

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2022-87523

(P2022-87523A)

(43)公開日

令和4年6月13日(2022. 6. 13)

(51)Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 25/22 (2006. 01)	C 0 7 C 25/22	C S P 4 H 0 0 6
C 0 7 C 43/20 (2006. 01)	C 0 7 C 43/20	D
C 0 7 C 39/225 (2006. 01)	C 0 7 C 39/225	
C 0 9 K 11/06 (2006. 01)	C 0 9 K 11/06	6 6 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 22 頁)

(21)出願番号 特願2020-199500(P2020-199500)
 (22)出願日 令和2年12月1日(2020. 12. 1)

(71)出願人 597065329
 学校法人 龍谷大学
 京都府京都市伏見区深草塚本町 6 7 番地
 (74)代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72)発明者 岩澤 哲郎
 滋賀県大津市瀬田大江町横谷 1 - 5 学校
 法人 龍谷大学内
 Fターム(参考) 4H006 AA01 AB46 AB91 AB92 EA43
 FC56 GP03

(54)【発明の名称】易溶性ジベンゾ [g , p] クリセン誘導体

(57)【要約】

【課題】有機溶媒に溶けやすくする4つ以上の置換基と、反応させやすくする4つ以上の位置に選択的にハロゲノ基を有するジベンゾ [g , p] クリセン誘導体を提供する。

【解決手段】アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルカノイル基、アルケノイル基、アルキノイル基、ポリオキシアルキレン基および/または水酸基からなる群から選択される置換基を4個以上と、ハロゲノ基を4個有するジベンゾ [g , p] クリセン誘導体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

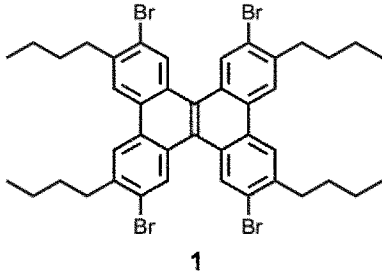
【請求項 1】

アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルカノイル基、アルケノイル基、アルキノイル基、ポリオキシアルキレン基および/または水酸基からなる群から選択される置換基を4個以上と、ハロゲン基を4個有するジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体。

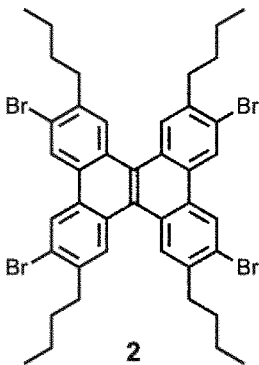
【請求項 2】

下記式

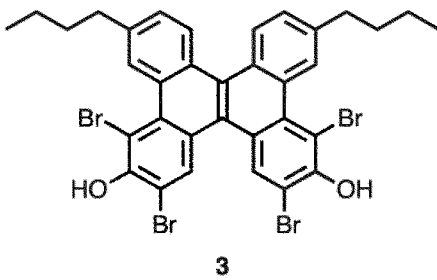
【化 1】



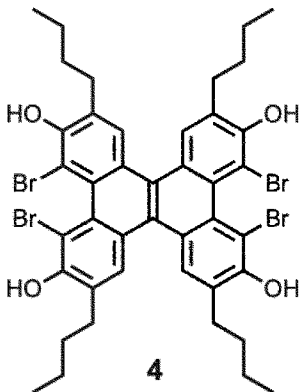
【化 2】



【化 3】

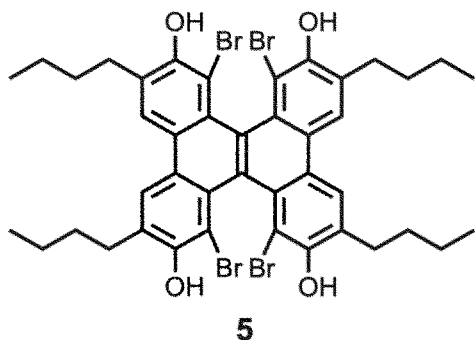


【化 4】



または

【化 5】



で表される請求項 1 に記載のジベンゾ [g , p] クリセン誘導体。

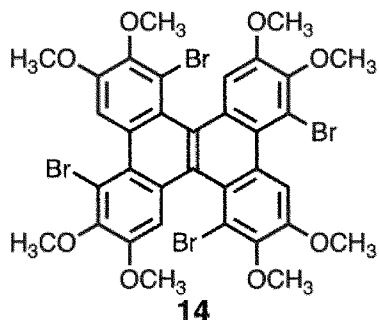
【請求項 3】

アルコキシ基および/またはポリオキシアルキレン基を 6 個以上と、ハロゲン基を 4 個有するジベンゾ [g , p] クリセン誘導体。

【請求項 4】

下記式

【化 6】



で表される請求項 3 に記載のジベンゾ [g , p] クリセン誘導体。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジベンゾ [g , p] クリセン誘導体に関する。

【背景技術】

【0002】

ジベンゾ [g , p] クリセンは、機能性材料として有望な材料である。ジベンゾ [g , p] クリセン構造の最大の特徴は、非平面性の高いパイ共役系構造にあり、多くの興味もたれてきた。ここで、非平面性とは、芳香環がらせん状にねじれていることを意味し、らせん構造が薄膜トランジスターの正孔輸送物質や有機発光ダイオードの発光素子として期待されている。特に光量子物性（量子収率・励起寿命）、電子的特性、耐熱性において潜在的価値が高く、高分子材料へ組み込むことが試みられている。

40

【0003】

しかしながら、ジベンゾ [g , p] クリセンは、反応性置換基を有しておらず、機能性材料として使用するためには反応性置換基を導入する必要がある。たとえば、ハロゲン、窒素、酸素、硫黄等のヘテロ原子を導入し、該ヘテロ原子を他の置換基に変換後、末端に三員環エーテル、メタクリレート基、末端アルケン等の重合可能な置換基を導入して、重合させたり高分子の側鎖や末端に反応させたりして機能性材料を作製する必要がある。特に、ジベンゾ [g , p] クリセンの 3 位、6 位、11 位と 14 位の位置、2 位、7 位、10

位と15位の位置、9位、11位、14位と16位の位置、8位、9位、16位と1位の位置の対称的な4つの位置に選択的にハロゲノ基、特にブロモ基を導入すると、様々な置換基に変換しやすいため、機能性材料の中間体として有用な化合物となることが期待できる。しかしながら、多環式芳香族炭化水素は、有機溶媒に溶けにくいという問題がある。

【0004】

非特許文献1には、ジベンゾ[g, p]クリセンの2位と10位に水酸基を、6位と14位にn-ヘキシル基を有し、有機溶媒に対する溶解性が改善された化合物が開示されているが、4つのブロモ基を有する化合物は開示されていない。また、非特許文献2には、ジベンゾ[g, p]クリセンの7位と10位にブロモ基を、2位と15位にt-ブチル基を、それぞれ有する化合物が開示されているが、4つのブロモ基を有する化合物は開示されていない。

10

【0005】

特許文献1には、複数の置換基を有するジベンゾ[g, p]クリセン誘導体が開示されているが、3つのヨード基を有する誘導体までしか開示されておらず、4つ以上のハロゲノ基を有する誘導体の製造方法も開示されていない。特許文献2には、複数の置換基を有するジベンゾ[g, p]クリセン誘導体が開示されているが、4つのヨード基を有する誘導体は開示されているが、それ以外の置換基を有する誘導体は開示されておらず、その製造方法も開示されていない。

【先行技術文献】

【非特許文献】

20

【0006】

【非特許文献1】Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 7385 - 7389

【非特許文献2】Thin Solid Films, 2017, 636, 8 - 14

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開2015/170734号公報

【特許文献2】特開2013-227307号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0008】

本発明は、有機溶媒に溶けやすくする4つ以上の置換基と、反応させやすくする4つ以上の位置に選択的にハロゲノ基を有するジベンゾ[g, p]クリセン誘導体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

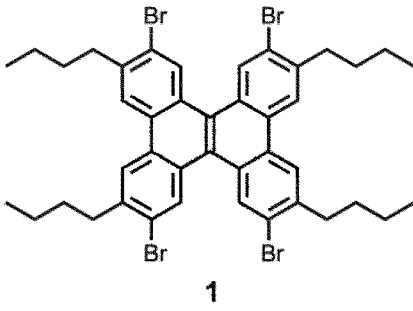
すなわち、本発明は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルカノイル基、アルケノイル基、アルキノイル基、ポリオキシアルキレン基および/または水酸基からなる群から選択される置換基を4個以上と、ハロゲノ基を4個有するジベンゾ[g, p]クリセン誘導体に関する。

