

(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2005-162709

(P2005-162709A)

(43) 公開日 平成17年6月23日(2005.6.23)

(51) Int. Cl.⁷

C07F 5/02

F I

C O 7 F 5/02

A

テーマコード(参考)

4 H O 4 8

C O 7 F 5/02

E

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2003-406966 (P2003-406966)

(22) 出願日 平成15年12月5日(2003.12.5)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介

(74) 代理人 100110870

弁理士 山口 芳広

(72) 発明者 鈴木 幸一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

キヤノン株式会社内

(72) 発明者 岡島 麻紀

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

キヤノン株式会社内

最終頁に続く

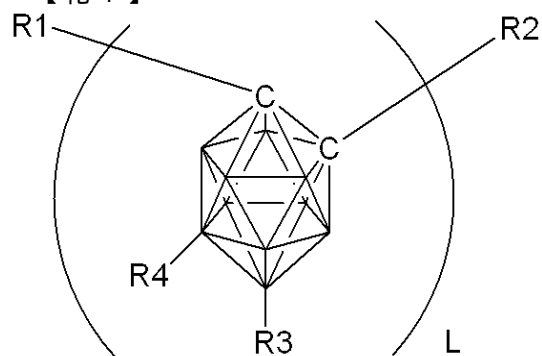
(54) 【発明の名称】 カルボラン化合物

(57) 【要約】

【課題】 導電特性を有する新規カルボラン化合物を提供する。

【解決手段】 下記一般式 [1] で示されるカルボラン化合物。

【化 1】



(1)

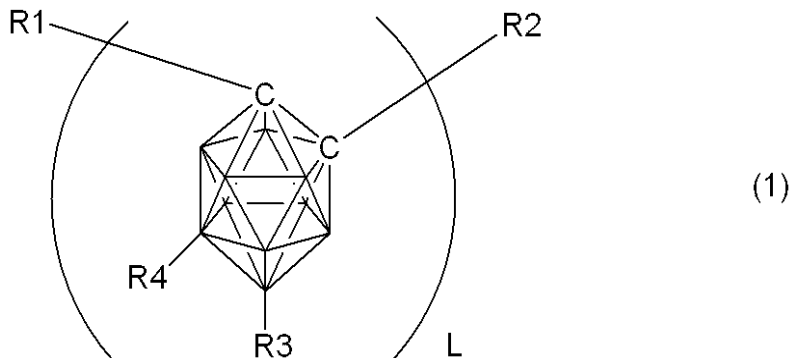
(式中、R 1 ~ R 4 は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、L が 1 の場合、少なくとも 1 つは、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。R 1 ~ R 4 は、同じであっても異なってもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [1] で示されることを特徴とするカルボラン化合物。

【化 1】



10

(式中、R 1 ~ R 4 は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、L が 1 の場合、少なくとも 1 つは、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。R 1 ~ R 4 は、同じであっても異なってもよい。

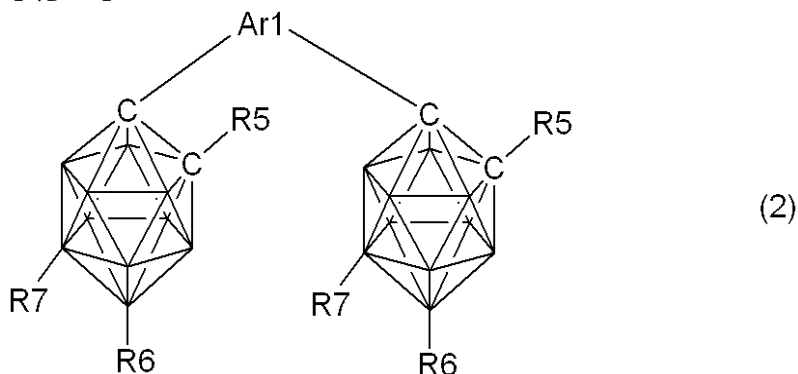
L は、1 乃至 20 の整数を表す。)

20

【請求項 2】

下記一般式 [2] で示されることを特徴とするカルボラン化合物。

【化 2】



30

(式中、R 5 ~ R 7 は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、少なくとも 1 つは、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。R 5 ~ R 7 は、同じであっても異なってもよい。

