

(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2022-165751

(P2022-165751A)

(43)公開日

令和4年11月1日(2022.11.1)

(51)Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<i>C 0 7 C 39/12 (2006.01)</i>	C 0 7 C 39/12	4 H 0 0 6
<i>C 0 7 C 43/20 (2006.01)</i>	C 0 7 C 43/20	C C S P 4 H 0 3 9
<i>C 0 7 C 39/40 (2006.01)</i>	C 0 7 C 39/40	
<i>C 0 7 C 43/225 (2006.01)</i>	C 0 7 C 43/225	C
<i>C 0 7 C 41/30 (2006.01)</i>	C 0 7 C 41/30	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 31 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-71235(P2021-71235)

(22)出願日 令和3年4月20日(2021.4.20)

(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】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つ以上の酸素原子含有官能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】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4個以上と、酸素原子含有官能基を4個以上とを有するジベンゾ [g, p] クリセン誘導体に関する。

【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 4 個以上と、酸素原子含有官能基を 4 個以上とを有するジベンゾ [g , p] クリセン誘導体。

【請求項 2】

さらに、ハロゲン基を 4 個有する請求項 1 に記載のジベンゾ [g , p] クリセン誘導体。

【請求項 3】

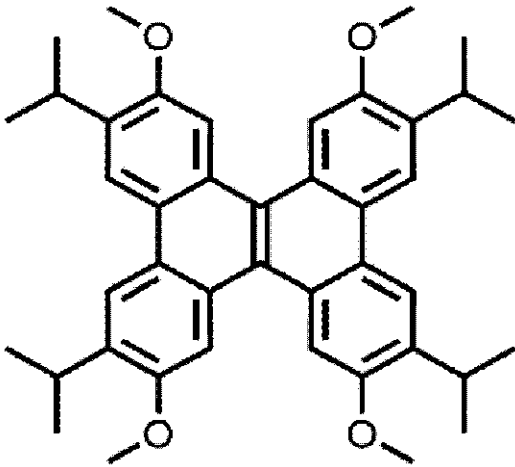
前記酸素原子含有官能基が、水酸基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、または、アルキニルオキシ基である請求項 1 または 2 に記載のジベンゾ [g , p] クリセン誘導体。

