

(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2023-70620  
(P2023-70620A)

(43)公開日

令和5年5月19日(2023.5.19)

(51)Int. Cl.	F I	テーマコード(参考)
<i>C 0 7 C 25/22 (2006.01)</i>	<i>C 0 7 C 25/22</i>	4 H 0 0 6
<i>C 0 7 C 17/35 (2006.01)</i>	<i>C 0 7 C 17/35</i>	
<i>C 0 7 C 43/20 (2006.01)</i>	<i>C 0 7 C 43/20</i>	D
<i>C 0 7 C 39/14 (2006.01)</i>	<i>C 0 7 C 39/14</i>	
<i>C 0 7 C 271/30 (2006.01)</i>	<i>C 0 7 C 271/30</i>	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2022-49776(P2022-49776)	(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
(22)出願日	令和4年3月25日(2022.3.25)	(74)代理人	110000914 弁理士法人W i s e P l u s
(31)優先権主張番号	特願2021-182745(P2021-182745)	(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
(32)優先日	令和3年11月9日(2021.11.9)	(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
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	東海 柊吾 滋賀県大津市瀬田大江町横谷1-5 学校 法人 龍谷大学内
(31)優先権主張番号	特願2022-1729(P2022-1729)		
(32)優先日	令和4年1月7日(2022.1.7)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】ジベンゾ [g, p] クリセン誘導体とその製造方法

## (57)【要約】

【課題】中心のナフタレン環に対して左右非対称の置換基を有するジベンゾ [g, p] クリセン誘導体とその製造方法、特に3位と14位に同一の第1置換基を有し、6位と11位に第1置換基とは異なる同一の第2置換基を有するジベンゾ [g, p] クリセン誘導体とその製造方法を提供する。

【解決手段】3位と14位に同一の第1置換基を有し、6位と11位に第1置換基とは異なる同一の第2置換基を有するジベンゾ [g, p] クリセン誘導体に関する。また、(a) 2、7位に同一の第1置換基を有するフルオレノン誘導体と、2、7位に、第1置換基とは異なる同一の第2置換基を有するフルオレノン誘導体を二量化し、スピロケトン誘導体の製造する工程、(b) 得られたスピロケトン誘導体のカルボニル基を還元し、水酸基を有するスピロアルコール誘導体を作製する工程、および、(c) 得られたスピロアルコール誘導体を脱水し、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。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

3 位と 1 4 位に同一の第 1 置換基を有し、6 位と 1 1 位に第 1 置換基とは異なる同一の第 2 置換基を有するジベンゾ [ g , p ] クリセン誘導体。

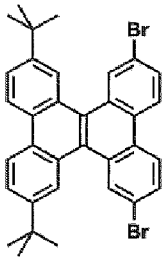
## 【請求項 2】

第 1 置換基および第 2 置換基が、アルキル基、アリル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲノ基、水酸基、アルキルエーテル基、ポリオキシアルキレン基、アミド基、および、アミノ基からなる群から選択される置換基である請求項 1 に記載のジベンゾ [ g , p ] クリセン誘導体。

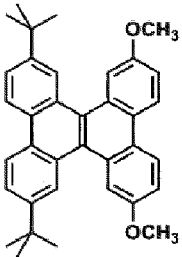
## 【請求項 3】

下記式

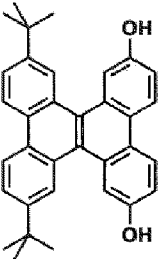
## 【化 1】



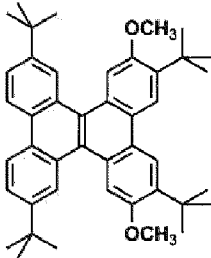
## 【化 2】



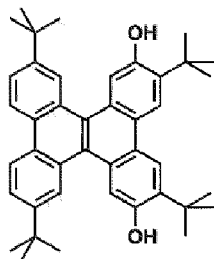
## 【化 3】



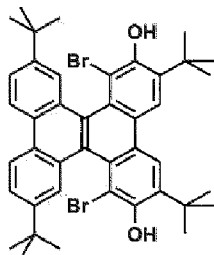
## 【化 4】



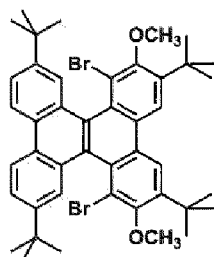
【化 5】



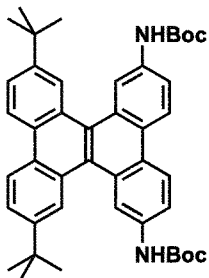
【化 6】



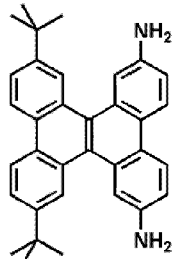
【化 7】



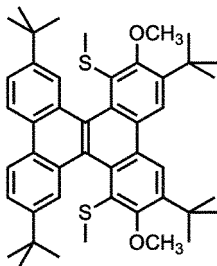
【化 8】



【化 9】

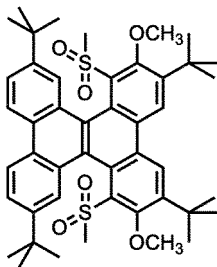


## 【化 1 0】



、または、

## 【化 1 1】



10

で表される請求項 2 に記載のジベンゾ [ g , p ] クリセン誘導体。

20

## 【請求項 4】

( a ) 2、7 位に同一の第 1 置換基を有するフルオレノン誘導体と、2、7 位に、第 1 置換基とは異なる同一の第 2 置換基を有す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のカルボニル基を還元し、水酸基を有するスピロアルコール誘導体を作製する工程、および、

( c ) 得られたスピロアルコール誘導体を脱水し、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 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のジベンゾ [ g , p ] クリセン誘導体の製造方法。

30

## 【請求項 5】

2 位と 7 位に同一の第 1 置換基を有し、2' 位と 7' 位に第 1 置換基とは異なる同一の第 2 置換基を有するスピロケトン誘導体。

## 【請求項 6】

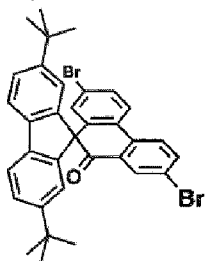
第 1 置換基および第 2 置換基が、アルキル基、アリル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲン基、水酸基、アルキルエーテル基、ポリオキシアルキレン基、アミド基、および、アミノ基からなる群から選択される置換基である請求項 5 に記載のスピロケトン誘導体。

## 【請求項 7】

下記式

40

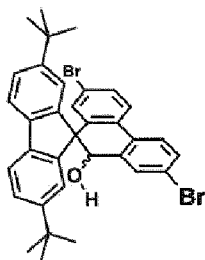
## 【化 1 2】



または、

50

## 【化 1 3】



で表される請求項 6 に記載のスピロケトン誘導体。

10

## 【請求項 8】

2、7 位に同一の第 1 置換基を有するフルオレノン誘導体と、2、7 位に、第 1 置換基とは異なる同一の第 2 置換基を有するフルオレノン誘導体を二量化する工程を含む請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のスピロケト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 ] クリセン誘導体とその製造方法に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

スピロケトン誘導体から合成されるジベンゾ [ g , p ] クリセンは、高機能性材料として有望な有機化合物である。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、多くの研究者の興味をひいてきた。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、高分子材料など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も抱えているため液相合成が難しく、反応性置換基を取り付けることは簡単ではない。

## 【0004】

非特許文献 1 には、ジベンゾ [ g , p ] クリセンの 10 位と 15 位に水酸基を、2 位と 7 位に n - ブチル基を有し、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。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 tert - ブチル基を、それぞれ有する化合物が開示されている。しかしながら、いずれの非特許文献にも、3 位、6 位、11 位、14 位に置換基を有する化合物は開示されていない。

40

## 【0005】

非特許文献 3 には、3 位と 11 位に 2 つのメトキシ基を有するジベンゾ [ g , p ] クリセン誘導体、および、3 位、6 位、11 位と 14 位に 4 つのメトキシ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。しかしながら、前者の誘導体は、中心のナフタレン環に対して左右対称の位置に異なる置換基であるメトキシ基を有するものの、2 つ

のメトキシ基しか存在せず、有機溶媒に対する溶解性は充分ではない。一方、後者の誘導体は、4つのメトキシ基を有するために、有機溶媒に対する溶解性は高いものの、中心のナフタレン環に対して左右対称の位置に同じ置換基であるメトキシ基を有する誘導体である。よって、非特許文献3には、3位と14位に同一の第1置換基を有し、6位と11位に第1置換基とは異なる同一の第2置換基を有し、中心のナフタレン環に対して左右対称の位置に異なる置換基を有するジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体は開示されていない。

【0006】

ところで、ポリイミド樹脂は、非常に高い耐熱性と高強度を有している。芳香族ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを重合させてポリアミド酸とした後に環化によるイミド化反応を行って合成する。ポリイミド樹脂の性能を改善する最も簡便な化学的方法は、芳香族ジアミンの芳香族基を改善することである。透明性と成形性を高めようとして単に芳香環に脂肪族置換基を導入するだけでは耐熱性が低下してしまう。つまり、耐熱性と高強度性能を保ちながら、成形性と透明性を高めるような材料を検討することが大切なポイントになる。そのためには、有機溶媒への溶解性と構造上の剛直性が高く、なおかつ、生産性の高い単量体を創製創出することが求められている。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Tetrahedron Lett., 2020, 61, 152406.

