

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5393154号
(P5393154)

(45) 発行日 平成26年1月22日 (2014. 1. 22)

(24) 登録日 平成25年10月25日 (2013. 10. 25)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 221/18 (2006. 01)

C O 7 D 221/18 C S P

C O 7 D 311/92 (2006. 01)

C O 7 D 311/92 1 O 2

C O 7 D 491/06 (2006. 01)

C O 7 D 491/06

C O 7 D 491/16 (2006. 01)

C O 7 D 491/16

C O 7 D 471/16 (2006. 01)

C O 7 D 471/16

請求項の数 7 (全 168 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-539413 (P2008-539413)
(86) (22) 出願日 平成18年11月6日 (2006. 11. 6)
(65) 公表番号 特表2009-515846 (P2009-515846A)
(43) 公表日 平成21年4月16日 (2009. 4. 16)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2006/068102
(87) 国際公開番号 W02007/054470
(87) 国際公開日 平成19年5月18日 (2007. 5. 18)
審査請求日 平成21年11月4日 (2009. 11. 4)
(31) 優先権主張番号 102005053995.5
(32) 優先日 平成17年11月10日 (2005. 11. 10)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
B A S F S E
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
D-67056 Ludwigshafen,
Germany

最終頁に続く

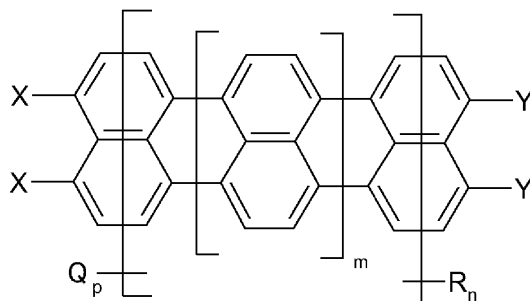
(54) 【発明の名称】 太陽電池中での光増感剤としてのリレン誘導体の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 I

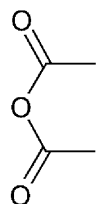
【化 1】



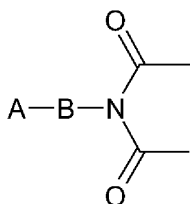
〔式中、置換基及び変数は、以下の意味を有する：

X は、互いに 6 員環を形成しつつ結合して、式 (x 1)、(x 2) もしくは (x 3)

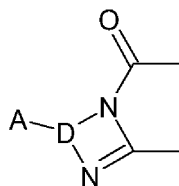
【化 2】



(x1)



(x2)



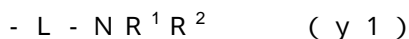
(x3)

10

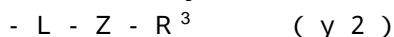
の基となる、又は

両方の X は、基 - C O O M である、

Y は、その両方の基の一方は、式 (y 1)



の基もしくは式 (y 2)



の基であり、もう一方の基は、それぞれ水素である；又は

両方の Y は、水素である

R は、同一もしくは異なる基であって、アリールオキシ、アリールチオ、ヘタリールオキシもしくはヘタリールチオであり、これらの基には、他の飽和もしくは不飽和の 5 員ないし 7 員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1 つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - N R⁴ - 、 - N = C R⁴ - 、 - C O - 、 - S O - 及び / 又は - S O₂ - によって中断されていてよく、その際、全環系は、以下の基 (i) 、 (i i) 、 (i i i) 、 (i v) 及び / 又は (v) によって一置換もしくは多置換されていてよい；

20

(i) C₁ ~ C₃₀ - アルキル、前記 C₁ ~ C₃₀ - アルキルの炭素鎖は、1 つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - N R⁴ - 、 - N = C R⁴ - 、 - C - C - 、 - C R⁴ = C R⁴ - 、 - C O - 、 - S O - 及び / 又は - S O₂ - によって中断されていてよく、かつ前記 C₁ ~ C₃₀ - アルキルは、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、C₁ ~ C₆ - アルキルチオ、- C - C R⁴、- C R⁴ = C R⁴₂、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、- N R⁹ R¹⁰、- N R⁵ C O R⁶、- C O N R⁵ R⁶、- S O₂ N R⁵ R⁶、- C O O R⁷、- S O₃ R⁷、- P R⁷₂、- P O R⁷ R⁷、

30

(ヘテロ)アリール及び / 又は飽和もしくは不飽和の C₄ ~ C₇ - シクロアルキルによって一置換もしくは多置換されていてよく、その後者の炭素骨格は、1 つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - N R⁴ - 、 - N = C R⁴ - 、 - C R⁴ = C R⁴ - 、 - C O - 、 - S O - 及び / 又は - S O₂ - によって中断されていてよく、その際、前記の (ヘテロ)アリール基及びシクロアルキル基は、それぞれ C₁ ~ C₁₈ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい；

40

(i i) C₃ ~ C₈ - シクロアルキル、前記の C₃ ~ C₈ - シクロアルキルの炭素骨格は、1 つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - N R⁴ - 、 - N = C R⁴ - 、 - C R⁴ = C R⁴ - 、 - C O - 、 - S O - 及び / 又は - S O₂ - によって中断されていてよく、かつ前記の C₃ ~ C₈ - シクロアルキルには、他の飽和もしくは不飽和の 5 員ないし 7 員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1 つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - N R⁴ - 、 - N = C R⁴ - 、 - C R⁴ = C R⁴ - 、 - C O - 、 - S O - 及び / 又は - S O₂ - によって中断されていてよく、その際、全環系は、C₁ ~ C₁₈ - アルキル、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、C₁ ~ C₆ - アルキルチオ、- C - C R⁴、- C R⁴ = C R⁴₂、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、- N R⁹ R¹⁰、- N R⁵ C O R⁶、- C O N R⁵ R⁶、- S O₂ N R⁵ R⁶、- C O O R⁷、- S O₃ R⁷、- P R⁷₂ 及び / 又は - P O R⁷ R⁷ によって一置換もしくは多置換されていてよい；

50

、 $-SO-$ 及び / 又は $-SO_2-$ によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、 $-C \quad CR^4$ 、 $-CR^4 = CR^4$ 、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 $-NR^9R^{10}$ 、 $-NR^5COR^6$ 、 $-CONR^5R^6$ 、 $-SO_2NR^5R^6$ 、 $-COOR^7$ 、 $-SO_3R^7$ 、 $-PR^7_2$ 、 $-POR^7R^7$ 、(ヘテロ)アリール、(ヘテロ)アリールオキシ及び / 又は(ヘテロ)アリールチオによって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、前記の(ヘテロ)アリール基は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 $-NR^9R^{10}$ 、 $-NR^5COR^6$ 、 $-CONR^5R^6$ 、 $-SO_2NR^5R^6$ 、 $-COOR^7$ 、 $-SO_3R^7$ 、 $-PR^7_2$ 、 $-POR^7R^7$ によって一置換もしくは多置換されていてよい；

10

(i v) 基 - U - アリール、前記のアリールは、前記のアリール基 (i i i) についての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、U は、基 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ もしくは $-SO_2-$ を意味する；

(v) $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、 $-C \quad CR^4$ 、 $-CR^4 = CR^4$ 、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 $-NR^9R^{10}$ 、 $-NR^5COR^6$ 、 $-CONR^5R^6$ 、 $-SO_2NR^5R^6$ 、 $-COOR^7$ 、 $-SO_3R^7$ 、 $-PR^7_2$ 及び / 又は $-POR^7R^7$ ；

Q は、アミノ基 $-NR^1R^2$ である；

B は、 $C_1 \sim C_6$ - アルキレン、フェニレンもしくは前記の基の組み合わせであり、その際、前記フェニレン基は、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル、ニトロ、シアノ及び / 又はハロゲンによって一置換もしくは多置換されていてよい；

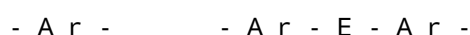
20

A は、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ もしくは $-PO_3M_2$ である；

D は、フェニレン、ナフチレンもしくはピリジレンであり、前記基は、それぞれ $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、ヒドロキシ、ニトロ及び / 又はハロゲンによって一置換もしくは多置換されていてよい；

M は、水素、一価もしくは二価の金属カチオン、環状アミンのアンモニウム塩、グアニジニウム塩もしくは $[NR^5_4]^+$ である；

L は、化学結合又は直接的にもしくはエチニレンもしくはエチニレンを介してリレン骨格に結合された式



30

のアリーレン基もしくはヘタリーレン基であり、式中の(ヘテロ)アリーレン基 Ar は、同一もしくは異なってよく、ヘテロ原子を環原子として有してよく、かつ / 又は縮合された飽和もしくは不飽和の 5 員ないし 7 員の環であって同様にヘテロ原子を有してよい環を有してよく、その際、全環系は、フェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルチオ及び / 又は $-NR^5R^6$ によって一置換もしくは多置換されていてよい；

E は、化学結合又は基 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-C \quad C-$ 、 $-CR^4 = CR^4$ - もしくは $C_1 \sim C_6$ - アルキレンである；

R^1 、 R^2 は、互いに無関係に、基 R についての置換基として挙げたアルキル基 (i)、シクロアルキル基 (i i) もしくは(ヘテロ)アリール基 (i i i) の 1 つである；又は R^1 、 R^2 は、互いに結合して、窒素原子を有する飽和もしくは不飽和の 5 員ないし 7 員の環となり、前記環の炭素鎖は、1 つ以上の基 $-O-$ 、 $-S-$ 及び / 又は $-NR^4-$ によって中断されていてよく、前記環には、1 もしくは 2 つの不飽和もしくは飽和の 4 員ないし 8 員の環が縮合されていてよく、後者の環の炭素鎖は、同様にこれらの基及び / 又は $-N=$ によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルチオ及び / 又は $-NR^5R^6$ によって置換されていてよい $C_1 \sim C_{24}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい(ヘテロ)アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルチオ及び / 又は $-NR^5R^6$ によって一置換もしくは多置換されていてよい；

40

50

Z は、 $-O-$ もしくは $-S-$ である；

R^3 は、前記の基 R についての置換基として挙げたアルキル基 (i) もしくは (ヘテロ) アリール基 ($i i i$) の 1 つである；

R^4 は、水素もしくは $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、その際、基 R^4 は、それが複数存在する場合には、同一もしくは異なってよい；

R^5 、 R^6 は、互いに無関係に、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、アリールもしくはヘタリールである；

前記の $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルの炭素鎖は、1 つ以上の基 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 及び / 又は $-SO_2-$ によって中断されていてよく、かつ $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ及び / 又は $-COOR^8$ によって一置換もしくは多置換されていてよい；

10

前記のアリールもしくはヘタリールには、それぞれ他の飽和もしくは不飽和の 5 員ないし 7 員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1 つ以上の基 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 及び / 又は $-SO_2-$ によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、基 R^5 は、それが複数存在する場合には、同一もしくは異なってよい；

R^7 は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、アリールもしくはヘタリールである；

前記の $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルの炭素鎖は、1 つ以上の基 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 及び / 又は $-SO_2-$ によって中断されていてよく、かつ前記の $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルは、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ及び / 又は $-COOR^8$ によって一置換もしくは多置換されていてよい；

20

前記のアリールもしくはヘタリールには、それぞれ他の飽和もしくは不飽和の 5 員ないし 7 員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1 つ以上の基 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 及び / 又は $-SO_2-$ によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、基 R^7 は、それが複数存在する場合には、同一もしくは異なってよい；

R^8 は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルである；

30

R^9 、 R^{10} は、 $C_1 \sim C_{30}$ - アルキル、アリールもしくはヘタリールである；

前記の $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルの炭素鎖は、1 つ以上の基 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-N=CR^4-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-CR^4=CR^4-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 及び / 又は $-SO_2-$ によって中断されていてよく、かつ前記の $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルは、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、 $-C \equiv CR^4$ 、 $-CR^4=CR^4_2$ 、ヒドロキシ、 $-NR^5R^6$ 、 $-NR^5COR^6$ 、(ヘテロ) アリール及び / 又は飽和もしくは不飽和の $C_4 \sim C_7$ - シクロアルキルによって一置換もしくは多置換されていてよく、後者の基の炭素骨格は、1 つ以上の基 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-N=CR^4-$ 及び / 又は $-CR^4=CR^4-$ によって中断されていてよく、その際、前記の (ヘテロ) アリール基及びシクロアルキル基は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい；

40

前記のアリールもしくはヘタリールには、他の飽和もしくは不飽和の 5 員ないし 7 員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1 つ以上の基 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-N=CR^4-$ 、 $-CR^4=CR^4-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 及び / 又は $-SO_2-$ によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、 $-C \equiv CR^4$ 、 $-CR^4=CR^4_2$ 、ヒドロキシ、 $-NR^5R^6$ 、 $-NR^5COR^6$ 、(ヘテロ) アリール、(ヘテロ) アリールオキシ及び / 又は (ヘテロ) アリールチオによって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、前記の (ヘテロ) アリール基は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、ヒドロキシ、 $-NR^5R^6$ 及び / 又は $-NR^5COR^6$ によって一置換もしくは多置換されていてよい；又は

50

R^9 、 R^{10} は、窒素原子と結合して、飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環となり、前記環の炭素鎖は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 及び / 又は - NR^4 - によって中断されていてよく、前記環には、1もしくは2つの不飽和もしくは飽和の4員ないし8員の環が縮合されていてよく、後者の環の炭素鎖は、同様にこれらの基及び / 又は - N = によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルチオ及び / 又は - NR^5R^6 によって置換されていてよい $C_1 \sim C_{24}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい (ヘテロ) アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルチオ及び / 又は - NR^5R^6 によって一置換もしくは多置換されていてよい；

mは、0、1もしくは2である；

10

nは、m = 0もしくは1の場合に、0、2もしくは4である；

nは、m = 2の場合に、0、4もしくは6である；

pは、m = 0の場合に、0、2もしくは4であり、その際、n + pが2もしくは4であるか、又は0であってもよいが、それは、両方の基Xが互いに、6員環を形成しつつ、式 (x 1) もしくは (x 2) の基となる場合か、両方が基 - COOM を意味する場合と、両方の基Yの一方が、式 (y 1) もしくは (y 2) の基であり、かつもう一方が水素を意味する場合であり、その際、基 (y 1) 中の両方の基 R^1 もしくは R^2 の少なくとも1つは、前記の基Rについての置換基として挙げた (ヘテロ) アリール基 (i i i) の1つを意味するが、それはLが化学結合を表す場合である；

pは、m = 1の場合に、0、2もしくは4であり、その際、n + pは、0、2もしくは4である；

20

pは、m = 2の場合に、0、4もしくは6であり、その際、n + pは、0、4もしくは6である]で示されるリレン誘導体又はリレン誘導体の混合物を太陽電池中での光増感剤として用いる使用。

【請求項2】

請求項1に記載の使用であって、式I中の置換基及び変数が以下の意味を有する：

Xは、互いに6員環を形成しつつ結合して、式 (x 1) の基となる、又は両方のXは、基 - COOM である；

Yは、その両方の基の一方は、式 (y 1) もしくは式 (y 2) の基であり、もう一方の基は、それぞれ水素である；

30

Rは、フェノキシもしくはチオフェノキシであり、前記基は、それぞれ以下の同一もしくは異なる基 (i)、(i i)、(i i i)、(i v) 及び / 又は (v) によって一置換もしくは多置換されていてよい；

(i) $C_1 \sim C_{30}$ - アルキル、前記 $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルの炭素鎖は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - NR^4 - 、 - C - C - 、 - $CR^4 = CR^4$ - 及び / 又は - CO - 及び / 又は - SO_2 - によって中断されていてよく、かつ前記 $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルは、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ及び / 又はアリールによって一置換もしくは多置換されていてよく、前記のアリールは、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルもしくは $C_1 \sim C_6$ - アルコキシによって一置換もしくは多置換されていてよい；

(i i) $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキル、前記の $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキルの炭素骨格は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - NR^4 - 、 - $CR^4 = CR^4$ - 及び / 又は - CO - によって中断されていてよく、かつ前記の $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキルは、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ及び / 又は $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオによって一置換もしくは多置換されていてよい；

40

(i i i) アリールもしくはヘタリール、前記のアリールもしくはヘタリールには、それぞれ他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - NR^4 - 、 - N = CR^4 - 、 - $CR^4 = CR^4$ - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO_2 - によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 - C = CR^4_2 - 、 - $CR^4 = CR^4_2$ - 、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、 - NR^9R^{10} - 、 - NR^5COR^6 - 、 - CONR⁵R⁶ - 、 - S

50

$O_2NR^5R^6$ 、 $-COOR^7$ 、 $-SO_3R^7$ 、(ヘテロ)アリール、(ヘテロ)アリールオキシ及び/又は(ヘテロ)アリールチオによって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、前記の(ヘテロ)アリール基は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ及び/又はシアノによって一置換もしくは多置換されていてよい；

(iv)基-U-アリール、前記のアリールは、前記のアリール基(iii)についての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、Uは、基-O-、-S-、 $-NR^4$ -、 $-CO$ -、 $-SO$ -もしくは $-SO_2$ -を意味する；

(v) $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ -アルキルチオ、 $-C \equiv CR^4$ 、 $-CR^4 = CR^4$ ₂、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 $-NR^9R^{10}$ 、 $-NR^5COR^6$ 、 $-CONR^5R^6$ 、 $-SO_2NR^5R^6$ 、 $-COOR^7$ 及び/又は $-SO_3R^7$ ；

Mは、水素、一価もしくは二価の金属カチオン、環状アミンのアンモニウム塩、グアニジニウム塩もしくは $[NR^5_4]^+$ である；

Lは、化学結合又はフェニレンである；

R^1 、 R^2 は、同一もしくは異なるフェニル基であり、前記フェニル基は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ -アルキルチオ、 $-NR^5R^6$ 及び/又はフェノキシ及び/又はフェニルチオによって一置換もしくは多置換されていてよく、後者の基は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ -アルキルチオ及び/又は $-NR^5R^6$ によって一置換もしくは多置換されていてよい；又は

R^1 、 R^2 は、窒素原子と結合して、ピペリジル環系、ピロリジニル環系、ジベンゾピリル環系、ジベンゾ-1,4-オキシラニル環系、ジベンゾ-1,4-チアジニル環系、ジベンゾ-1,4-ピラジニル環系もしくはジベンゾピペリジル環系となり、前記環系は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルチオ及び/又は $-NR^5R^6$ によって置換されていてよい $C_1 \sim C_{24}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル及び/又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい(ヘテロ)アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルチオ及び/又は $-NR^5R^6$ によって一置換もしくは多置換されていてよい；

Zは、-O-もしくは-S-である；

R^3 は、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、フェニルである；

前記の $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルの炭素鎖は、1つ以上の基-O-、-S-及び/又は $-NR^4$ -によって中断されていてよく、かつ前記の $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルは、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、ヒドロキシ及び/又はアリールによって一置換もしくは多置換されていてよく、後者の基は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルもしくは $C_1 \sim C_6$ -アルコキシによって一置換もしくは多置換されていてよい；

前記のフェニルは、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ -アルキルチオ、 $-NR^5R^6$ 及び/又はフェノキシ及び/又はフェニルチオによって一置換もしくは多置換されていてよく、後者の基は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ -アルキルチオ及び/又は $-NR^5R^6$ によって一置換もしくは多置換されていてよい；

R^4 は、水素もしくは $C_1 \sim C_6$ -アルキルである；

R^5 、 R^6 は、互いに無関係に、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、アリールもしくはヘタリールである；

前記の $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルは、 $C_1 \sim C_6$ -アルコキシ、ヒドロキシ、ハロゲン及び/又はシアノによって一置換もしくは多置換されていてよい；

前記のアリールもしくはヘタリールは、それぞれ $C_1 \sim C_6$ -アルキル及び/又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、基 R^5 は、それが複数存在する場合には、同一もしくは異なってよい；

R^7 は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、アリールもしくはヘタリールである；

前記の $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルは、 $C_1 \sim C_6$ -アルコキシ、ヒドロキシ、ハロゲン及び/又はシアノによって一置換もしくは多置換されていてよい；

前記のアリールもしくはヘタリールは、それぞれ $C_1 \sim C_6$ -アルキル及び/又は前記のア

10

20

30

40

50

ルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい；
 R^9 、 R^{10} は、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、アリアルもしくはヘタリアルである；
 前記の $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルの炭素鎖は、1つ以上の基 - O -、- S -、- NR^4 -、- $N = CR^4$ -、- C - C - 及び / 又は - $CR^4 = CR^4$ - によって中断されていてよく、かつ
 前記の $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルは、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ -アルキルチオ、- C - CR^4 、- $CR^4 = CR^4$ 、ヒドロキシ、- NR^5R^6 、- NR^5COR^6 及び / 又は (ヘテロ) アリアルによって一置換もしくは多置換されていてよく、後者の基は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい；

前記のアリアルもしくはヘタリアルには、他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基 - O -、- S -、- NR^4 -、- $N = CR^4$ -、- $CR^4 = CR^4$ -、- CO -、- SO - 及び / 又は - SO_2 - によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ -アルキルチオ、- C - CR^4 、- $CR^4 = CR^4$ 、ヒドロキシ、- NR^5R^6 、- NR^5COR^6 、(ヘテロ) アリアル、(ヘテロ) アリアルオキシ及び / 又は (ヘテロ) アリアルチオによって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、前記の (ヘテロ) アリアル基は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、ヒドロキシ、- NR^5R^6 及び / 又は - NR^5COR^6 によって一置換もしくは多置換されていてよい；又は R^9 、 R^{10} は、窒素原子と結合して、ピペリジル環系、ピロリジニル環系、ジベンゾピリル環系、ジベンゾ - 1, 4 - オキシラニル環系、ジベンゾ - 1, 4 - チアジニル環系、ジベンゾ - 1, 4 - ピラジニル環系もしくはジベンゾピペリジル環系となり、前記環系は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルチオ及び / 又は - NR^5R^6 によって置換されていてよい $C_1 \sim C_{24}$ -アルキルによって一置換もしくは多置換されていてよい；

m は、0、1もしくは2である；

n は、m = 0もしくは1の場合に、4である；

n は、m = 2の場合に、4もしくは6である；

p は、0である

ことを特徴とする使用。

【請求項3】

前記Mにおける一価もしくは二価の金属カチオンが、アルカリ土類金属カチオンもしくはアルカリ金属カチオンである、請求項1又は2に記載の使用。

【請求項4】

請求項1から3までのいずれか1項に記載の式Iの少なくとも1つのリレン誘導体を光増感剤として含有する、色素増感型太陽電池。

【請求項5】

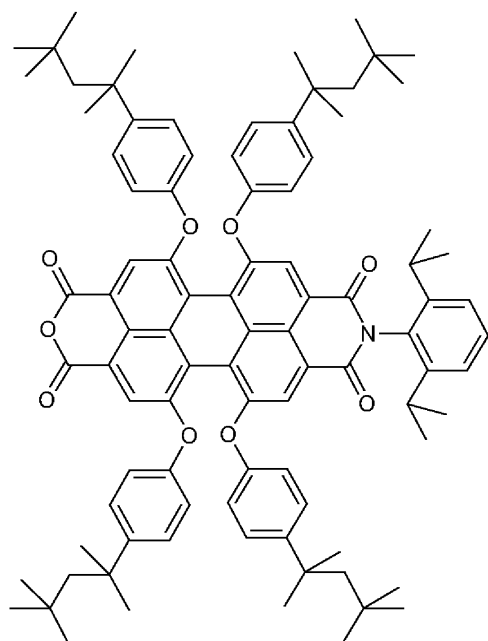
以下のリレン誘導体 I 1 ~ I 49：

10

20

30

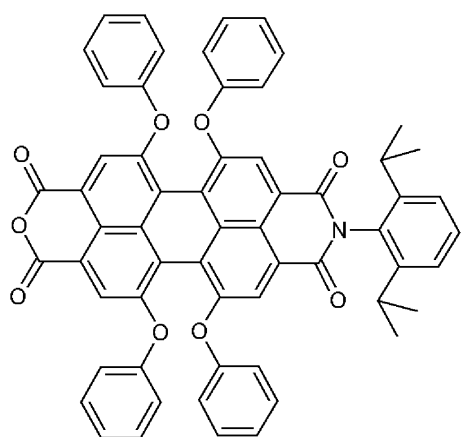
【化 3】



I1

10

【化 4】

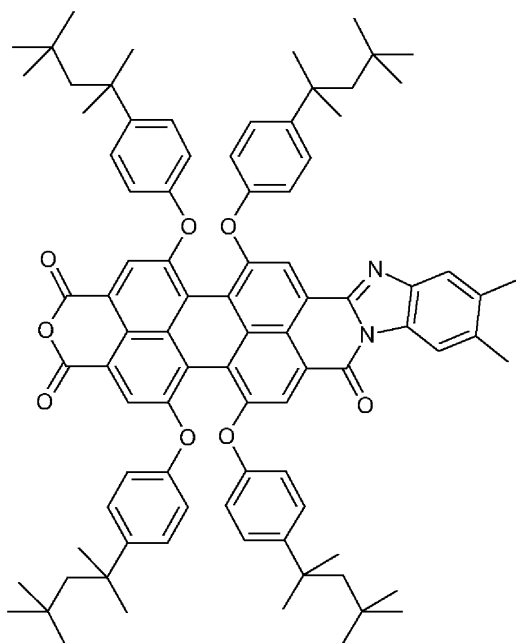


I2

20

30

【化 5】

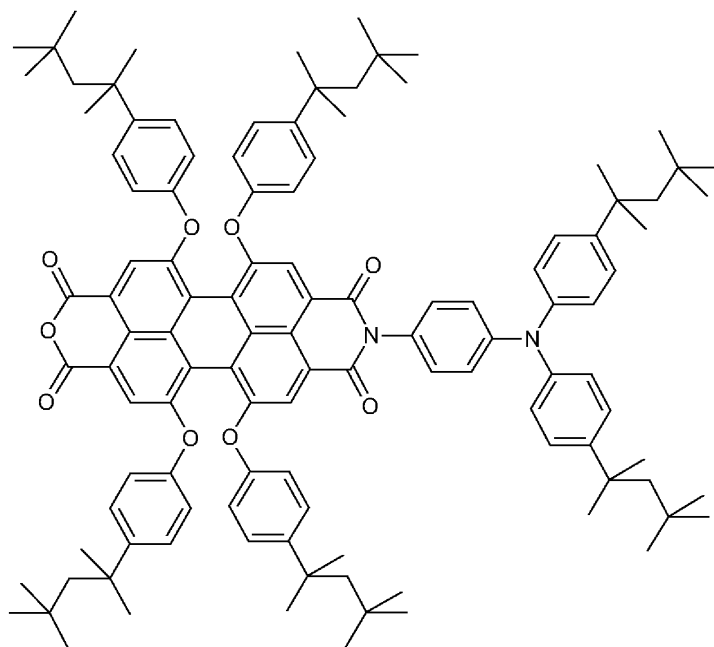


I3

40

50

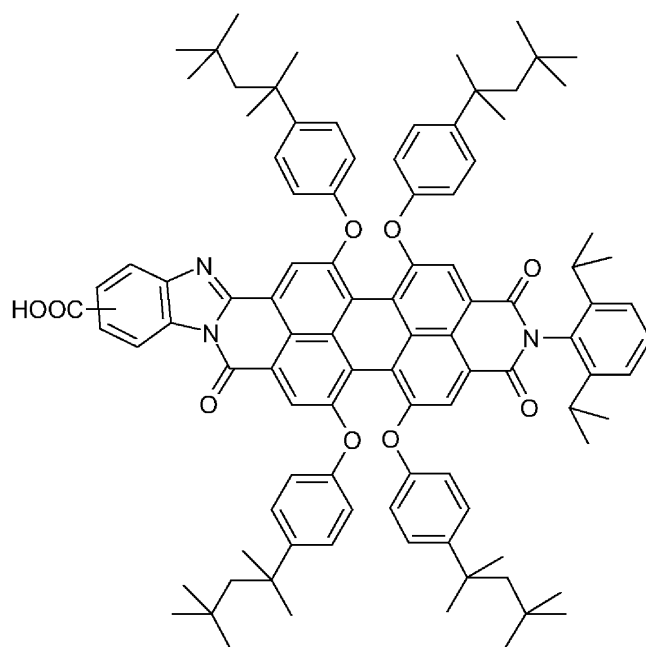
【化 6】



14

10

【化 7】



15

20

30

CC(C)(C)CC(C)(C)c1ccc(Oc2c3c4c5ccccc5c6c4c(=O)oc(=O)c7c3c(Oc8ccc(C(C)(C)CC(C)(C)C)cc8)c2C#Cc9ccc(N(C)C)cc9)cc67)cc1

10

CC(C)CC(C)(C)c1ccc(N(c2ccc(C(C)(C)CC(C)(C)C)cc2)c3ccc4c5ccc6c(=O)oc(=O)c6ccc45)cc1

20

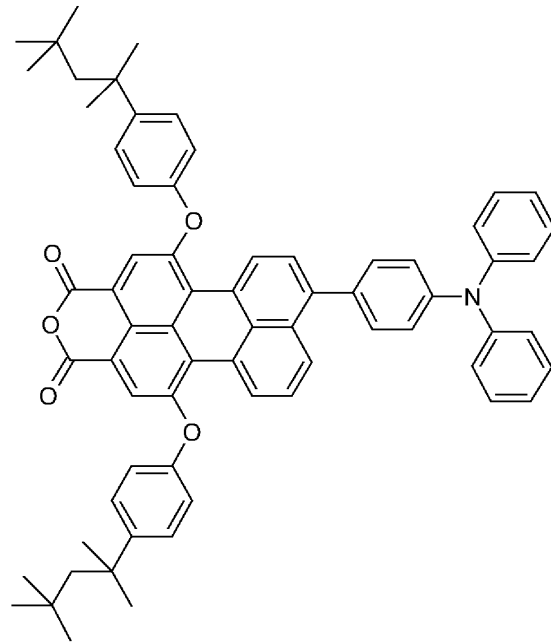
30

CC(C)(C)CC(C)(C)c1ccc(cc1)Oc2c3c4c5ccc6c7ccc8c6c9ccc(N(c1ccc(C(C)(C)CC(C)(C)C)c1)c1ccc(C(C)(C)CC(C)(C)C)c1)c2ccc3C(=O)OC(=O)c45

40

50

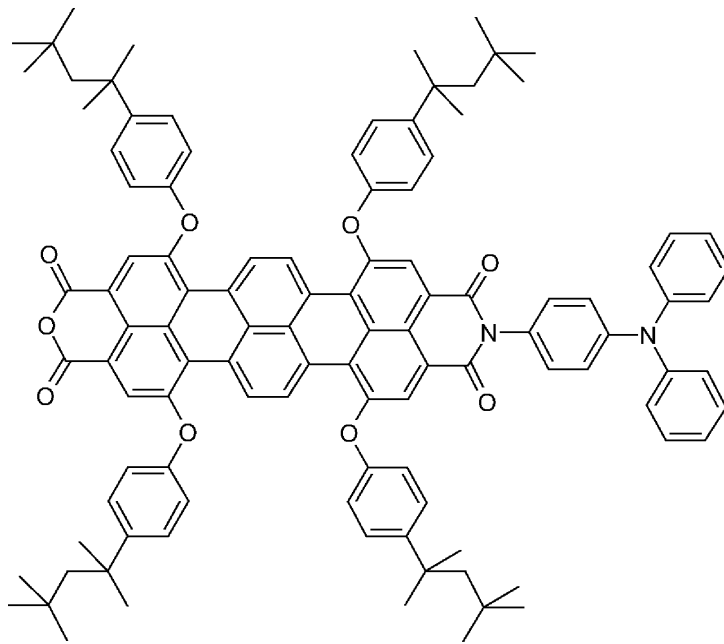
【化 1 1】



I9

10

【化 1 2】

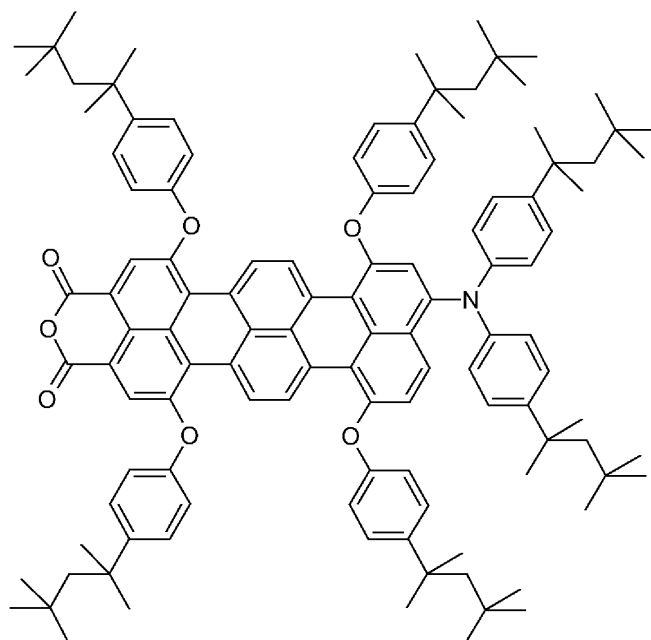


I10

20

30

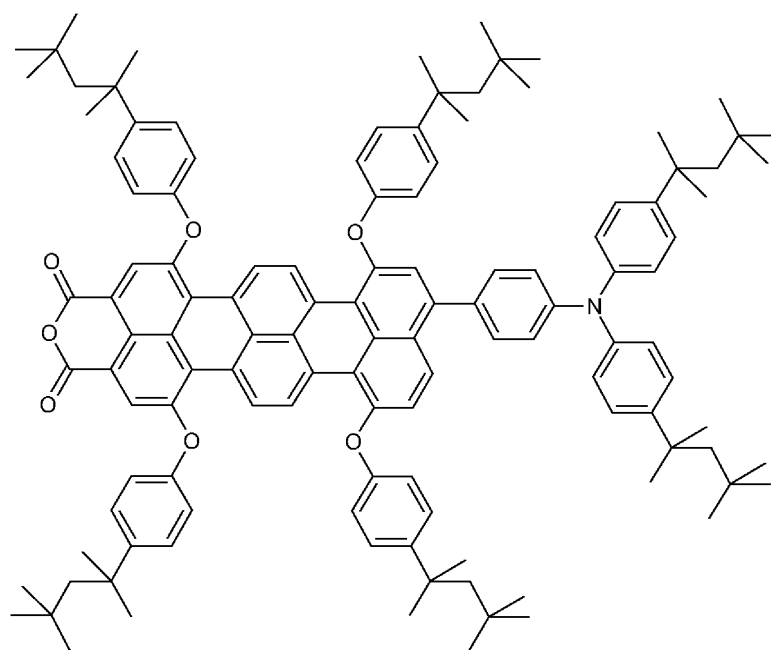
【化 1 3】



111

10

【化 1 4】

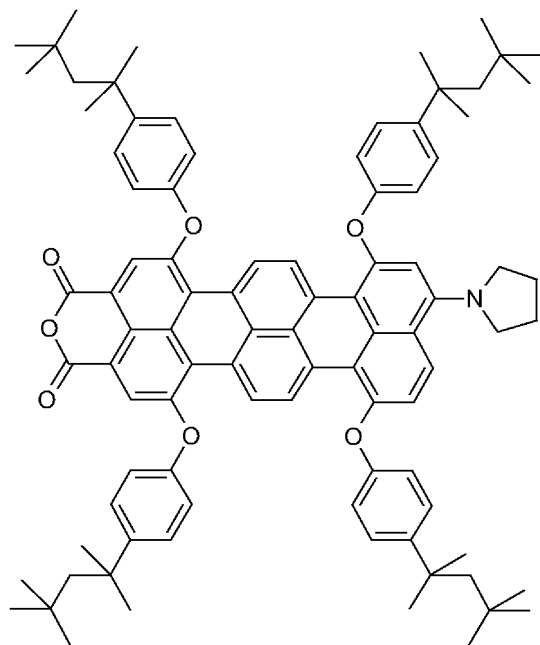


112

20

30

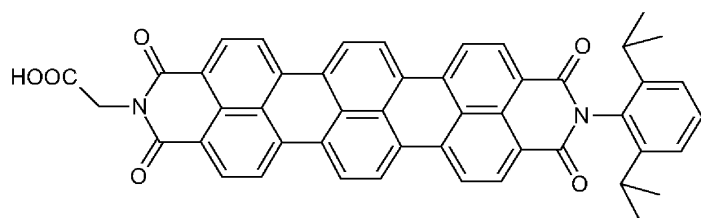
【化 1 5】



I13

10

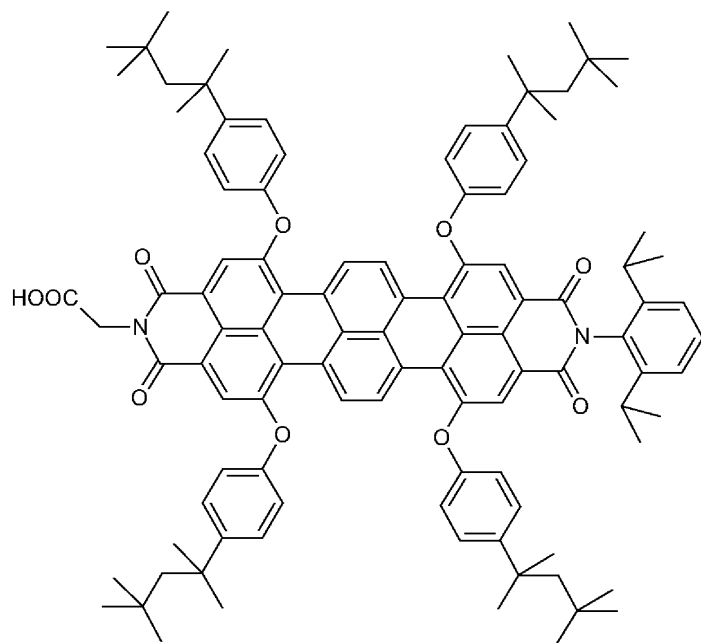
【化 1 6】



I14

20

【化 1 7】

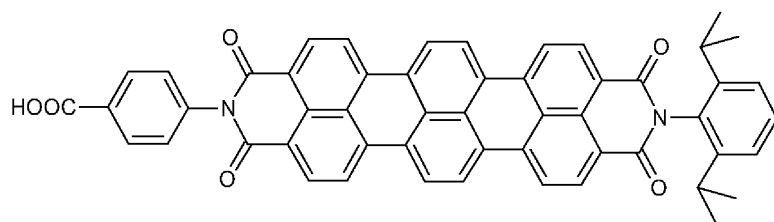


I15

30

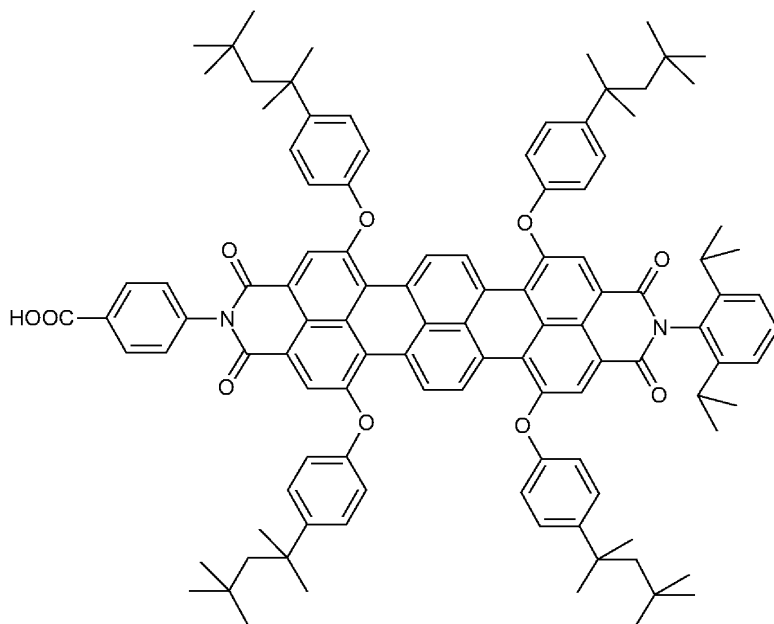
40

【化 1 8】



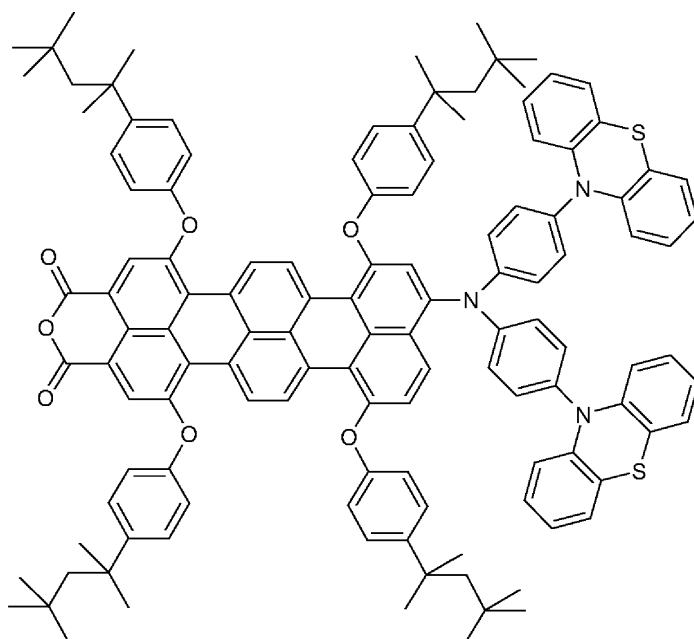
I16

【化 1 9】



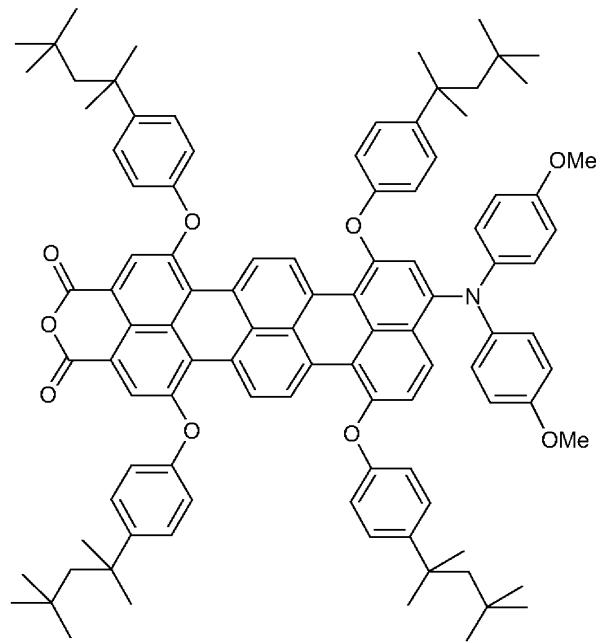
I17

【化 2 0】



I18

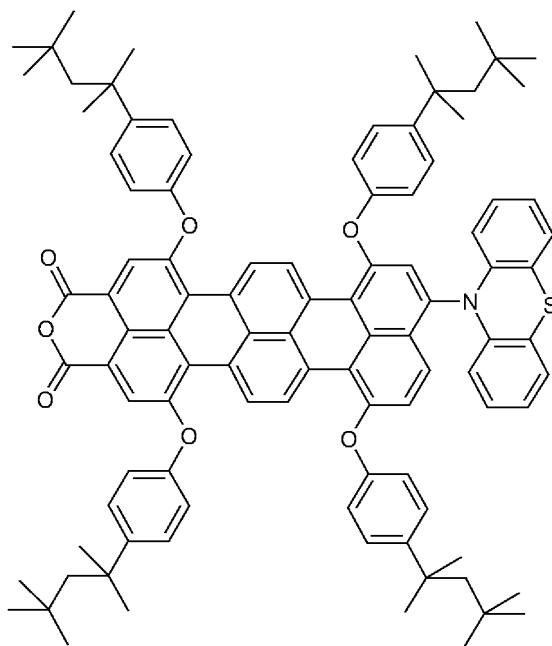
【化 2 1】



119

10

【化 2 2】

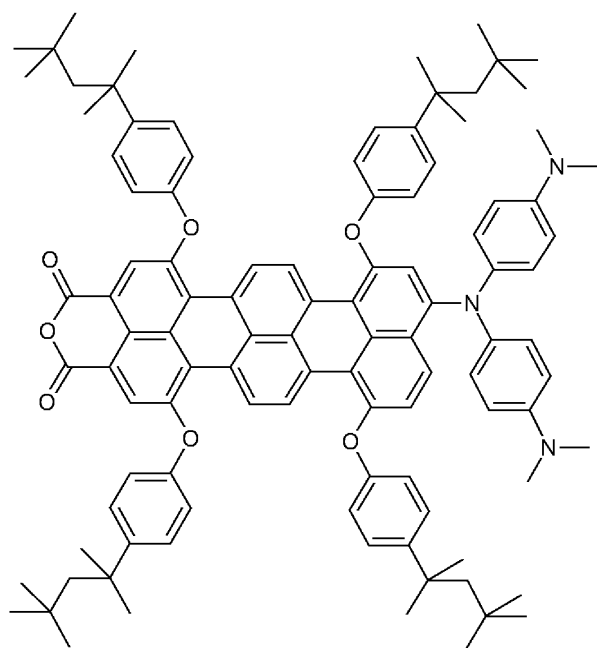


120

20

30

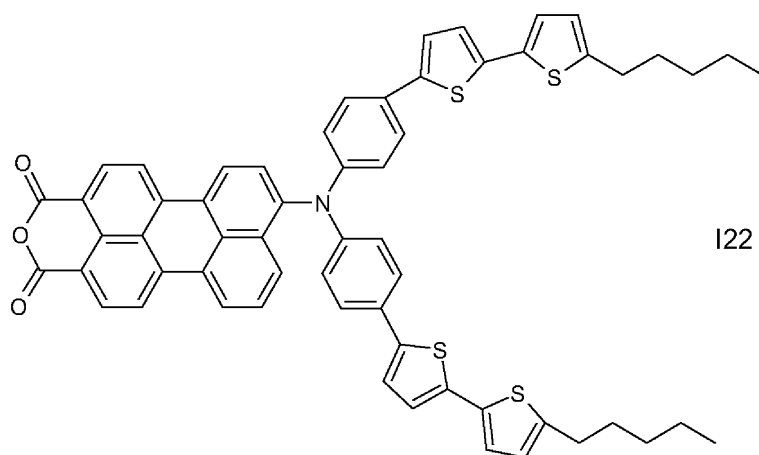
【化 2 3】



I21

10

【化 2 4】

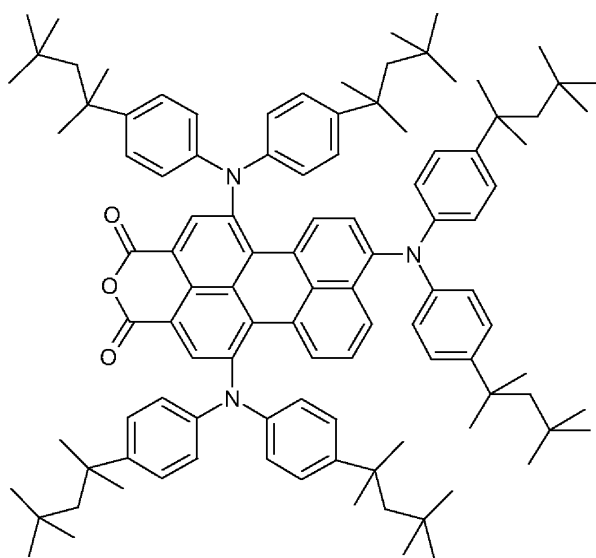


I22

20

30

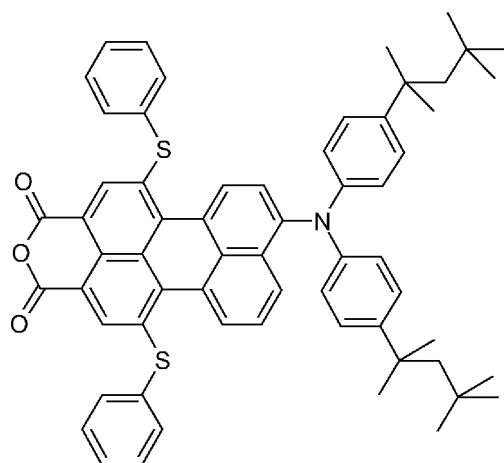
【化 2 5】



I23

40

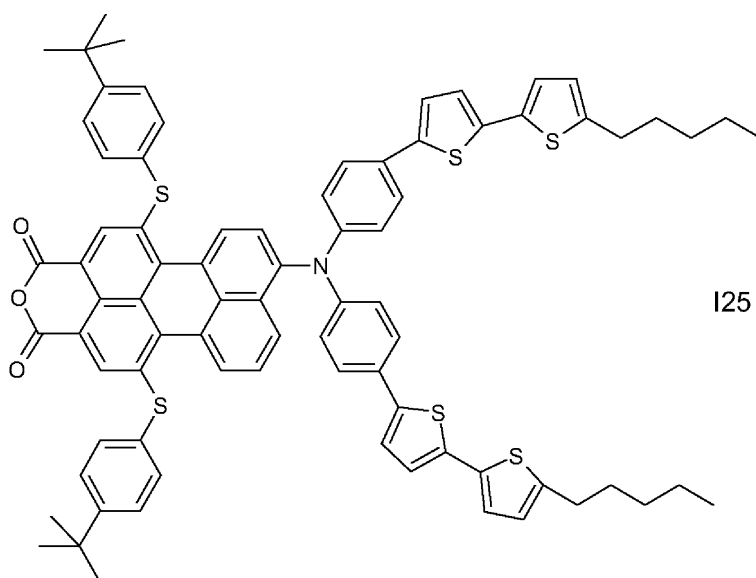
【化 2 6】



I24

10

【化 2 7】

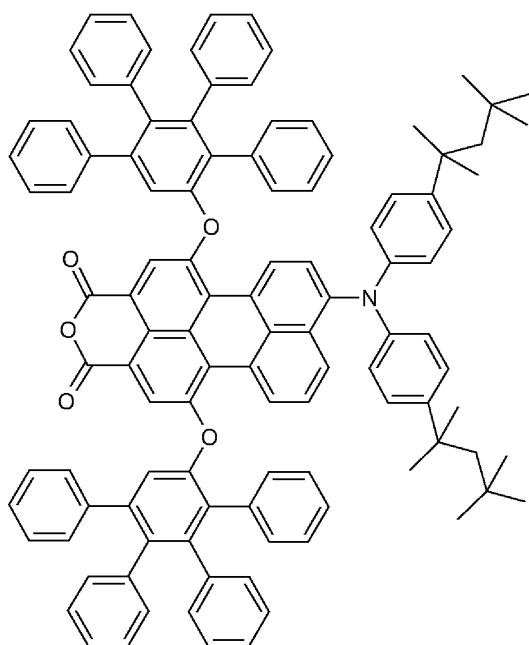


I25

20

30

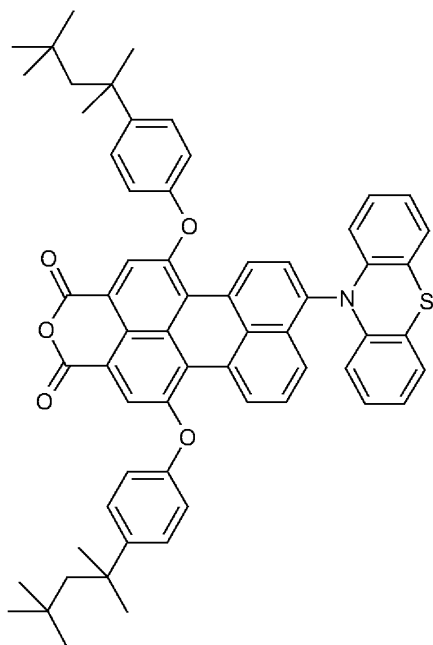
【化 2 8】



I26

40

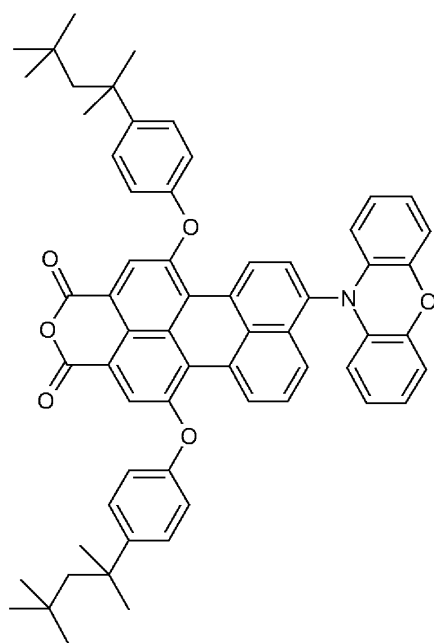
【化 2 9】



127

10

【化 3 0】

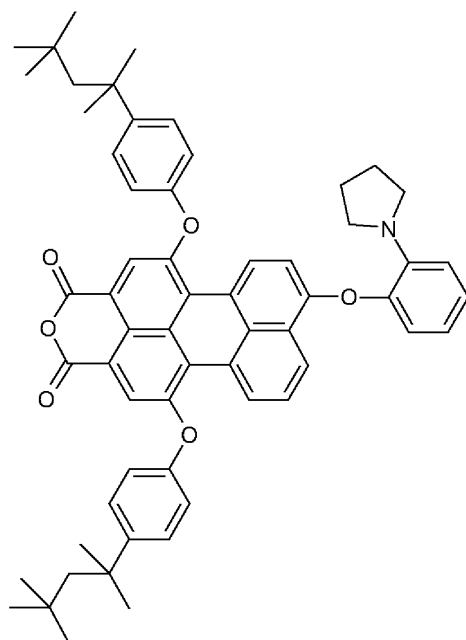


128

20

30

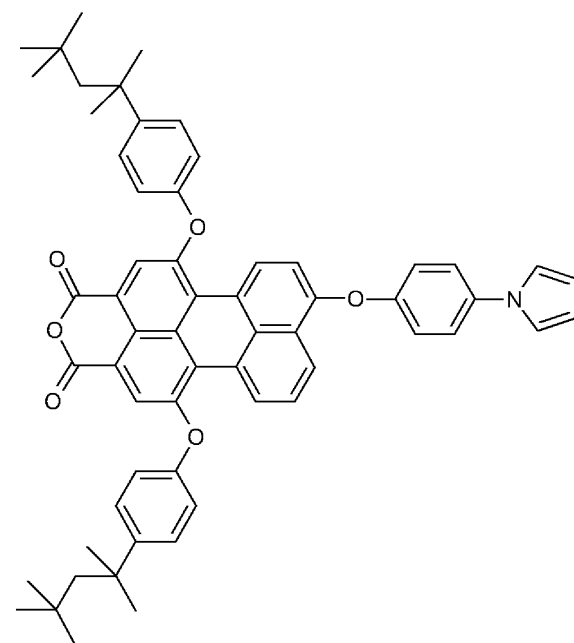
【化 3 1】



129

10

【化 3 2】

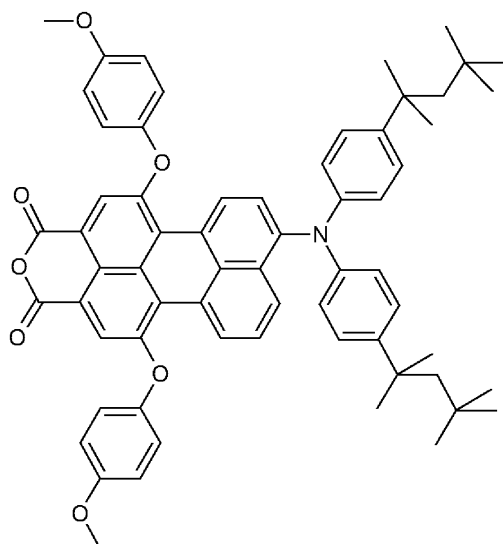


130

20

30

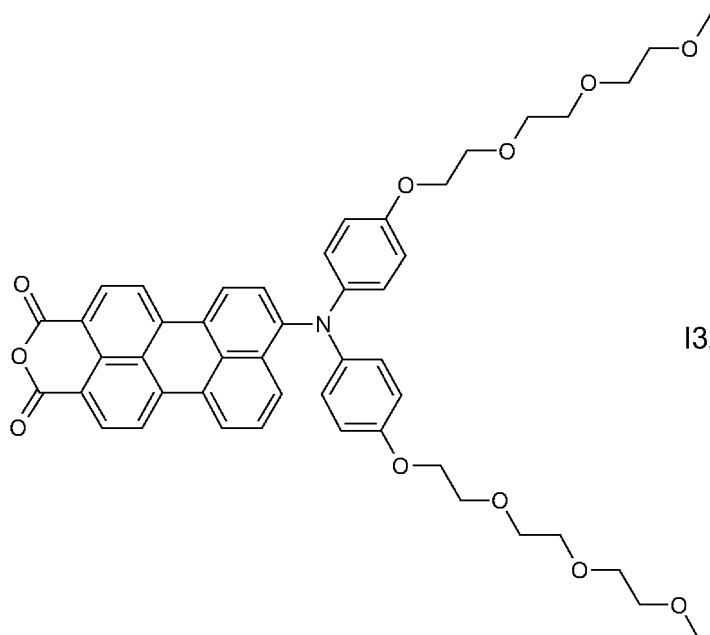
【化 3 3】



131

10

【化 3 4】

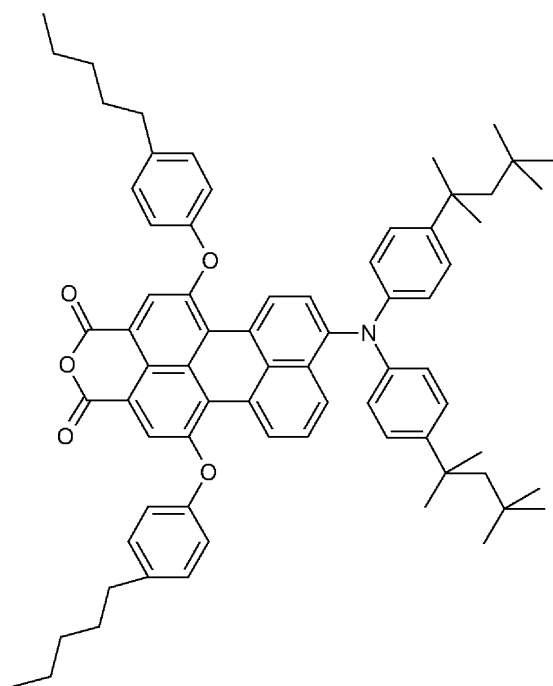


132

20

30

【化 3 5】

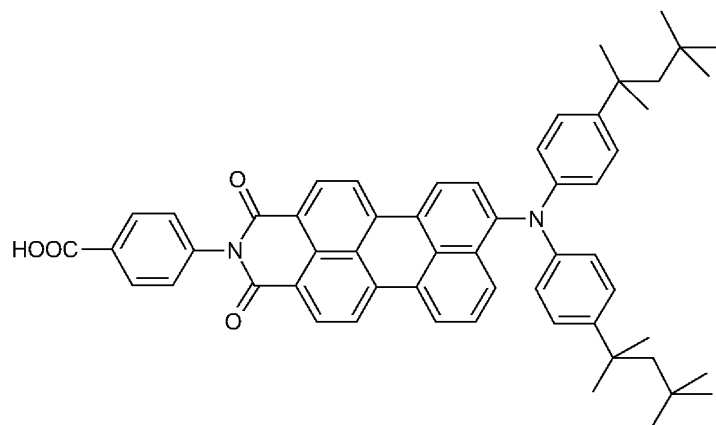


I33

10

20

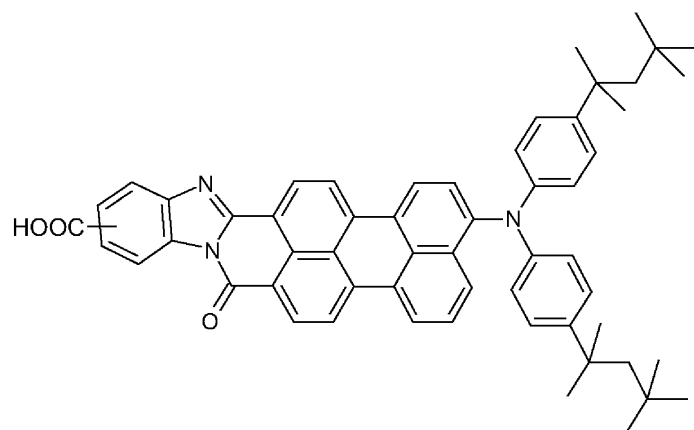
【化 3 6】



I34

30

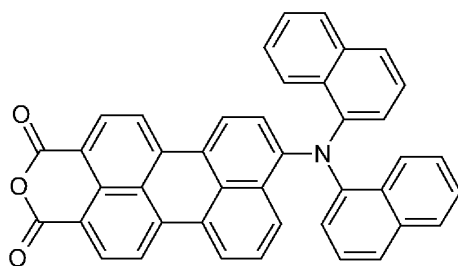
【化 3 7】



I35

40

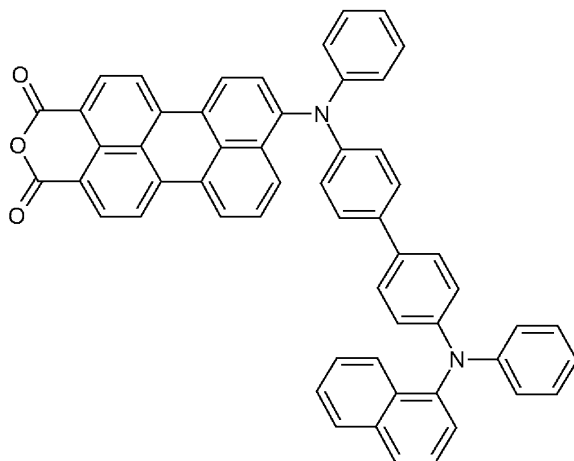
【化 3 8】



I36

【化 3 9】

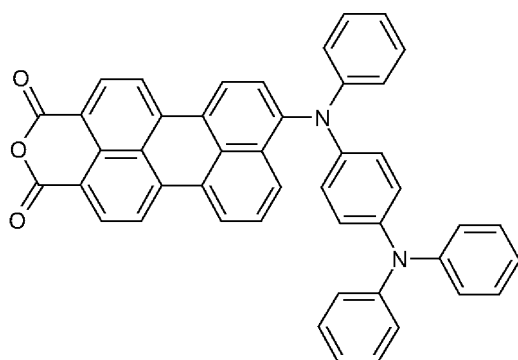
10



I37

20

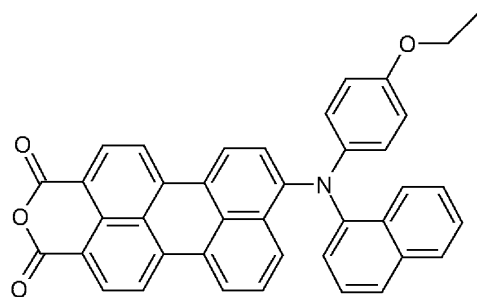
【化 4 0】



I38

30

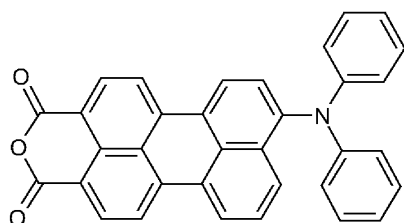
【化 4 1】



I39

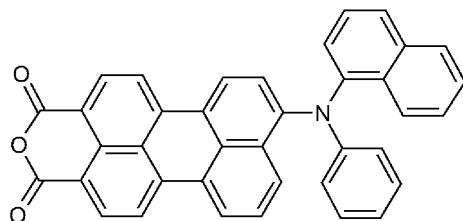
40

【化 4 2】



I40

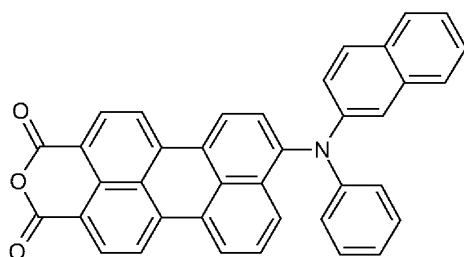
【化 4 3】



I41

10

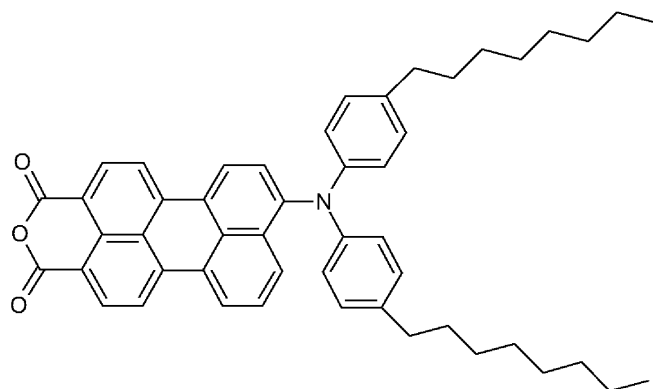
【化 4 4】



I42

20

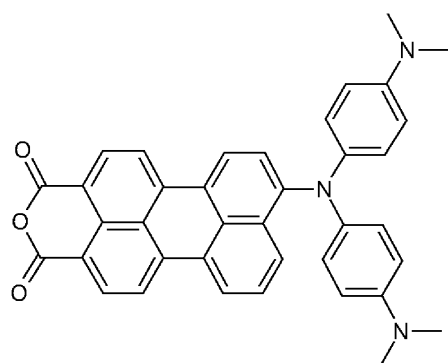
【化 4 5】



I43

30

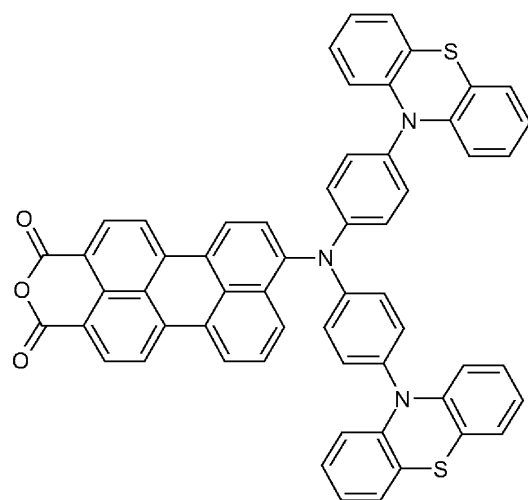
【化 4 6】



I44

40

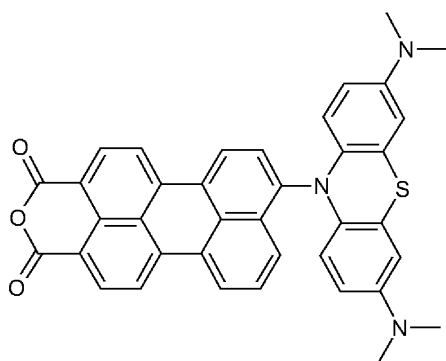
【化 4 7】



145

10

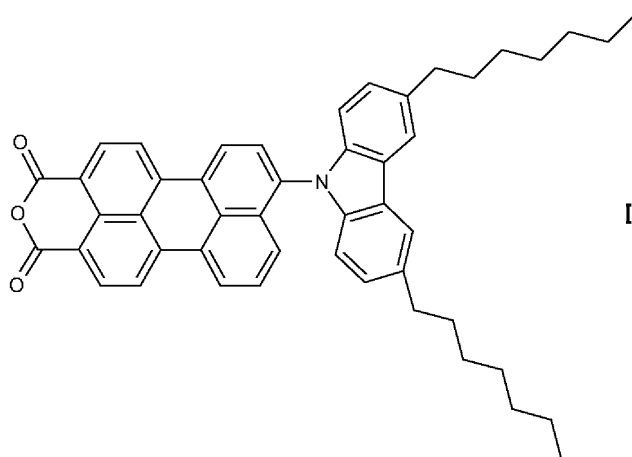
【化 4 8】



146

20

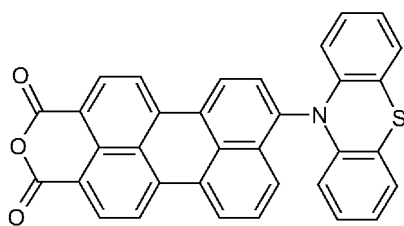
【化 4 9】



147

30

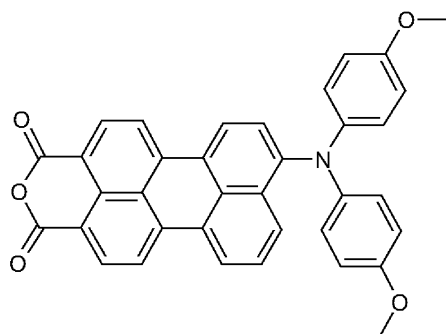
【化 5 0】



148

40

【化 5 1】



I49

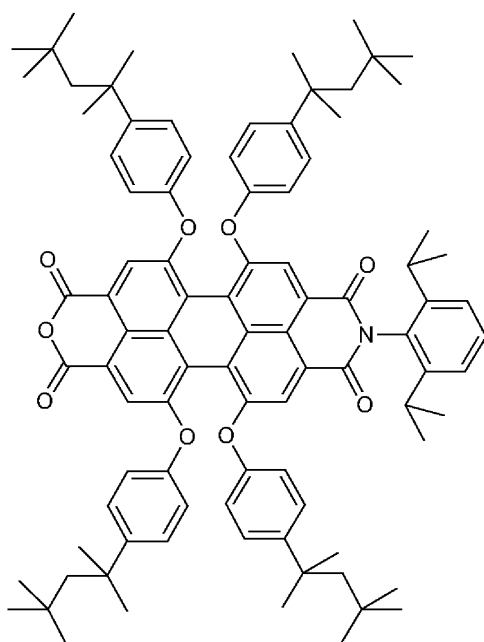
10

から選択されるリレン誘導体又はリレン誘導体の混合物を太陽電池中での光増感剤として用いる使用。

【請求項 6】

以下のリレン誘導体 I 1 ~ I 4 9 :