10

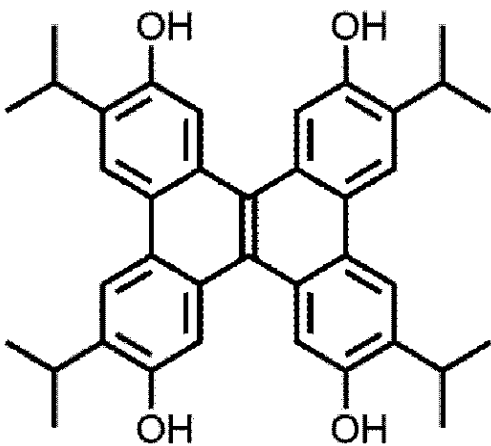
【請求項 4】

下記式

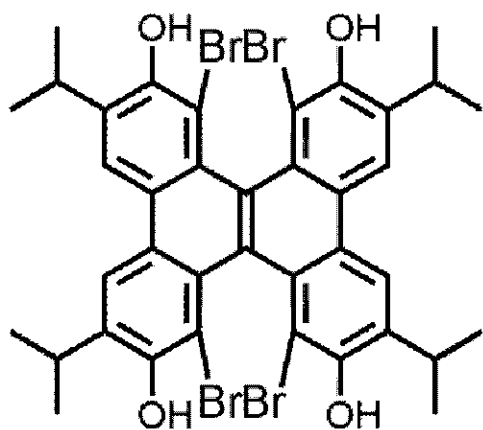
【化 1】



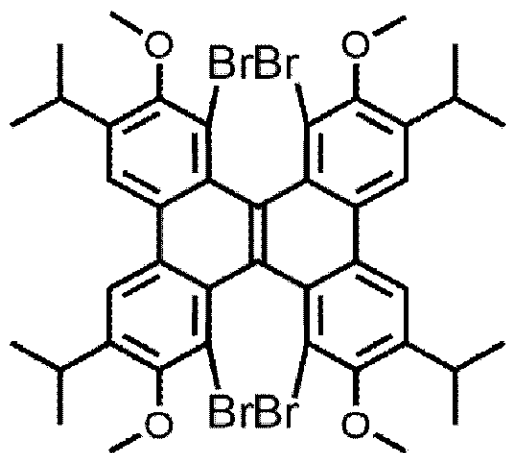
【化 2】



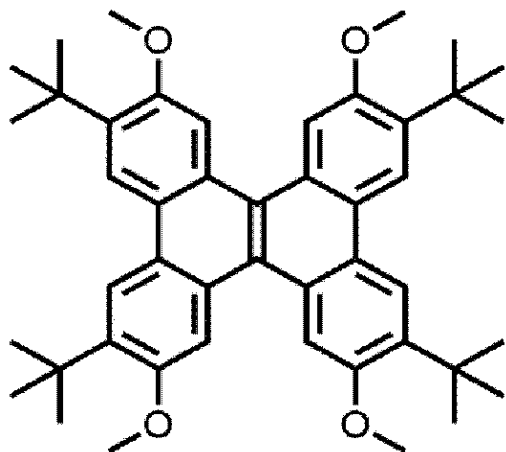
【化 3】



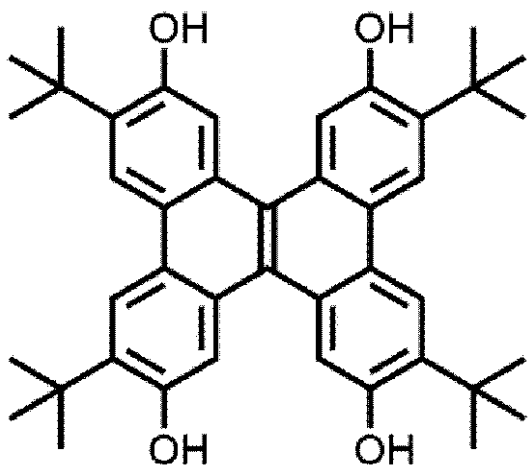
【化 4】



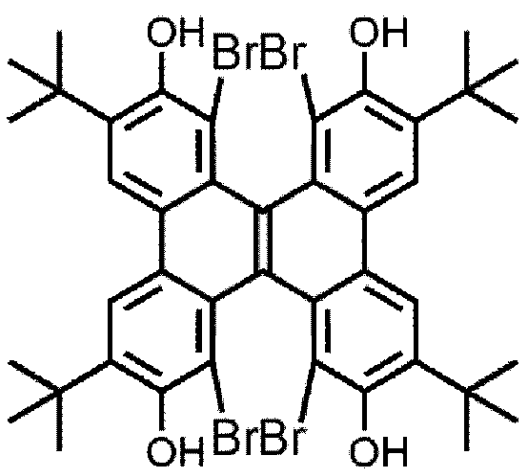
【化 5】



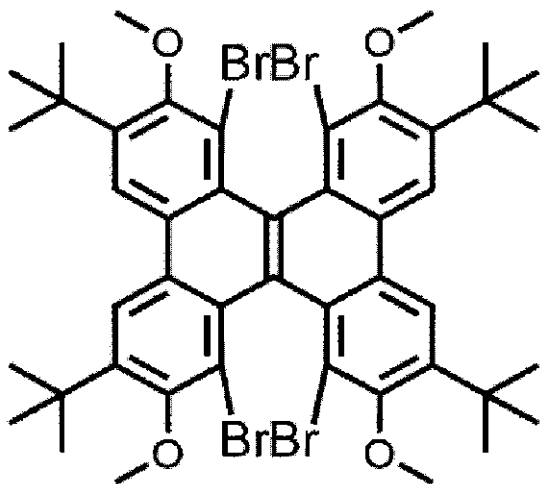
【化 6】



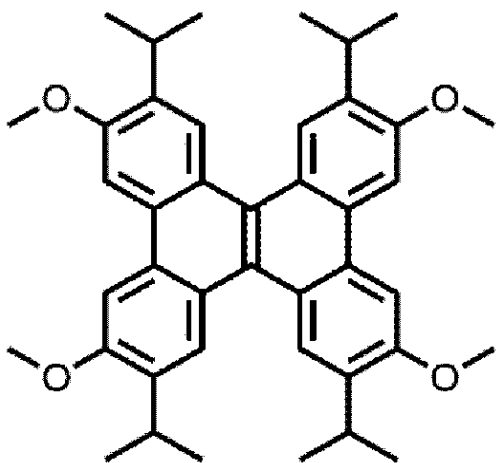
【化 7】



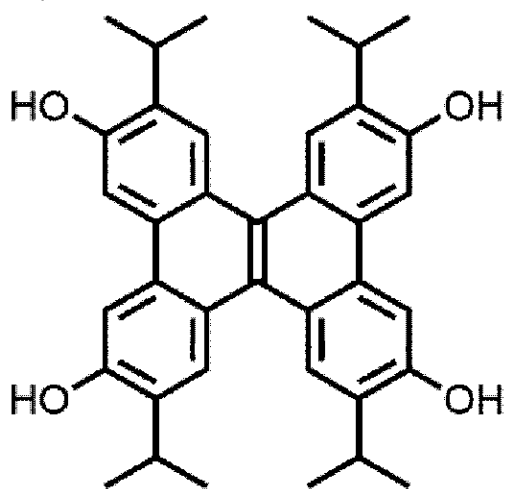
【化 8】



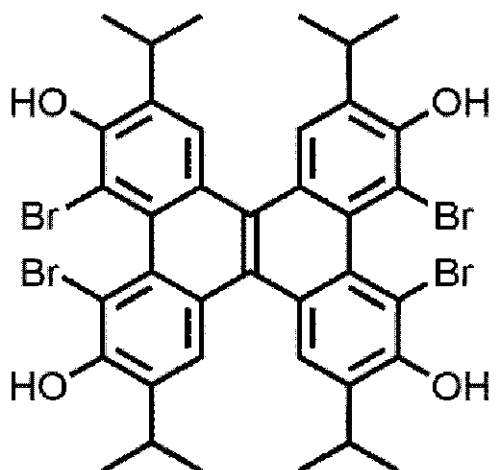
【化 9】



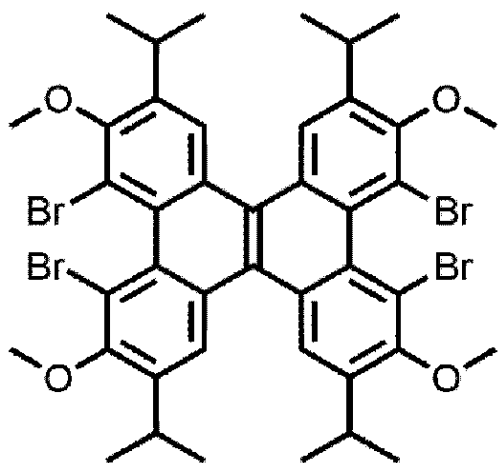
【化 1 0】



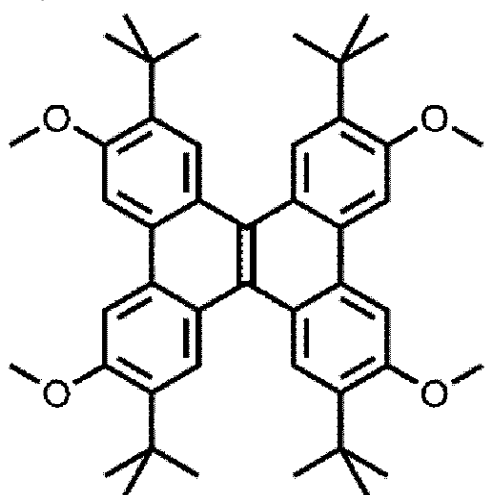
【化 1 1】



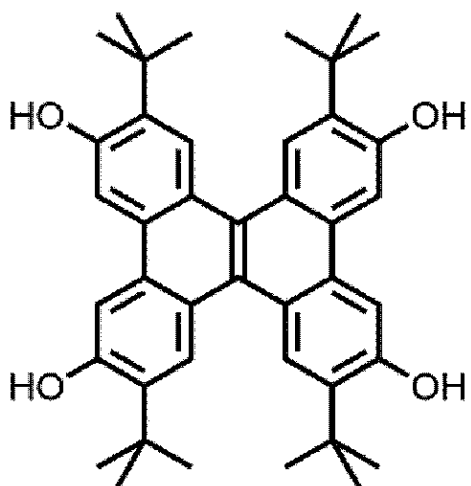
【化 1 2】



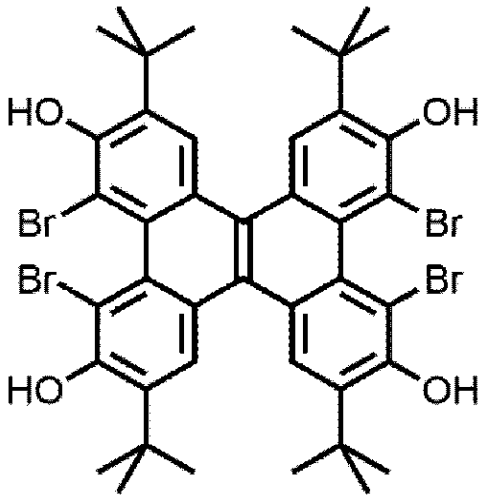
【化 1 3】



【化 1 4】

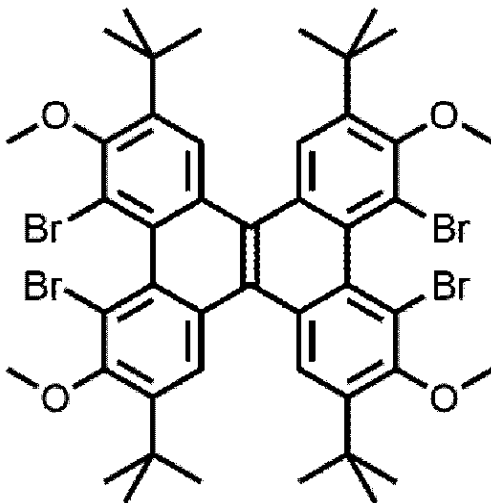


【化 1 5】



、または、

【化 1 6】



である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のジベンゾ [g , p] クリセン誘導体。

【請求項 5】

アルコキシ基、アルケニルオキシ基、または、アルキニルオキシ基を 4 個以上有するジベンゾ [g , p] クリセン誘導体と、分岐構造を有するアルキルハライド、アルケニルハライド、または、アルキニルハライドをルイス酸の存在下で反応させる工程を有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のジベンゾ [g , p] クリセン誘導体の製造方法。

【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、物性の観点から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。

【 0 0 0 3 】

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。

10

【 0 0 0 4 】

非特許文献 1 には、ジベンゾ [g , p] クリセンの 2 位と 1 0 位に水酸基を、6 位と 1 4 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 8 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 1 0 位にブromo基を、2 位と 1 5 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 8 以上である化合物は開示されていない。

【 0 0 0 5 】

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、8 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。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 国際公開 2 0 1 5 / 1 7 0 7 3 4 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 3 - 2 2 7 3 0 7 号公報

【 非特許文献 】

30

【 0 0 0 7 】

【 非特許文献 1 】 *Angew. Chem. Int. Ed.* 2 0 1 9 , 5 8 , 7 3 8 5 - 7 3 8 9

【 非特許文献 2 】 *Thin Solid Films* , 2 0 1 7 , 6 3 6 , 8 - 1 4

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

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 つ以上の酸素原子含有官能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。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

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 4 個以上と、酸素原子含有官能基を 4 個以上とを有するジベンゾ [g , p] クリセン誘導体に関する。

【 0 0 1 0 】

さらに、ハロゲン基を 4 個有することが好ましい。

【 0 0 1 1 】

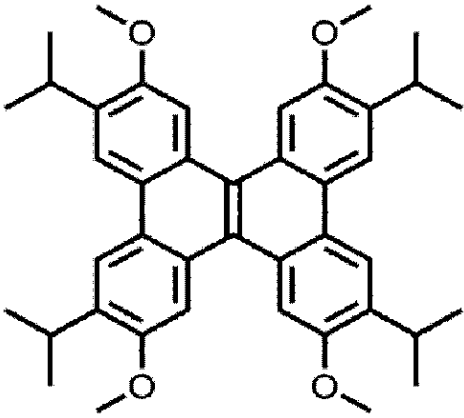
前記酸素原子含有官能基が、水酸基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、または、アルキニルオキシ基であることが好ましい。

