

(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2022-160249

(P2022-160249A)

(43)公開日 令和4年10月19日(2022. 10. 19)

(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	4 H 0 0 6
C 0 7 C 17/35 (2006. 01)	C 0 7 C 17/35	C S P 4 H 0 3 9
C 0 7 C 39/225 (2006. 01)	C 0 7 C 39/225	
C 0 7 C 43/215 (2006. 01)	C 0 7 C 43/215	
C 0 7 B 61/00 (2006. 01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 26 頁)

(21)出願番号 特願2021-64888(P2021-64888)

(22)出願日 令和3年4月6日(2021. 4. 6)

(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67番地

(74)代理人 110000914

弁理士法人W i s e P l u s

(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

(72)発明者 上口 新祐

滋賀県大津市瀬田大江町横谷1-5 学校

法人 龍谷大学内

(72)発明者 吉田 尚樹

滋賀県大津市瀬田大江町横谷1-5 学校

法人 龍谷大学内

最終頁に続く

(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2つ以上の置換基と、反応させやすくする2つ以上のハロゲン基等を有し、全ての置換基の数が6以上であるジベンゾ [g , p] クリセン誘導体を提供する。

【解決手段】分岐構造を有するアルキル基、アルケニル基、および、アルキニル基からなる群から選択される置換基を2個以上と、ハロゲン基、水酸基、アルキルエーテル基、および、ポリオキシアルキレン基からなる群から選択される置換基を2個以上とを有し、全ての置換基の数が6以上であるジベンゾ [g , p] クリセン誘導体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

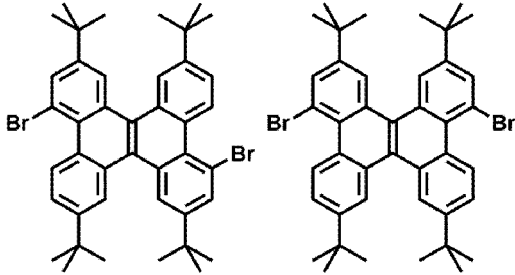
【請求項 1】

分岐構造を有するアルキル基、アルケニル基、および、アルキニル基からなる群から選択される置換基を 2 個以上と、ハロゲン基、水酸基、アルキルエーテル基、および、ポリオキシアルキレン基からなる群から選択される置換基を 2 個以上とを有し、全ての置換基の数が 6 以上であるジベンゾ [g , p] クリセン誘導体。

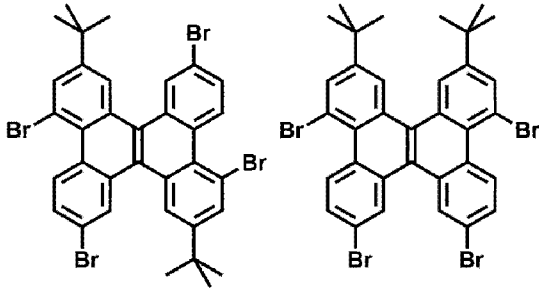
【請求項 2】

下記式

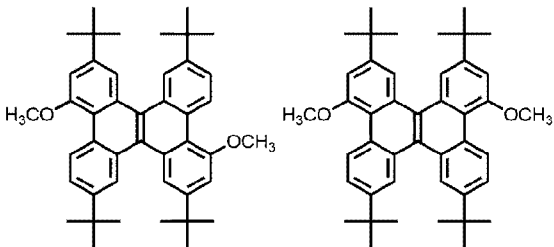
【化 1】



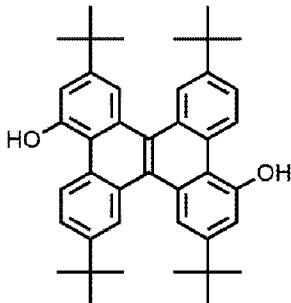
【化 2】



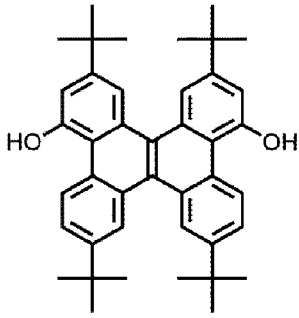
【化 3】



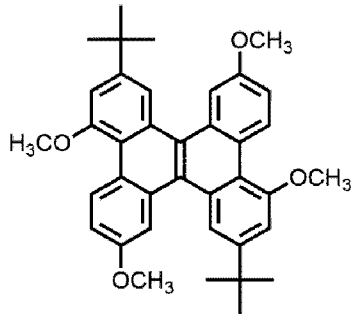
【化 4】



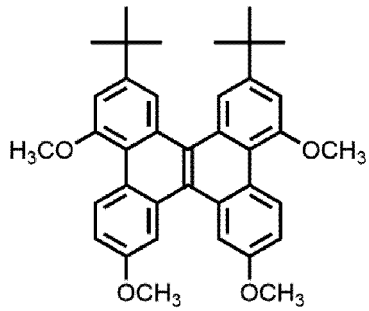
【化 5】



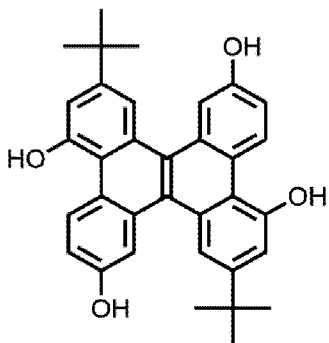
【化 6】



【化 7】

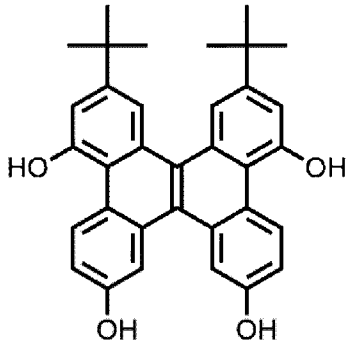


【化 8】



、または、

【化 9】



である請求項 1 に記載のジベンゾ [g , p] クリセン誘導体。

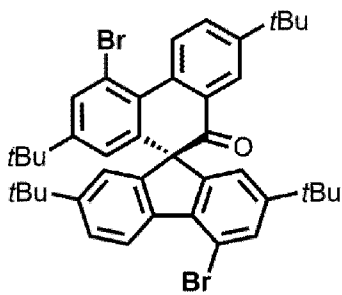
【請求項 3】

分岐構造を有するアルキル基、アルケニル基、および、アルキニル基からなる群から選択される置換基を 2 個以上と、ハロゲン基、水酸基、アルキルエーテル基、および、ポリオキシアルキレン基からなる群から選択される置換基を 2 個以上と、フルオレン骨格を有し、全ての置換基の数が 6 以上であるスピロケトン誘導体。

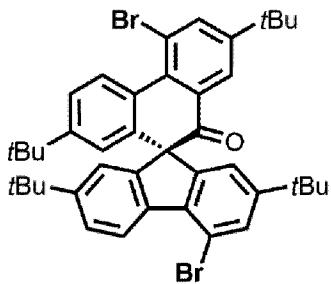
【請求項 4】

下記式

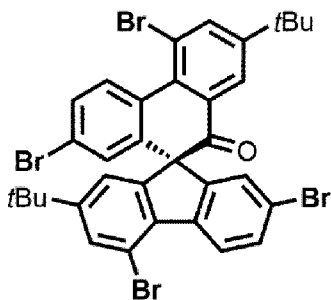
【化 1 0】



【化 1 1】

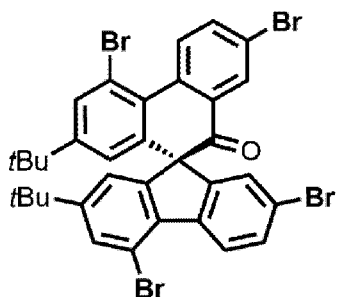


【化 1 2】



または、

【化 1 3】



である請求項 3 に記載のスピロケトン誘導体。

10

【請求項 5】

(a) 分岐構造を有するアルキル基、アルケニル基、および、アルキニル基からなる群から選択される置換基と、ハロゲン基、水酸基、アルキルエーテル基、および、ポリオキシアルキレン基からなる群から選択される置換基を有し、全ての置換基の数が 3 以上であるフルオレノン誘導体を二量化し、スピロケトン誘導体を作製する工程、

