

(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2014-172844  
(P2014-172844A)

(43) 公開日 平成26年9月22日(2014.9.22)

|                              |                 |             |
|------------------------------|-----------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                 | F I             | テーマコード (参考) |
| <b>C07C 47/546 (2006.01)</b> | C07C 47/546 CSP | 4H006       |
| <b>C07C 45/29 (2006.01)</b>  | C07C 45/29      |             |

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2013-45800 (P2013-45800)  
(22) 出願日 平成25年3月7日 (2013.3.7)

(71) 出願人 508353271  
阿部 二期  
神奈川県川崎市多摩区寺尾台1丁目9番13号  
(71) 出願人 391007507  
伊藤光学工業株式会社  
愛知県蒲郡市宮成町3番19号  
(74) 代理人 100076473  
弁理士 飯田 昭夫  
(74) 代理人 100112900  
弁理士 江間 路子  
(74) 代理人 100136995  
弁理士 上田 千織  
(74) 代理人 100163164  
弁理士 安藤 敏之

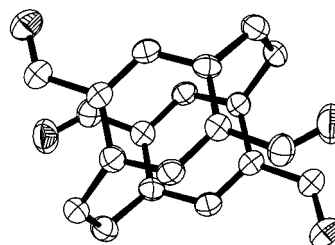
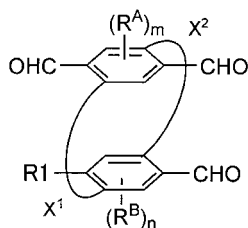
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パラシクロファン誘導体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 薄膜材料、不斉触媒配位子、有機発光デバイス、フォトクロミック材料の中間体等に有用である新規なパラシクロファン誘導体を提供すること。

【解決手段】 2個のベンゼン環がパラ位間を架橋基で結合されたパラシクロファン骨格を有する下記一般式で示される化合物。



(ただし、架橋基  $X^1$ ,  $X^2$ : 原子数 2 ~ 4 の炭素鎖、ケイ素鎖、シロキサン、モノエーテル鎖、モノスルフィド又はモノエチレングリコール鎖の群のいずれか、 $R^1$ : ホルミル基又は水素、 $R^A$ ,  $R^B$ : 官能基又は官能基置換アルキル基など、 $n, m: 0, 1$  又は  $2$ )

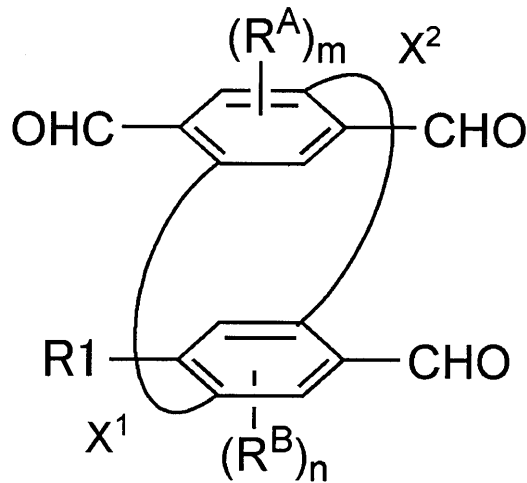
【選択図】 図 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

2 個のベンゼン環がパラ位間を架橋基で結合されたパラシクロファン骨格を有して、下記一般式で表されることを特徴とするパラシクロファン誘導体。

## 【化 1】



10

(ただし、架橋基  $X^1$ ,  $X^2$ : 原子数 2 ~ 4 の炭素鎖、ケイ素鎖、シロキサン、モノエーテル鎖、モノスルフィド鎖又はモノエチレングリコール鎖の群のいずれか、 $R^1$ : ホルミル基又は水素、 $R^A$ ,  $R^B$ : 官能基又は官能基置換アルキル基若しくは非置換アルキル基、 $n$ ,  $m$ : 0, 1 又は 2)

20

## 【請求項 2】

前記架橋基  $X^1$  および  $X^2$  がともに原子数 2 の炭素鎖とされた [2.2] パラシクロファン誘導体であることを特徴とする請求項 1 記載のパラシクロファン誘導体。

## 【請求項 3】

前記  $R^1$ : ホルミル基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のパラシクロファン誘導体。

## 【請求項 4】

前記  $R^A$ ,  $R^B$  が、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、エポキシ基、チオール基、アミノ基、ジフェニルアミノ基、カルバゾール基および不飽和炭化水素基の官能基群から選択されるいずれかの官能基、又は、前記官能基群の少なくとも 1 以上で置換された炭素数 1 ~ 20 の官能基置換アルキル基若しくは炭素数 1 ~ 20 の非置換アルキル基の群から選択される置換基であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のパラシクロファン誘導体。

30

## 【請求項 5】

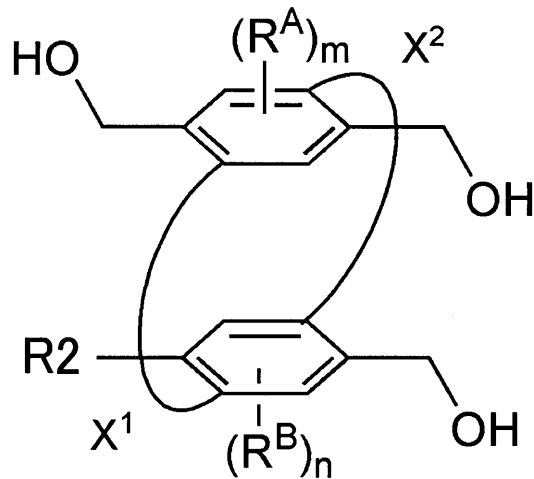
前記パラシクロファン誘導体が、4, 7, 12, 15-テトラホルミル [2.2] パラシクロファンであることを特徴とする請求項 1 記載のパラシクロファン誘導体。

## 【請求項 6】

請求項 1 記載のパラシクロファン誘導体の製造方法であって、下記一般式で表される前駆体を酸化して製造することを特徴とするパラシクロファン誘導体の製造方法。

40

## 【化 2】



10

(ただし、フェニレン基を結合する架橋基  $X^1$  および  $X^2$  : 炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基で、 $R^2$  : ヒドロキシメチル基又は水素、 $R^A$ 、 $R^B$  : 官能基又は官能基置換アルキル基若しくは非置換アルキル基、 $n$ 、 $m$  : 0、1 又は 2)