50

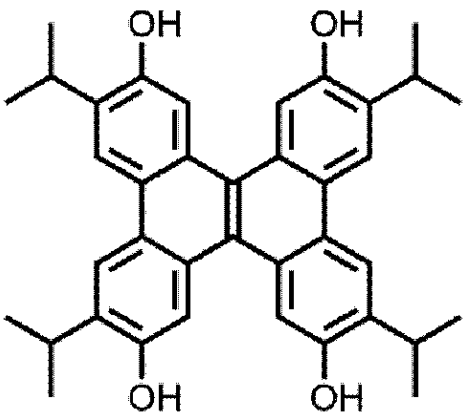
【 0 0 1 2 】

前記誘導体は、下記式

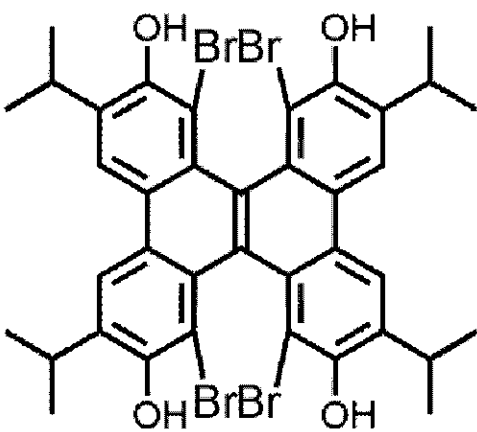
【化 1】



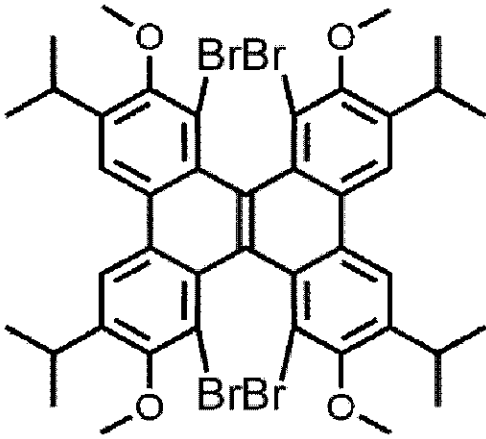
【化 2】



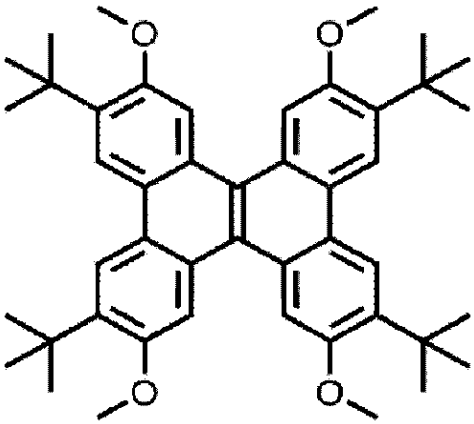
【化 3】



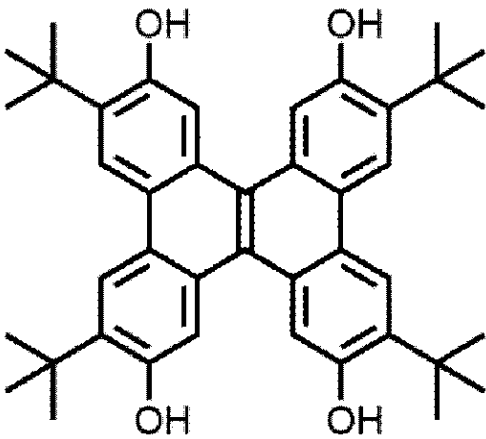
【化 4】



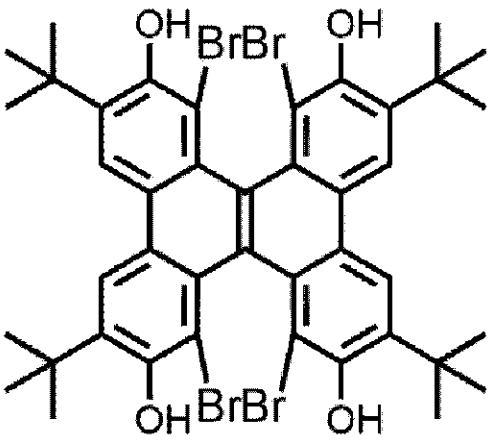
【化 5】



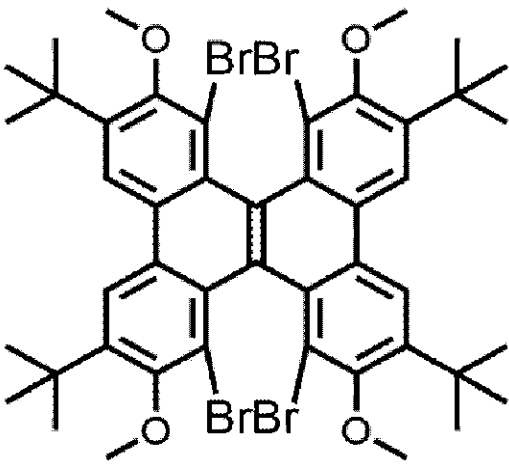
【化 6】



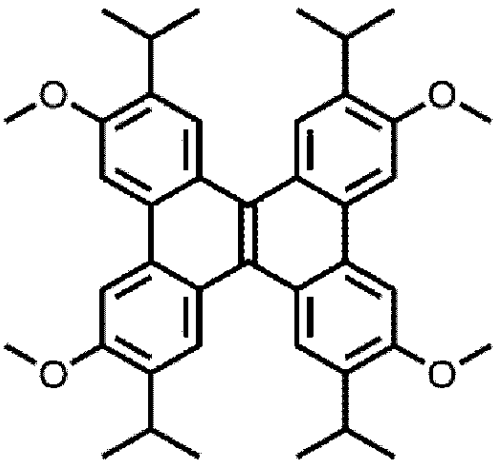
【化 7】



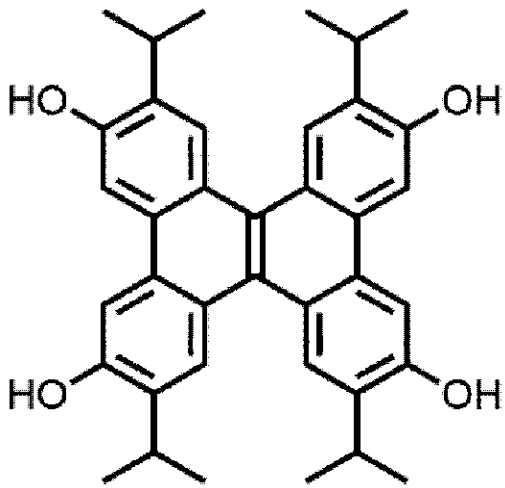
【化 8】



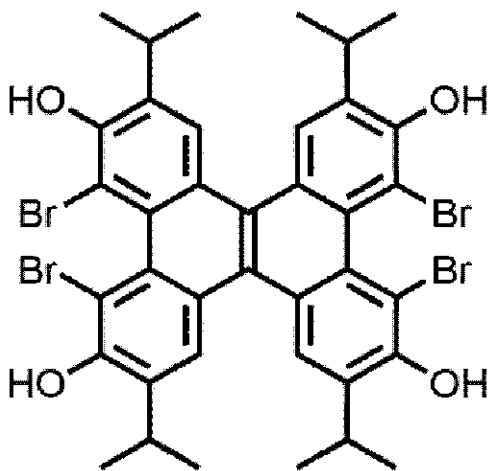
【化 9】



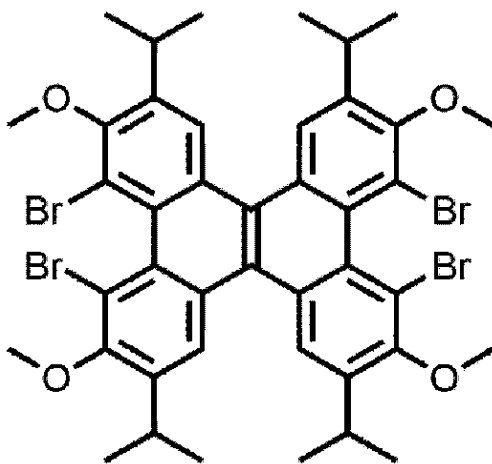
【化 1 0】



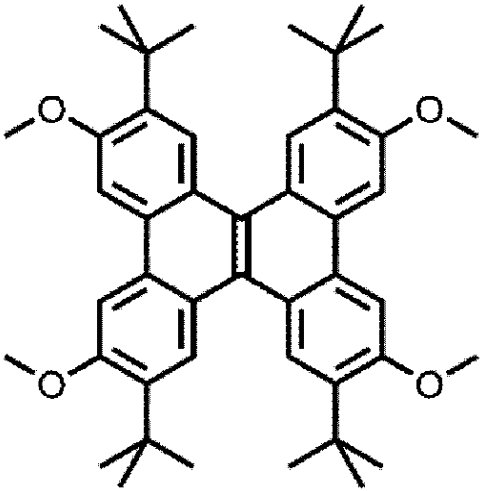
【化 1 1】



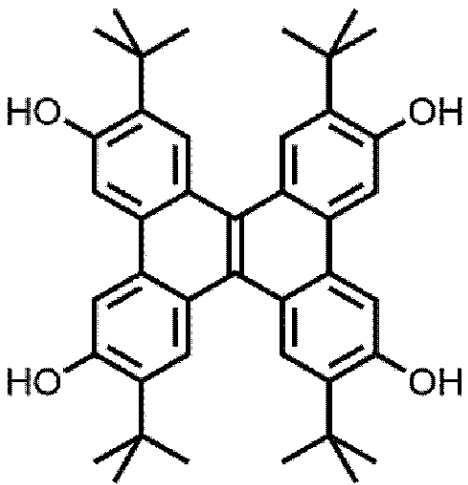
【化 1 2】



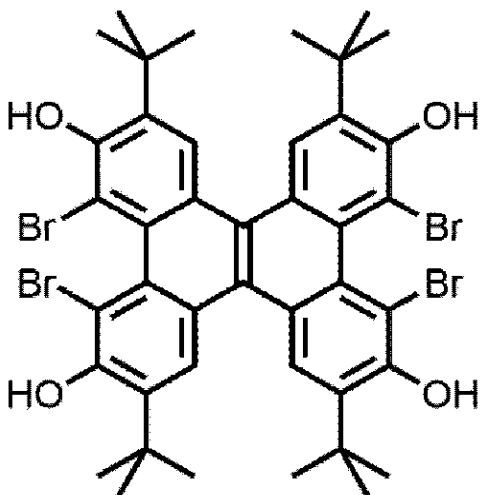
【化 1 3】



【化 1 4】

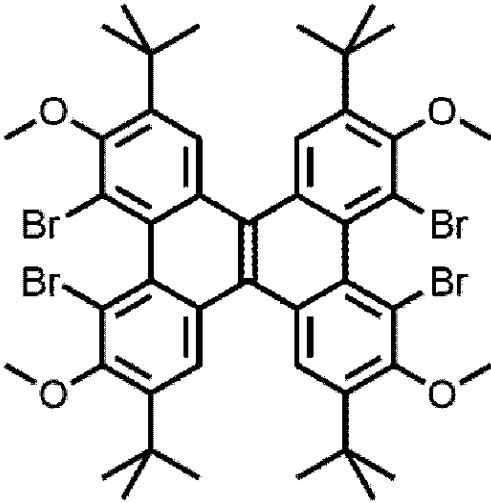


【化 1 5】



、または、

【化 1 6】



であることが好ましい。

【0013】

また、本発明は、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、または、アルキニルオキシ基を4個以上有するジベンゾ[g,p]クリセン誘導体と、分岐構造を有するアルキルハライド、アルケニルハライド、または、アルキニルハライドをルイス酸の存在下で反応させる工程を有する前記ジベンゾ[g,p]クリセン誘導体の製造方法に関する。

20

【発明の効果】

【0014】

本発明のジベンゾ[g,p]クリセン誘導体は、4個以上の嵩高い分岐構造を有するアルキル基等を有するので、有機溶媒に対する溶解性が非常に高く、4個以上の水酸基などの酸素原子含有官能基を有するので、高分子材料への組み込みや高分子材料としての展開が可能となる。よって、製品としての展開を見据えた場合に、重要な技術的要素となる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

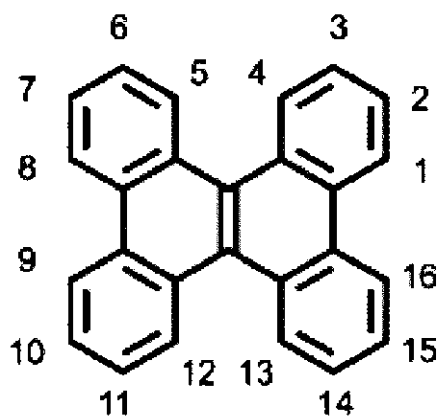