40

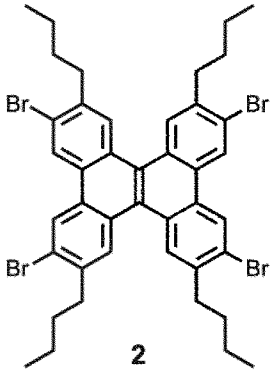
【0010】

下記式

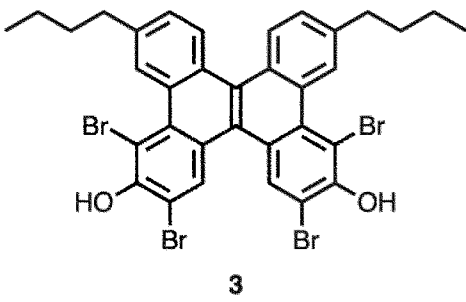
【化 1】



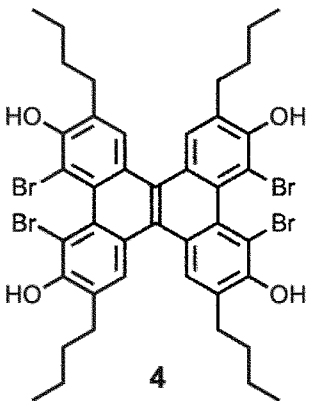
【化 2】



【化 3】

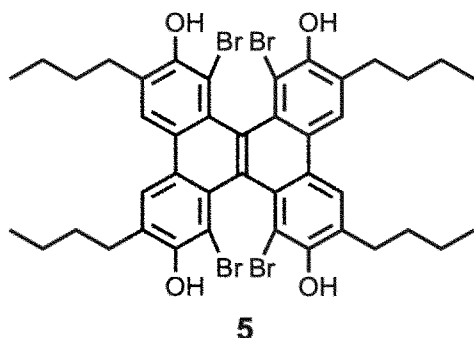


【化 4】



または

【化 5】



で表される化合物であることが好ましい。

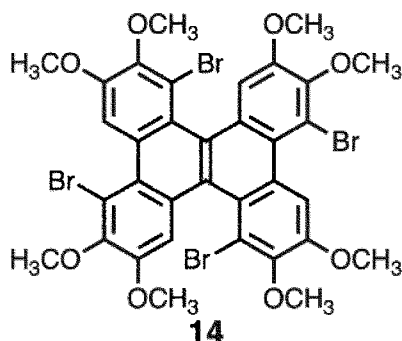
【0011】

また、本発明は、アルコキシ基および/またはポリオキシアルキレン基を6個以上と、ハロゲン基を4個有するジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体に関する。

【0012】

下記式

【化 6】



で表される化合物であることが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明のジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体は、有機溶媒に対する溶解性が高く、特定の位置にハロゲン基を有するので、多彩かつ多様な官能基の導入が可能となり、クロスカップリング反応やリチウム-ハロゲン交換反応による精密な置換反応を行うことで、新化合物を生み出すことが可能となる。本願発明では、6種類の置換位置のパターンをもつ6置換型のジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体の足場分子(化合物1~5、14)を具体的に合成した。よって、本発明のジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体は、ジベンゾ[*g*, *p*]クリセンを基軸とした新しい機能性材料を生み出すきっかけとなる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】(a)実施例3で合成した化合物8のORTEP図において、4つの炭素原子(C8、C9、C17、C18)によって決定されるねじれ角度を示す図である。(b)化合物3のORTEP図の上面図である。(c)ねじれ角度44.59°で記載したブチル基側フィヨルド領域からの側面図である。(d)ベイエリア領域からの側面図である。

【図2】(a)実施例4で合成した化合物4のORTEP図において、4つの炭素原子(C06、C07、C13、C14)によって決定されるねじれ角度を示す図である。(b)化合物4のORTEP図の上面図である。(c)ねじれ角度55.89°で記載したブチル基側フィヨルド領域からの側面図である。(d)ベイエリア領域からの側面図である。

【図3】(a)実施例5で合成した化合物5のORTEP図において、4つの炭素原子(C01、C02、C03、C04)によって決定されるねじれ角度を示す図である。(b)

) 化合物 4 の O R T E P 図の上面図である。(c) ねじれ角度 53.97° で記載したブチル基側フィヨルド領域からの側面図である。(d) ベイエリア領域からの側面図である。

【発明を実施するための形態】

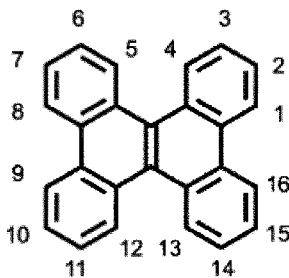
【0015】

第 1 の本発明のジベンゾ [g, p] クリセン誘導体は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルカノイル基、アルケノイル基、アルキノイル基、ポリオキシアルキレン基および / または水酸基からなる群から選択される置換基を 4 個以上と、ハロゲン基を 4 個有することを特徴とする。

【0016】

ジベンゾ [g, p] クリセンは、下記化学式

【化 7】



Dibenzo[g,p]chrysene

で表される化合物である。各炭素の置換位置を図中に示す。

【0017】

アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルカノイル基、アルケノイル基、アルキノイル基、ポリオキシアルキレン基、および / または、水酸基からなる群から選択される置換基の個数の下限は 4 個以上であるが、上限は 8 個以下が好ましい。ハロゲン基の個数の下限は 4 個以上であるが、上限は 8 個以下が好ましい。

【0018】

アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルカノイル基、アルケノイル基、アルキノイル基、および、水酸基の中でも、幅広い種類の有機溶媒に対する溶解性の点で、アルキル基、水酸基が好ましい。

【0019】

アルキル基等の置換基の位置は特に限定されないが、少なくとも 4 つのアルキル基等は、2 位、7 位、10 位と 15 位の位置、2 位、7 位、10 位と 15 位の位置、3 位、8 位、11 位と 12 位の位置に置換されていることが好ましい。

【0020】

ハロゲン基の置換基の位置は特に限定されないが、少なくとも 4 つのハロゲン基は、3 位、6 位、11 位と 14 位の位置、2 位、7 位、10 位と 15 位の位置、4 位、5 位、12 位と 13 位の位置、8 位、9 位、16 位と 1 位の位置に置換されていることが好ましい。

【0021】

アルキル基としては、置換基を有していてもよい直鎖状又は分枝状のアルキル基が挙げられる。アルキル基の炭素数は 1 ~ 12 が好ましく、3 ~ 8 がより好ましい。例えば、メチル、エチル、n - プロピル、iso - プロピル、n - ブチル、iso - ブチル、n - ペンチル、2, 2 - ジメチルプロピル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、n - ノニル、n - デシル、n - ウンデシル、n - ドデシル等が挙げられ、n - プロピル、iso - プロピル、n - ブチル、iso - ブチル、n - ペンチル、2, 2 - ジメチルプロピル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチルが好ましい。アルケニル基は、前記アルキル基の内部または末端に二重結合を有する基であり、アルキニル基は、前記アルキル基の内部または末端に三重結合を有する基である。

【0022】

アルカノイル基としては、置換基を有していてもよい直鎖状又は分枝状のアルカノイル基が挙げられる。アルカノイル基の炭素数は1～12が好ましく、3～8がより好ましい。例えば、メタノイル、エタノイル、プロパノイル、n-ブタノイル、2-メチルプロパノイル、n-ペンタノイル、2,2-ジメチルプロパノイル、n-ヘキサノイル、n-ヘプタノイル、n-オクタノイル、n-ノナノイル、n-デカノイル、n-ウンデカノイル、n-ドデカノイル等が挙げられ、プロパノイル、n-ブタノイル、2-メチルプロパノイル、n-ペンタノイル、2,2-ジメチルプロパノイル、n-ヘキサノイル、n-ヘプタノイル、n-オクタノイルが好ましい。アルケノイル基は、前記アルカノイル基の内部または末端に二重結合を有する基であり、アルキノイル基は、前記アルカノイル基の内部または末端に三重結合を有する基である。