【化 5 2】

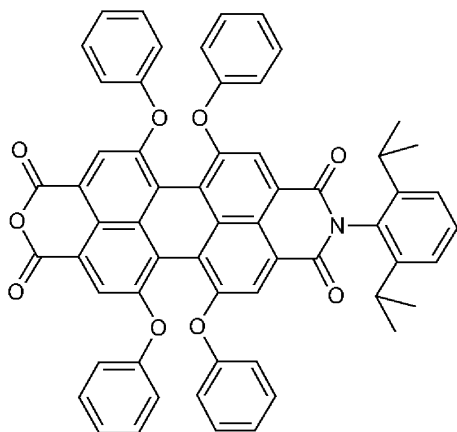


I1

20

30

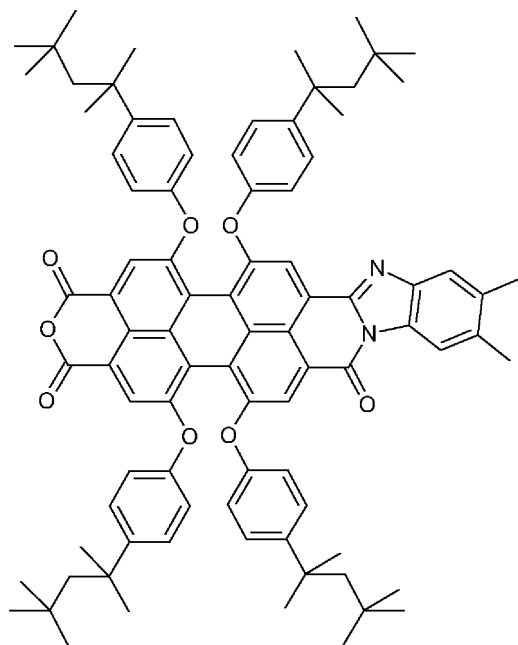
【化 5 3】



I2

40

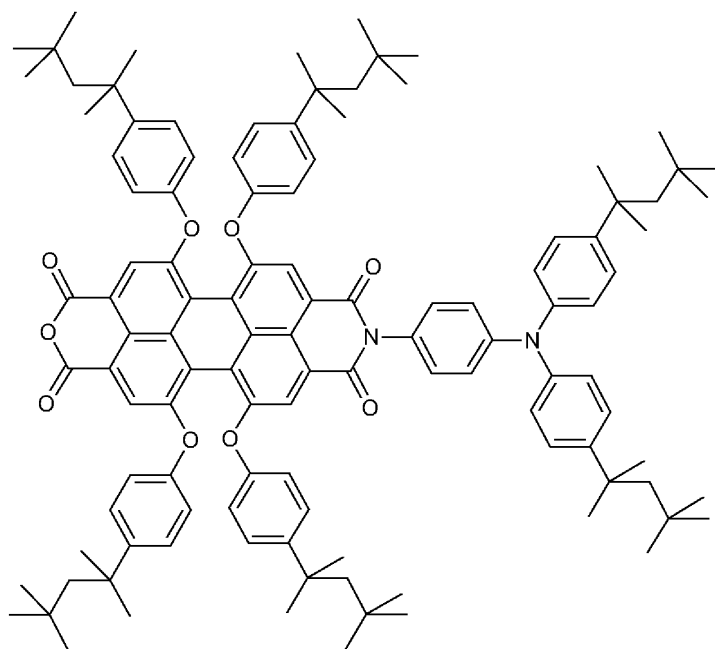
【化 5 4】



I3

10

【化 5 5】

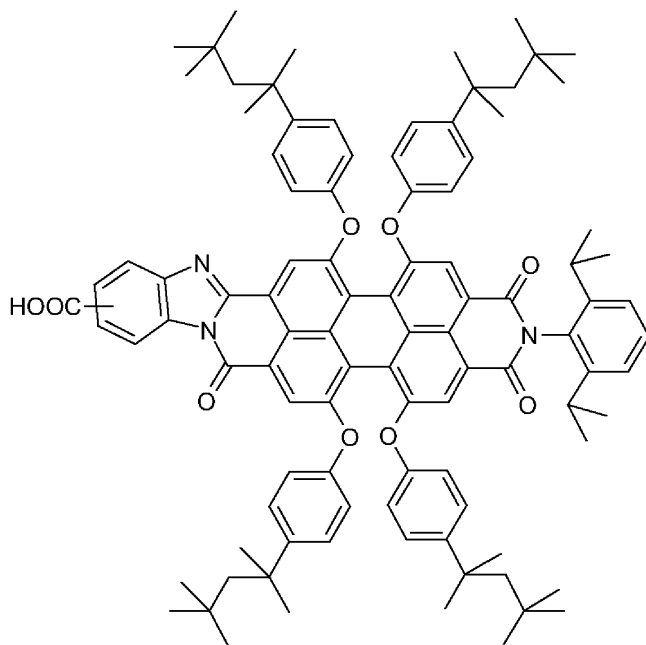


I4

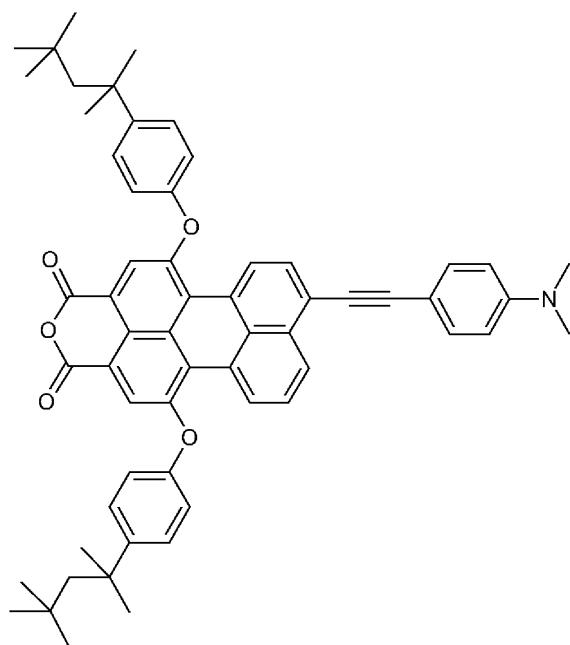
20

30

【化 5 7】



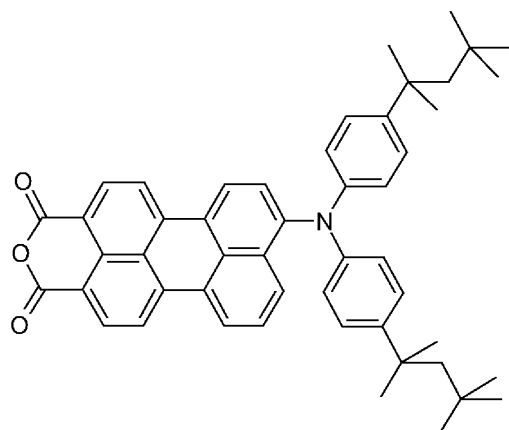
10



20

30

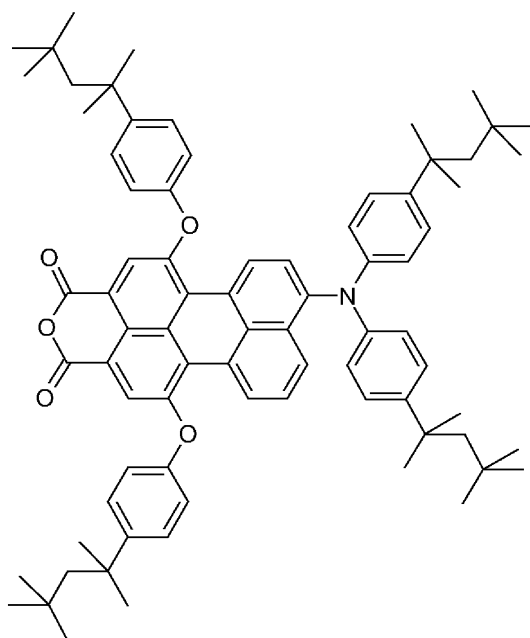
【化 5 8】



17

10

【化 5 9】

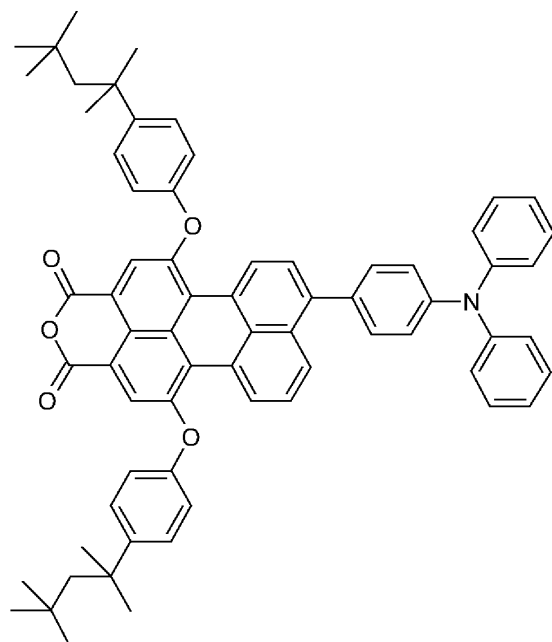


18

20

30

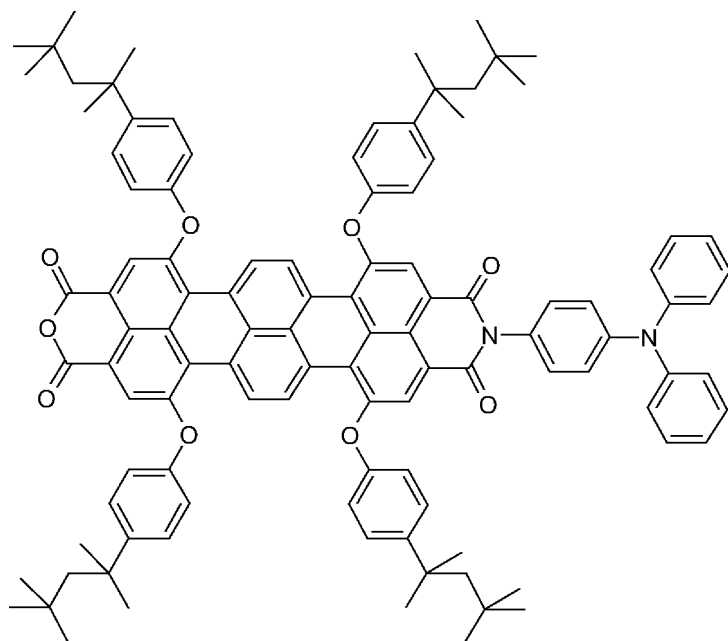
【化 6 0】



19

40

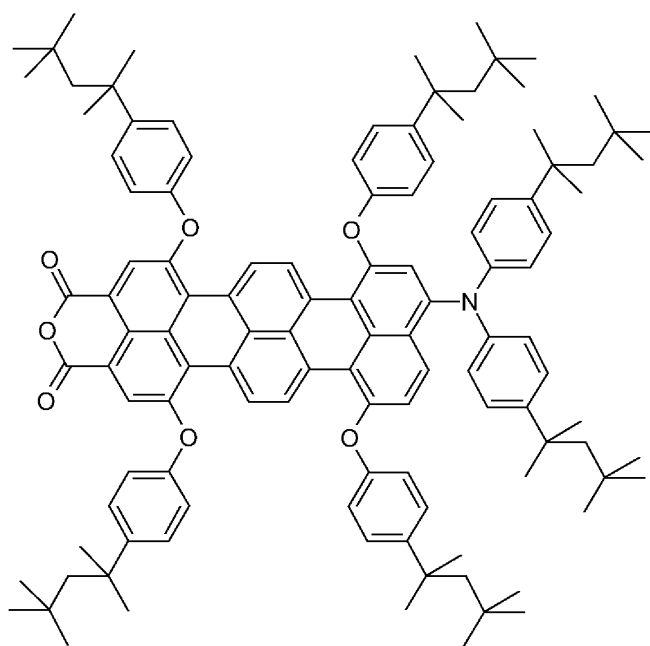
【化 6 1】



I10

10

【化 6 2】

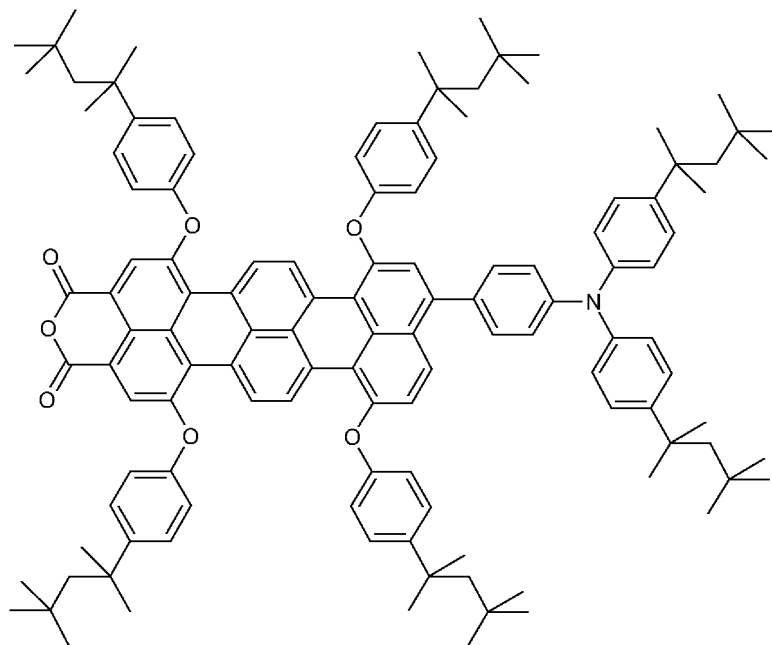


I11

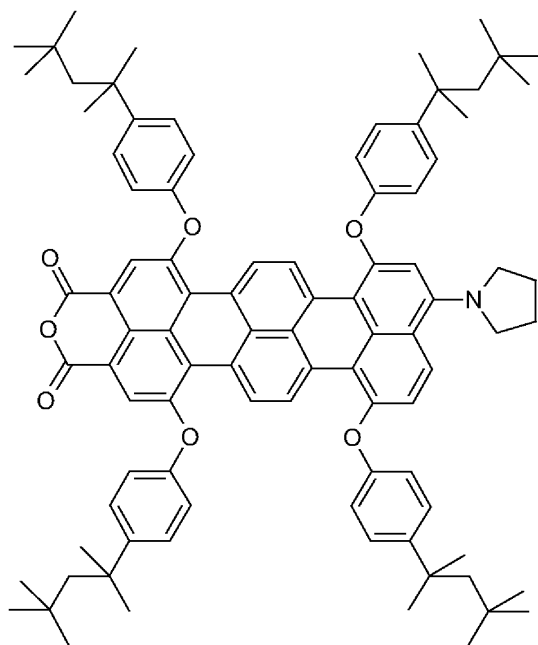
20

30

10

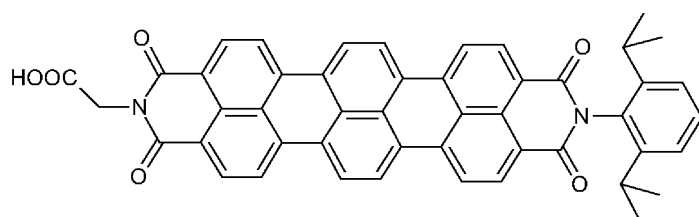


20



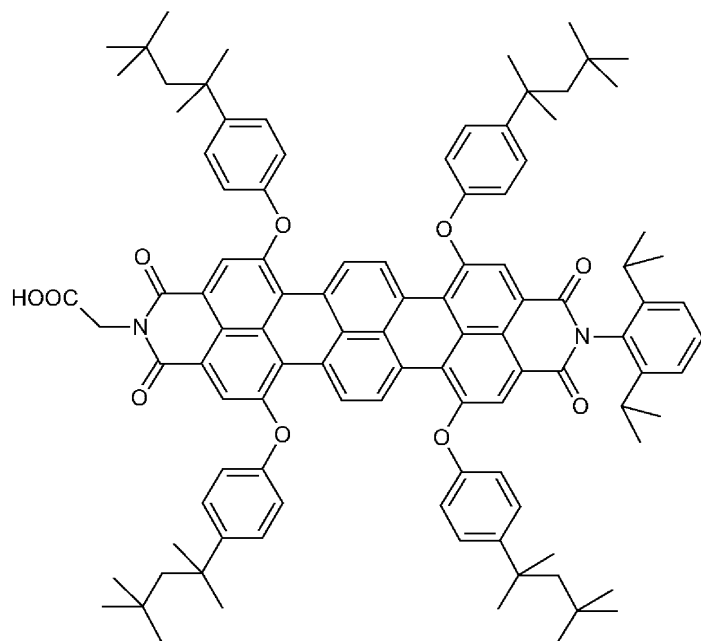
30

40



114

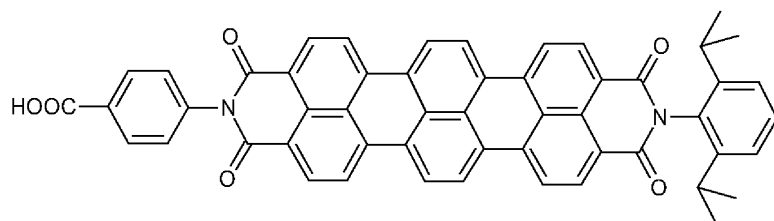
【化 6 6】



I15

10

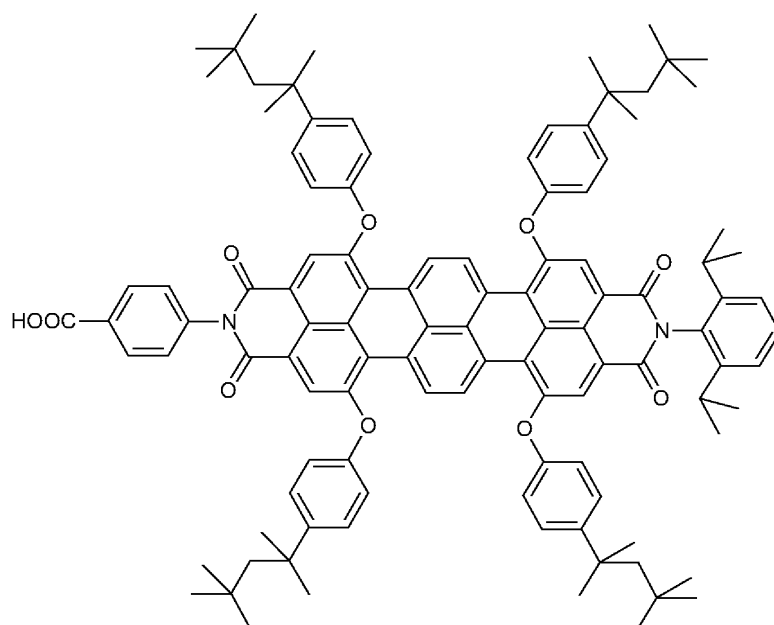
【化 6 7】



I16

20

【化 6 8】

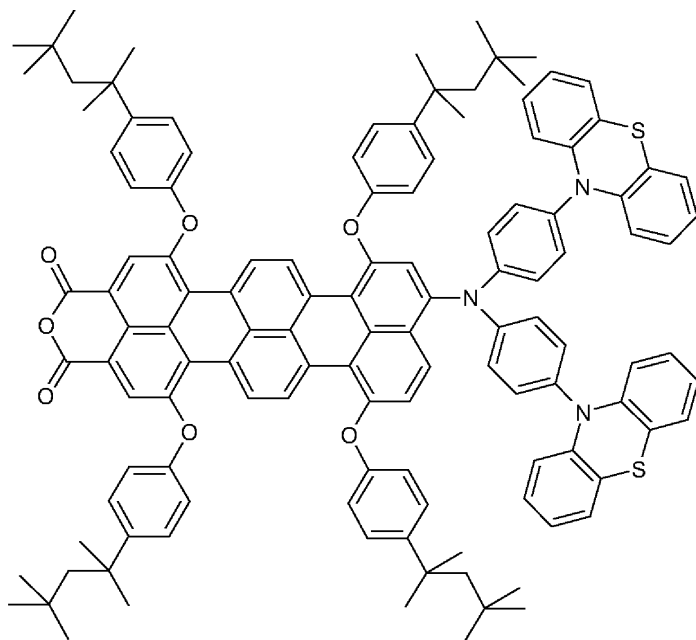


I17

30

40

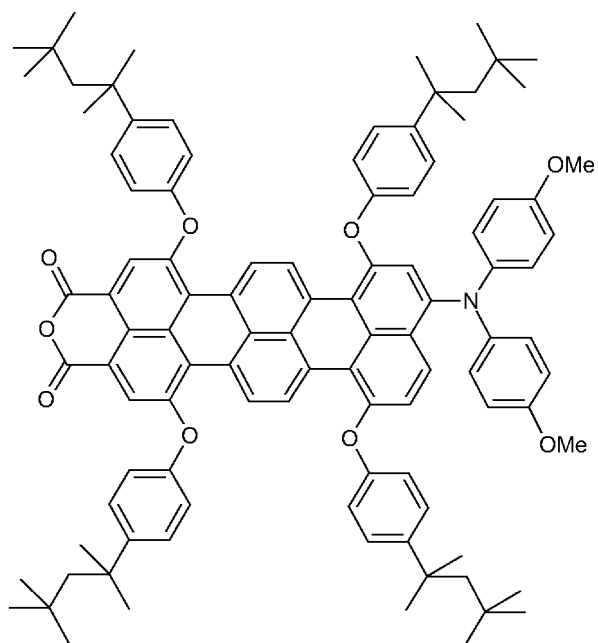
【化 6 9】



I18

10

【化 7 0】

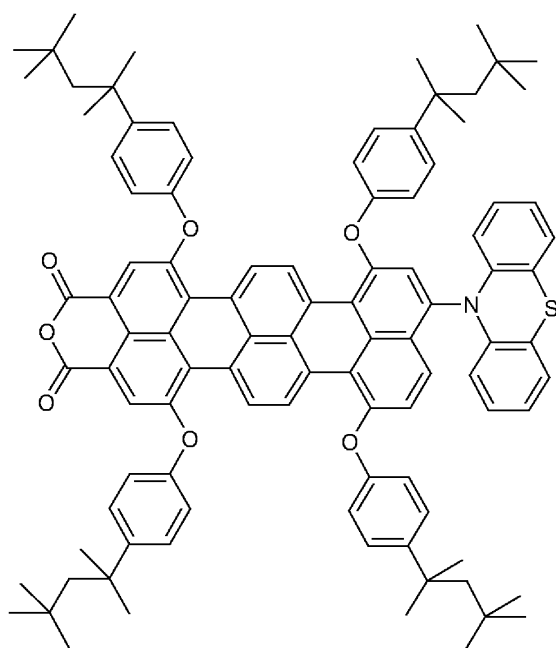


I19

20

30

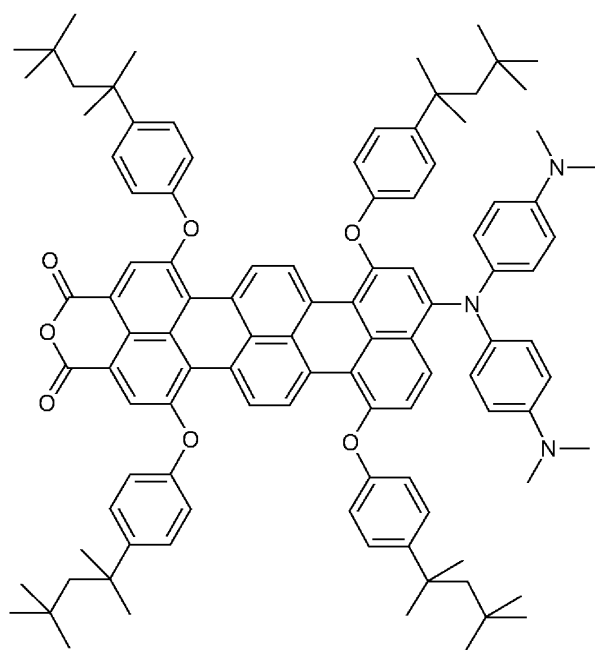
【化 7 1】



I20

10

【化 7 2】

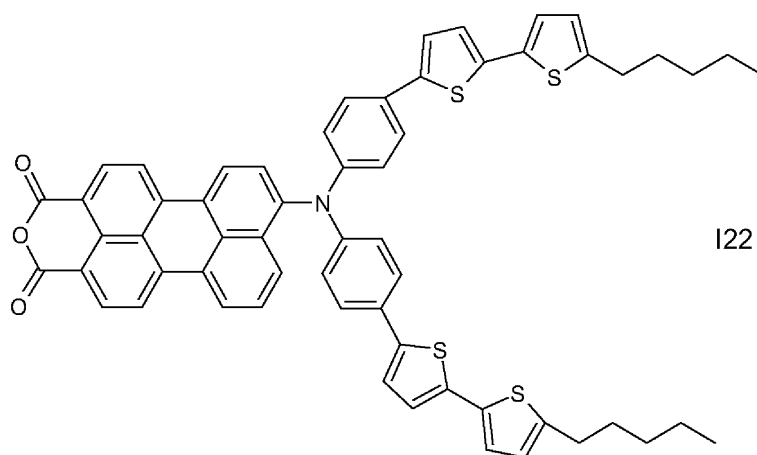


I21

20

30

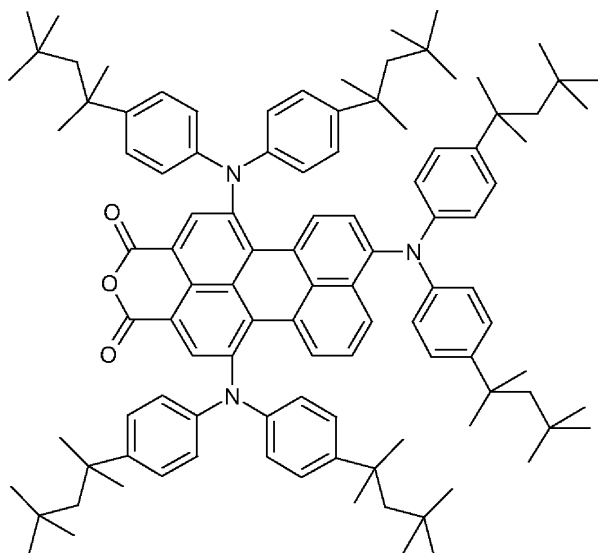
【化 7 3】



I22

40

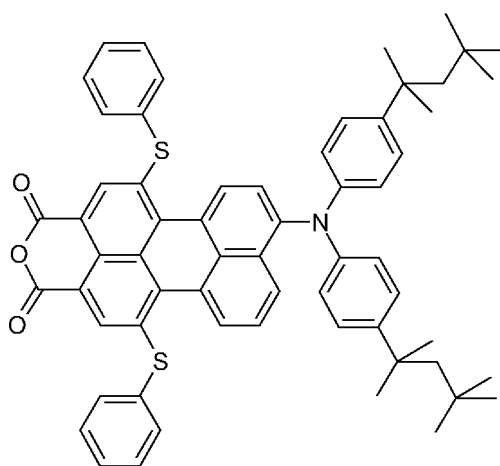
【化 7 4】



I23

10

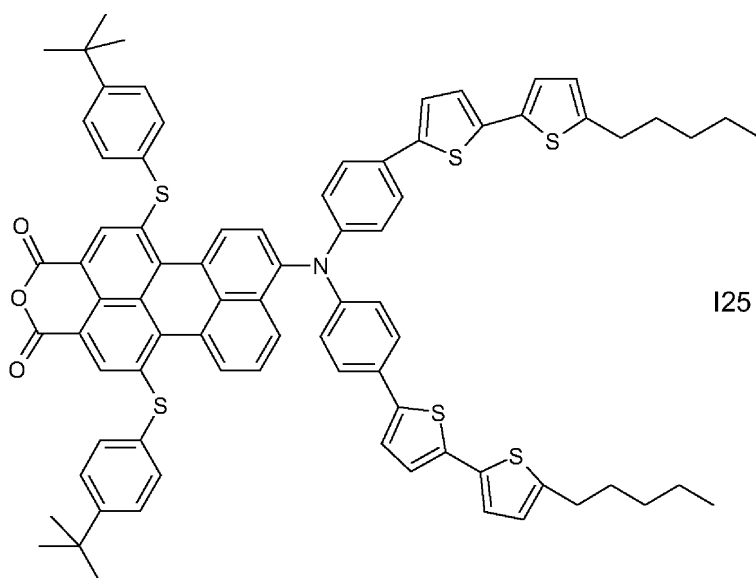
【化 7 5】



I24

20

【化 7 6】

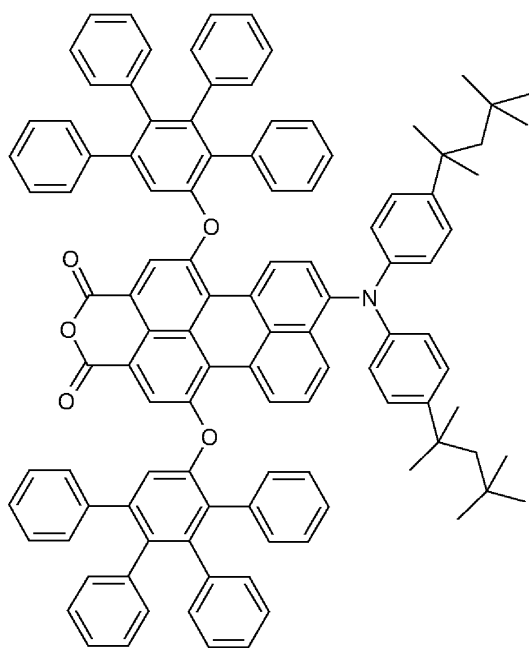


I25

30

40

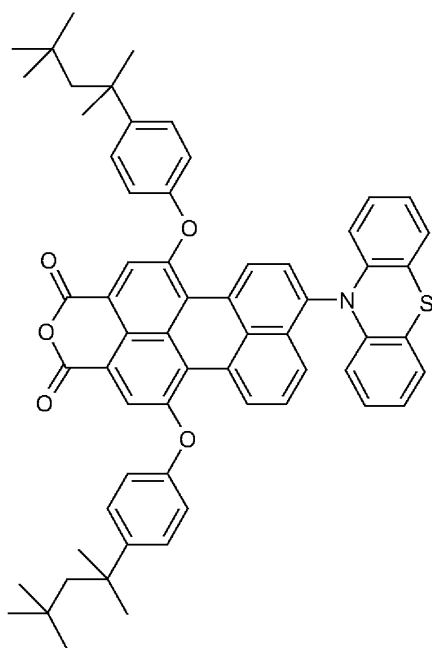
【化 7 7】



I26

10

【化 7 8】

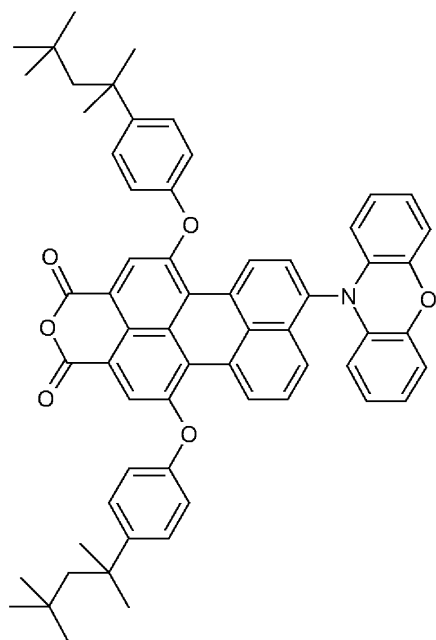


I27

20

30

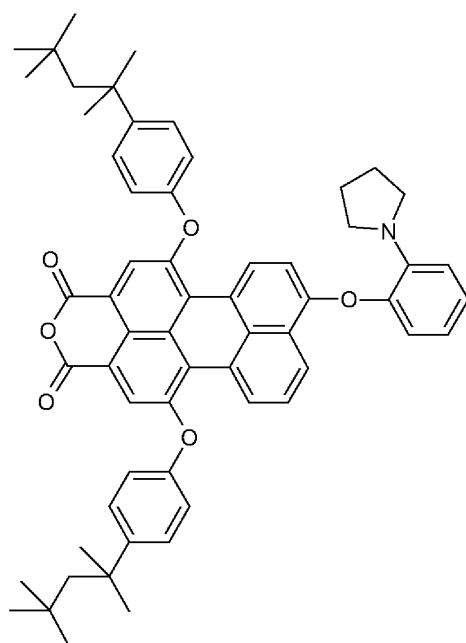
【化 7 9】



128

10

【化 8 0】

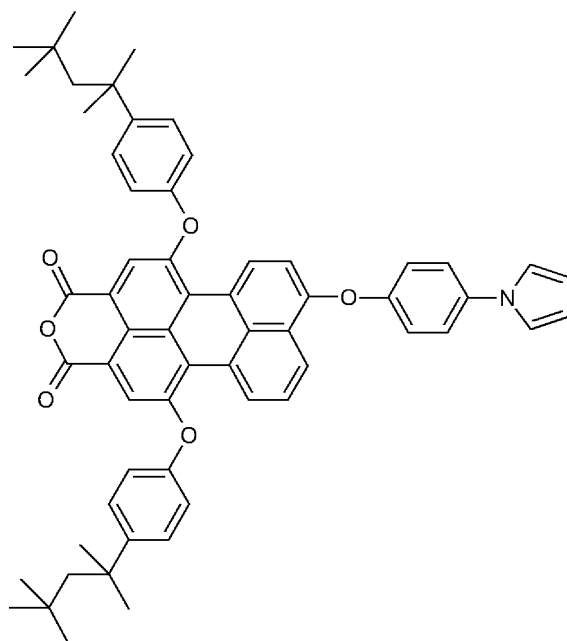


129

20

30

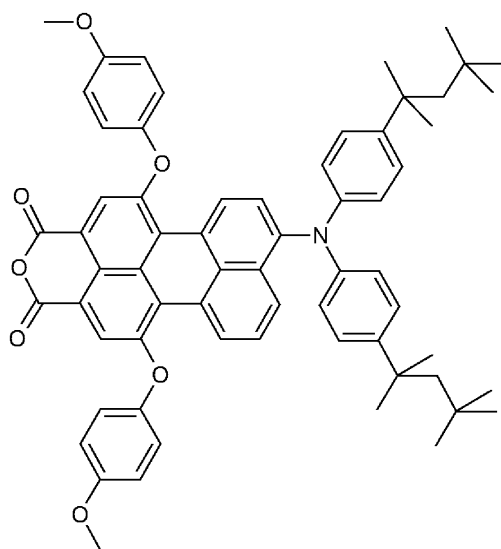
【化 8 1】



I30

10

【化 8 2】

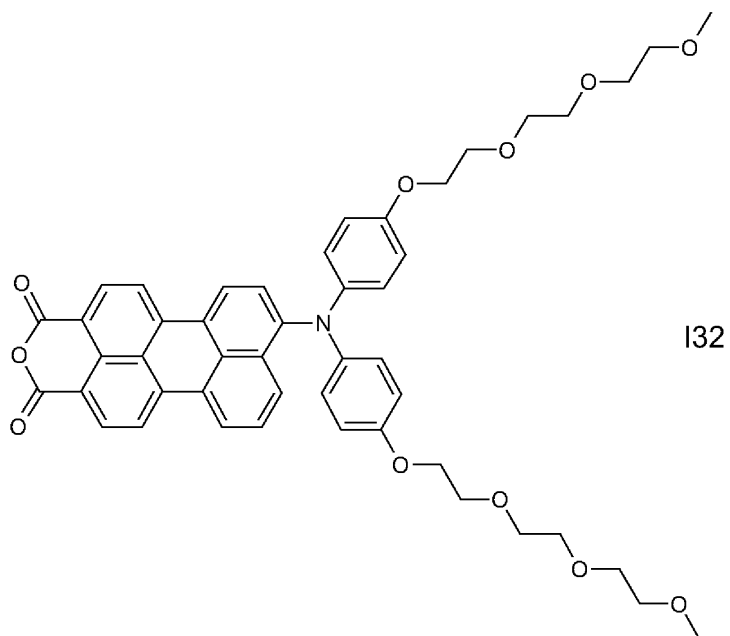


I31

20

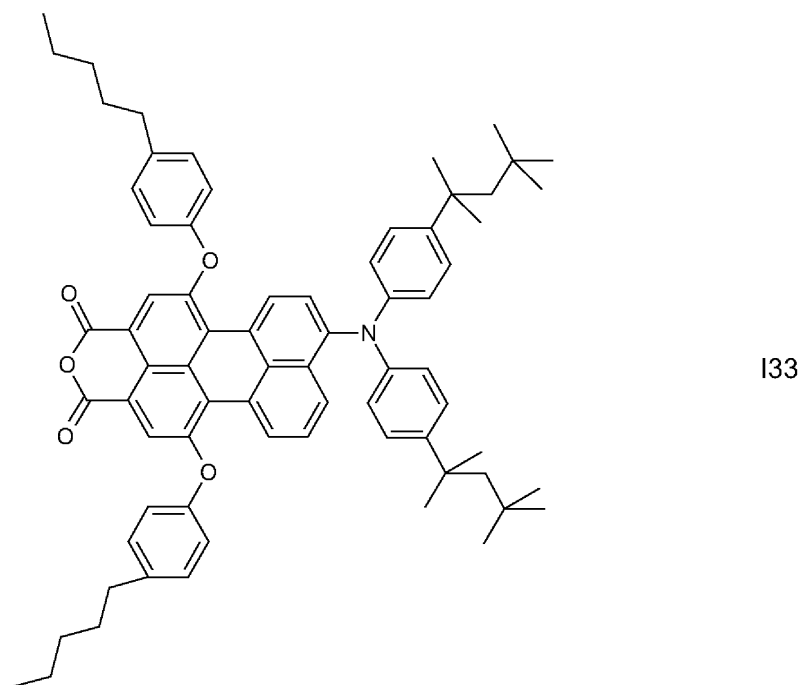
30

【化 8 3】



10

【化 8 4】



20


30

CC(C)CC(C)(C)c1ccc(cc1)N(c2ccc(cc2)C(=O)c3ccc(cc3)C(=O)n4c5ccc(cc5)C6=CC=CC=C6C7=CC=CC=C7C8=CC=CC=C8C9=CC=CC=C9C10=CC=CC=C10)c11ccc(cc11)C(C)(C)CC(C)(C)C

10

CC(C)CC(C)(C)C1=CC=C(C=C1)N(C2=CC=CC=C2C3=CC=CC=C3C4=CC=CC=C4C5=CC=CC=C5C6=CC=CC=C6C7=CC=C8C(=C7)C(=O)N9C(=O)C(=C8)C=C(C=C9)C(=O)O)C10=CC=CC=C10C11=CC=CC=C11C12=CC=CC=C12C13=CC=CC=C13C14=CC=CC=C14

20



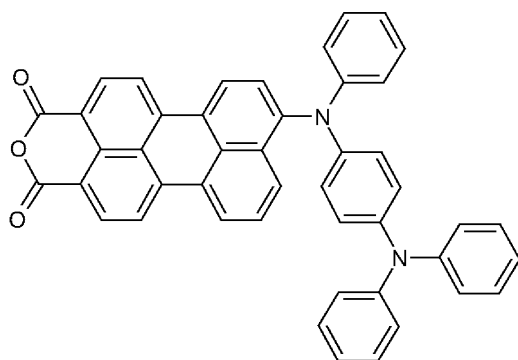
The chemical structure shows a central biphenyl unit (two benzene rings connected by a single bond). The 4-position of the left benzene ring is substituted with a carbonyl group (C=O) and an oxygen atom (O). The 4-position of the right benzene ring is substituted with a nitrogen atom (N) which is further connected to two 2,2'-biphenyl groups.

30

O=C1OC(=O)c2ccc3c4ccccc4c5ccccc35C(=N1Cc1ccc(cc1)N(c2ccccc2)c3ccc(cc3)N(c4ccccc4)c5ccccc5)c6ccccc6)c7ccccc7

40

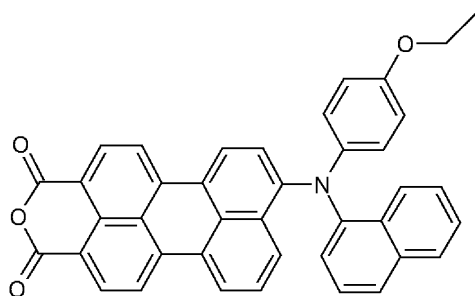
【化 8 9】



I38

10

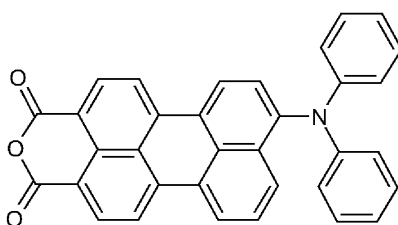
【化 9 0】



I39

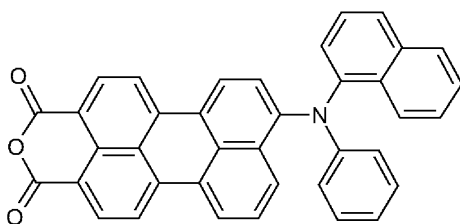
20

【化 9 1】



I40

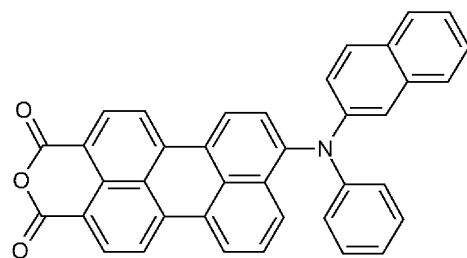
【化 9 2】



I41

30

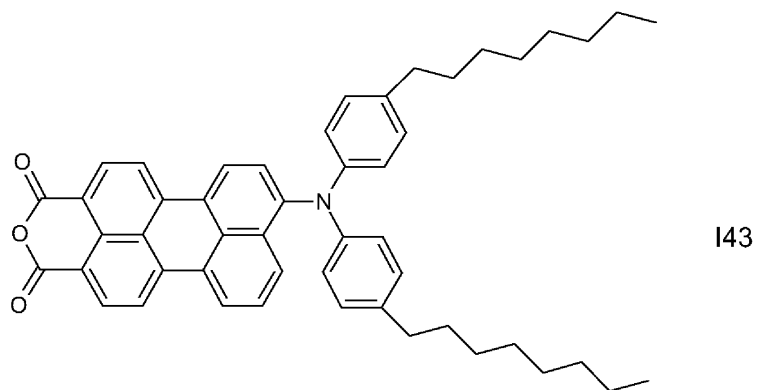
【化 9 3】



I42

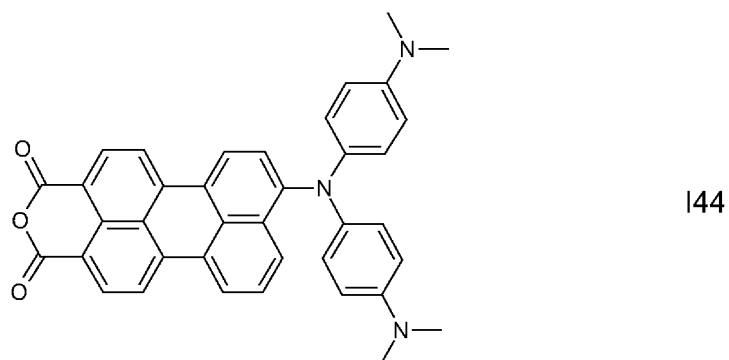
40

【化 9 4】



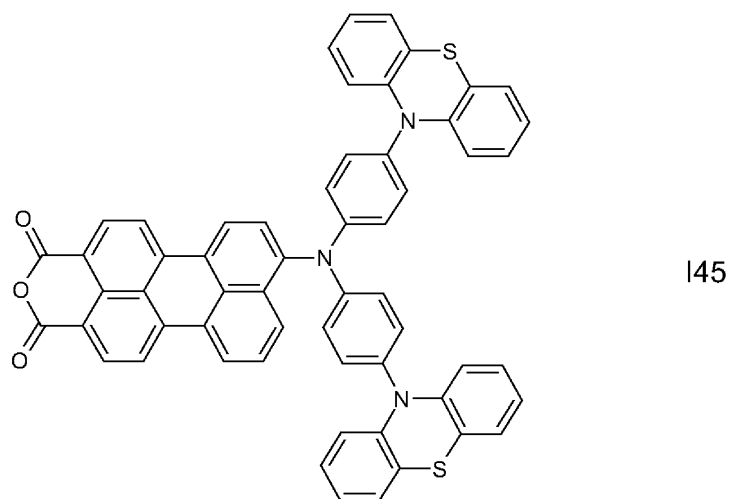
10

【化 9 5】



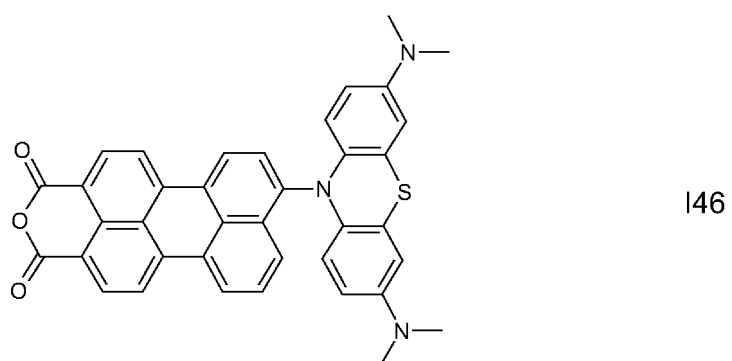
20

【化 9 6】



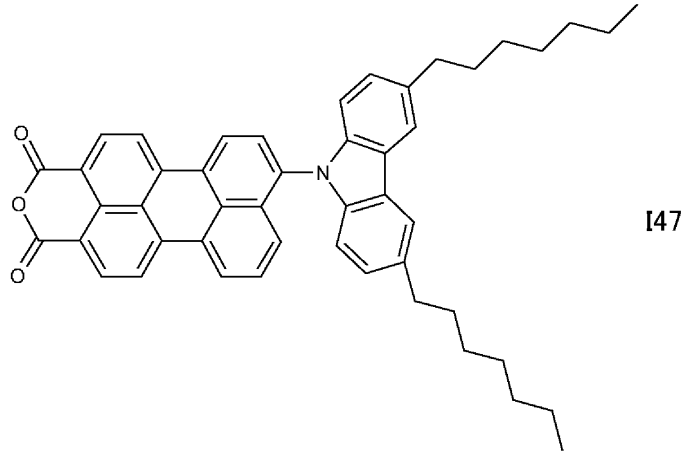
30

【化 9 7】



40

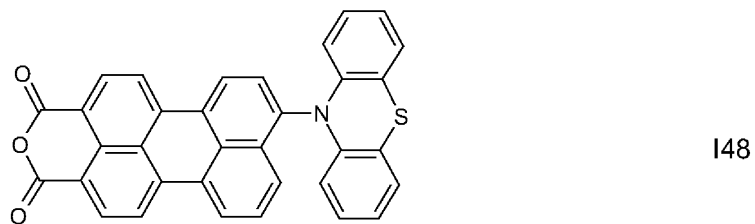
【化 9 8】



147

10

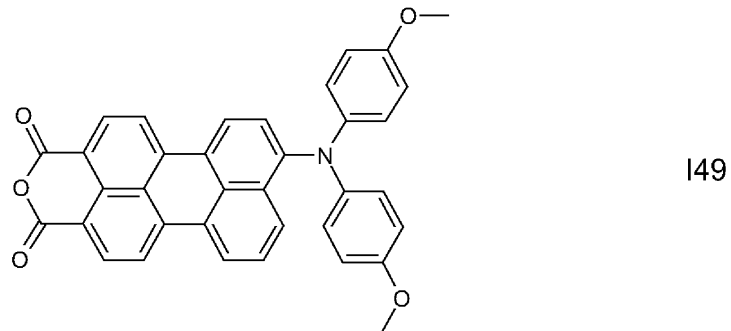
【化 9 9】



148

20

【化 1 0 0】



149

30

から選択されるリレン誘導体。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の少なくとも 1 つのリレン誘導体を 光増感剤として含有する、太陽電池。

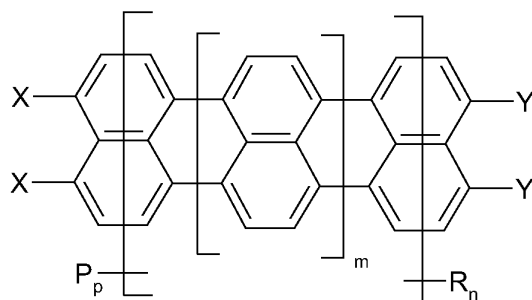
【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般式 I

【化 1】



I

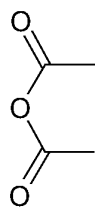
40

50

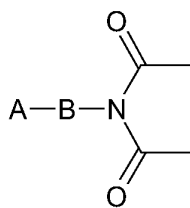
[式中、置換基及び変数は、以下の意味を有する：

X は、互いに 6 員環を形成しつつ結合して、式 (x 1)、(x 2) もしくは (x 3)

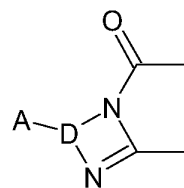
【化 2】



(x1)



(x2)



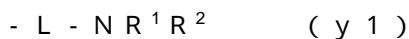
(x3)

10

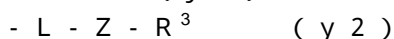
の基となる、

両方の X は、基 - C O O M である、

Y は、その両方の基の一方は、式 (y 1)



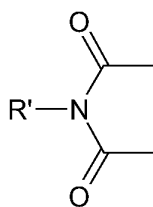
の基もしくは式 (y 2)



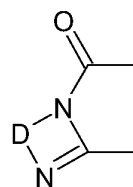
の基であり、もう一方の基は、それぞれ水素である；

Y は、互いに 6 員環を形成しつつ結合して、式 (y 3) もしくは (y 4)

【化 3】



(y3)



(y4)

20

の基となる、又は

両方の Y は、水素である

30

R は、同一もしくは異なる基であって、アリールオキシ、アリールチオ、ヘタリールオキシもしくはヘタリールチオであり、これらの基には、他の飽和もしくは不飽和の 5 員ないし 7 員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1 つ以上の基 - O -、- S -、- N R⁴ -、- N = C R⁴ -、- C O -、- S O - 及び / 又は - S O₂ - によって中断されていてよく、その際、全環系は、以下の基 (i)、(i i)、(i i i)、(i v) 及び / 又は (v) によって一置換もしくは多置換されていてよい；

(i) C₁ ~ C₃₀ - アルキル、前記 C₁ ~ C₃₀ - アルキルの炭素鎖は、1 つ以上の基 - O -、- S -、- N R⁴、- N = C R⁴ -、- C - C -、- C R⁴ = C R⁴ -、- C O -、- S O - 及び / 又は - S O₂ - によって中断されていてよく、かつ前記 C₁ ~ C₃₀ - アルキルは、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、C₁ ~ C₆ - アルキルチオ、- C - C R⁴、- C R⁴ = C R⁴₂、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、- N R⁹ R¹⁰、- N R⁵ C O R⁶、- C O N R⁵ R⁶、- S O₂ N R⁵ R⁶、- C O O R⁷、- S O₃ R⁷、- P R⁷₂、- P O R⁷ R⁷、(ヘテロ) アリール及び / 又は飽和もしくは不飽和の C₄ ~ C₇ - シクロアルキルによって一置換もしくは多置換されていてよく、その後者の炭素骨格は、1 つ以上の基 - O -、- S -、- N R⁴ -、- N = C R⁴ -、- C R⁴ = C R⁴ -、- C O -、- S O - 及び / 又は - S O₂ - によって中断されていてよく、その際、前記の (ヘテロ) アリール基及びシクロアルキル基は、それぞれ C₁ ~ C₈ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい；

40

(i i) C₃ ~ C₈ - シクロアルキル、前記の C₃ ~ C₈ - シクロアルキルの炭素骨格は、1 つ以上の基 - O -、- S -、- N R⁴ -、- N = C R⁴ -、- C R⁴ = C R⁴ -、- C O -、

50

- SO - 及び / 又は - SO₂ - によって中断されていてよく、かつ前記の C₃ ~ C₈ - シクロアルキルには、他の飽和もしくは不飽和の 5 員ないし 7 員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1 つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - NR⁴ - 、 - N = CR⁴ - 、 - CR⁴ = CR⁴ - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO₂ - によって中断されていてよく、その際、全環系は、C₁ ~ C₁₈ - アルキル、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、C₁ ~ C₆ - アルキルチオ、 - C - CR⁴、 - CR⁴ = CR⁴₂、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 - NR⁹R¹⁰、 - NR⁵COR⁶、 - CONR⁵R⁶、 - SO₂NR⁵R⁶、 - COOR⁷、 - SO₃R⁷、 - PR⁷₂ 及び / 又は - POR⁷R⁷ によって一置換もしくは多置換されていてよい；

(i i i) アリールもしくはヘタリール、前記のアリールもしくはヘタリールには、他の飽和もしくは不飽和の 5 員ないし 7 員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1 つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - NR⁴ - 、 - N = CR⁴ - 、 - CR⁴ = CR⁴ - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO₂ - によって中断されていてよく、その際、全環系は、C₁ ~ C₁₈ - アルキル、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、C₁ ~ C₆ - アルキルチオ、 - C - CR⁴、 - CR⁴ = CR⁴₂、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 - NR⁹R¹⁰、 - NR⁵COR⁶、 - CONR⁵R⁶、 - SO₂NR⁵R⁶、 - COOR⁷、 - SO₃R⁷、 - PR⁷₂、 - POR⁷R⁷、(ヘテロ)アリール、(ヘテロ)アリールオキシ及び / 又は(ヘテロ)アリールチオによって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、前記の(ヘテロ)アリール基は、それぞれ C₁ ~ C₁₈ - アルキル、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、C₁ ~ C₆ - アルキルチオ、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 - NR⁹R¹⁰、 - NR⁵COR⁶、 - CONR⁵R⁶、 - SO₂NR⁵R⁶、 - COOR⁷、 - SO₃R⁷、 - PR⁷₂ 及び / 又は - POR⁷R⁷ によって一置換もしくは多置換されていてよい；

(i v) 基 - U - アリール、前記のアリールは、前記のアリール基 (i i i) についての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、U は、基 - O - 、 - S - 、 - NR⁴ - 、 - CO - 、 - SO - もしくは - SO₂ - を意味する；

(v) C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、C₁ ~ C₆ - アルキルチオ、 - C - CR⁴、 - CR⁴ = CR⁴₂、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 - NR⁹R¹⁰、 - NR⁵COR⁶、 - CONR⁵R⁶、 - SO₂NR⁵R⁶、 - COOR⁷、 - SO₃R⁷、 - PR⁷₂ 及び / 又は - POR⁷R⁷；

P は、アミノ基 - NR¹R² である；

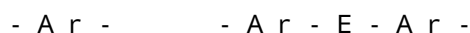
B は、C₁ ~ C₆ - アルキレン、フェニレンもしくは前記の架橋員の組み合わせであり、その際、前記フェニレン基は、C₁ ~ C₁₂ - アルキル、ニトロ、シアノ及び / 又はハロゲンによって一置換もしくは多置換されていてよい；

A は、 - COOM、 - SO₃M もしくは - PO₃M₂ である；

D は、フェニレン、ナフチレンもしくはピリジレンであり、前記基は、それぞれ C₁ ~ C₁₂ - アルキル、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、ヒドロキシ、ニトロ及び / 又はハロゲンによって一置換もしくは多置換されていてよい；

M は、水素、一価もしくは二価の金属カチオン、特にアルカリ土類金属カチオンもしくはアルカリ金属カチオン、環状アミンのアンモニウム塩、グアニジニウム塩もしくは [NR⁵₄]⁺ である；

L は、化学結合又は直接的にもしくはエテニレンもしくはエチニレンを介してリレン骨格に結合された式



のアリーレン基もしくはヘタリーレン基であり、式中の(ヘテロ)アリーレン基 Ar は、同一もしくは異なってよく、ヘテロ原子を環原子として有してよく、かつ / 又は縮合された飽和もしくは不飽和の 5 員ないし 7 員の環であって同様にヘテロ原子を有してよい環を有してよく、その際、全環系は、フェニル、C₁ ~ C₁₂ - アルキル、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、C₁ ~ C₁₂ - アルキルチオ及び / 又は - NR⁵R⁶ によって一置換もしくは多置換されていてよい；