本発明のジベンゾ[g,p]クリセン誘導体は、分岐構造を有するアルキル基、アルケニル基、および、アルキニル基からなる群から選択される置換基を4個以上と、酸素原子含有官能基を4個以上とを有することを特徴とする。

30

【0016】

ジベンゾ[g,p]クリセンは、下記化学式

【化 1 7】



Dibenzo[g,p]chrysenes

で表される化合物である。各炭素の置換位置を化学式中に示す。

【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4個以上であり、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、それぞれ3、6、11、14位、または、2、7、10、15位の位置に置換されていることが好ましい。

【0019】

分枝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。

10

【0020】

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。

【0021】

酸素原子含有置換基の数は4個以上であり、8個以下が好ましい。

20

【0022】

酸素原子含有置換基の置換位置は特に限定されないが、それぞれ3、6、11、14位、または、2、7、10、15位の位置に置換されていることが好ましい。

【0023】

酸素原子含有置換基としては、水酸基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ポリオキシアルキレン基などが挙げられる。なかでも、合成の簡便さやコストパフォーマンスの高さの点で、水酸基、アルコキシ基が好ましい。アルコキシ基の炭素数は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、*iso*-プロピルエーテル基、ノルマルブチルエーテル基、*t*-ブチルエーテル基、2,2-ジメチルプロピルエーテル基、ペンチルエーテル基、ヘキシルエーテル基、ヘプチルエーテル基、オクチルエーテル基、ノニルエーテル基、デシルエーテル基、ウンデシルエーテル基、ドデシルエーテル基等が挙げられる。なかでも、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、*iso*-プロピルエーテル基、ノルマルブチルエーテル基、*t*-ブチルエーテル基、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

【0024】

ポリオキシアルキレン基としては、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。

40

50

【0025】

ポリオキシアルキレン基は、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450～10000が好ましい。