## 【請求項 7】

前記架橋基  $X^1$  および  $X^2$  : 炭素数 2 である [2.2]パラシクロファン誘導体であることを特徴とする請求項 6 記載のパラシクロファン誘導体の製造方法。

20

## 【請求項 8】

前記  $R^2$  が、ヒドロキシメチル基であることを特徴とする請求項 6 又は 7 記載のパラシクロファン誘導体の製造方法。

## 【請求項 9】

前記  $R^A$ 、 $R^B$  が、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシシル基、アルコキシシル基、カルボキシシル基、エポキシ基、チオール基、アミノ基、ジフェニルアミノ基、カルバゾール基および不飽和炭化水素基の官能基群から選択されるいずれかの官能基、又は、前記官能基群の少なくとも 1 以上で置換された炭素数 1 ~ 20 の官能基置換アルキル基若しくは炭素数 1 ~ 20 の非置換アルキル基の群から選択される置換基であることを特徴とする請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載のパラシクロファン誘導体の製造方法。

30

## 【請求項 10】

前記パラシクロファン誘導体の前駆体が 4,7,12,15-テトラキス(ヒドロキシメチル)[2.2]パラシクロファンであることを特徴とする請求項 6 記載のパラシクロファン誘導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は新規な  $[m, n]$ パラシクロファン誘導体に関する。

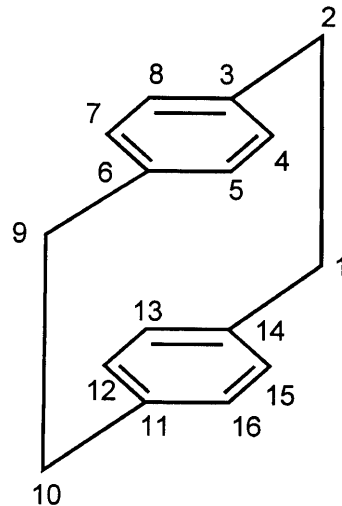
## 【0002】

本願の明細書及び特許請求の範囲における置換 [2.2]パラシクロファンの命名は Org. Biomol. Chem., 2003, 1, 1256 に従い、下記の一般式に示す位置番号に対応するものとする。

40

## 【0003】

## 【化 1】



10

## 【0004】

また、「アルキル基」は、特に断らない限り、直鎖状及び分岐状を含む。

## 【背景技術】

## 【0005】

パラシクロファンあるいはパラシクロファン誘導体は、薄膜材料、不斉触媒配位子、有機発光デバイス等に有用であることが知られている(特許文献1, 2, 3, 4等)。

20

## 【0006】

パラシクロファン誘導体はいくつか報告されている(非特許文献1, 2, 3, 4)。

## 【0007】

しかし、本発明の如く、反応性の高い置換基を有するパラシクロファン誘導体は、本発明者らは、寡聞にして知らない。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0008】

【特許文献1】特開2002-80412号公報

30

【特許文献2】米国特許第5874629号明細書

【特許文献3】特開2004-186158号公報

【特許文献4】特開2006-36959号公報

## 【非特許文献】

## 【0009】

【非特許文献1】Journal of Organic Chemistry, 1980, vol.45, p.3974-3981

【非特許文献2】Journal of the American Chemical Society, 1979, vol.101, p2128-213

6

【非特許文献3】European Journal of Organic Chemistry, 2002, p2298-2307

【非特許文献4】Chemistry - A European Journal, 2005, vol.11, p6944-6961

40

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

本発明の目的は、薄膜材料、不斉触媒配位子、有機発光デバイス、フォトクロミック材料の中間体等に有用である新規なパラシクロファン誘導体を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

本発明者らは、反応性の高いパラシクロファン誘導体の開発に鋭意努力をする過程で、下記構成の特定位置にホルミル基を有する新規なパラシクロファン誘導体に想到した。

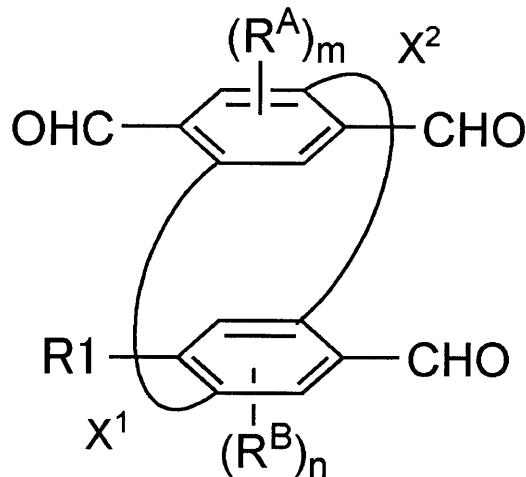
## 【0012】

50

2個のベンゼン環がパラ位間を架橋基で結合されたパラシクロファン骨格を有して、下記一般式で表されることを特徴とするパラシクロファン誘導体。

【0013】

【化2】



10

【0014】

(ただし、架橋基  $X^1$ ,  $X^2$ : 原子数 2 ~ 4 の炭素鎖、ケイ素鎖、シロキサン、モノエーテル鎖、モノスルフィド鎖又はモノエチレングリコール鎖の群のいずれか、 $R^1$ : ホルミル基又は水素、置換基  $R^A$ ,  $R^B$ : 官能基又は官能基置換アルキル基若しくは非置換アルキル基、 $n$ ,  $m$ : 0, 1 又は 2)。

20

【0015】

上記構成のパラシクロファン誘導体は、各架橋基結合位の少なくとも3箇所のオルト位に結合されたホルミル基は、酸化されやすく反応性に富む。このため、上記のような薄膜材料、不斉触媒配位子、有機発光デバイス、フォトクロミック材料の、中間体原料としての応用が期待できる。