E は、化学結合又は基 - O - 、 - S - 、 - NR⁴ - 、 - C - C - 、 - CR⁴ = CR⁴ - もし

10

20

30

40

50

くは $C_1 \sim C_6$ - アルキレンである ;

R^1 、 R^2 は、互いに無関係に、基 R についての置換基として挙げたアルキル基 (i)、シクロアルキル基 (ii) もしくは (ヘテロ) アリール基 (iii) の 1 つである ;

R^1 、 R^2 は、互いに結合して、窒素原子を有する飽和もしくは不飽和の 5 員ないし 7 員の環となり、前記環の炭素鎖は、1 つ以上の基 - O - 、 - S - 及び / 又は - NR^4 - によって中断されていてよく、前記環には、1 もしくは 2 つの不飽和もしくは飽和の 4 員ないし 8 員の環が縮合されていてよく、後者の環の炭素鎖は、同様にこれらの基及び / 又は - N = によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルチオ及び / 又は - NR^5R^6 によって置換されていてよい $C_1 \sim C_{24}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい (ヘテロ) アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルチオ及び / 又は - NR^5R^6 によって一置換もしくは多置換されていてよい ;

10

Z は、- O - もしくは - S - である ;

R^3 は、前記の基 R についての置換基として挙げたアルキル基 (i) もしくは (ヘテロ) アリール基 (iii) の 1 つである ;

R は、水素、 $C_1 \sim C_{30}$ - アルキル、 $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキル、アリールもしくはヘタリールである ;

前記の $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルの炭素鎖は、1 つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - NR^4 - 、 - $N = CR^4$ - 、 - C - C - 、 - $CR^4 = CR^4$ - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO_2 - によって中断されていてよく、かつ前記の $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルは、前記の基 R についての置換基として挙げた基 (i)、(ii)、(iv) 及び / 又は (v) によって一置換もしくは多置換されていてよい ;

20

前記の $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキルには、他の飽和もしくは不飽和の 5 員ないし 7 員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1 つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - NR^4 - 、 - $N = CR^4$ - 、 - $CR^4 = CR^4$ - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO_2 - によって中断されていてよく、その際、全環系は、前記の基 R についての置換基として挙げた基 (i)、(ii)、(iii)、(iv) 及び / 又は (v) によって一置換もしくは多置換されていてよい ;

前記のアリールもしくはヘタリールには、他の飽和もしくは不飽和の 5 員ないし 7 員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1 つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - NR^4 - 、 - $N = CR^4$ - 、 - $CR^4 = CR^4$ - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO_2 - によって中断されていてよく、その際、全環系は、前記の基 R についての置換基として挙げた基 (i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v) 及び / 又はアリールアゾ及び / 又はヘタリールアゾによって一置換もしくは多置換されていてよく、前記アリールアゾもしくはヘタリールアゾは、それぞれ $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ及び / 又はシアノによって置換されていてよい ;

30

R^4 は、水素もしくは $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルであり、その際、基 R^4 は、それが複数存在する場合には、同一もしくは異なってよい ;

R^5 、 R^6 は、互いに無関係に、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、アリールもしくはヘタリールである ;

40

前記の $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルの炭素鎖は、1 つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO_2 - によって中断されていてよく、かつ $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ及び / 又は - $COOR^8$ によって一置換もしくは多置換されていてよい ;

前記のアリールもしくはヘタリールには、それぞれ他の飽和もしくは不飽和の 5 員ないし 7 員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1 つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - CO - 及び / 又は - SO_2 - によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、基 R^5 は、それが複数存在する場合には、同一も

50

しくは異なってよい；

R^7 は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、アリールもしくはヘタリールである；

前記の $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルの炭素鎖は、1つ以上の基-O-、-S-、-CO-、-SO-及び/又は-SO₂-によって中断されていてよく、かつ前記の $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルは、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ -アルキルチオ、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ及び/又は-COOR⁸によって一置換もしくは多置換されていてよい；

前記のアリールもしくはヘタリールには、それぞれ他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基-O-、-S-、-CO-及び/又は-SO₂-によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル及び/又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、基 R^7 は、それが複数存在する場合には、同一もしくは異なってよい；

R^8 は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルである；

R^9 、 R^{10} は、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、アリールもしくはヘタリールである；

前記の $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルの炭素鎖は、1つ以上の基-O-、-S-、-NR⁴-、-N=CR⁴-、-C-C-、-CR⁴=CR⁴-、-CO-、-SO-及び/又は-SO₂-によって中断されていてよく、かつ前記の $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルは、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ -アルキルチオ、-C-CR⁴、-CR⁴=CR⁴₂、ヒドロキシ、-NR⁵R⁶、-NR⁵COR⁶、(ヘテロ)アリール及び/又は飽和もしくは不飽和のC₄~C₇-シクロアルキルによって一置換もしくは多置換されていてよく、後者の基の炭素骨格は、1つ以上の基-O-、-S-、-NR⁴-、-N=CR⁴-及び/又は-CR⁴=CR⁴-によって中断されていてよく、その際、前記の(ヘテロ)アリール基及びシクロアルキル基は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル及び/又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい；

前記のアリールもしくはヘタリールには、他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基-O-、-S-、-NR⁴-、-N=CR⁴-、-CR⁴=CR⁴-、-CO-、-SO-及び/又は-SO₂-によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ -アルキルチオ、-C-CR⁴、-CR⁴=CR⁴₂、ヒドロキシ、-NR⁵R⁶、-NR⁵COR⁶、(ヘテロ)アリール、(ヘテロ)アリールオキシ及び/又は(ヘテロ)アリールチオによって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、前記の(ヘテロ)アリール基は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、ヒドロキシ、-NR⁵R⁶及び/又は-NR⁵COR⁶によって一置換もしくは多置換されていてよい；

R^9 、 R^{10} は、窒素原子と結合して、飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環となり、前記環の炭素鎖は、1つ以上の基-O-、-S-及び/又は-NR⁴-によって中断されていてよく、前記環には、1もしくは2つの不飽和もしくは飽和の4員ないし8員の環が縮合されていてよく、後者の環の炭素鎖は、同様にこれらの基及び/又は-N=によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルチオ及び/又は-NR⁵R⁶によって置換されていてよい $C_1 \sim C_{24}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル及び/又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい(ヘテロ)アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルチオ及び/又は-NR⁵R⁶によって一置換もしくは多置換されていてよい；

mは、0、1もしくは2である；

nは、m=0もしくは1の場合に、0、2もしくは4である；

nは、m=2の場合に、0、4もしくは6である；

pは、m=0の場合に、0、2もしくは4であり、その際、n+pが2もしくは4であるか、又は0であってもよいが、それは、両方の基Xが互いに、6員環を形成しつつ、式(x1)もしくは(x2)の基となる場合か、両方が基-COOMを意味する場合と、両方の基Yの一方が、式(y1)もしくは(y2)の基であり、かつもう一方が水素を意味す

る場合であり、その際、基 (y 1) 中の両方の基 R^1 もしくは R^2 の少なくとも 1 つは、前記の基 R についての置換基として挙げた (ヘテロ) アリール基 (i i i) を意味するが、それは L が化学結合を表す場合である ;

p は、m = 1 の場合に、0、2 もしくは 4 であり、その際、n + p は、0、2 もしくは 4 である ;

p は、m = 2 の場合に、0、4 もしくは 6 であり、その際、n + p は、0、4 もしくは 6 である] で示されるリレン誘導体又はリレン誘導体の混合物を太陽電池中での光増感剤として用いる使用に関する。

【 0 0 0 2 】

更に、本発明は、リレン誘導体 I を含有する新規の色素増感型太陽電池並びに新規のリレン誘導体 I a 及び I b に関する。

【 0 0 0 3 】

太陽電池中で太陽エネルギーを電気エネルギーに直接的に変換することは、半導体材料の内部光効果に基づく。すなわち、光子の吸収による電子 - 正孔対の生成と、p n 接合もしくはショットキ接合での負電荷担体と正電荷担体の分離とに基づく。こうして生じた光電位は、外部回路において光電流をもたらし、それによって太陽電池はその出力を出す。

【 0 0 0 4 】

その際、半導体から、そのバンドギャップより大きいエネルギーを有する光子のみが吸収できる。半導体バンドギャップの大きさは、従って、電気エネルギーに変換できる太陽光の割合を決める。

【 0 0 0 5 】

金属酸化物の薄層もしくは薄膜は、公知の廉価な固体半導体材料 (n 型半導体) であるが、その吸収は、大きなバンドギャップに基づき、通常は、電磁線スペクトルの可視領域には存在しない。太陽電池で使用するためには、従って、該金属酸化物は、太陽光の波長領域、従って 300 ~ 2000 nm で吸収を示し、かつ電子的に励起された状態で電子を半導体の伝導帯に注入する光増感剤と組み合わせねばならない。付加的に電池に使用される、対電極で還元されるレドックス系を用いて、電子は増感剤へと戻り、電子はこうして再生される。

【 0 0 0 6 】

太陽電池での使用のために特に関心が持たれるのは、半導体である酸化亜鉛、二酸化スズ及び、特に二酸化チタンであり、それらはナノ結晶の多孔質の層の形態で使用される。これらの層は、増感剤で被覆された大きな表面積を有するので、太陽光の高い吸収が達成される。

【 0 0 0 7 】

半導体材料として二酸化チタンを基礎とする色素増感型太陽電池は、例えば U S - A - 4 9 2 7 7 2 1 号、N a t u r e 3 5 3 , 7 3 7 ~ 7 4 0 頁 (1 9 9 1) 及び U S - A - 5 3 5 0 6 4 4 号並びに N a t u r e 3 9 5 , 5 8 3 ~ 5 8 5 頁 (1 9 9 8) 及び E P - A - 1 1 7 6 6 4 6 号に記載されている。これらの太陽電池は、増感剤としての酸基を介して二酸化チタン層に結合されている遷移金属錯体、特にルテニウム錯体と、溶解された形態で存在するヨウ素 / ヨウ化物 - レドックス系もしくはスピロピフルオレンを基礎とする非晶質の有機 p 型導体からなる単分子薄膜を有する。

【 0 0 0 8 】

増感剤としては、とりわけ費用の理由からも、繰り返し金属不含の有機色素が提案された。

【 0 0 0 9 】

ここで、U S - A - 6 3 5 9 2 1 1 号は、この目的のために、シアニン色素、オキサジン色素、チアジン色素及びアクリジン色素であって、アルキレン基を介して結合されたカルボキシル基を二酸化チタン半導体の固定化のために有するものを記載している。

【 0 0 1 0 】

J P - A - 1 0 - 1 8 9 0 6 5 号、同 2 0 0 0 - 2 4 3 4 6 3 号、同 2 0 0 1 - 0 9 3

10

20

30

40

50

589号、同2000-100484号及び同10-334954号においては、ペリレン骨格において非置換の種々のペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸誘導体を、半導体太陽電池での使用のために記載している。詳細には、ペリレンテトラカルボン酸ジイミドであって、そのイミド窒素原子にカルボキシアルキル基、カルボキシアリール基、カルボキシアリールアルキル基もしくはカルボキシアルキルアリール基を有し、かつ/又はp-ジアミノベンゼン誘導体でイミド化されており、そのアミノ基の窒素原子がp位で2つの他のフェニル基によって置換されており、又は複素芳香族の三環式の系の構成要素であるもの；ペリレン-3,4:9,10-テトラカルボン酸一無水物モノイミドであって、そのイミド窒素原子に上述の基もしくは他の官能化されていないアルキル基もしくはアリール基を有するもの、又はペリレン-3,4:9,10-テトラカルボン酸二無水物と1,2-ジアミノベンゼンもしくは1,8-ジアミノナフタレンとの半縮合物であって、第一級アミンとの更なる反応によって変換されて相応のジイミドもしくは二重縮合物となったもの；ペリレン-3,4:9,10-テトラカルボン酸二無水物と1,2-ジアミノベンゼンとの縮合物であって、カルボキシル基もしくはアミノ基によって官能化されているもの、並びにペリレン-3,4:9,10-テトラカルボン酸ジイミドであって、脂肪族もしくは芳香族のジアミンでイミド化されているものである。

【0011】

New J. Chem. 26, 1155~1160頁(2002)において、ペリレン骨格で(bay位)非置換のペリレン誘導体での二酸化チタンの増感が調査されている。詳細には、9-ジアルキルアミノペリレン-3,4-ジカルボン酸無水物、ペリレン-3,4-ジカルボン酸イミドであって、その9位でジアルキルアミノもしくはカルボキシメチルアミノによって置換され、かつそのイミド窒素原子にカルボキシメチル基もしくは2,5-ジ(t-ブチル)フェニル基を有するもの、並びにN-ドデシルアミノペリレン-3,4:9,10-テトラカルボン酸一無水物モノイミドが挙げられる。しかしながら、前記のペリレン誘導体を基礎とする液状電解質太陽電池は、ルテニウム錯体で増感された太陽電池と比較して実質的に低い効率を示す。

【0012】

本発明によるペリレン誘導体Iは、文献に記載されるペリレン誘導体とは、ペリレン骨格における末端基の種類及び/又は置換の点で異なる。

【0013】

最後に、Adv. Mater. 17, 817~815(2005年)においては、スピロビフルオレンを有する太陽電池については、非晶質の有機p型導電体としては、インドリン色素が提案されている。

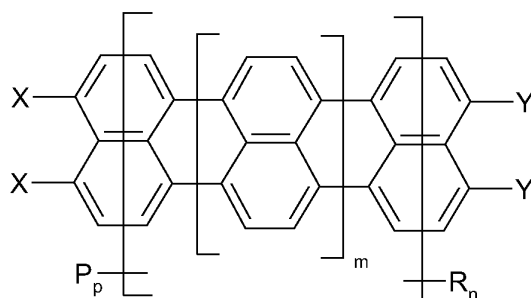
【0014】

本発明の課題は、好ましい使用特性、特に強い吸光性及び高い安定性の点で優れた、良好な効率を有する太陽電池をもたらす有機色素を提供することであった。特に、吸収スペクトルはできる限り広いことが望ましく、とりわけNIR領域を含むことが望ましい。

【0015】

それに応じて、冒頭に定義された式I

【化4】



のペリレン誘導体及びその混合物を太陽電池における光増感剤として用いる使用が見出され

た。

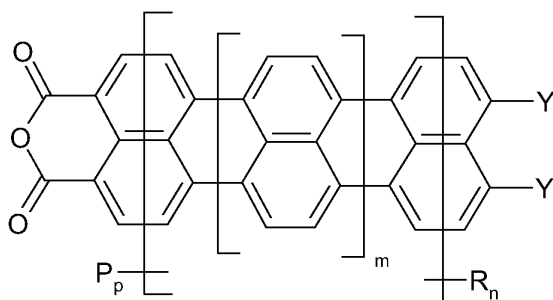
【 0 0 1 6 】

更に、リレン誘導体を光増感剤として有する色素増感型太陽電池が見出された。

【 0 0 1 7 】

更に、一般式 I a

【 化 5 】

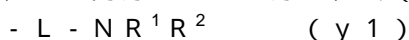


Ia

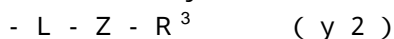
10

[式中、ジカルボン酸無水物基は、また代わりに、2つのカルボキシル基 - C O O Mを表してよく、かつ置換基及び変数は、以下の意味を有する：

Yは、その両方の基の一方は、式 (y 1)



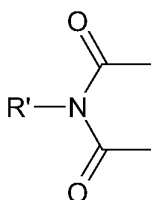
の基もしくは式 (y 2)



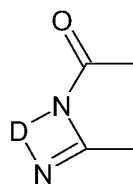
の基であり、もう一方の基は、それぞれ水素である；

Yは、互いに6員環を形成しつつ結合して、式 (y 3) もしくは (y 4)

【 化 6 】



(y3)



(y4)

30

の基となる、

Rは、同一もしくは異なる基であって、アリールオキシ、アリールチオ、ヘタリールオキシもしくはヘタリールチオであり、これらの基には、他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - N R⁴ - 、 - N = C R⁴ - 、 - C O - 、 - S O - 及び / 又は - S O₂ - によって中断されていてよく、その際、全環系は、以下の基 (i) 、 (i i) 、 (i i i) 、 (i v) 及び / 又は (v) によって一置換もしくは多置換されていてよい；

(i) C₁ ~ C₃₀ - アルキル、前記 C₁ ~ C₃₀ - アルキルの炭素鎖は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - N R⁴ - 、 - N = C R⁴ - 、 - C - C - 、 - C R⁴ = C R⁴ - 、 - C O - 、 - S O - 及び / 又は - S O₂ - によって中断されていてよく、かつ前記 C₁ ~ C₃₀ - アルキルは、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、C₁ ~ C₆ - アルキルチオ、- C - C R⁴ - 、 - C R⁴ = C R⁴、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、- N R⁹ R¹⁰、- N R⁵ C O R⁶、- C O N R⁵ R⁶、- S O₂ N R⁵ R⁶、- C O O R⁷、- S O₃ R⁷、- P R⁷₂、- P O R⁷ R⁷、(ヘテロ)アリール及び / 又は飽和もしくは不飽和の C₄ ~ C₇ - シクロアルキルによって一置換もしくは多置換されていてよく、その後者の炭素骨格は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - N R⁴ - 、 - N = C R⁴ - 、 - C R⁴ = C R⁴ - 、 - C O - 、 - S O - 及び / 又は - S O₂ - によって中断されていてよく、その際、前記の (ヘテロ) アリール基及びシクロアルキル基は、それぞれ C₁ ~ C₈ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基

40

50

として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい；

(i i) $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキル、前記の $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキルの炭素骨格は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - NR^4 - 、 - $N = CR^4$ - 、 - $CR^4 = CR^4$ - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO_2 - によって中断されていてよく、かつ前記の $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキルには、他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - NR^4 - 、 - $N = CR^4$ - 、 - $CR^4 = CR^4$ - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO_2 - によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、 - C CR^4 、 - $CR^4 = CR^4_2$ 、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 - NR^9R^{10} 、 - NR^5COR^6 、 - $CONR^5R^6$ 、 - $SO_2NR^5R^6$ 、 - $COOR^7$ 、 - SO_3R^7 、 - PR^7_2 及び / 又は - POR^7R^7 によって一置換もしくは多置換されていてよい；

10

(i i i) アリールもしくはヘタリール、前記のアリールもしくはヘタリールには、他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - NR^4 - 、 - $N = CR^4$ - 、 - $CR^4 = CR^4$ - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO_2 - によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、 - C CR^4 、 - $CR^4 = CR^4_2$ 、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 - NR^7R^8 、 - NR^5COR^6 、 - $CONR^5R^6$ 、 - $SO_2NR^5R^6$ 、 - $COOR^7$ 、 - SO_3R^7 、 - PR^7_2 、 - POR^7R^7 、(ヘテロ)アリール、(ヘテロ)アリールオキシ及び / 又は(ヘテロ)アリールチオによって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、前記の(ヘテロ)アリール基は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 - NR^7R^8 、 - NR^5COR^6 、 - $CONR^5R^6$ 、 - $SO_2NR^5R^6$ 、 - $COOR^7$ 、 - SO_3R^7 、 - PR^7_2 及び / 又は - POR^7R^7 によって一置換もしくは多置換されていてよい；

20

(i v) 基 - U - アリール、前記のアリールは、前記のアリール基 (i i i) についての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、Uは、基 - O - 、 - S - 、 - NR^3 - 、 - CO - 、 - SO - もしくは - SO_2 - を意味する；

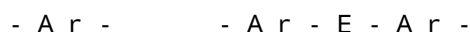
(v) $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、 - C CR^4 、 - $CR^4 = CR^4_2$ 、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 - NR^7R^8 、 - NR^5COR^6 、 - $CONR^5R^6$ 、 - $SO_2NR^5R^6$ 、 - $COOR^7$ 、 - SO_3R^7 、 - PR^7_2 及び / 又は - POR^7R^7 ；

30

Pは、アミノ基 - NR^1R^2 である；

Mは、水素、一価もしくは二価の金属カチオン、特にアルカリ土類金属カチオンもしくはアルカリ金属カチオン、環状アミンのアンモニウム塩、グアニジニウム塩もしくは $[NR^5_4]^+$ である；

Lは、化学結合又は直接的にもしくはエテニレンもしくはエチニレンを介してリレン骨格に結合された式



のアリーレン基もしくはヘタリーレン基であり、式中の(ヘテロ)アリーレン基 Ar は、同一もしくは異なってよく、ヘテロ原子を環原子として有してよく、かつ / 又は縮合された飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環であって同様にヘテロ原子を有してよい環を有してよく、その際、全環系は、フェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキルチオ及び / 又は - NR^5R^6 によって一置換もしくは多置換されていてよい；

40

Eは、化学結合又は基 - O - 、 - S - 、 - NR^4 - 、 - C C - 、 - $CR^4 = CR^4$ - もしくは $C_1 \sim C_6$ - アルキレンである；

R^1 、 R^2 は、互いに無関係に、基 R についての置換基として挙げたアルキル基 (i)、シクロアルキル基 (i i) もしくは(ヘテロ)アリール基 (i i i) の1つである；

R^1 、 R^2 は、互いに結合して、窒素原子を有する飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の

50

環となり、前記環の炭素鎖は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 及び / 又は - NR⁴ - によって中断されていてよく、前記環には、1もしくは2つの不飽和もしくは飽和の4員ないし8員の環が縮合されていてよく、後者の環の炭素鎖は、同様にこれらの基及び / 又は - N = によって中断されていてよく、その際、全環系は、C₁ ~ C₁₈ - アルコキシ、C₁ ~ C₁₈ - アルキルチオ及び / 又は - NR⁵R⁶によって置換されていてよい C₁ ~ C₂₄ - アルキル、C₁ ~ C₁₈ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい (ヘテロ) アリール、C₁ ~ C₁₈ - アルコキシ、C₁ ~ C₁₈ - アルキルチオ及び / 又は - NR⁵R⁶によって一置換もしくは多置換されていてよい；

Z は、- O - もしくは - S - である；

R³ は、前記の基 R についての置換基として挙げたアルキル基 (i) もしくは (ヘテロ) アリール基 (i i i) の1つである；

R は、C₁ ~ C₃₀ - アルキル、アリールもしくはヘタリールである；

前記の C₁ ~ C₃₀ - アルキルの炭素鎖は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 及び / 又は - NR⁴ - によって中断されていてよく、かつ前記の C₁ ~ C₃₀ - アルキルは、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、C₁ ~ C₆ - アルキルチオ、- NR⁹R¹⁰、(ヘテロ) アリール及び / 又は C₄ ~ C₇ - シクロアルキルによって一置換もしくは多置換されていてよく、後者の基の炭素骨格は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 及び / 又は - NR⁴によって中断されていてよく、その際、シクロアルキル基及び (ヘテロ) アリール基は、C₁ ~ C₁₈ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい；

前記のアリールもしくはヘタリールには、他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 及び / 又は - NR⁴ - によって中断されていてよく、その際、全環系は、- NR⁹R¹⁰によって一置換もしくは多置換されていてよい；

R⁴ は、水素もしくは C₁ ~ C₁₈ - アルキルであり、その際、基 R⁴ は、それが複数存在する場合には、同一もしくは異なってよい；

R⁵、R⁶ は、互いに無関係に、水素、C₁ ~ C₁₈ - アルキル、アリールもしくはヘタリールである；

前記の C₁ ~ C₁₈ - アルキルの炭素鎖は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO₂ - によって中断されていてよく、かつ C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、C₁ ~ C₆ - アルキルチオ、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ及び / 又は - COOR⁸によって一置換もしくは多置換されていてよい；

前記のアリールもしくはヘタリールには、それぞれ他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - CO - 及び / 又は - SO₂ - によって中断されていてよく、その際、全環系は、C₁ ~ C₁₂ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、基 R⁵ は、それが複数存在する場合には、同一もしくは異なってよい；

R⁷ は、C₁ ~ C₁₈ - アルキル、アリールもしくはヘタリールである；

前記の C₁ ~ C₁₈ - アルキルの炭素鎖は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO₂ - によって中断されていてよく、かつ前記の C₁ ~ C₁₈ - アルキルは、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、C₁ ~ C₆ - アルキルチオ、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ及び / 又は - COOR⁸によって一置換もしくは多置換されていてよい；

前記のアリールもしくはヘタリールには、それぞれ他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - CO - 及び / 又は - SO₂ - によって中断されていてよく、その際、全環系は、C₁ ~ C₁₂ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、基 R⁷ は、それが複数存在する場合には、同一も

10

20

30

40

50

しくは異なってよい；

R^8 は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルである；

R^9 、 R^{10} は、 $C_1 \sim C_{30}$ - アルキル、アリールもしくはヘタリールである；

前記の $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルの炭素鎖は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - NR^4 - 、 - $N = CR^4$ - 、 - C - C - 、 - $CR^4 = CR^4$ - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO_2 - によって中断されていてよく、かつ前記の $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルは、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、 - C - CR^4 、 - $CR^4 = CR^4$ 、ヒドロキシ、 - NR^5R^6 、 - NR^5COR^6 、(ヘテロ)アリール及び / 又は飽和もしくは不飽和の $C_4 \sim C_7$ - シクロアルキルによって一置換もしくは多置換されていてよく、後者の基の炭素骨格は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - NR^4 - 、 - $N = CR^4$ - 及び / 又は - $CR^4 = CR^4$ - によって中断されていてよく、その際、前記の(ヘテロ)アリール基及びシクロアルキル基は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい；

前記のアリールもしくはヘタリールには、他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - NR^4 - 、 - $N = CR^4$ - 、 - $CR^4 = CR^4$ - 、 - CO - 、 - SO - 及び / 又は - SO_2 - によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、 - C - CR^4 、 - $CR^4 = CR^4$ 、ヒドロキシ、 - NR^5R^6 、 - NR^5COR^6 、(ヘテロ)アリール、(ヘテロ)アリールオキシ及び / 又は(ヘテロ)アリールチオによって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、前記の(ヘテロ)アリール基は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、ヒドロキシ、 - NR^5R^6 及び / 又は - NR^5COR^6 によって一置換もしくは多置換されていてよい；

R^9 、 R^{10} は、窒素原子と結合して、飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環となり、前記環の炭素鎖は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 及び / 又は - NR^4 - によって中断されていてよく、前記環には、1もしくは2つの不飽和もしくは飽和の4員ないし8員の環が縮合されていてよく、後者の環の炭素鎖は、同様にこれらの基及び / 又は - N = によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルチオ及び / 又は - NR^5R^6 によって置換されていてよい $C_1 \sim C_{24}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい(ヘテロ)アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルチオ及び / 又は - NR^5R^6 によって一置換もしくは多置換されていてよい；

mは、0、1もしくは2である；

nは、m = 0の場合に、0、2もしくは4である；

nは、m = 1の場合に、0、2もしくは4である；

nは、m = 2の場合に、0、4もしくは6である；

pは、m = 0の場合に、0、2もしくは4であり、その際、n + pが0、2もしくは4である；その際、n + pが0であり、両方の基Yの一方が式(y 1)の基を意味し、かつもう一方の基が水素を意味する場合については、両方の基 R^1 もしくは R^2 の少なくとも1つは、基Rについての置換基として挙げた(ヘテロ)アリール基(i i i)の1つを意味するが、それはLが化学結合を表す場合である；

pは、m = 1の場合に、0、2もしくは4であり、その際、n + pは、0、2もしくは4である；

pは、m = 2の場合に、0、4もしくは6であり、その際、n + pは、0、4もしくは6である]で示されるリレン誘導体が見出された。

【0018】

更に、一般式I b

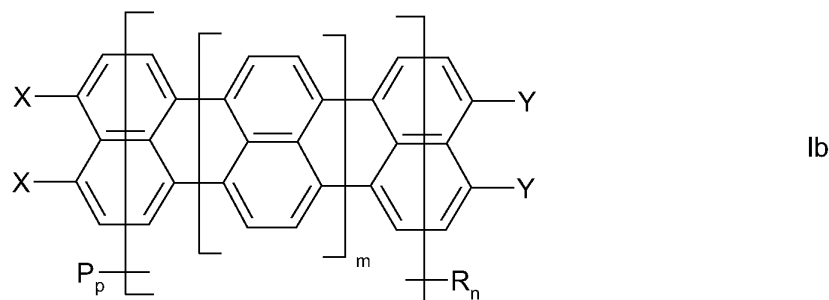
10

20

30

40

【化 7】

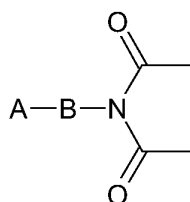


10

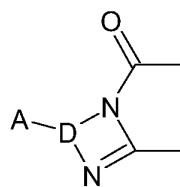
〔式中、置換基及び変数は、以下の意味を有する：

Xは、互いに6員環を形成しつつ結合して、式(x2)もしくは(x3)

【化 8】



(x2)

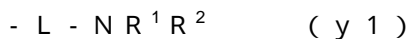


(x3)

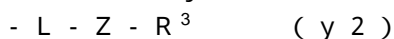
20

の基となる、

Yは、その両方の基の一方は、式(y1)



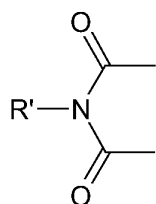
の基もしくは式(y2)



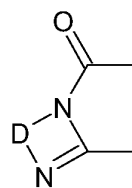
の基であり、もう一方の基は、それぞれ水素である；

Yは、互いに6員環を形成しつつ結合して、式(y3)もしくは(y4)

【化 9】



(y3)



(y4)

30

の基となる、又は

両方のYは、水素である

Rは、同一もしくは異なる基であって、アリールオキシ、アリールチオ、ヘタリールオキシもしくはヘタリールチオであり、これらの基には、他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基-O-、-S-、-NR⁴-、-N=CR⁴-、-CO-、-SO-及び/又は-SO₂-によって中断されていてよく、その際、全環系は、以下の基(i)、(ii)、(iii)、(iv)及び/又は(v)によって一置換もしくは多置換されていてよい；

(i) C₁~C₃₀-アルキル、前記C₁~C₃₀-アルキルの炭素鎖は、1つ以上の基-O-、-S-、-NR⁴、-N=CR⁴-、-C-C-、-CR⁴=CR⁴-、-CO-、-SO-及び/又は-SO₂-によって中断されていてよく、かつ前記C₁~C₃₀-アルキルは、C₁~C₁₂-アルコキシ、C₁~C₆-アルキルチオ、-C-CR⁴、-CR⁴=CR⁴₂、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、-NR⁹R¹⁰、-NR⁵COR⁶、-

40

50

CONR^5R^6 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$ 、 $-\text{COOR}^7$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^7$ 、 $-\text{PR}^7_2$ 、 $-\text{POR}^7\text{R}^7$ 、
(ヘテロ)アリアル及び/又は飽和もしくは不飽和の $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ -シクロアルキルによって
一置換もしくは多置換されていてよく、その後者の炭素骨格は、1つ以上の基 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^4-$ 、 $-\text{N}=\text{CR}^4-$ 、 $-\text{CR}^4=\text{CR}^4-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 及び/又は $-\text{SO}_2-$ によって中断されていてよく、その際、前記の(ヘテロ)アリアル基及びシクロ
アルキル基は、それぞれ $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ -アルキル及び/又は前記のアルキルについての置換基
として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい；

(ii) $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ -シクロアルキル、前記の $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ -シクロアルキルの炭素骨格は、1
つ以上の基 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^4-$ 、 $-\text{N}=\text{CR}^4-$ 、 $-\text{CR}^4=\text{CR}^4-$ 、 $-\text{CO}-$ 、
10 $-\text{SO}-$ 及び/又は $-\text{SO}_2-$ によって中断されていてよく、かつ前記の $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ -シク
ロアルキルには、他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、
前記環の炭素骨格は、1つ以上の基 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^4-$ 、 $-\text{N}=\text{CR}^4-$ 、 $-\text{CR}^4=\text{CR}^4-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 及び/又は $-\text{SO}_2-$ によって中断されていてよく、そ
の際、全環系は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキルチ
オ、 $-\text{C}-\text{CR}^4$ 、 $-\text{CR}^4=\text{CR}^4_2$ 、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ
15 $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、 $-\text{NR}^5\text{COR}^6$ 、 $-\text{CONR}^5\text{R}^6$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$ 、 $-\text{COOR}^7$ 、
 $-\text{SO}_3\text{R}^7$ 、 $-\text{PR}^7_2$ 及び/又は $-\text{POR}^7\text{R}^7$ によって一置換もしくは多置換されていて
よい；

(iii) アリアルもしくはヘタリアル、前記のアリアルもしくはヘタリアルには、他の
飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、
20 1つ以上の基 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^4-$ 、 $-\text{N}=\text{CR}^4-$ 、 $-\text{CR}^4=\text{CR}^4-$ 、 $-\text{CO}-$ 、
 $-\text{SO}-$ 及び/又は $-\text{SO}_2-$ によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $\text{C}_1 \sim$
 C_{18} -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキルチオ、 $-\text{C}-\text{CR}^4$ 、 $-\text{C}$
 $\text{R}^4=\text{CR}^4_2$ 、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、 $-\text{N}$
 R^5COR^6 、 $-\text{CONR}^5\text{R}^6$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$ 、 $-\text{COOR}^7$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^7$ 、 $-\text{PR}^7_2$ 、
25 $-\text{POR}^7\text{R}^7$ 、(ヘテロ)アリアル、(ヘテロ)アリアルオキシ及び/又は(ヘテロ)ア
リアルチオによって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、前記の(ヘテロ)ア
リアル基は、それぞれ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ -アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキ
ルチオ、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、 $-\text{NR}^5\text{C}$
30 OR^6 、 $-\text{CONR}^5\text{R}^6$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$ 、 $-\text{COOR}^7$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^7$ 、 $-\text{PR}^7_2$ 及び/
又は $-\text{POR}^7\text{R}^7$ によって一置換もしくは多置換されていてよい；

(iv) 基 $-\text{U}-$ アリアル、前記のアリアルは、前記のアリアル基(iii)についての
置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、Uは、基
35 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^3-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ もしくは $-\text{SO}_2-$ を意味する；

(v) $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキルチオ、 $-\text{C}-\text{CR}^4$ 、 $-\text{CR}^4=\text{CR}^4_2$ 、
40 $-\text{C}-\text{CR}^4$ 、 $-\text{CR}^4=\text{CR}^4_2$ 、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$ 、 $-\text{NR}^5\text{COR}^6$ 、
 $-\text{CONR}^5\text{R}^6$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$ 、 $-\text{COOR}^7$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^7$ 、 $-\text{PR}^7_2$ 及び/又は $-\text{POR}^7\text{R}^7$ ；

Pは、アミノ基 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ である；

Bは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキレン、フェニレンもしくは前記の架橋員の組み合わせであり、そ
40 の際、前記フェニレン基は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ -アルキル、ニトロ、シアノ及び/又はハロゲン
によって一置換もしくは多置換されていてよい；

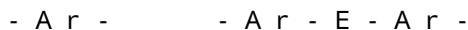
Aは、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ もしくは $-\text{PO}_3\text{M}_2$ である；

Dは、フェニレン、ナフチレンもしくはピリジレンであり、前記基は、それぞれ $\text{C}_1 \sim \text{C}_1$
2-アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルコキシ、ヒドロキシ、ニトロ及び/又はハロゲンによって
一置換もしくは多置換されていてよい；

Mは、水素、一価もしくは二価の金属カチオン、特にアルカリ土類金属カチオンもしくは
アルカリ金属カチオン、環状アミンのアンモニウム塩、グアニジニウム塩もしくは $[\text{NR}^5_4]^+$ である；

Lは、化学結合又は直接的にもしくはエチニレンもしくはエチニレンを介してリレン骨格
50

に結合された式



のアリーレン基もしくはヘタリーレン基であり、式中の(ヘテロ)アリーレン基Arは、同一もしくは異なってよく、ヘテロ原子を環原子として有してよく、かつ/又は縮合された飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環であって同様にヘテロ原子を有してよい環を有してよく、その際、全環系は、フェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルチオ及び/又は $-NR^5R^6$ によって一置換もしくは多置換されていてよい；

Eは、化学結合又は基 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-CR^4=CR^4-$ もしくは $C_1 \sim C_6$ -アルキレンである；

R^1 、 R^2 は、互いに無関係に、基Rについての置換基として挙げたアルキル基(i)、シクロアルキル基(ii)もしくは(ヘテロ)アリール基(iii)の1つである；

R^1 、 R^2 は、互いに結合して、窒素原子を有する飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環となり、前記環の炭素鎖は、1つ以上の基 $-O-$ 、 $-S-$ 及び/又は $-NR^4-$ によって中断されていてよく、前記環には、1もしくは2つの不飽和もしくは飽和の4員ないし8員の環が縮合されていてよく、後者の環の炭素鎖は、同様にこれらの基及び/又は $-N=$ によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルチオ及び/又は $-NR^5R^6$ によって置換されていてよい $C_1 \sim C_{24}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル及び/又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい(ヘテロ)アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルチオ及び/又は $-NR^5R^6$ によって一置換もしくは多置換されていてよい；

Zは、 $-O-$ もしくは $-S-$ である；

R^3 は、前記の基Rについての置換基として挙げたアルキル基(i)もしくは(ヘテロ)アリール基(iii)の1つである；

Rは、水素、 $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキル、アリールもしくはヘタリールである；

前記の $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルの炭素鎖は、1つ以上の基 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-N=CR^4-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-CR^4=CR^4-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 及び/又は $-SO_2-$ によって中断されていてよく、かつ前記の $C_1 \sim C_{30}$ -アルキルは、前記の基Rについての置換基として挙げた基(i)、(ii)、(iv)及び/又は(v)によって一置換もしくは多置換されていてよい；

前記の $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキルには、他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-N=CR^4-$ 、 $-CR^4=CR^4-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 及び/又は $-SO_2-$ によって中断されていてよく、その際、全環系は、前記の基Rについての置換基として挙げた基(i)、(ii)、(iii)、(iv)及び/又は(v)によって一置換もしくは多置換されていてよい；

前記のアリールもしくはヘタリールには、他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-N=CR^4-$ 、 $-CR^4=CR^4-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 及び/又は $-SO_2-$ によって中断されていてよく、その際、全環系は、前記の基Rについての置換基として挙げた基(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)及び/又はアリールアゾ及び/又はヘタリールアゾによって一置換もしくは多置換されていてよく、前記アリールアゾもしくはヘタリールアゾは、それぞれ $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_6$ -アルコキシ及び/又はシアノによって置換されていてよい；

R^4 は、水素もしくは $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルであり、その際、基 R^4 は、それが複数存在する場合には、同一もしくは異なってよい；

R^5 、 R^6 は、互いに無関係に、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、アリールもしくはヘタリールである；

10

20

30

40

50

前記の $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルの炭素鎖は、1つ以上の基 - O -、- S -、- CO -、- SO - 及び / 又は - SO₂ - によって中断されていてよく、かつ $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ及び / 又は - COOR⁸ によって一置換もしくは多置換されていてよい；

前記のアリールもしくはヘタリールには、それぞれ他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基 - O -、- S -、- CO - 及び / 又は - SO₂ - によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、基 R⁵ は、それが複数存在する場合には、同一もしくは異なってよい；

R⁷ は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、アリールもしくはヘタリールである；

前記の $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルの炭素鎖は、1つ以上の基 - O -、- S -、- CO -、- SO - 及び / 又は - SO₂ - によって中断されていてよく、かつ前記の $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルは、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ及び / 又は - COOR⁸ によって一置換もしくは多置換されていてよい；

前記のアリールもしくはヘタリールには、それぞれ他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基 - O -、- S -、- CO - 及び / 又は - SO₂ - によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、基 R⁷ は、それが複数存在する場合には、同一もしくは異なってよい；

R⁸ は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルである；

R⁹、R¹⁰ は、 $C_1 \sim C_{30}$ - アルキル、アリールもしくはヘタリールである；

前記の $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルの炭素鎖は、1つ以上の基 - O -、- S -、- NR⁴ -、- N = CR⁴ -、- C = CR⁴ -、- CR⁴ = CR⁴ -、- CO -、- SO - 及び / 又は - SO₂ - によって中断されていてよく、かつ前記の $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルは、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、- C = CR⁴、- CR⁴ = CR⁴₂、ヒドロキシ、- NR⁵R⁶、- NR⁵COR⁶、(ヘテロ)アリール及び / 又は飽和もしくは不飽和のC₄ ~ C₇ - シクロアルキルによって一置換もしくは多置換されていてよく、後者の基の炭素骨格は、1つ以上の基 - O -、- S -、- NR⁴ -、- N = CR⁴ - 及び / 又は - CR⁴ = CR⁴ - によって中断されていてよく、その際、前記の(ヘテロ)アリール基及びシクロアルキル基は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい；

前記のアリールもしくはヘタリールには、他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基 - O -、- S -、- NR⁴ -、- N = CR⁴ -、- CR⁴ = CR⁴ -、- CO -、- SO - 及び / 又は - SO₂ - によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、- C = CR⁴、- CR⁴ = CR⁴₂、ヒドロキシ、- NR⁵R⁶、- NR⁵COR⁶、(ヘテロ)アリール、(ヘテロ)アリールオキシ及び / 又は(ヘテロ)アリールチオによって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、前記の(ヘテロ)アリール基は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、ヒドロキシ、- NR⁵R⁶ 及び / 又は - NR⁵COR⁶ によって一置換もしくは多置換されていてよい；

R⁹、R¹⁰ は、窒素原子と結合して、飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環となり、前記環の炭素鎖は、1つ以上の基 - O -、- S - 及び / 又は - NR⁴ - によって中断されていてよく、前記環には、1もしくは2つの不飽和もしくは飽和の4員ないし8員の環が縮合されていてよく、後者の環の炭素鎖は、同様にこれらの基及び / 又は - N = によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルチオ及び / 又は - NR⁵R⁶ によって置換されていてよい $C_1 \sim C_{24}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換も

10

20

30

40

50

しくは多置換されていてよい（ヘテロ）アリール、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルチオ及び／又は $-NR^5R^6$ によって一置換もしくは多置換されていてよい；

mは、0、1もしくは2である；

nは、m = 0の場合に、0、2もしくは4である；

nは、m = 1の場合に、0、2もしくは4である；

nは、m = 2の場合に、0、4もしくは6である；

pは、m = 0の場合に、0、2もしくは4であり、その際、n + pが2もしくは4であるか、又は0であってもよいが、それは、両方の基Yの一方が、式(y 1)もしくは(y 2)の基であり、かつもう一方が水素を意味する場合であり、その際、基(y 1)中の両方の基 R^1 もしくは R^2 の少なくとも1つは、前記の基Rについての置換基として挙げた（ヘテロ）アリール基(i i i)を意味するが、それはLが化学結合を表す場合である；

pは、m = 1の場合に、0、2もしくは4であり、その際、n + pは、0、2もしくは4である；

pは、m = 2の場合に、0、4もしくは6であり、その際、n + pは、0、4もしくは6である]で示されるリレン誘導体が見出された。

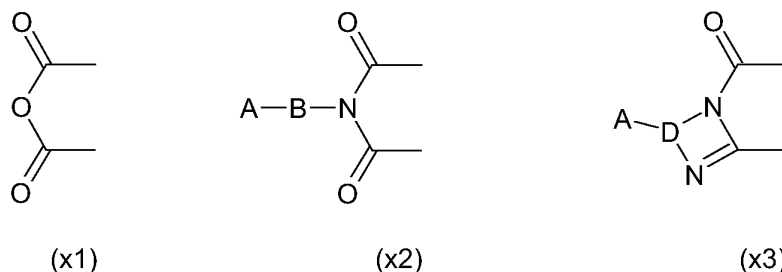
【0019】

リレン誘導体Iは、非対称構造を有するペリレン-、テリレン-及びクアテリレンテトラ-及び-ジカルボン酸誘導体である。その際、ペリレン誘導体及びテリレン誘導体が特に好ましい。

【0020】

リレン誘導体は、分子端部(3, 4-位)で酸官能化されている。その際、基Xは、互いに6員環を形成しつつ結合されて、式(x 1)、(x 2)もしくは(x 3)

【化10】



の基となる。

【0021】

リレン誘導体Iは、無水物形(x 1)だけでなく、遊離酸もしくは塩(両方の基Xが基-COOM)として存在してもよい。好適な塩は、一価もしくは二価の金属イオンから誘導される塩及びその錯体、特にグアニジウム塩の他に、複素環式アンモニウム塩、アンモニウム塩(NH_4^+ も、テトラアルキル/アリールアンモニウム $[NR^5]_4^+$ も、式中、 R^5 は同一もしくは異なる)、特にアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩である。

【0022】

イミド基(x 2)の場合には、酸基Aは、架橋員Bを介してイミド窒素原子に結合されている。

【0023】

好適な架橋員Bは、 $C_1 \sim C_6$ -アルキレン基及びフェニレン基及びこれらの基の組み合わせ、例えばアルキレンフェニレン基、フェニレンアルキレン基及びアルキレンフェニレンアルキレン基である。その際、フェニレン基は、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_6$ -アルコキシ、ヒドロキシ、ニトロ、シアノ及び／又はハロゲンによって一置換もしくは多置換されていてよいが、非置換であることが好ましい。

【0024】

酸基Aは、カルボキシル基、スルホ基もしくはリン酸基であり、それらは同様に遊離酸もしくは塩形で存在してよい。

【 0 0 2 5 】

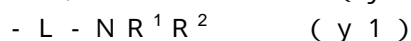
ジカルボン酸無水物と酸基含有の *o* - フェニレンジアミン、1, 8 - ジアミノナフタリンもしくはまた 3, 4 - ジアミノピリジンとの縮合によって生ずる縮合物基 (× 3) では、ここでも塩形で存在してよい酸基 A は、芳香族環系 D に結合されている。環系 D は、更に好ましくは非置換であるが、C₁ ~ C₁₂ - アルキル、C₁ ~ C₆ - アルコキシ、ヒドロキシ、ニトロ及び / 又はハロゲン置換基として有してもよい。

【 0 0 2 6 】

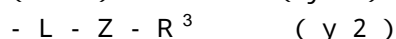
特に好ましいリレン誘導体 I は、3, 4 - 位に、無水物基 (× 1) もしくは相応のジカルボン酸塩を有する。

【 0 0 2 7 】

リレン誘導体 I は、別の分子末端で非置換であってよく (両方の基 Y は水素である)、又はベリ位においてアミノ基 (y 1)

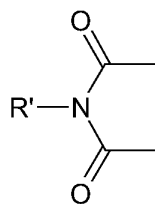


又は (チオ) エーテル基 (y 2)

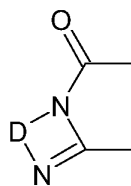


によって置換されていてよく (第二の基 Y は相応して水素を意味する)、又はイミド (y 3) もしくは縮合物 (y 4)

【 化 1 1 】



(y3)



(y4)

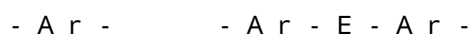
として存在してよい (それらの基 Y はここでは互いに結合されて、6 員環を形成する) 。

【 0 0 2 8 】

アミノ基 (y 1) 及び (チオ) エーテル基 (y 2) の基では、アミノ官能もしくは (チオ) エーテル官能は、架橋員 L を介してリレン骨格に結合されている。

【 0 0 2 9 】

架橋員 L は、その際、化学結合であってよい。すなわち、アミノ基は、直接的にリレン骨格に結合されており、又は直接的にもしくはエテニレンもしくはエチニレンを介してリレン骨格に結合された式



の (ヘテロ) アリーレン基であってよい。

【 0 0 3 0 】

(ヘテロ) アリーレン基 A r は、ヘテロ原子を環原子として有してよく、かつ / 又は縮合された飽和もしくは不飽和の 5 員ないし 7 員の環であって同様にヘテロ原子を有してよい環を有してよい。それが縮合された環系 A r である場合には、リレン骨格に対する結合と官能基に対する結合の両方は、同じ環から又は異なる環から出ていてよい。全環系は、付加的に、フェニル、C₁ ~ C₁₂ - アルキル、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、C₁ ~ C₁₂ - アルキルチオ及び / 又は - N R⁵ R⁶ によって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、C₁ ~ C₁₂ - アルキル、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ及び / 又は - N R⁵ R⁶ が置換基として好ましい。

【 0 0 3 1 】

架橋員 L が 2 つの (ヘテロ) アリーレン基 A r を有する場合に、それらの基は有利には同じであるが、異なってもよい。両方の基 A r は、直接的に互いに結合されていてよく、又は基 - O - 、 - S - 、 - N R⁴ - 、 - C = C - 、 - C R⁴ = C R⁴ - もしくは C₁ ~ C₆ - アルキレンを介して互いに結合されていてよい。結合員 E は、その際、有利には化学結合

10

20

30

40

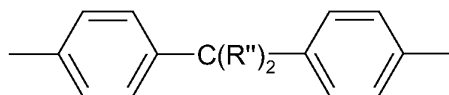
50

又は基 - O - 、 - S - 、 - NR⁴ - もしくは - C = C - を意味する。

【 0 0 3 2 】

好適な架橋員 L のための例としては、1, 4 - 、1, 3 - 及び1, 2 - フェニレン、1, 4 - 及び1, 8 - ナフチレン、1, 4 - 及び2, 3 - ピリレン、2, 5 - 、2, 4 - 及び2, 3 - チエニレン、2, 5 - 、2, 4 - 及び2, 3 - フラニレン、2, 3 - 、2, 4 - 、2, 5 - 、2, 6 - 、3, 4 - 及び3, 5 - ピリジニレン、2, 3 - 、2, 5 - 、2, 6 - 、3, 7 - 、4, 8 - 、5, 8 - 及び6, 7 - キノリニレン、2, 7 - 、3, 6 - 、4, 5 - 、2, 6 - 、3, 7 - 、4, 7 - 及び4, 8 - イソキノリニレン、4, 4 - 、3, 3 - 及び2, 2 - ビフェニレン、3, 3 - 及び2, 2 - ビチエニレン、1, 4 - [2, 5 - ジ (t - ブチル)] フェニレン、1, 4 - (2, 5 - ジヘキシル) フェニレン、1, 4 - [2, 5 - ジ (t - オクチル)] フェニレン、1, 4 - (2, 5 - ジドデシル) フェニレン、1, 4 - [2, 5 - ジ (2 - ドデシル)] フェニレン、4, 4 - ジ (2, 2 , 6, 6 - テトラメチル) フェニレン、4, 4 - ジ (2, 2 , 6, 6 - テトラエチル) フェニレン、4, 4 - ジ (2, 2 , 6, 6 - テトライソプロピル) フェニレン、4, 4 - ジ (2, 2 , 6, 6 - テトラヘキシル) フェニレン、4, 4 - ジ [2, 2 , 6, 6 - テトラ (2 - ヘキシル)] フェニレン、4, 4 - ジ [2, 2 , 6, 6 - テトラ (t - オクチル)] フェニレン、4, 4 - ジ (2, 2 , 6, 6 - テトラドデシル) フェニレン及び4, 4 - ジ [2, 2 , 6, 6 - テトラ (2 - ドデシル)] フェニレン、並びに

【 化 1 2 】



[式中、R は、水素、メチル、エチルもしくはフェニルを意味する] が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

殊に好ましい架橋員 L は、化学結合、1, 4 - フェニレン、2, 3 - チエニレン及び4, 4 - ジ (2, 2 , 6, 6 - テトラメチル) フェニレンである。

【 0 0 3 4 】

アミノ基 (y 1) 中の基 R¹ 及び R² は、互いに無関係に、置換基 R の定義に際して冒頭で置換基として挙げたアルキル基 (i) 、シクロアルキル基 (i i) もしくは (ヘテロ) アリール基 (i i i) の1つを意味してよい。好ましくは、基 R¹ 及び R² は、特に同じフェニル基を意味し、前記基は、C₁ ~ C₁₈ - アルキル、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、C₁ ~ C₆ - アルキルチオ、- NR⁵ R⁶ 及び / 又はフェノキシ及び / 又はフェニルチオを置換基として有してよく、前記基は、それぞれ、C₁ ~ C₁₈ - アルキル、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、C₁ ~ C₆ - アルキルチオ、- NR⁵ R⁶ によって一置換もしくは多置換されていてよい。有利には、前記基は、パラ位で、C₄ ~ C₁₈ - アルキル、特に分枝鎖状の C₄ ~ C₁₈ - アルキル、例えば t - オクチル、C₁ ~ C₁₈ - アルコキシ、例えばメトキシもしくはジ (C₁ ~ C₁₈ - アルキル) アミノ、例えばジメチルアミノによって置換されてるか又は非置換である。

【 0 0 3 5 】

基 R¹ 及び R² は、互いに結合して、アミノ基 (y 1) の窒素原子を有する飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環となってもよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 及び / 又は - NR⁴ - (R⁴ : H もしくは C₁ ~ C₁₈ - アルキル、有利には H もしくは C₁ ~ C₆ - アルキル) によって中断されていてよく、前記環に、1もしくは2つの不飽和もしくは飽和の4員ないし8員の環が縮合されていてよく、後者の環の炭素鎖は、同様にこれらの基及び / 又は - N = によって中断されていてよく、その際、全環系は、C₁ ~ C₁₈ - アルコキシ、C₁ ~ C₁₈ - アルキルチオ及び / 又は - NR⁵ R⁶ によって置換されていてよい C₁ ~ C₂₄ - アルキル、C₁ ~ C₁₈ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい (ヘテロ) アリール、C₁ ~ C₁₈ - アルコキシ、C₁ ~ C₁₈ - アルキルチオ及び / 又は - NR⁵ R⁶ によって

一置換もしくは多置換されていてよく、その際、 $C_4 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ及び - NR^5R^6 が置換基として好ましい。

【 0 0 3 6 】

好ましい非置換の環式のアミノ基のための例としては、ピペリジル、ピロリジル、ピペラジル、モルホリニル、チオモルホリニル、ピリル、ジベンゾピリル（カルバジル）、ジベンゾ - 1, 4 - オキシラニル（フェノキサジニル）、ジベンゾ - 1, 4 - チアジニル（フェノチアジニル）、ジベンゾ - 1, 4 - ピラジニル（フェナジニル）及びジベンゾピペリジルが挙げられ、その際、ピペリジル、ピロリジニル、ジベンゾピリル、ジベンゾ - 1, 4 - オキシラニル、ジベンゾ - 1, 4 - チアジニル、ジベンゾ - 1, 4 - ピラジニル及びジベンゾピペリジルが特に好ましく、フェノチアジニル、ピペリジル及びピロリジルが殊に好ましい。

10

【 0 0 3 7 】

これらの環式のアミノ基のための出発物質としては、相応の環式のアミンもしくはそれらの塩が用いられる。好適な置換の及び非置換のアミンのための例としては、以下のものが挙げられる：

ピペリジン、2 - もしくは3 - メチルピペリジン、6 - エチルピペリジン、2, 6 - もしくは3, 5 - ジメチルピペリジン、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ベンジルピペリジン、4 - フェニルピペリジン、ピペリジン - 4 - オール、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルアミン、デカヒドロキノリン及びデカヒドロイソキノリン；

20

ピロリジン、2 - メチルピロリジン、2, 5 - ジメチルピロリジン、2, 5 - ジエチルピロリジン、トロパノール、ピロリジン - 3 - イルアミン、(2, 6 - ジメチルフェニル)ピロリジン - 2 - イルメチルアミン、(2, 6 - ジイソプロピルフェニル)ピロリジン - 2 - イルメチルアミン及びドデカヒドロカルバゾール；

ピペラジン、ジケトピペラジン、1 - ベンジルピペラジン、1 - フェネチルピペラジン、1 - シクロヘキシルピペラジン、1 - フェニルピペラジン、1 - (2, 4 - ジメチルフェニル)ピペラジン、1 - (2 - 、3 - もしくは4 - メトキシフェニル)ピペラジン、1 - (2 - 、3 - もしくは4 - エトキシフェニル)ピペラジン、1 - (2 - 、3 - もしくは4 - フルオロフェニル)ピペラジン、1 - (2 - 、3 - もしくは4 - クロロフェニル)ピペラジン、1 - (2 - 、3 - もしくは4 - ブロモフェニル)ピペラジン、1 - 、2 - もしくは3 - ピリジン - 2 - イルピペラジン及び1 - ベンゾ[1, 3]ジオキサール - 4 - イルメチルピペラジン；

30

モルホリン、2, 6 - ジメチルモルホリン、3, 3, 5, 5 - テトラメチルモルホリン、モルホリン - 2 - もしくは - 3 - イルメタノール、3 - ベンジルモルホリン、3 - メチル - 2 - フェニルモルホリン、2 - もしくは3 - フェニルモルホリン、2 - (4 - メトキシフェニル)モルホリン、2 - (4 - トリフルオロメチルフェニル)モルホリン、2 - (4 - クロロフェニル)モルホリン、2 - (3, 5 - ジクロロフェニル)モルホリン、3 - ピリジン - 3 - イルモルホリン、5 - フェニルモルホリン - 2 - オン、2 - モルホリン - 2 - イルエチルアミン及びフェノキサジン；

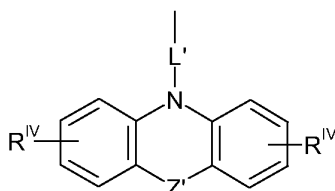
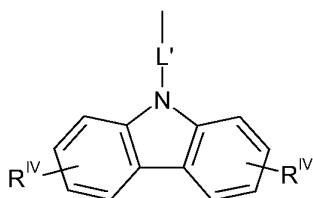
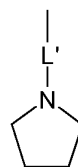
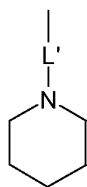
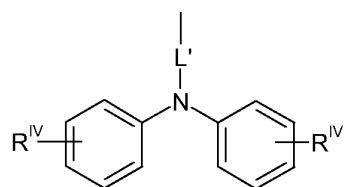
チオモルホリン、2 - もしくは3 - フェニルチオモルホリン、2 - もしくは3 - (4 - メトキシフェニル)チオモルホリン、2 - もしくは3 - (4 - フルオロフェニル)チオモルホリン、2 - もしくは3 - (4 - トリフルオロメチルフェニル)チオモルホリン、2 - もしくは3 - (2 - クロロフェニル)チオモルホリン、4 - (2 - アミノエチル)チオモルホリン、3 - ピリジン - 3 - イルチオモルホリン、3 - チオモルホリン及び2 - フェニルチオモルホリン - 3 - オン並びにチオモルホリンオキシド及び - ジオキシド。

40

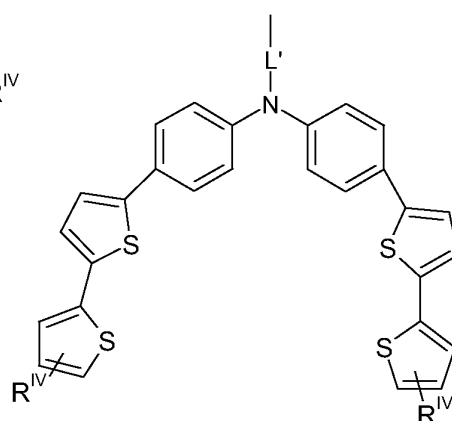
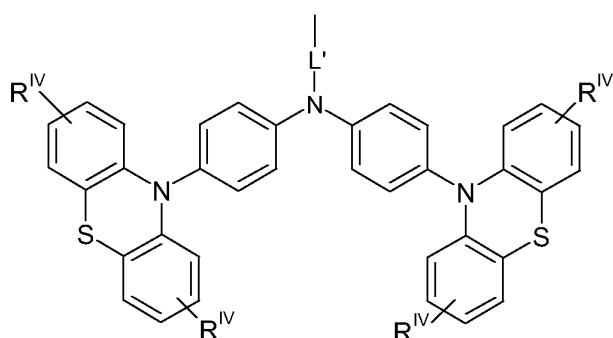
【 0 0 3 8 】

特に好ましい基 (y 1) のための例は、

【化 1 3】



10



20

[式中、置換基は以下の意味を有する：

L は、化学結合もしくは 1, 4 - フェニレンである；

30

Z は、- O -、- S -、- NR⁸ - もしくは - CH₂ - であり、その際、R⁸ は、C₁ ~ C₁₈ - アルキルを意味する；

R^{IV} は、C₄ ~ C₁₈ - アルキル、C₁ ~ C₁₈ - アルコキシ、(ヘテロ)アリールもしくは - NR⁵R⁶である] である。

【0039】

殊に好ましいアミノ基 (y 1) は、上述のジフェニルアミノフェニレン基、特にジフェニルアミノ基である。

【0040】

(チオ)エーテル基 (y 2) については、架橋員 L として、化学結合、1, 4 - フェニレン及び 2, 5 - チエニレンが特に好ましい。特に好ましい架橋員 L は、化学結合である。

40

【0041】

(チオ)エーテル基 (y 2) 中の基 R³ は、置換基 R の定義に際して冒頭で置換基として挙げたアルキル基 (i) もしくは (ヘテロ)アリール基 (iii) の 1 つを意味してよい。

【0042】

好ましくは、R³ は、C₁ ~ C₃₀ - アルキル、フェニルを意味する：

前記の C₁ ~ C₃₀ - アルキルの炭素鎖は、1 つ以上の基 - O -、- S - 及び / 又は - NR⁴ - によって中断されていてよく、かつ前記の C₁ ~ C₃₀ - アルキルは、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、ヒドロキシ及び / 又はアリールによって一置換もしくは多置換されていてよく、後

50

者のアリールは、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルもしくは $C_1 \sim C_6$ - アルコキシによって一置換もしくは多置換されていてよい；

前記のフェニルは、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、 $-NR^5R^6$ 及び / 又はフェノキシ及び / 又はフェニルチオによって一置換もしくは多置換されていてよく、後者の基は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ及び / 又は $-NR^5R^6$ によって一置換もしくは多置換されていてよい。

【0043】

特に好ましい基 (y2) のための例は、フェノキシ、フェニルチオ、ナフチルオキシもしくはナフチルチオであり、前記基は、それぞれ $C_4 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ及び / 又は $-NR^5R^6$ によって一置換もしくは多置換されていてよい。

10

【0044】

イミド基 (y3) において、R は、水素の他に、冒頭に定義されたアルキル基 (i)、シクロアルキル基 (ii) もしくは (ヘテロ) アリール基 (iii) を意味してよい。

【0045】

好ましくは、R は、 $C_6 \sim C_{30}$ - アルキル、(ヘテロ) アリール、特にフェニル、ナフチル、ピリジルもしくはピリミジル、とりわけフェニルを意味する：

前記の $C_6 \sim C_{30}$ - アルキルの炭素鎖は、1つ以上の基 - O -、- S - 及び / 又は $-NR^4$ - によって中断されていてよく、かつ前記の $C_6 \sim C_{30}$ - アルキルは、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、 $-NR^9R^{10}$ 及び / 又はアリールによって一置換もしくは多置換されていてよく、後者のアリールは、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルもしくは $C_1 \sim C_6$ - アルコキシによって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、 $C_6 \sim C_{30}$ - アルキルであって、位で $-NR^9R^{10}$ によって置換されているものが特に好ましい；

20

前記の (ヘテロ) アリールは、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 $-NR^9R^{10}$ 、 $-CONR^5R^6$ 、 $-SO_2NR^5R^6$ 及び / 又はフェノキシ、フェニルチオ、フェニルアゾ及び / 又はナフチルアゾによって一置換もしくは多置換されていてよく、後者の基は、それぞれ $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ及び / 又はシアノによって置換されていてよい。