【0026】

本発明のジベンゾ[*g*, *p*]クリセンは、ハロゲノ基を有することが好ましい。ハロゲノ基の数は4個以下であり、2個以上が好ましい。

10

【0027】

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。

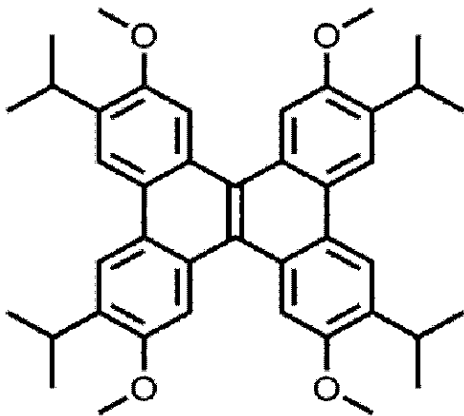
【0028】

ハロゲノ基の置換位置は特に限定されないが、1、4、5、8、9、12、13、16位のいずれかの位置に置換されていることが好ましい。

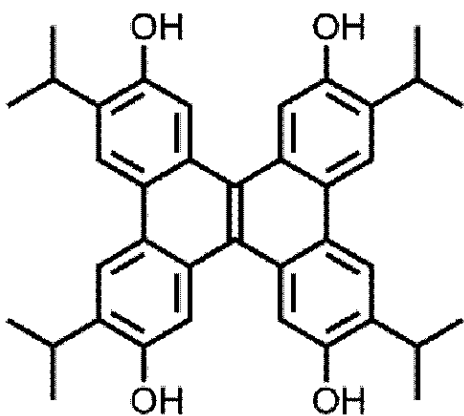
【0029】

前記ジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体の中でも、下記式

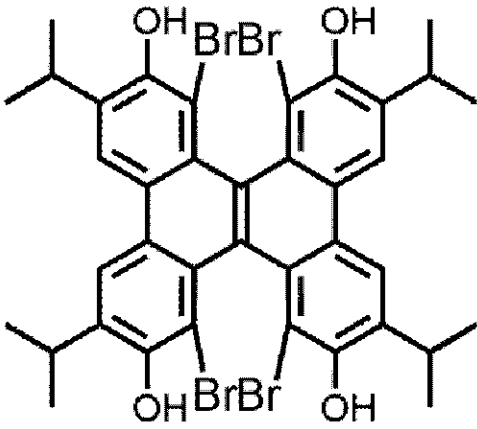
【化18】



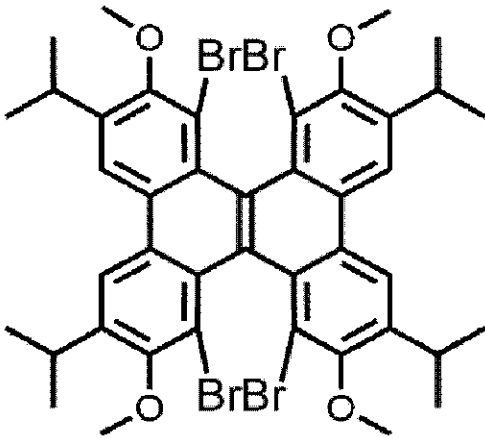
【化19】



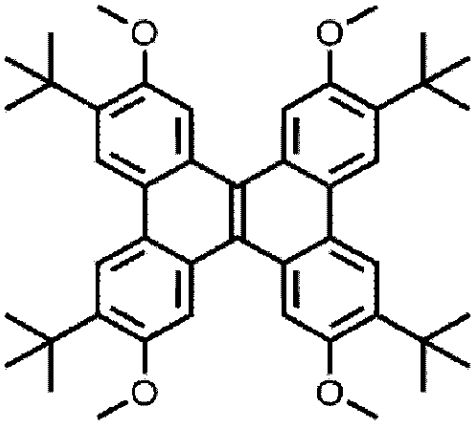
【化 2 0】



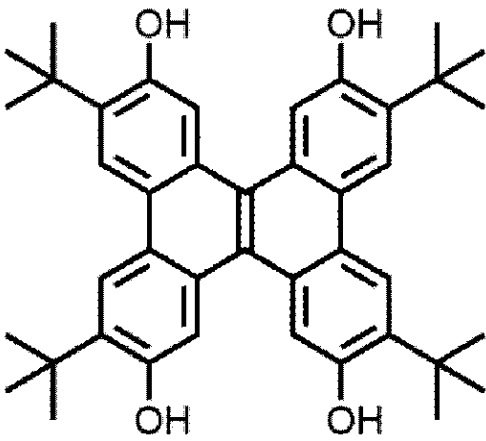
【化 2 1】



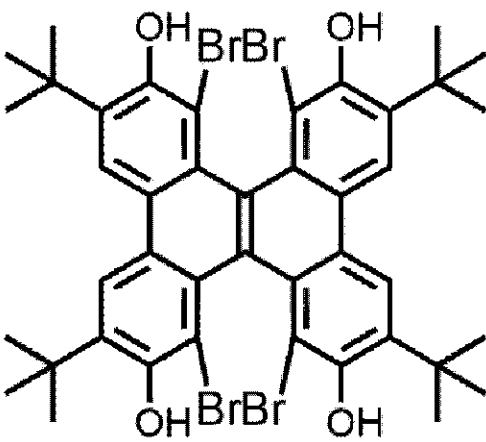
【化 2 2】



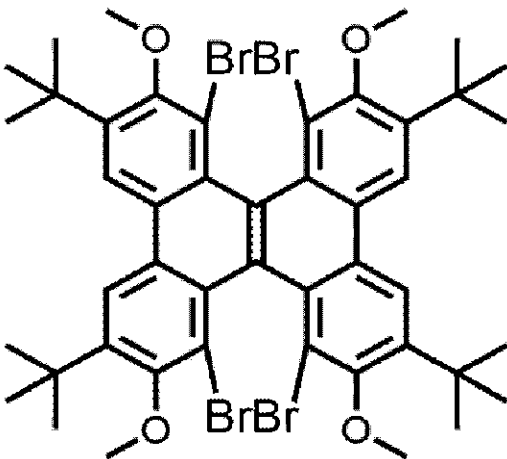
【化 2 3】



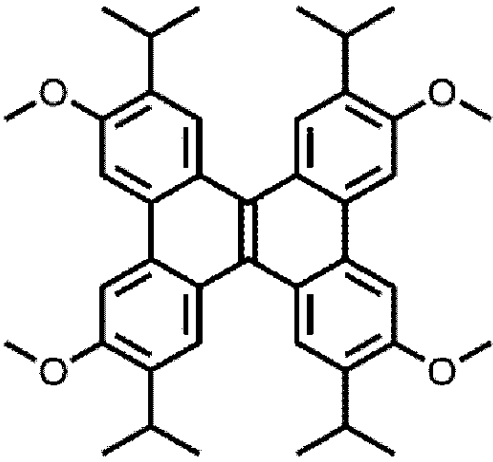
【化 2 4】



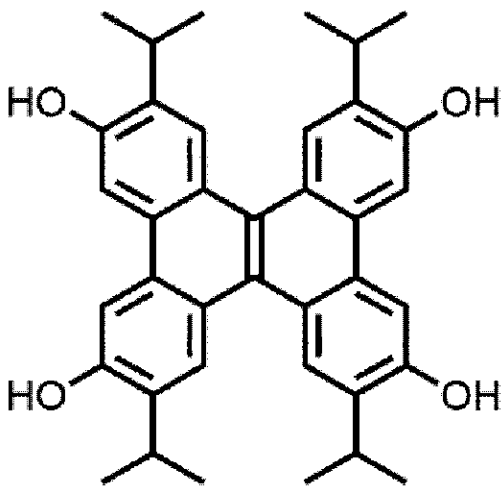
【化 2 5】



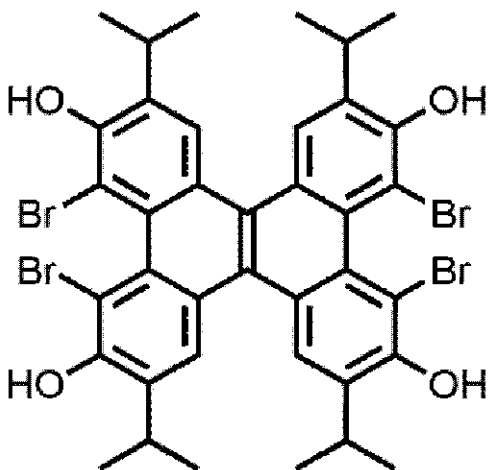
【化 2 6】



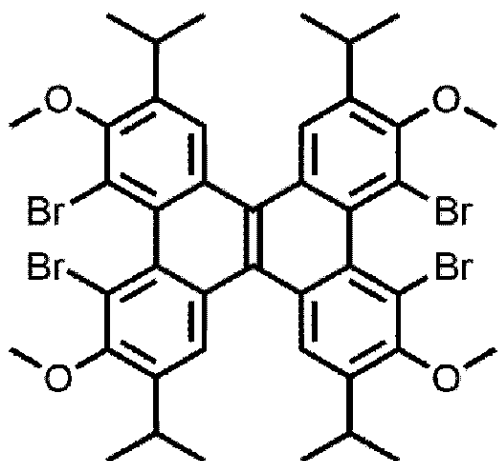
【化 2 7】



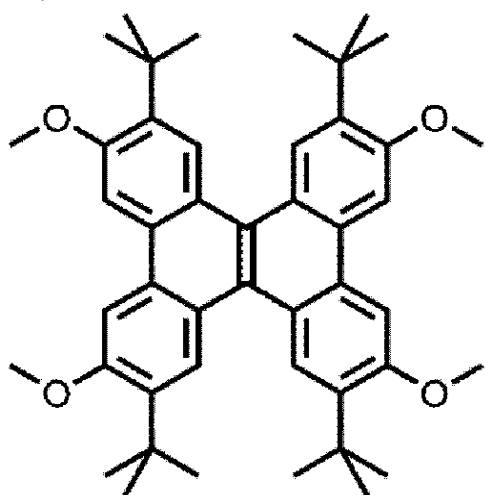
【化 2 8】



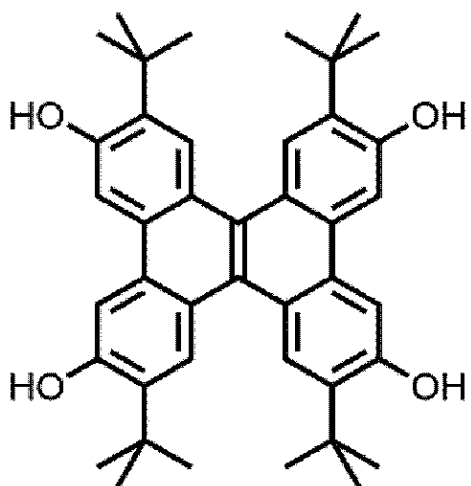
【化 2 9】



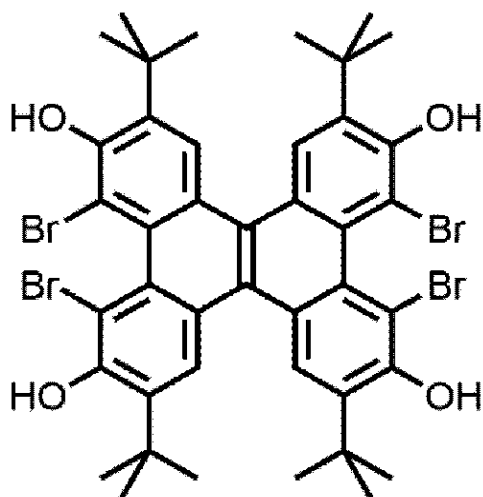
【化 3 0】



【化 3 1】

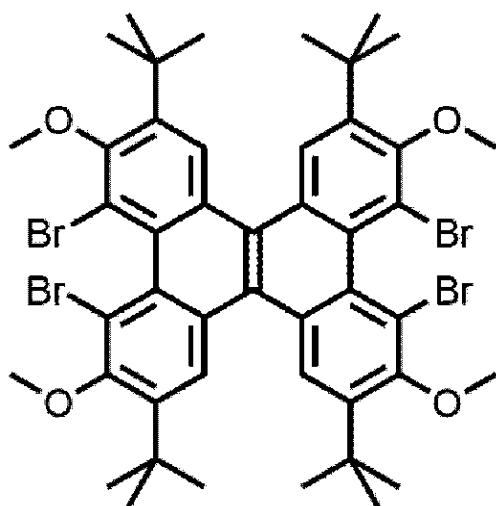


【化 3 2】



、または、

【化 3 3】



で表される化合物が好ましい。

【0030】

また、本発明の前記ジベンゾ [g , p] クリセン誘導体の製造方法は、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、または、アルキニルオキシ基を 4 個以上有するジベンゾ [g , p] クリセン誘導体と、分岐構造を有するアルキルハライド、アルケニルハライド、または、アルキニルハライドをルイス酸の存在下で反応させる工程を有することを特徴とする。