(b) 得られたスピロケトン誘導体を還元し、水酸基を有するスピロケトン誘導体を作製する工程、および、

(c) 得られたスピロケトン誘導体を脱水し、ジベンゾ [g , p] クリセン誘導体を得る工程

を含む請求項 1 または 2 に記載のジベンゾ [g , p] クリセン誘導体の製造方法。

20

【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、共役系芳香族基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。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。また、ジベンゾ [g , p] クリセンは屈折率が高く、プラスチックレンズなどの光学材料としても期待されている。

30

【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。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。

40

【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、分岐構造を有するアルキル基も、全ての置換基の数が 6 以上である化合物も開示されていない。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 位にプロモ基を、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、全ての置換基の数が 6 以上である化合物は開示されていない。

【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、6つ以上の置換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】

【0006】

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

10

【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】

【0008】

本発明は、有機溶媒に溶けやすくする 2 つ以上の置換基と、反応させやすくする 2 つ以上のハロゲノ基等を有し、全ての置換基の数が 6 以上であるジベンゾ [g , p] クリセン誘導体を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

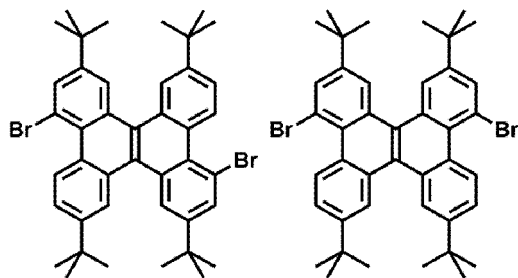
すなわち、本発明は、分岐構造を有するアルキル基、アルケニル基、および、アルキニル基からなる群から選択される置換基を 2 個以上と、ハロゲノ基、水酸基、アルキルエーテル基、および、ポリオキシアルキレン基からなる群から選択される置換基を 2 個以上とを有し、全ての置換基の数が 6 以上であるジベンゾ [g , p] クリセン誘導体に関する。

【0010】

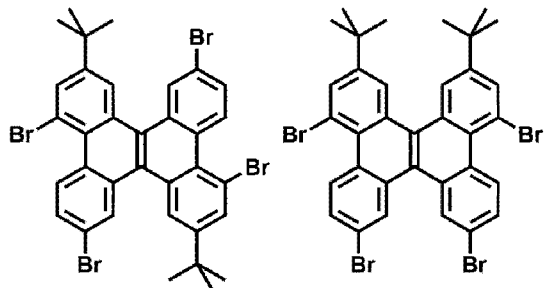
前記誘導体において、下記式

30

【化 1】

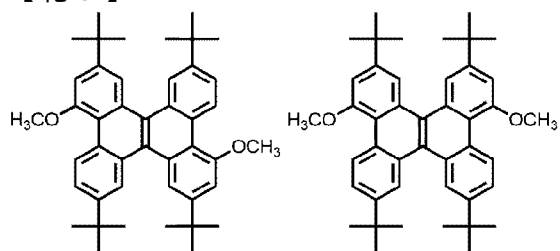


【化 2】

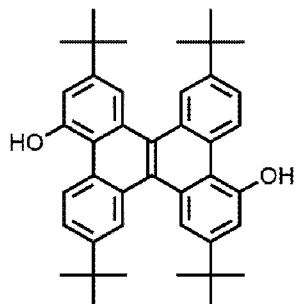


40

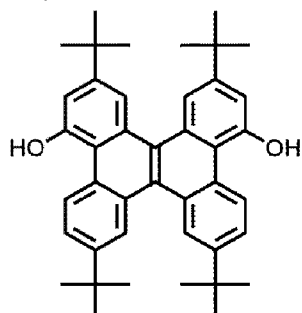
【化 3】



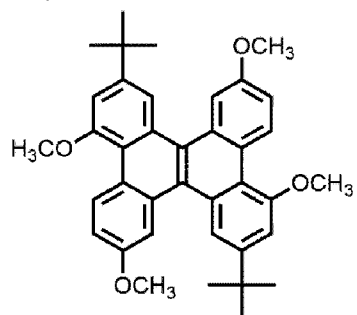
【化 4】



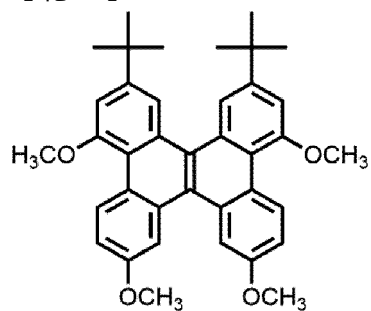
【化 5】



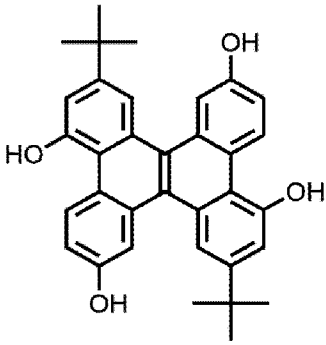
【化 6】



【化 7】

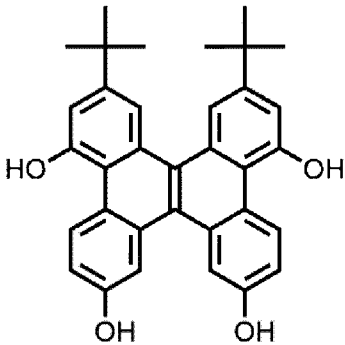


【化 8】



、または、

【化 9】



であることが好ましい。

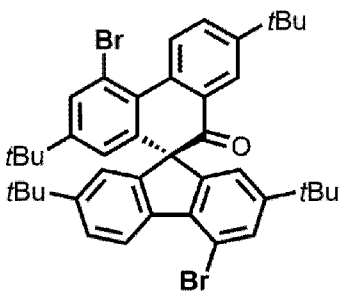
【0011】

また、本発明は、分岐構造を有するアルキル基、アルケニル基、および、アルキニル基からなる群から選択される置換基を2個以上と、ハロゲノ基、水酸基、アルキルエーテル基、および、ポリオキシアルキレン基からなる群から選択される置換基を2個以上と、フルオレン骨格とを有し、全ての置換基の数が6以上であるスピロケトン誘導体に関する。

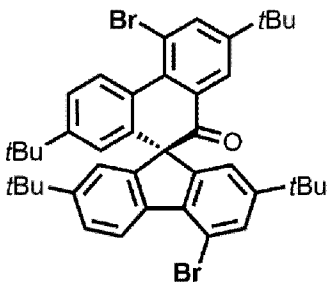
【0012】

前記誘導体は、下記式

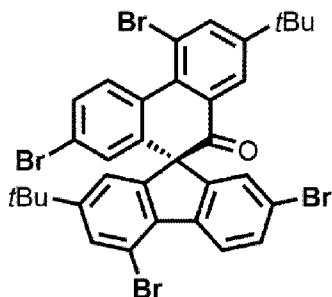
【化 10】



【化 11】

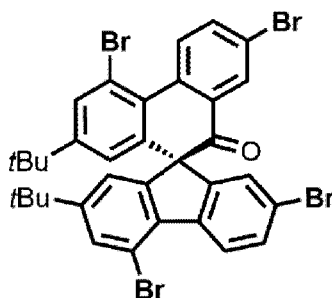


【化 1 2】



、または、

【化 1 3】



であることが好ましい。

【 0 0 1 3】

さらに、本発明は、(a) 分岐構造を有するアルキル基、アルケニル基、および、アルキニル基からなる群から選択される置換基と、ハロゲン基、水酸基、アルキルエーテル基、および、ポリオキシアルキレン基からなる群から選択される置換基を有し、全ての置換基の数が3以上であるフルオレノン誘導体を二量化し、スピロケトン誘導体を作製する工程、