10

【0023】

ポリオキシアルキレン基としては、アルキレンジオール単独重合体または共重合体の末端の水素を取った置換基である。このような置換基を導入することで、水または水溶性有機溶媒に溶解しやすくなる。ポリオキシアルキレンとしては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等が挙げられる。重合度は、ポリエチレングリコールの場合には4～450が好ましく、ポリエチレンオキシドの場合には450～1000が好ましい。

【0024】

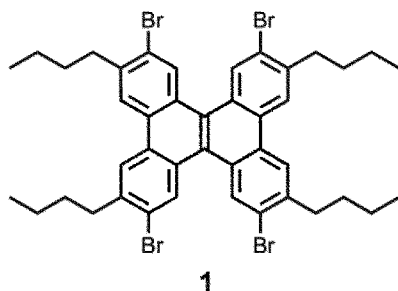
ハロゲノ基としては、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基が挙げられ、ブロモ基が好ましい。

20

【0025】

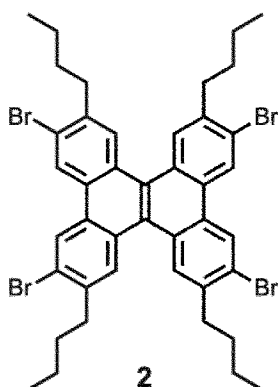
前記ジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体の中でも、下記式

【化8】



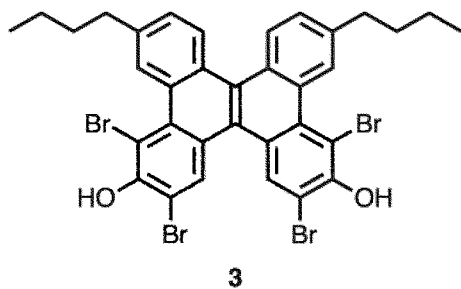
(化合物1)

【化9】



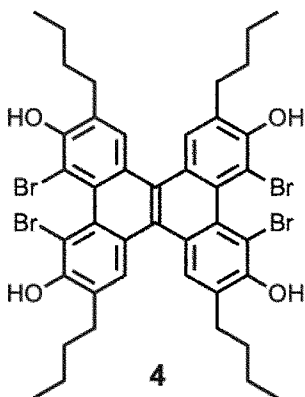
(化合物2)

【化 1 0】



(化合物 3)

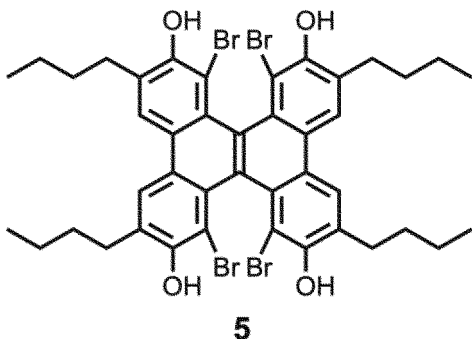
【化 1 1】



(化合物 4)

および

【化 1 2】



(化合物 5)

で表される化合物が好ましい。

【0026】

化合物 1 の合成

ジベンゾ [g , p] クリセンを、臭素、N - プロモスクシンイミド、1 , 3 - ジブromo - 5 , 5 - ジメチルヒダントインなどの臭素化剤で臭素化して、2、7、10、15 位に臭素原子を有する臭素化体を合成した後に、臭素原子を n - BuLi など でリチオ化して n - BuBr と反応させることにより、4 つのブチル基が置換したジベンゾ [g , p] クリセ (化合物 6) を合成する。懸濁状態であるにもかかわらず、高収率で合成することができる。化合物 6 は、ほとんどの有機溶媒に溶解するだけでなく、室温では無色透明の粘性物質である。そして、臭素、N - プロモスクシンイミド、1 , 3 - ジブromo - 5 , 5 - ジメチルヒダントインなどの臭素化剤で臭素化して、化合物 1 を合成する。

【0027】

化合物 1 は、室温でトルエンに溶解する。一方、ブチル基を有していない 3 位、6 位、11 位、14 位の位置に臭素が置換した臭素化体は、トルエンに対してはほとんど溶解しない。

【0028】

化合物2の合成

2, 7 - ジブromo - 9 - フルオレノン を二量化して、3、6、11、14 位に臭素原子が置換したジベンゾ [g , p] クリセンを合成する。該化合物を用い、化合物1と同様に、臭素原子を n - BuLi など でリチオ化して n - BuBr と反応させることにより、4つのブチル基が置換したジベンゾ [g , p] クリセンを合成する。4臭素化体は、有機溶媒に非常に溶解しにくい、リチオ化反応は進行する。そして、臭素、N - プロモスクシンイミド、1, 3 - ジブromo - 5, 5 - ジメチルヒダントインなどの臭素化剤で臭素化して、化合物2を合成する。

【0029】

化合物2は、室温ではトルエン、ヘキサン、塩化メチレン、クロロホルム、テトラヒドロフランそれぞれに溶解する。一方、ブチル基を有していない2位、7位、10位、15位の位置に臭素が置換した臭素化体は、これらのどの溶媒にもほとんど溶解しない。

【0030】

化合物3の合成

ジベンゾ [g , p] クリセンとアルカノイルハライドを、三塩化アルミニウムや三塩化鉄などのルイス酸の存在下で反応させ、10, 15 - ジアルカノイルジベンゾクリセンを合成後、水素、水素化ホウ素ナトリウム、リチウムアルミニウムヒドライドなどの還元剤で還元し、1, 3 - ジブromo - 5, 5 - ジメチルヒダントイン、N - プロモスクシンイミドなどでハロゲン化することにより、2, 7 - ジブromo - 10, 15 - ジアルキルジベンゾクリセンを合成する。ここで、臭素化剤としては、反応性の点で、1, 3 - ジブromo - 5, 5 - ジメチルヒダントインが好ましい。該化合物のプロモ基をリチオ化し、次いで例えば塩化ジメチルシランと反応させてビスジメチルシラン体とした後、例えばメタノールと反応させてジメトキシシリル体とし、さらに例えば過酸化水素を用いてフレミング - 玉尾酸化することにより、2, 7 - ジヒドロキシ - 10, 15 - ジアルキルジベンゾクリセンを合成する。そして、1, 3 - ジブromo - 5, 5 - ジメチルヒダントインなどにより臭素化することで1, 3, 6, 8 位が臭素化した化合物3を合成する。

【0031】

化合物4の合成

化合物2をCuIなどの銅試薬の存在下、ナトリウムメトキシドと反応させて、臭素原子をメトキシ基に置換させた。該化合物のメトキシ基を、BBr₃、アルカンチオールなどの試薬の使用により、脱メチル化することによりメトキシ基を水酸基に置換させる。そして、Br₂、1, 3 - ジブromo - 5, 5 - ジメチルヒダントイン、N - プロモスクシンイミドなどの臭素化剤で臭素化することにより、化合物4を合成する。立体障害の大変大きい1位(8位、9位、16位)や4位であっても、直接、臭素化が可能である。

【0032】

化合物5の合成

化合物1をCuIなどの銅試薬の存在下、ナトリウムメトキシドと反応させて、臭素原子をメトキシ基に置換させた。該化合物のメトキシ基を、BBr₃、またはアルカンチオールなどの試薬の使用により、脱メチル化することによりメトキシ基を水酸基に置換させる。そして、Br₂、1, 3 - ジブromo - 5, 5 - ジメチルヒダントイン、N - プロモスクシンイミドなどの臭素化剤で臭素化することにより、化合物5を合成する。

【0033】

第2の本発明のジベンゾ [g , p] クリセン誘導体は、アルコキシ基および/またはポリオキシアルキレン基を6個以上と、ハロゲノ基を4個有することを特徴とする。

【0034】

アルコキシ基および/またはポリオキシアルキレン基の個数の下限は6個以上であるが、上限は10個以下が好ましい。ハロゲノ基の個数の下限は4個以上であるが、上限は8個以下が好ましい。

【0035】

10

20

30

40

50

アルコキシ基および/またはポリオキシアルキレン基の置換基の位置は特に限定されないが、少なくとも6つのアルキル基等は、2位、3位、6位、7位、10位、11位、14位の位置に置換されていることが好ましい。