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

20

【非特許文献3】J. Org. Chem., 2007, 72, 9203.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、中心のナフタレン環に対して左右非対称の置換基を有するジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体とその製造方法、特に3位と14位に同一の第1置換基を有し、6位と11位に第1置換基とは異なる同一の第2置換基を有するジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体とその製造方法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】

本発明者らは、ジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体合成の前駆体であるスピロケトン誘導体の合成方法について検討を進めたところ、フルオレノン化合物を二量化して前駆体であるスピロケトン誘導体を合成する工程において、特定のフルオレノン化合物同士では効率よく交差二量化反応が進行し、中心のナフタレン環に対して左右非対称の置換基を有するジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体を合成できることを見出し、本発明を完成した。

30

【0010】

すなわち、本発明は、3位と14位に同一の第1置換基を有し、6位と11位に第1置換基とは異なる同一の第2置換基を有するジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体に関する。

【0011】

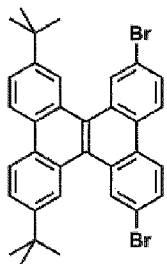
第1置換基および第2置換基が、アルキル基、アリル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲン基、水酸基、アルキルエーテル基、ポリオキシアルキレン基、アミド基、および、アミノ基からなる群から選択される置換基であることが好ましい。

40

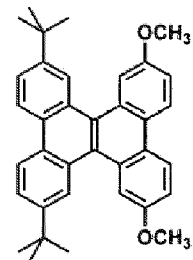
【0012】

下記式

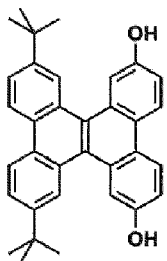
【化 1】



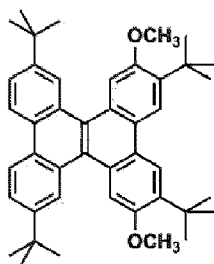
【化 2】



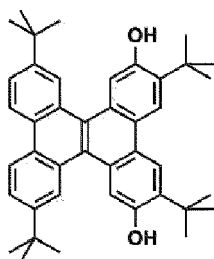
【化 3】



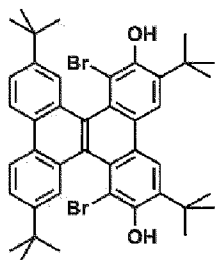
【化 4】



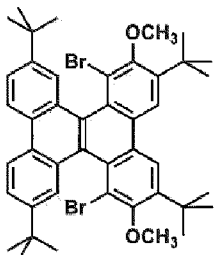
【化 5】



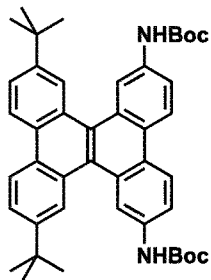
【化 6】



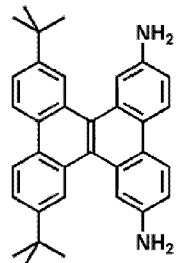
【化 7】



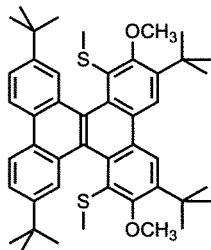
【化 8】



【化 9】



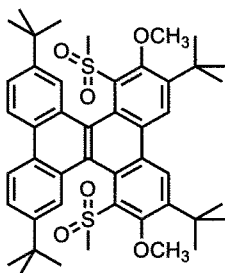
【化 10】



、または、



## 【化 1 1】



で表されることが好ましい。

10

## 【0013】

また、本発明は、(a) 2、7 位に同一の第 1 置換基を有するフルオレノン誘導体と、2、7 位に、第 1 置換基とは異なる同一の第 2 置換基を有す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のカルボニル基を還元し、水酸基を有するスピロアルコール誘導体を作製する工程、および、

(c) 得られたスピロアルコール誘導体を脱水し、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。

## 【0014】

20

また、本発明は、2 位と 7 位に同一の第 1 置換基を有し、2' 位と 7' 位に第 1 置換基とは異なる同一の第 2 置換基を有するスピロケトン誘導体に関する。

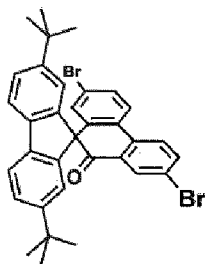
## 【0015】

第 1 置換基および第 2 置換基が、アルキル基、アリル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲノ基、水酸基、アルキルエーテル基、ポリオキシアルキレン基、アミド基、および、アミノ基からなる群から選択される置換基であることが好ましい。

## 【0016】

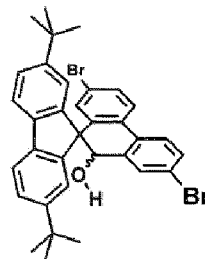
下記式

## 【化 1 2】



または、

## 【化 1 3】



で表されることが好ましい。

## 【0017】

さらに、本発明は、2、7 位に同一の第 1 置換基を有するフルオレノン誘導体と、2、7

50

位に、第1置換基とは異なる同一の第2置換基を有するフルオレノン誘導体を二量化する工程を含む前記スピロケトン誘導体の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0018】

本発明のジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体は、3位と14位に同一の第1置換基を有し、6位と11位に第1置換基とは異なる同一の第2置換基を有し、中心のナフタレン環に対して左右非対称の置換基を有する。よって、これまで不可能であった様々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・創製することができる。

【発明を実施するための形態】

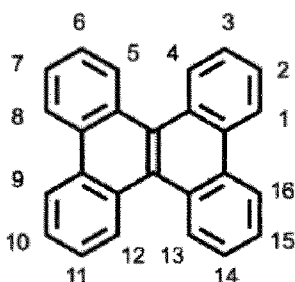
【0019】

本発明のジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体は、3位と14位に同一の第1置換基を有し、6位と11位に第1置換基とは異なる同一の第2置換基を有することを特徴とする。異なる2種類のフルオレノン化合物を交差二量化してスピロケトン誘導体を誘導し、このスピロケトン誘導体を前駆体としてジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体を合成すると、得られるジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体は、中心のナフタレン環に対して左右対称の位置に異なる置換基を有するジベンゾ[*g*, *p*]クリセン誘導体となる。3位と14位に同一の第1置換基を有し、6位と11位に第1置換基とは異なる同一の第2置換基を有するということは、極めて特異な化学構造である。

【0020】

ジベンゾ[*g*, *p*]クリセンは、下記化学式

【化14】



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。

【0021】

第1置換基および第2置換基が、アルキル基、アリル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲノ基、水酸基、アルキルエーテル基、ポリオキシアルキレン基、アミド基、および、アミノ基からなる群から選択される置換基であることが好ましい。これらの置換基を有することで、有機溶媒に対する溶解性が向上する。有機溶媒としては、-78 から150 の温度範囲における溶解度の点で、トルエン、塩化メチレン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの溶媒を利用することが好ましい。

【0022】

アルキル基、アリル基、アリール基、アルケニル基、および、アルキニル基の中では、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。

【0023】

アルキル基、アルケニル基、アルキニル基の炭素数は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、*tert*-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、分岐構造を有するものが好ましい。なかでも、*iso*-プロピル、*iso*-ブチル、*tert*-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。アリー

ル基の炭素数は6～14が好ましい。例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル (anthryl) 基などが挙げられる。

【0024】

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

【0025】

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、*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。