(b) 得られたスピロケトン誘導体を還元し、水酸基を有するスピロケトン誘導体を作製する工程、および、

(c) 得られたスピロケトン誘導体を脱水し、ジベンゾ [g , p] クリセン誘導体を得る工程

を含む前記ジベンゾ [g , p] クリセン誘導体の製造方法に関する。

【発明の効果】

【 0 0 1 4】

本発明のジベンゾ [g , p] クリセン誘導体は、高い分岐構造を有するアルキル基と、さまざまな官能基に変換可能なハロゲン基等を有する9-フルオレノンを二量化して、全ての置換基の数が6以上であるジベンゾ [g , p] クリセン誘導体を作製した。複数の高い分岐構造を有するアルキル基等により、有機溶媒に対する溶解性が非常に高いという効果を奏する。また、複数の臭素原子等により、位置を定めて官能基を導入できる足場分子(プラットフォーム型分子)の開発につながり、分子多様性を確保する性能を有している。実際に、臭素原子を水酸基に変換することにも成功し、さまざまな種類の置換基を有するジベンゾ [g , p] クリセン誘導体を創出・創製できることを示すことができた。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5】

本発明のジベンゾ [g , p] クリセン誘導体は、分岐構造を有するアルキル基、アルケニル基、および、アルキニル基からなる群から選択される置換基を2個以上と、ハロゲン基、水酸基、アルキルエーテル基、および、ポリオキシアルキレン基からなる群から選択される置換基を2個以上とを有し、全ての置換基の数が6以上であることを特徴とする。

【 0 0 1 6】

ジベンゾ [g , p] クリセンは、下記化学式

10

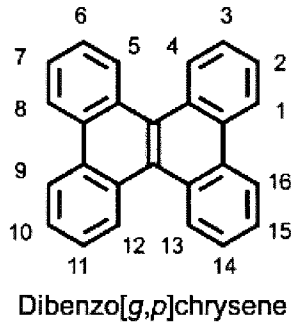
20

30

40

50

【化 1 4】



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】

分岐構造を有するアルキル基、アルケニル基、および、アルキニル基からなる群から選択される置換基の個数は2個以上であるが、4個以上が好ましい。上限は8個以下が好ましい。ハロゲノ基、水酸基、アルキルエーテル基、および、ポリオキシアルキレン基からなる群から選択される置換基の数は2個以上であり、上限は8個以下が好ましい。

【0018】

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

20

【0019】

アルキル基、アルケニル基、および、アルキニル基からなる群から選択される置換基の置換位置は特に限定されないが、3、6、11、14位の位置に置換されていることが好ましい。

【0020】

ハロゲノ基、水酸基、アルキルエーテル基、および、ポリオキシアルキレン基なる群から選択される置換基の置換位置は特に限定されないが、1、3、6、8、9、11、14、16位の位置に置換されていることが好ましい。

【0021】

分岐構造を有するアルキル基の炭素数は3～12が好ましく、3～8がより好ましい。例えば、*iso*-プロピル、*iso*-ブチル、*t*-ブチル、2,2-ジメチルプロピル、*iso*-ヘキシル、*iso*-ヘプチル、*iso*-オクチル、*iso*-ノニル、*iso*-デシル、*iso*-ウンデシル、*iso*-ドデシル等が挙げられる。なかでも、*iso*-プロピル、*iso*-ブチル、*t*-ブチルが好ましい。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。

30

【0022】

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。

【0023】

アルキルエーテル基としては、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エーテル基が挙げられる。アルキルエーテル基の炭素数は1～12が好ましく、1～8がより好ましい。例えば、メチルエーテル基、エチルエーテル基、ノルマルプロピルエーテル基、イソプロピルエーテル基、*n*-ブチルエーテル基、2-メチルプロピルエーテル基、*n*-ペンチルエーテル基、2,2-ジメチルプロピルエーテル基、*n*-ヘキシルエーテル基、*n*-ヘプチルエーテル基、*n*-オクチルエーテル基、*n*-ノニルエーテル基、*n*-デシルエーテル基、*n*-ウンデシルエーテル基、*n*-ドデシルエーテル基等が挙げられ、メトキシ基、エトキシ基、プロピルエーテル基、*n*-ブチルエーテル基、2-メチルプロピルエーテル基、*n*-ペンチルエーテル基、2,2-ジメチルプロピルエーテル基、*n*-ヘキシルエーテル基が好ましい。アルケニルエーテル基は、前記アルキルエーテル基の内部

40

または末端に二重結合を有する基であり、アルキニルエーテル基は、前記アルキルエーテル基の内部または末端に三重結合を有する基である。

【0024】

ポリオキシアルキレン基としては、アルキレンジオールの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450～10000が好ましい。

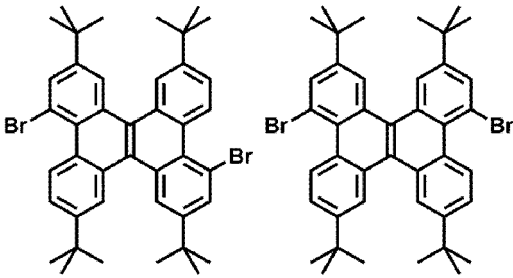
【0025】

全ての置換基の数は6以上であり、上限は10以下が好ましく、8以下がより好ましい。

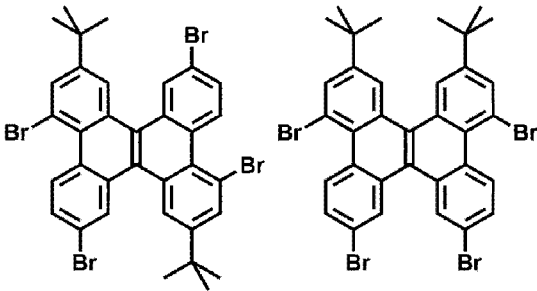
【0026】

前記ジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体の中でも、下記式

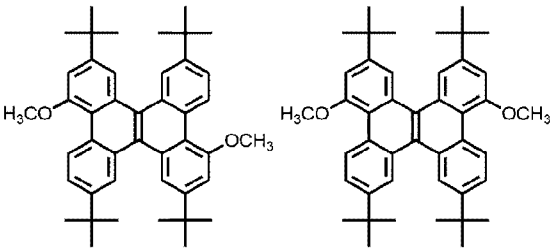
【化15】



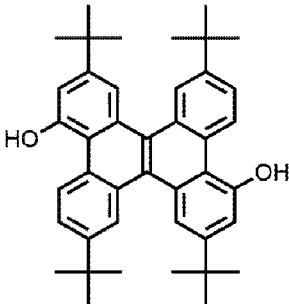
【化16】



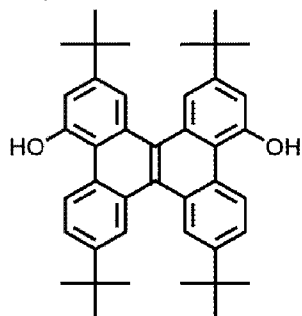
【化17】



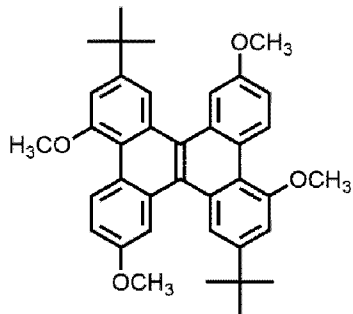
【化18】



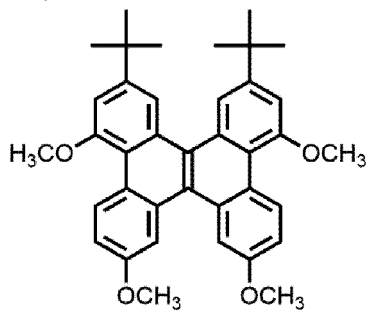
【化 1 9】



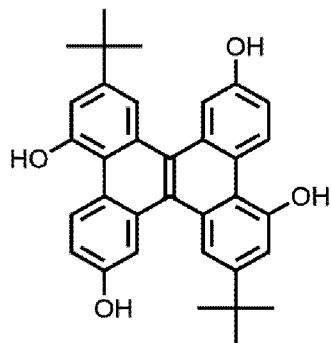
【化 2 0】



【化 2 1】

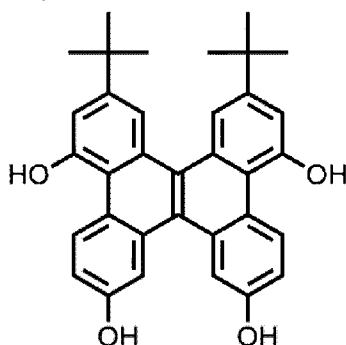


【化 2 2】



、または、

【化 2 3】



で表される化合物が好ましい。

【0027】

また、本発明のスピロケトン誘導体は、分岐構造を有するアルキル基、アルケニル基、および、アルキニル基からなる群から選択される置換基を2個以上と、ハロゲン基、水酸基、アルキルエーテル基、および、ポリオキシアルキレン基からなる群から選択される置換基を2個以上と、フルオレン骨格とを有し、全ての置換基の数が6以上であることを特徴とする。