【0046】

殊に好ましくは、R は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルもしくは $-NR^9R^{10}$ によって一置換もしくは多置換されていてよいフェニル基を意味する。

30

【0047】

基 R^5 及び R^6 は、その際、冒頭に示した意味を有する。好ましくは、前記基は、互いに無関係に、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、アリールもしくはヘタリールを意味する：

前記の $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルは、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、ヒドロキシ、ハロゲン及び / 又はシアノによって一置換もしくは多置換されていてよい；

前記のアリールもしくはヘタリールは、それぞれ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキル及び / 又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい。

。

【0048】

特に適した置換基は、その際、アルキル基及び、とりわけアミノ基 $-NR^9R^{10}$ である。

40

【0049】

基 R^9 及び R^{10} の意味は、同様に冒頭に示されている。好ましくは、前記基は、互いに無関係に、 $C_1 \sim C_{30}$ - アルキル、アリールもしくはヘタリールを意味する：

前記の $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルの炭素鎖は、1つ以上の基 - O -、- S -、 $-NR^4$ -、 $-N=C R^4$ -、 $-C=C$ - 及び / 又は $-C R^4=C R^4$ - によって中断されていてよく、かつ前記の $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルは、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、 $-C R^4$ 、 $-C R^4=C R^4$ 、ヒドロキシ $-NR^5R^6$ 、 $-NR^5C O R^6$ 及び / 又は (ヘテロ) アリールによって一置換もしくは多置換されていてよく、後者の基は、 $C_1 \sim C_{18}$ - ア

50

ルキル及び／又は前記のアルキルについての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよい；

前記のアリールもしくはヘタリールには、他の飽和もしくは不飽和の5員ないし7員の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基 - O - 、 - S - 、 - NR⁴ - 、 - N = CR⁴ - 、 - CR⁴ = CR⁴ - 、 - CO - 、 - SO - 及び／又は - SO₂ - によって中断されていてよく、その際、全環系は、C₁ ~ C₁₈ - アルキル、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、C₁ ~ C₆ - アルキルチオ、- C - CR⁴、- CR⁴ = CR⁴₂、ヒドロキシ、- NR⁵R⁶、- NR⁵COR⁶、(ヘテロ)アリール、(ヘテロ)アリールオキシ及び／又は(ヘテロ)アリールチオによって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、前記の(ヘテロ)アリール基は、それぞれ、C₁ ~ C₁₈ - アルキル、C₁ ~ C₁₂ - アルコキシ、ヒドロキシ、- NR⁵R⁶及び／又は - NR⁵COR⁶によって一置換もしくは多置換されていてよい；
基R⁹及びR¹⁰は、窒素原子と結合して、ピペリジル環系、ピロリジニル環系、ジベンゾピリル環系、ジベンゾ - 1, 4 - オキシラニル環系、ジベンゾ - 1, 4 - チアジニル環系、ジベンゾ - 1, 4 - ピラジニル環系もしくはジベンゾピペリジル環系となり、前記環系は、それぞれ、C₁ ~ C₁₈ - アルコキシ、C₁ ~ C₁₈ - アルキルチオ及び／又は - NR⁵R⁶によって置換されていてよいC₁ ~ C₂₄ - アルキルによって一置換もしくは多置換されていてよい。

10

【0050】

アミノ基 - NR⁹R¹⁰は、好ましくはジ(ヘテロ)アリールアミノ基もしくは環式のアミノ基である。特に、ジフェニルアミノ基であって、フェニル基が非置換であってよく又は上述の置換基、特にアルキル基を、有利にはp位に有してよいものが好ましい。

20

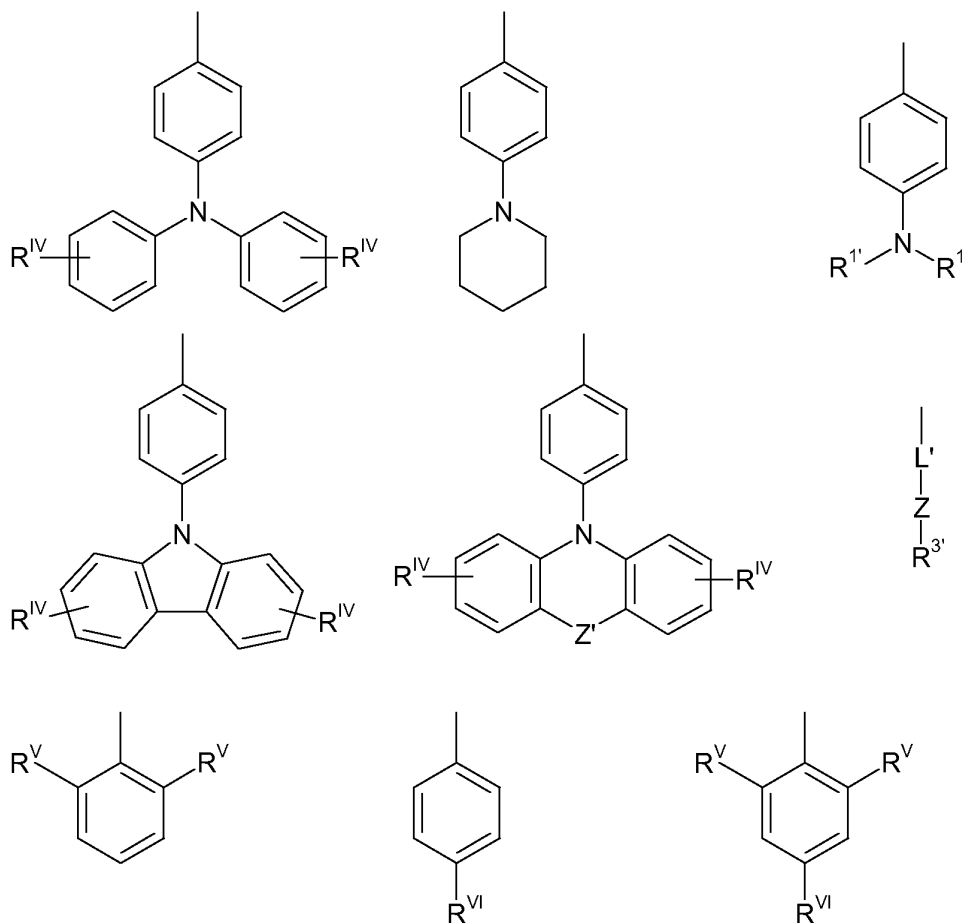
【0051】

フェニル基R₁についての好ましい置換型は、オルト, オルト - 二置換(例えば1位に第二級炭素原子を有するアルキル基)及びパラ置換(例えば1位に第三級炭素原子を有し、かつ少なくとも5個の炭素原子もしくはアミノ基 - NR⁹R¹⁰を有するアルキル基)である。

【0052】

特に好ましい基R₂のための例は、

【化 1 4】



10

20

[式中、置換基は以下の意味を有する：

R^{IV} は、 $C_4 \sim C_{18}$ - アルキルもしくは $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシである；

R^V は、1 位に第二級炭素原子を有する $C_3 \sim C_8$ - アルキルである；

R^{VI} は、1 位に第三級炭素原子を有する $C_4 \sim C_{18}$ - アルキルもしくは $-NR^9R^{10}$ である

30

；

R^1 は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルである；

R^3 は、 L が化学結合を意味する場合には、フェニルであり、 L が 1, 4 - フェニレンを意味する場合には、 $C_4 \sim C_{18}$ - アルキルである；

L は、化学結合、1, 4 - フェニレンもしくは 2, 5 - チエニレンである；

Z は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^8-$ もしくは $-CH_2-$ であり、その際、 R^8 は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルを意味する；

Z は、 $-O-$ もしくは $-S-$ である] である。

【0053】

特に好ましい基 R は、ジフェニルアミノフェニレン基である。

40

【0054】

縮合物基 (y_4) は、無水物と、所望のように置換された芳香族ジアミン、特に o - フェニレンジアミンもしくは 1, 8 - ジアミノナフタレンもしくは 3, 4 - ジアミノピリジンとの縮合によって形成される。

【0055】

リレン誘導体 I であって、その両方の基 Y の一方が基 (y_1) もしくは (y_2) であり、かつもう一方の基が水素を意味するか、又は両方の基 Y がイミド基 (y_3) を意味し、前記の他の好ましい実施態様が適用されるものが好ましい。

【0056】

その際、リレン誘導体 I であって、その両方の基 Y の一方が基 (y_1) もしくは (y_2)

50

）であり、かつもう一方の基が水素を意味するものが特に好ましい。

【0057】

好ましくは、リレン誘導体Ⅰは、更にリレン骨格において置換されている。好ましいのは、ペリレン誘導体の場合には、1, 6, 7, 12位での四置換であり、テリレン誘導体の場合には、1, 6, 9, 14位での四置換であり、かつクアテリレン誘導体の場合には、1, 6, 11, 16位での四置換である。ペリレン誘導体及びテリレン誘導体の場合は、また、1, 6位及び/又は1, 7位もしくは1, 6位又は9, 14位での二置換も可能であり、クアテリレン誘導体の場合には、1, 6, 8, 11, 16, 18, 19位での六置換も可能である。番号は、この場合に常に基Xを有する分子末端から始まる。

【0058】

一般に、リレン誘導体Ⅰは、種々の置換度を有する生成物の混合物の形態で存在し、ここでは、二置換もしくは六置換の生成物が主成分となる。置換基は通常は、ハロゲン化、特に臭素化されたリレン誘導体Ⅰもしくは相応にハロゲン化された前駆生成物の求核置換によってリレン骨格に導入されるので、リレン誘導体Ⅰは、さらに微量のハロゲンを含んでよく、それらは所望であれば、遷移金属触媒による還元もしくは塩基により誘導される脱ハロゲン化によって除去することができる。

【0059】

置換基としては、特に冒頭に定義された(ヘテロ)アリールオキシ基及び(ヘテロ)アリールチオ基Rが適している。特に適しているのは、その際、フェノキシ基、チオフェノキシ基、ピリジルオキシ基、ピリミジルチオ基、ピリジルチオ基及びピリミジルチオ基である。基Rは、式(y2)の基に相当してよい。

【0060】

好ましい基Rは、フェノキシ基もしくはチオフェノキシ基であり、前記基は、それぞれ同一もしくは異なる以下の基(i)、(ii)、(iii)、(iv)及び/又は(v)によって一置換もしくは多置換されていてよい：

(i) $C_1 \sim C_{30}$ - アルキル、前記の $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルの炭素鎖は、1つ以上の基 - O -、- S -、- NR^4 -、- C - CR^4 -、- $CR^4 = CR^4$ - 及び/又は - CO - 及び/又は - SO_2 - によって中断されていてよく、かつ前記の $C_1 \sim C_{30}$ - アルキルは、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ及び/又はアリールによって一置換もしくは多置換されていてよく、後者のアリールは、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキルもしくは $C_1 \sim C_6$ - アルコキシによって一置換もしくは多置換されていてよい；

(ii) $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキル、前記の $C_3 \sim C_8$ - シクロアルキルの炭素骨格は、1つ以上の基 - O -、- S -、- NR^4 -、- $CR^4 = CR^4$ - 及び/又は - CO - によって中断されていてよく、かつ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ及び/又は $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオによって一置換もしくは多置換されていてよい；

(iii) アリールもしくはヘタリール、前記のアリールもしくはヘタリールには、それぞれ他の5員ないし7員の飽和もしくは不飽和の環が縮合されていてよく、前記環の炭素骨格は、1つ以上の基 - O -、- S -、- NR^4 -、- $N = CR^4$ -、- $CR^4 = CR^4$ -、- CO -、- SO - 及び/又は - SO_2 - によって中断されていてよく、その際、全環系は、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、- $C = CR^4_2$ 、- $CR^4 = CR^4_2$ 、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、- NR^9R^{10} 、- NR^5COR^6 、- $CONR^5R^6$ 、- $SO_2NR^5R^6$ 、- $COOR^7$ 、- SO_3R^7 、(ヘテロ)アリール、(ヘテロ)アリールオキシ及び/又は(ヘテロ)アリールチオによって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、前記の(ヘテロ)アリール基は、それぞれ $C_1 \sim C_{18}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ - アルコキシ及び/又はシアノによって一置換もしくは多置換されていてよい；

(iv) 基 - U - アリール、前記のアリールは、前記のアリール基(iii)についての置換基として挙げた基によって一置換もしくは多置換されていてよく、その際、Uは、基 - O -、- S -、- NR^4 -、- CO -、- SO - もしくは - SO_2 - を意味する；

(v) $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、- C - CR^4 、- $CR^4 = CR^4_2$ 、ヒドロキシ、メルカプト、ハロゲン、シアノ、ニトロ、- NR^9R^{10} 、- NR^5C

10

20

30

40

50

OR⁶、-CONR⁵R⁶、-SO₂NR⁵R⁶、-COOR⁷もしくは-SO₃R⁷。

【0061】

(チオ)フェノキシ基Rは、非置換であるか、又はオルト位、メタ位もしくは有利にはパラ位で一置換されていてよい。前記基は、二置換、三置換、四置換もしくは五置換されていてよく、その際、全ての置換型が考えられる。

【0062】

更に、リレン誘導体Iのリレン骨格は、基Pによって置換されていてよい。前記基は、アミノ基-NR¹R²である。該基Pは、従って、基(y 1)に相当し、その際、Lは、化学結合を意味する。

【0063】

リレン誘導体Iは、同時に、(ヘテロ)アリーロキシ基もしくは(ヘテロ)アリーロチオ基R及び環式のアミノ基Pによって置換されていてよく、又は基Rによるか又は基Pによって置換されていてよい。しかしながら、前記基は、有利には基Rのみによって置換されている。

【0064】

式I中に存在する置換基及び変数についての上記の好ましい意味は、新規のリレン誘導体I aもしくはI bについても同様に当てはまる。

【0065】

本発明による式I中に存在する基R、R¹ないしR¹⁰並びにR¹ないしR¹⁰もしくはそれらの置換基についての例を、詳細に以下に挙げる：

メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、t-ペンチル、ヘキシル、2-メチルペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、オクチル、2-エチルヘキシル、イソオクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、イソトリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル及びエイコシル(前記の名称のイソオクチル、イソノニル、イソデシル及びイソトリデシルは、慣用名であり、オキシ合成により得られるアルコールに由来する)；

2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-プロポキシエチル、2-イソプロポキシエチル、2-ブトキシエチル、2-及び3-メトキシプロピル、2-及び3-エトキシプロピル、2-及び3-プロポキシプロピル、2-及び3-ブトキシプロピル、2-及び4-メトキシブチル、2-及び4-エトキシブチル、2-及び4-プロポキシブチル、3, 6-ジオキサヘプチル、3, 6-ジオキサオクチル、4, 8-ジオキサノニル、3, 7-ジオキサオクチル、3, 7-ジオキサノニル、4, 7-ジオキサオクチル、4, 7-ジオキサノニル、2-及び4-ブトキシブチル、4, 8-ジオキサデシル、3, 6, 9-トリオキサデシル、3, 6, 9-トリオキサウンデシル、3, 6, 9-トリオキサドデシル、3, 6, 9, 12-テトラオキサトリデシル及び3, 6, 9, 12-テトラオキサテトラデシル；

2-メチルチオエチル、2-エチルチオエチル、2-プロピルチオエチル、2-イソプロピルチオエチル、2-ブチルチオエチル、2-及び3-エチルチオプロピル、2-及び3-エチルチオプロピル、2-及び3-プロピルチオプロピル、2-及び3-ブチルチオプロピル、2-及び4-メチルチオブチル、2-及び4-エチルチオブチル、2-及び4-プロピルチオブチル、3, 6-ジチアヘプチル、3, 6-ジチアオクチル、4, 8-ジチアノニル、3, 7-ジチアオクチル、3, 7-ジチアノニル、2-及び4-ブチルチオブチル、4, 8-ジチアデシル、3, 6, 9-トリチアデシル、3, 6, 9-トリチアウンデシル、3, 6, 9-トリチアドデシル、3, 6, 9, 12-テトラチアトリデシル及び3, 6, 9, 12-テトラチアテトラデシル；

2-モノメチル-及び2-モノエチルアミノエチル、2-ジメチルアミノエチル、2-及び3-ジメチルアミノプロピル、3-モノイソプロピルアミノプロピル、2-及び4-モノプロピルアミノブチル、2-及び4-ジメチルアミノブチル、6-メチル-3, 6-

10

20

30

40

50

ジアザヘブチル、3, 6 - ジメチル - 3, 6 - ジアザヘブチル、3, 6 - ジアザオクチル、3, 6 - ジメチル - 3, 6 - ジアザオクチル、9 - メチル - 3, 6, 9 - トリアザデシル、3, 6, 9 - トリメチル - 3, 6, 9 - トリアザデシル、3, 6, 9 - トリアザウンデシル、3, 6, 9 - トリメチル - 3, 6, 9 - トリアザウンデシル、12 - メチル - 3, 6, 9, 12 - テトラアザトリデシル及び3, 6, 9, 12 - テトラメチル - 3, 6, 9, 12 - テトラアザトリデシル；

(1 - エチルエチリデン) アミノエチレン、(1 - エチルエチリデン) アミノプロピレン、(1 - エチルエチリデン) アミノブチレン、(1 - エチルエチリデン) アミノデシレン及び(1 - エチルエチリデン) アミノドデシレン；

プロパン - 2 - オン - 1 - イル、ブタン - 3 - オン - 1 - イル、ブタン - 3 - オン - 2 - イル及び2 - エチルペンタン - 3 - オン - 1 - イル；

2 - メチルスルホキシドエチル、2 - エチルスルホキシドエチル、2 - プロピルスルホキシドエチル、2 - イソプロピルスルホキシドエチル、2 - ブチルスルホキシドエチル、2 - 及び3 - メチルスルホキシドプロピル、2 - 及び3 - エチルスルホキシドプロピル、2 - 及び3 - プロピルスルホキシドプロピル、2 - 及び3 - ブチルスルホキシドプロピル、2 - 及び4 - メチルスルホキシドブチル、2 - 及び4 - エチルスルホキシドブチル、2 - 及び4 - プロピルスルホキシドブチル並びに4 - ブチルスルホキシドブチル；

2 - メチルスルホニルエチル、2 - エチルスルホニルエチル、2 - プロピルスルホニルエチル、2 - イソプロピルスルホニルエチル、2 - ブチルスルホニルエチル、2 - 及び3 - メチルスルホニルプロピル、2 - 及び3 - エチルスルホニルプロピル、2 - 及び3 - プロピルスルホニルプロピル、2 - 及び3 - ブチルスルホニルプロピル、2 - 及び4 - メチルスルホニルブチル、2 - 及び4 - エチルスルホニルブチル、2 - 及び4 - プロピルスルホニルブチル及び4 - ブチルスルホニルブチル；

カルボキシメチル、2 - カルボキシエチル、3 - カルボキシプロピル、4 - カルボキシブチル、5 - カルボキシペンチル、6 - カルボキシヘキシル、8 - カルボキシオクチル、10 - カルボキシデシル、12 - カルボキシドデシル及び14 - カルボキシテトラデシル；

スルホメチル、2 - スルホエチル、3 - スルホプロピル、4 - スルホブチル、5 - スルホペンチル、6 - スルホヘキシル、8 - スルホオクチル、10 - スルホデシル、12 - スルホドデシル及び14 - スルホテトラデシル；

2 - ヒドロキシエチル、2 - 及び3 - ヒドロキシプロピル、1 - ヒドロキシプロピ - 2 - イル、3 - 及び4 - ヒドロキシブチル、1 - ヒドロキシブチ - 2 - イル及び8 - ヒドロキシ - 4 - オキサオクチル；

2 - シアノエチル、3 - シアノプロピル、3 - 及び4 - シアノブチル、2 - メチル - 3 - エチル - 3 - シアノプロピル、7 - シアノ - 7 - エチルヘブチル及び4 - メチル - 7 - メチル - 7 - シアノヘブチル；

2 - クロロエチル、2 - 及び3 - クロロプロピル、2 - 、3 - 及び4 - クロロブチル、2 - プロモエチル、2 - 及び3 - プロモプロピル及び2 - 、3 - 及び4 - プロモブチル；

2 - ニトロエチル、2 - 及び3 - ニトロプロピル及び2 - 、3 - 及び4 - ニトロブチル；

メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、s - ブトキシ、t - ブトキシ、ペントキシ、イソペントキシ、ネオペントキシ、t - ペントキシ及びヘキソキシ；

メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、イソブチルチオ、s - ブチルチオ、t - ブチルチオ、ペンチルチオ、イソペンチルチオ、ネオペンチルチオ、t - ペンチルチオ及びヘキシルチオ；

エチニル、1 - 及び2 - プロピニル、1 - 、2 - 及び3 - ブチニル、1 - 、2 - 、3 - 及び4 - ペンチニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 及び5 - ヘキシニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 及び9 - デシニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、10 - 及び11 - ドデシニル及び1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、

10

20

30

40

50

6 -、7 -、8 -、9 -、10 -、11 -、12 -、13 -、14 -、15 -、16 - 及び 17 - オクタデシル；

エテニル、1 - 及び 2 - プロペニル、1 -、2 - 及び 3 - ブテニル、1 -、2 -、3 - 及び 4 - ペンテニル、1 -、2 -、3 -、4 - 及び 5 - ヘキセニル、1 -、2 -、3 -、4 -、5 -、6 -、7 -、8 -、9 -、10 - 及び 11 - ドデセニル及び 1 -、2 -、3 -、4 -、5 -、6 -、7 -、8 -、9 -、10 -、11 -、12 -、13 -、14 -、15 -、16 - 及び 17 - オクタデセニル；

メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、ブチルアミノ、イソブチルアミノ、ペンチルアミノ、ヘキシルアミノ、ジメチルアミノ、メチルエチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジイソブチルアミノ、ジペンチルアミノ、ジヘキシルアミノ、ジシクロペンチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、ジシクロヘブチルアミノ、ジフェニルアミノ及びジベンジルアミノ；

ホルミルアミノ、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ及びベンゾイルアミノ；

カルバモイル、メチルアミノカルボニル、エチルアミノカルボニル、プロピルアミノカルボニル、ブチルアミノカルボニル、ペンチルアミノカルボニル、ヘキシルアミノカルボニル、ヘブチルアミノカルボニル、オクチルアミノカルボニル、ノニルアミノカルボニル、デシルアミノカルボニル及びフェニルアミノカルボニル；

アミノスルホニル、N, N - ジメチルアミノスルホニル、N, N - ジエチルアミノスルホニル、N - メチル - N - エチルアミノスルホニル、N - メチル - N - ドデシルアミノスルホニル、N - ドデシルアミノスルホニル、(N, N - ジメチルアミノ)エチルアミノスルホニル、N, N - (プロポキシエチル)ドデシルアミノスルホニル、N, N - ジフェニルアミノスルホニル、N, N - (4 - t - ブチルフェニル)オクタデシルアミノスルホニル及び N, N - ビス(4 - クロロフェニル)アミノスルホニル；

メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ヘキソキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル、フェノキシカルボニル、(4 - t - ブチルフェノキシ)カルボニル及び(4 - クロロフェノキシ)カルボニル；

メトキシスルホニル、エトキシスルホニル、プロポキシスルホニル、イソプロポキシスルホニル、ブトキシスルホニル、イソブトキシスルホニル、t - ブトキシスルホニル、ヘキソキシスルホニル、ドデシルオキシスルホニル、オクタデシルオキシスルホニル、フェノキシスルホニル、1 - 及び 2 - ナフチルオキシスルホニル、(4 - t - ブチルフェノキシ)スルホニル及び(4 - クロロフェノキシ)スルホニル；

ジフェニルホスフィノ、ジ(o - トリル)ホスフィノ及びジフェニルホスフィンオキシド；

塩素、臭素及びヨウ素；

フェニルアゾ、2 - ナフチルアゾ、2 - ピリジルアゾ及び 2 - ピリミジルアゾ；

シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、2 - 及び 3 - メチルシクロペンチル、2 - 及び 3 - エチルシクロペンチル、シクロヘキシル、2 -、3 - 及び 4 - メチルシクロヘキシル、2 -、3 - 及び 4 - エチルシクロヘキシル、3 - 及び 4 - プロピルシクロヘキシル、3 - 及び 4 - イソプロピルシクロヘキシル、3 - 及び 4 - ブチルシクロヘキシル、3 - 及び 4 - s - ブチルシクロヘキシル、3 - 及び 4 - t - ブチルシクロヘキシル、シクロヘブチル、2 -、3 - 及び 4 - メチルシクロヘブチル、2 -、3 - 及び 4 - エチルシクロヘブチル、3 - 及び 4 - プロピルシクロヘブチル、3 - 及び 4 - イソプロピルシクロヘブチル、3 - 及び 4 - ブチルシクロヘブチル、3 - 及び 4 - s - ブチルシクロヘブチル、3 - 及び 4 - t - ブチルシクロヘブチル、シクロオクチル、2 -、3 -、4 - 及び 5 - メチルシクロオクチル、2 -、3 -、4 - 及び 5 - エチルシクロオクチル及び 3 -、4 - 及び 5 - プロピルシクロオクチル；3 - 及び 4 - ヒドロキシシクロヘキシル、3 - 及び 4 - ニトロシクロヘキシル及び 3 - 及び 4 - クロロシクロヘキシル；

10

20

30

40

50

1 -、2 - 及び 3 - シクロペンテニル、1 -、2 -、3 - 及び 4 - シクロヘキセニル、
1 -、2 - 及び 3 - シクロヘプテニル及び 1 -、2 -、3 - 及び 4 - シクロオクテニル；
2 - ジオキサニル、1 - モルホリニル、1 - チオモルホリニル、2 - 及び 3 - テトラヒ
ドロフリル、1 -、2 - 及び 3 - ピロリジニル、1 - ピペラジル、1 - ジケトピペラジル
及び 1 -、2 -、3 - 及び 4 - ピペリジル；

フェニル、2 - ナフチル、2 - 及び 3 - ピリル、2 -、3 - 及び 4 - ピリジル、2 -、
4 - 及び 5 - ピリミジル、3 -、4 - 及び 5 - ピラゾリル、2 -、4 - 及び 5 - イミダゾ
リル、2 -、4 - 及び 5 - チアゾリル、3 - (1, 2, 4 - トリアジル)、2 - (1, 3
, 5 - トリアジル)、6 - キナルジル、3 -、5 -、6 - 及び 8 - キノリニル、2 - ベン
ゾオキサゾリル、2 - ベンゾチアゾリル、5 - ベンゾチアジアゾリル、2 - 及び 5 - ベン
ゾイミダゾリル及び 1 - 及び 5 - イソキノリル；

1 -、2 -、3 -、4 -、5 -、6 - 及び 7 - インドリル、1 -、2 -、3 -、4 -、
5 -、6 - 及び 7 - イソインドリル、5 - (4 - メチルイソインドリル)、5 - (4 - フェ
ニルイソインドリル)、1 -、2 -、4 -、6 -、7 - 及び 8 - (1, 2, 3, 4 - テ
トラヒドロイソキノリニル)、3 - (5 - フェニル) - (1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ
イソキノリニル)、5 - (3 - ドデシル - (1, 2, 3, 4 - テトラヒドロイソキノリニ
ル)、1 -、2 -、3 -、4 -、5 -、6 -、7 - 及び 8 - (1, 2, 3, 4 - テトラヒ
ドロキノリニル) 及び 2 -、3 -、4 -、5 -、6 -、7 - 及び 8 - クロマニル、2 -、
4 - 及び 7 - キノリニル、2 - (4 - フェニルキノリニル) 及び 2 - (5 - エチルキノリ
ニル)；

2 -、3 - 及び 4 - メチルフェニル、2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジメチルフェニ
ル、2, 4, 6 - トリメチルフェニル、2 -、3 - 及び 4 - エチルフェニル、2, 4 -、
3, 5 - 及び 2, 6 - ジエチルフェニル、2, 4, 6 - トリエチルフェニル、2 -、3 -
及び 4 - プロピルフェニル、2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジプロピルフェニル、2,
4, 6 - トリプロピルフェニル、2 -、3 - 及び 4 - イソプロピルフェニル、2, 4 -、
3, 5 - 及び 2, 6 - ジイソプロピルフェニル、2, 4, 6 - トリイソプロピルフェニル
、2 -、3 - 及び 4 - ブチルフェニル、2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジブチルフェニ
ル、2, 4, 6 - トリブチルフェニル、2 -、3 - 及び 4 - イソブチルフェニル、2, 4
-、3, 5 - 及び 2, 6 - ジイソブチルフェニル、2, 4, 6 - トリイソブチルフェニル
、2 -、3 - 及び 4 - s - ブチルフェニル、2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジ - s - ブ
チルフェニル及び 2, 4, 6 - トリ - s - ブチルフェニル；2 -、3 - 及び 4 - メトキシ
フェニル、2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジメトキシフェニル、2, 4, 6 - トリメト
キシフェニル、2 -、3 - 及び 4 - エトキシフェニル、2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 -
ジエトキシフェニル、2, 4, 6 - トリエトキシフェニル、2 -、3 - 及び 4 - プロボキ
シフェニル、2, 4 -、3, 5 - 及び 2, 6 - ジプロボキシフェニル、2 -、3 - 及び 4 -
イソプロボキシフェニル、2, 4 - 及び 2, 6 - ジイソプロボキシフェニル及び 2 -、
3 - 及び 4 - ブトキシフェニル；2 -、3 - 及び 4 - クロロフェニル及び 2, 4 -、3,
5 - 及び 2, 6 - ジクロロフェニル；2 -、3 - 及び 4 - ヒドロキシフェニル及び 2, 4
-、3, 5 - 及び 2, 6 - ジヒドロフェニル；2 -、3 - 及び 4 - シアノフェニル；3 -
及び 4 - カルボキシフェニル；3 - 及び 4 - カルボキサミドフェニル、3 - 及び 4 - N -
メチルカルボキサミドフェニル及び 3 - 及び 4 - N - エチルカルボキサミドフェニル；3
- 及び 4 - アセチルアミノフェニル、3 - 及び 4 - プロピオニルアミノフェニル及び 3 -
及び 4 - ブチリルアミノフェニル；3 - 及び 4 - N - フェニルアミノフェニル、3 - 及び
4 - N - (o - トリル) アミノフェニル、3 - 及び 4 - (m - トリル) アミノフェニル及
び 3 - 及び 4 - (p - トリル) アミノフェニル；3 - 及び 4 - (2 - ピリジル) アミノフ
ェニル、3 - 及び 4 - (3 - ピリジル) アミノフェニル、3 - 及び 4 - (4 - ピリジル)
アミノフェニル、3 - 及び 4 - (2 - ピリミジル) アミノフェニル及び 4 - (4 - ピリミ
ジル) アミノフェニル；

4 - フェニルアゾフェニル、4 - (1 - ナフチルアゾ) フェニル、4 - (2 - ナフチル
アゾ) フェニル、4 - (4 - ナフチルアゾ) フェニル、4 - (2 - ピリイルアゾ) フェニ

10

20

30

40

50

ル、4 - (3 - ピリジルアゾ) フェニル、4 - (4 - ピリジルアゾ) フェニル、4 - (2 - ピリミジルアゾ) フェニル、4 - (4 - ピリミジルアゾ) フェニル及び 4 - (5 - ピリミジルアゾ) フェニル ;

フェノキシ、フェニルチオ、2 - ナフトキシ、2 - ナフチルチオ、2 - 、3 - 及び 4 - ピリジルオキシ、2 - 、3 - 及び 4 - ピリジルチオ、2 - 、4 - 及び 5 - ピリミジルオキシ及び 2 - 、4 - 及び 5 - ピリミジルチオ。

【 0 0 6 6 】

本発明によるリレン誘導体 I であって、無水物基 ($\times 1$) 及びイミド基 ($y 3$) もしくは縮合物基 ($y 4$) を有するものは、目下、知られている (WO - A - 0 2 / 6 6 4 3 8 号、Chem. Eur. J. 11, 1 ~ 9 頁 (2 0 0 5) 並びに旧ドイツ国特許出願第 1 0 2 0 0 5 0 2 1 3 6 2 . 6 号及び同第 1 0 2 0 0 5 0 3 2 5 8 3 . 1 号) 。

10

【 0 0 6 7 】

新規のリレン誘導体 I a 及び I b の製造は、有利には、以下に記載される方法に従って実施することができる。

【 0 0 6 8 】

その際に使用される助剤、例えば溶剤、塩基、触媒などは、当然のように、詳細に明示的に指摘されていなくても、常に混合物の形態で使用することができる。

【 0 0 6 9 】

その際にそれぞれ得られる粗生成物は、所望であれば、シリカゲル上での非極性有機溶剤、例えばヘキサンもしくはペンタン又は極性有機溶剤、特にハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレン及びクロロホルム又はとりわけ非極性と極性の溶剤の混合物を用いたカラム濾過もしくはカラムクロマトグラフィーによる付加的な精製に供してよい。

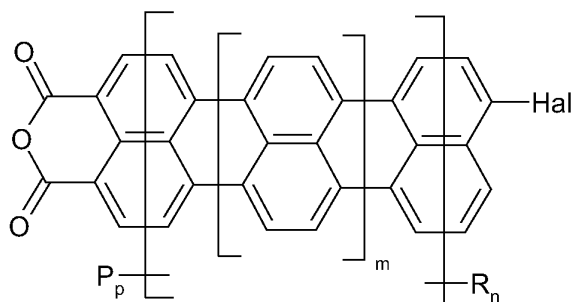
20

【 0 0 7 0 】

A . リレン誘導体 I a の製造

リレン誘導体 I a であって、その一方の基 Y がアミノ基 ($y 1$) もしくは (チオ) エーテル基 ($y 2$) であり、もう一方の基 Y が水素を意味するものの製造のために、一般式 I a

【 化 1 5 】

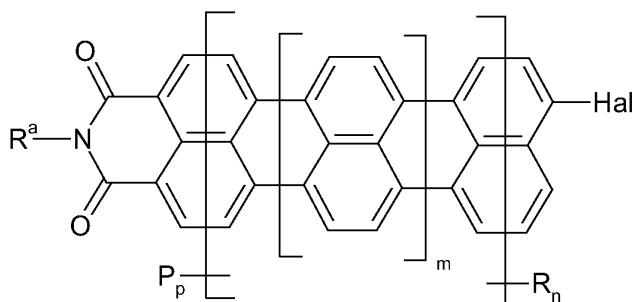


IIa

30

のハロゲンリレンジカルボン酸無水物、又は式 I I b

【 化 1 6 】



IIb

40

のペリ - ハロゲンリレンジカルボン酸イミド

50

〔式中、 R^a は、冒頭に基 R についての置換基として挙げたアルキル基 (i) もしくはシクロアルキル基 (i i) であり、かつ H a l は、ヨウ素、有利には塩素及び特に有利には臭素を意味する〕と、それぞれの基 (y 1) もしくは (y 2) を有する出発物質 (I I I) とを反応させてよい。

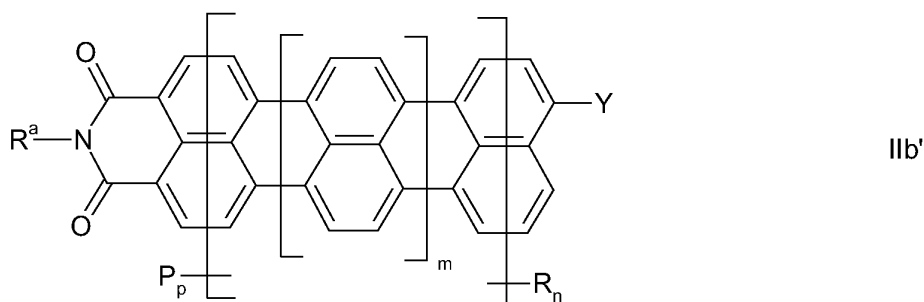
【 0 0 7 1 】

その際、反応条件は、それぞれ基 (y 1) 及び (y 2) において含まれる架橋員 L に依存し、それは詳細に下記する。

【 0 0 7 2 】

出発物質 (I I I) との反応のためにペリ - ハロゲンリレンジカルボン酸イミド I I b を使用する場合に、これはそのより良好な可溶性に基づきその反応を容易にできるが、それぞれ含まれるペリ置換された式 I I b

【化 1 7 】



のリレンジカルボン酸イミドを更に鹼化させて、リレンジカルボン酸無水物 I a としなければならない。

【 0 0 7 3 】

アルカリ性鹼化は、全てのリレンジカルボン酸イミド I I b については、匹敵する条件下で、極性の有機溶剤中で実施することができる。

【 0 0 7 4 】

反応媒体としては、特にプロトン性極性有機溶剤が適している。特に適しているのは、3 ~ 8 個の炭素原子を有し、かつ非分枝鎖状であってよいが、好ましくは分枝鎖状である脂肪族アルコールである。例としては、n - プロパノール及び n - ブタノールの他に、特にイソプロパノール、s - ブタノール及び t - ブタノール並びに 2 - メチル - 2 - ブタノールが挙げられる。

【 0 0 7 5 】

一般に、化合物 I I b を 1 g 当たりに、5 ~ 5 0 0 m l、有利には 2 0 ~ 1 0 0 m l の溶剤が使用される。

【 0 0 7 6 】

塩基としては、アルカリ金属含有の及びアルカリ土類金属含有の塩基が適しており、その際、アルカリ金属含有の塩基が好ましく、ナトリウム含有の及びカリウム含有の塩基が特に好ましい。その際、無機塩基、とりわけ水酸化物、例えば水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムも、有機塩基、とりわけアルコレート、例えばナトリウムメチレート、カリウムメチレート、カリウムイソプロピレート及びカリウム - t - ブチレートが適しており、それらは、通常は水不含の形で使用される。殊に、水酸化カリウムが好ましい。

【 0 0 7 7 】

一般に化合物 I I b の 1 モル当たりに、1 0 ~ 2 0 0 モル、好ましくは 3 0 ~ 7 0 モルの塩基が必要である。

【 0 0 7 8 】

特に、テリレンジカルボン酸イミド I I b の鹼化に際して、付加的に金属フッ化物、特にアルカリ金属フッ化物、例えばフッ化カリウム、フッ化ナトリウム又はフッ化リチウムを助剤として使用することが好ましいと見なされている。

【 0 0 7 9 】

好適な助剤の量は、一般に、塩基 1 モルあたりに、0.1 ~ 2 モル、特に 0.7 ~ 1.3 モルである。

【0080】

反応温度は、一般に、50 ~ 120、有利には 60 ~ 100 である。

【0081】

慣用の反応時間は、0.5 ~ 24 時間、とりわけ 2 ~ 10 時間である。プロセス技術的には、適宜、以下のような措置が採られる：

塩基と、場合により助剤と、溶剤との混合物を、強撹拌下で反応温度にまで加熱し、次いでリレンジカルボン酸イミド I I b を添加する。所望の反応時間後に、酸、例えば無機酸、例えば塩酸もしくは有利には有機酸、例えば酢酸を、約 1 ~ 4 の pH 値に達するまで滴加し、そしてその反応温度で更に 1 ~ 4 時間撹拌する。室温に冷却した後に水で希釈することによって沈殿した反応生成物を濾別し、熱水で洗浄し、そして真空中で約 100 で乾燥させる。

10

【0082】

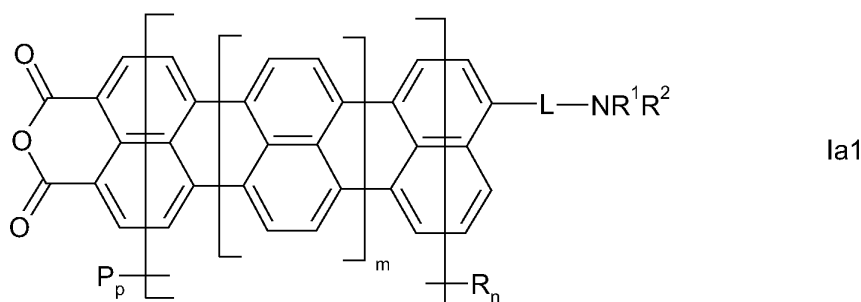
その都度の無水物の代わりに、相応のカルボン酸塩が単離されることが望ましい場合には、適宜、反応混合物を餾化後に酸性にさせずに、室温にまでのみ冷却し、沈殿した生成物を濾別し、低級の脂肪族アルコール、例えばイソプロパノールで洗浄し、そして約 100 で真空中で乾燥させるという措置を採る。

【0083】

A. 1. 式 I a 1 のリレン誘導体の製造

20

【化 18】



30

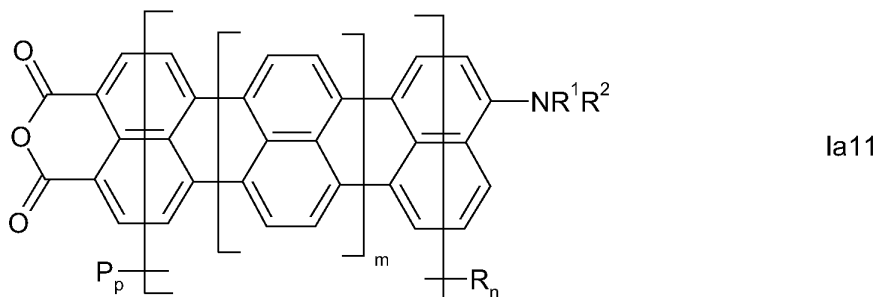
【0084】

リレン誘導体 I a 1 の製造を、以下に、それぞれの架橋員 L に応じて段階的に記載する。

【0085】

A. 1. 1. 式 I a 1 1 (L = 化学結合) のリレン誘導体の製造

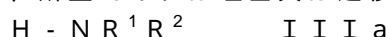
【化 19】



40

【0086】

リレン誘導体 I a 1 1 の製造のために、a) ペリ - ハロゲンリレンジカルボン酸無水物 I I a 又は b) ペリ - ハロゲンリレンジカルボン酸イミド I I b を、非プロトン性有機溶剤と、所望であれば塩基又は遷移金属と塩基との組み合わせの存在下で、式 I I I a



50

のアミンと反応させ、その際、b) の場合には、前記の鹼化を引き続き行う。鹼化及び求核置換は、ワンポット反応でも実施することができる。

【0087】

該反応を遷移金属触媒の存在下で実施すると、一般に、低い反応温度で、かつ少量のアミン出発物質 I I I a で作業することができる。

【0088】

有機溶剤としては、基本的に、反応条件下で安定で、所望の反応温度より沸点が高い全ての非プロトン性溶剤が適しており、該溶剤中には、リレン出発物質 I I a もしくは I I b と、アミン I I I a が完全に溶解され、かつ場合により使用される触媒と塩基が少なくとも部分的に溶解されるので、十分に均一な反応条件が存在する。極性の、また非極性の非プロトン性溶剤が使用でき、その際、極性の溶剤は、遷移金属触媒を使用しない場合には特に好ましい。使用されるアミン I I I a が反応温度で流動性であれば、またそれ自体を反応媒体として用いることができ、そして溶剤の使用は省略できる。

【0089】

好適な極性非プロトン性溶剤のための例は、とりわけ N, N - 二置換された脂肪族カルボン酸アミド (特に N, N - ジ - C₁ ~ C₄ - アルキル - C₁ ~ C₄ - カルボン酸アミド)、窒素含有で NH 官能を有さない複素環式化合物、ジメチルスルホキシド及び非プロトン性のエーテル (特にモノマー並びにオリゴマーの C₂ ~ C₃ - アルキレングリコールの環状エーテル、ジアリールエーテル並びにジ - C₁ ~ C₆ - アルキルエーテルであって、6 個までのアルキレンオキシド単位を含みうるもの、とりわけジエチレングリコールジ - C₁ ~ C₄ - アルキルエーテル) である。

【0090】

特に適した溶剤のための例として、以下に詳細に挙げる: N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド及び N, N - ジメチルブチルアミド; N - メチル - 2 - ピロリドン、キノリン、イソキノリン、キナルジン、ピリミジン、N - メチルピペリジン及びピリジン; ジメチルスルホキシド; テトラヒドロフラン、ジ - 及びテトラメチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジ - メチル - 、 - ジエチル - 、 - ジプロピル - 、 - ジイソプロピル - 、 - ジ - n - ブチル - 、 - ジ - s - ブチル - 及び - ジ - t - ブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチル - 及び - ジエチルエーテル及びトリエチレングリコールメチルエチルエーテル、その際、ジメチルホルムアミド及びテトラヒドロフランが好ましい。

【0091】

好適な非極性非プロトン性溶剤のための例は、100 より高い沸点の以下の群: 脂肪族化合物 (特に C₈ ~ C₁₈ - アルカン)、非置換の、アルキル置換された、並びに縮合された脂環式化合物 (特に非置換の C₇ ~ C₁₀ - シクロアルカン、1 ないし 3 個の C₁ ~ C₆ - アルキル基によって置換された C₆ ~ C₈ - シクロアルカン、10 ~ 18 個の炭素原子を有する多環式の飽和の炭化水素)、アルキル置換並びにシクロアルキル置換された芳香族化合物 (特に 1 ないし 3 個の C₁ ~ C₆ - アルキル基もしくは C₅ ~ C₈ - シクロアルキル基によって置換されたベンゼン) 並びにアルキル置換及び / 又は部分水素化されていてよい縮合された芳香族化合物 (特に 1 ~ 4 個の C₁ ~ C₆ - アルキル基によって置換されたナフタリン) からの溶剤並びにこれらの溶剤の混合物である。

【0092】

特に好ましい溶剤のための例として、以下に詳細に挙げる: オクタン、イソオクタン、ノナン、イソノナン、デカン、イソデカン、ウンデカン、ドデカン、ヘキサデカン及びオクタデカン; シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、イソプロピルシクロヘキサン、ジプロピルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサン、t - ブチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン及びメチルシクロオクタン; トルエン、o - 、m - 及び p - キシレン、1, 3, 5 - トリメチルベンゼ

ン（メシチレン）、1, 2, 4 - 及び 1, 2, 3 - トリメチルベンゼン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、*t* - ブチルベンゼン及びシクロヘキシルベンゼン；ナフタリン、デカヒドロナフタリン（デカリン）、1 - 及び 2 - メチルナフタリン及び 1 - 及び 2 - エチルナフタリン；上述の溶剤からなる組合せ物、例えば原油加工もしくはナフサ加工に際しての熱的分解プロセス並びに触媒的分解プロセスの高沸点で部分水素化もしくは完全水素化された留分から得ることができるもの、例えば *Exxsol*（登録商標）型の混合物並びに *Solvesol*（登録商標）型のアルキルベンゼン混合物。

【0093】

ことに好ましい溶剤は、キシレン（全ての異性体）、メシチレン及び、とりわけトルエンである。

10

【0094】

一般に、10 ~ 1000 ml の、有利には 10 ~ 500 ml の溶剤が、1 g のリレン出発物質 *II a* もしくは *II b* に対して使用される。

【0095】

塩基としては、アルカリ金属含有の及びアルカリ土類金属含有の塩基が適しており、その際、アルカリ金属含有の塩基が好ましく、ナトリウム含有の及びカリウム含有の塩基が特に好ましい。その際、無機塩基、とりわけ水酸化物、例えば水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム及び無機の弱酸の塩、とりわけカルボン酸塩及び炭酸水素塩も、有機塩基、とりわけアルコレート、例えばナトリウムメチレート、ナトリウム - *t* - ブチレート、カリウムメチレート、カリウムイソプロピレート及びカリウム - *t* - ブチレート及び有機の弱酸の塩、とりわけ酢酸塩も適しており、それらは、通常は無水形で使用される。

20

【0096】

遷移金属触媒の存在下での反応の実施の場合に、強塩基、特にアルコレート、例えばナトリウム - 及びカリウム - *t* - ブチレートが好ましいが、一方で、触媒の不在下では、非求核性の弱塩基、とりわけ弱酸の塩、有利には炭酸塩、炭酸ナトリウムが特に適している。

【0097】

一般に、0.1 ~ 10 モルの、有利には 0.5 ~ 3 モルの塩基が、1 モルのリレン出発物質 *II a* もしくは *II b* に対して使用される。

30

【0098】

遷移金属触媒としては、特に、遊離の配位子分子と組み合わせて使用できるパラジウム錯体、例えばテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）、テトラキス（トリス - *o* - トリルホスフィン）パラジウム（0）、[1, 2 - ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン]パラジウム（*II*）クロリド、[1, 1' - ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン]パラジウム（*II*）クロリド、ビス（トリエチルホスフィン）パラジウム（*II*）クロリド、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）パラジウム（*II*）アセテート、（2, 2' - ビピリジル）パラジウム（*II*）クロリド、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（*II*）クロリド、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）、1, 5 - シクロオクタジエンパラジウム（*II*）クロリド、ビス（アセトニトリル）パラジウム（*II*）クロリド及びビス（ベンゾニトリル）パラジウム（*II*）クロリドが適しており、その際、[1, 1' - ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン]パラジウム（*II*）クロリド、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）及びトリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）が好ましい。

40

【0099】

通常は、遷移金属触媒は、出発物質 *II a* もしくは *II b* に対して、1 ~ 20 モル%、とりわけ 2 ~ 10 モル%の量で使用される。

【0100】

一般に、遊離の配位子分子、例えばトリ（*t* - ブチル）ホスフィン、トリフェニルホスフィン及びトリス（*o* - トリル）ホスフィン及び 1, 1' - （2, 2' - ジフェニルホス

50

フィノ)ピナフタリン(BINAP)の同時の存在が推奨される。通常量は、遷移金属触媒に対して、80～500モル%、有利には100～300モル%である。

【0101】

アミン出発物質IIIaとリレン出発物質IIaもしくはIIbとのモル比は、遷移金属触媒の存在下では、一般に、5:1～1:1、特に3:1～2:1であり、それが不在の場合には、一般に、200:1～1:1、とりわけ50:1～20:1である。アミン出発物質IIIaが同時に反応媒体として用いられる場合には、この量的制限は省略する。

【0102】

反応温度は、触媒の存在下では、通常は、25～100℃、有利には70～90℃であり、それが不在の場合には、25～200℃、有利には70～170℃である。

【0103】

特に遷移金属触媒を使用する場合には、反応を保護ガス下で行うことが推奨される。

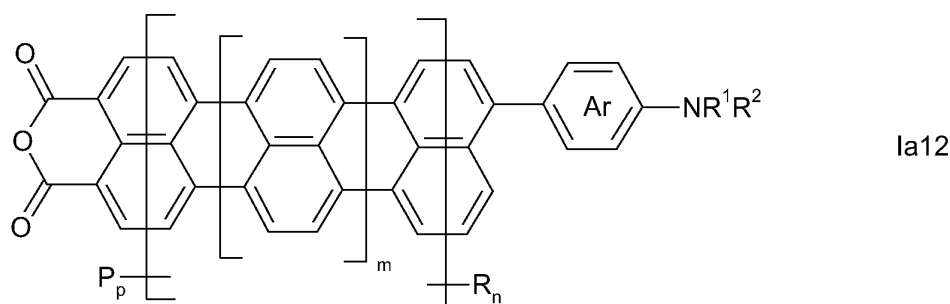
【0104】

反応時間は、触媒の存在下では、通常は、1～48時間、特に10～20時間であり、触媒の不在下では、一般に、0.5～24時間、とりわけ1～3時間である。

【0105】

A.1.2 式Ia12(L=-Ar-もしくは-Ar-E-Ar-)のリレン誘導体の製造

【化20】



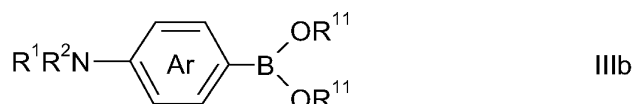
【0106】

フェニレン環Arは、この場合に、(ヘテロ)アリーレン基-Ar-及び-Ar-E-Ar-についてのスペーサーである。

【0107】

リレン誘導体Ia12の製造のために、a)ペリ-ハロゲンリレンジカルボン酸無水物IIa又はb)ペリ-ハロゲンリレンジカルボン酸イミドIIbを、有機溶剤の存在下で、所望であれば水との混合物において、並びに遷移金属触媒と塩基の存在下で、式IIIb

【化21】

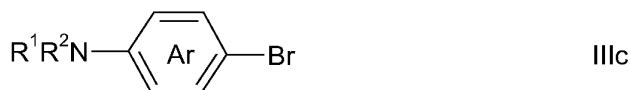


[式中、基R¹¹は、同一もしくは異なり、かつ互いに無関係に、水素、C₁～C₃₀-アルキル、C₅～C₈-シクロアルキルもしくは(ヘテロ)アリールを意味し、その際、それぞれの酸素原子上に存在する基R¹¹は互いに結合して、両方の酸素原子並びに酸素原子を含む5員もしくは6員の環を形成してもよく、前記環は、炭素原子上で4個までのC₁～C₃₀-アルキル基、C₅～C₈-シクロアルキル基もしくは(ヘテロ)アリール基によって置換されていてよい]のジオキサボロラニル置換されたアミンとスズキカップリング反応をさせるが、その際、b)の場合には、前記の酸化を引き続き行う。

【0108】

その際に、アミン出発物質として使用されるジオキサボロラン置換されたアミン I I I b は、相応の臭素化されたアミン I I I c

【化 2 2】



を、式 I V

【化 2 3】



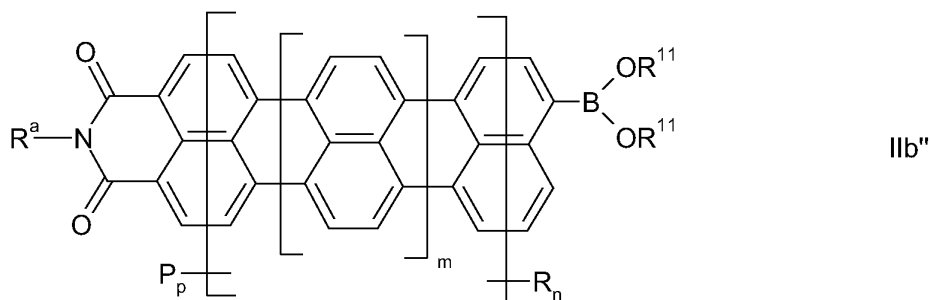
10

のジボランと非プロトン性の有機溶剤、遷移金属触媒及び塩基の存在下で反応させることによって得られる。

【0109】

しかしながら、また、ペリ - ハロゲンリレンジカルボン酸イミド I I b は、ジボラン I V との類似の反応によって変換して、ペリ - ジオキサボロラニル誘導体 I I b

【化 2 4】



20

とし、これを次いで臭素化されたアミン I I I c とのスズキカップリングに供することもできる。

【0110】

30

ジオキサボロラニル誘導体 I I I b もしくは I I b の製造のためには、ジボラン I V として、特にビス(1, 2 - 及び 1, 3 - ジオラト)ジボラン、テトラアルコキシジボラン、テトラシクロアルコキシジボラン及びテトラ(ヘテロ)アリールオキシジボラン並びにそれらの混合物が適している。前記化合物のための例としては、ビス(ピナコラト)ジボラン、ビス(1, 2 - ベンゼンジオラト)ジボラン、ビス(2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオラト)ジボラン、ビス(1, 1, 3, 3 - テトラメチル - 1, 3 - プロパンジオラト)ジボラン、ビス(4, 5 - ピナンジオラト)ジボラン、ビス(テトラメトキシ)ジボラン、ビス(テトラシクロペンタキシ)ジボラン、ビス(テトラフェノキシ)ジボラン及びビス(4 - ピリジルオキシ)ジボランが挙げられる。

【0111】

40

ジボラン I V であって、1 個のホウ素原子上に存在する両方の基 R^{11} が互いに結合されて、両方の酸素原子並びに臭素原子を含む 5 員もしくは 6 員の環を形成しているものが好ましい。形成された 5 員環もしくは 6 員環上に、芳香族の又は飽和の、また二環式の、5 ~ 7 個の炭素原子を環員として有する環が縮合されていてよい。全ての環もしくは環系は、4 個までの $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ - アルキル基、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ - シクロアルキル基、アリール基及び / 又はヘタリール基によって置換されていてよく、それらが 4 個までの $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキル基によって置換されていることが好ましい。前記の好適なジボランのための例は、既に上述したビス(1, 2 - 及び 1, 3 - ジオラト)ジボランであり、その際、ビス(ピナコラト)ジボランが特に好ましい。

【0112】

50

ジボランⅠⅤと出発物質ⅠⅠⅠcもしくはⅠⅠbとのモル比は、その際、一般に、0.8 : 1 ~ 3 : 1、特に1.5 : 1 ~ 2 : 1である。

【0113】

溶剤としては、基本的に、反応条件下で塩基に対して安定で、選択される反応温度より高い沸点を有する全ての非プロトン性溶剤であって、出発物質が反応温度で完全に溶解し、かつ使用される触媒及び塩基が少なくとも部分的に溶解ことで、十分に均質な反応条件が存在するものである。非極性非プロトン性溶剤も極性非プロトン性溶剤も使用でき、その際、非極性非プロトン性溶剤、特にトルエンが好ましい。

【0114】

更なる特に適した非極性の及び極性の非プロトン性溶剤のための例は、節A.1.1で挙げた溶剤である。

10

【0115】

溶剂量は、一般に、出発物質ⅠⅠⅠcもしくはⅠⅠbの1gあたりに、10 ~ 1000 ml、有利には20 ~ 300 mlである。

【0116】

遷移金属触媒としては、特に節A.1.1で挙げたパラジウム錯体が適しており、該錯体は、ここでも一般に出発物質ⅠⅠⅠcもしくはⅠⅠbに対して、1 ~ 20モル%、とりわけ2 ~ 10モル%の量で使用される。付加的に遊離の配位子分子が存在することは、通常は必要ない。

【0117】

20

塩基としては、弱い有機酸並びに無機酸の、有利にはアルカリ金属塩、特にナトリウム塩、とりわけカリウム塩、例えば酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム及び炭酸水素カリウムが使用される。好ましい塩基は、酢酸塩、とりわけ酢酸カリウムである。

【0118】

一般に、出発物質ⅠⅠⅠcもしくはⅠⅠbを1モルあたりに、1 ~ 5モルの、有利には2 ~ 4モルの塩基が使用される。

【0119】

反応温度は、通常は、20 ~ 180、とりわけ60 ~ 120である。

【0120】

30

反応時間は、一般に、0.5 ~ 30時間、特に1 ~ 20時間である。

【0121】

プロセス技術的には、ジオキサボロラニル誘導体の製造に際して、適宜、以下のような措置が採られる：

出発物質ⅠⅠⅠcもしくはⅠⅠb及び溶剤を初充填し、ジボランⅠⅤ、遷移金属触媒及び塩基を続けて添加し、そして該混合物を保護ガス下で所望の反応温度に0.5 ~ 30時間にわたり加熱する。室温にまで冷却した後に、固体成分を反応混合物から濾別し、そして低減された圧力下で溶剤を留去する。

【0122】

ペリ-ハロゲンリレンジカルボン酸誘導体ⅠⅠaもしくはⅠⅠbと、ジオキサボロラニル置換されたアミンⅠⅠⅠbとの間のスズキカップリング、あるいはジオキサボロラニル-リレン誘導体ⅠⅠbとp-プロモフェニルアミンⅠⅠⅠcとの間のスズキカップリングは、有機溶剤の存在下で、所望であれば、水との混合物において、並びに遷移金属触媒及び塩基の存在下で実施される。

40

【0123】

出発物質ⅠⅠⅠbとⅠⅠaもしくはⅠⅠbとのモル比は、その際、一般に、0.8 : 1 ~ 3 : 1、有利には0.9 : 1 ~ 2 : 1である。出発物質ⅠⅠbとⅠⅠⅠcとのモル比は、一般に、0.8 : 1 ~ 3 : 1、有利には1.5 : 1 ~ 2.5 : 1である。

【0124】

溶剤としては、スズキカップリングについては、出発物質が反応温度で完全に溶解し、

50

かつ使用される触媒及び塩基が少なくとも部分的に溶解することで、十分に均質な反応条件が存在する全ての溶剤が適している。特に、ジオキサボロラニル誘導体の製造について既に挙げた溶剤が適しており、その際、ここでも、アルキル置換されたベンゼンが好ましい。溶剤は、通常は、リレン誘導体 1 g 当たり、10 ~ 1000 ml、有利には 20 ~ 100 ml である。

【0125】

有利には、水が、付加的な溶剤として使用される。この場合に、一般に、有機溶剤を 1 l あたりに、10 ~ 1000 ml、特に 250 ~ 500 ml の水が使用される。

【0126】

遷移金属触媒として、再び、有利にはパラジウム錯体を使用され、その際、同じ好ましい実施態様が当てはまる。触媒の使用量は、通常は、リレン誘導体に対して、1 ~ 20 モル%、特に 1 ~ 5 モル%である。

【0127】

塩基としては、再び、弱酸のアルカリ金属塩が好ましく、その際、炭酸塩、例えば炭酸ナトリウム、とりわけ炭酸カリウムが特に好ましい。一般に、塩基量は、リレン誘導体を 1 モルあたりに、0.1 ~ 10 モル、特に 0.2 ~ 5 モルである。

【0128】

反応温度は、一般に、20 ~ 180 °C、有利には 60 ~ 120 °C である。工程 b) において水を使用するのであれば、その反応は、100 °C を超える温度で実施しないことが推奨される。それというのも、それをもとに圧力下で作業せねばならないからである。

【0129】

反応は、通常は、0.5 ~ 48 時間、特に 5 ~ 20 時間で完了する。

【0130】

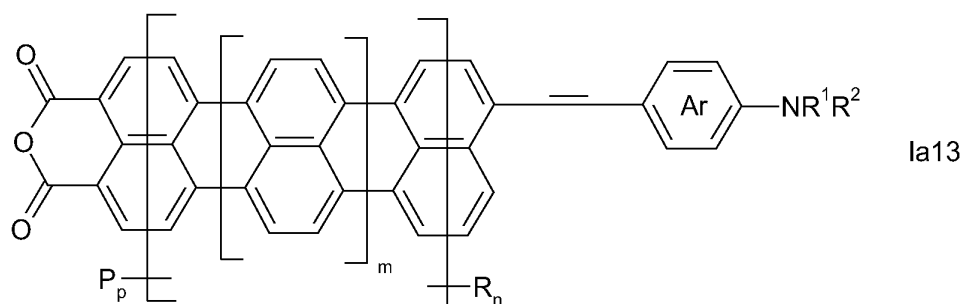
プロセス技術的には、スズキカップリングの場合に、適宜、以下のような措置が採られる：

出発物質並びに溶剤を初充填し、遷移金属触媒及び水もしくは水 / アルコール混合物中に溶解されていることが好ましい塩基を添加し、そして該混合物を保護ガス下で所望の反応温度にまで 0.5 ~ 48 時間にわたり加熱する。室温にまで冷却した後、有機相を反応混合物から分離し、そして低減された圧力下で溶剤を留去する。

