

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 11 月 3 日 (03.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/102967 A1

(51) 国際特許分類: C07C 1/26, C07B 61/00, C07C 15/50, 41/30, 43/215, C07D 333/08

魚川市大字青海 2 2 0 9 番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/007717

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本 鋼業ビル Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2005 年 4 月 22 日 (22.04.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2004-127882 2004 年 4 月 23 日 (23.04.2004) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1008455 東京都千代田区有楽町一丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 隆一 (YAMAMOTO, Takakazu) [JP/JP]; 〒2240007 神奈川県横浜市都筑区荏田南四丁目 2 6 番 1 8 号 Kanagawa (JP). 安田 ▲ 琢 ▼ 磨 (YASUDA, Takuma) [JP/JP]; 〒1130021 東京都文京区本駒込 5-6-11-206 Tokyo (JP). 清水 紀弘 (SHIMIZU, Norihiro) [JP/JP]; 〒3778520 群馬県渋川市中村 1 1 3 5 番地 電気化学工業株式会社 渋川工場内 Gunma (JP). 増子 芳弘 (MASHIKO, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県系

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING π -CONJUGATED COMPOUND

(54) 発明の名称: π 共役化合物の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a π -conjugated compound, which is easy and attains a high yield. A specific halogenated butadiene is reacted with a compound (substituted compound) having a halogen or a reactive group in a solvent in the presence of a metal and/or a metal compound to obtain a π -conjugated compound. The metal and/or metal compound preferably is any of elemental nickel, palladium, and copper, compounds and complexes of these metals, and mixtures of these. The halogenated butadiene preferably is 2,3-dichloro-1,3-butadiene and/or 2,3-dibromo-1,3-butadiene. The substituted compound preferably is one having a heterocyclic aromatic group or aromatic hydrocarbon group. The reactive group of the substituted compound preferably is any of a functional group containing magnesium, tin, or boron, a vinyl group, and an ethynyl group.

(57) 要約: π 共役化合物を製造するにあたって、簡便で、収率が高い製造方法を提供する。 溶媒中、金属及び/または金属化合物の存在下で、特定のハロゲン化ブタジエンと、ハロゲンまたは反応性基を有する化合物 (置換化合物) を反応させて、 π 共役化合物を得る。金属及び/または金属化合物が、ニッケル、パラジウム及び銅の、単体、化合物、錯体又はこれらの混合物のいずれかであることが好ましく、ハロゲン化ブタジエンが、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン及び/または 2, 3-ジブromo-1, 3-ブタジエンであるものが好ましい。また、置換化合物が、複素環芳香族基、炭化水素芳香族基を有するものが好ましく、置換化合物の反応性基が、マグネシウム、スズ若しくはホウ素を含む官能基、ビニル基またはエチニル基のいずれかであるものが好ましい。

WO 2005/102967 A1

明 細 書

 π 共役化合物の製造方法

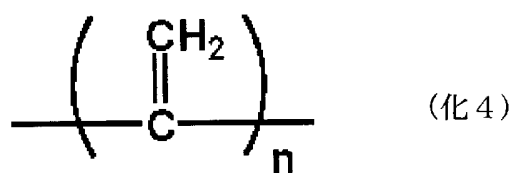
技術分野

[0001] 本発明は、 π 共役化合物の新規な製造方法に関し、詳しくは分子内に π 共役構造の一種である交差共役 (cross-conjugation) 構造を含む π 共役化合物の新規な製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリアセチレンに代表される二重結合が交互に配置されたポリマーは、 π 電子が分子構造全体に広がったポリマー (π 共役ポリマー) であり、電気的あるいは光学的機能材料などとして注目されている。一方、最近になって、一般式(化4)に示す炭素炭素結合に炭素炭素二重結合が交差して結合した構造を芳香族置換基で挟むと、 π 共役系となることが認識され(以下、しばしば交差共役構造という)、分子内に交差共役構造を持つ幾つかの化合物やオリゴマーを合成する手段が知られている(例えば、非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3または非特許文献4参照)。しかし、これらの手段にあつては、合成ルートが複雑であること、収率が低いことなどの理由から実用性に問題があり、交差共役構造を持つ化合物の新たな合成方法の開発が切望されている。

[化1]



(式中、nは1以上、好ましくは、2～1000の整数を表す。)

[0003] 非特許文献1:M. Klokkenburg et al., Chem. Eur. J., 9, 3544～3554(2003年)

非特許文献2:M. R. Bryce et al., Chem. Eur. J., 6, 1955～1962(2000年)

非特許文献3:S. Fielder et al., Angew. Chem. Int. Ed., 39, 4331~4333 (2000)

非特許文献4:J. Nakayama et al., Chem. Lett., 1173~1176 (1985)

発明の開示

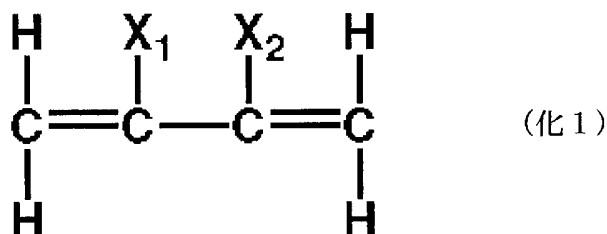
発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、簡便で、収率が高い π 共役化合物の製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