【0028】

分岐構造を有するアルキル基、アルケニル基、および、アルキニル基からなる群から選択される置換基の個数は2個以上であるが、4個以上が好ましい。上限は8個以下が好ましい。ハロゲン基、水酸基、アルキルエーテル基、および、ポリオキシアルキレン基からなる群から選択される置換基の数は2個以上であり、上限は8個以下が好ましい。

20

【0029】

アルキル基、アルケニル基、アルキニル基の中でも、幅広い種類の有機溶媒に対する溶解性の点で、アルキル基が好ましい。

【0030】

アルキル基、アルケニル基、および、アルキニル基からなる群から選択される置換基の置換位置は特に限定されないが、3、6、11、14位の位置に置換されていることが好ましい。

【0031】

ハロゲン基、水酸基、アルキルエーテル基、および、ポリオキシアルキレン基からなる群から選択される置換基の置換位置は特に限定されないが、1、3、6、8、9、11、14、16位の位置に置換されていることが好ましい。

30

【0032】

分岐構造を有するアルキル基の炭素数は3~12が好ましく、3~8がより好ましい。例えば、*iso*-プロピル、*iso*-ブチル、*t*-ブチル、2,2-ジメチルプロピル、*iso*-ヘキシル、*iso*-ヘプチル、*iso*-オクチル、*iso*-ノニル、*iso*-デシル、*iso*-ウンデシル、*iso*-ドデシル等が挙げられる。なかでも、*iso*-プロピル、*iso*-ブチル、*t*-ブチルが好ましい。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。

40

【0033】

ハロゲン基としては、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。

【0034】

アルキルエーテル基としては、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エーテル基が挙げられる。アルキルエーテル基の炭素数は1~12が好ましく、1~8がより好ましい。例えば、メチルエーテル基、エチルエーテル基、プロピルエーテル基、*n*-ブチルエーテル基、2-メチルプロピルエーテル基、*n*-ペンチルエーテル基、2,2-ジメチルプロピルエーテル基、*n*-ヘキシルエーテル基、*n*-ヘプチルエーテル基、*n*-

50

オクチルエーテル基、*n*-ノニルエーテル基、*n*-デシルエーテル基、*n*-ウンデシルエーテル基、*n*-ドデシルエーテル基等が挙げられ、メトキシ基、エトキシ基、プロピルエーテル基、*n*-ブチルエーテル基、2-メチルプロピルエーテル基、*n*-ペンチルエーテル基、2,2-ジメチルプロピルエーテル基、*n*-ヘキシルエーテル基が好ましい。アルケニルエーテル基は、前記アルキルエーテル基の内部または末端に二重結合を有する基であり、アルキニルエーテル基は、前記アルキルエーテル基の内部または末端に三重結合を有する基である。

【0035】

ポリオキシアルキレン基としては、アルキレンジオールの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450~10000が好ましい。

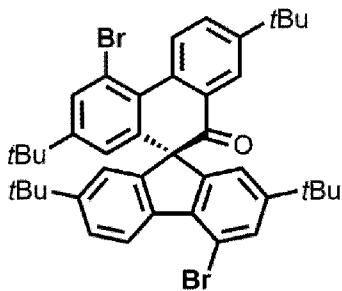
【0036】

全ての置換基の数は6以上であり、上限は10以下が好ましく、8以下がより好ましい。

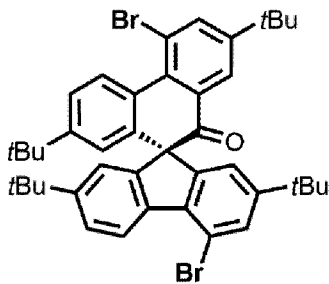
【0037】

前記誘導体は、下記式

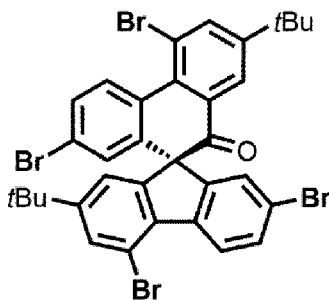
【化24】



【化25】

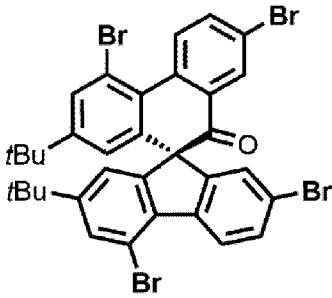


【化26】



または、

【化 27】



であることが好ましい。

【0038】

また、本発明のジベンゾ [g , p] クリセン誘導体の製造方法は、

(a) 分岐構造を有するアルキル基、アルケニル基、および、アルキニル基からなる群から選択される置換基と、ハロゲノ基、水酸基、アルキルエーテル基、および、ポリオキシアルキレン基からなる群から選択される置換基を有し、全ての置換基の数が3以上であるフルオレノン誘導体を二量化し、スピロケトン誘導体を作製する工程、

(b) 得られたスピロケトン誘導体を還元し、水酸基を有するスピロケトン誘導体を作製する工程、および、

(c) 得られたスピロケトン誘導体を脱水し、ジベンゾ [g , p] クリセン誘導体を得る工程

を含むことを特徴とする。

【0039】

全ての置換基の数が3以上であるフルオレノン誘導体における分岐構造を有するアルキル基等の置換基、ハロゲノ基等の置換基は、前述した置換基と同じ置換基である。全ての置換基の数は3以上であり、上限は5以下が好ましく、4以下がより好ましい。

【0040】

フルオレノン誘導体の二量化方法は特に限定されず、亜リン酸トリアルキルなどの酸素親和性の高いルイス塩基試薬の存在下で行う方法が挙げられる。亜リン酸トリアルキルなどの活性化試薬は2当量以上が好ましい。反応温度は特に限定されず、90 ~ 200 が好ましい。

【0041】

スピロケトン誘導体の還元法は特に限定されず、水素化ホウ素ナトリウム、水素化アルミニウムリチウムなどが挙げられる。

【0042】

水酸基を有するスピロケトン誘導体の脱水法は特に限定されず、二塩化エチルアルミニウム、三塩化アルミニウム、濃塩酸、塩酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸などが挙げられる。

【0043】

得られたジベンゾ [g , p] クリセン誘導体に、ハロゲノ基を有する場合には、ナトリウムアルコキシドとヨウ化銅や臭素化銅や塩化銅などによって、ハロゲノ基をアルコキシ基に変換することができる。

【0044】

本発明のジベンゾ [g , p] クリセン誘導体、および、スピロケトン誘導体は、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、屈折率が高く、プラスチックレンズなどの光学材料として応用可能である。