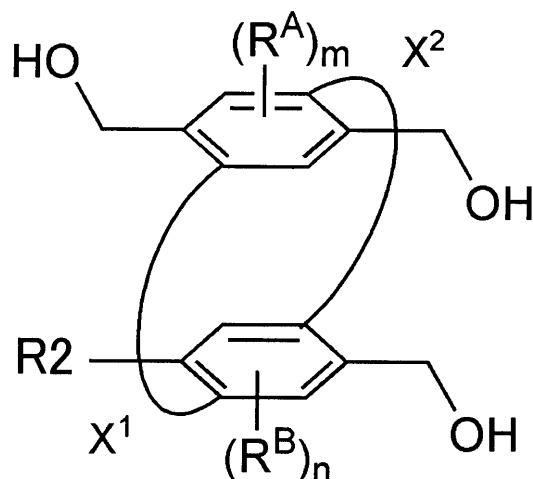
【0016】

なお、上記構成のパラシクロファン誘導体は、下記一般式で表される前駆体を酸化して製造することが望ましい。

30

【0017】

【化3】



40

【0018】

(ただし、フェニレン基を結合する架橋基  $X^1$  および  $X^2$ : 炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基で、 $R^2$ : ヒドロキシメチル基又は水素、置換基  $R^A$ ,  $R^B$ : 官能基又は官能基置換アルキル基若しくは非置換アルキル基、 $m$ ,  $n$ : 0, 1 又は 2)

【図面の簡単な説明】

50

【0019】

【図1】本発明の実施例である4,7,12,15-テトラホルミル[2.2]パラシクロファン（以下「TF[2.2]パラシクロファン」という。）の単結晶X線構造解析による分子構造図である。

【図2】同じくTF[2.2]パラシクロファンの合成経路の一態様を示す流れ図である。

【図3】応用例1の化合物の、単結晶X線構造解析による分子構造図である。

【図4】応用例1の化合物の、紫外・可視吸収スペクトルを表したグラフである。

【図5】応用例1の化合物の、紫外光照射前および照射後の紫外・可視吸収スペクトルを表したグラフである。

【図6】応用例1の化合物の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定における、ナノ秒紫外レーザー照射直後の可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示したグラフである。

10

【図7】応用例1の化合物の、ナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定における、吸収帯(420nm)の減衰の測定結果を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明に係るパラシクロファン誘導体について説明する。

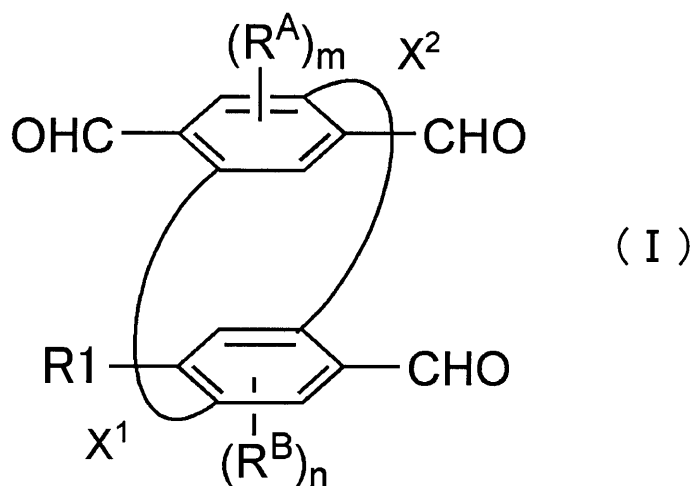
【0021】

本発明のパラシクロファン誘導体は、基本的には、下記一般式(I)で示される。

【0022】

【化4】

20



30

【0023】

上記一般式(I)で示される如く、2個のベンゼン環がパラ位で原子数2~4の原子鎖(架橋基)X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>によって架橋されているものである。ここで原子数が5以上となると、C-N間の再結合が遅くなったり、更には、再結合しなくなったりするおそれがある。

【0024】

ここで、架橋基X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>：原子数2~4の炭素鎖、ケイ素鎖、シロキサン、モノエーテル鎖、モノスルフィド鎖又はモノエチレングリコール鎖の群のいずれかである。

40

【0025】

具体的には、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-SiH<sub>2</sub>OSiH<sub>2</sub>-、-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-Si(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OSi(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-等を挙げることができる。

【0026】

なお、上記において、架橋基の水素原子は、相互に独立して1または2以上の下記のような置換基によって置換されていてもよい。

【0027】

・ハロゲン基(望ましくはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、ヒド

50

ロキシル基、カルボキシ基、アルコキシ基（望ましくは炭素数 1 ~ 4）、エポキシ基、チオール基、アミノ基、ジフェニルアミノ基、カルバゾール基および不飽和結合炭化水素基（ビニル、アセチレニル等）の群から選ばれる官能基、

・前記官能基の少なくとも 1 種で置換された炭素数 1 ~ 20（望ましくは炭素数 1 ~ 8）の官能基置換アルキル基、

・炭素数 1 ~ 20（望ましくは炭素数 1 ~ 8）の非置換アルキル基。

【0028】

上記において、架橋基  $X^1$ 、 $X^2$  は、炭素数が共に「2」又は「3」、特に、共に「2」である、[2.2]パラシクロファンを骨格とするものが望ましい。2 個のベンゼン環の距離が近いことで空間的な共役性を得やすくなるとともに、C-N 間の再結合性が向上するためである。

10

【0029】

前記置換基  $R^1$  は、ホルミル基又は水素とするが、ホルミル基としたものが望ましい。すなわち、具体的には、上記[2.2]パラシクロファン骨格において、4,7,12,15位の水素をホルミル基に置換したTF[2.2]パラシクロファンが望ましい。これらから得られる誘導体については分子内相互作用が期待でき、例えばフォトクロミック化合物に適用する場合、C-N 結合の形成が可能となる。

【0030】

上記において、パラシクロファンの各ベンゼン環の水素が下記のような置換基  $R^A$ 、 $R^B$  で 1 個又は 2 個置換されたものでもよい ( $m, n = 0, 1$  又は  $2$ )、

20

・ハロゲン基（望ましくはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基（望ましくは炭素数 1 ~ 4）、エポキシ基、チオール基、アミノ基、ジフェニルアミノ基、カルバゾール基および不飽和炭化水素基の官能基の群、

