 126.4, 122.5, 35.5, 33.5, 22.5, 14.0。

20

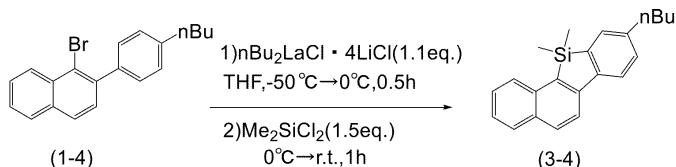
【0206】

<実施例9>

一般式(3)で表される化合物の製造例(4)

【0207】

【化40】



30

【0208】

式中、nBuはn-ブチル基を表す。THFはテトラヒドロフランを表す。Meはメチル基を表す。

【0209】

窒素雰囲気下、磁気攪拌子を入れたシュレンク管にLaCl₃ · 2LiClの0.6Mヘキサン溶液 (27.0 mL, 16.2 mmol)、THF (30 mL) を入れた後、攪拌を開始し-50 まで冷却した。冷却後、-50 でn-BuLiの1.6Mヘキサン溶液 (20.3 mL, 32.4 mmol) を滴下し、その後同温度で30分攪拌しランタノイド及びリチウム含有アート錯体を調製した。続いて、-50 で(1-4) (5.0 g, 14.7 mmol) を入れ、添加後5分間同温度で攪拌を継続した。

【0210】

その後、攪拌しながら30分で0 まで昇温し、同温度でジクロロジメチルシラン (2.69 mL, 22.11mmol) を加えた後、更に室温まで昇温し、同温度で1時間攪拌を行った。

40

【0211】

反応終了後、水を入れ、分液にて油層と水層を分離し、分離した水層にトルエンを入れ、水層から有機物を抽出した。この抽出操作は合計3回行った。その後、分離した油層と水層から有機物を抽出した有機層とを合わせ、Na₂SO₄で乾燥した後、Na₂SO₄をろ過し、溶媒を減圧下で除去して粗生成物を得た。粗生成物を再晶析により精製することにより、9-ブチル-11,11-ジメチル-11H-ベンゾ[b]ナフト[2,1-d]シロール (化合物3-4) を得た (3.09g、収率66%)。得られた化合物 (3-4) の各分析値は下記の通り。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 7.95 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.91 (d, J = 8.7 Hz, 1H

50

), 7.87-7.82 (m, 2H), 7.80 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.53-7.47 (m, 2H), 7.46-7.40 m, 1H), 7.28 (dd, J = 1.8, 7.8 Hz, 1H), 2.68 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 1.71-1.62 (m, 2H), 1.42 (sext, J = 7.3 Hz, 2H), 0.97 (t, J = 7.3 Hz, 3H), 0.58 (s, 6H).
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) 146.9, 145.7, 142.1, 139.2, 136.8, 136.5, 132.84, 132.81, 130.8, 130.3, 128.9, 128.3, 126.5, 125.2, 120.8, 119.7, 35.6, 33.8, 22.5, 14.0, -2.7 (2C).

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 松島 佳保
愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大学法人東海国立大学機構内
- (72)発明者 村上 和夫
大阪府大阪市淀川区西三国 4 丁目 2 番 1 1 号 田岡化学工業株式会社内
- (72)発明者 仲辻 秀文
大阪府大阪市淀川区西三国 4 丁目 2 番 1 1 号 田岡化学工業株式会社内
- (72)発明者 石田 舜祐
大阪府大阪市淀川区西三国 4 丁目 2 番 1 1 号 田岡化学工業株式会社内

審査官 高橋 直子

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 0 8 / 1 5 6 0 5 2 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 9 / 1 0 2 9 3 6 (W O , A 1)
特開 2 0 1 4 - 0 1 9 6 7 1 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 0 1 9 6 7 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 0 8 3 1 7 1 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 0 / 0 3 8 9 5 6 (W O , A 2)
中国特許出願公開第 1 0 7 6 5 2 2 8 7 (C N , A)
韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 6 - 0 0 7 6 9 3 1 (K R , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 7 / 0 1 4 1 3 3 1 (U S , A 1)
韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 5 - 0 0 4 2 3 8 6 (K R , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 3 2 5 7 9 9 (U S , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 1 8 / 0 0 5 3 9 0 2 (U S , A 1)
国際公開第 2 0 1 4 / 1 2 6 2 4 1 (W O , A 1)
中国特許出願公開第 1 0 6 5 4 3 2 1 5 (C N , A)
中国特許出願公開第 1 1 0 2 0 4 6 9 1 (C N , A)
国際公開第 2 0 2 0 / 1 8 4 6 2 5 (W O , A 1)
特開 2 0 2 1 - 0 1 1 4 7 1 (J P , A)
KAMIKAWA, Takashi et al. , Control of reactive site in palladium-catalyzed Grignard cross-coupling of arenes containing both br , Tetrahedron Letters , 1997年 , 38(40) , 7087-7090
MCCONACHIE, L. K. et al. , A novel base-induced cyclization of selected benzyl alkynyl sulfides for the synthesis of 2-aryl-2,3 , Tetrahedron Letters , 2000年 , 41(30) , 5637-5641
BARLUENGA, Jose et al. , The reaction of o-alkynylarene and heteroarene carboxaldehyde derivatives with iodonium ions and nuc , Chemistry - A European Journal , 2006年 , 12(22) , 5790-5805
DONG, Cheng-Guo et al. , Pd(OAc)₂-catalyzed domino reactions of 1,2-dihaloarenes and 2-haloaryl arenesulfonates with Grignard , Tetrahedron , 2008年 , 64(11) , 2537-2552
Mochida K. et al. , J. AM. CHEM. SOC. , 2009年 , Vol.131, No.24 , 8350-8351
WEI Baosheng et al. , Preparation of Polyfunctional Biaryl Derivatives by Cyclolanthanation of 2-Bromobiaryls and Heterocy , Angew. Chem. Int. Ed. , 2019年 , 58 , 15631-15635
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 F
C 0 7 C
C 0 8 G
B 0 1 J
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)