【実施例】

【0045】

10

20

30

40

50

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。

【0046】

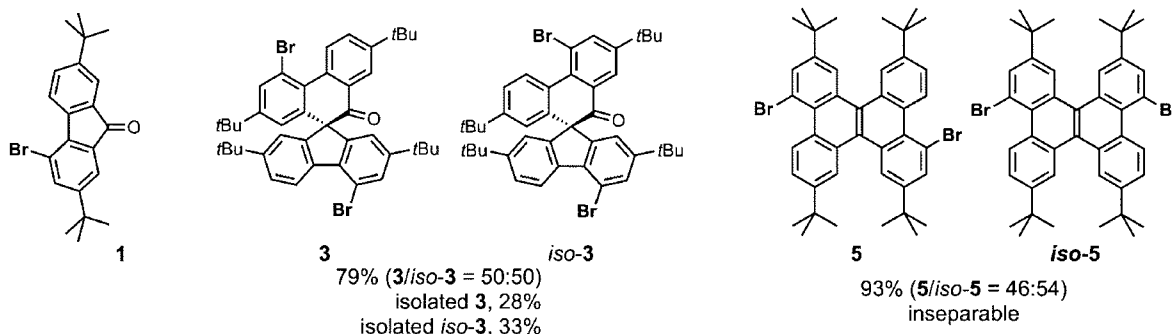
実施例において、禁水反応はアルゴンまたは窒素雰囲気下で行なっており、特に断りのない限り実験は禁水条件で実施した。購入した無水溶媒・試薬は、改めて精製して純度を向上させることなく使用した。薄層クロマトグラフィーとしてMerck silica 60 F₂₅₄を使用し、カラムクロマトグラフィーとしてシリカゲル60_N（関東化学（株）製）を用いた。高分解能質量測定（HRMS）として飛行時間型質量分析法（MALDI-TOFまたはLCMS-IT-TOF）または直接質量分析法（DART-MS）のいずれかを用いた。

【0047】

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。

【0048】

【化28】



【0049】

合成例 1

4 - プロモ - 2、7 - ジ - tert - ブチルフルオレン（化合物 1）の合成

空気下、200 mL の一径フラスコに 4 - プロモ - 2、7 - ジ - tert - ブチルフルオレン（5.72 g, 16 mmol）とピリジン（32 mL）と塩化鉄（III）六水和物（864 mg, 3.2 mmol）を加えた。tert - ブチルペルオキシド（6.6 mL, 48 mmol, 70% 水溶液）を 5 分かけて滴下後、80 に昇温した。反応 1 時間後、さらに tert - ブチルペルオキシド（2.2 mL, 16 mmol）を 5 分かけて滴下し、1 時間後に原料の完全消失を確認した。反応溶液をシリカゲルとセライトを詰めたガラスフィルターで濾過、除媒濃縮後、得られた黄色固体を塩化メチレン（30 mL）に溶かし抽出操作を行った。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄、芒硝乾燥、除媒濃縮後、黄色の粗生成物 5.83 g を得た。これをイソプロピルアルコール（8.4 mL/g）で再結晶操作を行い、化合物 1 を 5.22 g（88%）の黄色の結晶として得た。

【0050】

化合物 1 の分析データ

Rf value 0.37 (Hexane/EtOAc = 19/1) ;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 8.18 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.73 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.66 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.56 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.55 (dd, J = 8.0, 2.0 Hz, 1H), 1.35 (s, 9H), 1.33 (s, 9H) ppm ;

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 193.6, 154.2, 153.1, 141.4, 140.2, 137.3, 136.3, 134.8, 131.9, 123.1, 121.9, 120.9, 117.3, 35.33, 35.30, 31.4, 31.3 ppm ;

pm ;

MS (DART - TOFMS) m/z : 371 [MH]⁺ ;

IR (neat) : 2960, 1714 (C=O), 1606, 1475, 1360, 1148, 826, 778, 563 cm⁻¹ ;

HRMS (DART - TOFMS) calcd for C₂₁H₂₄BrO : 371 .

1011 [MH]⁺, Found : 371 . 1009 ;

Anal. Calcd for C₂₁H₂₃BrO : C, 67.93 ; H, 6.24 . Found : C, 67.73 ; H, 6.10 .

【0051】

実施例 1

スピロケトン誘導体 (化合物 3、iso - 3) の合成

空気下、50 mL の一径フラスコに 4 - ブロモ - 2、7 - ジ - tert - ブチルフルオレノン (6.68 g, 16 mmol) と 垂リン酸トリエチル (6.2 mL, 36 mmol) を加え、室温下のオイルバスに浸し 175 に昇温した。60 時間攪拌後、60 に自然に降温した。水道水 (6.5 mL, 360 mmol) を 3 分かけて添加後、再び 80 に昇温した。2 時間攪拌後、減圧濾取し、水 (200 mL) と冷メタノール (30 mL) で洗浄した。200 mL の一径フラスコにメタノール (53 mL) を加え 95 で加熱還流した。30 分攪拌後、室温に自然降温、減圧濾取し、冷メタノール (50 mL) で洗浄した。加熱真空乾燥後、黄白色の粗生成物を 5.17 g (79%, 異性体比 50 : 50) 得た。その内 500 mg を用いてシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒はヘキサン/トルエン = 1 / 1) を行い、化合物 3 を 209 mg (28%)、化合物 iso - 3 を 178 mg (33%) の白色固体として得た。化学構造は、X 線結晶構造解析により決定した。

【0052】

化合物 3 の分析データ

Rf value 0.70 (Hexane / Toluene = 1 / 1) ;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 8.72 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.42 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.82 (dd, J = 8.5, 2.3 Hz, 1H), 7.72 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.50 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.42 (dd, J = 8.3, 2.0 Hz, 1H), 6.84 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 6.82 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 6.66 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 1.32 (s, 9H), 1.15 (s, 9H), 1.13 (s, 9H), 1.09 (s, 9H) ppm ;

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 198.3, 152.5, 152.1, 152.0, 151.4, 148.0, 145.8, 140.7, 138.0, 137.3, 134.9, 132.9, 132.6, 130.6, 130.5, 129.7, 128.6, 125.3, 125.1, 124.9, 123.4, 122.4, 122.2, 120.7, 116.6, 70.3, 35.1, 35.0 (two peaks are overlapped), 34.9, 31.5, 31.4, 31.3, 31.1 ppm ;

MS (DART TOF) m/z : 727 [MH]⁺ ;

IR (neat) : 2959, 1702 (C=O), 1454, 1362, 1229, 829, 753 cm⁻¹ ;

HRMS (DART - TOF) calcd for C₄₂H₄₇Br₂O : 727 . 1

973 [H]⁺, Found : 727 . 1971 ;

Anal. Calcd for C₄₂H₄₆Br₂O : C, 69.42 ; H, 6.38 . Found : C, 69.35 ; H, 6.34 .

【0053】

化合物 iso - 3 の分析データ

Rf value 0.74 (Hexane / Toluene = 1 / 1) ;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 8.55 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.

4.4 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.03 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 7.43 (dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, 1H), 7.41 (d, $J = 8.3, 2.1$ Hz, 1H), 7.04 - 7.03 (m, 2H), 6.82 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 1.30 (s, 9H), 1.19 (s, 9H), 1.18 (s, 9H), 1.14 (s, 9H) ppm;

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 198.0, 152.8, 152.3, 151.9, 151.2, 147.2, 144.9, 138.1, 138.0, 137.7, 137.4, 136.1, 134.0, 130.5, 128.9, 128.8, 125.2, 125.1, 124.9, 124.4, 123.4, 122.9, 122.7, 119.5, 116.6, 69.9, 35.1 (four peaks are overlapped), 31.52, 31.45, 31.3, 31.1 ppm;

MS (DART-TOF) m/z : 727 [MH]⁺;

IR (neat): 2959, 1699 (C=O), 1447, 1362, 1234, 1157, 830, 746, 695 cm^{-1} ;

HRMS (DART-TOF) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{Br}_2\text{O}$: 727.1973 [MH]⁺, Found: 727.1988;

Anal. Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{O}$: C, 69.42; H, 6.38. Found: C, 69.59; H, 6.41.