【0131】

A. 1.3 式 Ia13 (L = エテニレンを介して結合された (ヘテロ) アリーレン基 - Ar - もしくは - Ar - E - Ar -) のリレン誘導体の製造

【化25】



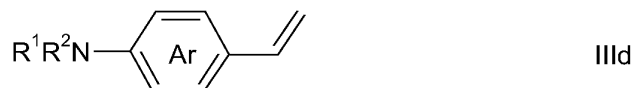
【0132】

フェニレン環 Ar は、この場合に、再び、(ヘテロ) アリーレン基 - Ar - 及び - Ar - E - Ar - についてのスペーサーである。

【0133】

リレン誘導体 Ia13 の製造のために、a) ペリ - ハロゲンリレンジカルボン酸無水物 IIa 又は b) ペリ - ハロゲンリレンジカルボン酸イミド IIb を、非プロトン性有機溶剤と、遷移金属触媒と、塩基と、所望であれば助触媒の存在下で、式 III d

【化 26】



のビニルアミンとのヘック反応において反応させるが、その際、b) の場合には、前記の鹼化を引き続き行う。

【0134】

溶剤としては、前記の反応については、特に極性の、しかしながらまた非極性の非プロトン性の有機溶剤が適している。節 A . 1 . 1 で挙げた溶剤の他に、例えばハロゲン化された炭化水素及び脂肪族アミンが溶剤として適している。特に適した溶剤のための例として、詳細には、ジエチルアミン、ピペリジン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン、塩化メチレン、ジメチルスルホキシド及びトルエンが挙げられる。

10

【0135】

遷移金属触媒としては、同様に、節 A . 1 . 1 に挙げられるパラジウム化合物が適しており、該化合物は、その場でパラジウム塩、例えば酢酸パラジウム (II) と配位子分子とから製造することもできる。一般に、パラジウム錯体を直接的に使用する場合には、同時に遊離の配位子分子が存在することが推奨される。特に好ましい遷移金属触媒系のための例は、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) 及び酢酸パラジウム (II) 並びにトリフェニルホスフィン及びトリス (o - トリル) ホスフィンである。

20

【0136】

助触媒としては、アルカリ金属ハロゲン化物及び第四級アンモニウム塩を使用することができる。例としては、塩化リチウム、塩化 - 、臭化 - 及び硫酸水素 - テトラブチルアンモニウムが挙げられる。

【0137】

塩基としては、無機の及び有機の弱酸のアルカリ金属塩、特にナトリウム塩及びカリウム塩の他に、第三級アミンも適している。特に適した塩基のための例は、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム及びトリ (C₂ ~ C₄ - アルキル) アミン、例えばトリエチルアミンである。

30

【0138】

反応温度は、通常は、0 ~ 150 、有利には 25 ~ 80 である。

【0139】

それは、保護ガス下で作業することが推奨される。反応は、一般に 1 ~ 24 時間で完了させる。

【0140】

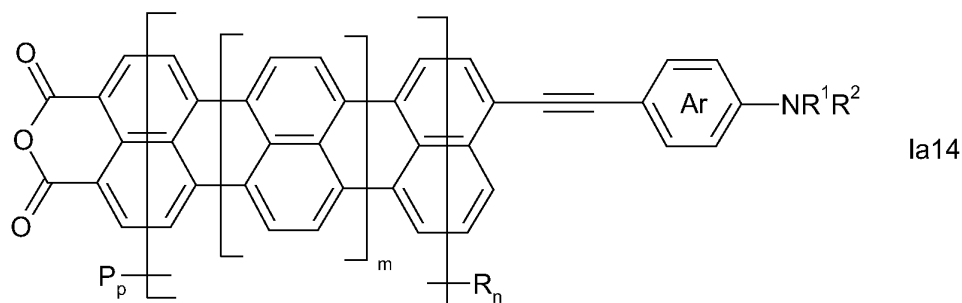
この反応のための更なる詳細は、Chem. Rev. 100, 3009 ~ 3066 (2000) に記載されている。

【0141】

A . 1 . 4 式 Ia 14 (L = エチレンを介して結合された (ヘテロ) アリーレン基 - Ar - もしくは - Ar - E - Ar -) のリレン誘導体の製造

40

【化 27】



10

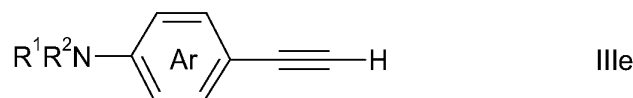
【0142】

フェニレン環 Ar は、この場合に、再び、(ヘテロ)アリーレン基 - Ar - 及び - Ar - E - Ar - についてのスペーサーである。

【0143】

リレン誘導体 Ia14 の製造のために、a) ペリ - ハロゲンリレンジカルボン酸無水物 IIa 又は b) ペリ - ハロゲンリレンジカルボン酸イミド IIb を、非プロトン性有機溶剤と、遷移金属触媒と、塩基と、所望であれば銅助触媒の存在下で、式 IIIe

【化 28】



20

のエチニルアミンと反応させるが、その際、b) の場合には、前記の鹼化を引き続き行う。

【0144】

溶剤としては、前記の反応については、特に極性の、しかしながらまた非極性の有機溶剤が適している。節 A . 1 . 1 で挙げた溶剤の他に、例えばハロゲン化された炭化水素及びアミンが溶剤として適している。特に適した溶剤のための例としては、詳細には、ジエチルアミン、ピペリジン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、塩化メチレン及びトルエンが挙げられる。

【0145】

30

遷移金属触媒としては、同様に節 A . 1 . 1 で挙げたパラジウム錯体が適しており、その際、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)及びビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)クロリドが好ましい。

【0146】

助触媒としては、銅(I)化合物及び銅(II)化合物を使用することができる。酸化物の他に、有機酸の、特に無機酸の銅塩、とりわけヨウ化銅(I)が適している。

【0147】

塩基としては、無機の及び有機の弱酸のアルカリ金属塩、特にセシウム塩の他に、第三級アミンも適している。特に適した塩基のための例は、炭酸セシウム、ジ(C₂~C₄-アルキル)アミン、例えばジエチルアミン及びジイソプロピルアミン、トリ(C₂~C₄-アルキル)アミン、例えばトリエチルアミン及び環式のアミン、例えばピペリジンである。

40

【0148】

反応温度は、通常は、0 ~ 150、有利には 25 ~ 80 である。

【0149】

それは、保護ガス下で作業することが推奨される。反応は、一般に 1 ~ 24 時間で完了させる。

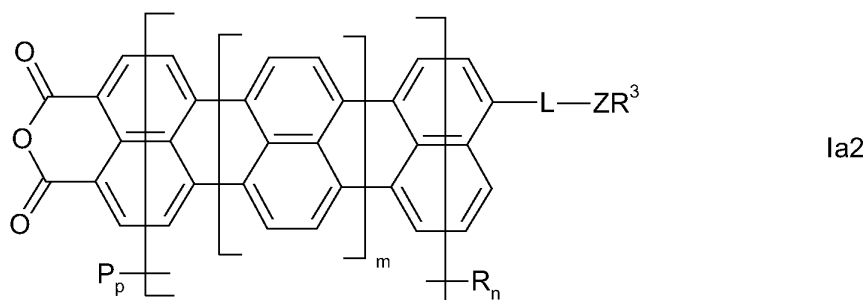
【0150】

この反応のための更なる詳細は、Chem. Rev. 103, 1979 ~ 2017 (2003) に記載されている。

【0151】

50

A . 2 . 式 I a 2 のリレン誘導体の製造
【化 2 9】



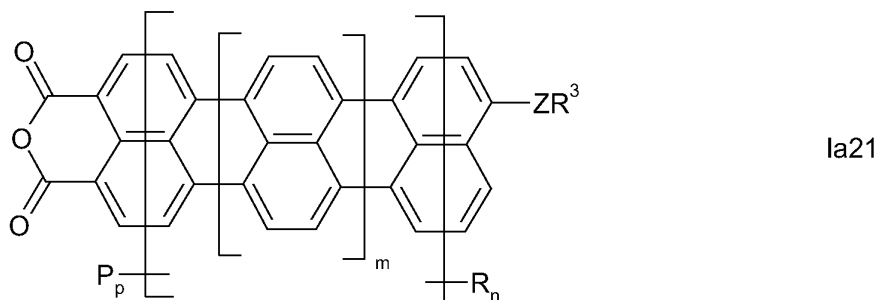
10

【 0 1 5 2 】

リレン誘導体 I a 2 の製造を、以下に、それぞれの架橋員 L に応じて段階的に記載する。

【 0 1 5 3 】

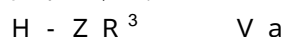
A . 2 . 1 . 式 I a 2 1 (L = 化学結合) のリレン誘導体の製造
【化 3 0】



20

【 0 1 5 4 】

リレン誘導体 I a 2 1 の製造のために、a) ペリ - ハロゲンリレンジカルボン酸無水物 I I a 又は b) ペリ - ハロゲンリレンジカルボン酸イミド I I b を、非求核性溶剤と塩基の存在下で、式 V a



30

の (チオ) アルコールと反応させるが、その際、b) の場合には、前記の鹸化を引き続き行う。

【 0 1 5 5 】

非求核性溶剤としては、前記の反応については、とりわけ極性非プロトン性溶剤、特に脂肪族カルボン酸アミド (有利には N, N - ジ - C₁ ~ C₄ - アルキル - C₁ ~ C₄ - カルボン酸アミド) 及びラクタム、例えばジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルブチルアミド及び N - メチルピロリドンが適している。

【 0 1 5 6 】

非求核性溶剤としては、また、非極性非プロトン性溶剤も使用できるが、これらの溶剤は好ましくない。例としては、芳香族の炭化水素、例えばベンゼン、トルエン及びキシレンが挙げられる。

40

【 0 1 5 7 】

溶剤の量は、ハロゲン化されたりレン誘導体の溶解度に依存する。一般に、リレン出発物質 I I a もしくは I I b を 1 g 当たりに、2 ~ 200 ml、特に 3 ~ 150 ml の溶剤が必要である。

【 0 1 5 8 】

塩基としては、とりわけ、無機の及び有機のアルカリ金属含有塩基又はアルカリ土類金属含有塩基が適しており、その際、アルカリ金属含有塩基が特に適している。好ましい無機塩基は、アルカリ金属並びにアルカリ土類金属の水酸化物及びアミドであり、好ましい有機塩基は、アルカリ金属並びにアルカリ土類金属のアルコレート (特に C₁ ~ C₁₀ - ア

50

ルコレート、とりわけ t - $C_4 \sim C_6$ - アルコレート)、アルカリ金属並びにアルカリ土類金属の(フェニル)アルキルアミド(特にビス($C_1 \sim C_4$ - アルキル)アミド)及びトリフェニルメチルメタレートである。好適な塩基は、炭酸塩及び炭酸水素塩であり、その際、炭酸塩が特に好ましい。好適なアルカリ金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム及びセシウムであり、特に適したアルカリ土類金属は、マグネシウム及びカルシウムである。

【0159】

金属含有塩基のための例として、以下に詳細に挙げる：炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム及び炭酸セシウム；炭酸水素ナトリウム及び炭酸水素カリウム；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化セシウム；水素化リチウム、水素化ナトリウム及び水素化カリウム；リチウムアミド、ナトリウムアミド及びカリウムアミド；リチウムメチレート、ナトリウムメチレート、カリウムメチレート、リチウムメチレート、ナトリウムエチレート、カリウムエチレート、ナトリウムイソプロピレート、カリウムイソプロピレート、ナトリウム - t - ブチレート、カリウム - t - ブチレート、リチウム(1, 1 - ジメチル)オクチレート、ナトリウム(1, 1 - ジメチル)オクチレート及びカリウム(1, 1 - ジメチル)オクチレート；リチウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキサメチルジシラジド、カリウムヘキサメチルジシラジド、トリフェニルメチルリチウム、トリフェニルメチルナトリウム及びトリフェニルメチルカリウム。

【0160】

前記の金属含有塩基の他に、また純粋に有機の窒素含有の塩基も適している。

【0161】

このために適した例は、アルキルアミン、特にトリ($C_2 \sim C_6$ - アルキル)アミン、例えばトリエチルアミン、トリプロピルアミン及びトリブチルアミン、アルコールアミン、特にモノ -、ジ - 及びトリ($C_2 \sim C_4$ - アルコール)アミン、例えばモノ -、ジ - 及びトリエタノールアミン、及び複素環式の塩基、例えばピリジン、4 - (N, N - ジメチルアミノ)ピリジン、(4 - ピロリジノ)ピリジン、N - メチルピペリジン、N - メチルピペリドン、N - メチルモルホリン、N - メチル - 2 - ピロリドン、ピリミジン、キノリン、イソキノリン、キナルジン、ジアザビシクロオクタン(DABCO)、ジアザビシクロノネン(DBN)及びジアザビシクロウンデセン(DBU)である。

【0162】

特に好ましい塩基は、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム及び炭酸セシウムである。

【0163】

一般に、1モルの(チオ)アルコールVaに対して、少なくとも0.4当量の塩基が必要である。特に適した使用量は、該金属塩基のためには、出発物質Vaを1モルあたりに、0.4 ~ 3当量、特に0.4 ~ 1.2当量である。純粋に有機の塩基の場合には、使用量は、有利には、出発物質Vaの1モルに対して、0.4 ~ 10当量、特に有利には0.4 ~ 3当量である。有機塩基が同時に溶剤として使用される場合に、特に複素環式の塩基の場合がそうであるが、量的な制限はもちろん不必要である。

【0164】

該反応は、相転移触媒の存在下で行うことができる。

【0165】

相転移触媒としては、とりわけ第四級アンモニウム塩及びホスホニウム塩、例えばテトラ($C_1 \sim C_{18}$ - アルキル)アンモニウムハロゲン化物及び - テトラフルオロボレート、ベンジルトリ($C_1 \sim C_{18}$ - アルキル)アンモニウムハロゲン化物及び - テトラフルオロボレート並びにテトラ($C_1 \sim C_{18}$ - アルキル) - 及びテトラフェニルホスホニウムハロゲン化物並びにクラウンエーテルが適している。ハロゲン化物は、一般に、フッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物であり、その際、塩化物及び臭化物が好ましい。特に適した例は、詳細には、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド

、テトラブチルアンモニウムヨード、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド；テトラブチルホスホニウムブロミド及びテトラフェニルホスホニウムクロリド及び - ブロミド；18 - クラウン - 6、12 - クラウン - 4 及び 15 - クラウン - 5 である。

【0166】

相転移触媒を使用する場合には、その使用量は、通常は、1モルの(チオ)アルコール V a に対して、0.4 ~ 10 当量、特に 0.4 ~ 3 当量である。一般に、1モルのリレン出発物質 I I a もしくは I I b に対して、1 ~ 10 モル、有利には 1 ~ 5 モルの(チオ)アルコール V a が使用される。

【0167】

反応温度は、基質の反応性に依存し、一般には、30 ~ 150 である。

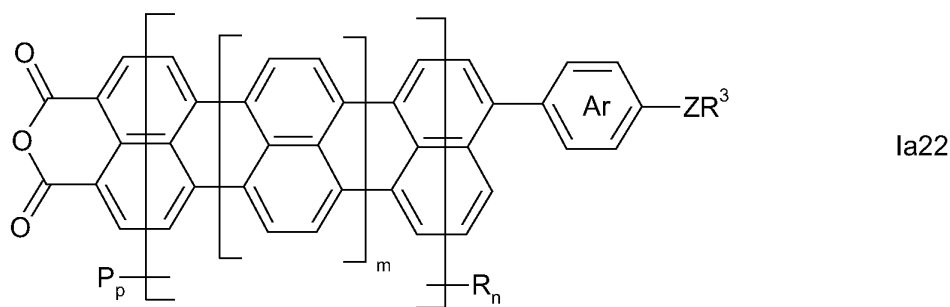
【0168】

反応時間は、通常は、0.5 ~ 96 時間、有利には 2 ~ 72 時間である。

【0169】

A . 2 . 2 式 I a 2 2 (L = - A r - もしくは - A r - E - A r -) のリレン誘導体の製造

【化31】



【0170】

フェニレン環 A r は、この場合に、(ヘテロ)アリーレン基 - A r - 及び - A r - E - A r - についてのスペーサーである。

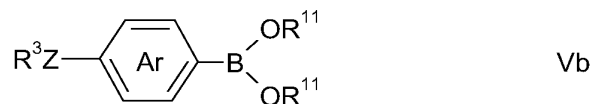
【0171】

リレン誘導体 I a 2 2 の製造は、節 A . 1 . 2 に記載されるリレン誘導体 I a 1 2 の製造と同様に実施することができる。

【0172】

相応して、a) ペリ - ハロゲンリレンジカルボン酸無水物 I I a 又は b) ペリ - ハロゲンリレンジカルボン酸イミド I I b を、有機溶剤の存在下で、所望であれば水との混合物において、並びに遷移金属触媒と塩基の存在下で、式 V b

【化32】



[式中、基 R¹¹ は、同一もしくは異なり、かつ互いに無関係に、水素、C₁ ~ C₃₀ - アルキル、C₅ ~ C₈ - シクロアルキルもしくは(ヘテロ)アリールを意味し、その際、それぞれの臭素原子上に存在する基 R¹¹ は互いに結合して、両方の酸素原子並びに臭素原子を含む5員もしくは6員の環を形成してもよく、前記環は、炭素原子上で4個までのC₁ ~ C₃₀ - アルキル基、C₅ ~ C₈ - シクロアルキル基もしくは(ヘテロ)アリール基によって置換されていてよい] のジオキサボロラニル置換された(チオ)アルコールとスズキカップリング反応をさせるが、その際、b) の場合には、前記の鹼化を引き続き行う。

【0173】

その際に、アミン出発物質として使用されるジオキサボロラニル置換された(チオ)ア

10

20

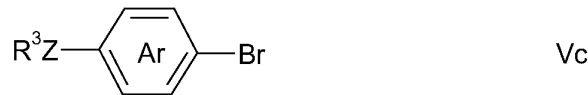
30

40

50

ルコール V b は、ジオキサボロラニル置換されたアミン I I I c と同様にして、相応の臭素化された（チオ）アルコール V c

【化 3 3】



を、式 I V

【化 3 4】



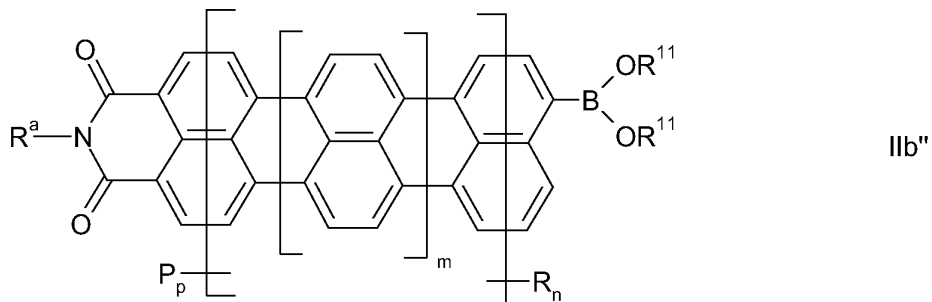
10

のジボランと非プロトン性の有機溶剤、遷移金属触媒及び塩基の存在下で反応させることによって得られる。

【0 1 7 4】

しかしながら、ここでも、ペリ - ハロゲンリレンジカルボン酸イミド I I b は、ジボラン I V との類似の反応によって変換して、ペリ - ジオキサボロラニル誘導体 I I b

【化 3 5】



20

とし、これを次いで臭素化された（チオ）アルコール V c とのスズキカップリングに供することもできる。

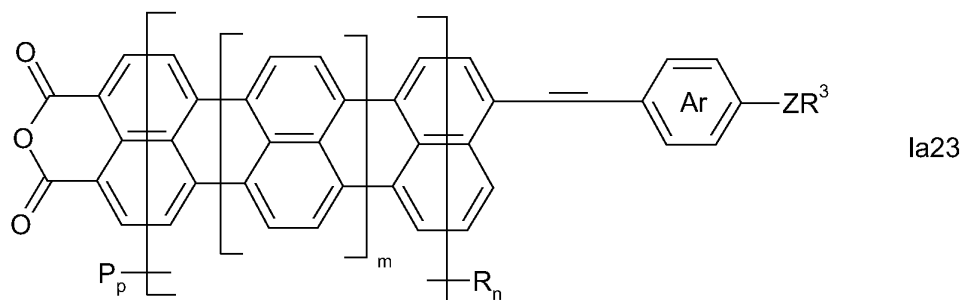
【0 1 7 5】

この反応についての更なる詳細は、節 A . 1 . 2 における類似の反応の説明を参照することができる。

【0 1 7 6】

A . 2 . 3 式 I a 2 3 (L = エテニレンを介して結合された (ヘテロ) アリーレン基 - Ar - もしくは - Ar - E - Ar -) のリレン誘導体の製造

【化 3 6】



40

【0 1 7 7】

フェニレン環 Ar は、この場合に、再び、(ヘテロ)アリーレン基 - Ar - 及び - Ar - E - Ar - についてのスペーサーである。

【0 1 7 8】

リレン誘導体 I a 2 3 の製造は、節 A . 1 . 3 に記載されるリレン誘導体 I a 1 3 の製造と同様に実施することができる。

50

【 0 1 7 9 】

相応して、a) ペリ - ハロゲンリレンジカルボン酸無水物 I I a 又は b) ペリ - ハロゲンリレンジカルボン酸イミド I I b を、非プロトン性有機溶剤と、遷移金属触媒と、塩基と、所望であれば助触媒の存在下で、式 V d

【化 3 7】



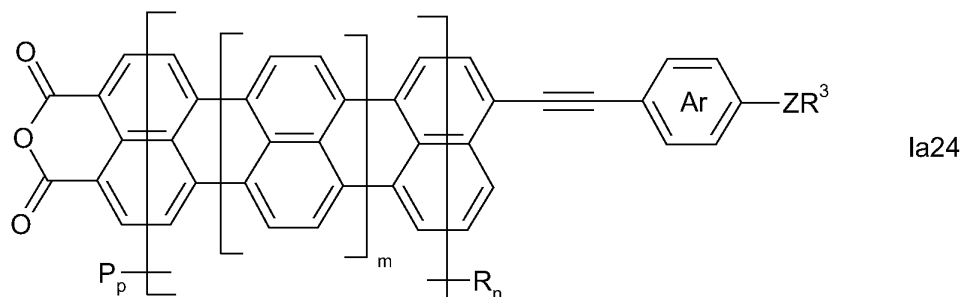
のビニル (チオ) アルコールとのヘック反応において反応させるが、その際、b) の場合には、前記の鹼化を引き続き行う。この反応についての更なる詳細は、節 A . 1 . 3 を参照することができる。

10

【 0 1 8 0 】

A . 2 . 4 リレン誘導体 I a 2 4 (L = エチニレンを介して結合された (ヘテロ) アリーレン基 - A r - もしくは - A r - E - A r -) の製造

【化 3 8】



20

【 0 1 8 1 】

フェニレン環 A r は、この場合に、再び、(ヘテロ) アリーレン基 - A r - 及び - A r - E - A r - についてのスペーサーである。

【 0 1 8 2 】

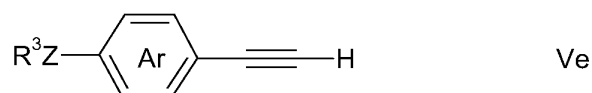
リレン誘導体 I a 2 4 の製造は、ここでも、節 A . 1 . 4 に記載されるリレン誘導体 I a 1 4 の製造と同様に実施することができる。

30

【 0 1 8 3 】

相応して、a) ペリ - ハロゲンリレンジカルボン酸無水物 I I a 又は b) ペリ - ハロゲンリレンジカルボン酸イミド I I b を、非プロトン性有機溶剤と、遷移金属触媒と、塩基と、所望であれば銅助触媒の存在下で、式 V e

【化 3 9】



のエチニル (チオ) アルコールとのヘック反応において反応させるが、その際、b) の場合には、前記の鹼化を引き続き行う。この反応についての更なる詳細は、節 A . 1 . 4 を参照することができる。

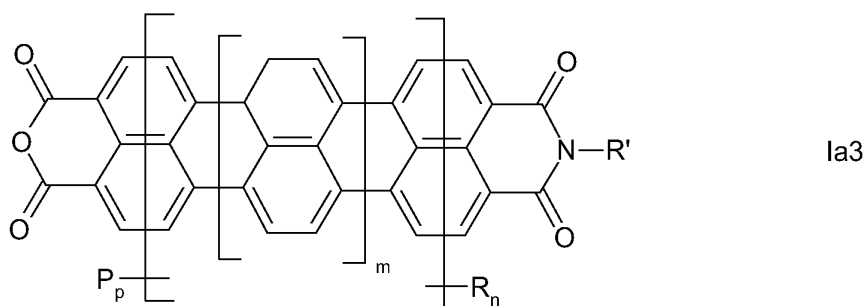
40

【 0 1 8 4 】

A . 3 . 式 I a 3 のリレン誘導体の製造

リレンテトラカルボン酸モノイミド無水物 I a 3

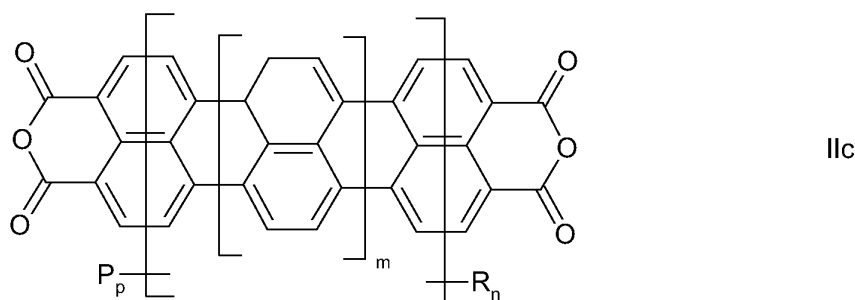
【化 4 0】



10

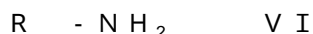
の製造のために、式 I I c

【化 4 1】



20

のリレンテトラカルボン酸二無水物を、極性の非プロトン性溶剤とイミド化触媒の存在下で、式 V I



の第一級アミンと反応させることができる。

【 0 1 8 5】

極性の非プロトン性溶剤としては、その際、とりわけ非プロトン性の窒素系複素環、例えばピリジン、ピリミジン、イミダゾール、キノリン、イソキノリン、キナリジン、N - メチルピペリジン、N - メチルピペリドン及びN - メチルピロリドン、カルボン酸アミド、例えばジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミド、及びテトラアルキル尿素、例えばテトラメチル尿素が適しており、その際、N - メチルピロリドンが特に好ましい。

30

【 0 1 8 6】

一般に、出発物質 I I c の 1 g 当たりに、2 ~ 5 0 0 m l、有利には 2 ~ 5 0 m l の溶剤が使用される。

【 0 1 8 7】

イミド化触媒としては、特に有機酸及び無機酸と金属、例えば亜鉛、鉄、銅及びマグネシウムとのルイス酸塩、並びに前記の金属の酸化物、例えば酢酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、酸化亜鉛、酢酸鉄 (I I)、塩化鉄 (I I I)、硫酸鉄 (I I)、酢酸銅 (I I)、酸化銅 (I I) 及び酢酸マグネシウムが適しており、その際、酢酸亜鉛が特に適している。前記塩は、有利には無水形で使用される。

40

【 0 1 8 8】

通常は、出発物質 I I c に対して、2 0 ~ 5 0 0 モル % の、特に 8 0 ~ 1 2 0 モル % の触媒が使用される。

【 0 1 8 9】

また、酸自体も、従って例えば有機酸、特に C₁ ~ C₃ - カルボン酸、例えばギ酸、酢酸及びプロピオン酸も、及び無機酸も、例えばリン酸も、それぞれ有利にはできる限り濃縮された形で、イミド化触媒として使用することができる。前記酸は、その際、同時に、溶剤としてもしくは助溶剤として用いられ、従って通常は過剰に使用される。

【 0 1 9 0】

通常は、第一級アミン V I とリレンテトラカルボン酸無水物 I I c とのモル比は、約 0

50

. 1 : 1 . 5 ~ 0 . 5 : 1 . 2、とりわけ 0 . 8 : 1 . 5 ~ 0 . 8 : 1 . 2 である。

【 0 1 9 1 】

反応温度は、一般に 6 0 ~ 2 5 0 、有利には 1 0 0 ~ 2 3 0 、特に有利には 9 0 ~ 1 7 0 である。

【 0 1 9 2 】

該反応は、保護ガス下で行うことが推奨される。

【 0 1 9 3 】

該反応は、通常は 1 ~ 4 時間で完了する。

【 0 1 9 4 】

B . リレン誘導体 I b の製造

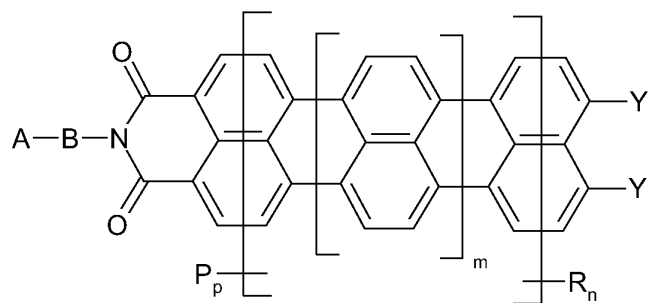
10

リレン誘導体 I b であって、その両方の基 X が結合して、酸基を有するイミド基 (x 2) もしくは縮合物基 (x 3) となっているものの製造に際しては、有利には、リレン誘導体 I a が出発物質として使用でき、該誘導体は、それぞれ所望の基 Y を有する。

【 0 1 9 5 】

B . 1 . 式 I b 1 のリレン誘導体の製造

【 化 4 2 】



Ib1

20

【 0 1 9 6 】

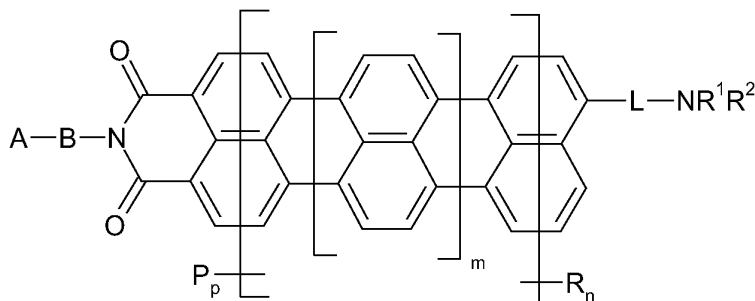
リレン誘導体 I b 1 の製造を、以下に、それぞれの置換基 Y に応じて段階的に記載する。

【 0 1 9 7 】

B . 1 . 1 . リレン誘導体 I b 1 1 の製造

30

【 化 4 3 】



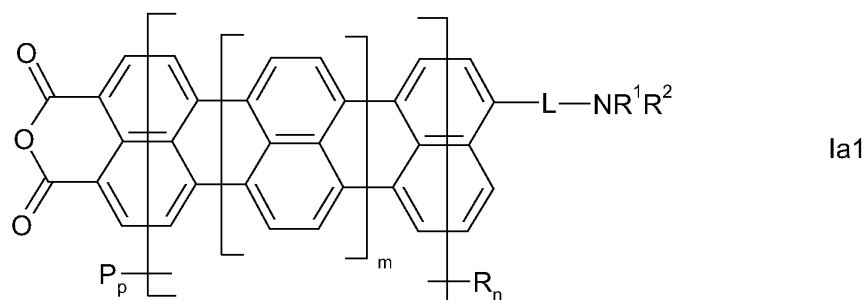
Ib11

40

【 0 1 9 8 】

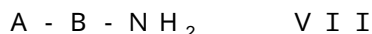
リレン誘導体 I b 1 1 の製造は、相応のリレン誘導体 I a 1

【化 4 4】



10

と、式VII



の第一級アミンとを、極性の非プロトン性溶剤及びイミド化触媒の存在下で行うことができる。

【0199】

前記のイミド化反応は、節A.3に記載されるリレンテトラカルボン酸モノイミドー無水物Ia3の製造のためのイミド化反応と同様に実施することができる。

【0200】

選択的に、該イミド化は、より多量の第一級アミンVI（一般に、出発物質Ia1を1モルあたりに、1～10mol、有利には2～6モル）を用いて、極性の非プロトン性溶剤及びアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属を有する塩基の存在下で実施することもできる。

20

【0201】

その際、アルカリ金属を有する塩基、特にナトリウムを有する塩基及びカリウムを有する塩基が好ましい。無機塩基、とりわけ水酸化物、例えば水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムも、有機塩基、とりわけアルコレート、例えばナトリウムメチレート、カリウムメチレート、カリウムイソプロピレート及びカリウム-t-ブチレートが適しており、それらは、通常は水不含の形で使用される。殊に、水酸化カリウムが好ましい。

【0202】

一般に、出発物質Ia1の1モルあたりに、1～10モル、有利には2～4モルの塩基が必要である。

30

【0203】

反応温度は、一般に、50～200、有利には60～150である。

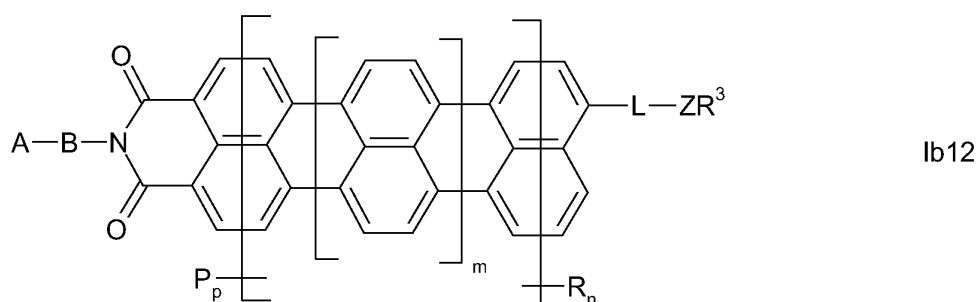
【0204】

慣用の反応時間は、0.5～24時間、とりわけ2～10時間である。

【0205】

B.1.2. 式Ib21のリレン誘導体の製造

【化 4 5】

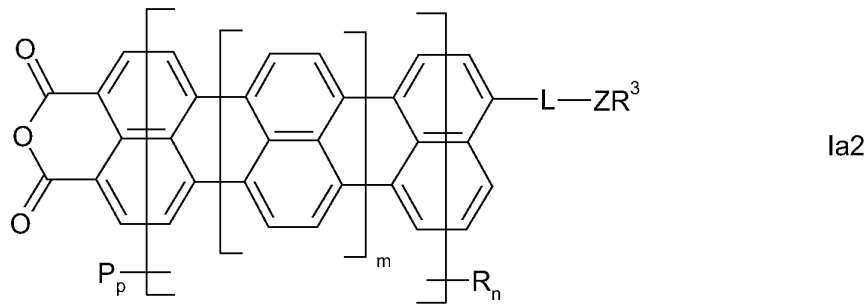


40

【0206】

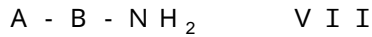
リレン誘導体Ib12の製造は、同様にして、相応のリレン誘導体Ia2

【化 4 6】



10

と、式 V I I



の第一級アミンとを、極性の非プロトン性溶剤及びイミド化触媒の存在下で行うことができる。

【 0 2 0 7 】

このイミド化反応の実施のための更なる詳細は、ここでも節 A . 3 を参照することができる。

【 0 2 0 8 】

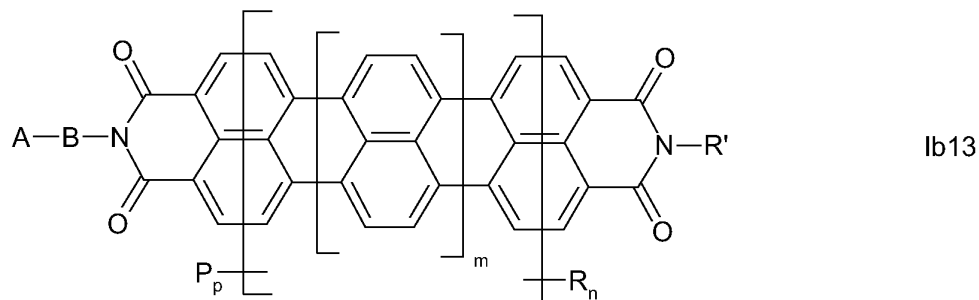
選択的に、該イミド化は、節 B . 1 . 1 に記載されるように、より多量のアミン V I I を用いて、極性の非プロトン性の溶剤及び（アルカリ土類金属）アルカリ金属を有する塩基の存在下で実施することができる。

20

【 0 2 0 9 】

B . 1 . 3 . 式 I b 1 3 のリレン誘導体の製造

【化 4 7】

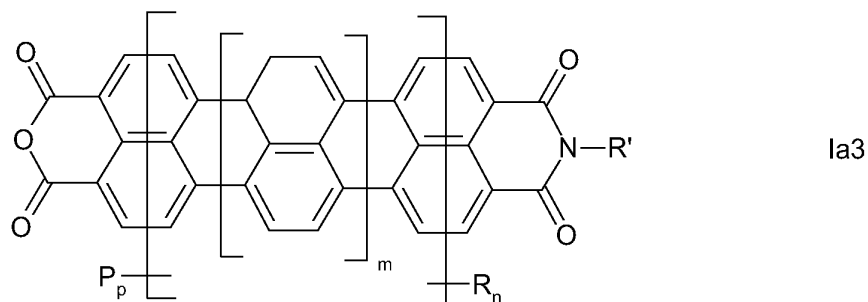


30

【 0 2 1 0 】

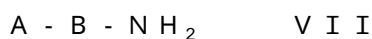
リレン誘導体 I b 1 3 は、同様に、相応のリレン誘導体 I a 3

【化 4 8】



40

と、式 V I I



の第一級アミンとを、極性の非プロトン性溶剤及びイミド化触媒の存在下で反応させることによって得られる。

【 0 2 1 1 】

50

このイミド化反応の実施のための更なる詳細は、ここでも節 A . 3 を参照することができる。

【 0 2 1 2 】

該イミド化は、節 B . 1 . 1 に記載されるように、より多量のアミン V I I を用いて、極性の非プロトン性の溶剤及び（アルカリ土類金属）アルカリ金属を有する塩基の存在下で実施することができる。

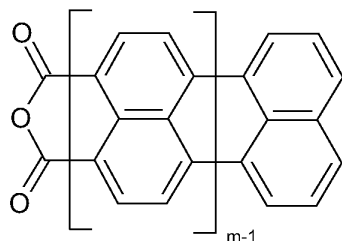
【 0 2 1 3 】

選択的に、テリレン - 及びクアテリレン誘導体 I b 1 3 ($m = 1$ もしくは 2) は、また、

a) ナフタレン - もしくはペリレンジカルボン酸無水物 V I I I

10

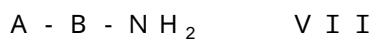
【 化 4 9 】



VIII

をまず、極性の非プロトン性溶剤及びイミド化触媒の存在下で、式 V I I

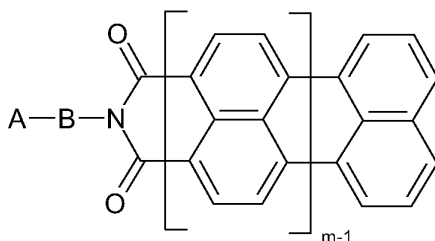
20



の第一級アミンと反応させ、

b) こうして得られた式 V I I I a

【 化 5 0 】

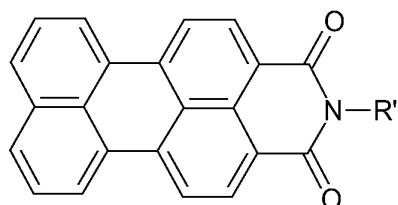


VIIIa

30

のナフタレン - もしくはペリレンジカルボン酸イミドを、次いで、塩基安定性の高沸点有機溶剤及びアルカリ金属を有する塩基もしくはアルカリ土類金属を有する塩基及び窒素を有する補助塩基の存在下で、式 V I I I b

【 化 5 1 】



VIIIb

40

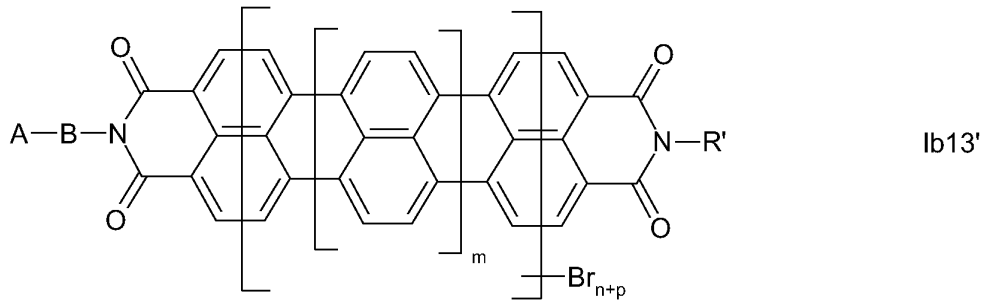
のペリレンジカルボン酸イミドと反応させ、そして

c) 得られた、リレン骨格内で非置換のテリレン - もしくはクアテリレンテトラカルボン酸モノイミド - 無水物 I b 1 3 ($n = p = 0$) を、所望であれば、

c 1) 不活性の希釈剤の存在下で、元素の臭素と反応させ、そして

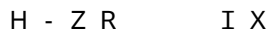
c 2) 臭素化されたテリレン - もしくはクアテリレン誘導体 I b 1 3

【化 5 2】

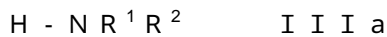


10

を、次いで、非求核性溶剤及び塩基の存在下で、式 I X



の（チオ）アルコール、及び / 又は式 I I I a



のアミンと反応させて、置換されたりレン誘導体 I b 1 3（n 及び / 又は p = 0）を得ることによって製造することができる。

【0 2 1 4】

イミド化工程 a）においては、再び、節 A . 3 に記載されるイミド化と同様に実施することができる。

【0 2 1 5】

20

工程 b）においては、酸官能化されたナフタレン - もしくはペリレンジカルボン酸イミド V I I I a とペリレンジカルボン酸イミド V I I I b とを反応させることによって、リレン骨格内で非置換のテリレン - もしくはクアテリレン誘導体 I b 1 3 が形成される。

【0 2 1 6】

溶剤としては、工程 b）については基本的に、反応条件下で塩基に対して安定で、高い沸点（100 より高く、反応温度よりも高い沸点）を有する全ての非プロトン性溶剤であって、出発物質 V I I I a 及び V I I I b が反応温度で完全に溶解し、かつ使用される塩基が少なくとも部分的に溶解することで、十分に均質な反応条件が存在するものが適している。

【0 2 1 7】

30

特に好適なのは、その際、非プロトン性溶剤であり、該溶剤は、非極性もしくは極性であってよいが、好ましくは極性である。

【0 2 1 8】

前記の溶剤のための例は、節 A . 1 . 1 に挙げられる溶剤であり、その際、極性の非プロトン性溶剤としては、更にまた、トリアルキルアミン、特にトリ（C₃ ~ C₆ - アルキル）アミン、例えばトリプロピル - 及びトリブチルアミンを使用することができる。

【0 2 1 9】

特に好ましい溶剤は、ジフェニルエーテル、とりわけジエチレングリコールのジアルキルエーテル、特にジエチレングリコールジメチル - 及び - ジエチルエーテルである。

【0 2 2 0】

40

その他に、プロトン性溶剤、特にアミノ官能及びヒドロキシ官能を有するもの、例えばアルコールアミン、とりわけモノ - 、ジ - 及びトリ - C₂ ~ C₄ - アルコールアミン、例えばモノ - 、ジ - 及びトリエタノールアミンを使用することもできる。

【0 2 2 1】

一般に、ペリレンを基礎とする出発物質 1 g あたりに、10 ~ 50 ml の極性の非プロトン性溶剤、50 ~ 250 ml の非極性の非プロトン性溶剤、もしくは 3 ~ 50 ml のプロトン性溶剤が使用される。

【0 2 2 2】

塩基としては、強い有機並びに無機のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属含有の塩基が適しており、その際、アルカリ金属含有の塩基が特に適している。

50

【0223】

前記の塩基のための例は、節A.2.1に挙げられている。その際、特に好ましくは、リチウムプロピルアミド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチレート、ナトリウム-t-ブチレート、カリウムメチレート及びカリウム-t-ブチレートであり、その際、そのt-ブチレートが殊に好ましい。

【0224】

反応を容易にするために、低い求核性作用を有する窒素を有する補助塩基を添加することが推奨される。好適な塩基は、反応温度で液状のアルキルアミン、特にトリ-C₃~C₆-アルキル-アミン、例えばトリプロピルアミン及びトリブチルアミン、アルコールアミン、特にモノ-、ジ-及びトリ-C₂~C₄-アルコール-アミン、例えばモノ-、ジ-及びトリエタノールアミン及び、特に複素環式の塩基、例えばピリジン、N-メチルピペリジン、N-メチルピペリドン、N-メチルモルホリン、N-メチル-2-ピロリドン、ピリミジン、キノリン、イソキノリン、キナルジン及び、とりわけジアザビスクロノネン(DBN)及びジアザビスクロウンデセン(DBU)である。

10

【0225】

好適な使用量は、金属塩基については、1モルのペリレン出発物質あたりに、2~20モル、有利には8~20モルであり、かつ補助塩基については、1gのペリレン出発物質あたりに、1~60g、有利には5~30gである。

【0226】

金属塩基は、固体形又は溶解された形で使用することができる。金属塩基を、十分に可溶性でない非極性非プロトン性反応溶剤と組み合わせて使用する場合に、前記塩基は、金属塩基より高い塩基強度を有するアルコール中に溶解させることができる。とりわけ、アリール置換基を有してよく、かつ全体で4ないし12個のC原子を有する第三級の脂肪族アルコール、例えばt-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール(t-アミルアルコール)、3-メチル-3-ペンタノール、3-エチル-3-ペンタノール、2-フェニル-2-ペンタノール、2,3-ジ-メチル-3-ペンタノール、2,4,4-トリメチル-2-ペンタノール及び2,2,3,4,4-ペンタメチル-3-ペンタノールが適している。

20

【0227】

反応温度は、通常は、50~210、有利には70~180である。

30

【0228】

反応は、一般に2~12時間で完了させる。

【0229】

ペリ-ハロゲン誘導体、特にペリ-塩素誘導体及び、とりわけペリ-臭素誘導体、両方の出発物質VII IaもしくはVII Ibの一方を使用して、反応を容易にすることも可能である。

【0230】

この場合に、例えばペリレン誘導体Ib3の製造に際して、ハロゲン化されたナフタレン出発物質VII Iaとペリレン出発物質VII Ibとのモル比4:1~1:1、特に2:1~1:1を使用することができるが、一方で、ハロゲン化されていないナフタレン出発物質VII Iaの場合のモル比は、一般に、8:1~1:1、とりわけ6:1~2:1である。

40

【0231】

ハロゲン化された出発物質を使用する場合には、エーテルを基礎とする極性の非プロトン性溶剤の他にも、非極性の非プロトン性溶剤、有利には、キシレン、メシチレン及び、特にトルエン及びデカリンは反応媒体として特に適している。

【0232】

塩基の量は、同様に低減することができ、窒素含有の補助塩基の存在は、特にアルコール及び水酸化物を使用する場合にのみ推奨される。ここで、金属塩基についての使用量は、一般に、1モルのペリレン出発物質あたりに、5~20モル、特に5~10モルであ

50

り、かつ補助塩基については、一般に 1 g のペリレン出発物質あたりに、1 ~ 15 g、とりわけ 1 ~ 5 g である。

【0233】

また、反応時間は、ハロゲン化された出発物質を使用した場合に、通常、1 ~ 3 時間まで短縮される。

【0234】

随意工程 c 2) での臭素化は、一般に公知のように実施することができる。

【0235】

不活性希釈剤としては、ハロゲン化された芳香族化合物、例えばクロロベンゼン及びジ - 及びトリクロロベンゼンの他に、特に脂肪族のハロゲン炭化水素、とりわけメタン及びエタン、例えばトリブロモ - 、テトラクロロ - 及びテトラブロモメタン、1, 2 - ジクロロ - 、1, 1 - ジブロモ - 及び 1, 2 - ジブロモメタン、1, 1, 1 - トリクロロ - 、1, 1, 2 - トリクロロ - 、1, 1, 1 - トリブロモ - 及び 1, 1, 2 - トリブロモメタン及び 1, 1, 1, 2 - テトラクロロ - 、1, 1, 2, 2 - テトラクロロ - 、1, 1, 1, 2 - テトラブロモ - 及び 1, 1, 2, 2 - テトラブロモエタンが適しており、その際、ジクロロメタン（塩化メチレン）及びトリクロロメタン（クロロホルム）が好ましい。

【0236】

一般に、1 g のリレン出発物質あたりに、30 ~ 200 g、有利には 100 ~ 150 g の溶剤が使用される。

【0237】

臭素とリレン出発物質とのモル比は、一般に、10 : 1 ~ 100 : 1、とりわけ 40 : 1 ~ 60 : 1 である。

【0238】

反応温度は、通常は、40 ~ 140、特に 40 ~ 90 である。

【0239】

反応温度が使用される溶剤の沸点を上回る場合に、臭素化を圧力下で実施することが推奨される。

【0240】

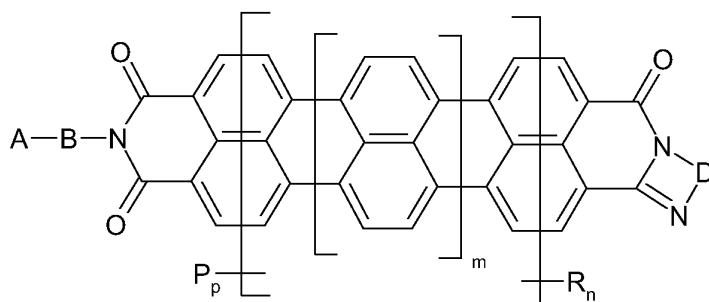
随意工程 c 2) における、引き続いての、臭素原子の（ヘテロ）アリアルオキシ - もしくは - チオ基 - ZR 又はアミノ基 - NR¹R² の求核置換は、結局は、節 A . 2 . 1 に記載されるリレン誘導体 Ia 21 の製造と同様にして実施することができる。

【0241】

B . 1 . 4 . 式 Ib 14 のリレン誘導体の製造

リレン誘導体 Ib 14

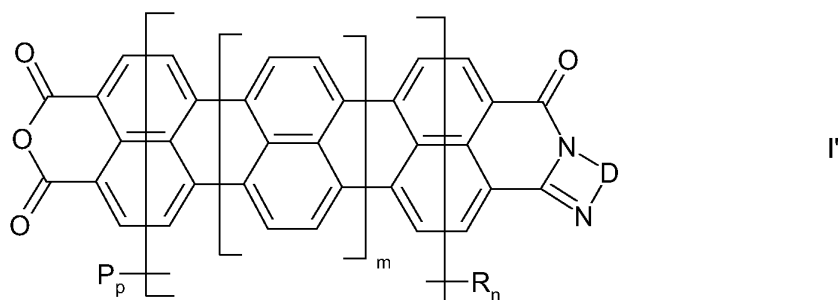
【化 53】



Ib14

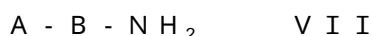
の製造のための出発物質としては、相応のリレン誘導体 I

【化 5 4】



10

を用いることができ、前記誘導体は、再び、極性の非プロトン性溶剤及びイミド化触媒の存在下で、式 V I I



の第一級アミンと反応させることができる。

【 0 2 4 2】

このイミド化反応の実施のための更なる詳細は、ここでも節 A . 3 を参照することができる。

【 0 2 4 3】

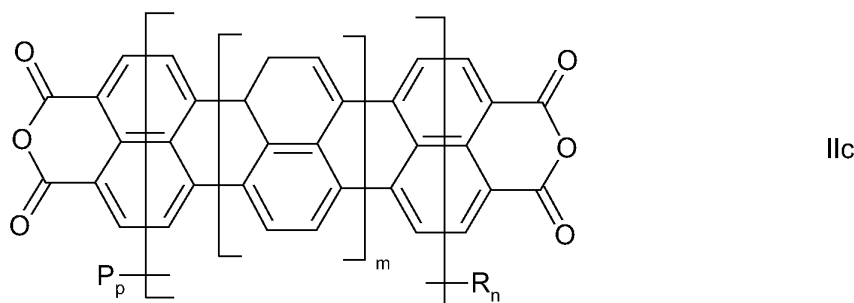
選択的に、該イミド化は、ここでも、節 B . 1 . 1 に記載されるように、より多量のアミン V I I を用いて、極性の非プロトン性の溶剤及び（アルカリ土類金属）アルカリ金属を有する塩基の存在下で実施することができる。

20

【 0 2 4 4】

出発物質として用いられる半縮合物 I の製造は、通常は、リレンテトラカルボン酸二無水物 I I c

【化 5 5】



IIc

30

と、式 X



の芳香族ジアミンとを、窒素塩基性の化合物又は溶剤としてのフェノール及び触媒としてのルイス酸もしくはピペリジンの存在下で反応させることによって実施することができる。

。

【 0 2 4 5】

芳香族ジアミン X とリレンテトラカルボン酸二無水物 I I c とのモル比は、その際、通常は、1 . 5 : 1 ~ 1 : 1、特に 1 . 2 : 1 ~ 1 . 0 5 : 1 である。

40

【 0 2 4 6】

窒素を基礎とする化合物としては、とりわけ窒素含有の複素環式化合物であって、好ましくは更に官能化されていないもの、例えばキノリン、イソキノリン、キナルジン、ピリミジン、N - メチルピペリジン、ピリジン、ピロール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、イミダゾール及びメチルイミダゾールが適している。好ましくは、第三級の窒素を基礎とする化合物、とりわけキノリンである。

【 0 2 4 7】

一般に、リレン出発物質 I I c の 1 g 当たりに、5 ~ 2 0 0 m l の、好ましくは 1 0 ~

50

50 ml の溶剤が使用される。

【0248】

触媒としては、ルイス酸、例えば亜鉛化合物、とりわけ亜鉛塩、例えば酢酸亜鉛及び塩化亜鉛並びに酸化亜鉛、無機酸及び有機酸、例えば塩酸、酢酸及びp-トルエンスルホン酸が適しており、その際、酢酸亜鉛が好ましい。

【0249】

同様に、触媒としては、ピペラジンが適しており、それは、好ましくは、溶剤としてのフェノールと組み合わせて使用される。

【0250】

通常は、出発物質 I Ic の 1 モルあたりに、0.25 ~ 5.0 モルの、特に 1.0 ~ 2.0 モルの触媒が使用される。

【0251】

反応温度は、一般に、100 ~ 240、有利には 160 ~ 240 である。

【0252】

保護ガス、例えば窒素又はアルゴン下で作業することが推奨される。

【0253】

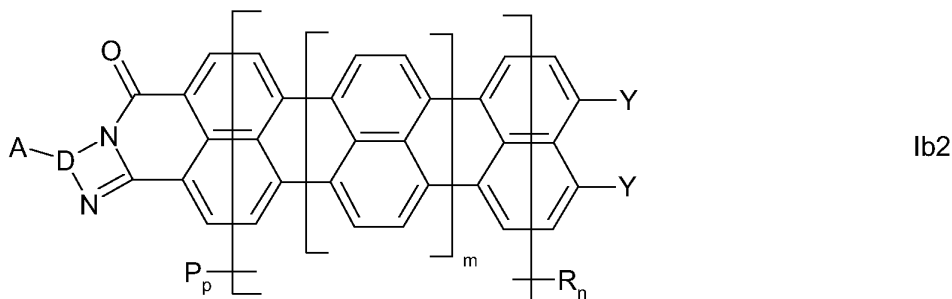
一般に、縮合は、0.5 ~ 24 時間、とりわけ 2 ~ 6 時間で完了する。

【0254】

B.2. 式 Ib2 のリレン誘導体の製造

【化56】

20



【0255】

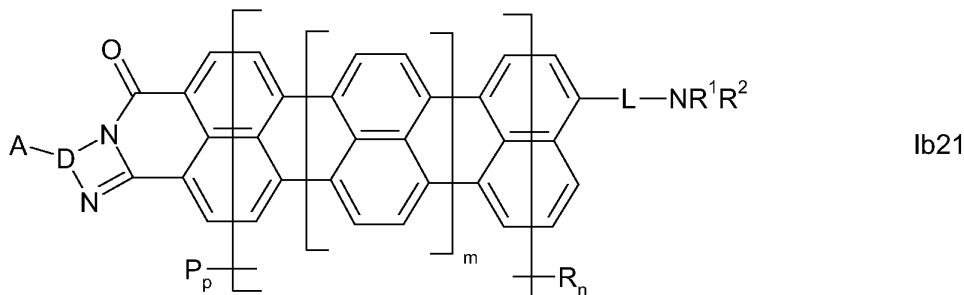
30

リレン誘導体 Ib2 の製造を、以下に、同様に、置換基 Y に応じて段階的に記載する。

【0256】

B.2.1. リレン誘導体 Ib21 の製造

【化57】

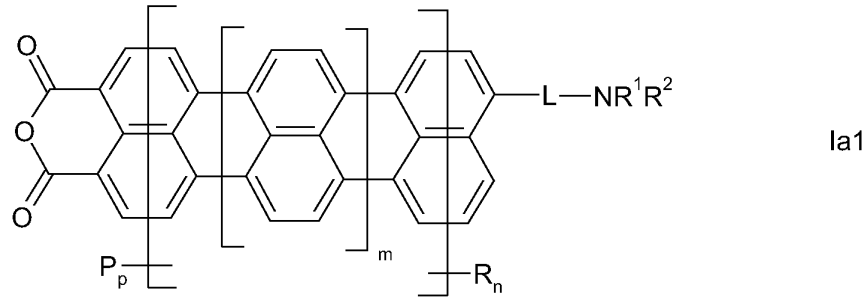


40

【0257】

リレン誘導体 Ib21 の製造は、相応のリレン誘導体 Ia1

【化 5 8】



10

と、式 X I

【化 5 9】



の芳香族ジアミンとを、窒素塩基性の化合物又は溶剤としてのフェノール及び触媒としてのルイス酸もしくはピペリジンの存在下で反応させることによって実施できる。

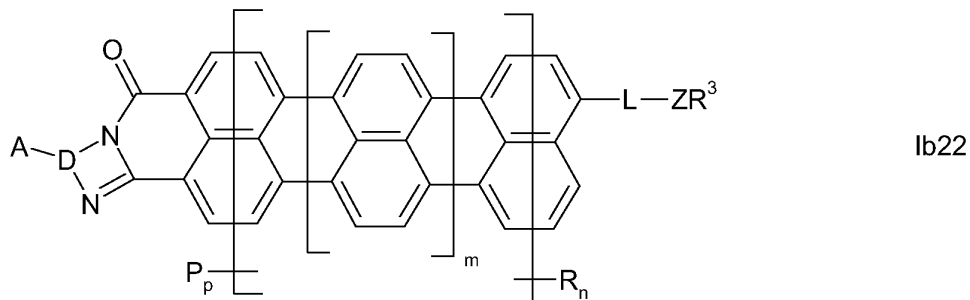
【 0 2 5 8】

この縮合反応は、節 B . 1 . 4 に記載されるリレン出発物質 I の製造のために縮合反応と同様にして実施することができる。 20

【 0 2 5 9】

B . 2 . 2 . 式 I b 2 2 のリレン誘導体の製造

【化 6 0】

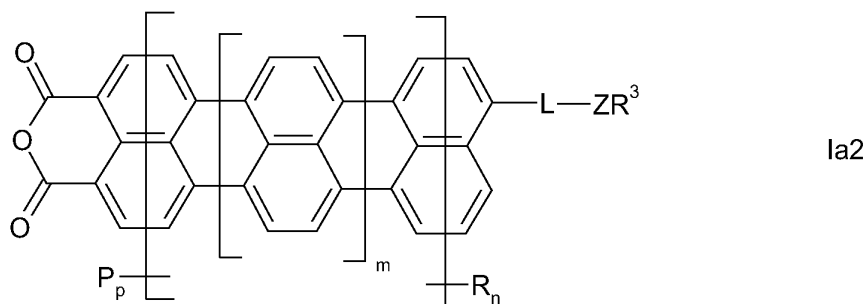


30

【 0 2 6 0】

リレン誘導体 I b 2 2 の製造は、同様にして、相応のリレン誘導体 I a 2

【化 6 1】



40

と、式 X I

【化 6 2】



50

の芳香族ジアミンとを、窒素塩基性の化合物又は溶剤としてのフェノール及び触媒としてのルイス酸もしくはピペリジンの存在下で反応させることによって実施できる。

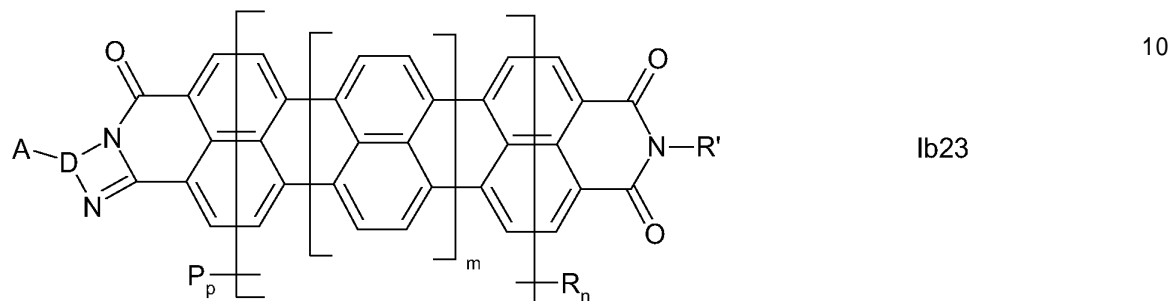
【 0 2 6 1 】

この縮合反応の実施のための更なる詳細は、ここでも節 B . 1 . 4 を参照することができる。

【 0 2 6 2 】

B . 2 . 3 . 式 I b 2 3 のリレン誘導体の製造

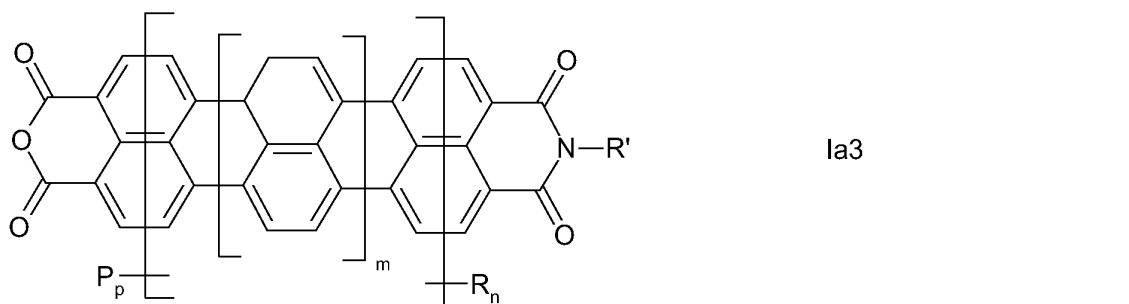
【 化 6 3 】



【 0 2 6 3 】

リレン誘導体 I b 2 3 は、同様に、相応のリレン誘導体 I a 3

【 化 6 4 】



と、式 X I

【 化 6 5 】



の芳香族ジアミンとを、窒素塩基性の化合物又は溶剤としてのフェノール及び触媒としてのルイス酸もしくはピペリジンの存在下で反応させることによって得られる。

【 0 2 6 4 】

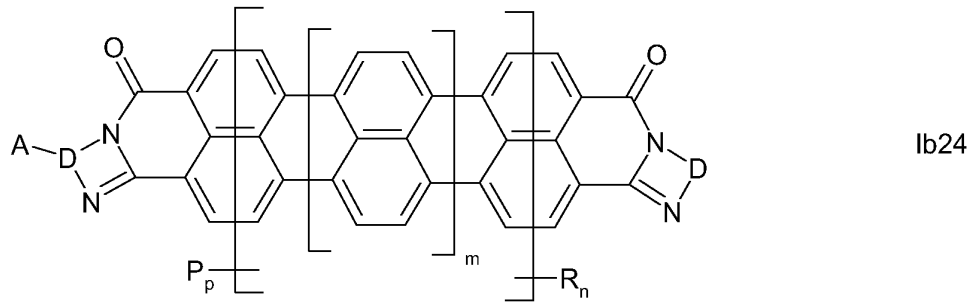
この縮合反応の実施のための更なる詳細は、ここでも節 B . 1 . 4 を参照することができる。