10

【0026】

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450～10000が好ましい。

20

【0027】

アミド基は、-NHCO<sub>R</sub>で表される官能基である。Rとしては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基などが挙げられる。アミノ基としては、第1級アミン(-NH<sub>2</sub>)だけでなく、第2級アミン(-NHR<sup>1</sup>)や第3級アミン(-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)が挙げられる。第2級アミンのR<sup>1</sup>基や第3級アミンのR<sup>1</sup>基およびR<sup>2</sup>基としては、アルキル基、アリール基などが挙げられる。アミド基および第2級アミン、第3級アミンにおけるアルキル基の炭素数は1～12が好ましく、アリール基の炭素数は6～14が好ましい。より具体的には、アルキル基としては、*iso*-プロピル、*iso*-ブチル、*tert*-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*-ドデシルなどが挙げられ、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントリル (anthryl) 基などが挙げられる。

30

【0028】

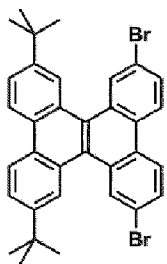
3位と14位に同一の第1置換基を有し、6位と11位に第1置換基とは異なる同一の第2置換基を有していれば、他の置換位置に置換基を有していても良い。他の置換基としては、第1置換基および第2置換基同様、アルキル基、アリール基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲノ基、水酸基、アルキルエーテル基、ポリオキシアルキレン基、アミド基、および、アミノ基などが挙げられる。

40

【0029】

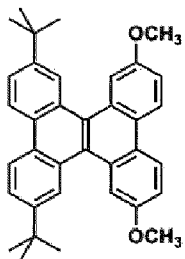
前記ジベンゾ [g, p] クリセン誘導体の中でも、下記式

【化 1 5】



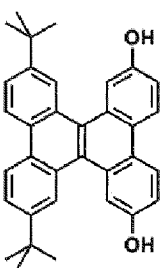
式 1

【化 1 6】



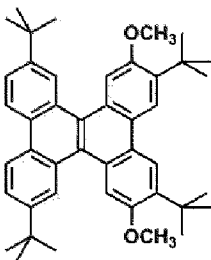
式 2

【化 1 7】



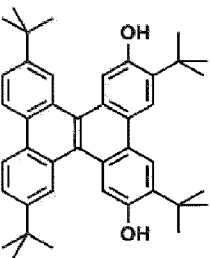
式 3

【化 1 8】



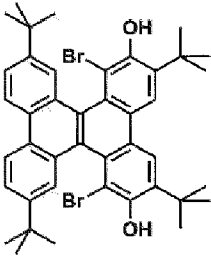
式 4

【化 1 9】



式 5

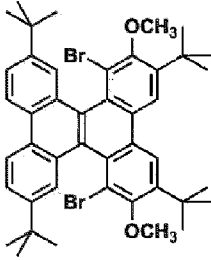
【化 2 0】



式 6

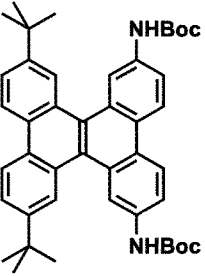
または、

【化 2 1】



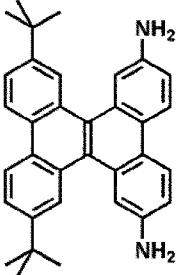
式 7

【化 2 2】



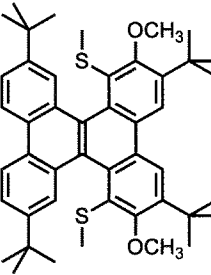
式 8

【化 2 3】



式 9

【化 2 4】



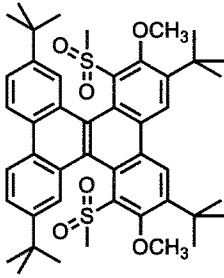
式 1 0

、または、

10

20

## 【化 2 5】



式 1 1

で表されることが好ましい。

## 【0030】

式 1 0 および式 1 1 で表される化合物は、ジベンゾ [ g , p ] クリセンのフィヨルド領域に、比較的大きな置換基を有しており、非平面性の共役系に光学活性を付与することができる。特に式 1 1 で表される化合物は、強力な電子求引性基であるスルホニル基と、電子供与性基のメトキシ基と tert - ブチル基を有しているため、プッシュ・プル型の有機材料としても、特徴的な物理化学的特性を期待できる。

## 【0031】

本発明の前記ジベンゾ [ g , p ] クリセニ誘導体の製造方法は、

( a ) 2、7 位に同一の第 1 置換基を有するフルオレノン誘導体と、2、7 位に、第 1 置換基とは異なる同一の第 2 置換基を有す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のカルボニル基を還元し、水酸基を有するスピロアルコール誘導体を作製する工程、および、

( c ) 得られたスピロアルコール誘導体を脱水し、ジベンゾ [ g , p ] クリセニ誘導体を得る工程

を含むことを特徴とする。

## 【0032】

2、7 位に同一の第 1 置換基を有するフルオレノン誘導体と、2、7 位に、第 1 置換基とは異なる同一の第 2 置換基を有するフルオレノン誘導体であれば、同種の誘導体同士で二量化する割合が下がり、異なるフルオレノン同士での交差二量化反応が優先して進行する。

## 【0033】

第 1 置換基および第 2 置換基が、アルキル基、アリル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲノ基、水酸基、アルキルエーテル基、ポリオキシアルキレン基、アミド基、および、アミノ基からなる群から選択される置換基であることが好ましい。これらの置換基の詳細は、前述したとおりである。

## 【0034】

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好ましいものとして挙げられる。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。

## 【0035】

スピロケトン誘導体の還元方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の還元剤や、水素 ( ガス ) を用いた接触還元法などが挙げられる。

## 【0036】

水酸基を有するスピロケトン誘導体の脱水方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、三塩化鉄、( ゼロ価の ) 鉄、濃塩酸、塩酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、希硫酸、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。

## 【0037】

10

20

30

40

50

得られたジベンゾ [ g , p ] クリセン誘導体に、ハロゲン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、ハロゲン基をアルコキシ基に変換することができる。

**【 0 0 3 8 】**

本発明のジベンゾ [ g , p ] クリセン誘導体の製造方法によって、2 , 7 - ジブロモフルオレノンと2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレノンを出発物質として使用して式1で表される化合物を合成することができる。式2で表される化合物は、式1で表される化合物をヨウ化銅、臭化銅、塩化銅などの一価銅を用いて、エーテル化することにより合成することができる。式3で表される化合物は、式2で表される化合物を臭化ホウ素などのルイス酸性試薬や、チオラートなどの塩基性試薬を用いて、脱メチル化などの脱アルキル化を行うことにより合成することができる。

10

**【 0 0 3 9 】**

式4で表される化合物は、式2または式3で表される化合物を三塩化アルミニウム、エチル二塩化アルミニウム、三塩化鉄、ゼロ価鉄などのルイス酸の存在下、t e r t - ブチルクロライドなどのアルキルハライドと反応させるフリーデルクラフト反応により合成することができる。式5で表される化合物は、式4で表される化合物を、 $C_{10}H_{21}SH$  から  $C_7H_9SH$  までのアルキル鎖を有するアルキルチオールを塩基性試薬で処理して生成するチオラート化合物と反応させて、脱メチル化などの脱アルキル化を行うことにより合成することができる。式6で表される化合物は、式5で表される化合物を、臭素、塩素、ヨウ素、一塩化ヨウ素、一塩化臭素などのハロゲン化合物と反応させて、ハロゲン化することにより合成することができる。式7で表される化合物は、式6で表される化合物を、ヨウ化メチル、臭化メチル、ヨウ化アリル、臭化アリルなどのアルキル化剤と反応させて、エーテル化することにより合成することができる。

20

**【 0 0 4 0 】**

式8で表される化合物は、式1で表される化合物を、ヨウ化銅、臭化銅、塩化銅などの一価銅とエチレンジアミン、ジメチルエチレンジアミン、1 , 2 - シクロヘキシルジアミン、1 , 2 - シクロヘキシルジメチルアミン等のジアミン試薬存在下で、カルバミン酸エステル(たとえば、t e r t - ブトキシカルボニルアミン ( $BocNH_2$ )) やアミド化合物と反応させてアミド化することにより、合成することができる。式9で表される化合物は、式8で表される化合物をトリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、硫酸、塩酸などの酸の存在下で、加水分解することにより合成することができる。