・前記官能基の少なくとも 1 以上で置換された炭素数 1 ~ 20（望ましくは炭素数 1 ~ 8）の官能基置換アルキル基、

・炭素数 1 ~ 20（望ましくは炭素数 1 ~ 8）の非置換アルキル基。

【0031】

次に、上記パラシクロファン誘導体の製造方法について説明をする。

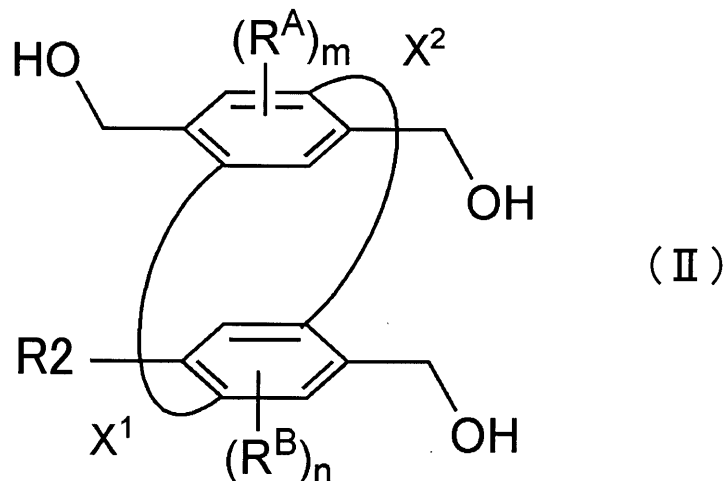
【0032】

前記一般式 (I) で表される本発明に係る新規化合物であるパラシクロファン誘導体は、下記一般式 (II) で示される前駆体であるパラシクロファン誘導体を酸化することで得ることができる。

30

【0033】

【化 5】



40

【0034】

前記本発明に係るパラシクロファン誘導体と同様、上記一般式で示されるパラシクロフ

50

ファン誘導体は、2個のベンゼン環がパラ位で原子数2～4の原子鎖（架橋基） $X^1$ 、 $X^2$ によって架橋されているものである。ここで原子数が5以上となると、C-N間の再結合が遅くなったり、更には、再結合しなくなったりするおそれがある。

【0035】

ここで、置換基 $R^A$ 、 $R^B$ は、前記目的化合物に対応した構造ないし置換基を有したものとす。すなわち、前記一般式(I)で述べたものから選択される。

【0036】

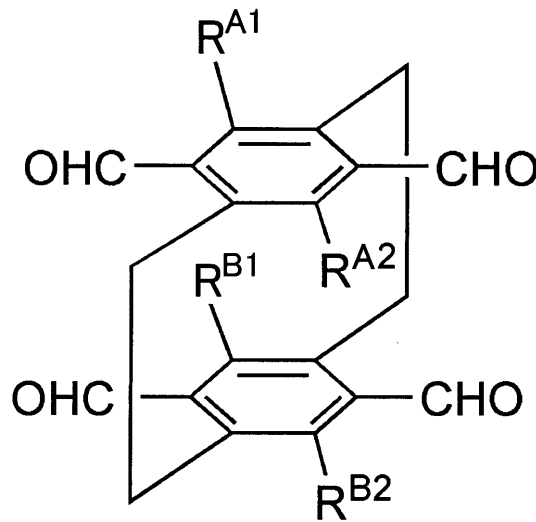
そして、 $R^1$ がホルミル基(CHO)の場合は、 $R^2$ はヒドロキシメチル( $CH_2OH$ )であり、 $R^1$ が水素(H)の場合は $R^2$ も水素(H)である。

【0037】

ここで、前記パラシクロファン誘導体のうち望ましい構造式は、下記のような一般式(III)で示される。

【0038】

【化6】



【0039】

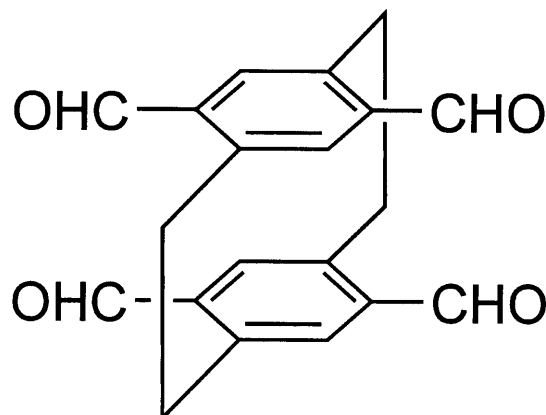
ここで、 $R^{A1}$ 、 $R^{A2}$ および $R^{B1}$ 、 $R^{B2}$ は、それぞれ前記 $R^A$ および $R^B$ と同一の置換基群から選択される。

【0040】

なお、本発明の目的物の代表例である、TF[2.2]パラシクロファン（下記一般式(IV)）合成のための前駆体である4,7,12,15-テトラキス（ヒドロキシメチル）[2.2]パラシクロファン（下記一般式(V)）は既知の方法によって製造することができる。（J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, p2128参照）

【0041】

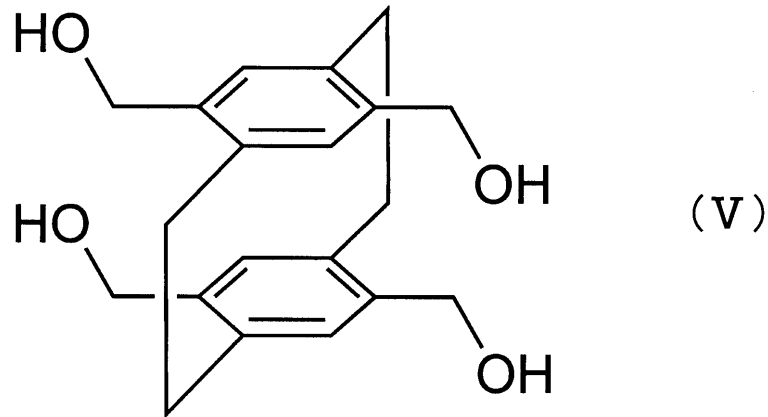
【化7】



【0042】



## 【化8】



10

## 【0043】

また、出発化合物である4,15-ビス(プロモメチル)[2.2]パラシクロファン(下記一般式(VI))はEur. J. Org. Chem. 2298 (2002)、Chem. Eur. J. 11, 6944 (2005)、J. Org. Chem. 45, 3974 (1980)等を参考として合成することができる。