【0031】

アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基は、前述した置換基と同じ置換基である。分岐構造を有するアルキルハライド、アルケニルハライド、または、アルキニルハライドは、前述した分岐構造を有するアルキル基、アルケニル基、および、アルキニル基のハロゲン化物である。出発物質であるジベンゾ [g , p] クリセン誘導体の置換基の数は、4 個以上であるが、8 個以下が好ましい。

【0032】

ルイス酸としては、アルミニウム試薬やホウ素試薬等などが挙げられる。なかでも、三塩化アルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、一塩化ジエチルアルミニウム、三臭化ホウ素が好ましい。反応温度は特に限定されず、マイナス 78 ~ 25 が好ましい。

【0033】

該フリーデルクラフツ反応を行うと、分岐構造を有するアルキル基を、2、3、6、7、10、11、14、15 位の位置に選択的に導入することができる。

【0034】

この本発明のジベンゾ [g , p] クリセン誘導体の製造方法を用いることによって、化合物 1、5、9、13 等の分岐構造を有するアルキル基等の置換基を 4 個以上と、酸素原子含有官能基としてアルコキシ基等を 4 個以上とを有するジベンゾ [g , p] クリセン誘導体を合成することができる。

【0035】

前述の方法で得られた化合物において、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基を、三臭化ホウ素や三塩化アルミニウムなどのルイス酸、または、アルカンチオレートなどの塩基性試薬などを用いて、脱アルキル化することで、水酸基に変換することができる。この方法により、化合物 2、6、10、14 等の分岐構造を有するアルキル基等の置換基を 4 個以上と、酸素原子含有官能基として水酸基を 4 個以上とを有するジベンゾ [g , p] クリセン誘導体を合成することができる。

10

【0036】

前述の方法で得られた化合物を、臭素、ヨウ素、塩素、一塩化ヨウ素、一塩化臭素などのハロゲン化剤により、ハロゲン化することができる。この方法により、化合物 3、7、11、15 等の分岐構造を有するアルキル基等の置換基を 4 個以上と、酸素原子含有官能基として水酸基を 4 個以上と、ハロゲノ基を 4 個以上とを有するジベンゾ [g , p] クリセン誘導体を合成することができる。

【0037】

前述の方法で得られた化合物において、水酸基を、ヨウ化メチル、ヨウ化エチルなどのハロゲン化アルキルにより、アルキル化することで、アルコキシ基に変換することができる。この方法により、化合物 4、8、12、16 等の分岐構造を有するアルキル基等の置換基を 4 個以上と、酸素原子含有官能基としてアルコキシ基を 4 個以上と、ハロゲノ基を 4 個以上有するジベンゾ [g , p] クリセン誘導体を合成することができる。

20

【0038】

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、リソグラフィー用材料、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。

30

【実施例】

【0039】

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。

【0040】

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。

40

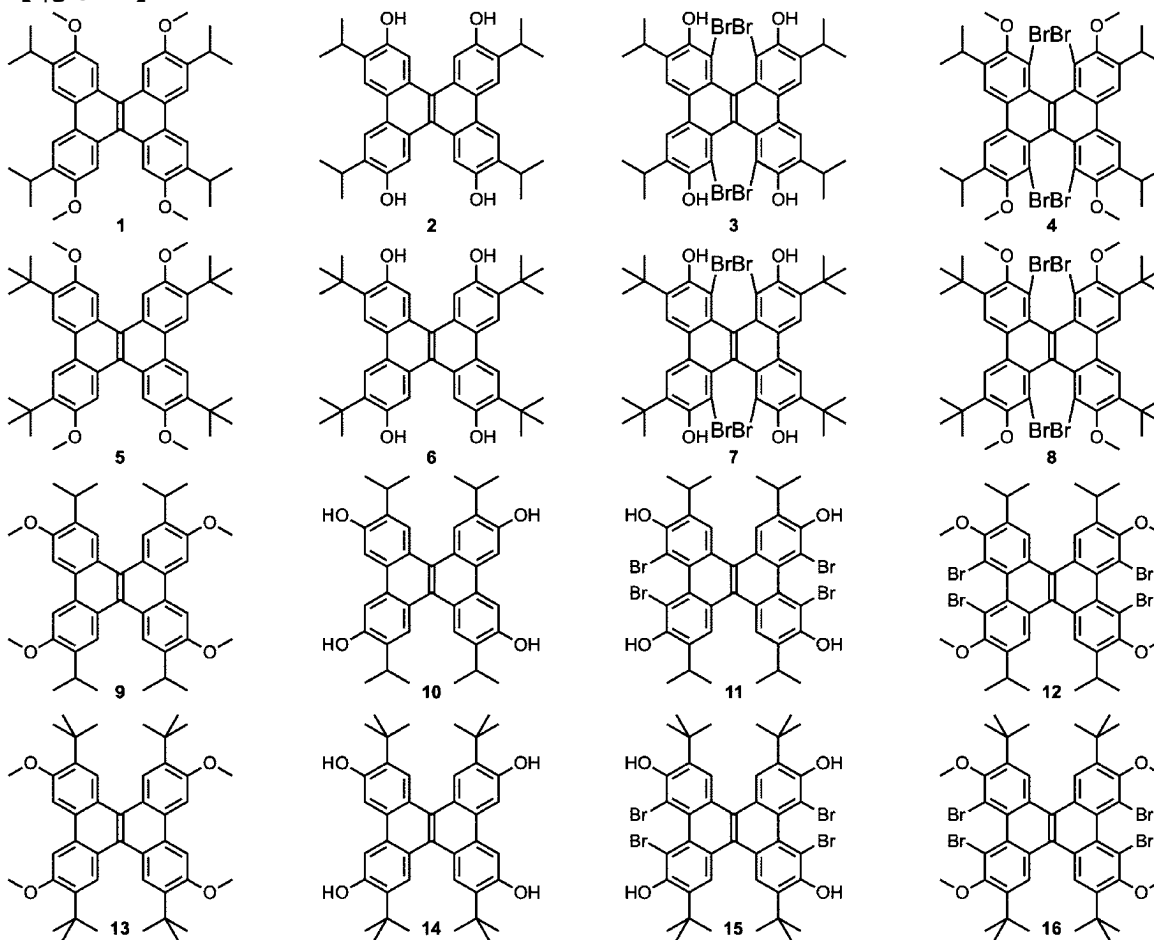
【0041】

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。

【0042】

50

【化 3 4】



【0043】

実施例 1 (化合物 1 の合成)

アルゴン雰囲気下、3, 6, 11, 14-テトラメトキシDBC (4.49 g, 10 mmol) の無水塩化メチレン (50 mL) 溶液に、室温で塩化アルミニウム (6.40 g, 48 mmol)、2-クロロプロパン (19.6 mL, 160 mmol) を加えた。室温下 89 時間攪拌後、0 °C 以下で 1 M 塩酸水溶液 (200 mL) を用いて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 (50 mL × 3) を行い、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄し (50 mL)、芒硝乾燥、真空乾燥後、7.51 g の粗生成物を得た。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 = 4/1) を行い、5.07 g (82%) の化合物 1 を黄色固体として得た。

【0044】

化合物 1 のデータ:

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.42 (s, 4H), 8.19 (s, 4H), 3.96 (s, 12H), 3.53 (sept, $J = 6.8$ Hz, 4H), 1.45 (d, $J = 6.8$ Hz, 24H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 155.7, 137.4, 128.2, 127.7, 125.0, 121.0, 108.5, 55.9, 28.0, 23.2 ppm;

MS (DART-TOF) m/z : 617 [MH] $^+$;

IR (neat): 2956, 2865, 1619, 1491, 1459, 1412, 1244, 1045, 877 cm^{-1} ;

HRMS (DART-TOF) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{O}_4$: 617.3631 [MH] $^+$, Found: 617.3626;

Anal. Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{O}_4$: C, 82.05; H, 7.54. Found: C, 82.03; H, 7.56.