30

**【 0 0 4 1 】**

式10で表される化合物は、式7で表される化合物を、メチルリチウム、ノルマルブチルリチウム、ノルマルヘキシルリチウム、フェニルリチウムなどの有機リチウム化合物と反応させてリチオ化した後に、ジメチルジスルフィドやジアルキルスルフィドやジアリールスルフィドなどを反応させることにより合成することができる。式11で表される化合物は、式10で表される化合物を、過酸化水素、メタクロロ過安息香酸、ターシャリーブチルペルオキシドなどの酸化剤で酸化することにより合成することができる。これらの方法では、4位と13位にバルキーな置換基を有するため、得られた化合物はラセミ体となるが、キラルカラムクロマトグラフィーなどの方法により光学分割を行い、光学的に純粋なそれぞれの鏡像異性体を分離して単離することができる。

40

**【 0 0 4 2 】**

本発明のスピロケトン誘導体、2位と7位に同一の第1置換基を有し、2'位と7'位に第1置換基とは異なる同一の第2置換基を有することを特徴とする。

**【 0 0 4 3 】**

第1置換基および第2置換基が、アルキル基、アリル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲン基、水酸基、アルキルエーテル基、ポリオキシアルキレン基、アミド基、および、アミノ基からなる群から選択される置換基であることが好ましい。これらの置換基の詳細は、前述したとおりである。

**【 0 0 4 4 】**

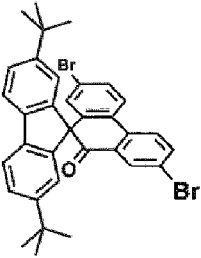
50

2位と7位に同一の第1置換基を有し、2'位と7'位に第1置換基とは異なる同一の第2置換基を有していれば、他の置換位置に置換基を有していても良い。

【0045】

前記スピロケトン誘導体の中でも、下記式

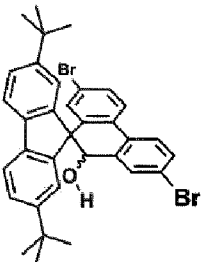
【化26】



式12

または、

【化27】



式13

が好ましい。

【0046】

本発明の前記スピロケトン誘導体の製造方法は、

2、7位に同一の第1置換基を有するフルオレノン誘導体と、2、7位に、第1置換基とは異なる同一の第2置換基を有するフルオレノン誘導体を二量化する工程を含むことを特徴とする。

【0047】

二量化する工程は、工程(a)で前述した通りである。

【0048】

本発明の前記スピロケトン誘導体の製造方法によって、2,7-ジブromoフルオレノンと2,7-ジ-tert-ブチルフルオレノンを出発物質として使用して式12で表される化合物を合成することができる。また、式13で表される化合物は、式12で表される化合物を、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の還元剤で還元することにより合成することができる。

【0049】

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、高耐熱性樹脂、光機能性材料、有機エレクトロニクス材料、化学センサー材料の分野に適用される。具体的には、低伝送損失基板材料、低誘電・光接着ポリイミド樹脂用原料、リソグラフィ用材料、レジスト材料、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、有機半導体用材料、有機太陽電池用材料、フレキシブルプリント基板等が挙げられる。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。特に式(9)で表される化合物は、高耐熱性・高ガラス転移温度・高熱伝導性のポリイミド・ポリアミド・ポリエーテルイミド・ポリウレアなどの重合体に適用可能である。

【実施例】

【0050】



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。

【0051】

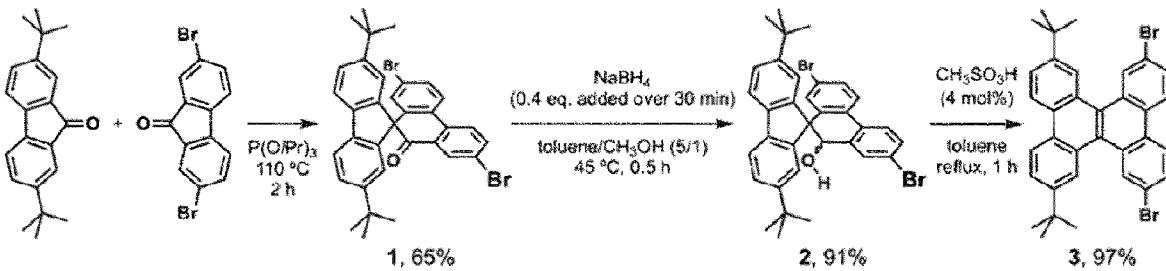
実施例において、禁水反応はアルゴンまたは窒素雰囲気下で行なっており、特に断りのない限り実験は禁水条件で実施した。購入した無水溶媒・試薬は、改めて精製して純度を向上させることなく使用した。薄層クロマトグラフィーとしてMerck silica 60 F<sub>254</sub>を使用し、カラムクロマトグラフィーとしてシリカゲル60<sub>N</sub>（関東化学（株）製）を用いた。高分解能質量測定（HRMS）として飛行時間型質量分析法（MALDI-TOFまたはLCMS-IT-TOF）または直接質量分析法（DART-MS）のいずれかを用いた。

【0052】

<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-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<sup>1</sup>H-NMR：CHCl<sub>3</sub>（7.26）、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>（5.32）、DMSO（2.50）；<sup>13</sup>C-NMR：CDCl<sub>3</sub>（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。

【0053】

【化28】



【0054】

実施例 1

3,14-ジブromo-6,11-ジ-tert-ブチルスピロケトン（化合物1）の合成  
アルゴン雰囲気下、20 mLのシュレンク管に、2,7-ジブromoフルオレノン（510 mg, 1.5 mmol）と2,7-ジ-tert-ブチルフルオレノン（440 mg, 1.5 mmol）と亜リン酸トリイソプロピル（1.0 mL, 4.5 mmol）を加え、室温のオイルバスに浸し、110 へとオイルバス温度を昇温した。2時間攪拌後、60 に自然降温させた。蒸留水（1.0 mL, 5.5 mmol）を添加後、再び80 に昇温した。2時間攪拌後、室温に自然降温した。水層をトルエンで抽出し、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄し、芒硝乾燥、除媒濃縮、真空乾燥を行い、粘性物質を得た。シリカゲルを用いた濾過カラム精製（展開溶媒は塩化メチレンのみ）を行い、790 mgの固体を得た。シリカゲルを用いたカラム精製を行い、600 mg（65%）の固体を得た。化学構造は、X線結晶構造解析により決定した。

【0055】

化合物1の分析データ：

Rf value 0.45 (Hexane/EtOAc = 9/1) ;

M.p. 259 - 260 ;

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 8.07 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 8.02 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.90 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.89 (dd, J = 8.6, 2.2 Hz, 1H), 7.67 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.50 (dd, J = 8.5, 2.0 Hz, 1H), 7.43 (dd, J = 8.0, 1.6 Hz, 2H), 6.99 (d, J = 1.6 Hz, 2H), 6.78 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 1.20 (s, 18H) ppm ;

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 195.8 (C=O), 151.4, 145

. 8 , 1 4 2 . 2 , 1 3 9 . 2 , 1 3 7 . 9 , 1 3 6 . 6 , 1 3 1 . 8 , 1 3 1 . 6 ( t w o p e a k s a r e o v e r l a p p e d ) , 1 3 1 . 4 , 1 2 9 . 3 , 1 2 6 . 2 , 1 2 5 . 9 , 1 2 5 . 2 , 1 2 4 . 0 , 1 2 3 . 1 , 1 2 1 . 8 , 1 2 0 . 4 , 6 9 . 1 , 3 5 . 2 , 3 1 . 7 p p m ;

MS ( DART - TOFMS ) m / z : 6 1 5 [ M H ] <sup>+</sup> ;

IR ( n e a t ) : 2 9 5 6 , 1 6 8 6 ( C = O ) , 1 4 5 9 , 1 3 9 9 , 1 2 4 9 , 1 2 2 5 , 8 1 0 , 7 4 2 c m <sup>-1</sup> ;

HRMS ( DART - TOFMS ) c a l c d f o r C <sub>34</sub> H <sub>31</sub> B r <sub>2</sub> O : 6 1 5 . 0 7 2 1 [ M H ] <sup>+</sup> , f o u n d : 6 1 5 . 0 7 0 7 [ M H ] <sup>+</sup> ;

A n a l . C a l c d f o r C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> B r <sub>2</sub> O : C , 6 6 . 4 6 ; H , 4 . 9 2 . F o u n d : C , 6 6 . 3 1 ; H , 4 . 8 7 .