## 【0044】

酸化剤としては特に限定されないが、好ましくは二酸化マンガン、2-ヨードキシ安息香酸、ジクロロジシアノベンゾキノン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、クロロクロム酸ピリジニウムなどを挙げることができる。

20

## 【実施例】

## 【0045】

本発明の目的化合物の代表例である TF[2.2]パラシクロファンを、4,15-ビス(プロモメチル)[2.2]パラシクロファンを出発化合物として合成する場合を例にとり説明する(図1の分子構造図参照)。本発明のTF[2.2]パラシクロファンの合成方法はこれに限られるものではない。

## 【0046】

以下の各化学一般式における Me はメチル基を、Ac はアセチル基を、それぞれ意味する。

30

## 【0047】

本実施例は、図2に示す如く、9個のステップを経て合成するものであるが、種々の合成法が考えられる。

## 【0048】

<ステップ(1) : 4,15-ジメチル[2.2]パラシクロファンの合成>

4,15-ビス(プロモメチル)[2.2]パラシクロファン150.9 mg(0.38 mmol)、酢酸エチル10 mL、メタノール1 mL、パラジウム炭素30 mgを加え、水素雰囲気下、室温で2時間攪拌を行った。攪拌終了後、セライト(登録商標:以下同じ。)ろ過して溶媒を減圧留去し、塩化メチレンに溶解させ、イオン交換水で洗浄後、溶媒を減圧留去することで白色固体を得た(86.6 mg、収率95.7%)。

40

## 【0049】

該白色固体は、下記するプロトン核磁気共鳴( $^1\text{H-NMR}$ )測定結果から、4,15-ジメチル[2.2]パラシクロファンの構造を有することが確認できた。

・ $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ・ (ppm) 6.43 (2H, d,  $J = 7.4$  Hz), 6.39 (2H, d,  $J = 7.4$  Hz), 6.25 (2H, s), 3.39 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz), 2.90-3.05 (6H, m), 6.60 (2H, s), 6.51 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz), 6.49 (2H, d,  $J = 9.2$  Hz), 4.69 (2H, d,  $J = 12.6$  Hz), 4.57 (2H, brd,  $J = 12.6$  Hz), 3.40 (2H, d,  $J = 9.6$  Hz), 3.10 (2H, d,  $J = 10.0$  Hz), 3.06 (2H, d,  $J = 10.8$  Hz), 2.98 (2H, d,  $J = 10.0$  Hz), 2.35 (2H, br, -OH)

## 【0050】

<ステップ(2) : 4,15-ジメチル-7-メトキシカルボニル[2.2]パラシクロファンの合成

50

&gt;

上記ステップ(1)で合成した4,15-ジメチル[2.2]パラシクロファン 1.74 g(7.4 mmol)に、塩化メチレン20 mLを加え、-20 ~ -30 °Cまで冷却した。オキサリルクロリド1 mL(11.7 mmol)を少しずつ滴下し、塩化アルミニウム(III)1.6 g(12 mmol)を加え攪拌を行った。攪拌終了後、反応液を氷-塩化カルシウム水溶液に少しずつ注いでクエンチし、塩化メチレンで抽出し溶媒を減圧留去することで黄色油状物を得た。

## 【0051】

50 mLナスフラスコに上記で得られた黄色油状物とクロロベンゼン15 mLを加え、5時間加熱還流した。還流後に室温に戻し、氷浴下で攪拌しながらメタノール15 mLを加え、室温で一晩攪拌した。その後、2時間加熱還流し、溶媒を減圧留去した。この反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒:クロロホルム/ヘキサン=2/1)によって精製し、黄色固体を得た(1.3 g、収率60.2%)。

10

## 【0052】

<ステップ(3): 4,15-ジメチル-7-メトキシカルボニル-12-ホルミル[2.2]パラシクロファンの合成>

上記ステップ(2)で合成した4,15-ジメチル-7-メトキシカルボニル[2.2]パラシクロファン1.26 g(4.27 mmol)に塩化メチレン10 mLを加え、氷浴下で攪拌しながら、四塩化チタン(IV) 1.2 mL(10.9 mmol)を少しずつ滴下し、ジクロロメチルメチルエーテル0.9 mL(10.2 mmol)を加え、室温で1時間攪拌を行った。攪拌終了後反応液をイオン交換水に少しずつ滴下し、1時間攪拌を行った。これを塩化メチレンで抽出し、有機層をイオン交換水で洗浄後、溶媒を減圧留去した。この反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒:塩化メチレン/酢酸エチル=50/1)によって精製し、白黄色固体を得た(1.26 g、収率91.3%)。

20

## 【0053】

<ステップ(4): 4,15-ジメチル-7,12-ビス(ヒドロキシメチル)[2.2]パラシクロファンの合成>

上記ステップ(3)で合成した4,15-ジメチル-7-メトキシカルボニル-12-ホルミル[2.2]パラシクロファン502.6 mg(1.56 mmol)をTHF10 mLに溶解し、ついで氷浴下で攪拌しながら、水素化リチウムアルミニウム244 mg(6.43 mmol)を加え、2時間還流を行った。還流終了後、氷浴中でイオン交換水0.2 mL、水酸化ナトリウム水溶液0.2 mL、イオン交換水0.6 mLを加え、室温で10分攪拌後、析出した白色固体を濾別し、溶媒を減圧留去した。得られた固体をさらに水で洗浄し、ろ取することで白色固体を得た(441.5 mg、収率95.6%)。