【0045】

実施例2 (化合物2の合成)

アルゴン雰囲気下、化合物1 (6.5 g, 11 mmol) の無水塩化メチレン (55 mL) 溶液に、0 °C で1 M三臭化ホウ素 (66 mL, 66 mmol, 塩化メチレン溶液) を5分かけて滴下した。0 °C 下2時間攪拌後、水 (125 mL) を用いて反応停止した。水層に対して酢酸エチル (50 mL × 3) で抽出操作を行い、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄 (50 mL)、芒硝乾燥、真空乾燥後、5.63 gの粗生成物を得た。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/酢酸エチル = 9/1) を行い、4.37 g (74%) の化合物2を緑色固体として得た。

【0046】

化合物2のデータ:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 8.37 (s, 4H), 8.02 (s, 4H), 5.01 (s, 4H), 3.43 (sept, J = 6.8 Hz, 4H), 1.48 (d, J = 6.8 Hz, 24H) ppm;

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 151.7, 135.2, 128.2, 126.8, 125.5, 121.3, 113.1, 28.3, 23.0 ppm;

MS (DART-TOF) m/z: 561 [MH]⁺;

IR (neat): 3386, 2956, 2865, 1623, 1499, 1423, 1236, 1152, 989, 877 cm⁻¹;

HRMS (DART-TOF) calcd for C₃₈H₄₁O₄: 561.3005 [MH]⁺, Found: 561.2988.

10

20

【0047】

実施例3 (化合物3の合成)

アルゴン雰囲気下、化合物2 (5.9 g, 10.5 mmol) の無水塩化メチレン (105 mL) 溶液に、-20 °C で臭素 (50.5 mL, 50.5 mmol, 1 M塩化メチレン溶液) を5分かけて滴下した。室温まで自然昇温後、2時間攪拌、0 °C で1 Mチオ硫酸ナトリウム水溶液 (130 mL) と1 M塩酸水溶液 (130 mL) を加えて反応停止操作を行なった。有機層を分離し、水層に対して酢酸エチル (50 mL × 3) で抽出操作を行い、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄 (50 mL)、芒硝乾燥、真空乾燥後、11.2 gの粗生成物を得た。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のみ) を行い、7.39 g (80%) の化合物3を黄色固体として得た。

【0048】

化合物3のデータ:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 8.39 (s, 4H), 6.17 (s, 4H), 3.55 (qq, J = 6.9, 6.9 Hz, 4H), 1.53 (d, J = 6.9 Hz, 12H), 1.42 (d, J = 6.9 Hz, 12H) ppm;

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 149.1, 135.8, 133.4, 127.9, 124.5, 120.9, 110.7, 29.5, 23.0, 22.8 ppm;

MS (DART-TOF) m/z: 877 [MH]⁺;

IR (neat): 3438, 2959, 2865, 1144, 752, 582 cm⁻¹;

HRMS (DART-TOF) calcd for C₃₈H₃₇Br₄O₄: 876.9384 [MH]⁺, Found: 876.9352.

【0049】

実施例4 (化合物4の合成)

アルゴン雰囲気下、化合物3 (11.0 g, 12.6 mmol) をアセトン (200 mL) に懸濁させ、ヨウ化メチル (31.4 mL, 50.4 mmol)、ジアザビスクロウンデセン (37.5 mL, 25.2 mmol) を加えた。室温下14時間攪拌後、3 M塩酸水溶液 (300 mL) を用いて反応停止操作を行なった。有機層を分離し、水層に対してトルエン (70 mL × 3) で抽出操作を行い、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄 (50 mL

30

40

50

)、芒硝乾燥、真空乾燥後、10.8 g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/酢酸エチル=19/1)を行い、8.63 g(74%)の化合物4を白黄色固体として得た。

【0050】

化合物4のデータ:

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.43 (s, 4H), 4.00 (s, 12H), 3.55 (qq, $J = 6.9, 6.9$ Hz, 4H), 1.55 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H), 1.39 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 154.7, 141.9, 134.4, 130.1, 127.1, 121.3, 118.3, 61.8, 28.6, 24.24, 24.16 ppm;

MS (DART-TOF) m/z : 933 [MH] $^+$;

IR (neat): 2955, 2928, 1456, 1389, 1330, 1254, 1040, 784 cm^{-1} ;

HRMS (DART-TOF) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{Br}_4\text{O}_4$: 933.0010 [MH] $^+$, Found: 932.9991;

Anal. Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Br}_4\text{O}_4$: C, 54.10; H, 4.76. Found: C, 54.39; H, 4.98.

【0051】

実施例5(化合物5の合成)

アルゴン雰囲気下、200 mLの一口フラスコに3,6,11,14-テトラメトキシジベンゾ[g,p]クリセン(3.59 g, 8.0 mmol)と塩化tert-ブチル(40 mL, 360 mmol)を加えた。室温下10分間攪拌後、二塩化エチルアルミニウム(2 mL, 2.0 mmol, 1 Mヘキサン溶液)を1分かけて加えた。50 まで昇温し、12時間攪拌後、0 下で水(70 mL)を用いて反応停止操作を行なった。水層に対してトルエンで抽出操作(30 mL x 3)を行い、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、5.80 gの粗生成物を得た。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、4.95 g(92%)の化合物5を黄白色固体として得た。

【0052】

化合物5のデータ:

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.53 (s, 4H), 8.21 (s, 4H), 3.98 (s, 12H), 1.58 (s, 36H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 157.2, 138.5, 128.4, 127.4, 124.8, 121.6, 109.5, 55.6, 35.7, 30.2 ppm;

MS (DART-TOF) m/z : 673 [MH] $^+$;

IR (neat) 2949, 1610, 1491, 1451, 1404, 1228, 1085, 882, 838 cm^{-1} ;

HRMS (DART-TOF) calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{57}\text{O}_4$: 673.4257 [MH] $^+$, Found: 673.4261;

Anal. Calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{O}_4$: C, 82.10; H, 8.39. Found: C, 82.10; H, 8.43.

【0053】

実施例6(化合物6の合成)

アルゴン雰囲気下、1000 mLの一径フラスコにジメチルホルムアミド(180 mL)と1-デカンチオール(31 mL, 150 mmol)を加えた。0 下カリウムtert-ブトキシド(12.6 g, 112 mmol)を加え、15分間攪拌後、室温まで自然昇温し、化合物5(6.30 g, 9.36 mmol)を加えた。145 まで昇温し、17時間攪拌後、1 M塩酸水溶液(120 mL)で反応停止を行なった。水層に対して酢酸エチルで抽出操作(50 mL x 3)を行い、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄(100 m

L)、芒硝乾燥、真空乾燥後、30.1gの粗生成物を得た。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/塩化メチレン=4/1)を行い、4.91g(85%)の化合物6を緑黄色固体として得た。

【0054】

化合物6のデータ:

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.50 (s, 4H), 7.96 (s, 4H), 5.09 (s, 4H), 1.61 (s, 36H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 152.7, 136.6, 128.1, 126.1, 125.0, 121.7, 114.0, 35.3, 29.8 ppm;

MS (DART-TOF) m/z: 616 [M]⁺;

IR (neat) 3598, 3538, 3379, 2952, 2909, 2865, 1619, 1415, 1165, 882 cm^{-1} ;

HRMS (DART-TOF) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{O}_4$: 616.3553 [M]⁺, Found; 616.3533.

10

20

30

40

50

【0055】

実施例7(化合物7の合成)

アルゴン雰囲気下、化合物6(6.17g, 10mmol)の無水塩化メチレン(104mL)溶液に、-78℃下で臭素(48mL, 48mmol, 1M塩化メチレン溶液)を15分かけて滴下し、30分間攪拌した。0℃まで昇温し、1時間攪拌後、3Mチオ硫酸ナトリウム水溶液(100mL)と1M塩酸水溶液(130mL)を加えて反応停止操作を行なった。有機層を分離し、水層に対して酢酸エチル(50mL×3)で抽出操作を行い、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄(100mL)、芒硝乾燥、真空乾燥後、8.32gの粗生成物を得た。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、4.31g(46%)の化合物7を黄色固体として得た。

【0056】

化合物7のデータ:

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.52 (s, 4H), 6.38 (s, 4H), 1.61 (s, 36H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 149.6, 137.0, 133.1, 127.9, 123.8, 121.2, 112.2, 36.1, 29.7 ppm;

MS (DART-TOF) m/z: 932 [M]⁺;

IR (neat) 3458, 2952, 2908, 2865, 1405, 1385, 1175, 1025, 875, 728 cm^{-1} ;

HRMS (DART-TOF) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Br}_4\text{O}_4$: 931.9932 [M]⁺, Found; 931.9931.

【0057】

実施例8(化合物8の合成)

アルゴン雰囲気下、化合物7(11.1g, 12mmol)をアセトン(150mL)に懸濁させ、ヨードメタン(30mL, 480mmol)とジアザビスクロウンデセン(36mL, 240mmol)を12分かけて加えた。室温下1時間攪拌後、1M塩酸水溶液(100mL)で反応停止操作を行なった。水層に対して塩化メチレンで抽出操作(100mL×3)を行い、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄(100mL)、芒硝乾燥、真空乾燥後、12.5gの粗生成物を得た。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=2/1)を行い、10.3g(87%)の化合物8を白黄色固体として得た。

【0058】

化合物8のデータ:

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.53 (s, 4H), 4.15 (s, 12H), 1.59 (s, 36H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 157.1, 142.9, 134.1, 13

0.5, 126.4, 122.1, 118.6, 61.8, 36.1, 31.0 ppm;
 MS (DART-TOF) m/z: 989 [MH]⁺;
 IR (neat) 2955, 2920, 2853, 1373, 1358, 1230, 1207, 1045, 827 cm⁻¹;
 HRMS (DART-TOF) calcd for C₄₆H₅₃Br₄O₄: 989.0636 [MH]⁺, Found: 989.0609;
 Anal. Calcd for C₄₆H₅₂Br₄O₄; C, 55.89; H, 5.30. Found: C, 55.88; H, 5.42.