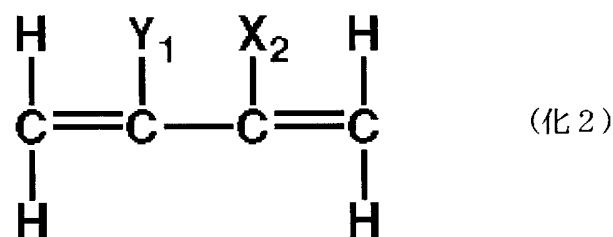
[0005] 溶媒中、金属及び／または金属化合物の存在下で、一般式(化1)で示したハロゲン化ブタジエンと、ハロゲンまたは反応性基を有する化合物(以下、置換化合物という)と、を反応させて、一般式(化2)及び／または一般式(化3)で示した π 共役化合物を得ることを特徴とする π 共役化合物の製造方法により上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成させた。

[化2]



[0006] (式中、 X_1 と X_2 は、それぞれハロゲン原子を表し、同じものであっても異なるものであってもよい。)

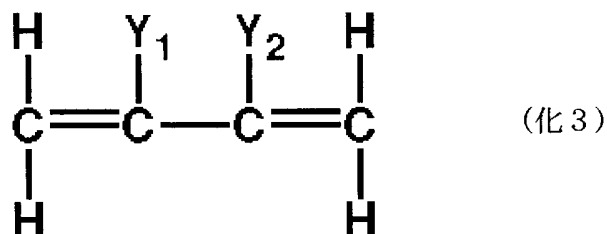
[0007] [化3]



[0008] (式中、 X_2 はハロゲン原子を表す。また、 Y_1 は置換化合物から、ハロゲン、反応性基

または反応性基の水素を取り除いた基を表す。)

[0009] [化4]



[0010] (式中、 Y_1 、 Y_2 は、それぞれ置換化合物から、ハロゲン、反応性基または反応性基末端の水素原子を取り除いた基を表す。)

[0011] 更には、金属及び／または金属化合物が、ニッケル、パラジウム若しくは銅の、単体、化合物、錯体またはこれらの混合物のいずれかであることが好ましく、ハロゲン化ブタジエンが2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン及び／または2, 3-ジブromo-1, 3-ブタジエンであるものが好ましい。また、置換化合物が、複素環芳香族基または炭化水素芳香族基を有するものが好ましく、置換化合物の反応性基が、マグネシウム、スズ若しくはホウ素を含む官能基、ビニル基またはエチニル基のいずれかであるものが好ましい。

発明の効果

[0012] 本発明の π 共役化合物の製造方法によれば、 π 共役化合物を、簡便で、高い収率で製造することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例1における ^1H -NMRスペクトル測定結果

[図2]実施例1における ^{13}C -NMRスペクトル測定結果

[図3]実施例2における ^1H -NMRスペクトル測定結果

[図4]実施例3における ^1H -NMRスペクトル測定結果

[図5]実施例3における ^{13}C -NMRスペクトル測定結果

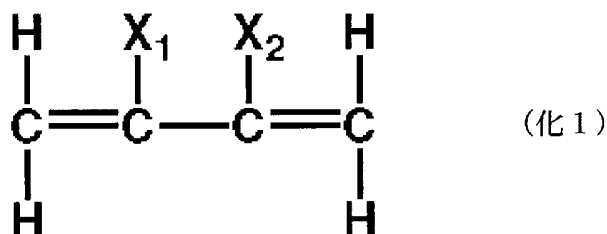
発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明は、ハロゲン化ブタジエンの少なくとも一つのハロゲン原子を、特定の化合

物に置き換えることにより、分子内に交差共役構造を有する π 共役化合物を得ることを特徴とするものである。

[0015] ハロゲン化ブタジエンは、一般式(化1)で表される2, 3-ジハロゲノ-1, 3-ブタジエンであり、具体的には、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジブromo-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジオウド-1, 3-ブタジエンなどがある。溶媒中のハロゲン化ブタジエンの濃度は特に限定されないが、一般には、0.01~5モル/リットル、好ましくは0.03~0.5モル/リットルがよい。

[0016] [化5]



[0017] (式中、 X_1 と X_2 は、それぞれハロゲン原子を表し、同じものであっても異なるものであってもよい。)

[0018] 本発明における金属及び／または金属化合物は、ニッケル、パラジウム若しくは銅の、単体、化合物、錯体またはこれらの混合物が好ましく用いられる。ニッケル化合物としては、具体的には、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル($\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$)、テトラキス(トリターシャリーブチルホスフィン)ニッケル($\text{Ni}(\text{Pt-Bu}_3)_4$)、テトラキス(ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル($\text{Ni}(\text{cod})_2$)、 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ あるいは NiCl_2 または NiBr_2 を含む系に中性配位子、例えば、トリフェニルホスフィン、トリターシャリーブチルホスフィン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンまたは含窒素配位子などを加えることにより生成するニッケル錯体(例えば $\text{Ni}(\text{cod})(\text{bpy})$ (式中、bpyはビピリジルを表す)、 $\text{Ni}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_m$ 、 $\text{Ni}(\text{cod})(\text{Pt-Bu}_3)_m$ (各式中、mは正数を示す)、 $\text{NiCl}_2(\text{bpy})$ 、 $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (式中、dpppはジフェニルホスフィノプロパンを表す))などが挙げられる。パラジウム化合物としては、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)、テトラキス(トリターシャリーブチルホスフィン)パラジウム($\text{Pd}(\text{Pt-Bu}_3)_4$)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム($\text{PdCl}_2(\text{P}$