【0036】

ハロゲノ基の置換基の位置は特に限定されないが、少なくとも4つのハロゲノ基は、1位、5位、9位と13位の位置に置換されていることが好ましい。

【0037】

アルコキシ基としては、置換基を有していてもよい直鎖状又は分枝状のアルコキシ基が挙げられる。アルコキシ基の炭素数は1~12が好ましく、3~8がより好ましい。例えば、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*iso*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、2,2-ジメチルプロポキシ、*n*-ヘキトキシ、*n*-ヘプトキシ、*n*-オクトキシ、*n*-ノニルオキシ、*n*-デシルオキシ、*n*-ウンデシルオキシ、*n*-ドデシルオキシ等が挙げられる。なかでも、*n*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*iso*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、2,2-ジメチルプロポキシ、*n*-ヘキトキシ、*n*-ヘプトキシ、*n*-オクトキシが好ましい。

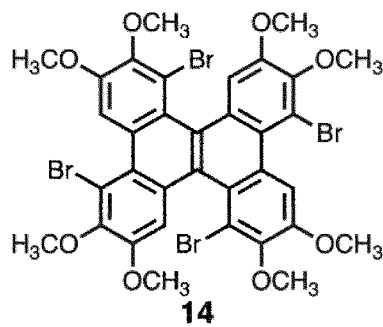
【0038】

ポリオキシアルキレン基や、ハロゲノ基としては、前述したものが挙げられる。

【0039】

前記ジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体の中でも、下記式

【化13】



(化合物14)

で表される化合物が好ましい。

【0040】

化合物14の合成

3,6,11,14-テトラメトキシジベンゾ[*g*, *p*]クリセンを、臭素、1,3-ジブromo-5,5-ジメチルヒダントイン、*N*-ブromosクシンイミドなどの臭素化剤で臭素化して、2,7,10,15位に臭素原子を有する臭素化体を合成した後に、CuIなどの銅触媒の存在下、ナトリウムメトキシドなどによりエーテル化して、2,3,6,7,10,11,14,15-オクタメトキシジベンゾ[*g*, *p*]クリセンを合成する。Br₂、1,3-ジブromo-5,5-ジメチルヒダントイン、*N*-ブromosクシンイミドなどの臭素化剤で臭素化することにより、化合物14を合成する。

【0041】

本発明のジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体は、高分子材料、光機能性材料、電子材料の分野に適用される。具体的には、リソグラフィ用材料、有機EL用材料、接着剤等の樹脂用材料、スーパーエンジニアリングプラスチック用材料等が挙げられる。特に、薄膜トランジスターの正孔輸送物質や有機発光ダイオードの発光素子や、その前駆体の化合物として応用可能である。また、本発明のジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体の製造方法によれば、本発明の化合物を異性体の副生成をほとんど起こすことなく、選択的かつ簡便に作製することができる。

【実施例】

【0042】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されない。

【0043】

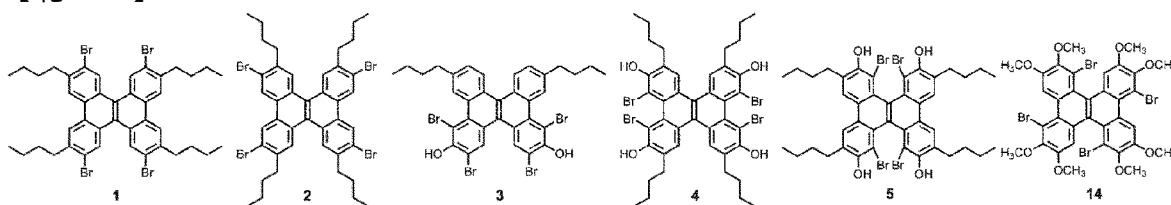
実施例において、禁水反応はアルゴンまたは窒素雰囲気下で行なっており、特に断りのない限り実験は禁水条件で実施した。購入した無水溶媒・試薬は、改めて精製して純度を向上させることなく使用した。薄層クロマトグラフィーとしてMerck silica 60 F₂₅₄を使用し、カラムクロマトグラフィーとしてシリカゲル60_N（関東化学（株）製）を用いた。高分解能質量測定（HRMS）として飛行時間型質量分析法（MALDI-TOFまたはLCMS-IT-TOF）または直接質量分析法（DART-MS）のいずれかを用いた。

【0044】

¹H-NMR、¹³C-NMRスペクトルについては、5 mmのQNPプローブを用い、それぞれ400 MHz、100 MHzで測定した。化学シフト値は（ppm）で示しており、それぞれの溶媒中での基準値は¹H-NMR：CHCl₃（7.26）、CH₂Cl₂（5.32）、DMSO（2.50）；¹³C-NMR：CDCl₃（77.0）、DMSO（39.5）としている。分裂のパターンは、s：単一線、d：二重線、t：三重線、q：四重線、m：多重線、br：幅広線で示す。

【0045】

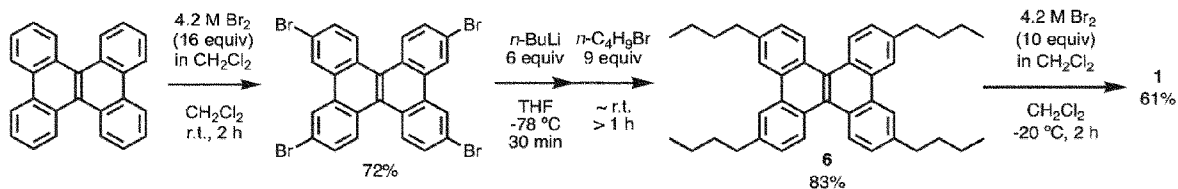
【化14】



【0046】

実施例1（3, 6, 11, 14-テトラブromo-2, 7, 10, 15-テトラブチルジベンゾ[g, p]クリセン（化合物1）の合成）

【化15】



【0047】

化合物6の合成

アルゴン雰囲気下、DBC(2-Br)₄（3.86 g, 6 mmol）を無水テトラヒドロフラン（100 mL）に懸濁させ、-78 で、ノルマルブチルリチウム（22.5 mL, 36 mmol, 1.59 Mヘキサン溶液）を5分かけて滴下した。30分間搅拌後、1-プロモブタン（5.8 mL, 54 mmol）を5分かけて加え、室温まで自然昇温し、1時間搅拌した。0 で、水（40 mL）を用いて反応停止操作を行った後、有機層を分離し、水層に対してトルエン（20 mL × 3）で抽出操作を行った。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄（40 mL）、芒硝乾燥、真空乾燥を行い、橙色粘性物質の粗生成物を得た。シリカゲルを用いたカラム精製操作（展開溶媒はヘキサン/トルエン = 19/1）を行い、2.74 g（83%）の化合物6を無色粘性物質として得た。

【0048】

¹H NMR（400 MHz, CDCl₃）8.59（d, J = 8.5 Hz, 4H）, 8.47（d, J = 1.4 Hz, 4H）, 7.44（dd, J = 8.5, 1.4 Hz, 4H）, 2.91（t, J = 7.6 Hz, 8H）, 1.80（tt, J = 7.6, 7.6 Hz, 8H）, 1.48（tq, J = 7.6, 7.6 Hz, 8H）, 1.0

0 (t, J = 7.6 Hz, 12H) ppm

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 141.1, 130.9, 129.0, 127.8, 127.4, 126.7, 123.1, 36.3, 34.2, 22.8, 14.3 ppm

MS (DART - TOFMS) m/z : 553 [MH]⁺

IR (neat) : 2952, 2925, 2857, 1610, 1499, 1455, 1436, 376, 826 cm⁻¹

HRMS (DART - TOFMS) calcd for C₄₂H₄₉ : 553.3829 [H]⁺, Found : 553.3848

Anal. Calcd for C₄₂H₄₈ : C, 91.25; H, 8.75. Found : C, 91.24; H, 8.71.