【0059】

実施例9 (化合物9の合成)

10

化合物1の合成に準じて合成した。

【0060】

化合物9のデータ:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 8.50 (s, 4H), 7.89 (s, 4H), 4.13 (s, 12H), 3.54 (sept, J = 6.8 Hz, 4H), 1.33 (d, J = 6.8 Hz, 24H) ppm;

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 155.9, 137.1, 129.5, 126.7, 125.1, 124.1, 103.2, 55.9, 27.3, 23.4 ppm;

MS (DART-TOFMS) m/z: 617 [MH]⁺;

IR (neat): 2946, 2862, 1611, 1458, 1411, 1236, 1164, 1065, 829, 753 cm⁻¹;

20

HRMS (DART-TOFMS) calcd for C₄₂H₄₉O₄: 617.3631 [MH]⁺, Found: 617.3614;

Anal. Calcd for C₄₂H₄₈O₄, C, 81.78; H, 7.84. Found: C, 82.08; H, 7.88.

【0061】

実施例10 (化合物10の合成)

化合物2の合成に準じて合成した。

【0062】

化合物10のデータ:

30

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) 9.96 (s, 4H), 8.30 (s, 4H), 7.84 (s, 4H), 3.44 (sept, J = 6.9 Hz, 4H), 1.28 (d, J = 6.9 Hz, 24H) ppm;

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 153.3, 134.9, 128.6, 125.4, 123.5, 122.1, 106.9, 26.5, 22.9 ppm;

MS (DART-TOFMS) m/z: 561 [MH]⁺;

IR (neat): 3518 (O-H), 3367 (O-H), 2955, 1610, 1420, 1155, 1053, 843 cm⁻¹;

HRMS (DART-TOFMS) calcd for C₃₈H₄₁O₄: 561.3005 [MH]⁺, Found: 561.2993.

40

【0063】

実施例11 (化合物11の合成)

化合物3の合成に準じて合成した。

【0064】

化合物11のデータ:

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 8.29 (s, 4H), 6.20 (s, 4H), 3.52 (qq, J = 6.9, 6.9 Hz, 4H), 1.47 (d, J = 6.9 Hz, 12H), 1.24 (d, J = 6.9 Hz, 12H) ppm;

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 150.5, 137.8, 128.8, 125.3, 124.6, 123.0, 112.2, 27.5, 22.8, 22.6 ppm

50

m ;

MS (DART - TOFMS) m/z : 873 [MH]⁺ ;

IR (neat) : 3482 (O - H) , 2956 , 1372 , 1204 , 1169 , 615 cm⁻¹ ;

HRMS (DART - TOFMS) calcd for C₃₈H₃₇Br₄O₄ : 87

2.9425 [MH]⁺ , Found : 872.9378 .

【0065】

実施例12 (化合物12の合成)

化合物4の合成に準じて合成した。

【0066】

化合物12のデータ :

¹H NMR (400 MHz , CDCl₃) 8.27 (s , 4H) , 4.12 (s , 12H) , 3.53 (qq , J = 6.8 , 6.9 Hz , 4H) , 1.48 (d , J = 6.9 Hz , 12H) , 1.21 (d , J = 6.8 Hz , 12H) ppm ;

¹³C NMR (100 MHz , CDCl₃) 155.0 , 143.2 , 130.8 , 128.7 , 128.0 , 124.7 , 119.1 , 62.6 , 28.3 , 24.1 ppm ;

MS (DART - TOFMS) m/z : 929 [MH]⁺ ;

IR (neat) : 2955 , 2924 , 1389 , 1314 , 1061 , 1006 , 803 , 634 cm⁻¹ ;

HRMS (DART - TOFMS) calcd for C₄₂H₄₆Br₄O₄ : 92

9.0051 [MH]⁺ , Found : 929.0047 ;

Anal . Calcd for C₄₂H₄₅Br₄O₄ , C , 54.10 ; H , 4.76 . Found : C , 54.20 ; H , 4.87 .

【0067】

実施例13 (化合物13の合成)

化合物5の合成に準じて合成した。

【0068】

化合物13のデータ :

¹H NMR (400 MHz , CDCl₃) 8.52 (s , 4H) , 7.90 (s , 4H) , 4.13 (s , 12H) , 1.49 (s , 36H) ppm ;

¹³C NMR (100 MHz , CDCl₃) 157.5 , 138.0 , 129.3 , 127.3 , 125.5 , 123.7 , 104.2 , 55.4 , 35.7 , 30.4 ppm ;

MS (DART - TOF) m/z : 673 [MH]⁺ ;

IR (neat) : 2949 , 1447 , 1412 , 1212 , 1073 , 1013 , 890 , 830 , 786 , 750 cm⁻¹ ;

HRMS (DART - TOF) calcd for C₄₆H₅₇O₄ [MH]⁺ : 67

3.4257 , Found : 673.4243 ;

Anal . Calcd for C₄₆H₅₆O₄ ; C , 82.10 ; H , 8.39 . Found : C , 82.00 ; H , 8.64 .

【0069】

実施例14 (化合物14の合成)

化合物6の合成に準じて合成した。

【0070】

化合物14のデータ :

¹H NMR (400 MHz , CD₃CN) 8.44 (s , 4H) , 7.88 (s , 4H) , 7.45 (s , 4H) , 1.51 (s , 36H) ppm ;

¹³C NMR (100 MHz , CD₃CN) 155.1 , 137.1 , 129.7 , 127.8 , 125.7 , 123.9 , 109.6 , 35.8 , 30.1 ppm ;

MS (DART - TOFMS) m/z : 617 [MH]⁺ ;

IR (neat) : 3526 (O - H) , 2952 , 1615 , 1419 , 1356 , 1

10

20

30

40

50

161, 1057, 583 cm^{-1} ;

HRMS (DART - TOFMS) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{O}_4$: 617.3631 $[\text{MH}]^+$, Found: 617.3616.

【0071】

実施例15 (化合物15の合成)

化合物7の合成に準じて合成した。

【0072】

化合物15のデータ:

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.35 (s, 4H), 6.41 (s, 4H), 1.52 (s, 36H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 150.0, 138.4, 128.9, 127.2, 125.6, 125.3, 113.0, 36.4, 30.0 ppm;

MS (DART - TOFMS) m/z: 933 $[\text{MH}]^+$;

IR (neat): 3459, 2952, 1408, 1328, 1189, 922, 882, 754 cm^{-1} ;

HRMS (DART - TOFMS) calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{Br}_4\text{O}_4$: 933.0010 $[\text{MH}]^+$, Found: 932.9922.

【0073】

実施例16 (化合物16の合成)

化合物8の合成に準じて合成した。

【0074】

化合物16のデータ:

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) 8.32 (s, 4H), 4.25 (s, 12H), 1.51 (s, 36H) ppm;

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 157.9, 144.6, 131.9, 128.8, 128.1, 125.8, 120.1, 63.1, 36.7, 31.6 ppm;

MS (DART - TOFMS) m/z: 989 $[\text{MH}]^+$;

IR (neat): 2949, 1379, 1225, 1065, 943, 754 cm^{-1} ;

HRMS (DART - TOFMS) calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{53}\text{Br}_4\text{O}_4$: 989.0636 $[\text{MH}]^+$, Found: 989.0625.

Anal. Calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{Br}_4\text{O}_4$; C, 55.89; H, 5.30. Found: C, 55.73; H, 5.22.

【産業上の利用可能性】

【0075】

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。

【0076】

本発明の最も重要な要素は、ジベンゾ [g, p] クリセン骨格に対して位置特異的に四つの嵩高いアルキル基の導入を初めて可能としたことである。その主たる効果は、以下の通りである。

(1) 有機溶媒に極めて溶けやすいジベンゾ [g, p] クリセン誘導体を簡単簡潔に用意することができるため、液相合成によって多彩なジベンゾ [g, p] クリセン誘導体を合成できる。

(2) 四つの臭素原子を位置選択的に導入した易溶性のジベンゾ [g, p] クリセン誘導体を簡単簡潔に用意することができるため、これらの臭素原子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

10

20

30

40

50

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。このように、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

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AC24 BA09 BA37 BA67 BB11 BD70
4H039 CA19 CD20