Ph_3P)₂)、ジクロロビス(ジフェホスフィンエタン)パラジウム($\text{PdCl}_2(\text{dppe})_2$) (ここでdppeはジフェホスフィンエタンを表す)、パラジウムアセテート($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ を含む系に中性配位子、例えば、トリフェニルホスフィン、トリターシャリーブチルホスフィンなどを加えることにより生成するパラジウム錯体(例えば、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムアセテート、ビス(トリターシャリーブチルホスフィン)パラジウムアセテートなど)などが挙げられる。銅化合物としては、例えば、塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅などのハロゲン化銅、ハロゲン化銅に中性配位子である、例えば、トリフェニルホスフィンが配位したクロロ(トリフェニルホスフィン)銅、ブromo(トリフェニルホスフィン)銅などが挙げられる。また、しばしば、塩基性のアルキルアミン化合物、 Na_2CO_3 や K_2CO_3 などが併用される。これら金属及び／または金属化合物の好ましい使用量は次の通りである。 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ などのゼロ価ニッケル錯体を用いてハロゲン化芳香族化合物とハロゲン化ブタジエンの双方を脱ハロゲン化する場合は、反応基質(ハロゲン化ブタジエン)の仕込モル数の二倍以上である。二価のニッケル錯体を用いる場合は、反応基質に対して0.1～10モル%、好ましくは1～5モル%である。銅錯体は、反応基質に対して0.1～10モル%、好ましくは1～5モル%である。パラジウム錯体は、反応基質に対して0.1～10モル%、好ましくは1～5モル%である。塩基性化合物は、反応基質の等モル以上である。

- [0019] 置換化合物は、単核及び／または多核の炭化水素芳香族基、単核及び／または多核の複素環芳香族などの分子内の1つのsp²炭素原子に、ハロゲン、官能基または末端に水素を有する官能基を結合させたものである。単核及び／または多核の炭化水素芳香族基として具体的には、フェニレン、ナフタレン、フルオレン、アセナフテン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、ピレン、ペリレン、ルブレン、クリセンなどがある。単核及び／または多核の複素環芳香族基の一例としては、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、テトラゼンなどがある。また、ベンゾ縮合環系である、例えば、ベンゾキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール、キノリン、イソキノリン、シンノリン、キナゾリン、フタラジン、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアジン、フェ

ナジン、フェナントリジン、アクリジン、カルバゾール、ジフェニレンオキシドなども本発明に含まれる。更には、本発明の目的とするハロゲン、反応性基または反応性基の末端水素の脱離反応を阻害しない範囲で、前記した一群の内部基が、ハロゲンまたは反応性基以外の別の置換基で置換されていてもよい。一例を挙げれば、炭素数が1～20の(チオ)アルコキシ基、(チオ)アリールオキシ基、アルコシカルボニル、アリールオシカルボニル、ポリ(アルキレンオキシ)、アルキル(アリール)スルホニル基などがあり、これらも本発明に含まれる。

[0020] 置換化合物の官能基は、ハロゲンまたは、反応性基としてマグネシウム、スズ、ホウ素、亜鉛またはケイ素を含む置換基、または、ビニル基またはエチニル基が好ましい。ハロゲンの一例としては、塩素、臭素、ヨウ素などがある。マグネシウム、スズ、ホウ素、亜鉛若しくはケイ素を含む置換基の一例を挙げれば、マグネシウムを含む置換基とは $-\text{MgX}$ (ここで、Mgはマグネシウム、Xは塩素、臭素、ヨウ素である) である。スズを含む置換基とは $-\text{SnR}_3$ (ここで、Snはスズ、Rは炭素数1～6のヒドロカルビルである) である。ホウ素を含む置換基とは $-\text{BL}_2$ (ここで、Bはホウ素、LはOH、または、 OR' (R'は炭素数1～6のヒドロカルビルまたは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、及び、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ の様に結合している)、または、炭素数1～20のヒドロカルビルである) である。亜鉛を含む置換基とは $-\text{ZnX}$ (ここで、Znは亜鉛、Xは塩素、臭素、ヨウ素である) である。ケイ素を含む置換基とは $-\text{SiR}'_3$ (ここで、Siはケイ素、R'は炭素数1～6のアルキルである) などがある。

[0021] 置換化合物の添加量は、本発明の π 共役化合物を定量的に合成する観点から、ハロゲン化ブタジエンに対して、2倍モル量以上とすることが好ましい。

[0022] 本発明における、ハロゲン化ブタジエンと置換化合物の反応とは、ハロゲン化ブタジエンの少なくとも一つのハロゲンを取り除き、置換化合物のハロゲン、反応性基または反応性基末端の水素を取り除き、これら分子同士の炭素炭素結合を生成させる反応である。この反応は、公知の有機合成反応から適宜選択して用いることができ、具体的には、ニッケル錯体存在下で双方のハロゲンが脱離し炭素炭素結合を生成する反応(例えば、T. Yamamoto et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 2091 (1978) 参照)、ニッケル錯体存在下でハロゲンと $-\text{MgX}$ 基が脱離し炭素炭素結合