10

#### 【 0 0 5 6 】

##### 実施例 2

3 , 1 4 - ジブロモ - 6 , 1 1 - ジ - t e r t - ブチルスピロフルオレンフェナンスレノール ( 化合物 2 ) の合成

大気圧下、50 mL の一口フラスコに 1 ( 2 . 8 g , 4 . 6 m m o l ) とトルエン ( 1 4 m L ) 、メタノール ( 2 . 8 m L ) を加え、45 に昇温した。15 分攪拌後、水素化ホウ素ナトリウム ( 7 0 m g , 1 . 8 m m o l ) を 3 0 分かけて添加後、30 分攪拌した。アセトンを加え攪拌後、室温に自然降温した。有機層を水洗、飽和食塩水で洗浄、芒硝乾燥、除媒濃縮、真空乾燥を行い、化合物 2 の粗生成物を得た。シリカゲルを用いたカラム精製を行い、2 . 6 g ( 9 1 % ) の白橙色固体を得た。

20

#### 【 0 0 5 7 】

化合物 2 の分析データ :

R f v a l u e 0 . 5 6 ( H e x a n e / C H <sub>2</sub> C l <sub>2</sub> = 1 / 1 ) ;

M . p . 1 3 6 - 1 3 9 ;

<sup>1</sup> H N M R ( 4 0 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) 7 . 7 7 ( d , J = 8 . 0 H z , 1 H ) , 7 . 7 4 ( d , J = 8 . 0 H z , 1 H ) , 7 . 6 8 ( d , J = 8 . 0 H z , 1 H ) , 7 . 6 6 - 7 . 6 3 ( m , 2 H ) , 7 . 6 2 ( d , J = 8 . 0 H z , 1 H ) , 7 . 4 8 ( d d , J = 8 . 0 , 2 . 1 H z , 1 H ) , 7 . 4 7 ( d d , J = 8 . 0 , 1 . 8 H z , 1 H ) , 7 . 3 4 ( d d , J = 8 . 0 , 1 . 8 H z , 1 H ) , 7 . 2 3 ( b r s , 1 H ) , 6 . 8 5 ( d , J = 2 . 0 H z , 1 H ) , 6 . 6 9 ( b r s , 1 H ) , 5 . 2 6 ( d , J = 6 . 2 H z , 1 H ) , 1 . 5 8 ( d , J = 6 . 2 H z , 1 H ) , 1 . 3 0 ( s , 9 H ) , 1 . 0 8 ( s , 9 H ) p p m ;

30

<sup>13</sup> C N M R ( 1 0 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) 1 5 1 . 5 , 1 5 0 . 5 , 1 4 6 . 4 , 1 4 4 . 3 , 1 4 1 . 7 , 1 3 9 . 9 , 1 3 9 . 7 , 1 3 8 . 5 , 1 3 2 . 6 3 , 1 3 2 . 5 7 , 1 3 1 . 9 , 1 3 1 . 6 , 1 3 1 . 0 , 1 3 0 . 1 , 1 2 6 . 1 , 1 2 6 . 0 , 1 2 5 . 9 , 1 2 5 . 4 , 1 2 3 . 0 , 1 2 2 . 9 , 1 2 2 . 8 , 1 2 1 . 8 , 1 1 9 . 9 , 1 1 9 . 8 , 7 4 . 6 , 6 1 . 2 , 3 5 . 4 , 3 5 . 0 , 3 1 . 8 , 3 1 . 5 p p m ;

MS ( DART - TOFMS ) m / z : 6 1 7 [ M H ] <sup>+</sup> ;

IR ( n e a t ) : 3 5 2 8 ( O H ) , 2 9 5 6 , 1 5 9 3 , 1 4 6 2 , 1 3 6 2 , 1 2 5 4 , 1 0 8 5 , 1 0 0 4 , 8 0 9 , 7 4 7 , 7 3 1 c m <sup>-1</sup> ,

40

HRMS ( DART - TOFMS ) c a l c d f o r C <sub>34</sub> H <sub>33</sub> B r <sub>2</sub> O : 6 1 6 . 0 7 9 9 [ M H ] <sup>+</sup> , f o u n d : 6 1 6 . 0 8 1 0 [ M H ] <sup>+</sup> .

#### 【 0 0 5 8 】

##### 実施例 3

3 , 1 4 - ジブロモ - 6 , 1 1 - ジ - t e r t - ブチルジベンゾ [ g , p ] クリセン ( 化合物 3 ) の合成

大気圧下、200 mL の一口フラスコに 2 ( 2 . 6 g , 4 . 2 m m o l ) とトルエン ( 5 0 m L ) を加え、還流条件下 1 5 分攪拌させた。その後、メタンスルホン酸 ( 0 . 0 1 0 m L , 0 . 1 5 m m o l ) を加え、1 時間攪拌後、室温に自然降温した。反応溶液を飽和

50

食塩水で洗浄、芒硝乾燥、除媒濃縮、真空乾燥を行い、化合物 3 の粗生成物を得た。シリカゲルを用いた濾過カラム精製を行い、2.4 g (97%) の化合物 3 を白黄色固体として得た。

## 【0059】

化合物 3 の分析データ：

Rf value 0.67 (Hexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2 / 1) ;

M.p. 303 - 305 ;

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 8.89 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 8.63 (d, J = 1.9 Hz, 2H), 8.61 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 8.51 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.77 (dd, J = 8.9, 1.9 Hz, 2H), 7.76 (dd, J = 8.8, 1.8 Hz, 2H), 1.48 (s, 18H) ppm ;

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 149.7, 131.8, 131.2, 129.8, 129.13, 129.09, 128.4, 127.9, 125.44, 125.39, 125.3, 123.6, 121.2, 35.4, 31.7 ppm ;

MS (DART - TOFMS) m/z : 598 [M]<sup>+</sup> ;

IR (neat) : 2963, 1588, 1469, 1358, 1089, 910, 883, 808, 792 cm<sup>-1</sup> ;

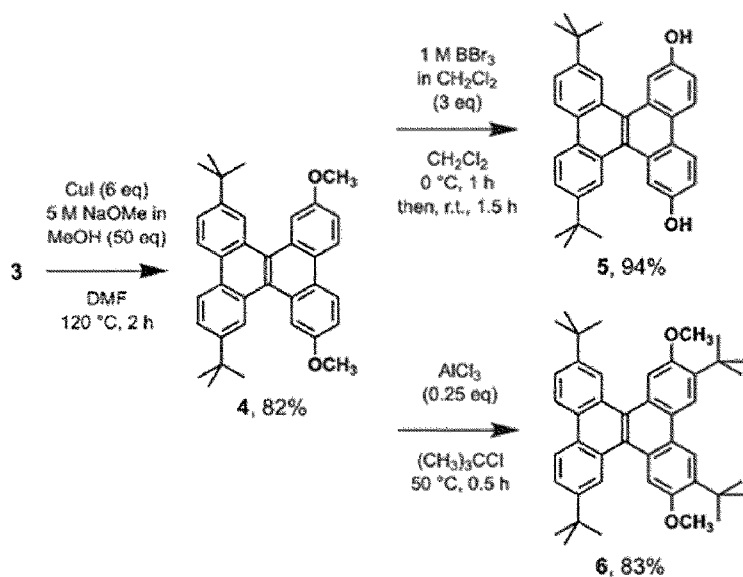
HRMS (DART - TOFMS) calcd for C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>2</sub> : 598.0694 [M]<sup>+</sup>, found : 598.0679 [M]<sup>+</sup> ;

Anal. Calcd for C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>2</sub> : C, 68.24 ; H, 5.05 .

Found : C, 68.15 ; H, 5.00 .