【0054】

実施例 2

ジベンゾ [g, p] クリセン誘導体 (化合物 5、iso-5) 混合物の合成

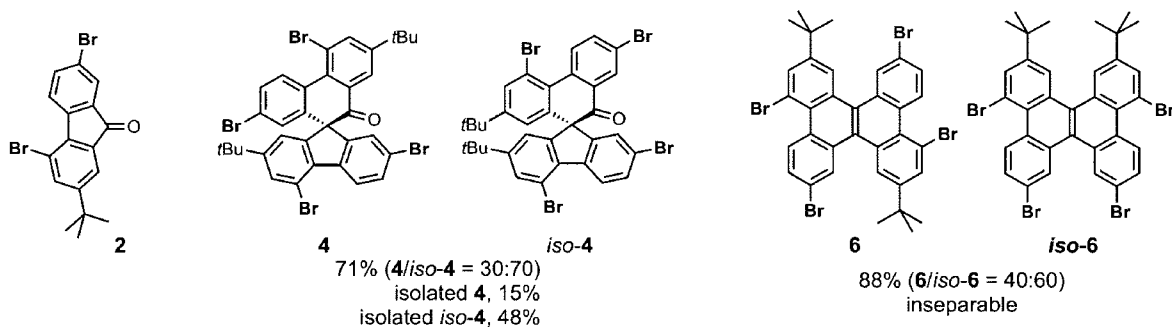
空気下、25 mL の二径フラスコに化合物 iso-3 (541 mg, 0.74 mmol)、トルエン (3.0 mL)、メタノール (0.6 mL) を加え、45 に昇温した。水素化ホウ素ナトリウム (28 mg, 0.74 mmol) を 20 分かけて添加後 (7 mg ずつ 4 回に分けて 5 分ごとに加えた)、30 分間攪拌した。アセトン (0.5 mL) を加え 30 分間攪拌後、室温に自然降温した。有機層を水で洗浄し (10 mL × 5)、飽和食塩水で洗浄 (10 mL)、芒硝乾燥、除媒濃縮を経て黄白色の粗生成物 520 mg を得た。得られた粗生成物は精製することなくそのまま次のステップに供した。

【0055】

得られた粗生成物 (250 mg, 0.34 mmol) のトルエン (2.5 mL) 溶液にヘキサフルオロ-2-イソプロパノール (2.5 mL) と濃塩酸 (0.02 mL, 0.21 mmol, 35% 水溶液) を加えた。1 時間攪拌後、0 で飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を用いて反応停止操作を行った。得られた有機層を飽和食塩水で洗浄 (10 mL)、芒硝乾燥、除媒濃縮を行い、白色の粗生成物を得た。シリカゲルを用いた濾過カラム精製 (展開溶媒はヘキサン) を行い、白色固体の混合物 (化合物 5 : 化合物 iso-5 = 91 : 9) を 221 mg (91%) で得た。

【0056】

【化 29】



【0057】

合成例 2

10

20

30

50

2, 5 - ジブromo - 7 - tert - ブチルフルオレノン (化合物 2) の合成

空気下、200 mL の一径フラスコに 2, 5 - ジブromo - 7 - tert - ブチルフルオレノン (6.30 g, 16.6 mmol) とピリジン (26 mL) と塩化鉄 (III) 六水和物 (897 mg, 3.3 mmol) を加えた。tert - ブチルペルオキシド (6.8 mL, 49.7 mmol, 70% 水溶液) を 5 分かけて滴下後、80 に昇温した。反応 1 時間後、さらに tert - ブチルペルオキシド (2.3 mL, 16.6 mmol) を 5 分かけて滴下し、1 時間後に原料の完全消失を確認した。反応溶液をシリカゲルとセライトを詰めたガラスフィルターで濾過、除媒濃縮後、得られた黄色固体をトルエン (40 mL) に溶かし抽出操作を行った。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄、芒硝乾燥、除媒濃縮後、黄色の粗生成物 6.44 g を得た。再沈殿操作 (塩化メチレン/メタノール = 1/8、v/v) を行い、5.22 g の黄色固体を得た。その後プロピオニトリル (2.9 mL/g) で再結晶操作を行い、化合物 2 を 4.72 g (72%) の黄色固体として得た。

10

【0058】

化合物 2 の分析データ

Rf value 0.35 (Hexane/EtOAc = 19/1);

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 8.16 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.79 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 7.68 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.64 (dd, J = 8.2, 2.0 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 1.33 (s, 9H) ppm;

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 191.6, 155.2, 142.6, 139.4, 137.4, 136.8, 136.5, 136.3, 127.8, 124.6, 123.5, 121.4, 117.7, 35.5, 31.3 ppm;

20

MS (DART-TOFMS) m/z: 393 [M]⁺;

IR (neat): 2952, 1713 (C=O), 1441, 1235, 1175, 1144, 780, 709 cm⁻¹;

HRMS (DART-TOFMS) calcd for C₁₇H₁₄Br₂O [M]⁺: 393.9391, Found: 393.9387;

Anal. Calcd for C₁₇H₁₄Br₂O, C, 51.81; H, 3.58. Found: C, 51.76; H, 3.66.

【0059】

30

実施例 3

スピロケトン誘導体 (化合物 4、iso-4) の合成

空気下、一径フラスコに 2, 5 - ジブromo - 7 - tert - ブチルフルオレノン (12 g, 30 mmol) と亜リン酸トリエチル (10.2 mL, 60 mmol) を加え、175 で 20 時間攪拌した。60 に自然降温後、水道水 (10.8 mL, 600 mmol) を 10 分かけて添加し、再び 80 に昇温した。2 時間攪拌後、減圧濾取し、冷メタノール (60 mL) で洗浄した。得られた固形物にメタノール (120 mL) を加え、85 で加熱還流した。20 分間攪拌後、室温に自然降温、減圧濾取し、再び冷メタノール (120 mL) で洗浄した。加熱真空乾燥後、赤色の粗生成物を 8.92 g (77%) 得た。シリカゲルを用いた濾過カラム精製 (展開溶媒はヘキサン/塩化メチレン = 4/1) の結果、白赤色固体が 8.22 g (71%, 異性体比 70:30) で得られた。得られたサンプル 1.2 g を用いてプロピオニトリル再結晶操作 (23 mL/g) を行った結果、白色結晶の化合物 iso-4 が 702 mg (42%) で得られた。残った混合物 250 mg に対してシリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒はヘキサン/トルエン = 9/1) を行い 62 mg の化合物 iso-4 (6%) と 152 mg (15%) の化合物 4 が白色固体として得られた。化学構造は、X 線結晶構造解析により決定した。

40

【0060】

化合物 4 の分析データ

Rf value 0.52 (Hexane/Toluene = 2/1);

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 8.54 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.

50

4.7 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.06 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.78 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.64 (dd, J = 8.5, 2.4 Hz, 1H), 7.54 (dd, J = 8.6, 2.0 Hz, 1H), 7.46 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.28 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 6.88 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 6.81 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 1.32 (s, 9H), 1.08 (s, 9H), ppm;

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 195.4, 153.5, 152.8, 146.4, 146.0, 140.2, 139.3, 138.4, 135.2, 134.5, 132.9, 131.7, 130.8, 130.4, 130.0, 129.9, 129.3, 125.1, 124.8, 123.2, 122.1, 120.9, 119.5, 116.9, 34.9, 34.8, 30.9, 30.8 ppm;

MS (DART - TOFMS) m/z: 772 [MH]⁺;

IR (neat): 2960, 1698, 1439, 1391, 1232, 1160, 822, 750, 710 cm^{-1} ;

HRMS (DART TOFMS) calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{Br}_4\text{O}$: 772.8911 [H]⁺, Found: 772.8883 [MH]⁺;

Anal. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{Br}_4\text{O}$: C, 52.88; H, 3.65. Found: C, 52.60; H, 3.54.

【0061】

化合物 iso - 4 の分析データ

Rf value 0.55 (Hexane / Toluene = 2 / 1);

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 8.72 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.42 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.92 (dd, J = 8.6, 1.9 Hz, 1H), 7.88 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.68 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.56 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.54 (dd, J = 8.4, 1.9 Hz, 1H), 6.96 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 6.83 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 6.60 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 1.17 (s, 9H), 1.10 (s, 9H) ppm;

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 195.4, 153.7, 153.4, 147.8, 147.6, 139.80, 139.79, 136.6, 136.4, 136.2, 133.8, 133.4, 131.8, 131.3, 131.0, 130.6, 128.6, 128.3, 125.4, 125.2, 123.1, 122.1, 122.0, 121.1, 117.3, 69.8, 35.3, 35.1, 31.4, 31.0 ppm;

MS (DART - TOFMS) m/z: 772 [MH]⁺;

IR (neat): 2955, 1689 (C=O), 1441, 1389, 1243, 816, 748, 685 cm^{-1} ;

HRMS (DART - TOFMS) calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{Br}_4\text{O}$: 772.8911 [MH]⁺, Found: 772.8902 [MH]⁺ Anal. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{Br}_4\text{O}$: C, 52.88; H, 3.65. Found: C, 52.80; H, 3.49.