【 0 2 6 5 】

B . 2 . 4 . 式 I b 2 4 のリレン誘導体の製造

リレン誘導体 I b 2 4

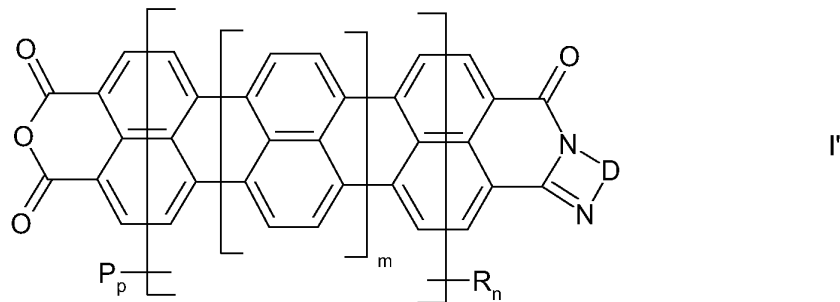
【化 6 6】



10

の製造のための出発物質としては、相応の、既に節 B . 1 . 4 に記載したリレン誘導体 I

【化 6 7】



20

を用いることができ、前記誘導体は、式 X I

【化 6 8】



の芳香族ジアミンと、窒素塩基性の化合物又は溶剤としてのフェノール及び触媒としてのルイス酸もしくはピペリジンの存在下で更なる縮合反応に供することができる。

【 0 2 6 6 】

30

前記の縮合反応は、再び、リレン誘導体 I の製造と同様にして実施できる。

【 0 2 6 7 】

本発明によるリレン誘導体 I は、色素増感型太陽電池で使用するために極めて適している。

【 0 2 6 8 】

該誘導体は、太陽光の波長領域において強い吸収を示し、その際、共役系の長さに依存して、約400nm（ペリレン誘導体I）ないし約900nm（クアテリレン誘導体I）の範囲をカバーしうる。テリレンを基礎とするリレン誘導体は、その組成に応じて、二酸化チタンに吸着された固体状態で約400～800nmの範囲で吸収を示す。入射される可視領域ないし近赤外領域の太陽光をできる限り十分に利用するために、種々のリレン誘導体Iの混合物を使用することが好ましい。時として、その際、種々のリレン同族体を使用することも推奨される。

40

【 0 2 6 9 】

更に、リレン誘導体は、全ての n 型半導体であって通常この太陽電池で使用されるものと組み合わせることができる。好ましい例としては、セラミックで使用される金属酸化物、例えば二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ (IV)、酸化タンゲステン (V)、酸化タンタル (V)、酸化ニオブ (V)、酸化セシウム、チタン酸ストロンチウム、スズ酸亜鉛、ペロブスカイト型の複雑な酸化物、例えばチタン酸バリウム及び二元の及び三元の酸化鉄を挙げることができ、それらは、ナノ結晶形もしくは非晶質形で存在してよい。

【 0 2 7 0 】

50

特に好ましい半導体は、酸化亜鉛及び二酸化チタンであってそのアナターゼ変態のものであり、好ましくはナノ結晶形で使用される。

【0271】

金属酸化物半導体は、単独でもしくは混合物の形で使用することができる。また、金属酸化物を、1つ以上の他の金属酸化物で被覆することも可能である。更に、金属酸化物は、他の半導体、例えばGaP、ZnPもしくはZnS上に被覆として塗布されていてもよい。

【0272】

ナノ粒子の二酸化チタンは、通常は、圧着されるか、又は焼結工程を通じて、薄い多孔質の薄膜として大きな表面積で導電性の基板上に塗布される。基板としては、金属箔の他に、とりわけプラスチックプレートもしくはシート、特にガラスプレートであって、導電性材料、例えば透明な導電性酸化物(TCO)、例えばフッ素もしくはインジウムでドーパされた酸化スズ(FTOもしくはITO)及びアルミニウムドーパされた酸化亜鉛(AZO)、カーボンナノチューブもしくは金属フィルムで覆われているものが適している。

10

【0273】

リレン誘導体Iは、容易にかつ持続的に金属酸化物薄膜上に固定化することができる。その際、結合は、無水物官能(x1)もしくはその場で形成されたカルボキシル基-COOHもしくは-COO⁻を介して、又はイミド基もしくは縮合物基((x2)もしくは((x3))中に含まれる酸基Aを介して行われる。

20

【0274】

リレン誘導体Iのジカルボン酸塩は、有利には無水物形(x1)から、無水物をテトラヒドロフラン中に溶解させ、水性のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド溶液もしくはアルカリ金属炭酸塩溶液でアルカリ性にし、還流下で約1時間にわたり沸騰させ、塩化メチレン及び水の混合物中にとり、有機相と水相とを分離し、そして塩化メチレンを真空中で除去することで得ることができる。

【0275】

リレン誘導体Iの強力な吸収に基づき、必要な量のリレン誘導体を吸収させるために、既に薄い金属酸化物薄膜で十分である。薄い金属酸化物薄膜は、不所望な再結合過程の確率と、電池の内部抵抗を下げるために好ましい。従って、前記リレン誘導体は、固体色素太陽電池の製造のために特に適している。

30

【0276】

金属酸化物薄膜上にリレン誘導体Iを固定化することは、容易に、金属酸化物薄膜を焼結したての(まだ温かい)状態で十分な時間(約0.5~24時間)にわたり、その都度のリレン誘導体Iを好適な有機溶剤中に溶かした溶液と接触させることで行うことができる。これは、例えば金属酸化物で被覆された基板をリレン誘導体の溶液中に浸漬することによって行うことができる。この容易な処理方法は、その優れた溶解性に基づき、特に(ヘテロ)アリアルオキシ-もしくは-チオ基Rによって置換されたリレン誘導体に関しては特に適している。種々のリレン誘導体Iの組み合わせを使用すべき場合には、これらは、全てのリレン誘導体を有する溶液からか又は順次に種々の溶液から塗布することができる。合理的な方法は、適宜、簡単に見つけ出すことができる。

40

【0277】

リレン誘導体Iは、既に記載したように、n型半導体薄膜にその固定を保証する官能性を有する。別の分子末端では、該誘導体は、有利には電子供与体Yを有し、それは、n型半導体での電子の引き渡し後にリレン誘導体の再生を容易にし、更に既に半導体で引き渡された電子との再結合を妨げる。

【0278】

電子供与性の基Yとしては、その際、(チオ)エーテル基(y2)の他に、特にアミノ基(y1)又は(チオ)エーテル基もしくはアミノ基を置換基として有するイミド基もしくは縮合物基(y3)もしくは(y4)が好ましい。特に、アミノ基-NR⁷R⁸によって

50

置換されたイミド基 (y 3) が好ましく、殊にアミノ基 (y 1) が好ましい。

【 0 2 7 9 】

これらの置換基は、付加的に吸収の深色シフトをもたらし、それによりリレン誘導体によって利用可能なスペクトル領域を拡大させる。

【 0 2 8 0 】

リレン誘導体 I の再生は、最終的には、液状の電解質によっても、固体の p 型導電体によっても行うことができる。

【 0 2 8 1 】

液状の電解質のための例としては、レドックス系、例えばヨウ素 / ヨウ化物、臭素 / 臭化物及びヒドロキノン / キノン並びに遷移金属錯体を挙げることができ、それらは極性有機溶剤中に溶解され、イオン性液体中に存在し、又はゲルマトリクス中に存在してよい。

【 0 2 8 2 】

液状のもしくは液晶の p 型導電体、例えばトリフェニルアミン誘導体は、p 型導電体としても使用することができる。

【 0 2 8 3 】

固体 p 型導電体のための例は、無機の固体、例えばヨウ化銅 (I) 及びチオシアン酸銅 (I) 及び、とりわけポリマーを基礎とする有機の p 型導電体、例えばポリチオフェン及びポリアリアルアミン、又は非晶質の可逆酸化可能な非ポリマー性の有機化合物を基礎とする有機の p 型導電体、例えば冒頭に挙げたスピロビフルオレンもしくは別の p 導電性分子である。

【 0 2 8 4 】

固体 p 型導電体は、本発明による色素増感型太陽電池においては、セル抵抗を高めることなく使用することができる。それというのも、該リレン誘導体 I の吸収が強く、従って薄い n 型半導体層しか必要とされないからである。

【 0 2 8 5 】

それぞれの化合物 I は、種々の電子特性を有するので、色素太陽電池の他の構成要素 (n 型導電体及び p 型導電体、添加剤など) は、各化合物に適合させねばならない。

【 0 2 8 6 】

本発明による色素増感型太陽電池は、その他については、更なる説明をここで必要としないほど通常のように構成される。

【 0 2 8 7 】

本発明による色素増感型太陽電池は、有利には、一連の使用のためのエネルギー源として使用することができる。特に関心が持たれる使用可能性についての例としては、水の電気分解による水素と酸素の取得が挙げられる。

【 0 2 8 8 】

種々の吸収特性を有する本発明による化合物の組み合わせの使用によって、タンデムセルを製造することができる。

【 0 2 8 9 】

本発明による色素増感型太陽電池は、その他については、更なる説明をここで必要としないほど通常のように構成される。

【 0 2 9 0 】

本発明による色素増感型太陽電池は、有利には、一連の使用のためのエネルギー源として使用することができる。特に関心が持たれる使用可能性についての例としては、水の電気分解による水素と酸素の取得が挙げられる。

【 0 2 9 1 】

実施例

I . リレン誘導体 I の製造

実施例 1

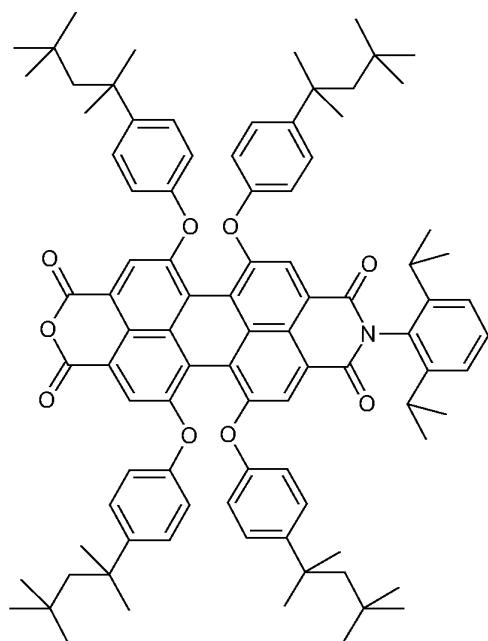
10

20

30

40

【化 6 9】



I1

10

【 0 2 9 2 】

50.0 g (0.033 mol) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 7 , 12 - テトラ [(4 - t - オクチル) フェノキシ] ペリレン - 3 , 4 : 9 , 10 - テトラカルボン酸ジイミド及び 800 ml の 2 - メチル - 2 - ブタノールの混合物を、60 に加熱した。0.5 時間後に、55.2 g (0.98 mol) の水酸化カリウム及び 56.9 g (0.98 mol) のフッ化カリウムを添加した。次いで、軽い還流 (約 80) とするまで加熱し、そしてこの温度で 72 時間撹拌した。トルエンを用いたサンプルの薄層クロマトグラフィー調査によって、微量の出発物質のみしか示されなかった。

20

【 0 2 9 3 】

50 に冷却し、50 質量 % の酢酸で酸性化し、そして更に 80 で 2 時間撹拌した後、反応生成物を水に沈殿させ、それを濾別し、熱水で洗浄し、70 で真空中で乾燥させ、次いでシリカゲル上での塩化メチレン / ヘキサン混合物 (1 : 1) を溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

30

【 0 2 9 4 】

19.4 g の化合物 I 1 が、赤色の固体の形で得られ、これは収率 49 % に相当した。

【 0 2 9 5 】

化合物 I 1 の分析データ :

Analytische Daten von I1:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 8,21 (d, 4H); 7,48-7,41 (m, 1H); 7,39-7,27 (m, 10H); 6,90 (d, 8H); 2,70-2,61 (m, 2H); 1,76 (s, 4H); 1,74 (s, 4H); 1,40 (s, 12H); 1,38 (s, 12H); 1,10 (d, 12H); 0,77 (s, 18H); 0,70 (s, 18H) ppm;

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 584 (47 200), 544 (27 800), 450 (18 600) ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

MS (FD): m/z (相対強度) = 1367,7 (100%) [M^+].

40

【 0 2 9 6 】

更に、12.2 g (27 %) の同様に置換されたペリレン - 3 , 4 : 9 , 10 - テトラカルボン酸二無水物が得られ、該化合物は、以下の分析データを有していた :

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 8,11 (s, 4H); 7,62 (d, 8H); 6,77 (d, 8H); 1,75 (s, 8H); 1,38 (s, 24H); 0,78 (s, 36H) ppm;

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 584 (42 500), 542 (25 000), 450 (19 000) ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

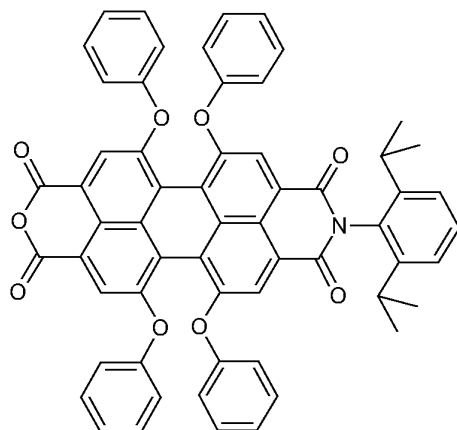
MS (FD): m/z (相対強度) = 1208,5 (100%) [M^+].

50

【 0 2 9 7 】

実施例 2

【 化 7 0 】



I2

10

【 0 2 9 8 】

50.0 g (0.046 mol) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 7 , 12 - テトラフェノキシペリレン - 3 , 4 : 9 , 10 - テトラカルボン酸ジイミド及び 800 ml の 2 - メチル - 2 - ブタノールの混合物を、60 に加熱した。0.5 時間後に、55.2 g (0.98 mol) の水酸化カリウム及び 56.9 g (0.98 mol) のフッ化カリウムを添加した。次いで、軽い還流 (約 80) となるまで加熱し、そしてこの温度で 72 時間撹拌した。トルエンを用いたサンプルの薄層クロマトグラフィー調査によって、微量の出発物質のみしか示されなかった。

20

【 0 2 9 9 】

50 に冷却し、50 質量 % の酢酸で酸性化し、そして更に 80 で 2 時間撹拌した後、反応生成物を水に沈殿させ、それを濾別し、熱水で洗浄し、70 で真空中で乾燥させ、次いでシリカゲル上での塩化メチレンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 3 0 0 】

16.0 g の化合物 I 2 が、赤色の固体の形で得られ、これは収率 38 % に相当した。

30

【 0 3 0 1 】

化合物 I 2 の分析データ :

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 8,17 (s, 2H); 8,16 (s, 2H); 7,46 (t, 1H); 7,35 (d, 2H); 7,33-7,28 (m, 8H); 7,21-7,13 (m, 4H); 7,03-6,97 (m, 8H); 2,73-2,62 (sept, 2H); 1,08 (d, 12H) ppm;

UV-Vis (CHCl_3): = 611 nm;

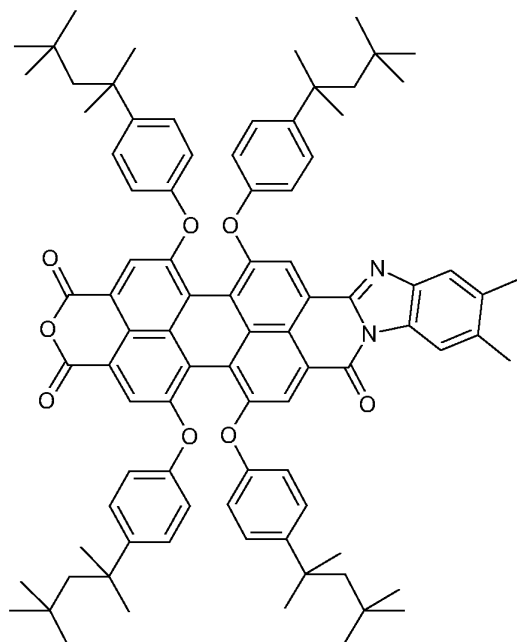
MS (FD): m/z (相対強度) = 920 (100%) [M^+].

【 0 3 0 2 】

実施例 3

40

【化 7 1】



I3

10

【0303】

20

0.72 g (0.60ミリモル)のN-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,6,7,12-テトラ[(4-t-オクチル)フェノキシ]ペリレン-3,4:9,10-テトラカルボン酸二無水物を75 mlのキノリン中に溶かした溶液を、窒素下で250 mlのシュレンク管中に装入し、次いで同様に窒素下で順次に0.074 g (0.54ミリモル)の4,5-ジメチルフェニレン-1,2-ジアミン及び0.28 g (1.5ミリモル)の無水の酢酸亜鉛を添加した。次いで、該混合物を窒素下で215℃に加熱し、そして生じた水とともに分離しつつ40分間にわたり前記温度で保持した。反応の間に、暗紅色から暗緑色へと色の変化が観察された。

【0304】

室温に冷却した後に、反応混合物を300 mlの10質量%の塩酸中に添加し、そして約12時間にわたり攪拌した。前記のようにして沈殿させた生成物を濾別し、まず熱水で、次いで水/メタノール-混合物(1:1)で、引き続きメタノールで、流出物が澄明になるまで洗浄し、次にシリカゲル上で、溶出剤としてクロロホルムを用い、引き続きエタノールを用いたカラム濾過に供した。

【0305】

0.295 gの化合物I3が、青色の固体の形で得られ、これは収率38%に相当した。

【0306】

化合物I3の分析データ：

UV-Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 614 (49 700) nm (M⁻¹cm⁻¹);

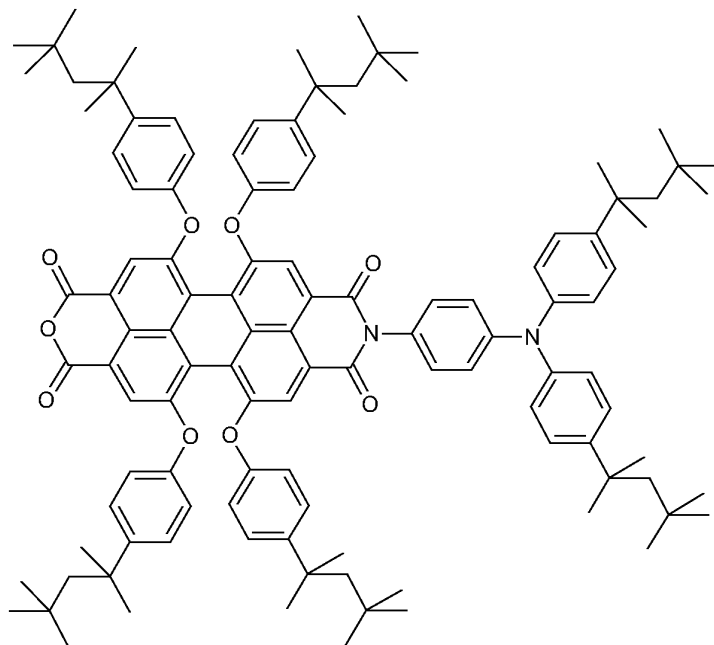
MS (FD): m/z (相対強度) = 1308,6 (100%) [M⁺].

40

【0307】

実施例 4

【化 7 2】



14

10

【 0 3 0 8 】

20

リレン誘導体 I 4 の製造に際して使用される 4 - [ビス (4 - t - オクチルフェニル) アミノ] アニリンを、その際、ビス (4 - t - オクチルフェニル) アミンから出発する二段階反応において以下のように製造した：

1) ビス (4 - t - オクチルフェニル) (4 - ニトロフェニル) アミン：

0 . 7 0 g (1 . 0 モル) のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) 、 0 . 7 0 g (0 . 8 ミリモル) のビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン及び 7 . 0 g (7 0 ミリモル) のナトリウム - t - ブチレートの混合物を、室温で撹拌した。15 分後に、41 . 0 g (0 . 2 モル) の 4 - プロモニトロベンゼンを添加し、更に 15 分後に 2 0 g (5 0 ミリモル) のビス (4 - t - オクチルフェニル) アミンを添加した。次いで、該混合物を 9 0 にまで加熱し、そして前記温度で 1 6 時間撹拌した。

30

【 0 3 0 9 】

室温にまで冷却された反応混合物を、500 ml の水に添加した。トルエンでの抽出によって分離された有機相を、水で洗浄し、次いで溶剤を真空下で除去した。粗生成物を、塩化メチレン / ヘキサンの混合物 (3 : 1) を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。その際に得られた生成物をメタノール中で再結晶化させた。

【 0 3 1 0 】

11 . 7 g のビス (4 - t - オクチルジフェニル) (4 - ニトロフェニル) アミンが黄色の固体の形で得られ、これは収率 45 % に相当した。

【 0 3 1 1 】

40

分析データ：

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 7,97 (d, 2H); 7,19 (d, 4H); 7,10 (d, 4H); 6,82 (d, 2H); 1,75 (s, 4H); 1,38 (s, 12 H); 0,76 (s, 18 H) ppm;

MS (FD): m/z (相対強度) = 515 (100%) [M⁺].

【 0 3 1 2 】

2) 4 - [ビス (4 - t - オクチルフェニル) アミノ] アニリン：

5 g (1 0 ミリモル) のビス (4 - t - オクチルジフェニル) (4 - ニトロフェニル) アミン、10 g (0 . 1 5 モル) の亜鉛粉及び 5 0 ml のエタノールの混合物を、氷浴を用いて 5 に冷却した。次いで、15 g の氷酢酸を 5 の温度を保持しつつゆっくりと添

50

加した。引き続き、該混合物を室温で5時間攪拌した。

【0313】

亜鉛粉を濾別し、そしてエタノールで洗浄した。エタノールを真空下で除去した後に、生成物を塩化メチレン中に取り、そして塩化メチレン相を水で複数回洗浄した。塩化メチレンを真空下で除去した後に、生成物を、シリカゲル上でのトルエン/ヘキサン - 混合物 (1 : 1) を溶出剤として用いたカラム濾過に供した。

【0314】

3.6 g の 4 - [ビス(4 - t - オクチルフェニル)アミノ]アニリンが黄褐色の油状物の形で得られ、これは収率75%に相当した。

【0315】

分析データ：

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 7,21 (d, 4H); 6,89 (m, 6H); 6,62 (d, 2H); 6,82

(d, 2H), 1,72 (s, 4H); 1,38 (s, 12 H); 0,76 (s, 18 H) ppm;

MS (FD): m/z (相対強度) = 484,5 (100%) [M^+].

【0316】

0.70 g (0.56ミリモル) の N - (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1, 6, 7, 12 - テトラ[(4 - t - オクチル) フェノキシ] ペリレン - 3, 4 : 9, 10 - テトラカルボン酸二無水物 (実施例1により得られた) を 75 ml の無水の N - メチルピロリドン中に溶かした溶液を、窒素下で 250 ml のシュレンク管中に装入し、次いで同様に窒素下で順次に 0.816 g (1.35ミリモル) の 4 - [ビス(4 - t - オクチルフェニル)アミノ]アニリン及び 0.103 g (0.56ミリモル) の無水の酢酸亜鉛を添加した。該混合物を次いで、窒素下で 130 に加熱し、そしてこの温度で 24 時間保持した。

【0317】

室温にまで冷却した後に、10質量%の塩酸による反応混合物の軽い酸性化によって生成物を沈殿させた。該混合物を、還流下で 0.5 時間加熱した。粗生成物を濾別し、熱水で洗浄し、そしてシリカゲル上で塩化メチレン/ヘキサン - 混合物 (1 : 1) を溶出剤として用いたカラム濾過に供した。

【0318】

0.250 g の化合物 I 4 が、赤色の固体の形で得られ、これは収率27%に相当した。

【0319】

化合物 I 4 の分析データ：

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 8,20 (s, 2H); 8,09 (s, 2H); 7,30-7,25 (m, 8H);

7,23-7,20 (d, 4H); 7,10-7,00 (m, 8H); 6,91 (d, 4H); 6,84 (d, 4H); 1,71-1,67 (m, 12H);

1,33-1,30 (m, 36H); 0,76 (d, 54H) ppm;

UV-Vis (CHCl_3): λ_{max} = 577, 537, 444 nm;

MS (FD): m/z (相対強度) = 1674,2 (100%) [M^+].

【0320】

実施例 5

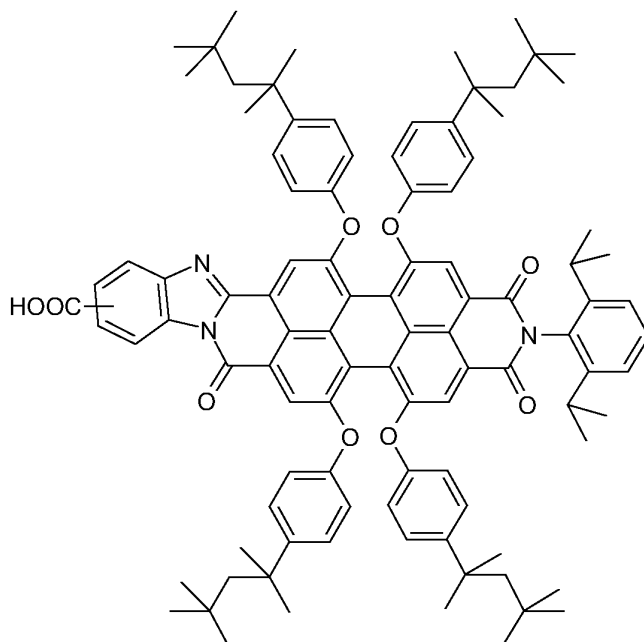
10

20

30

40

【化 7 3】



I5

10

【0321】

20

リレン誘導体 I 5 は、フェニレン環の 3 位もしくは 4 位にカルボキシル基を有する 2 つの異性体の混合物である。

【0322】

0.50 g (0.37 ミリモル) の N - (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1, 6, 7, 12 - テトラ[(4 - t - オクチル)フェノキシ]ペリレン - 3, 4 : 9, 10 - テトラカルボン酸モノイミド無水物(実施例 1 により得られた)を 25 ml のキノリン中に溶かした溶液を、窒素下で 50 ml のシュレンク管中に装入し、次いで同様に窒素下で順次に 0.172 g (1.10 ミリモル) の 3, 4 - ジアミノ安息香酸及び 0.20 g (1.10 ミリモル) の無水の酢酸亜鉛を添加した。次いで、該混合物を窒素下で 215

に加熱し、そして生じた水を分離しつつ 3 時間にわたり前記温度で保持した。反応の間に、暗紅色から暗青色へと色の変化が観察された。

30

【0323】

室温に冷却した後に、反応混合物を 300 ml の 10 質量%の塩酸及び 25 ml のエタノールの混合物中に添加し、そして約 12 時間にわたり攪拌した。前記のようにして沈殿させた生成物を濾別し、まず熱水で、次いで水/メタノール - 混合物(95 : 5)で洗浄し、真空中で 70 °C で乾燥させ、次にシリカゲル上で、溶出剤としてクロロホルムを用い、引き続きエタノールを用いたカラム濾過に供した。

【0324】

0.080 g の化合物 I 5 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 15 % に相当した。

40

【0325】

異性体混合物 I 5 の分析データ：

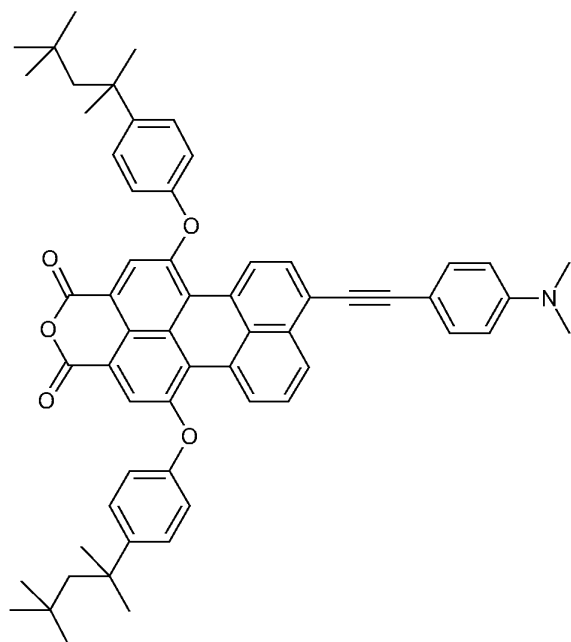
UV-Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 612 (52 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);

MS (FD): m/z (相対強度) = 1483,7 (100%) [M⁺].

【0326】

実施例 6

【化 7 4】



16

10

【 0 3 2 7 】

20

リレン誘導体 I 6 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ブロモ - 1 , 6 - ビス [(4 - t - オクチル) フェノキシ] ペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまず (4 - エチニルフェニル) ジメチルアミンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a)、それを引き続きアルカリ性で鹸化させて、ジカルボン酸無水物 I 6 を得た (工程 b)。

【 0 3 2 8 】

工程 a) :

0 . 3 g (0 . 3 1 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ブロモ - 1 , 6 - ビス [(4 - t - オクチル) フェノキシ] ペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、25 ml のトリエチルアミンと、25 ml の乾燥テトラヒドロフランとの、アルゴン下で攪拌された混合物に、まず 34 . 7 mg (0 . 0 3 ミリモル) のテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 及び 14 . 6 mg (0 . 0 2 4 ミリモル) のヨウ化銅 (I) を添加し、次いで 0 . 0 9 g (0 . 6 2 ミリモル) の (4 - エチニルフェニル) ジメチルアミンを添加した。次いで、該混合物を 6 0 にまで加熱し、そして前記温度で 1 2 時間攪拌した。

30

【 0 3 2 9 】

室温にまで冷却された反応混合物を、100 ml の水に添加した。有機相を、塩化メチレンでの抽出によって分離し、次いで有機溶剤を蒸発によって除去した。粗生成物を、塩化メチレン / ペンタン - 混合物 (2 : 3) を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

40

【 0 3 3 0 】

100 mg の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - (4 - ジメチルアミノフェニル) エチニル - 1 , 6 - ビス [(4 - t - オクチル) フェノキシ] ペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドが、紫色の固体の形で得られ、これは収率 3 1 % に相当した。

【 0 3 3 1 】

分析データ :

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 9,35 (d, J = 8 Hz, 1H); 9,26 (d, J = 7 Hz, 1H); 8,53 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,13 (s, 2H); 7,71 (m, 2H); 7,47 (d, J = 8 Hz, 2H); 7,36 (m, 5H); 7,23 (d, J = 7 Hz, 2H); 7,02 (d, J = 8 Hz, 4H); 6,66 (d, J = 8 Hz, 2H); 2,94 (m, 6H); 2,60 (m, 2H); 1,65 (s, 4H); 1,30 (s, 12H); 1,02 (d, J = 6 Hz, 12H); 0,65 (s, 18H) ppm;
 MS (FD): m/z (相対強度) = 1033,2 (100%) [M^+].

【 0 3 3 2 】

工程 b) :

250 mg (0 . 25 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - (4 - ジメチルアミノフェニル) エチニル - 1 , 6 - ビス [(4 - t - オクチル) フェノキシ] ペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、2 g (0 . 036 モル) の水酸化カリウムと、500 ml のイソプロパノールとの混合物を、2日にわたって還流温度 (約 82) に加熱した。

10

【 0 3 3 3 】

室温に冷却した後に、反応混合物を 1 l の水に添加し、25 質量 % の塩酸で中和し、100 に加熱し、そしてこの温度で 0 . 5 時間にわたり攪拌した。前記のように沈殿させた生成物を濾別し、水で中性になるまで洗浄し、乾燥させ、そしてシリカゲル上で、塩化メチレン / ペンタン - 混合物 (1 : 1) を溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 3 3 4 】

100 mg の化合物 I 6 が、紫色の固体の形で得られ、これは収率 50 % に相当した。

20

【 0 3 3 5 】

化合物 I 6 の分析データ :

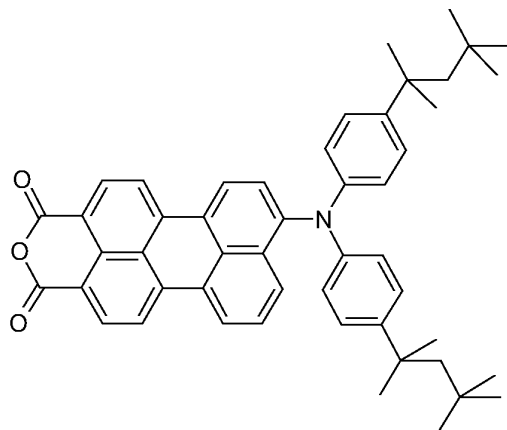
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 9,29 (d, J = 8 Hz, 1H); 9,14 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,39 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,00 (s, 1H); 7,98 (s, 1H); 7,54 (m, 2H); 7,40 (d, J = 9 Hz, 2H); 7,35 (d, J = 9 Hz, 2H); 7,02 (d, J = 9 Hz, 4H); 6,60 (d, J = 9 Hz, 4H); 2,94 (s, 6H); 2,60 (m, 2H); 1,69 (s, 4H); 1,32 (s, 12H); 0,69 (s, 18H) ppm;
 UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 570 (35 000) nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);
 MS (FD): m/z (相対強度) = 874,5 (100%) [M^+].

30

【 0 3 3 6 】

実施例 7

【 化 7 5 】



I7

40

【 0 3 3 7 】

リレン誘導体 I 7 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - プロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまずビス [(4 - t - オクチル) フェニル] アミンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a) 、それを引き続きアルカリ性で鹸化させて、ジカルボン酸

50

無水物 I 7 を得た (工程 b) 。

【 0 3 3 8 】

工程 a) :

0 . 5 g (0 . 8 9 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - プロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、 0 . 3 9 g (0 . 9 9 ミリモル) のビス [(4 - t - オクチル) フェニル] アミンと、 4 0 m g (0 . 0 4 3 ミリモル) のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) と、 3 2 m g (0 . 1 5 ミリモル) のトリス (t - ブチル) ホスフィンと、 1 3 0 m g (0 . 1 3 ミリモル) のナトリウム - t - ブチレートと、 1 0 0 m l の乾燥トルエンとの混合物を、アルゴン下で 8 0 に加熱し、そして前記温度で 1 日間攪拌した。

10

【 0 3 3 9 】

溶剤を留去した後に、粗生成物を、塩化メチレン / ペンタン - 混合物 (1 : 2) を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 3 4 0 】

0 . 5 9 m g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - [ビス (4 - t - オクチル) フェニル] アミノペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドが、青色の固体の形で得られ、これは収率 7 7 % に相当した。

【 0 3 4 1 】

分析データ :

¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 8,55 (m, 2H); 8,42 (m, 4H); 7,97 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,45(m, 2H); 7,28 (d, J = 7 Hz, 3H); 7,20 (d, J = 8 Hz, 4H); 6,92 (d, J = 8 Hz, 2H); 2,70 (m, 2H); 1,63 (s, 4H); 1,27 (s, 12H); 1,06 (d, J = 6 Hz, 12H); 0,67 (s, 18H) ppm;
MS (FD): m/z (相対強度) = 873,8 (100%) [M⁺].

20

【 0 3 4 2 】

工程 b) :

2 5 0 m g (0 . 2 9 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - [ビス (4 - t - オクチル) フェニル] アミノペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、 2 g (0 . 0 3 6 モル) の水酸化カリウムと、 5 0 0 m l のイソプロパノールとの混合物を、 2 日にわたって還流温度 (約 8 2) に加熱した。

30

【 0 3 4 3 】

室温に冷却した後に、反応混合物を 1 l の水に添加し、 2 5 質量 % の塩酸で中和し、 1 0 0 に加熱し、そしてこの温度で 0 . 5 時間にわたり攪拌した。前記のように沈殿させた生成物を濾別し、水で中性になるまで洗浄し、乾燥させ、そしてシリカゲル上で、塩化メチレン / ペンタン - 混合物 (1 : 1) を溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 3 4 4 】

4 0 m g の化合物 I 7 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 1 8 % に相当した。

【 0 3 4 5 】

化合物 I 7 の分析データ :

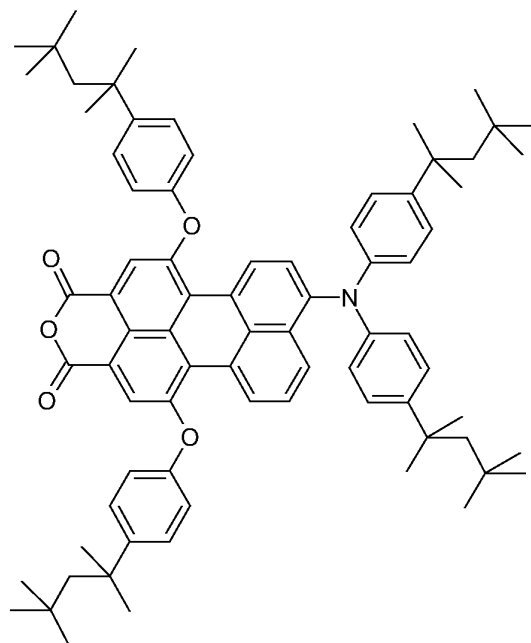
40

¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 8,50 (m, 2H); 8,37 (m, 4H); 7,99 (d, J = 9 Hz, 1H); 7,34 (m, 2H); 7,21(d, J = 9 Hz, 4H); 6,91 (d, J = 9 Hz, 4H); 1,63 (s, 4H); 1,27 (s, 12H); 0,67 (s, 18H) ppm;
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 605 (21 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);
MS (FD): m/z (相対強度) = 714,0 (100%) [M⁺].

【 0 3 4 6 】

実施例 8

【化 7 6】



18

10

【0347】

リレン誘導体 I 8 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 - ビス [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまずビス [(4 - t - オクチル) フェニル] アミンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a) 、それを引き続きアルカリ性で醎化させて、ジカルボン酸無水物 I 8 を得た (工程 b) 。

20

【0348】

工程 a) :

0 . 8 9 g (0 . 8 9 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 - ビス [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、0 . 3 9 g (0 . 9 9 ミリモル) のビス [(4 - t - オクチル) フェニル] アミンと、1 3 0 m g (0 . 1 3 ミリモル) のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) と、3 2 m g (0 . 1 5 ミリモル) のトリス (t - ブチル) ホスフィンと、1 3 0 m g (0 . 1 3 ミリモル) のナトリウム - t - ブチレートと、1 0 0 m l の乾燥トルエンとの混合物を、アルゴン下で 8 0 に加熱し、そして前記温度で 1 日間攪拌した。

30

【0349】

溶剤を留去した後に、粗生成物を、塩化メチレン / ペンタン - 混合物 (1 : 2) を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

【0350】

1 g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 - ビス [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 9 - [ビス (4 - t - オクチル) フェニル] アミノペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドが、青色の固体の形で得られ、これは収率 8 8 % に相当した。

40

【0351】

分析データ :

¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 9,34 (m, 2H); 8,21 (s, 2H); 8,09 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,44(m, 5H); 7,33 (m, 8H); 7,08 (m, 4H); 6,97 (d, J = 8 Hz, 4H); 2,72 (m, 2H); 1,75 (d, J = 9 Hz, 8H); 1,39 (d, J = 10 Hz, 24H); 1,13 (d, J = 7 Hz, 12H); 0,74 (s, 36H) ppm;
MS (FD): m/z (相対強度) = 1291,3 (100%) [M⁺].

【0352】

工程 b) :

2 5 0 m g (0 . 2 0 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6

50

-ビス〔(4-t-オクチル)フェノキシ〕-9-[ビス(4-t-オクチル)フェニル]アミノペリレン-3,4-ジカルボン酸イミドと、2g(0.036モル)の水酸化カリウムと、500mlのイソプロパノールとの混合物を、2日にわたって還流温度(約82)に加熱した。

【0353】

室温に冷却した後に、反応混合物を1lの水に添加し、25質量%の塩酸で中和し、100に加熱し、そしてこの温度で0.5時間にわたり攪拌した。前記のように沈殿させた生成物を濾別し、水で中性になるまで洗浄し、乾燥させ、そしてシリカゲル上で、塩化メチレン/ペンタン-混合物(1:1)を溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

10

【0354】

100mgの化合物I8が、青色の固体の形で得られ、これは収率40%に相当した。

【0355】

化合物I8の分析データ:

¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 9.33 (m, 2H); 8.14 (s, 2H); 8.09 (d, J = 8 Hz, 1H); 7.44 (m, 4H); 7.22 (m, 6H); 7.08 (m, 4H); 6.95 (d, J = 8 Hz, 4H); 1.76 (d, J = 16 Hz, 8H); 1.39 (d, J = 16 Hz, 24H); 0.73 (m, 36H) ppm;

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 600 (32 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);

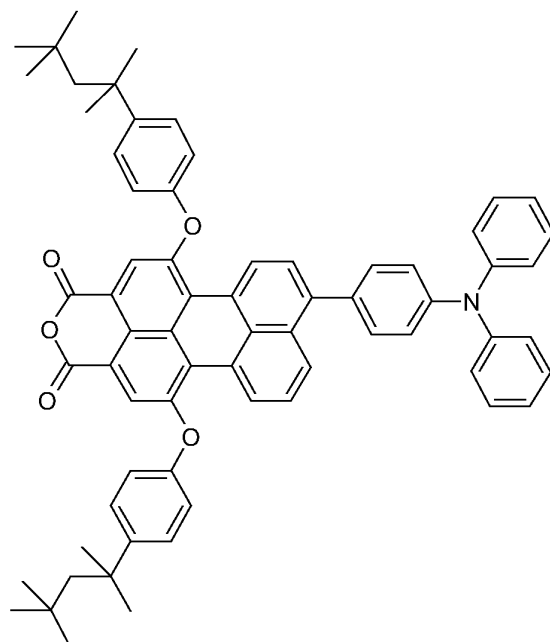
MS (FD): m/z (相対強度) = 1122.4 (100%) [M⁺].

20

【0356】

実施例9

【化77】



19

30

40

【0357】

リレン誘導体I9の製造は、N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,6-ビス〔(4-t-オクチル)フェノキシ〕-9-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボラン-2-イル)-ペリレン-3,4-ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまずN,N-ジフェニル-4-プロモアニリンでのスズキカップリングに供して、アミノフェニル置換されたジカルボン酸イミドを得て(工程a)、それを引き続きアルカリ性で鹸化させて、ジカルボン酸無水物I9を得た(工程b)。

【0358】

工程a):

400mg(0.4ミリモル)のN-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,6-

50

ビス〔(4 - t - オクチル)フェノキシ〕 - 9 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボラン - 2 - イル)ペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドと、193 mg (0.6ミリモル)のN, N - ジフェニル - 4 - ブロモアニリンと、70 mlの乾燥トルエンとの混合物を、アルゴン下で250 mlのシュレンク管に装入し、次いで同様にアルゴン下で15 mlの1 Mの水性炭酸カリウム溶液と80 mg (0.07ミリモル)のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を添加した。次いで、該混合物をアルゴン下で90℃にまで加熱し、そしてこの温度で16時間撹拌した。

【0359】

室温に冷却した後に、有機相を分離し、次いで溶剤を真空中で除去した。得られた粗生成物をシリカゲル上で溶出剤として塩化メチレンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

10

【0360】

200 mgのN - (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1, 6 - ビス〔(4 - t - オクチル)フェノキシ〕 - 9 - [(4 - ジフェニルアミノ)フェニル]ペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドが、紫色の固体の形で得られ、これは収率45%に相当した。

【0361】

分析データ：

¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 9,37 (m, 2H); 8,23 (s, 2H); 8,14 (d, J = 8 Hz, 1H); 7,59 (m, 2H); 7,44 (m, 7H); 7,34 (m, 6H); 7,20 (d, J = 8 Hz, 6H); 7,08 (m, 6H); 2,70 (m, 2H); 1,73 (s, 4H); 1,37 (s, 12H); 1,11 (d, J = 7 Hz, 12H); 0,72 (s, 18H) ppm;
MS (FD): m/z (相対強度) = 1133,1 (100%) [M⁺].

20

【0362】

工程 b)：

200 mg (0.18ミリモル)のN - (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1, 6 - ビス〔(4 - t - オクチル)フェノキシ〕 - 9 - [(4 - ジフェニルアミノ)フェニル]ペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドと、2 g (0.036モル)の水酸化カリウムと、1 g (0.017モル)のフッ化カリウムと、500 mlのイソプロパノールとの混合物を、1日にわたって還流温度(約82℃)に加熱した。

【0363】

30

室温に冷却した後に、反応混合物を1 lの水に添加し、25質量%の塩酸で中和し、100℃に加熱し、そしてこの温度で0.5時間にわたり撹拌した。前記のように沈殿させた生成物を濾別し、水で中性になるまで洗浄し、乾燥させ、そしてシリカゲル上で、塩化メチレン/ペンタン - 混合物(1 : 1)を溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【0364】

100 mgの化合物I 9が、青色の固体の形で得られ、これは収率61%に相当した。

【0365】

化合物I 9の分析データ：

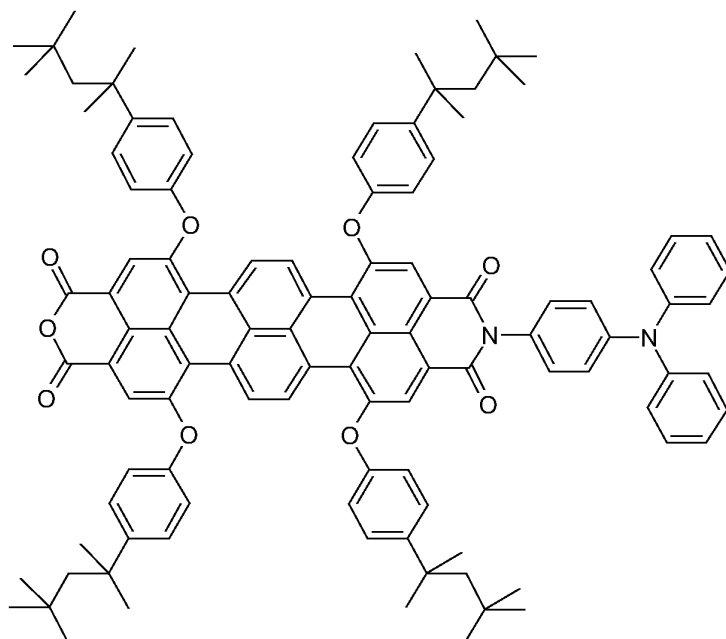
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 9,36 (m, 2H); 8,15 (d, J = 8 Hz, 1H); 8,08 (s, 2H); 7,60 (m, 2H); 7,42 (m, 6H); 7,31 (m, 4H); 7,20 (d, J = 8 Hz, 6H); 7,04 (m, 6H); 1,76 (s, 4H); 1,40 (s, 12H); 0,77 (s, 18H) ppm;
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 541 (35 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);
MS (FD): m/z (相対強度) = 974,8 (100%) [M⁺].

40

【0366】

実施例 10

【化 7 8】



I10

10

【0367】

0.250 g (0.19ミリモル)の1,6,9,14-テトラ[(4-t-オクチル)フェノキシ]-テリレン-3,4:11,12-テトラカルボン酸二無水物と、25 mlの無水のN-メチルピロリドンとの混合物に、窒素下で0.028 g (0.15ミリモル)の無水の酢酸亜鉛と0.039 g (0.15ミリモル)の4-ジフェニルアミノアニリンを添加した。該混合物を次いで、窒素下で130 に加熱し、そしてこの温度で24時間撹拌した。

20

【0368】

室温に冷却した後に、10質量%の塩酸の添加によって生成物を沈殿させ、それを濾別し、まず10質量%の塩酸で洗浄し、引き続き熱水で洗浄し、次いでシリカゲル上でトルエンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【0369】

0.03 gの化合物I10が、青緑色の固体の形で得られ、これは収率10%に相当した。

30

【0370】

化合物I10の分析データ：

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 9.51 (s, 4H); 8.27 (s, 2H); 8.15 (s, 2H); 7.49-7.40 (m, 8H); 7.29-7.21 (m, 6H); 2.70 (m, 2H); 1.79 (d, 8H, J = 15.0 Hz); 1.40 (d, 24H, J = 11.0 Hz); 1.02 (d, 12 H, J = 6.8 Hz); 0.75 (d, 36H, J = 24.0 Hz) ppm;

UV-Vis (Toluol): λ_{max} = 670, 616 nm;

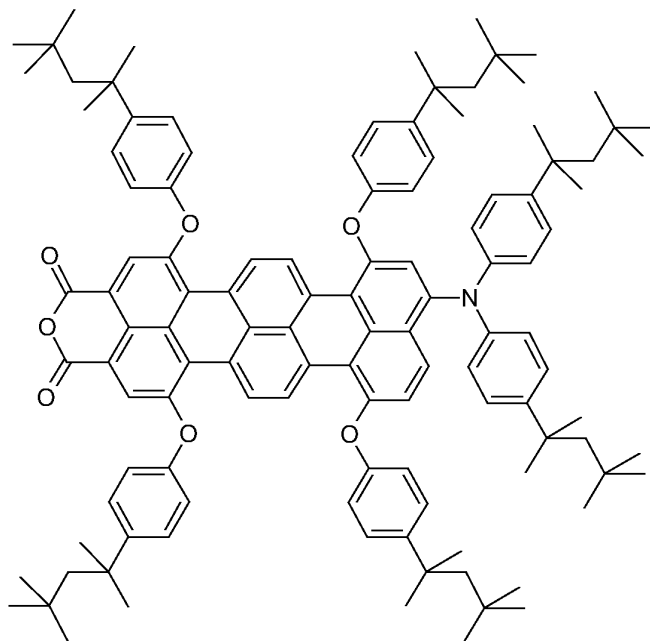
MS (FD): m/z (相対強度) = 1575.7 (100%) [M^+].

40

【0371】

実施例11

【化 7 9】



111

10

【 0 3 7 2 】

リレン誘導体 I 1 1 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 , 1 4 - テトラ [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 1 1 - プロモテリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまずビス [(4 - t - オクチル) フェニル] アミンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a) 、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 1 1 を得た (工程 b) 。

20

【 0 3 7 3 】

工程 a) :

0 . 3 9 g (0 . 2 6 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 , 1 4 - テトラ [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 1 1 - プロモテリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、0 . 1 1 9 g (0 . 2 8 ミリモル) のビス (4 - t - オクチルフェニル) アミンと、0 . 0 1 g (0 . 0 1 2 ミリモル) のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) と、0 . 1 g (0 . 1 1 ミリモル) のトリス (t - ブチル) ホスフィンと、0 . 0 1 g (0 . 0 5 ミリモル) のナトリウム - t - ブチレートと、2 0 m l の乾燥トルエンとの混合物を、アルゴン下で 8 0 ℃ に加熱し、そして前記温度で 1 6 時間撹拌した。

30

【 0 3 7 4 】

溶剤を留去した後に、粗生成物を、ヘキサン / 酢酸エチル - 混合物 (1 0 : 1) を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 3 7 5 】

0 . 2 9 g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 , 1 4 - テトラ [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 9 - [ビス (4 - t - オクチル) フェニル] アミノテリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドが、青色の固体の形で得られ、これは収率 6 1 % に相当した。

40

【 0 3 7 6 】

分析データ :

MS (FD): m/z (相対強度) = 1653,9 (100%) [M⁺].

【 0 3 7 7 】

工程 b) :

0 . 3 0 g (0 . 1 7 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6

50

、 9、14 - テトラ [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 9 - [ビス (4 - t - オクチル) フェニル] アミノテリレン - 3、4 - ジカルボン酸イミド及び 30 ml の 2 - メチル - 2 - ブタノールを 60 に加熱した。0.5 時間後に、0.28 g (5 ミリモル) の水酸化カリウム及び 0.29 g (5 ミリモル) のフッ化カリウムを添加した。次いで、該混合物を、軽い還流 (約 118) となるまで加熱し、そしてこの温度で 16 時間撹拌した。

【 0378 】

50 に冷却し、50 質量 % の酢酸で酸性化し、そして更に 80 で 2 時間撹拌した後、反応生成物を水に沈殿させ、それを濾別し、熱水で洗浄し、70 で真空中で乾燥させ、次いでシリカゲル上での酢酸エチル / ヘキサン混合物 (1 : 19) を溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0379 】

0.16 g の化合物 I 11 が、青緑色の固体の形で得られ、これは収率 59 % に相当した。

【 0380 】

化合物 I 11 の分析データ :

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 9.41-9.38 (m, 4H); 9.09 (dd, 2H); 8.10 (s, 2H); 7.83 (d, 1H); 7.42 (d, 4H); 7.38 (d, 2H); 7.27 (d, 2H); 7.20 (d, 4H); 7.06 (d, 4H); 7.00-6.97 (m, 3H); 6.95-6.87 (m, 7H); 1.75-1.69 (m, 12H); 1.40-1.30 (m, 36H); 0.75-0.65 (m, 54H) ppm;

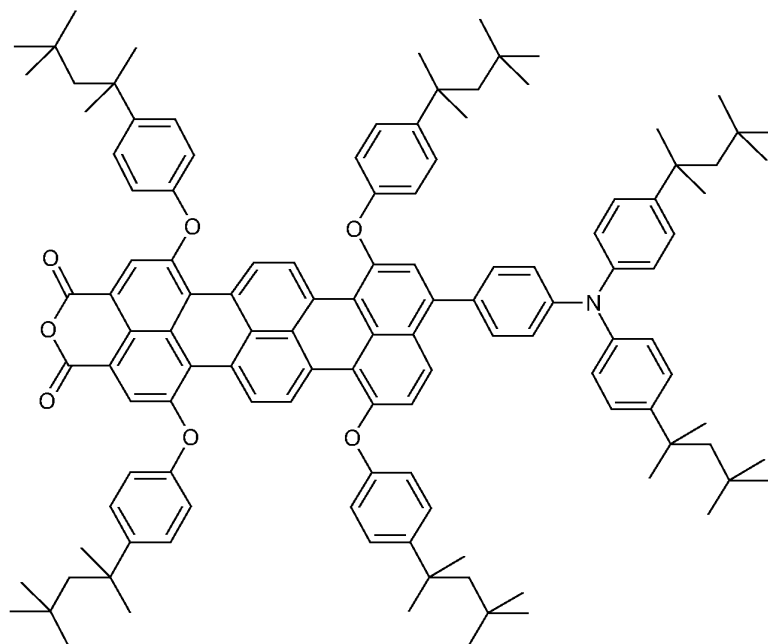
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 692 nm;

MS (FD): m/z (相対強度) = 1653.9 (100%) [M⁺].

【 0381 】

実施例 12

【 化 80 】



【 0382 】

リレン誘導体 I 12 の製造は、N - (2、6 - ジイソプロピルフェニル) - 1、6、9、14 - テトラ [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 11 - プロモテリレン - 3、4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまず N、N - ビス [(4 - t - オクチル) フェニル] - 4 - (4、4、5、5 - テトラメチル - 1、3、2 - ジオキサボラン - 2 - イル) アニリンでのスズキカップリングに供して、アミノフェニル置換されたジカルボ

ン酸イミドを得て（工程 a）、それを引き続きアルカリ性で鹸化させて、ジカルボン酸無水物 I 12 を得た（工程 b）。

【 0 3 8 3 】

工程 a) で出発物質として使用される N, N - ビス [(4 - t - オクチル) フェニル] - 4 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボラン - 2 - イル) アニリンは、ビス (4 - t - オクチルフェニル) アミンから出発して二段階反応において以下のように製造した：

1) ビス (4 - t - オクチルフェニル) (4 - ブロモフェニル) アミン：

12 g (30 モル) のビス (4 - t - オクチルフェニル) アミンと、 9.4 g (0.04 ミリモル) の 1, 4 - ジブロモベンゼンと、 20 ml の無水のトルエンとの混合物を、室温で攪拌した。10 分後に、0.14 g (0.16 ミリモル) のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) と、0.15 g (0.24 ミリモル) の B I N A P と、1.2 g (12 ミリモル) のナトリウム - t - ブチレートを追加した。次いで、該混合物を 90 にまで加熱し、そして前記温度で 72 時間攪拌した。

10

【 0 3 8 4 】

室温にまで冷却された反応混合物を、100 ml の水に添加した。トルエンでの抽出によって分離された有機相を、水で洗浄し、次いで溶剤を真空下で除去した。粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてヘキサンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 3 8 5 】

5.9 g の化合物が白色の固体の形で得られ、これは収率 36 % に相当した。

20

【 0 3 8 6 】

分析データ：

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 7.29-7.27 (m, 6H); 6.95 (d, 4H); 6.85 (d, 2H);

6.82 (d, 2H); 1.75 (s, 4H); 1.38 (s, 12 H); 0.76 (s, 18 H) ppm;

MS (FD): m/z (相対強度) = 322 (100%) [M⁺].

【 0 3 8 7 】

2) N, N - ビス [(4 - t - オクチル) フェニル] - 4 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボラン - 2 - イル) アニリン：

3 g (5 ミリモル) のビス (4 - t - オクチルフェニル) (4 - ブロモフェニル) アミンと、1.3 g (14 ミリモル) の酢酸カリウムと、3.7 g (15 ミリモル) のビス (ピナコラト) ジボランと、0.2 g (0.3 ミリモル) の [1, 1 - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] パラジウム (II) クロリドと、45 ml のジオキサンとの混合物を、窒素下で 70 に加熱し、そして前記温度で 16 時間攪拌した。

30

【 0 3 8 8 】

室温に冷却した後に、溶剤を真空下で除去した。粗生成物を、塩化メチレン / ヘキサンの混合物 (1 : 1) を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 3 8 9 】

1.6 g の N, N - ビス [(4 - t - オクチル) フェニル] - 4 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボラン - 2 - イル) アニリンが、白色の固体として得られ、それは収率 54 % に相当した。

40

【 0 3 9 0 】

分析データ：

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 7.57 (d, 2H); 7.28 (d, 4H); 7.00 (d, 4H); 6.92 (d,

2H); 1.74 (s, 4H); 1.38 (s, 12 H); 0.76 (s, 18 H) ppm;

MS (FD): m/z (相対強度) = 596.4 (100%) [M⁺].

【 0 3 9 1 】

工程 a)：

50

0.3 g (0.20ミリモル)のN-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,6,9,14-テトラ[(4-t-オクチル)フェノキシ]-11-プロモテリレン-3,4-ジカルボン酸イミドと、0.525 g (0.88ミリモル)のN,N-ビス[(4-t-オクチル)フェニル]-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボラン-2-イル)アニリンと、25 mlの乾燥トルエンとの混合物に、窒素下で0.021 g (0.01ミリモル)のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)及び0.1 g (0.072モル)の炭酸カリウムを、1 mlの水/エタノール-混合物(10:1)中に溶解させて添加した。該混合物を次いで、窒素下で80 に加熱し、そしてこの温度で16時間保持した。

【0392】

10

室温に冷却した後に、溶剤を真空下で除去した。得られた粗生成物を、塩化メチレン/ヘキサンの混合物(1:1)を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

【0393】

0.22 gのN-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,6,9,14-テトラ[(4-t-オクチル)フェノキシ]-11-[4-(N,N-ビス(4-t-オクチルフェニル)アミノ)フェニル]テリレン-3,4-ジカルボン酸イミドが、青色の固体の形で得られ、これは収率58%に相当した。

【0394】

分析データ:

20

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 9.42-9.38 (m, 2H); 9.18-9.12 (m, 2H); 8.27 (s, 2H); 7.95-7.91 (m, 1H); 7.43-7.40 (m, 1H); 7.40-7.32 (m, 8H); 7.30-7.32 (m, 9H); 7.10-7.00 (m, 15H); 2.72-2.68 (m, 2H); 1.75-1.69 (m, 12H); 1.40-1.25 (m, 36H); 0.80-0.70 (m, 54H) ppm;

MS (FD): m/z (相対強度) = 1889.2 (100%) [M⁺].

【0395】

工程b):

0.10 g (0.053ミリモル)のN-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,6,9,14-テトラ[(4-t-オクチル)フェノキシ]-11-[4-(N,N-ビス(4-t-オクチルフェニル)アミノ)フェニル]テリレン-3,4-ジカルボン酸イミド及び18 mlの2-メチル-2-ブタノールの混合物を60 に加熱した。0.5時間後に、0.089 g (1.59ミリモル)の水酸化カリウム及び0.093 g (1.59ミリモル)のフッ化カリウムを添加した。次いで、該混合物を、軽い還流(約118)となるまで加熱し、そしてこの温度で21時間撹拌した。

30

【0396】

50 に冷却した後に、反応混合物を50質量%の酢酸で軽く酸性化させ、そして前記温度で1時間撹拌した。250 mlの水に生成物を沈殿させ、それを濾別し、水で中性になるまで洗浄し、真空中で70 で乾燥させ、そして次いでシリカゲル上でクロロホルム/エタノール-混合物(19:1)を溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

40

【0397】

0.8 gの化合物I 12が青緑色の固体の形で得られ、これは収率87%に相当した。

【0398】

化合物I 12の分析データ:

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 676 nm;

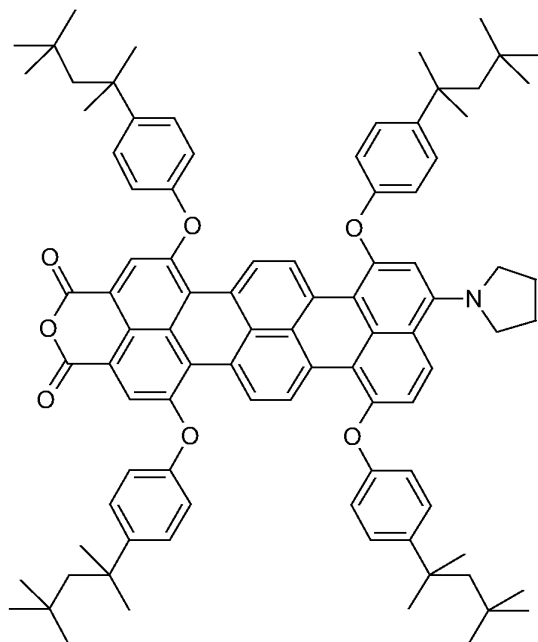
MS (FD): m/z (相対強度) = 1730.0 (100%) [M⁺].