## 【0060】

## 【化29】



## 【0061】

## 実施例 4

3, 14 - ジメトキシ - 6, 11 - ジ - tert - ブチルジベンゾ [ g , p ] クリセン (化合物 4) の合成

アルゴン雰囲気下、化合物 3 (4.8 g, 8.0 mmol) をジメチルホルムアミド (80 mL) に懸濁させ、ヨウ化銅 (9.1 g, 48 mmol) とナトリウムメトキシド (80 mL, 400 mmol, 28% メタノール溶液) を加えた。反応溶液を 120 で 2 時間攪拌し、室温まで自然降溫後、セライトとシリカゲルを詰めたガラスフィルターで濾過を行った。500 mL の分液漏斗に移し、飽和食塩水で洗浄、芒硝乾燥、真空乾燥後、化合物 4 の粗生成物を得た。シリカゲルを用いた濾過カラム精製を行い、3.3 g (82%) の化合物 4 を白黄色固体として得た。

10

20

40

50

## 【0062】

化合物4の分析データ：

Rf value 0.40 (Hexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2 / 1) ;

M.p. 239 - 240 ;

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 8.77 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 8.60 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.52 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.14 (d, J = 2.5 Hz, 2H), 7.74 (dd, J = 8.6, 1.8 Hz, 2H), 7.29 (dd, J = 9.0, 2.5 Hz, 2H), 3.93 (s, 6H), 1.46 (s, 18H) ppm ;

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 157.9, 149.2, 130.1, 129.3, 128.84, 128.83, 125.5, 125.02, 124.99, 124.8, 123.6, 116.9, 110.3, 55.7, 35.4, 31.9 ppm ;

MS (DART - TOFMS) m/z : 501 [MH]<sup>+</sup> ;

IR (neat) : 2952, 1610, 1483, 1459, 1272, 1228, 1049, 806, 786 cm<sup>-1</sup> ;

HRMS (DART - TOFMS) calcd for C<sub>36</sub>H<sub>37</sub>O<sub>2</sub> : 501.2794 [MH]<sup>+</sup>, found : 501.2781 [MH]<sup>+</sup> ;

Anal. Calcd for C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> : C, 86.36 ; H, 7.25. Found : C, 86.36 ; H, 7.24 .

## 【0063】

実施例5

3,14 - ジヒドロキシ - 6,11 - ジ - tert - ブチルジベンゾ [g, p] クリセン (化合物5) の合成

アルゴン雰囲気下、化合物4 (5.0 g, 10 mmol) の無水塩化メチレン (40 mL) 溶液に、0 °C 下で1M三臭化ホウ素 (30 mL, 30 mmol, 塩化メチレン溶液) を5分かけて滴下した。0 °C 下15分攪拌後、室温に自然昇温し、1時間半攪拌した。水を用いて反応停止操作を行なった。水層に対して酢酸エチルで抽出操作を行い、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄、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を行い、4.4 g (94%) の化合物5を黄白色固体として得た。

## 【0064】

化合物5の分析データ：

Rf value 0.33 (Hexane / EtOAc = 2 / 1) ;

M.p. 301 - 318 ;

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 8.71 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 8.59 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.49 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 2.6 Hz, 2H), 7.73 (dd, J = 8.6, 2.0 Hz, 2H), 7.20 (dd, J = 8.8, 2.6 Hz, 2H), 4.87 (s, 2H), 1.46 (s, 18H) ppm ;

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO - d<sub>6</sub>) 155.5, 148.5, 129.0, 128.2, 127.7, 127.4, 124.82, 124.78, 123.8, 123.7, 123.3, 116.8, 112.1, 34.7, 31.1 ppm ;

MS (DART - TOFMS) m/z : 473 [MH]<sup>+</sup> ;

IR (neat) : 3339 (OH), 2955, 1612, 1578, 1482, 1215, 1176, 958, 792, 479 cm<sup>-1</sup> ;

HRMS (DART - TOFMS) calcd for C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub> : 473.2481 [MH]<sup>+</sup>, found : 473.2468 [MH]<sup>+</sup> .

## 【0065】

実施例6

3,14 - ジメトキシ - 2,6,11,15 - テトラ - tert - ブチルジベンゾ [g, p] クリセン (化合物6) の合成

10

20

30

40

50

アルゴン雰囲気下、化合物 4 ( 3 . 6 g , 7 . 2 m m o l ) を塩化 *tert* - ブチル ( 3 5 m L , 3 2 0 m m o l ) に懸濁させ、室温下、三塩化アルミニウム ( 2 4 0 m g , 1 . 8 m m o l ) を加えた。10 分攪拌後に 50 °C まで昇温し、さらに 30 分間攪拌した。0 °C 下、1 M 塩酸で反応を停止。水層に対してトルエンで抽出操作を行い、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄し、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を行い、3 . 7 g ( 8 4 % ) の化合物 6 を白黄色固体として得た。

## 【 0 0 6 6 】

化合物 6 の分析データ：

R f v a l u e 0 . 4 9 ( H e x a n e / C H <sub>2</sub> C l <sub>2</sub> , 4 : 1 ) ;

M . p . 2 0 8 ( d e c . ) ;

<sup>1</sup> H N M R ( 4 0 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) 8 . 7 7 ( d , J = 1 . 9 H z , 2 H ) , 8 . 6 0 ( d , J = 8 . 6 H z , 2 H ) , 8 . 5 2 ( s , 2 H ) , 8 . 0 9 ( s , 2 H ) , 7 . 7 1 ( d d , J = 8 . 6 , 1 . 9 H z , 2 H ) , 3 . 9 5 ( s , 6 H ) , 1 . 5 8 ( s , 1 8 H ) , 1 . 4 6 ( s , 1 8 H ) p p m ;

<sup>13</sup> C N M R ( 1 0 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) 1 5 7 . 3 , 1 4 9 . 1 , 1 3 8 . 7 , 1 2 9 . 6 , 1 2 8 . 7 , 1 2 8 . 3 , 1 2 8 . 1 , 1 2 5 . 0 , 1 2 4 . 8 , 1 2 4 . 4 , 1 2 3 . 6 , 1 2 1 . 6 , 1 1 0 . 0 , 5 5 . 4 , 3 5 . 7 , 3 5 . 4 , 3 2 . 0 , 3 0 . 2 p p m ;

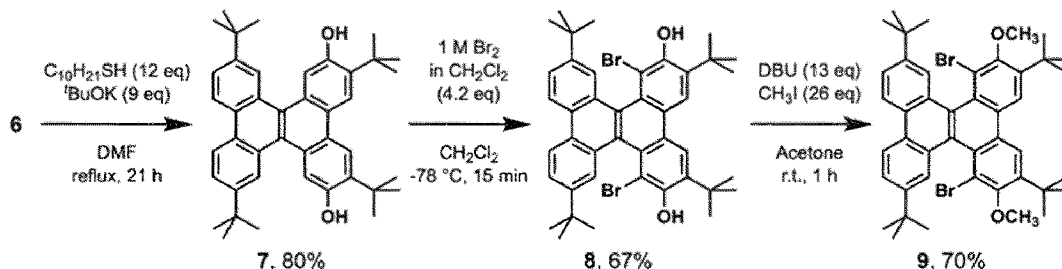
M S ( D A R T - T O F M S ) m / z : 6 1 3 [ M H ] <sup>+</sup> ;

I R ( n e a t ) 2 9 4 7 , 1 6 1 6 , 1 4 8 6 , 1 4 6 3 , 1 3 9 9 , 1 3 6 1 , 1 2 2 2 , 1 1 7 8 , 1 0 5 5 , 8 1 6 c m <sup>-1</sup> ;

H R M S ( D A R T - T O F M S ) c a l c d f o r C <sub>44</sub> H <sub>53</sub> O <sub>2</sub> : 6 1 3 . 4 0 4 6 [ M H ] <sup>+</sup> , f o u n d ; 6 1 3 . 4 0 4 6 [ M H ] <sup>+</sup> .

## 【 0 0 6 7 】

## 【 化 3 0 】



## 【 0 0 6 8 】

## 実施例 7

3 , 1 4 - ジヒドロキシ - 2 , 6 , 1 1 , 1 5 - テトラ - *tert* - ブチルジベンゾ [ g , p ] クリセン ( 化合物 7 ) の合成

アルゴン雰囲気下、500 mL の一径フラスコにジメチルホルムアミド ( 1 2 0 m L ) と 1 - デカンチオール ( 1 5 m L , 7 2 m m o l ) を加えた。0 °C 下、カリウム *tert* - ブトキシド ( 6 . 1 g , 5 4 m m o l ) を加え、15 分間攪拌後に室温まで自然昇温し、7 ( 3 . 7 g , 6 . 0 m m o l ) を加えた。還流条件下、21 時間攪拌後、1 M 塩酸で反応を停止。水層に対して酢酸エチルで抽出操作を行い、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄、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を行い、2 . 7 g ( 8 0 % ) の化合物 7 を緑黄色固体として得た。

## 【 0 0 6 9 】

化合物 7 の分析データ：

R f v a l u e 0 . 5 3 ( H e x a n e / E t O A c = 4 / 1 ) ;

M . p . 1 6 3 ( d e c . ) ;

<sup>1</sup> H N M R ( 4 0 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) 8 . 6 9 ( d , J = 2 . 0 H z , 2 H ) , 8 . 5 8 ( d , J = 8 . 6 H z , 2 H ) , 8 . 5 1 ( s , 2 H ) , 7 . 9 2 ( s , 2 H ) , 7

. 70 (dd, J = 8.6, 2.0 Hz, 2H), 4.91 (s, 2H), 1.62 (s, 18H), 1.46 (s, 18H) ppm;

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 153.0, 149.0, 136.9, 129.3, 128.7, 128.4, 127.6, 125.5, 124.9, 124.5, 123.5, 122.1, 114.6, 35.5, 35.3, 31.9, 30.1 ppm;

MS (DART - TOFMS) m/z : 585 [MH]<sup>+</sup>;

IR (neat) 3606 (OH), 3551 (OH), 2953, 1620, 1418, 1404, 1389, 1361, 1164, 813 cm<sup>-1</sup>;

HRMS (DART - TOFMS) calcd for C<sub>42</sub>H<sub>49</sub>O<sub>2</sub>: 585.3733 [MH]<sup>+</sup>, found; 585.3729 [MH]<sup>+</sup>.