を生成するグリニャールカップリング反応(例えば、K. Tamao et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 1958(1976)参照)、パラジウム錯体存在下でハロゲンと $-\text{SnR}_3$ 基が脱離し炭素炭素結合を生成するStilleカップリング反応(例えば、J. K. Stille, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 25, 508(1986)参照)、ハロゲンと $-\text{BL}_2$ 基を脱離し炭素炭素結合を生成するSuzukiカップリング反応(例えば、N. Miyaura et al., Synth. Commun., 11, 513(1981)参照)、パラジウム錯体とアルキルアミン存在下でハロゲンを芳香族ビニル基に置換するHeck-Mizorogiカップリング反応や、パラジウム錯体と銅錯体とアルキルアミン共存下でハロゲンを芳香族エチニル基に置換するSonogashiraカップリング反応(例えば、K. Sonogashira et al., Tetrahedron Lett., 50, 4467(1975))などがある。

[0023] 本発明の溶媒は、金属及び／または金属化合物の安定性や溶解性、反応温度、溶媒の沸点などを考慮し、適宜選択して用いればよい。具体的には、トルエン、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、アニソール、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ピリジン、水などがある。

[0024] 反応温度は室温から120℃の範囲が好ましく採用される。反応時間は、特に制限されず、任意に選定できる。経済的観点からは0.1～24時間の範囲が好ましく採用される。また、本発明の π 共役化合物にあつては、シス体、トランス体若しくはミセル体のいずれの形態であつてもよい。

実施例

[0025] 以下、実施例により本発明を説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。

[0026] [実施例1]

本実施例は、ハロゲン化ブタジエンとして2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、置換化合物として sp^2 炭素原子に結合する官能基 $-\text{MgBr}$ を有するチオフェン、金属触媒として[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ジクロロニッケル(II)を例とした場合のものである。

[置換化合物の合成]

蒸留したテトラヒドロフラン20mlに、金属マグネシウム2.53g(104mmol)を加えて

攪拌、溶解させた。これとは別に、蒸留したテトラヒドロフラン50mlに、2-ブロモチオフェン(Aldrich製) 15.65g (96mmol)を添加して溶解させた後、これらの溶液を混合し、60℃で24時間反応させて置換化合物を得た。

[π 共役化合物の合成]

蒸留したテトラヒドロフラン25mlに、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン(電気化学工業株式会社製) 5g (約40mmol)、上記置換化合物及び[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ジクロロニッケル(II) 0.5g (1mmol)を添加して反応液を得た。得られた反応液を室温で30分間保持し、50℃で24時間反応させた後、過剰量の純水を添加して抽出洗浄、ろ過、カラム分離、減圧乾燥して、淡黄色で油状の π 共役化合物を得た。収率は65%であった。

[^1H -NMR、 ^{13}C -NMRスペクトルによる同定]

得られた反応生成物の一部を重クロロホルムに溶解し、分子構造と結合状態を ^1H -NMRスペクトルと ^{13}C -NMRスペクトルで同定した。 ^1H -NMRスペクトルを図1に、 ^{13}C -NMRスペクトルを図2に示す。

ピークの帰属と化学シフトは以下の通りである。 ^1H -NMR: δ 7.16 (dd, 4.8Hz, 1.2Hz, 2H)、6.94 (dd, 3.6Hz, 1.2Hz, 2H)、6.89 (dd, 4.8Hz, 3.6Hz, 2H)、5.62 (d, 1.2Hz, 2H)、5.25 (d, 1.2Hz, 2H)。 ^{13}C -NMR: δ 143.45、142.39、127.35、125.97、124.82、114.21。図1の基準は CDCl_3 : 7.26ppm (CDCl_3 の不純物ピーク)、図2の基準は CDCl_3 : 77.0ppm (三本の中心ピーク)である。NMRスペクトルより、反応生成物は2, 3-ビス(2-チエニル)-1, 3-ブタジエンであること、すなわち、本発明の目的とする分子内に交差共役構造を有する π 共役化合物であることが確認された。また、元素分析より元素組成が合致することを確認した。

[0027] [実施例2]

ハロゲン化ブタジエンとして2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、置換化合物として sp^2 炭素原子に結合する官能基-MgBrを有するフェニレン、金属触媒として[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ジクロロニッケル(II)を例とした場合である。

[置換化合物の合成]

蒸留したテトラヒドロフラン20mlに、金属マグネシウム2.78g(115mmol)を加えて攪拌、溶解させた。これとは別に、蒸留したテトラヒドロフラン25mlに、ブロモベンゼン15.70g(100mmol)を添加して溶解させた後、これらの溶液を混合し、60℃で24時間反応させて置換化合物を得た。

[π 共役化合物の合成]

蒸留したテトラヒドロフラン25mlに、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン(電気化学工業株式会社製)5g(約40mmol)、上記置換化合物及び[1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ジクロロニッケル(II)0.5g(1mmol)を添加して反応液を得た。得られた反応液を室温で30分間保持し、60℃で24時間反応させた後、過剰量の純水を添加して抽出洗浄、ろ過、カラム分離、減圧乾燥して、白色固体の π 共役化合物を得た。収率は52%であった。

[^1H -NMRスペクトルによる同定]