30

## 【0054】

<ステップ(5): 4,15-ジメチル-7,12-ビス(プロモメチル)[2.2]パラシクロファンの合成>

上記ステップ(4)で合成した4,15-ジメチル-7,12-ビス(ヒドロキシメチル)[2.2]パラシクロファン103.6 mg(0.35 mmol)、塩化メチレン48 mL、ジエチルエーテル20 mLを加え、氷浴下で三臭化リン0.1 mL(1.05 mmol)を加えて室温で45分間攪拌を行った。攪拌終了後、セライトろ過し、有機層をイオン交換水で洗浄した後溶媒を減圧留去することでクリーム色の固体を得た(125.9 mg、収率85.3%)。

40

## 【0055】

<ステップ(6): 4,7,12,15-テトラキス(プロモメチル)[2.2]パラシクロファンの合成>

上記ステップ(5)で合成した4,15-ジメチル-7,12-ビス(プロモメチル)[2.2]パラシクロファン23.6 mg(0.056 mmol)、四塩化炭素10 mLを加え溶解し、N-プロモスクシンイミド 30.9 mg(0.173 mmol)にアゾビスイソブチロニトリル1.3 mg(0.008 mmol)を加え11時間還流を行った。還流終了後、室温まで放冷し、析出物をろ取りイオン交換水で洗浄することでクリーム色の固体を得た(5.5 mg、収率17%)。

## 【0056】

<ステップ(7): 4,7,12,15-テトラキス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファン

50

の合成 >

上記(6)で合成した4,7,12,15-テトラキス(プロモメチル)[2.2]パラシクロファン27.3 mg(0.047 mmol)、酢酸4 mL、酢酸ナトリウム201.1 mg(2.45 mmol)を加え16.5時間還流を行った。還流終了後、室温まで放冷し、塩化メチレンで抽出、イオン交換水で洗浄し、溶媒を減圧留去した。この反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=2/1)によって精製し、白黄色固体を得た(2.8 mg、収率 12%)。

【0057】

該白黄色固体は、下記する<sup>1</sup>H-NMR測定結果から、4,7,12,15-テトラキス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファンの構造を有することが確認できた。

【0058】

・<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ・ (ppm) 6.48 (4H, s), 5.16 (4H, d, J = 12.4 Hz), 4.89 (4H, d, J = 12.4 Hz), 3.90 (4H, dd), 3.00 (4H, dd), 2.04 (12H, s)

【0059】

<ステップ(5') : 4,15-ジメチル-7,12-ビス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファンの合成 >

前記ステップ(4)で合成した4,15-ジメチル-7,12-ビス(ヒドロキシメチル)[2.2]パラシクロファン401.4 mg (1.35 mmol)にピリジン5 mL、無水酢酸5 mLを加え、室温で1.5時間攪拌を行った。攪拌終了後、氷浴下、反応液をイオン交換水に滴下し、析出物をろ取、イオン交換水で洗浄することで白色固体を得た(476.1 mg、収率92.4%)。

【0060】

<ステップ(6') 4,15-ビス(プロモメチル)-7,12-ビス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファンの合成 >

上記ステップ(5')で合成した4,15-ジメチル-7,12-ビス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファン301.0 mg (0.79 mmol)を四塩化炭素20 mLに溶解し、N-プロモスクシンイミド 391.7 mg(2.2mmol)、アゾビスイソブチロニトリル3.3 mg(0.002 mmol)を加え28時間加熱攪拌した。攪拌終了後、室温まで放冷後、有機層をイオン交換水で洗浄し、溶媒を減圧留去することで黄色固体を得た(426.6 mg)。

【0061】

<ステップ(7') 4,7,12,15-テトラキス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファンの合成 >

上記ステップ(6')で合成した4,15-ビス(プロモメチル)-7,12-ビス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファン944.0 mg (1.75 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド70 mL、テトラブチルアンモニウムプロミド226 mg (0.70 mmol)、酢酸カリウム814 mg (8.29 mmol)を加え4時間還流を行って、溶媒を減圧留去した。還流後の反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒:ジクロロメタン/酢酸エチル=20/1)によって精製し、黄色固体を得た(50.2 mg)。

【0062】

該黄色固体は、下記する<sup>1</sup>H-NMR測定結果から、4,7,12,15-テトラキス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファンの構造を有することが確認できた。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ・ (ppm) 6.48 (4H, s), 5.16 (4H, d, J = 12.4 Hz), 4.89 (4H, d, J = 12.4 Hz), 3.90 (4H, dd), 3.00 (4H, dd), 2.04 (12H, s)

【0063】

<ステップ(8) : 4,7,12,15-テトラキス(ヒドロキシメチル)[2.2]パラシクロファンの合成 >

前記ステップ(7)で合成した4,7,12,15-テトラキス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファン211.5 mg (0.43 mmol)をジクロロメタン1 mLに溶かし、メタノール5 mL、イオン交換水5 mL、トリエチルアミン3 mLを加え、60 °Cで4時間攪拌した。攪拌後、溶媒を減圧留去し、水、ジクロロメタンで固体を洗浄することで白橙色固体を得た(98.0 mg、収率70.1%)。

【0064】

10

20

30

40

50

<ステップ(9); TF[2.2]パラシクロファンの合成>

上記ステップ(8)で合成した4,7,12,15-テトラキス(ヒドロキシメチル)[2.2]パラシクロファン64.3 mg(0.2 mmol)に、1,4-ジオキササン60 mL、二酸化マンガン773.1 mg(8.9 mmol)を加え、60 で2時間攪拌を行った。攪拌終了後、セライトろ過し、溶媒を減圧留去することで黄色固体を得た(44.4 mg、収率70.8%)。

【0065】

該白色固体は、下記する<sup>1</sup>H-NMR測定結果から、目的物であるTF[2.2]パラシクロファンの構造を有することが確認できた。

・<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ・ (ppm) 9.91 (4H, s), 7.13 (4H, s), 4.15 (4H, dd, J = 13.0, 3.8 Hz), 3.25 (4H, dd, J = 13.0, 3.8 Hz)

10

【0066】

当然、前記ステップ(4)で合成した4,15-ジメチル-7,12-ビス(ヒドロキシメチル)[2.2]パラシクロファンから、上記ステップ(5')~(7')を経て合成した上記4,7,12,15-テトラキス(アセトキシメチル)[2.2]パラシクロファンを上記ステップ(8)で使用できるのは勿論である。