【0399】

実施例13

50

【化 8 1】



I13

10

【0400】

20

リレン誘導体 I 1 3 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 , 1 4 - テトラ [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 1 1 - プロモテリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまずピロリジンとの臭素交換をしつつ反応させて、ピロリジル置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a)、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 1 3 を得た (工程 b)。

【0401】

工程 a) :

0 . 1 0 g (0 . 0 7 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 , 1 4 - テトラ [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 1 1 - プロモテリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドを 1 0 m l のジメチルホルムアミド中に溶かした溶液に、窒素下で 0 . 5 1 m l (6 ミリモル) のピロリジンを添加し、次いで該混合物を窒素下で 9 0 に加熱した。3 時間後に、青色から緑色への色の変化が観察された。

30

【0402】

室温に冷却した後に、溶剤を真空下で留去した。粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてクロロホルムを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【0403】

0 . 0 6 5 g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 , 1 4 - テトラ [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 9 - ピロリジルテリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドが、青色の固体の形で得られ、これは収率 6 5 % に相当した。

【0404】

分析データ :

UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 706 (83\,000) \text{ nm } (M^{-1}cm^{-1})$;

MS (FD): m/z (相対強度) = 1490,7 (100%) [M⁺].

40

【0405】

工程 b) :

0 . 3 0 g (0 . 1 7 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 , 1 4 - テトラ [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 9 - [ビス (4 - t - オクチル) フェニル] アミノテリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド及び 3 0 m l の 2 - メチル - 2 - ブタノールを 6 0 に加熱した。0 . 5 時間後に、0 . 2 8 g (5 ミリモル) の水

50

酸化カリウム及び 0.29 g (5 ミリモル) のフッ化カリウムを添加した。次いで、該混合物を、軽い還流 (約 118) となるまで加熱し、そしてこの温度で 16 時間撹拌した。

【0406】

50 に冷却し、50 質量%の酢酸で酸性化し、そして更に 80 で 2 時間撹拌した後に、反応生成物を水に沈殿させ、それを濾別し、熱水で洗浄し、70 で真空中で乾燥させ、次いでシリカゲル上での酢酸エチル/ヘキサン混合物 (1:19) を溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【0407】

0.16 g の化合物 I 13 が、青緑色の固体の形で得られ、これは収率 59 % に相当した。

10

【0408】

化合物 I 13 の分析データ：

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ = 9.41-9.38 (m, 4H); 9.09 (dd, 2H); 8.10 (s, 2H); 7.83 (d, 1H); 7.42 (d, 4H); 7.38 (d, 2H); 7.27 (d, 2H); 7.20 (d, 4H); 7.06 (d, 4H); 7.00-6.97 (m, 3H); 6.95-6.87 (m, 7H); 1.75-1.69 (m, 12H); 1.40-1.30 (m, 36H); 0.75-0.65 (m, 54H) ppm;

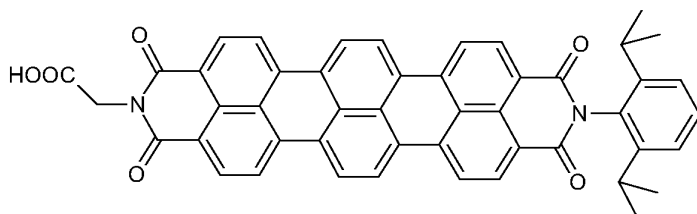
MS (FD): m/z (相対強度) = 1653.9 (100%) [M⁺].

【0409】

実施例 14

20

【化 82】



I14

【0410】

69.9 g (0.71 モル) のナトリウム - t - ブチレートと、68.4 ml のジエチレングリコールジエチルエーテルと、126.5 ml (0.85 モル) の DBU との混合物を、シュレンク管中で撹拌しつつ、かつ窒素下で 60 に加熱した。20 分後に、17.6 g (0.035 モル) の N - (2,6 - ジイソプロピルフェニル) ペリレン - 3,4 - ジカルボン酸イミドを添加し、そして更に 5 分後に、18.0 g (0.071 モル) の N - (2 - カルボキシエチル) ナフタレン - 1,8 - ジカルボン酸イミドを窒素下で添加した。該混合物を次いで、窒素下で 120 に加熱し、そしてこの温度で 6 時間撹拌した。

30

【0411】

室温に冷却した後に、該反応混合物を約 12 時間にわたり空气中で静置し、次いで 31 の水中に添加した。前記のように沈殿させた生成物を濾別し、水で洗浄し、そして乾燥させ、次いで 13 質量%の塩酸で酸性化させ、再び水で洗浄し、そして乾燥させ、引き続きメタノール中で沸騰させ、次いでエタノール中で沸騰させ、それを濾別し、熱水で洗浄し、そして乾燥させた。

40

【0412】

4.34 g の化合物 I 14 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 13 % に相当した。

【0413】

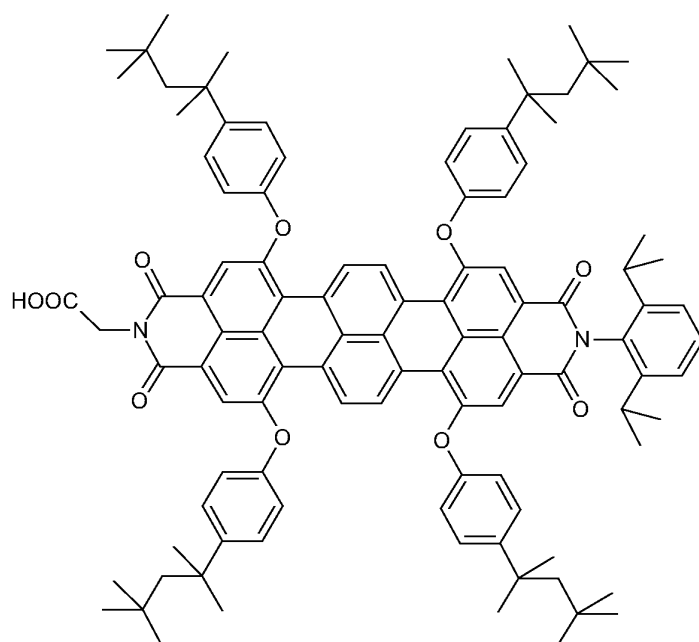
化合物 I 14 の分析データ：

MS (FD): m/z (相対強度) = 733,2 (100%) [M^+].

【 0 4 1 4 】

実施例 1 5

【 化 8 3 】



I15

【 0 4 1 5 】

リレン誘導体 I 1 5 の製造のために、リレン骨格内で非置換のリレン誘導体 I 1 3 を、まず臭素との反応によって変換して、テトラブロモ誘導体を得て（工程 a）、それを次いで 4 - (t - オクチル) フェノールと反応させて、リレン誘導体 I 1 5 を得た（工程 b）。

【 0 4 1 6 】

工程 a) :

0 . 3 g (4 ミリモル) の化合物 I 1 3 を 4 0 m l のクロロホルム中に入れた混合物を、6 0 に加熱し、そしてこの温度で 1 0 分間撹拌した。4 0 に冷却した後に、まず 8 0 m l の水を添加し、次いで 1 6 . 0 g (0 . 1 0 モル) の臭素を添加した。次いで、該混合物を 4 0 で 1 0 時間撹拌した。その際、反応経過を、薄層クロマトグラフィーによって観察した（溶出剤：塩化メチレン / アセトン 3 : 1 ）。

【 0 4 1 7 】

室温に冷却し、そして過剰の臭素を窒素で除去した後に、該反応混合物を、二硫酸ナトリウムと塩化メチレンとの水溶液を添加した後に更に撹拌した。分離された有機相を、硫酸マグネシウムで乾燥させ、次いで溶剤を真空中で除去した。

【 0 4 1 8 】

3 . 5 g の 1 , 6 , 9 , 1 4 - テトラブロモ化されたリレン誘導体 I 1 3 が得られ、それは収率 8 3 % に相当した。

【 0 4 1 9 】

分析データ :

MS (FD): m/z (相対強度) = 1048,6 (100%) [M^+].

【 0 4 2 0 】

工程 b) :

3 . 0 g (2 . 9 ミリモル) の 1 , 6 , 9 , 1 4 - テトラブロモ化されたリレン誘導体 I 1 3 及び 2 0 0 m l の無水の N - メチルピロリドンの混合物を、窒素ですすぎ、引き続

10

20

30

40

50

き 4.4 g (21.8 ミリモル) の *t*-オクチルフェノール及び 2.2 g (16.0 ミリモル) の炭酸カリウムを添加した。次いで、該混合物を 80 にまで加熱し、そしてこの温度で 16 時間撹拌した。

【0421】

室温に冷却した後に、100 ml の希塩酸の添加によって生成物を沈殿させ、それを濾別し、水で中性になるまで洗浄し、そして乾燥させた。

【0422】

0.080 g の化合物 I 5 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 15 % に相当した。

【0423】

化合物 I 15 の分析データ：

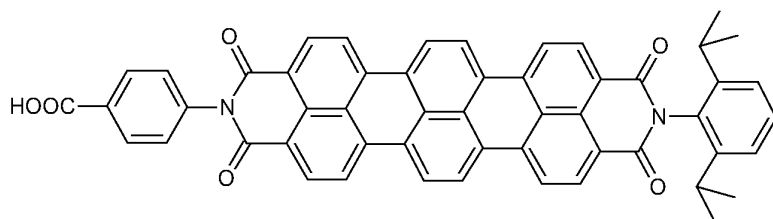
UV-Vis (Ethanol): λ_{\max} = 665, 623 nm;

MS (FD): m/z (相対強度) = 1550,3 (100%) [M^+].

【0424】

実施例 16

【化 84】



I16

【0425】

リレン誘導体 I 16 の製造に際して使用される N-(4-カルボキシフェニル)ナフタリン-1,8-ジカルボン酸イミドは、以下のように製造した。

【0426】

8.24 g (0.04 ミリモル) のナフタリン-1,8-ジカルボン酸無水物と、40 ml の無水の N-メチルピロリドンとの、窒素下に装入した混合物に、窒素下で 7.34 g (0.04 ミリモル) の無水の酢酸亜鉛及び 21.94 g (0.16 ミリモル) の 4-アミノ安息香酸を添加した。次いで、該混合物を 160 にまで加熱し、そしてこの温度で 15 時間撹拌した。

【0427】

室温に冷却した後に、1 l の 5 質量 % の塩酸の添加によって生成物を沈殿させ、それを濾別し、まず 5 質量 % の塩酸で洗浄し、次いで熱水で洗浄し、そして乾燥させた。

【0428】

12.7 g の N-(4-カルボキシフェニル)ナフタリン-1,8-ジカルボン酸イミドが、白色の固体の形で得られ、それは収率 100 % に相当した。

【0429】

分析データ：

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} = 640, 595 nm;

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF, 25°C): δ = 8,58 (d, 2H); 8,39 (d, 2H); 8,17 (d, 2H); 7,91 (t, 2H); 7,07 (d, 2H) ppm.

【0430】

49.9 g (0.50 モル) のナトリウム-t-ブチレートと、47.4 ml のジエチレングリコールジエチルエーテルと、90.3 ml (0.61 モル) の DBU との混合物を、シュレンク管中で撹拌しつつ、かつ窒素下で 60 に加熱した。20 分後に、12.6 g (0.023 モル) の N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)ペリレン-3,4-

10

20

30

40

50

ジカルボン酸イミドを添加し、そして更に5分後に、16.0 g (0.050 mol) の N - (4 - カルボキシフェニル) ナフタレン - 1, 8 - ジカルボン酸イミドを窒素下で添加した。該混合物を次いで、窒素下で120 に加熱し、そしてこの温度で6時間撹拌した。

【0431】

60 に冷却し、150 ml の水を添加した後に、反応混合物を約12時間にわたり空气中で静置し、そして次いで1 l の水中に添加した。前記のように沈殿させた生成物を濾別し、まず水で洗浄し、次いでクロロホルムで洗浄し、そして乾燥させ、次いで13質量%の塩酸で酸性化させ、再び水で洗浄し、そして乾燥させ、引き続きメタノールによるソックスレー抽出によって精製した。

10

【0432】

5.1 g の化合物 I 16 が、青色の固体の形で得られ、これは収率25%に相当した。

【0433】

化合物 I 16 の分析データ：

UV-Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 658 (89 000), 600 (45 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);

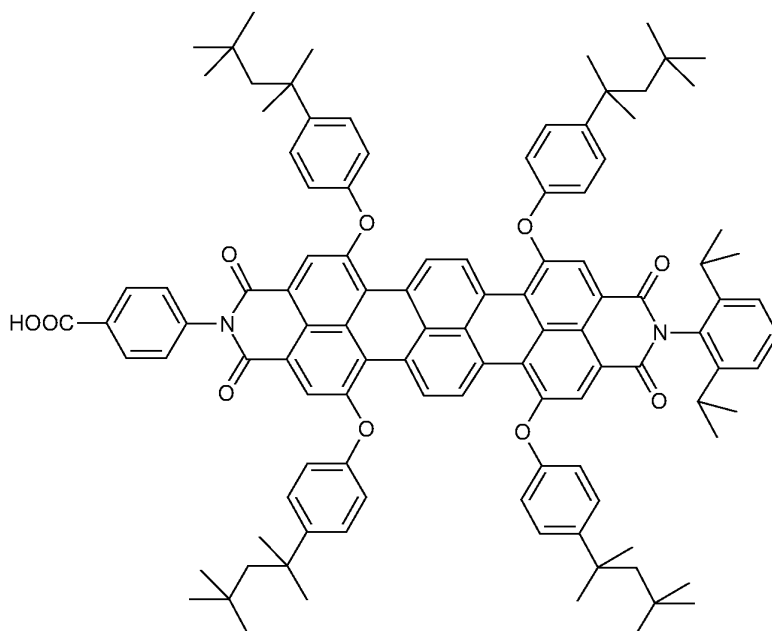
MS (FD): m/z (相対強度) = 795,2 (100%) [M⁺].

【0434】

実施例 17

【化85】

20



I17

30

【0435】

リレン誘導体 I 17 の製造のために、リレン骨格内で非置換のリレン誘導体 I 15 を、まず臭素との反応によって変換して、テトラブromo誘導体を得て(工程 a)、それを次いで4 - (t - オクチル)フェノールと反応させて、リレン誘導体 I 17 を得た(工程 b)。

40

【0436】

工程 a)：

2.0 g (2.5 ミリモル) の化合物 I 15 を 26 ml のクロロホルム中に入れた混合物を、60 に加熱し、そしてこの温度で10分間撹拌した。40 に冷却した後に、まず52 ml の水を添加し、次いで12.8 g (80.0 ミリモル) の臭素を添加した。次いで、該混合物を40 で10時間撹拌した。その際、反応経過を、薄層クロマトグラフィーによって観察した(溶出剤：塩化メチレン/アセトン 3:1)。

【0437】

50

室温に冷却し、そして過剰の臭素を窒素で除去した後に、該反応混合物を、二硫酸ナトリウムと塩化メチレンとの水溶液を添加した後に更に攪拌した。分離された有機相を、硫酸マグネシウムで乾燥させ、次いで溶剤を真空中で除去した。

【 0 4 3 8 】

2.4 g の 1, 6, 9, 14 - テトラプロモ化されたリレン誘導体 I 15 が得られ、それは収率 88 % に相当した。

【 0 4 3 9 】

分析データ：

MS (FD): m/z (相対強度) = 1110,7 (100%) [M⁺].

10

【 0 4 4 0 】

工程 b)：

3.0 g (2.7 ミリモル) の 1, 6, 9, 14 - テトラプロモ化されたリレン誘導体 I 15 及び 200 ml の無水の N - メチルピロリドンの混合物を、窒素ですすぎ、引き続き 4.7 g (23.0 ミリモル) の t - オクチルフェノール及び 2.3 g (17.0 ミリモル) の炭酸カリウムを添加した。次いで、該混合物を 80 °C にまで加熱し、そしてこの温度で 16 時間攪拌した。

【 0 4 4 1 】

室温に冷却した後に、100 ml の希塩酸の添加によって生成物を沈殿させ、それを濾別し、水で中性になるまで洗浄し、そして乾燥させた。

20

【 0 4 4 2 】

2.0 g の化合物 I 17 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 46 % に相当した。

【 0 4 4 3 】

化合物 I 17 の分析データ：

UV-Vis (C₂H₅OH): λ_{max} = 670 nm;

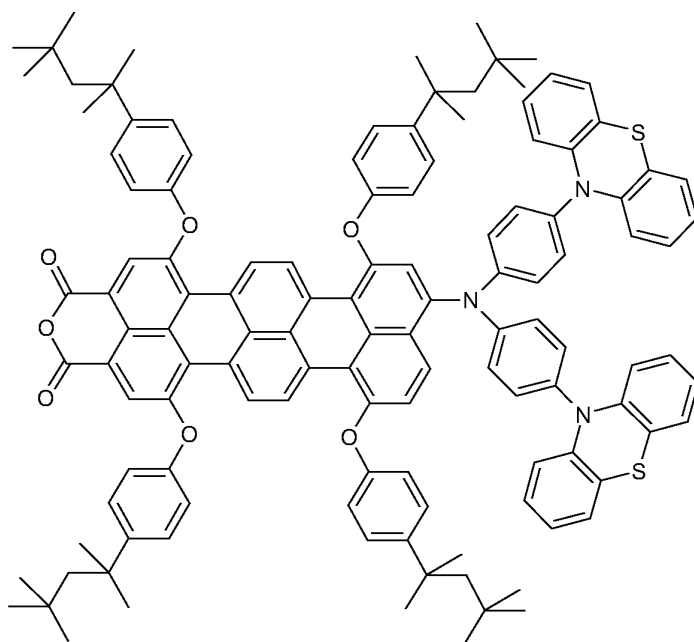
MS (FD): m/z (相対強度) = 1612,3 (100%) [M⁺].

【 0 4 4 4 】

実施例 18

【 化 8 6 】

30



I18

40

【 0 4 4 5 】

リレン誘導体 I 18 の製造は、N - (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1, 6, 9, 14 - テトラ[(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 11 - プロモテリレン - 3, 4 -

50

ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまずビス(4-(フェノチアジナール)フェニル)アミンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て(工程a)、それを引き続きアルカリ性で鹸化させて、ジカルボン酸無水物 I 18を得た(工程b)。

【0446】

工程a) :

0.20 g (0.13ミリモル)のN-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,6,9,14-テトラ[(4-t-オクチル)フェノキシ]-11-プロモテリレン-3,4-ジカルボン酸イミドと、0.147 g (0.26ミリモル)のビス(4-(フェノチアジナール)フェニル)アミンと、0.007 g (0.007ミリモル)のトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)と、0.132 g (0.065ミリモル)のトリス(t-ブチル)ホスフィン(トルエン中10%溶液)と、0.016 g (0.13ミリモル)のカリウム-t-ブチレートと、10 mlの乾燥トルエンとの混合物を、窒素下で75℃に加熱し、そして前記温度で19時間撹拌した。

10

【0447】

溶剤を留去した後に、粗生成物を、ヘキサン/酢酸エチル-混合物(10:1)を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

【0448】

0.04 gのN-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,6,9,14-テトラ[(4-t-オクチル)フェノキシ]-9-[ビス(4-(フェノチアジナール)フェニル)アミノテリレン-3,4-ジカルボン酸イミドが、青色の固体の形で得られ、これは収率16%(最もきれいなフラクションのみを取った)に相当した。

20

【0449】

分析データ :

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 654 nm;

MS (FD): m/z (相対強度) = 1982,9 (100%) [M⁺].

【0450】

工程b) :

0.04 g (0.02ミリモル)のN-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,6,9,14-テトラ[(4-t-オクチル)フェノキシ]-9-[ビス(4-(フェノチアジナール)フェニル)アミノテリレン-3,4-ジカルボン酸イミド及び8 mlの2-メチル-2-ブタノールの混合物を60℃に加熱した。0.5時間後に、0.034 g (0.6ミリモル)の水酸化カリウム及び0.035 g (0.60ミリモル)のフッ化カリウムを添加した。次いで、該混合物を、軽い還流(約118℃)となるまで加熱し、そしてこの温度で17時間撹拌した。

30

【0451】

40℃に冷却し、50質量%の酢酸で酸性化させ、更に1時間40℃で撹拌した後に、反応生成物を水に沈殿させ、それを濾別し、熱水で洗浄し、残留物を再び水中で懸濁し、50%の酢酸で酸性化させ、還流において2時間沸騰させ、濾別し、熱水で洗浄し、そして乾燥させた。次いで、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてジクロロメタンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

40

【0452】

0.033 gの化合物 I 18が青緑色の固体の形で得られ、これは収率90%に相当した。

【0453】

化合物 I 18の分析データ :

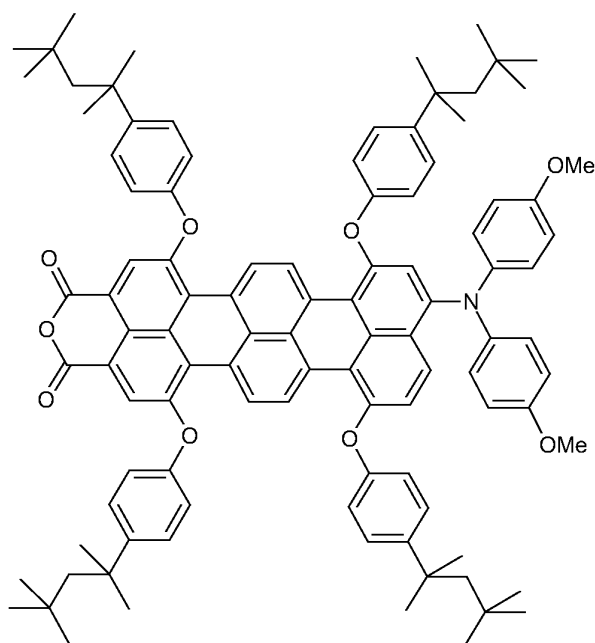
MS (FD): m/z (相対強度) = 1823,7 (100%) [M⁺].

【0454】

50

実施例 19

【化 87】



I19

【0455】

リレン誘導体 I 19 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 , 14 - テトラ [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 11 - プロモテリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまずビス [(4 - メトキシ) フェニル] アミンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a) 、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 19 を得た (工程 b) 。

【0456】

工程 a) :

0 . 090 g (0 . 06 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 , 14 - テトラ [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 11 - プロモテリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、0 . 028 g (0 . 12 ミリモル) のビス (4 - メトキシ) フェニルアミンと、0 . 003 g (0 . 003 ミリモル) のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) と、0 . 06 g (0 . 03 ミリモル) のトリス (t - ブチル) ホスフィン (トルエン中 10 % 溶液) と、0 . 006 g (0 . 6 ミリモル) のナトリウム - t - ブチレートと、5 ml の乾燥トルエンとの混合物を、窒素下で 70 °C に加熱し、そして前記温度で 20 時間撹拌した。

【0457】

溶剤を留去した後に、粗生成物を、トルエン / ヘキサン - 混合物 (2 : 1) を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

【0458】

0 . 115 g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 , 14 - テトラ [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 9 - [ビス (4 - (メトキシ) フェニル) アミノテリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドが、青色の固体の形で得られ、これは収率 16 % に相当した。

【0459】

分析データ :

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 678 nm;

MS (FD): m/z (相対強度) = 1649,1 (100%) [M⁺].

【0460】

工程 b) :

0.105 g (0.064 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 , 14 - テトラ [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 9 - [ビス (4 - (メトキシ) フェニル) アミノテリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド及び 20 ml の 2 - メチル - 2 - ブタノールの混合物を 60 に加熱した。0.5 時間後に、0.108 g (1.92 ミリモル) の水酸化カリウム及び 0.112 g (1.92 ミリモル) のフッ化カリウムを添加した。次いで、該混合物を、軽い還流 (約 118) となるまで加熱し、そしてこの温度で 17 時間撹拌した。

【 0 4 6 1 】

40 に冷却し、50 質量 % の酢酸で酸性化させ、更に 1 時間 40 で撹拌した後に、反応生成物を水に沈殿させ、それを濾別し、熱水 / メタノールで洗浄し、残留物を再び水中で懸濁し、50 % の酢酸で酸性化させ、還流において 2 時間沸騰させ、濾別し、熱水で洗浄し、そして乾燥させた。次いで、粗生成物を、トルエン / 氷酢酸 - 混合物 (97 : 3) を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。次いで、生成物を中性にした。

【 0 4 6 2 】

0.050 g の化合物 I 19 が青緑色の固体の形で得られ、これは収率 90 % に相当した。

【 0 4 6 3 】

化合物 I 19 の分析データ :

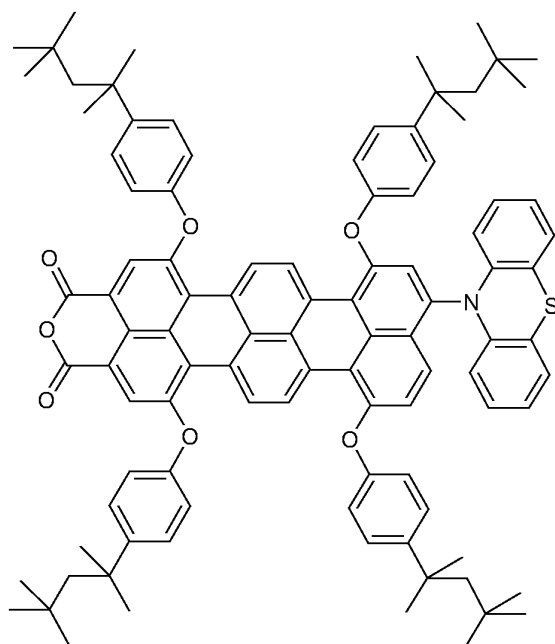
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 684 nm;

MS (FD): m/z (相対強度) = 1489,9 (100%) [M⁺].

【 0 4 6 4 】

実施例 20

【 化 8 8 】



I20

【 0 4 6 5 】

リレン誘導体 I 20 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 , 14 - テトラ [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 11 - プロモテリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまずフェノチアジンとの臭素交換をしつつ反応させて、フェノチアジノール置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a) 、それを引き続きアルカリ性で鹸化させて、ジカルボン酸無水物 I 20 を得た (工程 b) 。

【 0 4 6 6 】

工程 a) :

0.20 g (0.13ミリモル)のN-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,6,9,14-テトラ[(4-t-オクチル)フェノキシ]-11-プロモテリレン-3,4-ジカルボン酸イミドと、0.053 g (0.26ミリモル)のフェノチアジンと、0.007 g (0.007ミリモル)のトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)と、0.132 g (0.065ミリモル)のトリス(t-ブチル)ホスフィン(トルエン中10%溶液)と、0.016 g (0.13ミリモル)のカリウム-t-ブチレートと、10mlの乾燥トルエンとの混合物を、窒素下で90 に加熱し、そして前記温度で22時間撹拌した。

【0467】

10

溶剤を留去した後に、粗生成物を、ヘキサン/酢酸エチル-混合物(15:1)を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

【0468】

0.125 gのN-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,6,9,14-テトラ[(4-t-オクチル)フェノキシ]-9-フェノチアジノールテリレン-3,4-ジカルボン酸イミドが、青色の固体の形で得られ、これは収率59%に相当した。

【0469】

分析データ:

MS (FD): m/z (相対強度) = 1618,8 (100%) [M⁺].

20

【0470】

工程 b) :

0.070 g (0.043ミリモル)のN-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,6,9,14-テトラ[(4-t-オクチル)フェノキシ]-9-[ビス(4-(メトキシ)フェニル)アミノテリレン-3,4-ジカルボン酸イミド及び13mlの2-メチル-2-ブタノールの混合物を60 に加熱した。0.5時間後に、0.075 g (1.29ミリモル)の水酸化カリウム及び0.073 g (1.29ミリモル)のフッ化カリウムを添加した。次いで、該混合物を、軽い還流(約118)となるまで加熱し、そしてこの温度で16時間撹拌した。

【0471】

30

40 に冷却し、50質量%の酢酸で酸性化させ、更に1時間40 で撹拌した後に、反応生成物を水に沈殿させ、それを濾別し、熱水/メタノールで洗浄し、残留物を再び水中で懸濁し、50%の酢酸で酸性化させ、還流において2時間沸騰させ、濾別し、熱水で洗浄し、そして乾燥させた。次いで、粗生成物を、ジクロロメタン/ヘキサン/氷酢酸-混合物(47.5:47.5:5)を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。次いで、生成物を中性にした。

【0472】

0.040 gの化合物I20が、青色の固体の形で得られ、これは収率60%に相当した。

【0473】

40

化合物I20の分析データ:

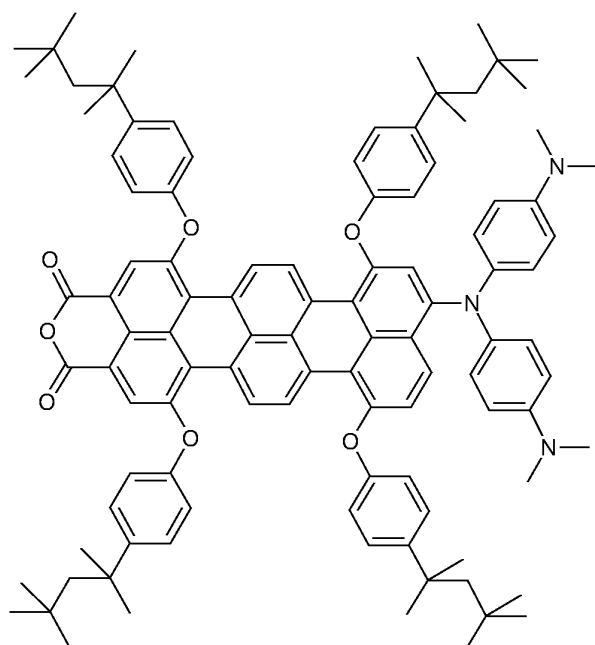
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 646 nm;

MS (FD): m/z (相対強度) = 1459,5 (100%) [M⁺].

【0474】

実施例 21

【化 8 9】



I21

10

【0475】

リレン誘導体 I 2 1 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 , 1 4 - テトラ [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 1 1 - プロモテリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまずビス [(4 - ビスメチルアミン) フェニル] アミンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a) 、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 2 1 を得た (工程 b) 。

20

【0476】

工程 a) :

0 . 4 0 0 g (0 . 2 7 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 , 1 4 - テトラ [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 1 1 - プロモテリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、0 . 1 4 1 g (0 . 5 4 ミリモル) の 1 , 4 - ベンゼンジアミンと、N - (4 - (ジメチルアミノ) フェニル) - N , N - ジメチル、0 . 0 1 3 g (0 . 0 1 4 ミリモル) のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) と、0 . 2 7 3 g (0 . 1 3 5 ミリモル) のトリス (t - ブチル) ホスフィン (トルエン中 1 0 % 溶液) と、0 . 0 2 6 g (0 . 2 7 ミリモル) のナトリウム - t - ブチレートと、2 0 m l の乾燥トルエンとの混合物を、窒素下で 8 0 ℃ に加熱し、そして前記温度で 1 3 時間撹拌した。

30

【0477】

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてジクロロメタンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【0478】

0 . 2 8 0 g の青緑色の固体が得られ、これは収率 6 2 % に相当した。

40

【0479】

分析データ :

MS (FD): m/z (相対強度) = 1675,0 (100%) [M⁺].

【0480】

工程 b) :

0 . 1 9 5 g (0 . 1 2 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 , 1 4 - テトラ [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 9 - [ビス (4 - (メトキシ) フェニル) アミノテリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド及び 3 6 m l の 2 - メチル

50

- 2 - ブタノールの混合物を 60 に加熱した。0.5 時間後に、0.213 g (3.60 ミリモル) の水酸化カリウム及び 0.209 g (3.60 ミリモル) のフッ化カリウムを添加した。次いで、該混合物を、軽い還流 (約 118) となるまで加熱し、そしてこの温度で 13 時間撹拌した。

【0481】

40 に冷却し、50 質量%の酢酸で酸性化させ、更に 1 時間 40 で撹拌した後に、反応生成物を水に沈殿させ、それを濾別し、熱水/メタノールで洗浄し、残留物を再び水中で懸濁し、50%の酢酸で酸性化させ、還流において 2 時間沸騰させ、濾別し、熱水で洗浄し、そして乾燥させた。次いで、粗生成物を、ジクロロメタン/酢酸 - 混合物 (95 : 5) を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。次いで、生成物を中性にした。

【0482】

0.018 g の化合物 I 21 が青緑色の固体の形で得られ、これは収率 10% に相当した。

【0483】

化合物 I 21 の分析データ :

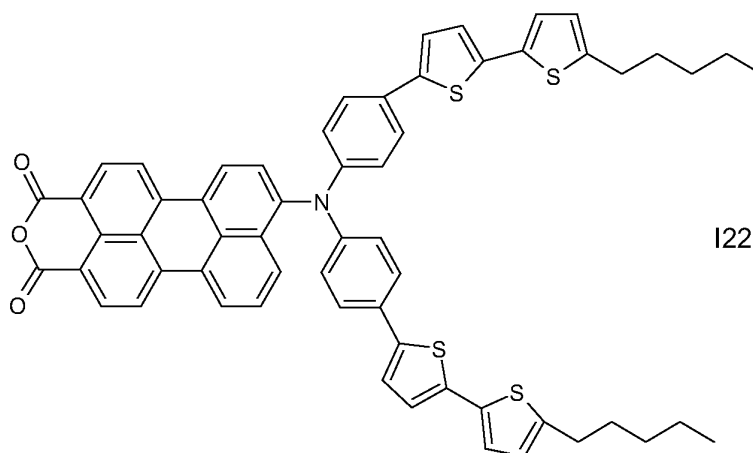
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 682 nm;

MS (FD): m/z (相対強度) = 1515,7 (100%) [M⁺].

【0484】

実施例 22

【化 90】



【0485】

リレン誘導体 I 22 の製造は、N - (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - プロモペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまずビス [4 - (5 - ヘキシル [2, 2] ピチオフェニル - 5 - イル) フェニル] アミンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a)、それを引き続きアルカリ性で鹸化させて、ジカルボン酸無水物 I 22 を得た (工程 b)。

【0486】

工程 a) :

ブッフバルト反応 (一般)

9 - プロモペリレン誘導体 (1 当量) と、アミン (1.1 ~ 1.5 当量) と、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (2 モル%) と、トリス (t - ブチル) ホスフィン (3 モル%) と、ナトリウム - t - ブチレート (1.5 当量) とを乾燥トルエン中に入れた混合物を、アルゴン下で 80 に加熱し、そしてこの温度で 1 日間撹拌した。

【0487】

溶剤の留去後に、粗生成物をシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

【0488】

10

20

30

40

50

450 mg のペリレンアミン誘導体が、緑色の固体の形で得られ、それは収率 55 % に相当した。

【0489】

工程 b) :

鹼化 (一般)

ペリレンモノイミド (工程 a の生成物) と、水酸化カリウム (300 ~ 500 当量) と、イソプロパノールとの混合物を、還流温度 (約 82 °C) に 16 時間にわたり加熱した。

【0490】

室温に冷却した後に、反応混合物を酢酸に添加し、40 °C に加熱し、そしてこの温度で 4 時間攪拌した。酢酸を留去し、そして生成物を水で中性になるまで洗浄し、乾燥させ、そしてシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

10

【0491】

化合物 I 22 は、カラムクロマトグラフィーに供さず、代わりに、該生成物は THF 中に溶解させて、エタノール中で 2 回沈殿させた。

【0492】

150 mg の化合物 I 22 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 45 % に相当した。

【0493】

分析データ :

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 398 (40 400), 602 (14 900) nm (M⁻¹cm⁻¹);

20

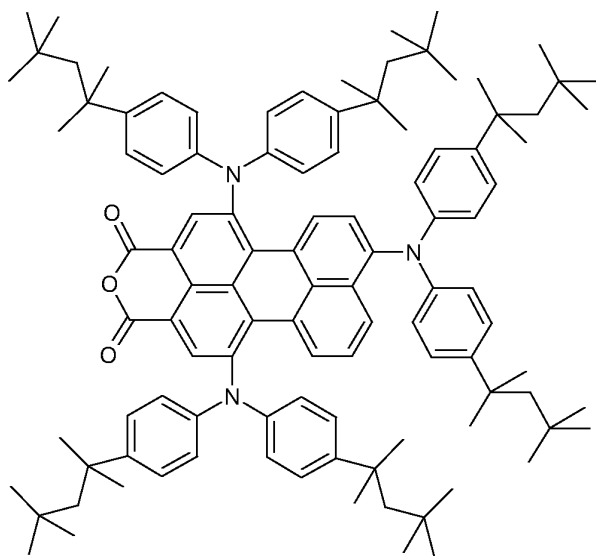
MS (FD): m/z (相対強度) = 985,2 (100%) [M⁺].

【0494】

工程 b) :

実施例 23

【化 91】



30

I23

40

【0495】

リレン誘導体 I 23 の製造は、N - (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1, 6, 9 - トリブモペリレン - 3, 4 - ジカルボキシイミドから出発して実施し、これをまずビス[(4 - t - オクチル)フェニル]アミンとの臭素交換をしつつ反応させて、トリスアミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a)、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 23 を得た (工程 b)。

【0496】

工程 a) :

0.8 g (1.1 ミリモル) の N - (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1, 6, 9

50

- トリブロモ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドと、 2 . 6 g (6 . 6 ミリモル) のビス [(4 - t - オクチル) フェニル] アミンと、 1 6 0 m g (0 . 1 4 ミリモル) のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) と、 4 0 m g (0 . 1 6 ミリモル) のトリス (t - ブチル) ホスフィンと、 1 6 0 m g (0 . 1 8 ミリモル) のナトリウム - t - ブチレートと、 1 0 0 m l の乾燥トルエンとの混合物を、アルゴン下で 8 0 に加熱し、そして前記温度で 2 日間撹拌した。

【 0 4 9 7 】

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてトルエンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 4 9 8 】

0 . 2 0 m g のペリレンイミドが、青色の固体の形で得られ、これは収率 1 0 % に相当した。

【 0 4 9 9 】

分析データ：

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 681 (19 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);

【 0 5 0 0 】

工程 b)：

実施例 2 2 と同様の鹼化 (工程 b)

2 0 m g の化合物 I 2 3 が、紫色の固体の形で得られ、これは収率 1 0 % に相当した。

【 0 5 0 1 】

化合物 I 2 3 の分析データ：

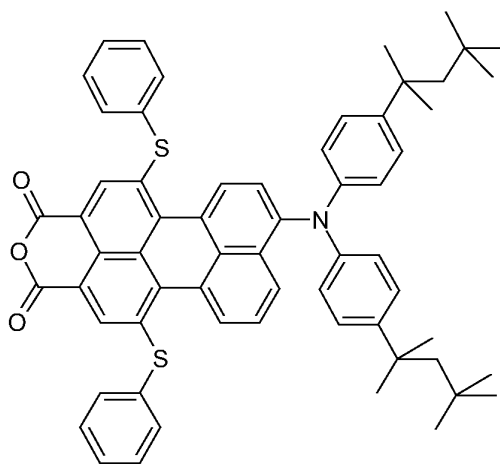
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 698 (13 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);

MS (FD): m/z (相対強度) = 1494,1 (100%) [M⁺].

【 0 5 0 2 】

実施例 2 4

【 化 9 2 】



【 0 5 0 3 】

リレン誘導体 I 2 4 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 - トリブロモ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドから出発して実施し、これをまずチオフェノールとの臭素交換をしつつ反応させて、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 - チオフェニル] - 9 - ブロモ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドを得て (工程 a)、それを次いでビス [(4 - t - オクチル) フェニル] アミンとの更なる臭素交換をしつつ反応させて、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - (ビス - p - t - オクチルフェニル) アミノ - 1 , 6 - ジチオフェニル - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドを得て (工程 b)、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン

10

20

30

40

50

酸無水物 I 2 4 を得た (工程 c) 。

【 0 5 0 4 】

工程 a) :

1 . 0 g (1 . 9 9 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 - トリプロモ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドと、 0 . 2 2 9 g (1 . 3 9 ミリモル) のチオフェノールと、 0 . 2 5 6 g (2 . 7 8 ミリモル) の水酸化カリウムと、 8 0 m l の N M P との混合物を、アルゴン下で 8 0 に加熱し、そしてこの温度で 3 時間撹拌した。

【 0 5 0 5 】

冷却した後に、該生成物を 2 5 質量 % の塩酸中に添加した。前記のように沈殿させた生成物を濾別し、水で洗浄し、乾燥させ、そしてシリカゲル上で、塩化メチレンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

10

【 0 5 0 6 】

6 0 0 m g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 - チオフェニル] - 9 - プロモ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドが、赤色の固体の形で得られ、それは収率 5 6 % に相当した。

【 0 5 0 7 】

工程 b) :

実施例 2 2 と同様のブッフバルト反応 (工程 a)

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてトルエンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

20

【 0 5 0 8 】

3 5 0 m g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - (ビス - p - t - オクチルフェニル) アミノ - 1 , 6 - ジチオフェニル - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドが、青色の固体の形で得られ、これは収率 8 4 % に相当した。

【 0 5 0 9 】

分析データ :

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 606 (13898), 462 (7690) (M⁻¹cm⁻¹);

MS (FD): m/z (相対強度) = 929,5

30

【 0 5 1 0 】

工程 c) :

実施例 2 2 と同様の鹼化 (工程 b)

シリカゲル上でのトルエンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 5 1 1 】

1 5 0 m g の化合物 I 2 4 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 5 9 % に相当した。

【 0 5 1 2 】

分析データ :

40

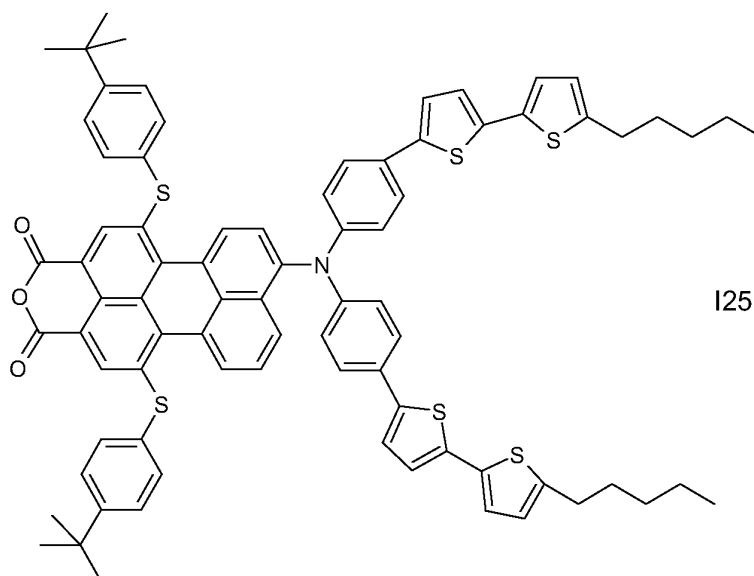
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 620 (22 800), 462 (13 700) nm (M⁻¹cm⁻¹);

MS (FD): m/z (相対強度) = 929,5 (100%) [M⁺].

【 0 5 1 3 】

実施例 2 5

【化 9 3】



125

10

【0514】

リレン誘導体 I 25 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 - トリプロモ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドから出発して実施し、これをまず
 ブチルチオフェノールとの臭素交換をしつつ反応させて、N - (2 , 6 - ジイソプロピル
 フェニル) - 1 , 6 - p - t - ブチル - チオフェニル] - 9 - プロモ - ペリレン - 3 , 4 -
 ジカルボキシイミドを得て (工程 a) 、それを次いでビス [4 - (5 - ヘキシル - [2 , 2]
 ピチオフェニル - 5 - イル) フェニル] アミンとの更なる臭素交換をしつつ反
 応させて、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 - ジ - p - t - ブチル - チ
 オフェニル 9 - ビス [4 - (5 - ヘキシル - [2 , 2] ピチオフェニル - 5 - イル)
) - フェニル] アミノ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドを得て (工程 b) 、それ
 を引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 25 を得た (工程 c) 。

20

【0515】

工程 a) :

30

5 . 0 g (6 . 9 6 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 - トリプロモ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドと、1 . 1 6 g (6 . 9 6 ミリモル) の t - ブチル - チオフェノールと、0 . 9 6 g (6 . 9 9 ミリモル) の水酸化カリウムと、8 0 m l の NMP との混合物を、5 0 に加熱し、そしてこの温度で 1 . 5 時間攪拌した。次いで、更に 0 . 5 8 g (3 . 4 8 ミリモル) の t - ブチル - チオフェノール及び 0 . 4 8 g (3 . 4 8 ミリモル) の水酸化カリウムをそこに添加し、そしてこの温度で更に 1 . 5 時間攪拌した。

【0516】

冷却した後に、該生成物を 2 5 質量 % の塩酸中に添加した。前記のように沈殿させた生成物を濾別し、水で洗浄し、乾燥させ、そしてシリカゲル上で、トルエンを溶出剤として
 用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

40

【0517】

3 . 0 g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 - p - t - ブチル - チオフェニル] - 9 - プロモ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドが、赤色の固体の形で得られ、それは収率 4 8 % に相当した。

【0518】

MS (FD): m/z (相対強度) = 888,6 (100%) [M⁺].

【0519】

工程 b) :

50

実施例 2 2 と同様のブッフバルト反応 (工程 a)

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてトルエンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 5 2 0 】

5 0 0 m g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 - ジ - p - t - ブチル - チオフェニル 9 - ビス - [4 - (5 - ヘキシル - [2 , 2] ピチオフェニル - 5 - イル) - フェニル] - アミノ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドが、緑色の固体の形で得られ、それは収率 7 5 % に相当した。

【 0 5 2 1 】

工程 c) :

実施例 2 2 と同様の鹼化 (工程 b)

シリカゲル上でのトルエンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 5 2 2 】

2 0 0 m g の化合物 I 2 5 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 5 7 % に相当した。

【 0 5 2 3 】

分析データ :

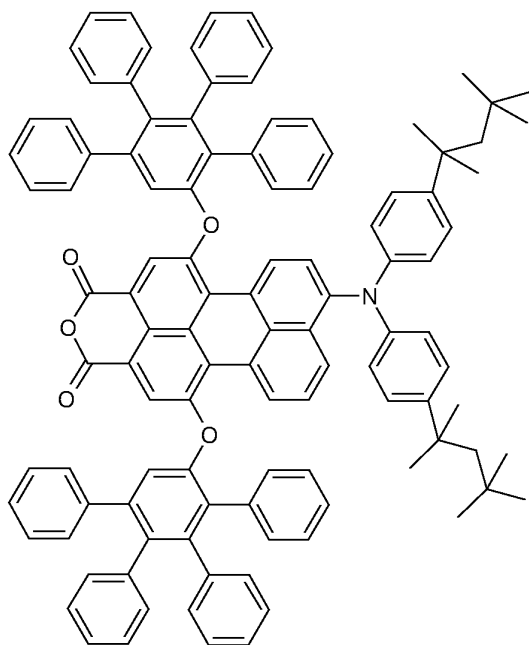
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 602 (19 200) nm (M⁻¹cm⁻¹);

MS (FD): m/z (相対強度) = 1316,3 (100%) [M⁺].

【 0 5 2 4 】

実施例 2 6

【 化 9 4 】



I26

【 0 5 2 5 】

リレン誘導体 I 2 6 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 - トリブromo - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドから出発して、化合物 I 2 5 と同様の条件下で実施した。テトラフェニル - フェニル置換されたペリレン誘導体をどのように製造するかについての説明は、Q u 他著の C h e m . E u r . J . 2 0 0 4 , 1 0 , 5 2 8 ~ 5 3 7 に見いだせる。

【 0 5 2 6 】

工程 a) :

実施例 2 2 と同様のブッフバルト反応 (工程 a)

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてジクロロメタンを用いた

10

20

30

40

50

カラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 5 2 7 】

500 mg の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - (ビス - p - t - オクチルフェニル) アミノ - 1 , 6 - ジ (2 , 3 , 4 , 5 - テトラフェニル - フェノキシ) - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドが、青色の固体の形で得られ、これは収率 80 % に相当した。

【 0 5 2 8 】

分析データ：

MS (FD): m/z (相対強度) = 1656,5 (100%) [M⁺].

10

【 0 5 2 9 】

工程 b)：

実施例 2 2 と同様の鹼化 (工程 b)

シリカゲル上でのジクロロメタンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 5 3 0 】

120 mg の化合物 I 2 6 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 66 % に相当した。

【 0 5 3 1 】

化合物 I 2 6 の分析データ：

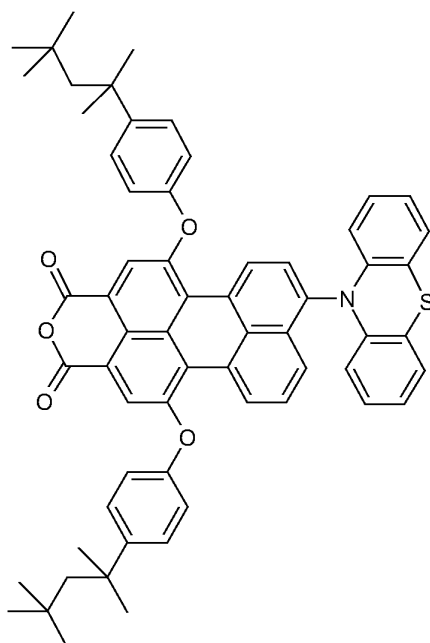
20

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 603, 486 nm.

【 0 5 3 2 】

実施例 2 7

【 化 9 5 】



127

30

40

【 0 5 3 3 】

リレン誘導体 I 2 7 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 - ビス [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 9 - プロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまずフェノチアジンとの臭素交換をしつつ反応させて、置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a)、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 2 7 を得た (工程 b)。

【 0 5 3 4 】

工程 a)：

50

実施例 2 2 と同様のブッフバルト反応（工程 a）

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてトルエンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 5 3 5 】

330 mg の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - フェノチアジン - 1 , 6 - ジ (p - t - オクチルフェノキシ) - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドが、青色の固体の形で得られ、これは収率 95 % に相当した。

【 0 5 3 6 】

分析データ：

UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 516 (24\,000) \text{ nm } (M^{-1}cm^{-1})$;

10

【 0 5 3 7 】

工程 b)：

実施例 2 2 と同様の鹼化（工程 b）

シリカゲル上でのトルエンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 5 3 8 】

40 mg の化合物 I 2 7 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 15 % に相当した。

【 0 5 3 9 】

分析データ：

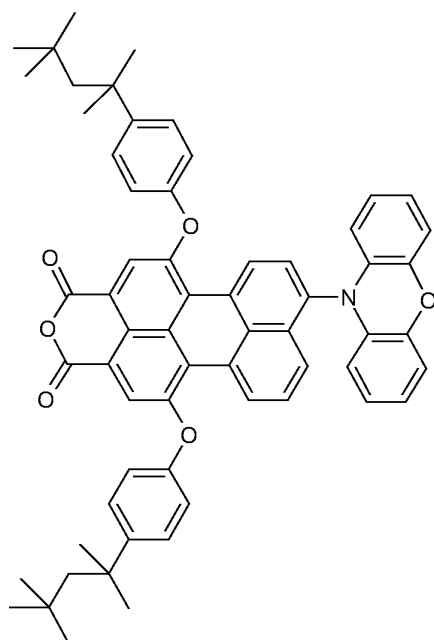
UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 518 (22\,000) \text{ nm } (M^{-1}cm^{-1})$;

20

【 0 5 4 0 】

実施例 2 8

【 化 9 6 】



I28

30

40

【 0 5 4 1 】

リレン誘導体 I 2 8 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 - ビス [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまずフェノキサジンとの臭素交換をしつつ反応させて、置換されたジカルボン酸イミドを得て（工程 a）、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 2 8 を得た（工程 b）。

【 0 5 4 2 】

工程 a)：

実施例 2 2 と同様のブッフバルト反応（工程 a）

50

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてトルエンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 5 4 3 】

3 0 0 m g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - フェノキサジン - 1 , 6 - ジ (p - t - オクチルフェノキシ) - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドが、青色の固体の形で得られ、これは収率 9 0 % に相当した。

【 0 5 4 4 】

分析データ：

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 513 (24 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);

10

【 0 5 4 5 】

工程 b)：

実施例 2 2 と同様の鹼化 (工程 b)

シリカゲル上でのトルエンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 5 4 6 】

5 0 m g の化合物 I 2 8 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 2 0 % に相当した。

【 0 5 4 7 】

分析データ：

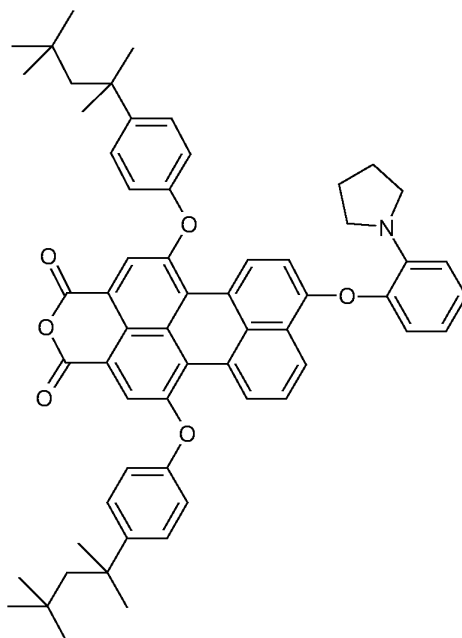
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 514 (14 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);

20

【 0 5 4 8 】

実施例 2 9

【 化 9 7 】



I29

30

40

【 0 5 4 9 】

リレン誘導体 I 2 9 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 - ビス [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまず o - ピロリジノ - フェノールとの臭素交換をしつつ反応させて、置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a)、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 2 9 を得た (工程 b)。

【 0 5 5 0 】

工程 a)：

0 . 3 g (0 . 3 1 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 - トリブromo - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドと、0 . 0 7 6 g (0 . 4 6 ミ

50

リモル)のo-ピロリジノ-フェノールと、0.043g(0.31ミリモル)の水酸化カリウムと、80mlのNMPとの混合物を、アルゴン下で80℃に加熱し、そしてこの温度で12時間撹拌した。

【0551】

冷却した後に、該生成物を25質量%の塩酸中に添加した。前記のように沈殿させた生成物を濾別し、水で洗浄し、乾燥させ、そしてシリカゲル上で、塩化メチレン/ペンタン-混合物(1:2)を溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【0552】

150mgのN-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,6-ビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノキシ]-9-(p-ピロリジノ)フェノキシ-ペリレン-3,4-ジカルボキシイミドが、赤色の固体の形で得られ、それは収率92%に相当した。

10

【0553】

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 541 nm.

【0554】

工程b):

実施例22と同様の鹼化(工程b)

塩化メチレン/ペンタンの混合物(1:2)を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

20

【0555】

35mgの化合物I29が、紫色の固体の形で得られ、これは収率20%に相当した。

【0556】

分析データ:

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 548;

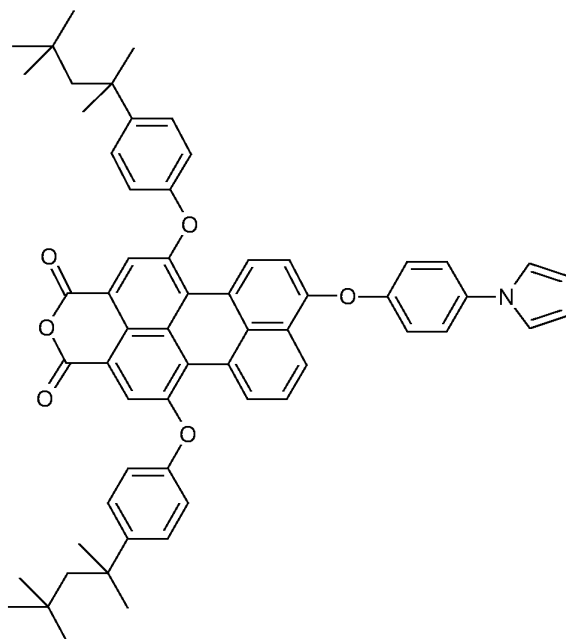
MS (FD): m/z (相対強度) = 892,4 (100%) [M⁺].

【0557】

実施例30

【化98】

30



I30

40

【0558】

リレン誘導体I30の製造は、N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,6-ビス[(4-t-オクチル)フェノキシ]-9-プロモペリレン-3,4-ジカルボン酸イ

50

ミドから出発して実施し、これをまず p - ピロール - フェノールとの臭素交換をしつつ反応させて、置換されたジカルボン酸イミドを得て（工程 a）、それを引き続きアルカリ性で鹸化させて、ジカルボン酸無水物 I 3 0 を得た（工程 b）。

【 0 5 5 9 】

工程 a) :

0 . 3 g (0 . 3 1 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 - トリプロモ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドと、0 . 0 7 4 g (0 . 4 6 ミリモル) の o - ピロリジノ - フェノールと、0 . 0 7 0 g (0 . 4 6 ミリモル) の水酸化カリウムと、8 0 m l の N M P との混合物を、アルゴン下で 8 0 に加熱し、そしてこの温度で 1 2 時間撹拌した。

10

【 0 5 6 0 】

冷却した後に、該生成物を 2 5 質量 % の塩酸中に添加した。前記のように沈殿させた生成物を濾別し、水で洗浄し、乾燥させ、そしてシリカゲル上で、塩化メチレン / ペンタン - 混合物 (1 : 2) を溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 5 6 1 】

3 0 0 m g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 - ビス [4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) フェノキシ] - 9 - (p - ピロール) フェノキシ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドが、赤色の固体の形で得られ、それは収率 9 2 % に相当した。

【 0 5 6 2 】

20

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 536, 415 nm;

【 0 5 6 3 】

工程 b) :

実施例 2 2 と同様の鹸化 (工程 b)

塩化メチレン / ペンタンの混合物 (1 : 2) を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 5 6 4 】

5 0 m g の化合物 I 3 0 が、紫色の固体の形で得られ、これは収率 1 5 % に相当した。

【 0 5 6 5 】

30

分析データ :

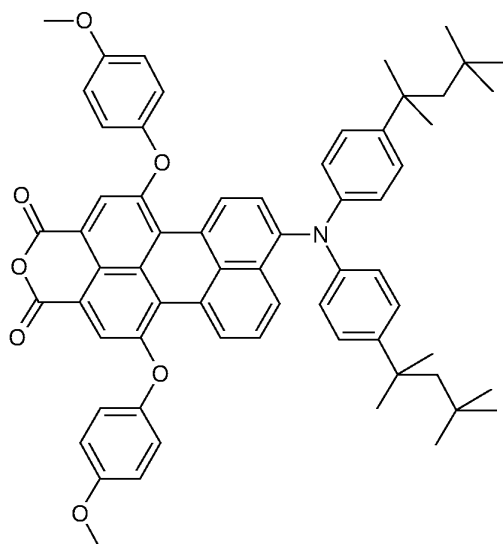
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 536 ;

MS (FD): m/z (相対強度) = 866,6 (100%) [M⁺].

【 0 5 6 6 】

実施例 3 1

【化 9 9】



I31

10

【0567】

リレン誘導体 I 31 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 - トリブromo - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドから出発して、それをまず 4 - メトキシフェノールとの臭素交換をしつつ反応させて、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 - ビス [フェノキシ] - 9 - ブromoペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドを得て (工程 a) 、それを次いでビス [(4 - t - オクチル) フェニル] アミンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミン誘導体を得て (工程 b) 、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 31 を得た (工程 c) 。

20

【0568】

工程 a) :

フェノキシ化反応 (一般)

N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 - トリブromo - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミド (1 当量) と、フェノール誘導体 (1 当量) と、水酸化カリウム (1 当量) との混合物を、NMP 中に溶解させ、80 に加熱し、そしてこの温度で 1 . 5 時間撹拌した。次いで、更にフェノール誘導体 (1 当量) 及び水酸化カリウム (1 当量) を添加し、そしてこの温度で更に 2 時間撹拌した。

30

【0569】

冷却した後に、該生成物を 25 質量 % の塩酸中に添加した。前記のように沈殿させた生成物を濾別し、水で洗浄し、乾燥させ、そしてシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

【0570】

640mg の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 - ジフェノキシ - 9 - ブromo - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドが、赤色の固体の形で得られ、それは収率 55 % に相当した。

40

【0571】

工程 b) :

実施例 22 と同様のブッフバルト反応 (工程 a)

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてトルエンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【0572】

400mg の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - (ビス - p - t - オクチルフェニル) アミノ - 1 , 6 - ジフェノキシ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドが、青色の固体の形で得られ、これは収率 80 % に相当した。

【0573】

50

工程 c) :

実施例 2 2 と同様の鹼化 (工程 b)

シリカゲル上でのトルエンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 5 7 4 】

2 0 0 m g の化合物 I 3 1 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 6 0 % に相当した。

【 0 5 7 5 】

分析データ :

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 602, 487 nm;

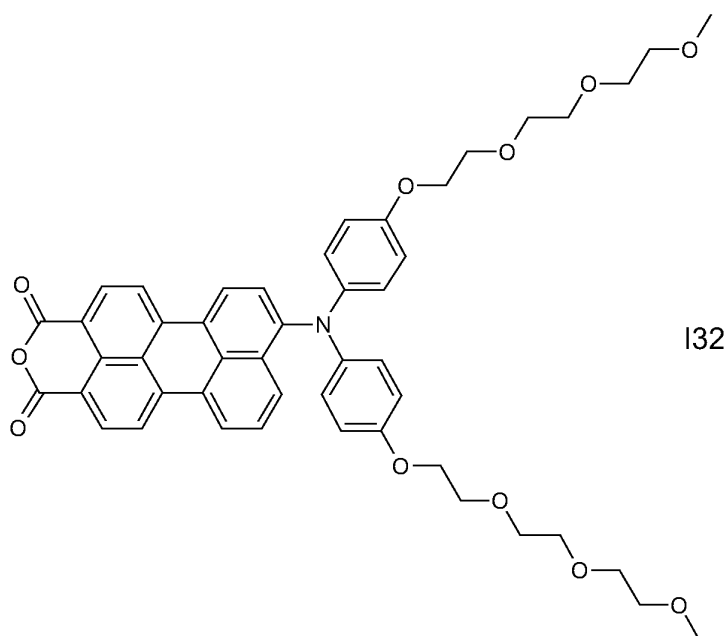
MS (FD): m/z (相対強度) = 957,4 (100%) [M⁺].