得られた反応生成物の一部を重クロロホルムに溶解し、分子構造と結合状態を ^1H -NMRスペクトルで同定した。 ^1H -NMRスペクトルを図3に示す。ピークの帰属と化学シフトは以下の通りである。 δ 7.39(dd, 8.4Hz, 1.6Hz, 4H), 7.26-7.21(m, 6H), 5.54(d, 1.6Hz, 2H), 5.31(d, 1.6Hz, 2H)。反応生成物は2,3-ジフェニル-1,3-ブタジエンであることが確認された。

[0028] [実施例3]

ハロゲン化ブタジエンとして2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、置換化合物として sp^2 炭素原子に結合する官能基-MgBrを有する1-ブロモ-4-ドデシロキシベンゼン、金属触媒として[1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ジクロロニッケル(I)を例とした場合である。

[置換化合物の合成]

蒸留したテトラヒドロフラン20mlに、金属マグネシウム2.78g(115mmol)を加えて攪拌、溶解させた。これとは別に、蒸留したテトラヒドロフラン25mlに、1-ブロモ-4-ドデシロキシベンゼン36.04g(106mmol)を添加して溶解させた後、これらの溶液を混合し、60℃で24時間反応させて置換化合物を得た。

[π 共役化合物の合成]

蒸留したテトラヒドロフラン25mlに、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン(電気化学工業株式会社製) 5g(約40mmol)、上記置換化合物及び[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]ジクロロニッケル(II) 0. 5g(1mmol)を添加して反応液を得た。得られた反応液を室温で30分間保持し、60℃で24時間反応させた後、過剰量の純水を添加して抽出洗浄、ろ過、カラム分離、減圧乾燥して、白色固体の π 共役化合物を得た。収率は64%であった。

[^1H -NMR、 ^{13}C -NMRスペクトルによる同定]

得られた反応生成物の一部を重クロロホルムに溶解し、分子構造と結合状態を ^1H -NMRスペクトルと ^{13}C -NMRスペクトルで同定した。 ^1H -NMRスペクトルを図3の下に、 ^{13}C -NMRスペクトルを図4に示す。ピークの帰属と化学シフトは以下の通りである。 ^1H -NMR: δ 7. 29(d, 8. 8Hz, 4H), 6. 77(d, 8. 8Hz, 4H), 5. 46(d, 1. 6Hz, 2H), 5. 21(d, 1. 6Hz, 2H), 3. 90(t, 6. 4Hz, 4H), 1. 74(m, 4H), 1. 42-1. 25(m, 36H), 0. 88(t, 6. 8Hz, 6H)。 ^{13}C -NMR: δ 158. 57, 149. 38, 132. 36, 128. 38, 114. 07, 114. 04, 67. 95, 31. 97, 29. 71, 29. 69, 29. 65, 29. 63, 29. 45, 29. 40, 29. 34, 26. 11, 22. 75, 14. 19。反応生成物は2, 3-ビス(4-ドデシロキシフェニル)-1, 3-ブタジエンであることが確認された。また、元素分析より元素組成が合致することを確認した。

産業上の利用可能性

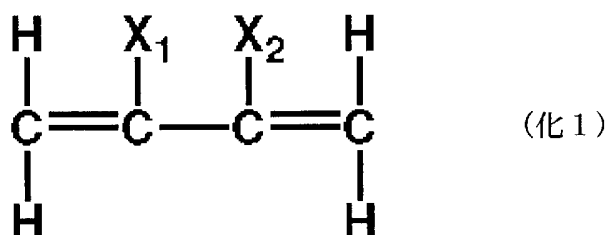
[0029] 本発明により得られる π 共役化合物は、 π 共役ポリマー合成や医薬原料合成などの前駆体として利用可能である。

なお、本出願の優先権主張の基礎となる日本特許願2004-127882号(2004年4月23日に日本特許庁に出願)の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

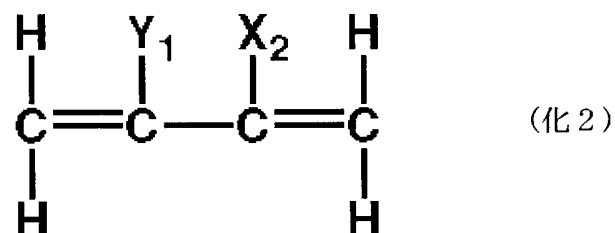
- [1] 溶媒中、金属及び／または金属化合物の存在下で、一般式(化1)で示したハロゲン化ブタジエンと、ハロゲンまたは反応性基を有する化合物と、を反応させて、一般式(化2)及び／または一般式(化3)で示した π 共役化合物を得ることを特徴とする π 共役化合物の製造方法。

[化1]



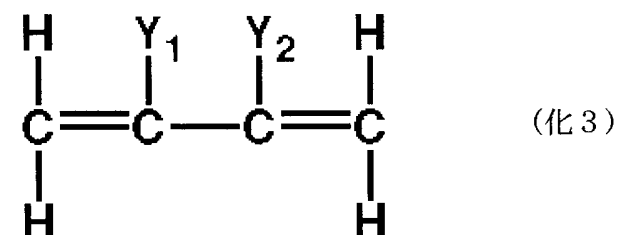
(式中、 X_1 と X_2 は、それぞれハロゲン原子を表し、同じものであっても異なるものであってもよい。)

[化2]



(式中、 X_2 はハロゲン原子を表す。また、 Y_1 はハロゲンまたは反応性基を有する化合物から、ハロゲン、反応性基または反応性基の水素を取り除いた基を表す。)