10

【0049】

化合物1の合成

アルゴン雰囲気下、100 mLの一口フラスコに化合物6 (2.74 g, 5.0 mmol) と塩化メチレン (20 mL) を加えた。-20 で、臭素 (10.2 mL, 43 mmol, 4.2 M 塩化メチレン溶液) を3分かけて滴下し、2時間攪拌後 (茶色懸濁液)、0 で飽和チオ硫酸ナトリウム (20 mL) を加え、反応を停止した。反応溶液をメタノール (180 mL) の入ったビーカーに注ぎ30分間攪拌した。析出した固体を水 (250 mL) で洗浄した後、得た固体をクロロホルムに溶かした。このクロロホルム溶液を飽和食塩水で洗浄 (40 mL)、芒硝乾燥、真空乾燥を行い、黄白色の粗生成物を得た。再結晶操作 (トルエン/酢酸エチル = 1/2, v/v) を行い、2.28 g (61%) の化合物1を白色固体として得た。

20

【0050】

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 8.71 (s, 4H), 8.40 (s, 4H), 3.00 (t, J = 7.6, 8H), 1.78 (tt, J = 7.6, 7.6 Hz, 8H), 1.5 (tq, J = 7.6, 7.6 Hz, 8H), 1.05 (t, J = 7.6 Hz, 12H) ppm

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 140.8, 131.8, 129.3, 128.2, 125.3, 124.6, 124.0, 36.5, 32.6, 22.9, 14.2 ppm

30

MS (DART - TOFMS) m/z : 868 [M]⁺

IR (neat) : 2949, 2917, 2857, 1606, 1435, 1061, 868 cm⁻¹

HRMS (DART - TOFMS) calcd for C₄₂H₄₄Br₄ : 868.0136 [M]⁺, Found : 868.0122

Anal. Calcd for C⁴²H₄₄Br₄ : C, 58.09; H, 5.11. Found : C, 57.86; H, 5.10

【0051】

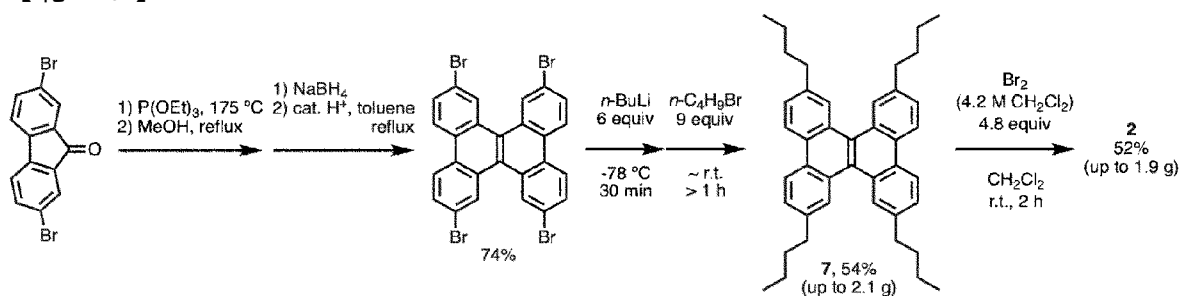
3位・6位・11位・14位に臭素が置換した臭素化体は、トルエンに対してはほとんど溶解しなかった。一方、100 mgの化合物1は、室温下22 mLのトルエンに溶解した。

40

【0052】

実施例2 (2, 7, 10, 15 - テトラブプロモ - 3, 6, 11, 14 - テトラブチルジベンゾ [g, p] クリセン (化合物2) の合成)

【化16】



【0053】

化合物7の合成

アルゴン雰囲気下、DBC (3-Br) 4 (4.64 g, 7.2 mmol) を無水テトラヒドロフラン (140 mL) に懸濁させ、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ でノルマルブチルリチウム (27.2 mL, 1.59 M ヘキサン溶液) を5分かけて滴下した。30分間攪拌後、1-プロモブタン (7.0 mL, 65 mmol) を5分かけて加え、室温まで自然昇温後1時間攪拌した。水 (40 mL) で反応停止操作を行った後、有機層を分離し、水層に対してトルエン (20 mL \times 3) で抽出操作を行った。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄 (40 mL)、芒硝乾燥、真空乾燥を行い、黄色の粗生成物を得た。シリカゲルを用いたカラム精製 (展開溶媒はヘキサン/塩化メチレン = 4/1) を行い、2.60 g の橙白色固体を得た。再沈殿操作 (塩化メチレン/メタノール = 1/8, v/v) 後に、得られた白色固体 2.58 g に対して蒸留したプロピオニトリルを用いて再結晶操作 (18 mL/g) を行い、2.16 g (54%) の化合物7を白色結晶として得た。

【0054】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.57 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 8.50 (d, $J = 1.5$ Hz, 4H), 7.49 (dd, $J = 8.4$, 1.5 Hz, 4H), 2.8 (t, $J = 7.5$ Hz, 8H), 1.75 (tt, $J = 7.5$, 7.5 Hz, 8H), 1.44 (tq, $J = 7.5$, 7.5 Hz, 8H), 0.96 (t, $J = 7.5$ Hz, 12H) ppm

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 140.8, 129.4, 129.1, 128.5, 127.9, 127.5, 123.5, 36.2, 34.1, 22.6, 14.3 ppm

MS (DART-TOFMS) m/z : 553 [MH]⁺

IR (neat): 2952, 2921, 2853, 1610, 1464, 1376, 802, 739 cm^{-1}

HRMS (DART-TOF) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{49}$ [MH]⁺: 553.3829, Found: 553.3838

Anal. Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{48}$; C, 91.25; H, 8.75. Found: C, 91.26; H, 8.90.

【0055】

化合物2の合成

アルゴン雰囲気下、100 mL の一口フラスコに化合物7 (2.32 g, 4.2 mmol) と塩化メチレン (20 mL) を加えた。室温で、臭素 (1.0 mL, 20 mmol, 4.2 M 塩化メチレン溶液) を3分かけて滴下し、2時間攪拌後、0 で、3 M チオ硫酸ナトリウム水溶液 (20 mL) を用いて反応停止操作を行った。有機層を分離し、水層に対して塩化メチレン (20 mL \times 3) で抽出操作を行った。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄 (40 mL)、芒硝乾燥、真空乾燥後、黄白色の粗生成物を得た。酢酸エチルを用いた再結晶操作 (55 mL/g) を行い、1.91 g (52%) の化合物2を白色結晶として得た。

【0056】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.63 (s, 4H), 8.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 2.5 (s, 4H), 2.84 (t, $J = 7.6$ Hz, 8H), 1.70 (tt, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 8H), 1.48 (tq, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 8H), 0.99 (t, $J = 7.6$ Hz, 12H) ppm

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 140.1, 128.7, 128.5, 127.5, 127.4, 126.1, 123.8, 36.4, 32.5, 22.9, 14.2 ppm

MS (DART-TOFMS) m/z : 868 [M]⁺

IR (neat): 2955, 2924, 2857, 1460, 1393, 1013, 871, 728, 468 cm^{-1}

HRMS (DART-TOFMS) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Br}_4$: 868.0136 [M]⁺, Found: 868.0163

Anal. Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Br}_4$; C, 58.09; H, 5.11. Found: C, 57.66; H, 5.07

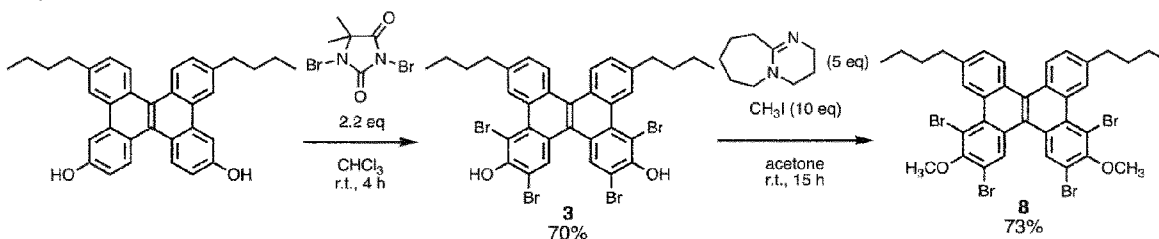
【0057】

100 mgの化合物2は、室温で、0.4 mLのトルエン、4 mLのヘキサン、1.3 mL塩化メチレン、0.3 mLのクロロホルム、0.3 mLのテトラヒドロフランそれぞれに溶解した。一方、ブチル基を一つも持たない2位・7位・10位・15位臭素化体は、これらのどの溶媒にほとんど溶解しなかった。

【0058】

実施例3 (9, 11, 14, 16-テトラブromo-2, 7-ジブチル-10, 15-ジメトキシベンゾ [g, p] クリセン (化合物8) の合成)

【化17】



【0059】

化合物3の合成

アルゴン雰囲気下、ジオール体 (473 mg, 1.0 mmol) の無水クロロホルム (8 mL) 溶液に1, 3-ジブromo-5, 5-ジメチルヒダントイン (DBDMH, 629 mg, 2.2 mmol) を室温で加えた。4時間攪拌後、飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液 (5 mL) と1M塩酸 (10 mL) で反応停止操作を行った。水層に対して塩化メチレンで抽出操作 (10 mL \times 3) を行い、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄 (10 mL)、芒硝乾燥、真空乾燥後、粗生成物を得た。シリカゲルを用いた濾過カラム精製操作 (展開溶媒はトルエン) を行い、550 mg (70%) の化合物3を緑色固体として得た。