【0062】

実施例 4

ジベンゾ [g, p] クリセン誘導体 (化合物 6、iso - 6) の合成

空気下、25 mL の二径フラスコに化合物 iso - 4 (576 mg, 0.75 mmol)、トルエン (2.0 mL)、メタノール (0.4 mL) を加え、45 に昇温した。水素化ホウ素ナトリウム (28 mg, 0.75 mmol) を 20 分かけて添加後 (7 mg ずつ 4 回に分けて 5 分ごとに加えた)、30 分間攪拌した。アセトン (0.5 mL) を加え 30 分間攪拌後、室温に自然降温した。有機層を水で洗浄 (10 mL × 5)、飽和食塩水で洗浄 (10 mL)、芒硝乾燥、除媒濃縮を経て黄白色の粗生成物 556 mg を得た。得ら

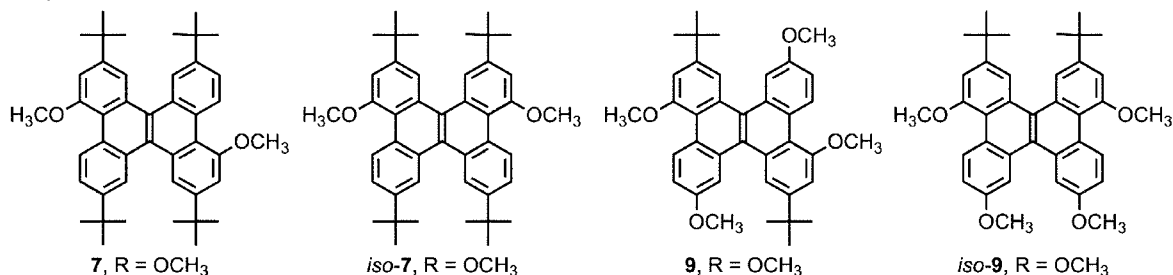
れた粗生成物は精製することなくそのまま次のステップに供した。

【0063】

得られた粗生成物 100 mg のトルエン (1 mL) 溶液に二塩化エチルアルミニウム (0.16 mL, 0.16 mmol, 1 M のヘキサン溶液) を -78 °C で 2 分かけて滴下した。その後 5 分間攪拌した後、0 °C に昇温し、さらに 4 時間攪拌、0 °C で水 (2 mL) を用いて反応停止操作を行った。得られた有機層を飽和食塩水で洗浄 (10 mL)、芒硝乾燥、除媒濃縮を行い、白色の粗生成物を得た。シリカゲルを用いた濾過カラム精製 (展開溶媒はヘキサン) を行い、白色固体の混合物 (化合物 6 : 化合物 iso-6 = 19 : 81) を 77 mg (79%) で得た。

【0064】

【化30】



【0065】

実施例 5

ジベンゾ [g, p] クリセン誘導体 (化合物 7、iso-7) の合成

アルゴン雰囲気下、50 mL の一径フラスコに化合物 5 と化合物 iso-5 の混合物 (618 mg, 0.87 mmol, 化合物 5 : 化合物 iso-5 = 20 : 80) とジメチルホルムアミド (9.0 mL)、ヨウ化銅 (249 mg, 1.3 mmol)、ナトリウムメトキシド (1.3 mL, 6.5 mmol, 28% のメタノール溶液) を加えた。反応溶液を 120 °C で 30 分間攪拌後、1 M 塩酸水溶液 (20 mL) で反応停止操作を行った。水層を塩化メチレン (10 mL × 3) で抽出操作を行った後、飽和食塩水で洗浄 (20 mL)、芒硝乾燥、除媒濃縮を経て粗生成物を得た。シリカゲルを用いたカラム精製 (展開溶媒はヘキサン/トルエン = 9/1) により、白色固体の混合物 (化合物 7 : 化合物 iso-7 = 24 : 76) を 445 mg (83%) で得た。

【0066】

実施例 6

ジベンゾ [g, p] クリセン誘導体 (化合物 9、iso-9) の合成

アルゴン雰囲気下、化合物 6 と化合物 iso-6 の混合物 (615 mg, 0.8 mmol, 化合物 6 : 化合物 iso-6 = 67 : 33) のジメチルホルムアミド (50 mL) 溶液にヨウ化銅 (1.85 g, 9.72 mmol) とナトリウムメトキシド (25 mL, 122 mmol, 28% のメタノール溶液) を加えた。反応溶液を 120 °C で 30 分間攪拌後、セライトを詰めたガラスフィルターで濾過 (展開溶媒はトルエン) を行い、3 M 塩酸水溶液 (70 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 (15 mL × 3) を行った。集め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 = 1/1 から 1/2) を行い、白黄色固体の化合物 iso-9 を 184 mg (47%)、白色固体の化合物 9 を 100 mg (25%) 得た。

【0067】

化合物 9 の分析データ

R_f value 0.38 (Hexane / Toluene = 1 / 2) ;

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 9.27 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 8.

33 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 8.07 (d, J = 2.7 Hz, 2H), 7.20

10

20

30

40

50

(d, $J = 1.7 \text{ Hz}$, 2H), 7.19 (dd, $J = 9.2, 2.7 \text{ Hz}$, 2H), 4.13 (s, 6H), 3.89 (s, 6H), 1.42 (s, 18H) ppm;

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 157.9, 157.8, 149.5, 132.2, 131.1, 130.6, 129.9, 124.1, 119.4, 118.2, 115.8, 110.2, 107.5, 56.6, 55.9, 35.9, 32.2 ppm;

MS (DART - TOFMS) m/z : 561 [MH]⁺;

IR (neat): 2952, 1606, 1463, 1232, 1092, 1045, 730, 619 cm^{-1} ;

HRMS (DART - TOFMS) calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{O}_4$: 561.3004 [H]⁺, Found: 561.2995 [MH]⁺;

Anal. Calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_4$: C, 81.40; H, 7.19. Found: C, 81.20; H, 7.27.

【0068】

化合物 iso-9 の分析データ

Rf value 0.55 (Hexane / Toluene = 1 / 2);

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 9.29 (d, $J = 9.4 \text{ Hz}$, 2H), 8.25 (d, $J_x = 1.6 \text{ Hz}$, 2H), 8.13 (d, $J = 2.8 \text{ Hz}$, 2H), 7.21 (d, $J = 1.6 \text{ Hz}$, 2H), 7.19 (dd, $J = 9.4, 2.8 \text{ Hz}$, 2H), 4.13 (s, 6H), 3.90 (s, 6H), 1.42 (s, 18H) ppm;

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 157.7, 157.4, 149.1, 131.5, 131.2, 130.5, 130.1, 129.2, 123.8, 119.3, 118.4, 114.9, 109.7, 107.3, 56.3, 55.7, 35.6, 31.9 ppm;

MS (DART - TOFMS) m/z : 561 [MH]⁺;

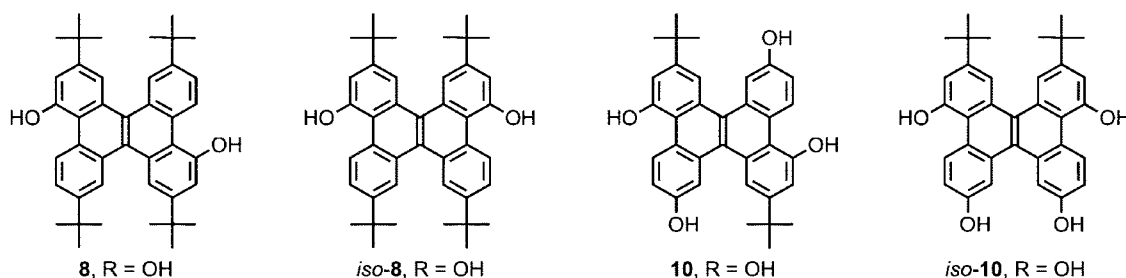
IR (neat): 2948, 1606, 1455, 1387, 1224, 1017, 826, 790 cm^{-1} ;

HRMS (DART - TOFMS) calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{O}_4$: 561.3004 [MH]⁺, Found: 561.3005 [MH]⁺;

Anal. Calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_4$: C, 81.40; H, 7.19. Found: C, 81.43; H, 7.01.