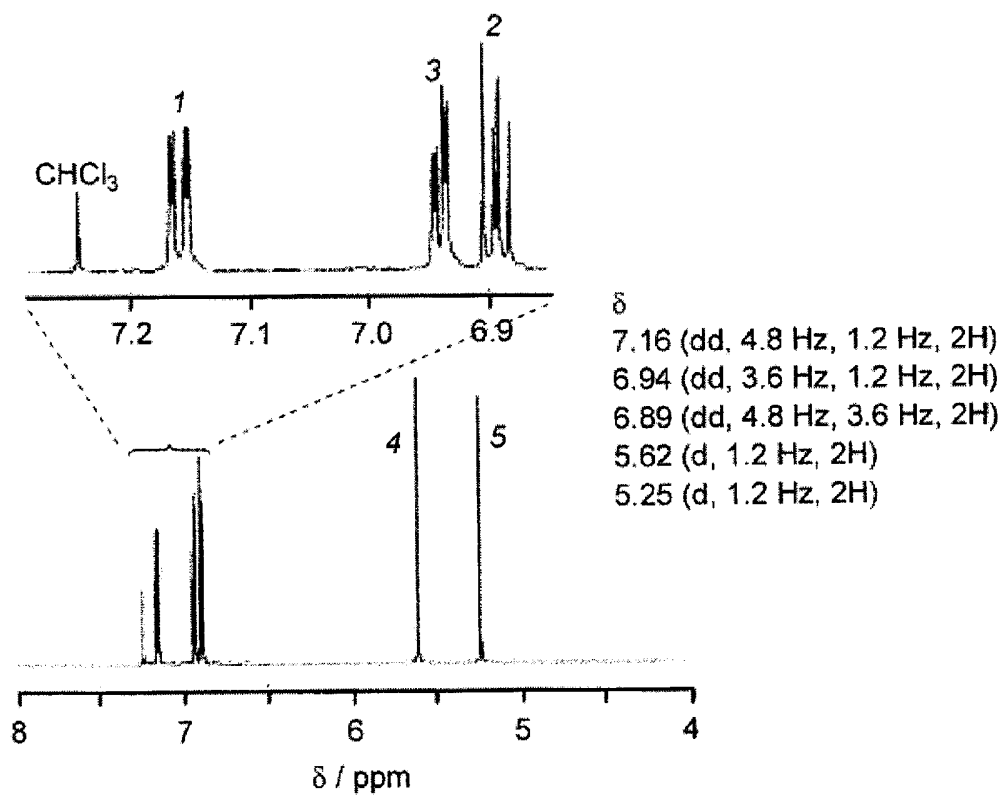
[化3]



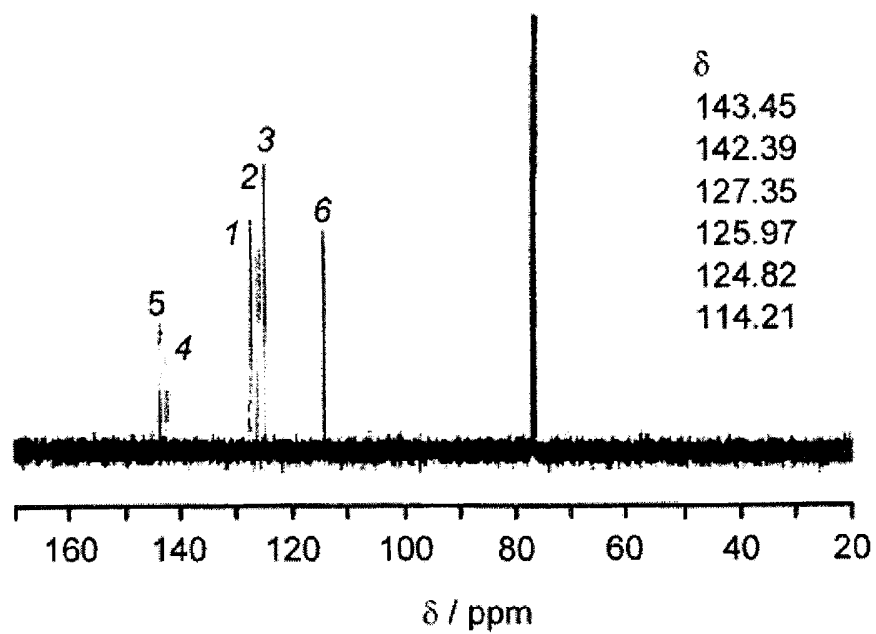
(式中、 Y_1 、 Y_2 は、それぞれハロゲンまたは反応性基を有する化合物から、ハロゲン、反応性基または反応性基の水素を取り除いた基を表す。)

- [2] 反応性基が、マグネシウム、スズ若しくはホウ素を含む官能基、ビニル基またはエチニル基のいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の π 共役化合物の製造方法。
- [3] 金属及び／または金属化合物が、ニッケル、パラジウム若しくは銅の単体、化合物、錯体またはこれらの混合物のいずれかであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の π 共役化合物の製造方法。
- [4] 一般式(化2)及び／または一般式(化3)中の Y_1 及び Y_2 が、複素環芳香族基、炭化水素芳香族基、複素環芳香族ビニル基、炭化水素芳香族ビニル基、複素環芳香族エチニル基または炭化水素芳香族エチニル基のいずれかであることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の π 共役化合物の製造方法。
- [5] ハロゲン化ブタジエンが、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン及び／または2, 3-ジブromo-1, 3-ブタジエンであることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の π 共役化合物の製造方法。
- [6] π 共役化合物が、シス体、トランス体またはミセル体である請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の π 共役化合物の製造方法。
- [7] 請求項1～請求項6のいずれか一項に記載の製造方法で製造された π 共役化合物。