【0067】

こうして調製したTF[2.2]パラシクロファンについて、CCD搭載単結晶X線構造解析装置(ブルカー・エイックス株式会社製、SMART APEX II)を用いて結晶構造解析を行った。該解析によって明らかにした分子構造は、図1に示す如くであった。

20

【応用例】

【0068】

本発明のパラシクロファン誘導体の一例であるTF[2.2]パラシクロファンから4,7,12,15-テトラキス(4,5-ジフェニルイミダゾール-2-イル)[2.2]パラシクロファン(「TDPI[2.2]パラシクロファン」)を合成する応用例を下記する。

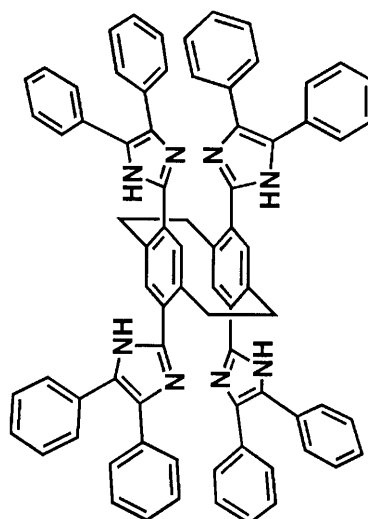
【0069】

TF[2.2]パラシクロファン(50.4mg, 0.16mmol)とベンジル(化合物名:ジフェニルエタンジオン)(175.6mg, 0.84mmol)とを、酢酸アンモニウム(CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>)を含有させた酢酸溶媒中で加熱攪拌することで合成することができる。合成反応式を下記する。

【0070】

30

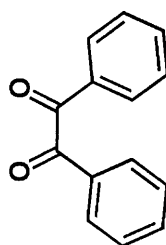
【化 9】



10

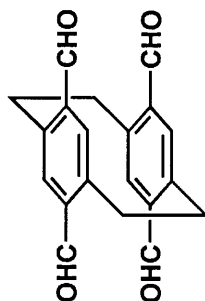
過剰  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

20



30

+ 4



40

【 0 0 7 1】

TF[2.2]パラシクロファン (50.4mg, 0.16mmol) にベンジル (175.6mg, 0.84mmol)、酢酸15mL、過剰の酢酸アンモニウム (822.2mg, 10.67mmol) を加え、110 で54時間攪拌を行った。室温まで放冷し、析出物を濾別し、水で十分に洗浄した。これを酢酸エチルとジクロロメタンから再結晶することで白色固体を得た (24.6mg、14.5%)。

【 0 0 7 2】

該白色固体は、下記する $^1\text{H-NMR}$ 測定結果から、TDPiH[2.2]パラシクロファンの構造を有

50

することが確認できた。

・ $^1\text{H-NMR}$ (400MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  11.78 (s, 4H), 7.41-7.07 (m, 44H), 4.77-4.73 (m, 4H), 3.32-3.08 (m, 4H)

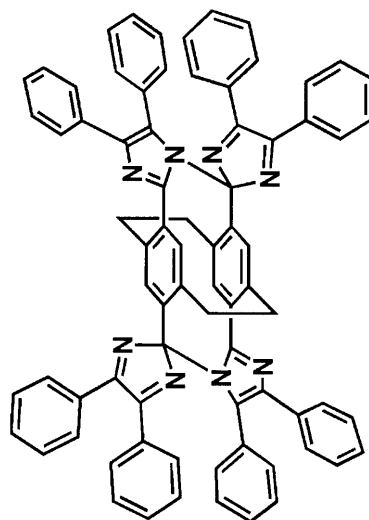
【 0 0 7 3 】

上記の合成で得たTDPIH[2.2]パラシクロファン14.6mg (0.014mmol) をベンゼン100mLに加え、1 N水酸化カリウム水溶液にフェリシアン化カリウム971.3mg (3.0mmol) を溶解させた水溶液70mLを加え、20時間室温で激しく攪拌した。ベンゼン層を抽出し、水で十分に洗浄した後、減圧濃縮することにより白色固体を得た(2.2mg、収率15.2%)。このときの合成反応式を下記する。

【 0 0 7 4 】

10

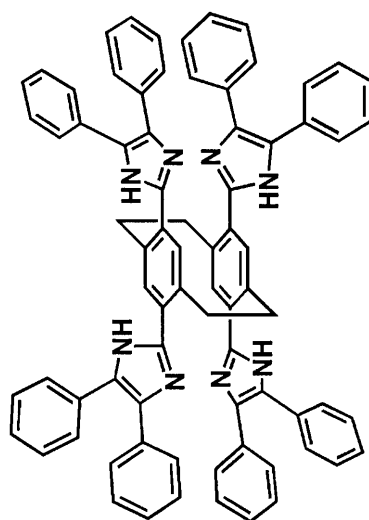
【 化 1 0 】



20



30



40

【 0 0 7 5 】

こうして合成したTDPI[2.2]パラシクロファンについて、前述の同一のCCD搭載単結晶X

50

線構造解析装置を用いて、結晶構造解析を行った。解析によって明らかにした分子構造を図3に示す。

【0076】

そして該フォトクロミック化合物であるTDPI[2.2]パラシクロファンの(1)消色体についての吸収スペクトル特性および(2)フォトクロミック特性評価の結果は下記の如くであった。

【0077】

(1)消色体の吸収スペクトル特性

合成したTDPI[2.2]パラシクロファンの吸収スペクトルを、下記の如く紫外・可視吸収スペクトル測定により確認した。

10

【0078】

TDPI[2.2]パラシクロファンをベンゼンに溶解し、 $6.4 \times 10^{-6}$  Mの濃度に調製した。この溶液を光路長10mmの石英製分光セルに入れてアルゴン雰囲気下にしたものを試料とした。図4に紫外・可視吸収スペクトルの測定結果を示す。当該スペクトルは、400nmから短波長側に吸収帯を有している。