10

【0070】

実施例 8

4, 13 - ジブロモ - 3, 14 - ジヒドロキシ - 2, 6, 11, 15 - テトラ - tert - ブチルジベンゾ [g, p] クリセン (化合物 8) の合成

アルゴン雰囲気下、化合物 7 (1.8 g, 3.1 mmol) の無水塩化メチレン (31 mL) 溶液に、-78 °C で臭素 (13 mL, 13 mmol, 1 M 塩化メチレン溶液) を 15 分かけて滴下し、15 分間攪拌した。3 M チオ硫酸ナトリウム水溶液 (9 mL) を加え、0 °C に昇温後、1 M 塩酸を加えて反応を停止。有機層を分離し、水層に対して酢酸エチルで抽出操作を行い、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄、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カラム精製を行い、1.5 g (67%) の化合物 8 を黄色固体として得た。

20

【0071】

化合物 8 の分析データ:

Rf value 0.40 (Hexane / Toluene = 9 / 1);

M.p. 166 - 176 °C;

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 8.70 (s, 2H), 8.45 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.82 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.66 (dd, J = 8.5, 2.0 Hz, 2H), 6.60 (s, 2H), 1.64 (s, 18H), 1.40 (s, 18H) ppm;

30

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 151.5, 147.3, 137.2, 131.3, 129.6, 127.5, 127.2, 126.3, 126.0, 124.5, 122.9, 121.8, 110.4, 36.4, 35.2, 31.7, 29.9 ppm;

MS (DART - TOFMS) m/z : 743 [MH]<sup>+</sup>;

IR (neat) 3463 (OH), 2953, 1596, 1464, 1400, 1386, 1362, 1185, 813, 740, 626, 421 cm<sup>-1</sup>;

HRMS (DART - TOFMS) calcd for C<sub>42</sub>H<sub>47</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 743.1922 [MH]<sup>+</sup>, found; 743.1928 [MH]<sup>+</sup>.

40

【0072】

実施例 9

4, 13 - ジブロモ - 3, 14 - ジメトキシ - 2, 6, 11, 15 - テトラ - tert - ブチルジベンゾ [g, p] クリセン (化合物 9) の合成

アルゴン雰囲気下、化合物 8 (1.8 g, 2.4 mmol) をアセトン (20 mL) に懸濁させ、ヨードメタン (3.7 mL, 6.2 mmol) とジアザビシクロウンデセン (4.6 mL, 3.1 mmol) を 5 分かけて加えた。室温下で 1 時間攪拌後、1 M 塩酸で反応を停止した。水層に対してトルエンで抽出操作を行い、合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄、芒硝乾燥、真空乾燥後、1.8 g の粗生成物を得た。シリカゲルを用いたカラム精製を行い、1.3 g (70%) の化合物 9 を白黄色固体として得た。

【0073】

50

化合物 9 の分析データ：

Rf value 0.42 (Hexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 4 : 1) ;

M.p. 280 (dec.) ;

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 8.72 (s, 2H), 8.47 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.93 (d, J = 1.9 Hz), 7.68 (dd, J = 8.5, 1.9 Hz, 2H), 4.21 (s, 6H), 1.62 (s, 18H), 1.41 (s, 18H) ppm ;

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 159.6, 147.4, 142.9, 131.6, 130.0, 128.9, 128.4, 127.2, 127.1, 124.5, 122.9, 122.4, 117.0, 62.6, 36.3, 35.2, 31.7, 31.1 ppm ;

MS (DART - TOFMS) m/z : 771 [MH]<sup>+</sup> ;

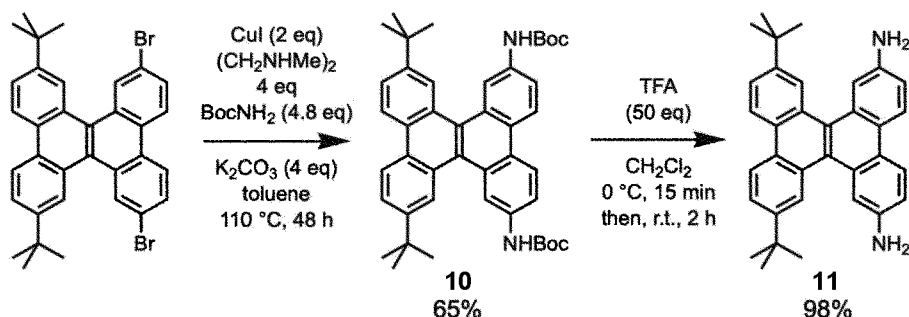
IR (neat) 2955, 1610, 1463, 1360, 1258, 1228, 1059, 991, 812, 795, 740 cm<sup>-1</sup> ;

HRMS (DART - TOFMS) calcd for C<sub>44</sub>H<sub>51</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 771.2235 [MH]<sup>+</sup>, found ; 771.2245 [MH]<sup>+</sup> ;

Anal. Calcd for C<sub>44</sub>H<sub>50</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : C, 68.57 ; H, 6.54 . Found : C, 68.56 ; H, 6.53 .

【0074】

【化31】



【0075】

実施例 10

ジ - tert - ブチル ( 6 , 11 - ジ - tert - ブチルジベンゾ [ g , p ] クリセン - 3 , 14 - ジイル ) ジカルバメート ( 化合物 10 ) の合成

アルゴン雰囲気下、化合物 3 ( 2.5 g , 4.2 mmol )、ヨウ化銅 ( 1.6 g , 8.4 mmol )、カルバミン酸 tert - ブチル ( 2.4 g , 20 mmol )、炭酸カリウム ( 2.3 g , 17 mmol ) の無水トルエン ( 63 mL ) 溶液に、N , N' - ジメチルエチレンジアミン ( 1.8 mL , 17 mmol ) を加えた。110 °C で 48 時間攪拌後、室温下でセライト濾過を行なった。得られた有機層を飽和食塩水で洗浄し、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を行い、1.9 g ( 65 % ) の化合物 10 を黄白色固体として得た。

【0076】

化合物 10 の分析データ：

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 8.91 (s, 2H), 8.75 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 8.58 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.51 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.73 (dd, J = 8.6, 1.8 Hz, 2H), 7.49 (dd, J = 8.7, 2.0 Hz, 2H), 6.61 (s, 2H), 1.53 (s, 18H), 1.48 (s, 18H) ppm ;

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 152.6, 148.9, 136.4, 129.8, 128.8, 128.6, 128.5, 126.5, 124.9, 124.7, 123.9, 123.0, 117.9, 117.5, 80.5, 35.1, 31.4, 2

10

20

30

40

50

8.3 ppm;

MS (DART-TOF)  $m/z$ : 669 [M-H]<sup>-</sup>;

IR (neat): 3414, 2956, 1722, 1510, 1363, 1217, 1148, 1053, 877  $\text{cm}^{-1}$ ;

HRMS (DART-TOF) calcd for  $\text{C}_{44}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_4$ : 669.

3692 [M-H]<sup>-</sup>, found: 669.3705 [M-H]<sup>-</sup>;

Anal. Calcd for  $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4$ ; C, 78.77; H, 7.

55; N, 4.22. Found: C, 78.49; H, 7.51; N, 4.18.