【0060】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.99 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H), 8.55 (s, 2H), 8.43 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.48 (dd, $J = 8.4, 1.7$ Hz, 2H), 6.53 (s, 2H), 2.85 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H), 1.76 (tt, $J = 7.3, 7.3$ Hz, 4H), 1.45 (tq, $J = 7.3, 7.3$ Hz, 4H), 0.96 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H) ppm

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 148.8, 139.9, 131.1, 130.2, 128.9, 128.38, 128.36, 127.9, 127.8, 125.5, 123.6, 109.5, 108.4, 36.0, 22.7, 14.3 ppm

MS (DART-TOFMS) m/z : 789 [MH]⁺

IR (neat): 3470, 2921, 1575, 1412, 1176, 826 cm^{-1}

1

HRMS (DART-TOF) calcd for $C_{34}H_{29}Br_4O_2 [MH]^+$
: 788.8860, Found: 788.8868

【0061】

化合物8の合成

化合物3 (398 mg, 0.5 mmol) のアセトン (10 mL) 溶液にヨウ化メチル (0.57 mL, 10 mmol) を加え、ジアザビシクロウンデセン (DBU, 0.68 mL, 5 mmol) を3分かけて滴下した。室温で15時間攪拌後に3 M塩酸水溶液 (10 mL) で反応停止操作を行った。得られたサンプルをトルエンで希釈し、水層に対してトルエンで抽出操作 (10 mL × 3) を行った。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄 (10 mL)、芒硝乾燥、真空乾燥後、粗生成物を得た。シリカゲルを用いた濾過カラム精製操作 (展開溶媒はトルエン/ヘキサン = 1/1) を行い、298 mg (73%) の化合物8を黄白色固体として得た。

10

【0062】

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 9.09 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 8.59 (s, 2H), 8.41 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.48 (dd, $J = 8.3, 1.6$ Hz, 2H), 4.06 (s, 6H), 2.86 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.77 (tt, $J = 7.5, 7.5$ Hz, 4H), 1.45 (tq, $J = 7.5, 7.5$ Hz, 4H), 0.98 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H) ppm

20

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) 153.4, 140.1, 131.3, 130.9, 130.3, 129.6, 129.2, 128.52, 128.48, 128.2, 127.8, 123.4, 117.5, 116.8, 61.1, 36.0, 33.7, 22.5, 14.2 ppm

MS (DART-TOF) m/z : 817 $[MH]^+$

IR (neat): 2952, 2932, 2857, 1606, 1369, 997, 827 cm^{-1}

HRMS (DART-TOF) calcd for $C_{36}H_{33}Br_4O_2 [MH]^+$
: 816.9168, Found: 816.9144

Anal. Calcd for $C_{36}H_{32}Br_4O_2$; C, 52.97; H, 3.95. Found: C, 52.83; H, 3.91

30

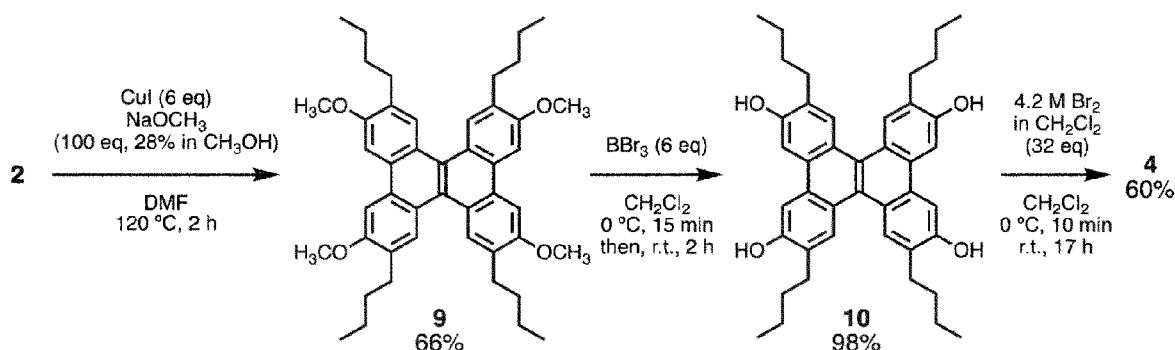
【0063】

化合物3は熱に対して弱いため、化合物8について、X線構造解析を行った。図1にその結果を示す。ねじれ角は44.59°と大きな値であった。また、フェノール性水酸基をもつDBCは、ベイエリアのような立体的要請の大きな位置であっても、オルト位にて特異的に臭素化が進行することがわかった。

【0064】

実施例4 (1, 8, 9, 16-テトラブromo-3, 6, 11, 14-テトラブチル-2, 7, 10, 15-テトラヒドロキシベンゾ [g, p] クリセン (化合物4) の合成)

【化18】



【0065】

50

化合物 9 の合成

アルゴン雰囲気下、化合物 2 (2 . 5 g , 2 . 9 m m o l) をジメチルホルムアミド (2 4 0 m L) に懸濁させ、ヨウ化銅 (3 . 3 g , 1 7 . 3 m m o l) とナトリウムメトキシド (5 7 m L , 2 8 8 m m o l , 2 8 % メタノール溶液) を加えた。反応溶液を 1 2 0 で 2 時間攪拌後、3 M 塩酸水溶液 (1 0 0 m L) で反応停止操作を行った。得られたサンプルを塩化メチレンで希釈し、水層に対して塩化メチレンで抽出操作 (5 0 m L × 3) を行った。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄 (1 0 0 m L) 、芒硝乾燥、真空乾燥後、粗生成物を得た。シリカゲルを用いた濾過カラム精製操作 (展開溶媒はヘキサン/トルエン = 4 / 1) を行い、1 . 2 8 g (6 6 %) の化合物 9 を白色固体として得た。

【 0 0 6 6 】

$^1\text{H NMR}$ (4 0 0 M H z , CDCl_3) 8 . 4 4 (s , 4 H) , 7 . 8 7 (s , 4 H) , 4 . 1 1 (s , 1 2 H) , 2 . 8 1 (t , $J = 7 . 8 \text{ Hz}$, 8 H) , 1 . 7 0 (t t , $J = 7 . 8 , 7 . 8 \text{ Hz}$, 8 H) , 1 . 4 5 (t q , $J = 7 . 8 , 7 . 8 \text{ Hz}$, 8 H) , 0 . 9 6 (t , $J = 7 . 8 \text{ Hz}$, 1 2 H) p p m

$^{13}\text{C NMR}$ (1 0 0 M H z , CDCl_3) 1 5 2 . 0 , 1 2 6 . 7 , 1 2 5 . 8 , (t w o p e a k s a r e o v e r l a p p e d) , 1 2 5 . 3 , 1 1 9 . 3 , 9 8 . 5 , 5 1 . 3 , 2 8 . 1 , 2 6 . 2 , 1 8 . 6 , 9 . 9 p p m

MS (DART - TOFMS) m/z : 6 7 3 [MH] $^+$

IR (neat) : 2 9 5 6 , 2 9 2 1 , 2 8 5 3 , 1 6 0 3 , 1 4 5 9 , 1 4 0 8 , 1 1 2 9 , 1 0 2 5 , 8 3 8 cm^{-1}

HRMS (DARTTOF) calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{57}\text{O}_4$ [MH] $^+$: 6 7 3 . 4 2 5 2 , Found : 6 7 3 . 4 2 3 8

Anal . Calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{57}\text{O}_4$; C , 8 2 . 1 0 ; H , 8 . 3 9 . Found : C , 8 2 . 0 9 ; H , 8 . 3 7 .