【0069】

【化31】



【0070】

実施例7

ジベンゾ [g, p] クリセン誘導体 (化合物 8、iso-8) の合成

アルゴン雰囲気下、25 mL フラスコに化合物 7 と化合物 iso-7 の混合物 (445 mg, 0.73 mmol, 化合物 7 : 化合物 iso-7 = 24 : 76) と塩化メチレン (5.0 mL) を加えた。0 で 10 分間攪拌後、1 M 三臭化ホウ素 (2.2 mL, 2.2 mmol, 塩化メチレン溶液) を 5 分かけて滴下した。0 で 4 時間攪拌させた後、水 (10 mL) を加えて反応停止操作を行った。水層を塩化メチレン (10 mL × 3) で抽出操作を行った。飽和食塩水で洗浄 (30 mL)、芒硝乾燥、減圧濃縮、真空乾燥を行い、4

5 1 mg の茶白色の粗生成物を得た。シリカゲルを用いたカラム精製（展開溶媒はトルエン/ヘキサン = 4 / 1）の結果、7 1 mg（17 %）の化合物 8 と 2 7 0 mg（63 %）の化合物 *iso*-8 が白色固体として得られた。

【0071】

化合物 8 の分析データ

Rf value 0.28 (Toluene only);

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) 9.15 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.59 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 8.24 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 7.66 (dd, J = 8.8, 2.0 Hz, 2H), 7.09 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 5.57 (s, 2H), 1.41 (s, 18H), 1.40 (s, 18H) ppm;

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 153.4, 150.1, 149.0, 131.9, 130.4, 129.6, 127.5, 127.2, 124.9, 124.0, 118.3, 117.5, 111.8, 35.33, 35.28, 31.9, 31.8 ppm;

MS (DART-TOFMS) m/z: 585 [MH]⁺;

IR (neat): 3470, 2960, 1610, 1404, 1232, 1204, 759 cm⁻¹;

HRMS (DART-TOFMS) calcd for C₄₂H₄₉O₂: 585.3733 [MH]⁺, Found: 585.3725.

【0072】

化合物 *iso*-8 の分析データ

Rf value 0.42 (Toluene only);

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) 9.16 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.60 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 8.23 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 7.67 (dd, J = 8.8, 2.0 Hz, 2H), 7.07 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 5.56 (s, 2H), 1.42 (s, 18H), 1.39 (s, 18H) ppm;

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 152.3, 148.9, 148.0, 131.1, 129.2, 129.0, 127.9, 126.6, 126.3, 123.9, 123.1, 117.3, 116.4, 110.6, 34.3, 34.2, 30.8, 30.7 ppm;

MS (DART-TOFMS) m/z: 585 [MH]⁺;

IR (neat): 3509, 3235, 2956, 1615, 1399, 1236, 1097, 942 cm⁻¹;

HRMS (DART-TOFMS) calcd for C₄₂H₄₉O₂: 585.3733 [H]⁺, Found: 585.3737.

【0073】

実施例 8

ジベンゾ [g, p] クリセン誘導体 (化合物 10) の合成

アルゴン雰囲気下、20 mL 径フラスコに化合物 9 (0.36 mmol, 200 mg) と塩化メチレン (2 mL) を加えた。0 で 20 分間攪拌後、1 M 三臭化ホウ素 (2.2 mL, 2.2 mmol, 塩化メチレン溶液) を 3 分かけて滴下し、反応溶液を 4 時間攪拌した。室温まで自然昇温し、30 分間攪拌後に、0 で水 (10 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 (10 mL × 3) を行った。集めた有機層を飽和食塩水で洗浄 (15 mL)、芒硝乾燥、真空乾燥後、126 mg (90%) の化合物 10 を白黄色固体として得た。

【0074】

化合物 10 の分析データ

Rf value 0.31 (Toluene/EtOAc = 4/1);

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) 9.29 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.17 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 7.95 (d, J = 2.7 Hz, 2H), 7.68

(s, 2H), 7.20 (s, 2H), 7.19 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 7.10 (d, J = 2.7, 9.0 Hz, 2H), 1.39 (s, 18H) ppm;
¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 155.0, 154.4, 147.8, 130.8, 129.7, 129.6, 128.3, 122.3, 116.7, 115.3, 115.0, 111.7, 110.9, 34.4, 31.1 ppm;
 MS (DART-TOFMS) m/z: 505 [MH]⁺;
 IR (neat): 3530, 3382, 2956, 1606, 1407, 1188, 854, 774 cm⁻¹;
 HRMS (DART-TOFMS) calcd for C₃₄H₃₃O₄: 505.2378 [MH]⁺, Found: 505.2385.

10

【0075】

実施例9

ジベンゾ [g, p] クリセン誘導体 (化合物 iso-10) の合成

アルゴン雰囲気下、20 mL 径フラスコに化合物 iso-9 (0.28 mmol, 160 mg) と塩化メチレン (2 mL) を加えた。0 で20分間攪拌後、1 M三臭化ホウ素 (1.7 mL, 1.7 mmol, 塩化メチレン溶液) を3分かけて滴下し、反応溶液を4時間攪拌させた。水 (5 mL) で反応停止操作を行った後、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 (10 mL × 3) を行った。集めた有機層を飽和食塩水で洗浄 (20 mL)、芒硝乾燥、真空乾燥後、130 mg (93%) の化合物 iso-10 を白緑色固体として得た。

20

【0076】

化合物 iso-10 の分析データ

Rf value 0.29 (Hexane/EtOAc, 1/1);
¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) 9.28 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.11 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 8.06 (d, J = 2.6 Hz, 2H), 7.67 (s, 2H), 7.26 (s, 2H), 7.19 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 7.10 (d, J = 2.6, 9.0 Hz, 2H), 1.36 (s, 18H) ppm;
¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 155.1, 154.5, 147.7, 130.4, 130.1, 129.8, 127.4, 122.1, 117.0, 115.7, 115.0, 111.1, 110.9, 34.4, 31.2 ppm;
 MS (DART-TOFMS) m/z: 505 [MH]⁺;
 IR (neat): 3501, 3346, 2955, 1606, 1404, 1222, 1179, 1084, 851, 791 cm⁻¹;
 HRMS (DART-TOFMS) calcd for C₃₄H₃₃O₄: 505.2378 [MH]⁺, Found: 505.2372.

30

【産業上の利用可能性】

【0077】

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

【0078】

本発明の最も重要な要素は、嵩高い分岐構造を有するアルキル基等、および、さまざまな官能基へと変換可能なハロゲノ基等を有する9-フルオレノンに二量化したことである。その主たる効果は、以下の通りである。

(1) ハロゲノ基等を持ち、なおかつ有機溶媒に問題なく溶けるジベンゾ [g, p] クリセン誘導体を、極めて簡単簡便に合成できる。

(2) ハロゲノ基等を足掛かりとした多彩かつ多様な官能基の導入が可能となる。さらに、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

50

とで、新化合物を生み出すことが可能となり、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。

(3) 水酸基を持ち、なおかつ有機溶媒に問題なく溶けるジベンゾ [g , p] クリセン誘導体を、極めて簡単簡便に合成でき、高分子材料を製造する関連産業に対して有用な発明の一つと考えられ、業界への貢献が期待される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AC13 AC28 AC41 AC43 BA09 BA19 BA37 BE01 BE23
4H039 CA40 CG10 CJ10