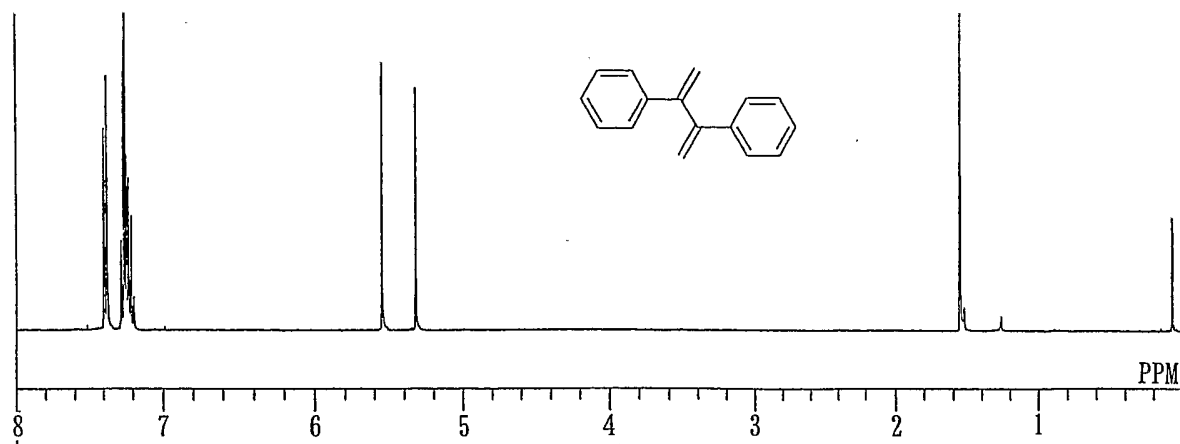
[図1]



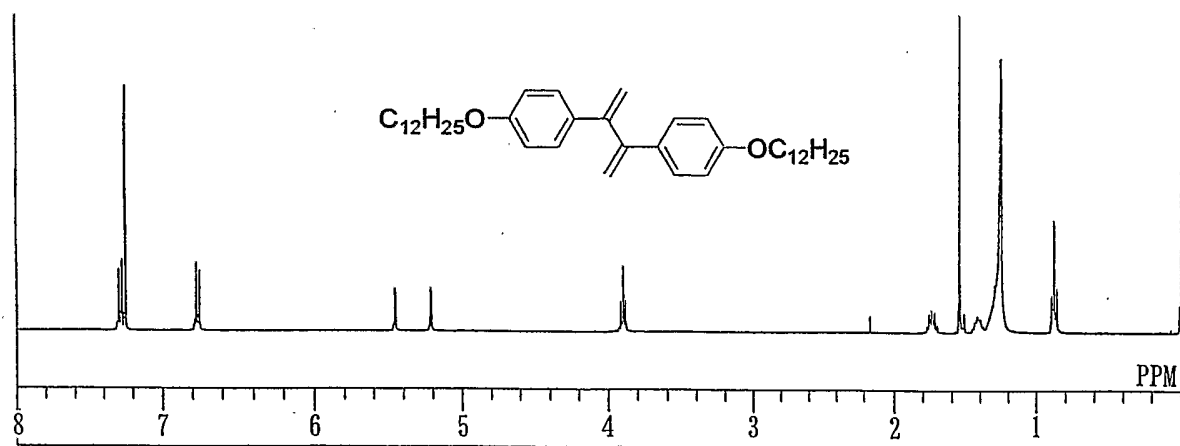
[図2]