【 0 0 6 7 】

化合物 1 0 の合成

アルゴン雰囲気下、1 0 0 m L フラスコに化合物 9 (6 5 9 m g , 0 . 9 8 m m o l) と塩化メチレン (1 4 m L) を加えた。0 で 1 M 三臭化ホウ素 (5 . 9 m L , 5 . 9 m m o l , 塩化メチレン溶液) を 5 分かけて滴下後、1 0 分間攪拌させた。室温まで自然昇温し、2 時間攪拌後に、水 (2 0 m L) を用いて反応停止操作を行った。得られたサンプルを酢酸エチルで希釈し、水層に対して酢酸エチルで抽出操作 (1 5 m L × 3) を行った。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄 (1 5 m L) 、芒硝乾燥、真空乾燥後、5 9 2 m g (9 8 %) の化合物 1 0 を紫色固体として得た。得られたサンプルはこれ以上精製することなく次の臭素化の実験に供した。

【 0 0 6 8 】

$^1\text{H NMR}$ (4 0 0 M H z , CD_3CN) 8 . 3 2 (s , 4 H) , 7 . 8 4 (s , 4 H) , 7 . 2 4 (b r s , 4 H) , 2 . 7 6 (t , $J = 7 . 5 \text{ Hz}$, 8 H) , 1 . 7 0 (t t , $J = 7 . 5 , 7 . 5 \text{ Hz}$, 8 H) , 1 . 4 5 (t q , $J = 7 . 5 , 7 . 5 \text{ Hz}$, 8 H) , 0 . 9 6 (t , $J = 7 . 5 \text{ Hz}$, 1 2 H) p p m

$^{13}\text{C NMR}$ (1 0 0 M H z , $\text{DMSO}-d_6$) 1 5 4 . 0 , 1 2 9 . 4 , 1 2 9 . 1 , 1 2 9 . 0 , 1 2 3 . 1 , 1 2 2 . 0 , 1 0 7 . 0 , 3 1 . 8 , 2 9 . 9 , 2 2 . 2 , 1 4 . 0 p p m

MS (DART - TOFMS) m/z : 6 1 7 [MH] $^+$

IR (neat) : 3 3 3 1 , 2 9 5 6 , 2 9 2 5 , 2 8 5 7 , 1 6 1 5 , 1 4 2 3 , 1 2 1 7 , 8 4 2 cm^{-1}

HRMS (DARTTOF) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{O}_4$ [MH] $^+$: 6 1 7 . 3 6 2 5 , Found : 6 1 7 . 3 6 1 0

Anal . Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{O}_4$; C , 8 1 . 7 8 ; H , 7 . 8 4 . Found : C , 8 1 . 7 8 ; H , 7 . 7 8

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

50

化合物 4 の合成

アルゴン雰囲気下、100 mL フラスコに化合物 10 (617 mg, 1.0 mmol) と塩化メチレン (25 mL) を加えた。0 で、臭素 (7.4 mL, 32 mmol, 4.2 M 塩化メチレン溶液) を5分かけて滴下後15分間攪拌した。室温まで自然昇温し、17時間攪拌後、0 で飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液 (50 mL) と3 M 塩酸水溶液 (50 mL) を用いて反応停止操作を行った。得られたサンプルを塩化メチレンで希釈し、水層に対して塩化メチレンで抽出操作 (20 mL × 3) を行った。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄 (20 mL)、芒硝乾燥、真空乾燥後、粗生成物を得た。シリカゲルを用いた濾過カラム精製操作 (展開溶媒はヘキサン/塩化メチレン = 2/1) を行い、550 mg (60%) の化合物 4 を黄白色固体として得た。

10

【0070】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.20 (s, 4H), 6.14 (s, 4H), 2.93 (dt, $J = 14.4, 7.3$ Hz, 4H), 2.77 (dt, $J = 14.4, 7.3$ Hz, 4H), 1.73 (ddt, $J = 7.3, 7.3, 7.3$ Hz, 8H), 1.49 (tq, $J = 7.3, 7.3$ Hz, 8H), 0.99 (t, $J = 7.3$ Hz, 12H) ppm

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 150.3, 131.6, 129.2, 128.1, 126.7, 126.2, 111.2, 32.2, 31.7, 23.4, 14.7 ppm

MS (DART-TOFMS) m/z : 933 [MH]⁺

20

IR (neat): 2949 (OH, sharp), 2917, 2857, 1606, 1435, 1061, 868 cm^{-1}

HRMS (DART-TOFMS) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{Br}_4\text{O}_4$: 933.0010 [MH]⁺, Found: 932.9993

Anal. Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Br}_4\text{O}_4$: C, 54.10; H, 4.76. Found: C, 54.08; H, 4.52

【0071】

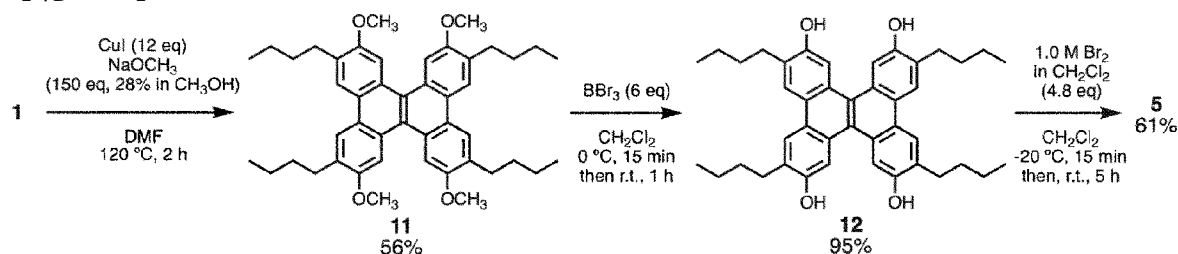
化合物 4 について、X線構造解析を行った。図 2 にその結果を示す。ねじれ角は 55.89° と非常に大きな値であった。化合物 4 がうねるような形で非平面性を帯びた構造をとっていることが理解できる。この官能基が密集した影響は、IR 分光分析においても確認でき、水酸基のピークが 2949 cm^{-1} に鋭い罫線として確認された。水酸基が他の水酸基と会合していないことを意味しており、水酸基周辺が立体的に大変混んでいることの傍証である。

30

【0072】

実施例 5 (1, 8, 9, 16-テトラブプロモ-3, 6, 11, 14-テトラブチル-2, 7, 10, 15-テトラヒドロキシシベンゾ[g,p]クリセン (化合物 5) の合成)

【化19】



【0073】

化合物 11 の合成

アルゴン雰囲気下、化合物 1 (2.6 g, 3.0 mmol) をジメチルホルムアミド (240 mL) に懸濁させ、ヨウ化銅 (6.8 g, 36 mmol) とナトリウムメトキシド (90 mL, 450 mmol, 28% メタノール溶液) を加えた。反応溶液を 120°C で 2 時間攪拌後、3 M 塩酸水溶液 (150 mL) で反応停止操作を行った。得られたサンプル

50

をトルエンで希釈し、水層に対してトルエンで抽出操作 (80 mL × 3) を行った。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄 (150 mL)、芒硝乾燥、真空乾燥後、粗生成物を得た。シリカゲルを用いた濾過カラム精製操作 (展開溶媒はヘキサン/トルエン = 9/1) を行い、1.09 g (55%) の化合物 11 を白黄色固体として得た。

【0074】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.35 (s, 4H), 8.20 (s, 4H), 3.96 (s, 12H), 2.90 (t, $J = 7.7$ Hz, 8H), 1.78 (tt, $J = 7.7, 7.7$ Hz, 8H), 1.52 (tq, $J = 7.7, 7.7$ Hz, 8H), 1.03 (t, $J = 7.7$ Hz, 12H) ppm

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 156.2, 131.9, 128.4, 127.7, 124.8, 124.6, 108.4, 55.9, 32.8, 31.0, 23.2, 14.5 ppm

MS (DART-TOF) m/z : 673 [MH]⁺

IR (neat): 2952, 2925, 2857, 1619, 1496, 1455, 1412, 1249, 1145, 1049, 842 cm^{-1}

HRMS (DART-TOF) calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{57}\text{O}_4$ [MH]⁺: 673.4251, Found 673.4270

Anal. Calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{O}_4$; C, 82.10; H, 8.39. Found: C, 82.09; H, 8.66

【0075】

化合物 12 の合成

アルゴン雰囲気下、50 mL フラスコに、化合物 11 (1.09 g, 1.6 mmol) と塩化メチレン (10 mL) を加えた。0 で 1 M 三臭化ホウ素 (9.6 mL, 9.6 mmol, 塩化メチレン溶液) を 5 分かけて滴下した後、紫色溶液を 0 度下 10 分間攪拌させた。室温まで自然昇温し、2 時間攪拌後に、0 で水 (15 mL) を用いて反応停止操作を行った。得られたサンプルを酢酸エチルで希釈し、水層に対して酢酸エチルで抽出操作 (20 mL × 3) を行った。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄 (20 mL)、芒硝乾燥、真空乾燥後、964 mg (98%) の化合物 12 を緑黄色固体として得た。得られたサンプルはこれ以上精製することなく次の臭素化の実験に供した。