【0077】

#### 実施例 11

10

6,11-ジ-tert-ブチルジベンゾ[g,p]クリセン-3,14-ジアミン(化合物11)の合成

アルゴン雰囲気下、化合物10(1.9g, 2.9mmol)の無水塩化メチレン(48mL)溶液に、0℃下でトリフルオロ酢酸(11mL, 144mmol)を滴下した。室温下2時間攪拌後、飽和重曹水を用いて反応を停止した。有機層に対して飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄を行い、芒硝乾燥、真空乾燥後、茶黄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を行い、1.3g(98%)の化合物11を黄色固体として得た。

【0078】

化合物11の分析データ:

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 8.76 (d,  $J = 1.7$  Hz, 2H), 8.57 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 8.38 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.93 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2H), 7.71 (dd,  $J = 8.5, 1.7$  Hz, 2H), 7.05 (dd,  $J = 8.6, 2.2$  Hz, 2H), 3.79 (brs, 4H), 1.46 (s, 18H) ppm;

20

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 148.4, 143.8, 129.6, 129.1, 128.4, 128.2, 124.9, 124.1 (two peaks are overlapped), 124.06, 123.0, 116.1, 113.0, 35.0, 31.5 ppm;

MS (DART-TOF)  $m/z$ : 471 [MH]<sup>+</sup>;

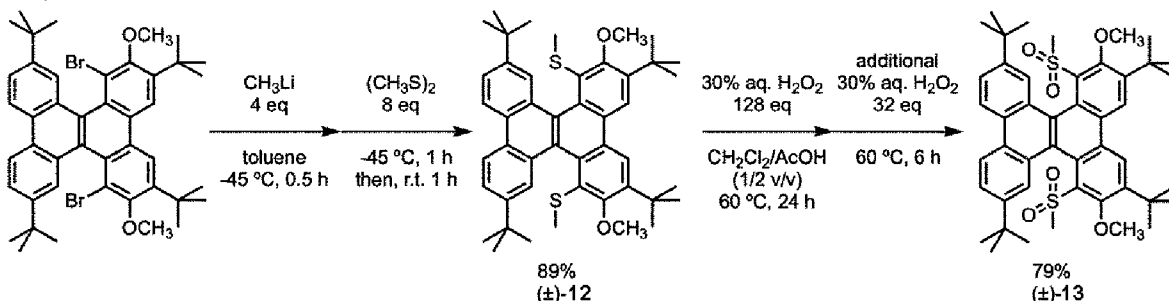
IR (neat): 3446, 3355, 3208, 2952, 1610, 1483, 1189, 1137, 806  $\text{cm}^{-1}$ ;

30

HRMS (DART-TOF) calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_2$ : 471.2795 [MH]<sup>+</sup>, found: 471.2788 [MH]<sup>+</sup>;

Anal. Calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2$ ; C, 86.77; H, 7.28; N, 5.95. Found: C, 86.76; H, 7.06; N, 5.90.

【化32】



【0079】

#### 実施例 12

4,13-メチルチオ-3,14-ジメトキシ-2,6,11,15-テトラ-tert-ブチルジベンゾ[g,p]クリセン(化合物(±)-12)の合成

アルゴン雰囲気下、200mLの一径フラスコに、原料ジブロミド(1.5g, 1.9mmol)と無水トルエンを加えた。メチルリチウム(6.3mL, 7.6mmol, 1.

50



2 M ジエチルエーテル溶液) を - 45 °C で 5 分かけて滴下し、30 分間攪拌後、ジメチルジスルフィド (1.4 mL, 15 mmol) を加えた。反応溶液を 1 時間攪拌後、室温へ昇温した後に、さらに 1 時間攪拌を行い、水を加えて反応停止操作を行った。水層に対してトルエンで抽出操作を行い、飽和食塩水で洗浄、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カラム精製操作を行い、1.2 g (89%) の望みの化合物 (±) - 12 を得た。

【0080】

化合物 (±) - 1 の分析データ:

M. p. 308 - 318 °C.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 8.61 (s, 2H), 8.54 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.94 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.69 (dd, J = 8.6 Hz, 2.0 Hz, 2H), 4.31 (s, 6H), 1.81 (s, 6H), 1.60 (s, 18H), 1.42 (s, 18H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 160.9, 148.1, 142.4, 132.3, 131.1, 130.3, 127.0, 126.6, 124.4 (two peaks are overlapped), 124.3, 123.2, 121.2, 60.4, 36.2, 35.3, 31.7, 30.9, 20.3 ppm.

MS (DART - TOF) m/z: 705 [MH]<sup>+</sup>.

IR (neat): 2954, 1357, 1227, 1061, 994, 812, 758, 629 cm<sup>-1</sup>.

HRMS (DART - TOF) calcd. for C<sub>46</sub>H<sub>57</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: 705.3794 [MH]<sup>+</sup>, found: 705.3787.

【0081】

実施例 13

4,13 - メチルスルホニル - 3,14 - ジメトキシ - 2,6,11,15 - テトラ - tert - ブチルジベンゾ [g,p] クリセン (化合物 (±) - 13) の合成

一径フラスコに原料スルフィド (1.5 g, 2.2 mmol)、ジクロロメタン、酢酸を加えた。過酸化水素水 (30%, 22 mL) を滴下した後、60 °C に昇温し、反応溶液を 24 時間攪拌した。さらに過酸化水素水 (30%, 5.0 mL) を加え 6 時間攪拌後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を 0 °C で加え反応停止操作を行った。水層に対してトルエンで抽出操作を行い、飽和食塩水で洗浄、芒硝乾燥、真空乾燥後、粗生成物を得た。シリカゲルカラム精製操作を行い、1.3 g (79%) の化合物 (±) - 2 を得た。

【0082】

化合物 (±) - 2 の分析データ:

M. p. 300 (dec.).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 8.89 (s, 2H), 8.48 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.43 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 7.69 (dd, J = 8.6 Hz, 1.9 Hz, 2H), 4.49 (s, 6H), 2.78 (s, 6H), 1.64 (s, 18H), 1.42 (s, 18H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 161.7, 148.1, 142.4, 134.3, 134.0, 129.7, 127.0, 126.9 (two peaks are overlapped), 126.2, 125.8, 123.0, 122.0, 67.9, 46.2, 35.9, 35.1, 31.2, 30.7 ppm.

MS (DART - TOF) m/z: 786 [M<sup>+</sup>NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

IR (neat): 2952, 1427, 1361, 1304, 1228, 1138, 1127, 752 cm<sup>-1</sup>.

HRMS (DART - TOF) calcd. For C<sub>46</sub>H<sub>60</sub>NO<sub>6</sub>S<sub>2</sub>: 786.3857 [M<sup>+</sup>NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, found: 786.3851.

Anal. Calcd. For C<sub>46</sub>H<sub>56</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>; C, 71.84; H, 7.34. Found: C, 71.59; H, 7.22.

## 【産業上の利用可能性】

## 【0083】

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。また、カイロオプティカル ( Chiroptical ) 特性を有する材料開発に対して、本発明のジベンゾ [ g , p ] クリセン誘導体は適用可能である。

## 【0084】

本発明の最も重要な要素は、tert - ブチル基を二つ持つフルオレノン ( 2 , 7 - di - tert - butyl - 9 - fluorenone ) と臭素基を二つ持つフルオレノン ( 2 , 7 - di - bromo - 9 - fluorenone ) との選択的な交差二量化反応を見出したこと、およびその製法を用いてジベンゾ [ g , p ] クリセンの誘導体を合成し、ジインデノクリセン型バッキーボウルの前駆体を合成したことである。

10

## 【0085】

その主たる効果は、以下の通りである。

( 1 ) 従前よりも短工程で合成できるためコストや時間の縮減につながる。ジベンゾ [ g , p ] クリセンを合成した後に tert - ブチル基や臭素基を取り付けたりする必要がなくなり、生産性を高める効果を生む。

( 2 ) 臭素原子を持ち、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、極めて簡単簡潔に合成できる。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り、ジベンゾ [ g , p ] クリセン骨格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。

20

( 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、極めて簡単簡潔に合成でき、ジインデノクリセン合成に対して有用な発明の一つと考えられ、バッキーボウル合成への貢献やその他のさまざまな非平面性パイ共役系化合物の発明が期待される。

( 4 ) ジアミン化合物 ( 11 ) が有する一級アミノ基は高い反応性を持つため、高耐熱性・高ガラス転移温度・高熱伝導性のポリイミド・ポリアミド・ポリエーテルイミド・ポリウレアなどの重合体を生み出す価値を持つ。

30

## 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 C 211/61	(2006.01)	C 0 7 C 211/61	
C 0 7 C 323/21	(2006.01)	C 0 7 C 323/21	
C 0 7 C 317/22	(2006.01)	C 0 7 C 317/22	
C 0 7 C 49/483	(2006.01)	C 0 7 C 49/483	
(72)発明者 赤阪 龍平			
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 松本 甚洋			
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 AA02 AC25 AC27 RA38			