10

【 0 5 7 6 】

実施例 3 2

【 化 1 0 0 】



20

30

【 0 5 7 7 】

リレン誘導体 I 3 2 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - (ビス - p - メチルオキシフェニル) アミノ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミド (実施例 4 9) から出発して、それをまず N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - (ビス - p - ヒドロキシフェニル) アミノ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドに変換し (工程 a) 、次いでそれを T E G - t o s y と反応させ (工程 b) 、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 3 2 を得た (工程 c) 。

【 0 5 7 8 】

40

工程 a) :

0 . 4 m L (4 . 2 ミリモル) の B B r s を、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - (ビス - p - メチルオキシフェニル) アミノ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドを 5 0 m L のジクロロメタン中に溶かした溶液に 0 で添加した。3 時間後に、5 0 m L の水をそこに添加し、そして相分離をさせた。

【 0 5 7 9 】

溶剤の留去後に、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - (ビス - p - ヒドロキシフェニル) アミノ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドが、青色の固体 (4 8 m g 、 9 9 %) として単離された。

【 0 5 8 0 】

50

工程 b) :

480 mg (0.70ミリモル)のN-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-9-(ビス-p-ヒドロキシフェニル)アミノ-ペリレン-3,4-ジカルボキシイミドと、890 mg (2.8ミリモル)のTEG-tosyと、400 mg (2.8ミリモル)の炭酸カリウムと、100 mLの無水のトルエンとの混合物を90 に加熱し、そしてこの温度で1日間保持した。水酸化カリウム及び500 mLのt-ブタノールを、還流温度に16時間にわたり加熱した。

【0581】

溶剤を留去した後に、粗生成物を、塩化メチレン/アセトン-混合物(10:1)を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

10

【0582】

440 mgのN-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-9-(ビス-p-トリエチレングリコールフェニル)アミノ-ペリレン-3,4-ジカルボキシイミドが、青色の固体の形で得られ、これは収率65%に相当した。

【0583】

分析データ:

MS (FD): m/z (相対強度) = 974,4

【0584】

工程 c) :

20

実施例22と同様の鹼化(工程c)

塩化メチレン/アセトンの混合物(10:1)を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

【0585】

170 mgの化合物I32が、青色の固体の形で得られ、これは収率54%に相当した。

【0586】

分析データ:

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 612, 466 nm;

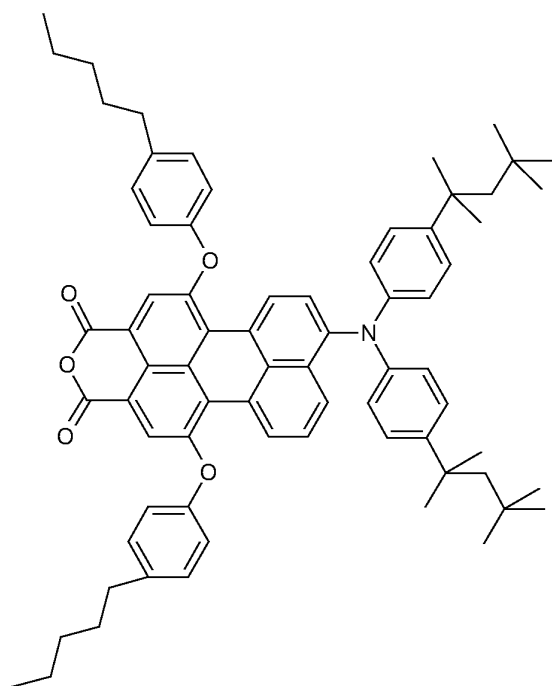
MS (FD): m/z (相対強度) = 813,3 (100%) [M⁺].

30

【0587】

実施例33

【化 1 0 1】



I33

10

20

【 0 5 8 8 】

リレン誘導体 I 3 3 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 , 9 - トリブロモ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドから出発して、それをまず 4 - (n - ペンチル) フェノールとの臭素交換をしつつ反応させて、N - (2 , 6 - ジイソプロピル - フェニル) - 1 , 6 - ビス [フェノキシ] - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドを得て (工程 a) 、それを次いでビス [(4 - t - オクチル) フェニル] アミンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミン誘導体を得て (工程 b) 、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 3 3 を得た (工程 c) 。

【 0 5 8 9 】

工程 a) :

実施例 3 1 と同様のフェノキシ化

塩化メチレン / ペンタンの混合物 (1 : 2) を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 5 9 0 】

8 0 0 m g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 - ビス [4 - (n - ペンチル) フェノキシ] - 9 - ブロモ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドが、赤色の固体の形で得られ、それは収率 4 5 % に相当した。

【 0 5 9 1 】

工程 b) :

実施例 2 2 と同様のブッフバルト反応 (工程 a)

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてトルエンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 5 9 2 】

5 0 0 m g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - (ビス - p - t - オクチルフェニル) アミノ - 1 , 6 - ジ (p - n - ペンチルフェノキシ) - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドが、青色の固体の形で得られ、これは収率 7 0 % に相当した。

【 0 5 9 3 】

工程 c) :

実施例 2 2 と同様の鹼化 (工程 b)

シリカゲル上でのトルエンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

30

40

50

【 0 5 9 4 】

1 5 0 m g の化合物 I 3 3 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 5 0 % に相当した。

【 0 5 9 5 】

分析データ：

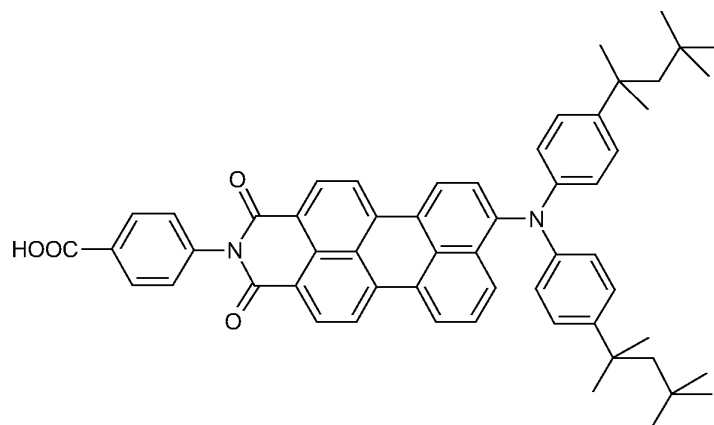
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 603, 486 nm;

MS (FD): m/z (相対強度) = 1040,5 (100%) [M⁺].

【 0 5 9 6 】

実施例 3 4

【 化 1 0 2 】



134

【 0 5 9 7 】

0 . 2 0 g (0 . 2 8 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - [ピス (4 - t - オクチル) フェニル] アミノペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド (実施例 7) と 1 0 m l の無水の N - メチルピロリドンとの、窒素下で装入された混合物に、窒素下で、0 . 0 5 g (0 . 2 8 ミリモル) の無水の酢酸亜鉛及び 0 . 1 6 g (1 . 1 ミリモル) の 4 - アミノ安息香酸を添加した。次いで、該混合物を 1 6 0 にまで加熱し、そしてこの温度で 4 8 時間撹拌した。

【 0 5 9 8 】

室温にまで冷却した後に、生成物を水に添加し、濾別し、水で洗浄し、そして乾燥させた。シリカゲル上での、溶出剤としてアセトン / メタノール - 混合物 (1 : 1) を用いて、引き続き純粋なメタノールを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 5 9 9 】

0 . 0 3 8 g の青色の固体が得られ、これは収率 1 6 % に相当した。

【 0 6 0 0 】

化合物 I 3 4 の分析データ：

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 640, 595 nm;

【 0 6 0 1 】

実施例 3 5

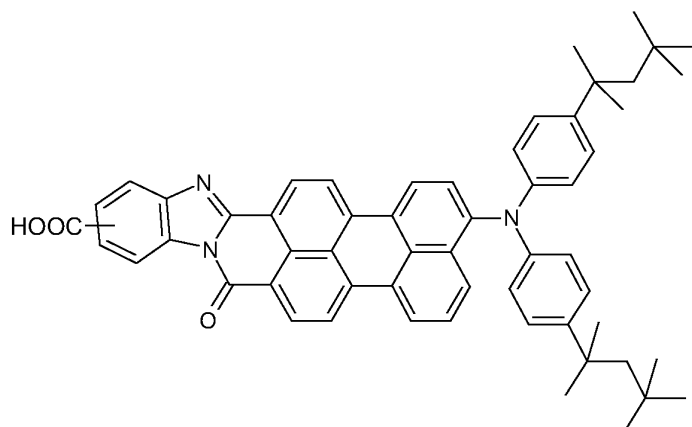
10

20

30

40

【化 1 0 3】



I35

10

【 0 6 0 2】

リレン誘導体 I 3 5 は、フェニレン環の 3 位もしくは 4 位にカルボキシル基を有する 2 つの異性体の混合物である。

【 0 6 0 3】

0 . 1 0 g (0 . 1 4 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - [ビス (4 - t - オクチル) フェニル] アミノペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド (実施例 7) を 6 m l のキノリン中に溶かした溶液を、窒素下で 5 0 m l のシュレンク管中に装入し、次いで同様に窒素下で順次に 0 . 0 6 0 g (0 . 4 2 ミリモル) の 3 , 4 - ジアミノ安息香酸及び 0 . 0 2 g の無水の酢酸亜鉛を添加した。次いで、該混合物を窒素下で 2 2 0 ° に加熱し、そして生じた水を分離しつつ 4 時間にわたり前記温度で保持した。

20

【 0 6 0 4】

室温にまで冷却した後に、該反応混合物を、1 0 0 m l の 6 質量 % の塩酸の混合物中に添加し、そして約 1 2 時間撹拌した。前記のようにして沈殿された生成物を濾別し、熱水で洗浄し、そして真空中で 7 0 ° において乾燥させた。

【 0 6 0 5】

0 . 1 1 g の化合物 I 3 5 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 9 5 % に相当した。

30

【 0 6 0 6】

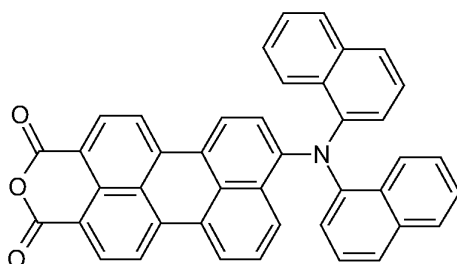
異性体混合物 I 3 5 の分析データ：

UV-Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ϵ) = 606 (12 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);

【 0 6 0 7】

実施例 3 6

【化 1 0 4】



I36

40

【 0 6 0 8】

リレン誘導体 I 3 6 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - プロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまず N , N - ジ (ナフチ - 1 - イル) アミンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a) 、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水

50

物 I 3 6 を得た (工程 b) 。

【 0 6 0 9 】

工程 a) :

0 . 5 0 g (0 . 8 9 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - プロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、0 . 3 8 g (1 . 3 0 ミリモル) の N , N - ジ (ナフチ - 1 - イル) アミンと、2 0 m g (0 . 0 1 8 ミリモル) のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) と、9 0 m g (0 . 0 4 5 ミリモル) のトリス (t - ブチル) ホスフィンと、1 3 0 m g (0 . 1 3 ミリモル) のナトリウム - t - ブチレートと、1 0 m l の乾燥トルエンとの混合物を、アルゴン下で 8 0 に加熱し、そして前記温度で 1 6 時間撹拌した。

10

【 0 6 1 0 】

溶剤を留去した後に、粗生成物を、塩化メチレン / ヘキサン - 混合物 (1 0 : 1) を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 6 1 1 】

0 . 2 1 g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - N , N - ジ (ナフチ - 1 - イル) アミノペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドが、紫色の固体の形で得られ、これは収率 3 2 % に相当した。

【 0 6 1 2 】

分析データ :

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 523 nm ;

MS (FD): m/z (相対強度) = 784,3 (100%) [M⁺].

20

【 0 6 1 3 】

工程 b) :

2 0 0 m g (0 . 2 7 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - N , N - ジ (ナフチ - 1 - イル) アミノペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、0 . 4 5 g (8 . 0 モル) の水酸化カリウムと、1 5 m l の t - ブタノールとの混合物を、還流温度にまで 1 6 時間加熱した。

【 0 6 1 4 】

4 0 に冷却した後に、反応混合物に 5 0 質量 % の酢酸を添加し、そしてこの温度で 1 時間撹拌した。生成物を水に沈殿させ、それを濾別し、水で中性になるまで洗浄し、乾燥させ、そしてシリカゲル上で塩化メチレンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

30

【 0 6 1 5 】

3 0 m g の化合物 I 3 6 が、紫色の固体の形で得られ、これは収率 1 9 % に相当した。

【 0 6 1 6 】

化合物 I 3 6 の分析データ :

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ε) = 447 (21 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);

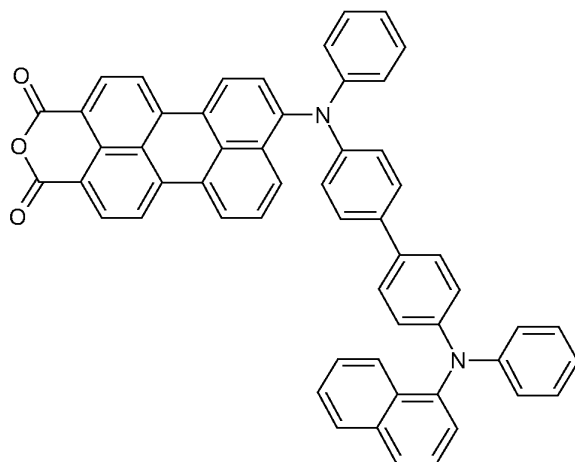
MS (FD): m/z (相対強度) = 589,1 (100%) [M⁺].

40

【 0 6 1 7 】

実施例 3 7

【化 1 0 5】



137

10

【 0 6 1 8】

リレン誘導体 I 3 7 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまず N , N - ジフェニル - N - ナフチ - 1 - イル - ベンジジンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a) 、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 3 7 を得た (工程 b) 。

20

【 0 6 1 9】

工程 a) :

0 . 5 0 g (0 . 8 9 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、0 . 6 2 g (1 . 3 0 ミリモル) の N , N - トリフェニル - p - フェニレンジアミンと、2 0 m g (0 . 0 1 8 ミリモル) のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) と、9 0 m g (0 . 0 4 5 ミリモル) のトリス (t - ブチル) ホスフィンと、1 3 0 m g (0 . 1 3 ミリモル) のナトリウム - t - ブチレートと、1 0 m l の乾燥トルエンとの混合物を、アルゴン下で 8 0 に加熱し、そして前記温度で 1 6 時間撹拌した。

【 0 6 2 0】

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてジクロロメタンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

30

【 0 6 2 1】

0 . 6 5 0 g のアミノ置換されたペリレンが、青色の固体の形で得られ、これは収率 7 9 % に相当した。

【 0 6 2 2】

分析データ :

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 573 nm ;

MS (FD): m/z (相対強度) = 941,3 (100%) [M⁺].

40

【 0 6 2 3】

工程 b) :

6 5 0 m g のペリレンアミン誘導体 (工程 a から) と、1 . 2 g (2 1 . 0 モル) の水酸化カリウムと、1 5 m l の t - ブタノールとの混合物を、還流温度に 1 6 時間加熱した。

【 0 6 2 4】

4 0 に冷却した後に、反応混合物に 5 0 質量 % の酢酸を添加し、そしてこの温度で 1 時間撹拌した。生成物を、ジクロロメタンに対して振盪させ、回転蒸発させ、乾燥させ、シリカゲル上での塩化メチレンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

50

【 0 6 2 5 】

3 1 0 m g の化合物 I 3 7 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 5 4 % に相当した。

【 0 6 2 6 】

化合物 I 3 7 の分析データ：

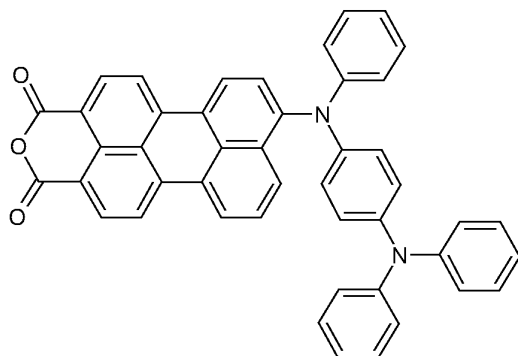
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 593 (24 000) nm ;

MS (FD): m/z (相対強度) = 782,0 (100%) [M⁺].

【 0 6 2 7 】

実施例 3 8

【 化 1 0 6 】



138

【 0 6 2 8 】

リレン誘導体 I 3 8 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまず N , N , N - トリフェニル - p - フェニレンジアミンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a) 、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 3 8 を得た (工程 b) 。工程 a) :

0 . 5 0 g (0 . 8 9 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、0 . 4 6 g (1 . 3 0 ミリモル) の N , N , N - トリフェニル - p - フェニレンジアミンと、2 0 m g (0 . 0 1 8 ミリモル) のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) と、9 0 m g (0 . 0 4 5 ミリモル) のトリス (t - ブチル) ホスフィンと、1 3 0 m g (0 . 1 3 ミリモル) のナトリウム - t - ブチレートと、1 0 m l の乾燥トルエンとの混合物を、アルゴン下で 8 0 °C に加熱し、そして前記温度で 1 6 時間撹拌した。

【 0 6 2 9 】

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてクロロホルムを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 6 3 0 】

0 . 2 8 5 g のアミノ置換されたペリレンが、紫色の固体の形で得られ、これは収率 3 9 % に相当した。

【 0 6 3 1 】

分析データ：

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 598 nm ;

MS (FD): m/z (相対強度) = 815,3 (100%) [M⁺].

【 0 6 3 2 】

工程 b) :

4 5 0 m g (0 . 5 5 ミリモル) のペリレンアミン誘導体 (工程 a から) と、0 . 9 3 g (1 7 . 0 ミリモル) の水酸化カリウムと、1 5 m l の t - ブタノールとの混合物を、還流温度に 1 6 時間加熱した。

【 0 6 3 3 】

40 に冷却した後に、反応混合物に50質量%の酢酸を添加し、そしてこの温度で1時間攪拌した。生成物を水に沈殿させ、それを濾別し、水で中性になるまで洗浄し、乾燥させ、そしてシリカゲル上で塩化メチレンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 6 3 4 】

72mgの化合物I38が、青色の固体の形で得られ、これは収率20%に相当した。

【 0 6 3 5 】

化合物I38の分析データ：

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 568 nm (25 000)

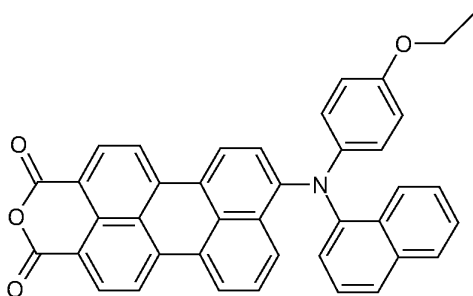
MS (FD): m/z (相対強度) = 656,1 (100%) [M⁺].

10

【 0 6 3 6 】

実施例39

【 化 1 0 7 】



I39

20

【 0 6 3 7 】

リレン誘導体I39の製造は、N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-9-ブロモペリレン-3,4-ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまずN-(4-エトキシ-フェニル)-1-ナフチルアミンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て(工程a)、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物I39を得た(工程b)。

30

【 0 6 3 8 】

工程a)：

0.50g(0.89ミリモル)のN-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-9-ブロモペリレン-3,4-ジカルボン酸イミドと、0.40g(1.30ミリモル)のN-(4-エトキシ-フェニル)-1-ナフチルアミンと、20mg(0.018ミリモル)のトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)と、90mg(0.045ミリモル)のトリス(t-ブチル)ホスフィンと、130mg(0.13ミリモル)のナトリウム-t-ブチレートと、10mlの乾燥トルエンとの混合物を、アルゴン下で80 に加熱し、そして前記温度で5時間攪拌した。

【 0 6 3 9 】

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてジクロロメタンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

40

【 0 6 4 0 】

0.13gのN-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-9-N-(4-エトキシ-フェニル)-1-ナフチルアミノ-ペリレン-3,4-ジカルボン酸イミドが、青色の固体の形で得られ、これは収率20%に相当した。

【 0 6 4 1 】

分析データ：

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 575 nm ;

MS (FD): m/z (相対強度) = 742,3 (100%) [M⁺].

【 0 6 4 2 】

工程 b) :

1 2 0 m g (0 . 1 6 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - N - (4 - エトキシ - フェニル) - 1 - ナフチル - アミノペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、 0 . 2 7 g (4 . 9 モル) の水酸化カリウムと、 1 0 m l の t - ブタノールとの混合物を、還流温度にまで 1 6 時間加熱した。

【 0 6 4 3 】

4 0 に冷却した後に、反応混合物に 5 0 質量 % の酢酸を添加し、そしてこの温度で 1 時間攪拌した。生成物を水に沈殿させ、それを濾別し、水で中性になるまで洗浄し、乾燥させ、そしてシリカゲル上で塩化メチレンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 6 4 4 】

2 0 m g の化合物 I 3 9 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 2 2 % に相当した。

【 0 6 4 5 】

化合物 I 3 9 の分析データ :

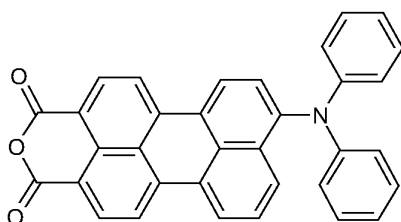
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 457 (21 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);

MS (FD): m/z (相対強度) = 583,3 (100%) [M⁺].

【 0 6 4 6 】

実施例 4 0

【 化 1 0 8 】



I40

【 0 6 4 7 】

リレン誘導体 I 4 0 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまずジフェニルアミンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a) 、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 4 0 を得た (工程 b) 。

【 0 6 4 8 】

工程 a) :

0 . 5 0 g (0 . 8 9 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、 0 . 2 0 g (1 . 3 0 ミリモル) のジフェニルアミンと、 2 0 m g (0 . 0 1 8 ミリモル) のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) と、 9 0 m g (0 . 0 4 5 ミリモル) のトリス (t - ブチル) ホスフィンと、 1 3 0 m g (0 . 1 3 ミリモル) のナトリウム - t - ブチレートと、 1 0 m l の乾燥トルエンとの混合物を、窒素下で 8 0 に加熱し、そして前記温度で 1 6 時間攪拌した。

【 0 6 4 9 】

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてジクロロメタンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 6 5 0 】

0.48 g のアミノ置換されたペリレンが、紫色の固体の形で得られ、これは収率 83 % に相当した。

【0651】

分析データ：

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 557 nm ;

MS (FD): m/z (相対強度) = 648,2 (100%) [M⁺].

【0652】

工程 b)：

450 mg (0.70 ミリモル) のペリレンアミン (工程 a から) と、1.2 g (21.0 ミリモル) の水酸化カリウムと、10 ml の t - ブタノールとの混合物を、還流温度に 16 時間加熱した。

10

【0653】

40 に冷却した後に、反応混合物に 50 質量% の酢酸を添加し、そしてこの温度で 1 時間撹拌した。生成物を水に沈殿させ、それを濾別し、水で中性になるまで洗浄し、乾燥させ、そしてシリカゲル上で塩化メチレンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【0654】

60 mg の化合物 I 40 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 18 % に相当した。

【0655】

20

化合物 I 40 の分析データ：

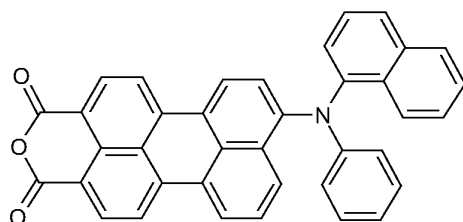
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 445 (21 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);

MS (FD): m/z (相対強度) = 489,0 (100%) [M⁺].

【0656】

実施例 41

【化 109】



I 41

30

【0657】

リレン誘導体 I 41 の製造は、N - (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ブロモペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまず N - フェニル - 1 - ナフチルアミンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a)、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 41 を得た (工程 b)。

40

【0658】

工程 a)：

0.50 g (0.89 ミリモル) の N - (2, 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ブロモペリレン - 3, 4 - ジカルボン酸イミドと、0.30 g (1.30 ミリモル) の N - フェニル - 1 - ナフチルアミンと、20 mg (0.018 ミリモル) のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) と、90 mg (0.045 ミリモル) のトリス (t - ブチル) ホスフィンと、130 mg (0.13 ミリモル) のナトリウム - t - ブチレートと、10 ml の乾燥トルエンとの混合物を、窒素下で 80 に加熱し、そして前記温度で 16 時間撹拌した。

【0659】

50

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてジクロロメタンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 6 6 0 】

0 . 3 9 g のアミノ置換されたペリレンが、紫色の固体の形で得られ、これは収率 6 2 % に相当した。

【 0 6 6 1 】

分析データ：

MS (FD): m/z (相対強度) = 698,2 (100%) [M⁺].

【 0 6 6 2 】

10

工程 b)：

3 5 0 m g (0 . 5 0 ミリモル) のペリレンアミン誘導体 (工程 a から) と、0 . 8 4 g (1 5 . 0 モル) の水酸化カリウムと、2 0 m l の t - ブタノールとの混合物を、還流温度に 1 6 時間加熱した。

【 0 6 6 3 】

4 0 に冷却した後に、反応混合物に 5 0 質量 % の酢酸を添加し、そしてこの温度で 1 時間攪拌した。生成物を水に沈殿させ、それを濾別し、水で中性になるまで洗浄し、乾燥させ、そしてシリカゲル上で塩化メチレンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 6 6 4 】

20

7 9 m g の化合物 I 4 1 が、青紫色の固体の形で得られ、これは収率 3 0 % に相当した。

【 0 6 6 5 】

化合物 I 4 1 の分析データ：

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 569 (21 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);

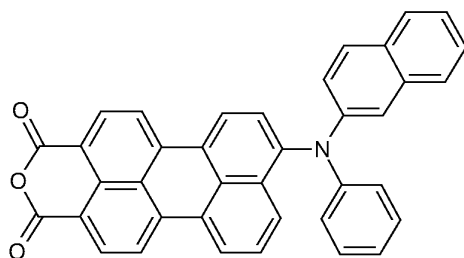
MS (FD): m/z (相対強度) = 539,0 (100%) [M⁺].

【 0 6 6 6 】

実施例 4 2

【 化 1 1 0 】

30



I42

【 0 6 6 7 】

リレン誘導体 I 4 2 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまず N - フェニル - 2 - ナフチルアミンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a)、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 4 2 を得た (工程 b)。

40

【 0 6 6 8 】

工程 a)：

0 . 5 0 g (0 . 8 9 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、0 . 3 0 g (1 . 3 0 ミリモル) の N - フェニル - 2 - ナフチルアミンと、2 0 m g (0 . 0 1 8 ミリモル) のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) と、9 0 m g (0 . 0 4 5 ミリモル) のトリス (t

50

- ブチル) ホスフィンと、130 mg (0.13 ミリモル) のナトリウム - t - ブチレートと、10 ml の乾燥トルエンとの混合物を、アルゴン下で80 に加熱し、そして前記温度で16時間撹拌した。

【0669】

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてクロロホルムを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【0670】

0.41 g のアミノ置換されたペリレンが、青紫色の固体の形で得られ、これは収率65%に相当した。

【0671】

分析データ：

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 561 nm ;

MS (FD): m/z (相対強度) = 698,2 (100%) [M⁺].

【0672】

工程 b)：

350 mg (0.50 ミリモル) のペリレンアミン誘導体 (工程 a から) と、0.84 g (15.0 モル) の水酸化カリウムと、20 ml の t - ブタノールとの混合物を、還流温度に16時間加熱した。

【0673】

40 に冷却した後に、反応混合物に50質量%の酢酸を添加し、そしてこの温度で1時間撹拌した。生成物を水に沈殿させ、それを濾別し、水で中性になるまで洗浄し、乾燥させ、そしてシリカゲル上で塩化メチレンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【0674】

120 mg の化合物 I 4 2 が、青紫色の固体の形で得られ、これは収率44%に相当した。

【0675】

化合物 I 4 2 の分析データ：

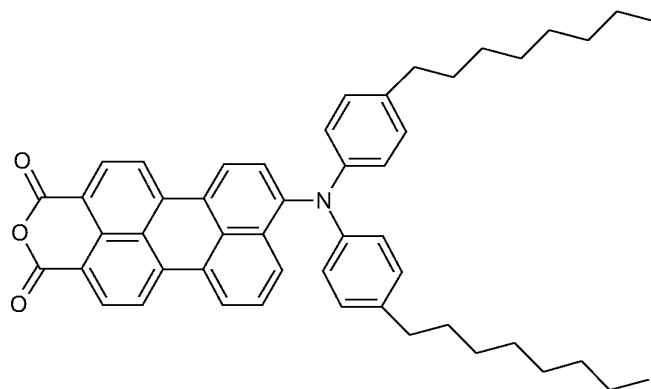
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 576 (21 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);

MS (FD): m/z (相対強度) = 539,1 (100%) [M⁺].

【0676】

実施例 4 3

【化 1 1 1】



I43

【0677】

リレン誘導体 I 4 3 の製造は、N - (2,6 - ジイソプロピルフェニル) - 1,6 - ビス[(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 9 - プロモペリレン - 3,4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまずビス[(4 - t - オクチル) フェニル]アミンとの

臭素交換をしつつ反応させて、置換されたジカルボン酸イミドを得て（工程 a）、それを引き続きアルカリ性で醎化させて、ジカルボン酸無水物 I 4 3 を得た（工程 b）。

【 0 6 7 8 】

工程 a) :

実施例 2 2 と同様のブッフバルト反応（工程 a）

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてジクロロメタンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 6 7 9 】

7 0 0 m g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ビス - (4 - オクチル - フェニル) - アミノ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドが、紫色の固体の形で得られ、これは収率 9 0 % に相当した。

10

【 0 6 8 0 】

分析データ :

UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 582 (33\,200) \text{ nm (M}^{-1}\text{cm}^{-1})$;

MS (FD): m/z (相対強度) = 873,9 (100%) [M⁺].

【 0 6 8 1 】

工程 b) :

実施例 2 2 と同様の醎化（工程 b）

シリカゲル上でのトルエンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

20

【 0 6 8 2 】

3 5 0 m g の化合物 I 4 3 が、紫色の固体の形で得られ、これは収率 7 2 % に相当した。

【 0 6 8 3 】

分析データ :

UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 596 (16\,000) \text{ nm (M}^{-1}\text{cm}^{-1})$;

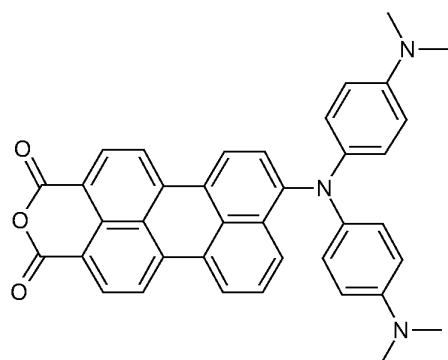
MS (FD): m/z (相対強度) = 713,4 (100%) [M⁺].

【 0 6 8 4 】

実施例 4 4

30

【 化 1 1 2 】



I44

40

【 0 6 8 5 】

リレン誘導体 I 4 4 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - プロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまずビンドシェドラググリーンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て（工程 a）、それを引き続きアルカリ性で醎化させて、ジカルボン酸無水物 I 4 4 を得た（工程 b）。

【 0 6 8 6 】

工程 a) :

0 . 5 0 g (0 . 8 9 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - プ

50

ロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、0 . 3 4 g (1 . 3 0 ミリモル) のピン
ドシエドラグリーンと、4 0 m g (0 . 0 4 5 ミリモル) のトリス (ジベンジリデンア
セトン) ジパラジウム (0) と、0 . 4 5 m l (0 . 4 5 ミリモル) のトリス (t - ブチ
ル) ホスフィンと、1 2 0 m g (1 . 3 ミリモル) のナトリウム - t - ブチレートと、3
0 m l の乾燥トルエンとの混合物を、アルゴン下で 8 0 に加熱し、そして前記温度で 1
6 時間撹拌した。

【 0 6 8 7 】

溶剤を留去した後に、粗生成物を、塩化メチレン / エタノール - 混合物 (5 0 : 1) を
溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 6 8 8 】

0 . 3 5 g のペリレンアミン誘導体が、緑色の固体の形で得られ、これは収率 5 3 % に
相当した。

【 0 6 8 9 】

分析データ：

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 667 nm ;

MS (FD): m/z (相対強度) = 734,2 (100%) [M⁺].

【 0 6 9 0 】

工程 b)：

N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - [ビス (4 - t - オクチル) フェニル
] アミノペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド

3 3 0 m g (0 . 4 5 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - [
ビス (4 - ビスメチルアミノ) フェニル] アミノペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミド
と、0 . 7 6 g (1 3 . 5 ミリモル) の水酸化カリウムと、5 0 m l の t - ブタノールと
の混合物を、還流温度にまで 1 6 時間加熱した。

【 0 6 9 1 】

7 0 に冷却した後に、反応混合物に 5 0 質量 % の酢酸を添加し、そしてこの温度で 1
時間撹拌した。生成物を水に沈殿させ、それを濾別し、水で中性になるまで洗浄し、乾燥
させ、そしてシリカゲル上で塩化メチレン / エタノール (5 0 : 1) を溶出剤として用い
たカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 6 9 2 】

3 0 m g の化合物 I 4 4 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 1 1 % に相当した。

【 0 6 9 3 】

化合物 I 4 4 の分析データ：

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 689 (21 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);

MS (FD): m/z (相対強度) = 575,1 (100%) [M⁺].

【 0 6 9 4 】

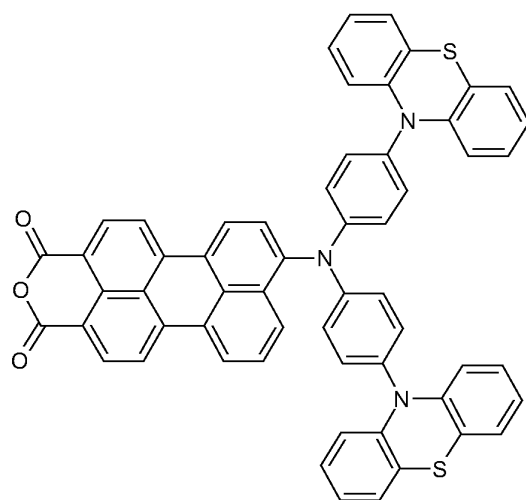
実施例 4 5

10

20

30

【化 1 1 3】



I45

10

【0695】

リレン誘導体 I 4 5 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 - ビス [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 9 - プロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまずビス (4 - (フェノチアジナル) フェニル) アミンとの臭素交換をしつつ反応させて、置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a) 、それを引き続きアルカリ性で鹸化させて、ジカルボン酸無水物 I 4 5 を得た (工程 b) 。

20

【0696】

工程 a) :

実施例 2 2 と同様のブッフバルト反応 (工程 a)

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてジクロロメタンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【0697】

1 . 2 g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ビス - (フェノチアジン - イル - フェニル) アミノ - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドが、紫色の固体の形で得られ、これは収率 8 1 % に相当した。

30

【0698】

分析データ :

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 544 nm;

MS (FD): m/z (相対強度) = 1045,3 (100%) [M⁺].

【0699】

工程 b) :

実施例 2 2 と同様の鹸化 (工程 b)

シリカゲル上でのジクロロメタンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

40

【0700】

4 0 0 m g の化合物 I 4 5 が、紫色の固体の形で得られ、これは収率 5 9 % に相当した。

【0701】

分析データ :

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ε) = 556 (6 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);

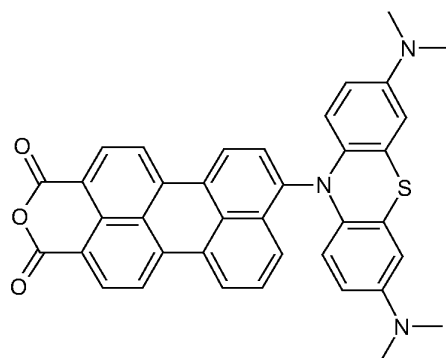
MS (FD): m/z (相対強度) = 884,5 (100%) [M⁺].

【0702】

実施例 4 6

50

【化 1 1 4】



146

10

【0703】

リレン誘導体 I 46 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまず 3 , 7 - ビス - ジメチルアミノ - フェノチアジン ((3 , 7 - ビスジメチルアミノ - フェノチアジン - 10 - イル) フェニル - メタノンの脱保護後にはじめて) との臭素交換をしつつ反応させて、フェノチアジン置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a) 、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 46 を得た (工程 b) 。

【0704】

工程 a) :

(3 , 7 - ビス - ジメチルアミノ - フェノチアジン - 10 - イル) - フェニル - メタノン (1 . 5 g 、 3 . 8 ミリモル) と、水酸化ナトリウム (310 mg 、 3 . 8 ミリモル) と、THF (5 mL) と、メタノール (15 mL) との混合物を、還流温度にまで 12 時間加熱した。冷却後に、溶剤をアルゴンで除去した。

20

【0705】

1 . 5 g (3 . 1 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、0 . 123 g (0 . 13 ミリモル) のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) と、27 mg (0 . 13 ミリモル) のトリス (t - ブチル) ホスフィンと、12 mg (0 . 13 ミリモル) のナトリウム - t - ブチレートと、100 mL の乾燥トルエンとの混合物を、アルゴン下でそこに添加し、80

30

に加熱し、そして前記温度で 16 時間攪拌した。

【0706】

溶剤を留去した後に、粗生成物を、塩化メチレン / メタノール - 混合物 (20 : 1) を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

【0707】

0 . 500 g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - (3 , 7 - ビス - ジメチルアミノ - フェノチアジン - 10 - イル) - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドが、褐色の固体として得られ、これは収率 17 % に相当した。

【0708】

分析データ :

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 510, 486 nm ;

MS (FD): m/z (相対強度) = 765,0 (100%) [M⁺].

40

【0709】

工程 b) :

実施例 22 と同様の鹼化 (工程 b)

塩化メチレン / メタノール - 混合物 (20 : 1) を溶出剤として用いたシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーに供した。

【0710】

200 mg の化合物 I 46 が、褐色の固体の形で得られ、これは収率 72 % に相当した

50

。

【 0 7 1 1 】

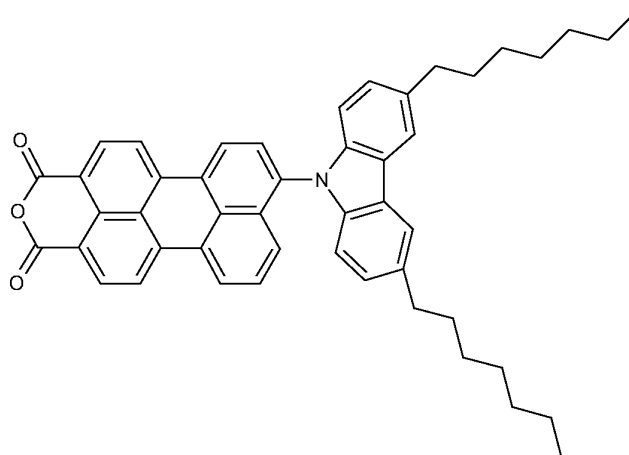
分析データ：

MS (FD): m/z (相対強度) = 606,0 (100%) [M^+].

【 0 7 1 2 】

実施例 4 7

【 化 1 1 5 】



10

20

【 0 7 1 3 】

リレン誘導体 I 4 7 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 1 , 6 - ビス [(4 - t - オクチル) フェノキシ] - 9 - プロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまず 3 , 6 - ビスヘプチルカルバゾールとの臭素交換をしつつ反応させて、置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a) 、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 4 7 を得た (工程 b) 。

【 0 7 1 4 】

工程 a) :

実施例 2 2 と同様のブッフバルト反応 (工程 a)

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてジクロロメタンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 7 1 5 】

4 0 0 m g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - (3 , 6 - ジヘプチル - カルバゾール - 9 - イル) - ペリレン - 3 , 4 - ジカルボキシイミドが、紫色の固体の形で得られ、これは収率 8 5 % に相当した。

【 0 7 1 6 】

分析データ：

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} = 514 nm;

30

40

【 0 7 1 7 】

工程 b) :

実施例 2 2 と同様の鹼化 (工程 b)

シリカゲル上でのジクロロメタンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 7 1 8 】

8 0 m g の化合物 I 4 6 が、紫色の固体の形で得られ、これは収率 4 9 % に相当した。

【 0 7 1 9 】

分析データ：

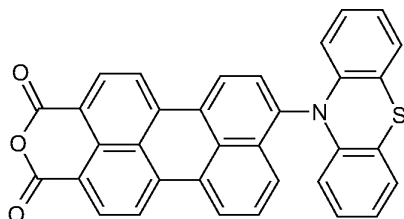
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 596 (16 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);

MS (FD): m/z (相対強度) = 713,4 (100%) [M⁺].

【 0 7 2 0 】

実施例 4 8

【 化 1 1 6 】



I48

10

【 0 7 2 1 】

リレン誘導体 I 4 8 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまずフェノチアジンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a) 、それを引き続きアルカリ性で鹼化させて、ジカルボン酸無水物 I 4 8 を得た (工程 b) 。

【 0 7 2 2 】

20

工程 a) :

0 . 5 0 g (0 . 8 9 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、0 . 4 0 g (1 . 3 0 ミリモル) のフェノチアジンと、7 0 m g (0 . 0 8 ミリモル) のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) と、6 5 m g (0 . 9 ミリモル) の B I N A P と、3 4 0 m g (3 . 6 ミリモル) のナトリウム - t - ブチレートと、4 0 m l の乾燥トルエンとの混合物を、窒素下で 8 0 ° に加熱し、そして前記温度で 3 日間撹拌した。

【 0 7 2 3 】

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてジクロロメタンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

30

【 0 7 2 4 】

0 . 5 g のフェノチアジニル置換されたペリレンが赤色の固体として得られ、これは収率 4 1 % に相当した。

【 0 7 2 5 】

分析データ :

MS (FD): m/z (相対強度) = 678,2 (100%) [M⁺].

【 0 7 2 6 】

工程 b) :

5 0 0 m g (0 . 7 ミリモル) のペリレンフェノチアジン誘導体と、2 . 0 g (3 5 . 0 ミリモル) の水酸化カリウムと、2 0 m l の t - ブタノールとの混合物を、還流温度に 1 6 時間加熱した。

40

【 0 7 2 7 】

4 0 ° に冷却した後に、反応混合物に 5 0 質量 % の酢酸を添加し、そしてこの温度で 1 時間撹拌した。生成物を水に沈殿させ、それを濾別し、水で中性になるまで洗浄し、乾燥させ、そしてシリカゲル上で塩化メチレンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 7 2 8 】

9 0 m g の化合物 I 4 8 が、赤色の固体の形で得られ、これは収率 2 5 % に相当した。

【 0 7 2 9 】

50

化合物 I 4 8 の分析データ :

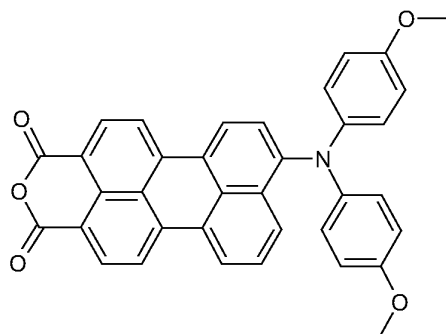
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 432 (21 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);

MS (FD): m/z (相対強度) = 519,0 (100%) [M⁺].

【 0 7 3 0 】

実施例 4 9

【 化 1 1 7 】



I49

10

【 0 7 3 1 】

リレン誘導体 I 4 9 の製造は、N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドから出発して実施し、これをまず 4 , 4 - ジメトキシジフェニルアミンとの臭素交換をしつつ反応させて、アミノ置換されたジカルボン酸イミドを得て (工程 a) 、それを引き続きアルカリ性で鹸化させて、ジカルボン酸無水物 I 4 9 を得た (工程 b) 。

20

【 0 7 3 2 】

工程 a) :

1 . 0 g (1 . 8 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - ブロモペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、0 . 8 g (3 . 6 ミリモル) の 4 , 4 - ジメトキシジフェニルアミンと、8 0 m g (0 . 0 8 ミリモル) のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) と、5 6 0 m g (0 . 9 ミリモル) の B I N A P と、3 4 0 m g (3 . 6 ミリモル) のナトリウム - t - ブチレートと、4 0 m l の乾燥トルエンとの混合物を、窒素下で 8 0 に加熱し、そして前記温度で 1 6 時間撹拌した。

30

【 0 7 3 3 】

溶剤を留去した後に、粗生成物をシリカゲル上で溶出剤としてジクロロメタンを用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【 0 7 3 4 】

0 . 2 g の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - [ビス (4 - メトキシ) フェニル] アミノペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドが、青色の固体の形で得られ、これは収率 1 5 % に相当した。

【 0 7 3 5 】

分析データ :

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 597 nm ;

MS (FD): m/z (相対強度) = 709,1 (100%) [M⁺].

40

【 0 7 3 6 】

工程 b) :

1 5 0 m g (0 . 2 ミリモル) の N - (2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 9 - [ビス (4 - メトキシ) フェニル] アミノペリレン - 3 , 4 - ジカルボン酸イミドと、0 . 6 5 g (1 0 . 0 ミリモル) の水酸化カリウムと、1 0 m l の t - ブタノールとの混合物を、還流温度にまで 1 6 時間加熱した。

【 0 7 3 7 】

4 0 に冷却した後に、反応混合物に 5 0 質量 % の酢酸を添加し、そしてこの温度で 1

50

時間攪拌した。生成物を水に沈殿させ、それを濾別し、水で中性になるまで洗浄し、乾燥させ、そしてシリカゲル上で塩化メチレンを溶出剤として用いたカラムクロマトグラフィーに供した。

【0738】

25 mg の化合物 I 49 が、青色の固体の形で得られ、これは収率 23 % に相当した。

【0739】

化合物 I 49 の分析データ：

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 474 (21 000) nm (M⁻¹cm⁻¹);

MS (FD): m/z (相対強度) = 549,1 (100%) [M⁺].

10

【0740】

II. リレン誘導体 I の使用

リレン誘導体 I の太陽電池における色素増感剤としての適性を試験するために、以下のよう太陽電池を製造した。

【0741】

基礎材料として、フッ素ドーブされた酸化スズ (FTO) で被覆された寸法 12 mm × 14 mm × 3 mm もしくは 25 mm × 15 mm × 3 mm の寸法を有するガラスプレート (Pilkington TEC8) を使用し、それを順次にガラス清浄剤、アセトン、そしてエタノールでそれぞれ 15 分間超音波浴において処理し、次いでエタノール中で貯蔵し、そして使用前に窒素流中で乾燥させた。

20

【0742】

対電極の製造のために、H₂PtCl₆ をイソプロパノール中に溶かした 5 mM 溶液 20 μ l を、均一に、穿孔を有する FTO ガラスプレートの被覆側に分配し、そして空気中での短時間の乾燥後に 380 ° で 30 分間焼成し、引き続き無塵貯蔵した。

【0743】

仕事電極の製造のために、以下のように実施した：

接着テープから、10 mm の直径の丸い穴を打ち抜いた。次いで、その接着テープをステンシルとして穿孔を有さない FTO ガラスプレートの被覆側に貼り付けた。次いで、ドクターブレードを用いて、主にそれぞれの半導体 - 金属酸化物からなるペーストを 1 回以上載せた。

30

【0744】

接着テープを取り除き、80 ° で短時間乾燥させた後に、その金属酸化物被覆されたガラスプレートを 450 ° で 30 分間焼成し、次いで 80 ° に冷却させ、有機溶剤中のそれぞれのリレン誘導体 I の 5×10^{-4} ないし 1×10^{-5} M の溶液中で 1 ~ 24 時間置いた。溶液から取り出したガラスプレートを、相応の溶剤ですすぎ洗いし、そして窒素流中で乾燥させた。

【0745】

仕事電極の製造のための更なる詳細は、実施例を参照すべきである。

【0746】

引き続き、それらのガラスプレートを、50 μ m 厚のヒートシールテープ (Surllyn (登録商標) 1702 ; デュポン社) で封止した。両方の電極間の間隙を、次いで穿孔を通じて、それぞれ実施例に示される電解質で満たした。

40

【0747】

更なるヒートシールテープでの穿孔の封止の後に、仕事電極と対電極との接触表面を銀導電性塗料で塗被し、そして銅接着テープ (3M) で貼り付けた。

【0748】

こうして製造されたセルは、0.32 cm² もしくは 0.502 cm² の活性表面を有していた。

【0749】

量子効率 (IPCE = 入射光子 - 電流変換効率) を、次いで、75 ワットのキセノンア

50

ークランプ (LOT - Oriel) と、1/8m のモノクロメーター (Spectra Pro - 2150i; Acton Research Corporation) と、トランスインピーダンスアンプ (Aescusoft GmbH Automation) と、ロックインアンプ 7265 (信号回収) とを用いて測定した。

【0750】

効率の測定のために、それぞれの電流/電圧-曲線を、Source Meter 2400 型 (Keithley Instruments Inc.) を、擬似太陽光として、ハロゲン・ランプ場 (Xenophot (登録商標) 64629; Osram) (実施例 1~3) での照射下で、又はキセノンランプ (300W Xe Arc Lamp、LSN252, LOT Oriel Gruppe) (実施例 4~5) での照射下で測定した。

10

【0751】

以下のリレン誘導体 I を試験した：

色素 A： 実施例 2 からのリレン誘導体 I 2

色素 B： 旧ドイツ国特許出願第 102005021362.6 号の実施例 1 に従って製造された、N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,6,9,14-テトラ[(4-t-オクチル)フェノキシ]テリレン-3,4:9,10-テトラカルボンモノイミド-無水物

色素 C： 旧ドイツ国特許出願第 102005021362.6 号の実施例 8 に従って製造された、N-(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,6,11,16-テトラ[(4-t-オクチル)フェノキシ]クアテリレン-3,4:13,14-テトラカルボンモノイミド-無水物

20

色素 D： 実施例 6 からのリレン誘導体 I 6

色素 E： 実施例 7 からのリレン誘導体 I 7

色素 F： 実施例 8 からのリレン誘導体 I 8

色素 G： 実施例 9 からのリレン誘導体 I 9

色素 H： 実施例 24 からのリレン誘導体 I 32

色素 I： 実施例 34 からのリレン誘導体 I 34

色素 J： 実施例 35 からのリレン誘導体 I 35

比較のために、その構造が、例えば J. Chem. Phys. B 107, 13280~13285 頁 (2003) に記載されているルテニウム錯体 N-179 (色素 V) を試験した。

30

【0752】

実施例 1

色素 B を、TiO₂-太陽電池において使用した。

【0753】

セル並びに使用物質の説明：

寸法 25mm x 15mm x 3mm の FTO 被覆されたガラスプレート

TiO₂ペースト Ti-Nanoxide HT (Solaronix SA)

焼成 (450 / 30 分) 後の TiO₂層厚： 9 μm

色素 B をトルエン中に溶かした 0.5 mM の溶液 (80 で浸漬)、浸漬時間は室温で 14 時間

40

電解質： メトキシプロピオンニトリル中、0.5 M の LiI、0.25 M のテトラブチルアンモニウムヨード、0.05 M の I₂

活性表面積： 0.502 cm²

比較のために、色素 V を、TiO₂-太陽電池において使用した。パラメーターは、特に記載がない限り、上述のパラメータと一致する。

【0754】

焼成後の TiO₂層厚： 17 μm

色素 V をエタノール中に溶かした 0.5 mM の溶液 (80 で浸漬)、浸漬時間は室温で 14 時間

50

電解質： アセトニトリル中、0.5 MのLiI、0.6 Mのテトラブチルアンモニウムヨード、0.05 Mの I_2 、0.5 Mの4-t-ブチル-ピリジン

両方の太陽電池を0.1ソーラー(0.1 Sonne)下で露光した。この場合に測定される電流/電圧-曲線を図1に示す。

【0755】

測定される効率 は、色素Bについては2.25%であり、色素Vについては5.06%であった。

【0756】

実施例2

色素Bを、ZnO-太陽電池において使用した。

10

【0757】

セル並びに使用物質の説明：

寸法12 mm×14 mm×3 mmのFTO被覆されたガラスプレート

ZnOペーストは、J. Phys. Chem. B 105, 5585~5587頁(2001)に記載の処方で製造した

焼成(350 / 30分)後のZnO層厚： 0.9 μm

色素BをN-メチルピロリドン中に溶かした0.5 mMの溶液、浸漬時間 50 で14時間

電解質： メトキシプロピオニトリル中、0.6 Mのテトラブチルアンモニウムヨード、0.05 Mの I_2

20

活性表面積： 0.32 cm²

該太陽電池を1ソーラー下で露光した。

【0758】

この場合に測定される電流/電圧-曲線を図2に示す。

【0759】

測定された効率 は、0.54%であった。

【0760】

実施例3

色素A、B及びCを、それぞれTiO₂-太陽電池において使用した。

【0761】

30

セル並びに使用物質の説明：

寸法25 mm×15 mm×3 mmのFTO被覆されたガラスプレート

25 nmのTiO₂粒度を有するTiO₂ペースト(ECN)

焼成(450 / 30分)後のTiO₂層厚： 4 μm

それぞれの色素をトルエン中に溶かした0.5 mMの溶液(80 で浸漬)、浸漬時間は室温で14時間

電解質： メトキシプロピオニトリル中、0.5 MのLiI、0.05 Mの I_2 、0.5 Mの4-t-ブチルピリジン

活性表面積： 0.502 cm²

比較のために、色素Vを、TiO₂-太陽電池において使用した。パラメーターは、特に記載がない限り、上述のパラメータと一致する。

40

【0762】

焼成後のTiO₂層厚： 17 μm

色素Vをエタノール中に溶かした0.5 mMの溶液(80 で浸漬)、浸漬時間は室温で14時間

電解質： アセトニトリル中、0.5 MのLiI、0.6 Mのテトラブチルアンモニウムヨード、0.05 Mの I_2 、0.5 Mの4-t-ブチル-ピリジン

全ての太陽電池を0.1ソーラー(0.1 Sonne)下で露光した。

【0763】

それぞれ測定されたIPCE曲線を図3に示す。色素Cについて得られた曲線を、その

50

際、別の色素の曲線と照らし合わせた。

【0764】

測定された効率 は、色素Aについては1.6%であり、色素Bについては2.2%であり、色素Cについては0.6%であり、そして色素Vについては5%であった。

【0765】

実施例4

色素D、E、F、G及びHを、TiO₂太陽電池において使用した。

【0766】

セル並びに使用物質の説明：

寸法25mm×15mm×3mmのFTO被覆されたガラスプレート

TiO₂ペースト Ti-Nanoxide HT (Solaronix SA)

焼成(450 / 30分)後のTiO₂層厚： 9~10 μm

色素をジクロロメタン中に溶かした0.5mMの溶液(80 で浸漬)、浸漬時間は室温で14時間

電解質： アセトニトリル中、0.1MのLiI、0.6Mのテトラブチルアンモニウムヨード、0.05MのI₂、0.5Mの4-t-ブチル-ピリジン

活性表面積： 0.502 cm²

比較のために、色素Vを、TiO₂-太陽電池において使用した。パラメーターは、特に記載がない限り、上述のパラメータと一致する。

【0767】

焼成後のTiO₂層厚： 9~10 μm

色素Vをエタノール中に溶かした0.5mMの溶液(80 で浸漬)、浸漬時間は室温で14時間

電解質： アセトニトリル中、0.1MのLiI、0.6Mの2,3-ジメチル-1-プロピルイミダゾリウムヨード、0.05MのI₂、0.5Mの4-t-ブチル-ピリジン

両方の太陽電池を1.0ソーラー下で露光した。この場合に測定される電流/電圧-曲線を図4に示す。

【0768】

測定された効率 は、色素Vについては6.0%であり、色素Hについては4.4%であり、色素Eについては3.9%であり、色素Fについては3.2%であり、色素Dについては2.4%であり、そして色素Gについては2.0%であった。

【0769】

実施例5

色素I及びJを、それぞれTiO₂-太陽電池において使用した。

【0770】

セル並びに使用物質の説明：

寸法25mm×15mm×3mmのFTO被覆されたガラスプレート

25nmのTiO₂粒度を有するTiO₂ペースト(ECN)

焼成(450 / 30分)後のTiO₂層厚： 9~10 μm

それぞれの色素を(色素I)中に又はジクロロメタン(色素J)中に溶かした0.5mMの溶液(80 で浸漬)、浸漬時間は室温で14時間

電解質： 3-メトキシプロピオンニトリル中、0.5MのLiI、0.25Mのテトラブチルアンモニウムヨード、0.05MのI₂

活性表面積： 0.502 cm²

両方の太陽電池を0.1ソーラー下で露光した。それぞれ測定されたIPCE曲線を図5に示す。

【0771】

測定される効率 は、色素Iについては1.0%であり、色素Jについては0.7%であった。

【図面の簡単な説明】

【 0 7 7 2 】

【図 1】図 1 は、実施例 1 で測定された電流 / 電圧 - 曲線を示す。

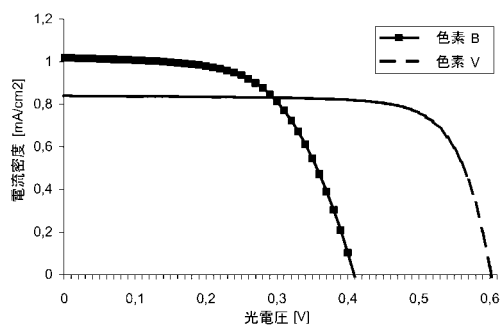
【図 2】図 2 は、実施例 2 で測定された電流 / 電圧 - 曲線を示す。

【図 3】図 3 は、実施例 3 で測定された I P C E 曲線を示す。

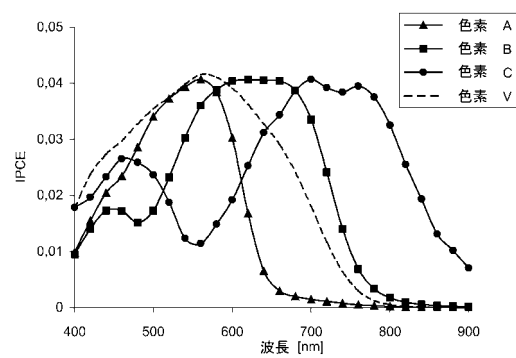
【図 4】図 4 は、実施例 4 で測定された電流 / 電圧 - 曲線を示す。

【図 5】図 5 は、実施例 5 で測定された I P C E 曲線を示す。

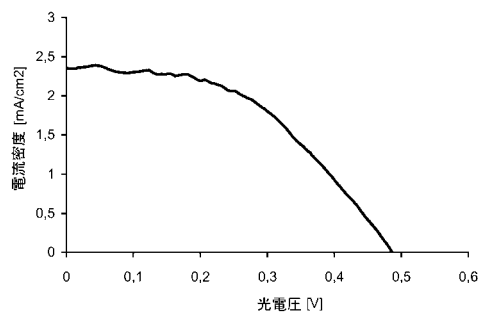
【図 1】



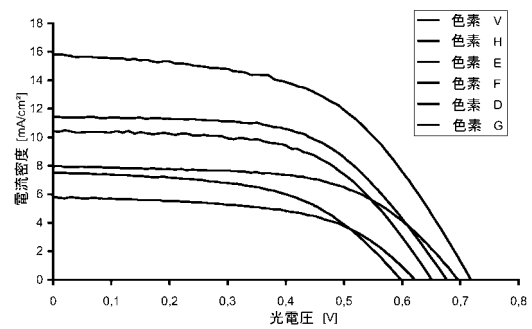
【図 3】



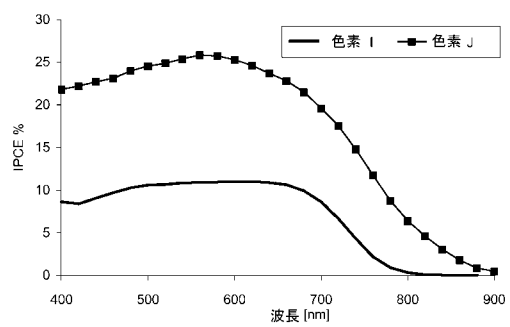
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 D 471/06	(2006.01)	C 0 7 D 471/06	
C 0 7 D 417/14	(2006.01)	C 0 7 D 417/14	
C 0 7 D 417/04	(2006.01)	C 0 7 D 417/04	
C 0 7 D 409/14	(2006.01)	C 0 7 D 409/14	
C 0 7 D 413/04	(2006.01)	C 0 7 D 413/04	
C 0 7 D 405/12	(2006.01)	C 0 7 D 405/12	
C 0 7 D 405/04	(2006.01)	C 0 7 D 405/04	
H 0 1 M 14/00	(2006.01)	H 0 1 M 14/00	P
H 0 1 L 31/00	(2006.01)	H 0 1 L 31/00	Z

(73)特許権者 390040420

マックス - プランク - ゲゼルシャフト・ツァ・フェルデルング・デア・ヴィッセンシャフテン・エー・ファオ

Max - Planck - Gesellschaft zur Foerderung der Wissenschaften e.V.

ドイツ80539ミュンヘン、ホーフガルテンシュトラッセ8番

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ニール グレゴリー スキラー

ドイツ連邦共和国 マインツ ハイリヒグラープガッセ 5

(72)発明者 フェリックス アイケマイアー

ドイツ連邦共和国 マンハイム 1 ハー 2

(72)発明者 ヤン シェーネボーム

ドイツ連邦共和国 マンハイム カール - マルクス - シュトラッセ 1 8

(72)発明者 ジャンキアン クー

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ファン - ライデン - シュトラッセ 2 4

(72)発明者 マルティン ケーネマン

ドイツ連邦共和国 マンハイム ユリウス - レーバー - シュトラッセ 5

(72)発明者 クラウス ミュレン

ドイツ連邦共和国 ケルン ガイスベルクシュトラッセ 1 3 9

(72)発明者 チェン リー

ドイツ連邦共和国 マインツ ヤーコブ - ヴェルダー - ヴェーク 3 8

(72)発明者 アンドレアス ヘルマン

ドイツ連邦共和国 ヴィースバーデン カルンヴェーク 9アー

(72)発明者 ペーター エルク

ドイツ連邦共和国 フランケンタール カール - シュピッツヴェーク - シュトラッセ 5アー

(72)発明者 ゲーロ ノルトマン

ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク シュレーダーシュトラッセ 2 0アー

(72)発明者 アルフレッド クーン

ドイツ連邦共和国 ダンシュタット - シャウエルンハイム アルベルト - シュヴァイツァー - シュ
トラーセ 28

(72)発明者 アンデルス ハークフェルト

スウェーデン国 ビョルクリンゲン スクッテュンゲ ケットグリント (番地なし)

(72)発明者 トーマス エドヴィンソン

スウェーデン国 ウプサラ ピロートガタン 18

審査官 三上 晶子

(56)参考文献 特開2001-093589(JP, A)

特開2000-243463(JP, A)

特表2004-506635(JP, A)

特表2002-534552(JP, A)

特表2002-527517(JP, A)

特開平07-089962(JP, A)

特開昭56-169691(JP, A)

特表2004-518738(JP, A)

西独国特許出願公開第03703513(DE, A)

FERRERE, S. et al, New perylenes for dye sensitization of TiO₂, New Journal of Chemistry, 2002年, Vol.26, No.9, pp.1155-1160

FERRERE, S. et al, Development of new dyes for the dye sensitized solar cell, Proceedings - Electrochemical Society(2001), 2001-10, 2001年, 2001-10, p.161-172

TIAN, H. et al, Wide spectral photosensitization for SnO₂ nanoporous electrode with soluble perylene derivatives and cyanine dyes, Synthetic Metals, 2001年, Vol.121, No.1-3, pp.1557-1558

FERRERE, S. et al, Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives, Journal of Physical Chemistry B, 1997年, Vol.101, No.23, pp.4490-4493

NOLDE, F. et al, Synthesis and modification of terrylenediimides as high-performance fluorescent dyes, Chemistry--A European Journal, 2005年 6月, Vol.11, No.13, pp.3959-3967

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D309/00 - 315/00

C07D217/00 - 227/12

C07D401/00 - 421/14

C07D471/00 - 471/22

C07D487/00 - 491/22

H01M 12/00 - 16/00

H01L 31/04 - 31/06

CAPLUS/REGISTRY(STN)