【0076】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3CN) 8.37 (s, 4H), 8.15 (s, 4H), 7.28 (s, 4H), 2.84 (t, $J = 7.5$ Hz, 8H), 1.74 (tt, $J = 7.5, 7.5$ Hz, 8H), 1.48 (tq, $J = 7.5, 7.5$ Hz, 8H), 1.00 (t, $J = 7.5$ Hz, 12H) ppm

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CD_3CN) 153.9, 130.8, 128.8, 127.3, 125.4, 125.2, 112.9, 33.1, 31.1, 23.4, 14.3 ppm

MS (DART-TOFMS) m/z : 617 [MH]⁺

IR (neat): 3339, 2952, 2925, 2857, 1623, 1499, 1423, 1236, 1137, 989, 870 cm^{-1}

HRMS (DART-TOF) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{O}_4$ [MH]⁺: 617.3625, Found: 617.3652

【0077】

化合物 5 の合成

アルゴン雰囲気下、100 mL フラスコに、化合物 12 (617 mg, 1.0 mmol) と塩化メチレン (20 mL) を加えた。-20 で、臭素 (4.8 mL, 4.8 mmol, 1 M 塩化メチレン溶液) を 5 分かけて滴下した。15 分間攪拌後 (茶色懸濁液)、室温まで自然昇温し 7 時間攪拌した。0 で、飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液 (20 mL) と 1 M 塩酸水溶液 (40 mL) で反応停止操作を行った。得られたサンプルを塩化メチレンで希釈し、水層に対して塩化メチレンで抽出操作 (20 mL × 3) を行った。合わせた有

機層を飽和食塩水で洗浄 (20 mL)、芒硝乾燥、真空乾燥後、粗生成物を得た。シリカゲルを用いた濾過カラム精製操作 (展開溶媒はヘキサン/トルエン = 4/1) を行い、573 mg (61%) の化合物 5 を黄色固体として得た。

【0078】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.31 (s, 4H), 6.11 (s, 4H), 2.96 (t, $J = 7.5$ Hz, 8H), 1.80 (tt, $J = 7.5, 7.5$ Hz, 8H), 1.52 (tq, $J = 7.5, 7.5$ Hz, 8H), 1.02 (t, $J = 7.5$ Hz, 12H) ppm

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 149.5, 133.1, 130.2, 127.8, 124.11, 124.09, 110.2, 32.2, 31.7, 23.0, 22.9, 14.2 ppm

MS (DART-TOFMS) m/z : 933 [MH]⁺

IR (neat): 3450, 2952, 2925, 2857, 1606, 1459, 1408, 1176, 1137, 1021, 870 cm^{-1}

HRMS (DART-TOFMS) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{Br}_4\text{O}_4$: 933.0010 [MH]⁺, Found: 993.0013

Anal. Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Br}_4\text{O}_4$: C, 54.10; H, 4.76. Found: C, 54.09; H, 4.52.

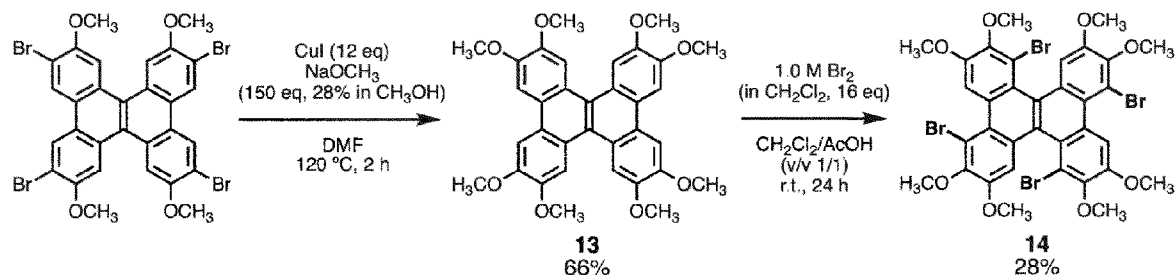
【0079】

化合物 5 について、X線構造解析を行った。図 3 にその結果を示す。ねじれ角は 53.97° と非常に大きな値であった。化合物 5 がうねるような形で非平面性を帯びた構造をとっていることが理解できる。ねじれ角は化合物 4 の 55.89° と同程度であり、フィヨルド領域が DBC に与える構造的歪みとベイエリア領域が DBC に与える構造的歪みが同じくらいであると言える。

【0080】

実施例 6 (1, 5, 9, 14-テトラブromo-2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15-オクタメトキシ-ベンゾ [g, p] クリセン (化合物 14) の合成)

【化 20】



【0081】

化合物 13 の合成

アルゴン雰囲気下、2, 7, 10, 15-テトラブromo-3, 6, 11, 14-テトラメトキシ-ベンゾ [g, p] クリセン (1.53 g, 2.0 mmol) をジメチルホルムアミド (80 mL) に懸濁させ、ヨウ化銅 (3.37 g, 24 mmol) とナトリウムメトキシド (60 mL, 300 mmol, 28% メタノール溶液) を加えた。反応溶液を 120 で 2 時間攪拌後、3 M 塩酸水溶液 (100 mL) で反応停止操作を行った。得られたサンプルを塩化メチレンで希釈し、水層に対して塩化メチレンで抽出操作 (40 mL × 3) を行った。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄 (100 mL)、芒硝乾燥、真空乾燥後、粗生成物を得た。シリカゲルを用いた濾過カラム精製操作 (展開溶媒は塩化メチレン/酢酸エチル = 19/1) を行い、751 mg (66%) の化合物 13 を白茶色固体として得た。

【0082】

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.21 (s, 4H), 7.

8.9 (s, 4H), 4.18 (s, 12H), 4.01 (s, 12H) ppm
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 149.0, 148.5,
 125.6, 124.9, 123.7, 109.7, 104.8, 56.4, 56.3 ppm

MS (DART-TOFMS) m/z: 569 [MH]⁺

IR (neat): 2992, 2956, 2928, 2829, 1503, 1458, 1411, 1248, 1180, 1140, 1041, 845, 746 cm⁻¹

HRMS (DART-TOFMS) calcd for C₃₄H₃₃O₈: 569.2175 [MH]⁺, Found: 569.2156

10

【0083】

化合物14の合成

アルゴン雰囲気下、化合物13 (100 mg, 0.18 mmol) を塩化メチレンと酢酸の混合溶媒 (1/1 v/v, v = 2 mL) に懸濁させ、臭素 (2.8 mL, 2.8 mmol, 1 M 塩化メチレン溶液) を3分かけて滴下した。室温下24時間攪拌後、0 で、飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液 (5 mL) で反応停止操作を行った。得られたサンプルを塩化メチレンで希釈し、水層に対して塩化メチレンで抽出操作 (10 mL × 3) を行った。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄 (10 mL)、芒硝乾燥、真空乾燥後、粗生成物を得た。シリカゲルを用いた濾過カラム精製操作 (展開溶媒はヘキサン/酢酸エチル = 4/1) を行い、43 mg (28%) の化合物14を黄色固体として得た。

20

【0084】

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 8.94 (s, 2H), 7.36 (s, 2H), 4.15 (s, 6H), 3.98 (s, 6H), 3.94 (s, 6H), 3.93 (s, 6H) ppm

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 152.0, 150.7, 147.4, 146.7, 131.1, 129.1, 128.6, 123.8, 122.5, 116.5, 115.9, 113.1, 111.4, 61.1, 61.0, 56.7, 56.4 ppm

MS (DART-TOFMS) m/z: 884 [MH]⁺

IR (neat): 2997, 2933, 2829, 1587, 1459, 1391, 1272, 1141, 1053, 1038, 993, 858 cm⁻¹

30

HRMS (DART-TOFMS) calcd for C₃₄H₂₈Br₄O₈: 883.8555 [MH]⁺, Found: 884.8565

Anal. Calcd for C₃₄H₂₈Br₄O₈: C, 46.19; H, 3.19. Found: C, 46.37; H, 3.11

【産業上の利用可能性】

【0085】

本発明のジベンゾ [g, p] クリセン誘導体の製造方法は、薄膜トランジスターの正孔輸送物質や有機発光ダイオードの発光素子として有用なジベンゾ [g, p] クリセン誘導体の製造方法として適用可能である。また、本発明のジベンゾ [g, p] クリセン誘導体は、薄膜トランジスターの正孔輸送物質や有機発光ダイオードの発光素子に適用可能である。

40