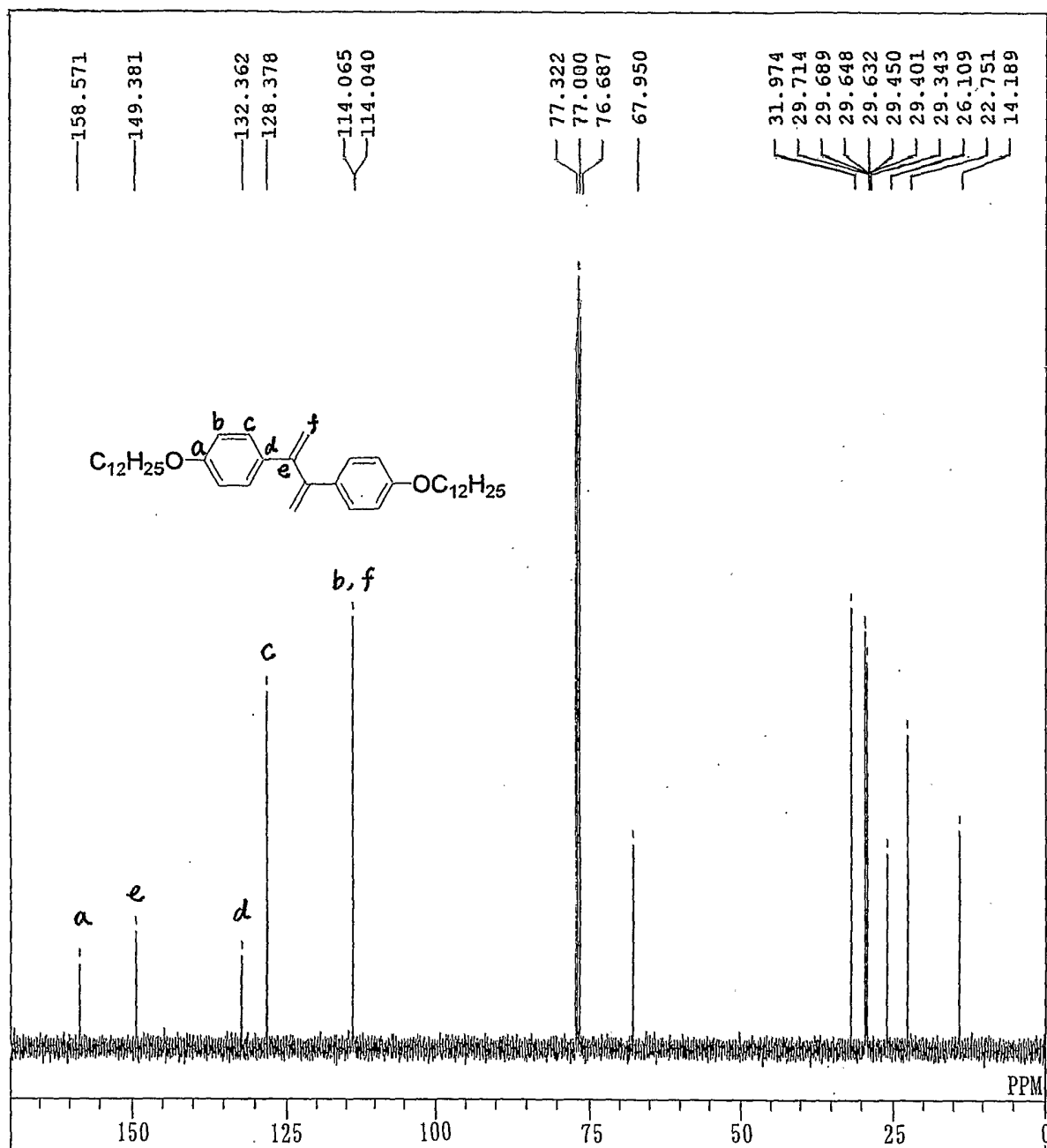
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C1/26, C07B61/00, C07C15/50, 41/30, 43/215, C07D333/08

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07C1/26, C07B61/00, C07C15/50, 41/30, 43/215, C07D333/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN), CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4665257 A (The United States of America as represented by the Secretary of the Army), 12 May, 1987 (12.05.87), Full text (Family: none)	1-6
Y	Edited by CSJ: The Chemical Society of Japan, "Dai 5 Han Jikken Kagaku Koza 13, Yuki Kagobutsu no Gosei I -Tanka Suiso · Halogen Kagobutsu-", Maruzen Co., Ltd., 20 February, 2004 (20.02.04), pages 140 to 142	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 July, 2005 (07.07.05)

Date of mailing of the international search report

26 July, 2005 (26.07.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007717

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1,3-Butadiene derivatives used as raw materials in synthesizing polymers and medicines are known (JP 49-33938 B, DE 1235293 B, US 4665257 A, US 2966493 A, JP 46-12147 B, and Acta Ploymerica, 1987, Vol.38, No.1, pp.79-83).

In view of this, the technical feature common to all of claims 1-7, i.e., "a compound which is for use in polymer syntheses, etc. and has the partial structure $\text{<CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2\text{>}$," is not considered to be a special technical feature (a technical feature clearly showing a contribution made by the inventions of the claims as a whole to the prior art).

Therefore, there is no technical relationship among claims 1-7 which involves (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Claims 1-6

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007717

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

a special technical feature. This international application hence does not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C07C1/26, C07B61/00, C07C15/50, 41/30, 43/215, C07D333/08			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C07C1/26, C07B61/00, C07C15/50, 41/30, 43/215, C07D333/08			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA (STN) REGISTRY (STN) CASREACT (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	US 4665257 A (The United States of America as represented by the Secretary of the Army) 1987. 05. 12 全文 (ファミリーなし)	1-6	
Y	社団法人日本化学会編「第5版実験化学講座13 有機化合物の合成I-炭化水素・ハロゲン化合物」丸善株式会社、平成16年2月20日。第140-142頁	1-6	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 07. 07. 2005		国際調査報告の発送日 26. 7. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 吉住 和之 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 9165

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

ポリマーや医薬合成原料として使用される1, 3-ブタジエン誘導体は公知である (JP 49-33938 B、DE 1235293 B、US 4665257 A、US 2966493 A、JP 46-12147 B、Acta Ploymerica, 1987, Vol.38, No.1, p.79-83)。

とすると、請求の範囲1-7全体に共通する技術的特徴「ポリマー合成等に使用され、部分構造 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$ を有する化合物」を、特別な技術的特徴 (請求の範囲に記載された各発明が全体として先行技術に対して行う貢献を明示する技術的特徴) ということとはできない。

したがって、請求の範囲1-7の発明の間には特別な技術的特徴を含む技術的な関係がなく、この国際出願は発明の単一性の要件を満たさない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1-6

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。