【0079】

(2)フォトクロミック特性評価

合成したTDPI[2.2]パラシクロファンに、UV-LED (最高照度1050 mW / cm<sup>2</sup>)を20 で1分間照射して発色させ、紫外・可視吸収スペクトル測定により得られた発色体のスペクトルを測定した。結果を図5に示す(破線は照射前のスペクトルを示す。)

20

【0080】

図5から、応用例のTDPI[2.2]パラシクロファンは、明瞭なフォトクロミズムを示すことが分かる。紫外光照射により得られた発色体の可視光領域(420~700nm)の極大吸収波長590nmにおける透過率が95%から12%に大幅に低下している。

【0081】

また、上記で合成したTDPI[2.2]パラシクロファンのナノ秒レーザーフラッシュフォトリシス測定を、時間分解分光測定装置(型式TSP-1000、株式会社ユニソク製)を用いて25で行った。

【0082】

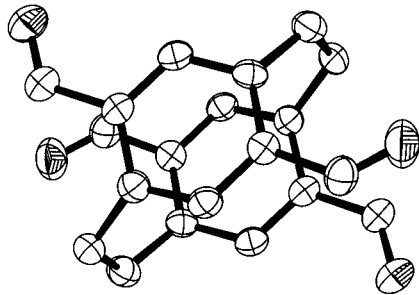
図6にTDPI[2.2]パラシクロファンのベンゼン溶液に波長355nmのナノ秒紫外レーザー(パルス幅:5 ns、出力:3 mJ)を照射することで得られた発色体の可視・近赤外吸収スペクトルの測定結果を示す。図6から、応用例のTDPI[2.2]パラシクロファンは、紫外光照射により、420nm付近に強い吸収帯、530nmから800nmの広域にかけてなだらかな吸収帯が有することが分かる。

30

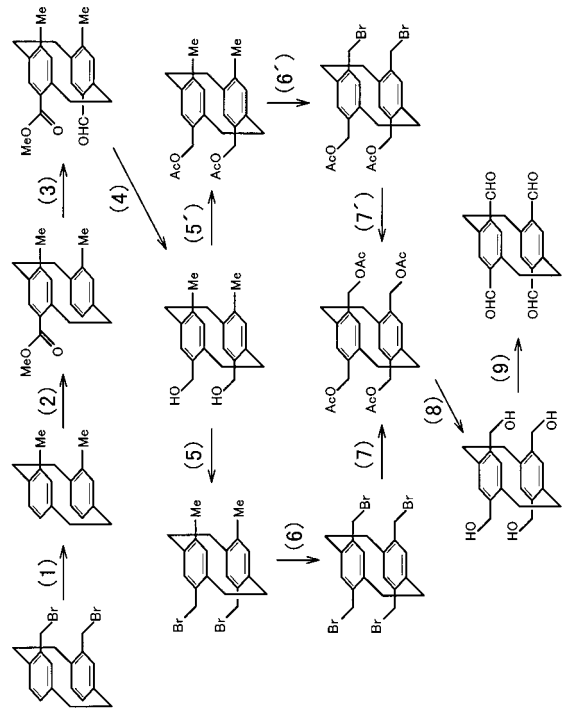
【0083】

また、図7に、TDPI[2.2]パラシクロファンベンゼン溶液の420nmの吸収帯の時間減衰の様子を示す。図7から、TDPI[2.2]パラシクロファンベンゼン溶液においては、ナノ秒紫外レーザーの照射により生成した吸収帯が、ナノ秒紫外レーザーの照射停止後に25において半減期86 msで速やかに減衰することが分かる。

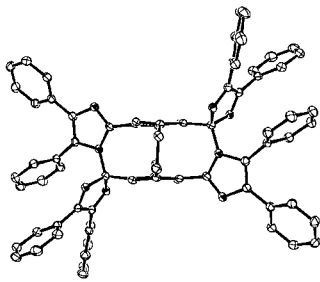
【 図 1 】



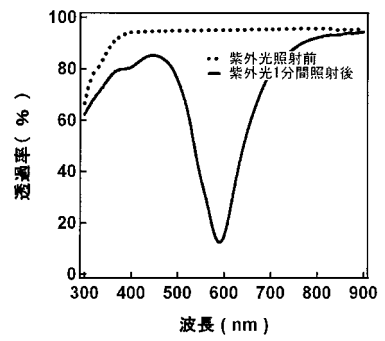
【 図 2 】



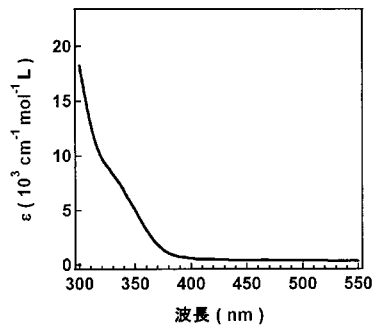
【 図 3 】



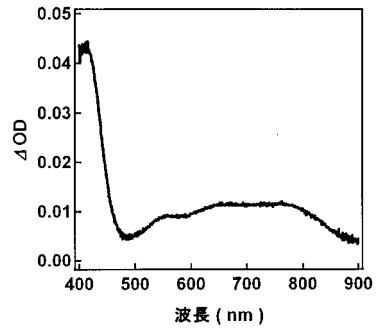
【 図 5 】



【 図 4 】

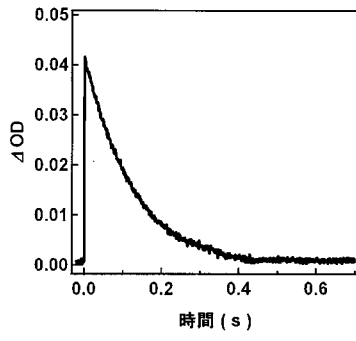


【 図 6 】





【 図 7 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 阿部 二郎  
神奈川県川崎市多摩区寺尾台1丁目9番13号
- (72)発明者 加藤 裕久  
愛知県蒲郡市宮成町3番19号 伊藤光学工業株式会社内
- (72)発明者 清水 武洋  
愛知県蒲郡市宮成町3番19号 伊藤光学工業株式会社内
- (72)発明者 中川 由紀  
愛知県蒲郡市宮成町3番19号 伊藤光学工業株式会社内
- Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB84 AC45 BA16 BA30 BB15