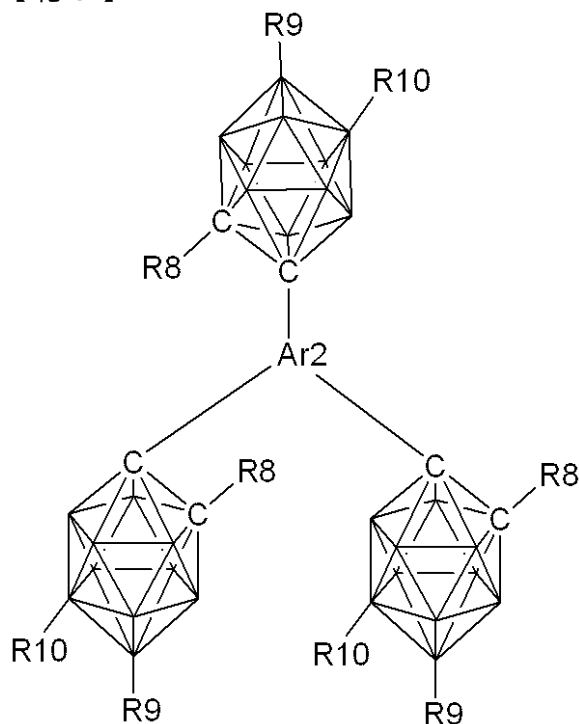
Ar 1 は、置換あるいは無置換のアリーレン基、2 価の、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族環基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。)

40

【請求項 3】

下記一般式 [3] で示されることを特徴とするカルボラン化合物。

【化 3】



10

20

(式中、R8～R10は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、少なくとも1つは、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。R8～R10は、同じであっても異なってもよい。)

Ar2は、3価の、置換あるいは無置換の芳香環基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族環基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、新規な有機化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

カルボラン化合物は特許文献1などに記載されるように、MRI関連医薬品として、および癌の放射線治療における中性子捕捉剤として利用される化合物である。

【0003】

【特許文献1】特開平09-031078号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0004】

これまでにカルボラン化合物を導電材料として利用することは着目されていなかった。

【0005】

本発明者らはカルボラン化合物が導電材料として利用できる可能性を模索した。そこで2つの炭素原子と10個のボロン原子との球状骨格で形成されるカルボラン骨格のみのカルボラン化合物などの導電特性を調べようとしたが導電特性を求めることができなかった。というのも、そのような化合物は膜化することができず、電極で挟んで測定することができなかったからである。

【0006】

よって本発明では、導電特性を有する新規カルボラン化合物を提供することを目的とす

50

る。

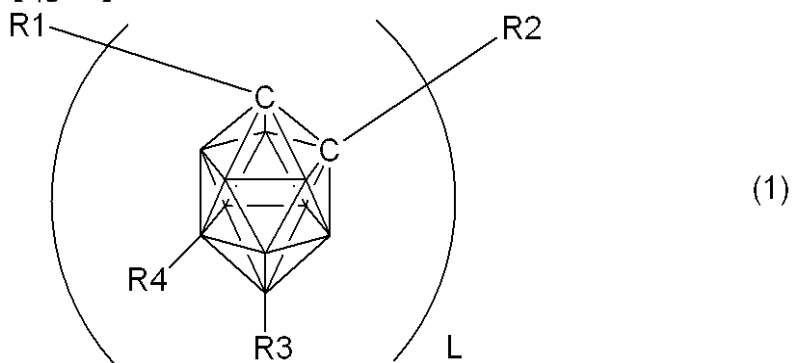
【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち、本発明のカルボラン化合物は、下記一般式〔1〕～〔3〕で示されることを特徴とする。

【0008】

【化1】



10

【0009】

(式中、R1～R4は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、Lが1の場合、少なくとも1つは、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。R1～R4は、同じであっても異なってもよい。

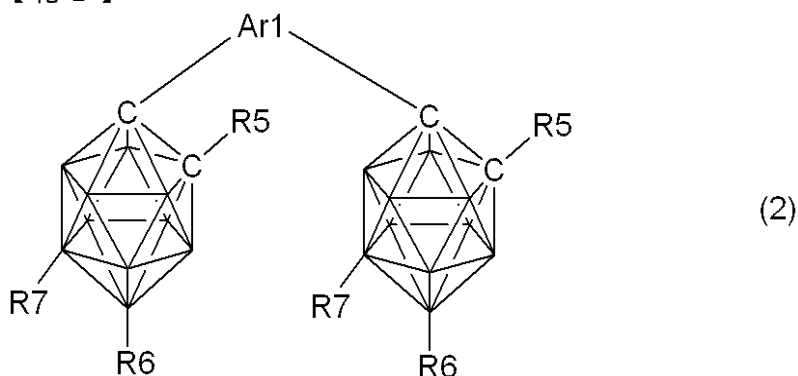
20

【0010】

Lは、1乃至20の整数を表す。)

【0011】

【化2】



30

【0012】

(式中、R5～R7は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、少なくとも1つは、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。R5～R7は、同じであっても異なってもよい。

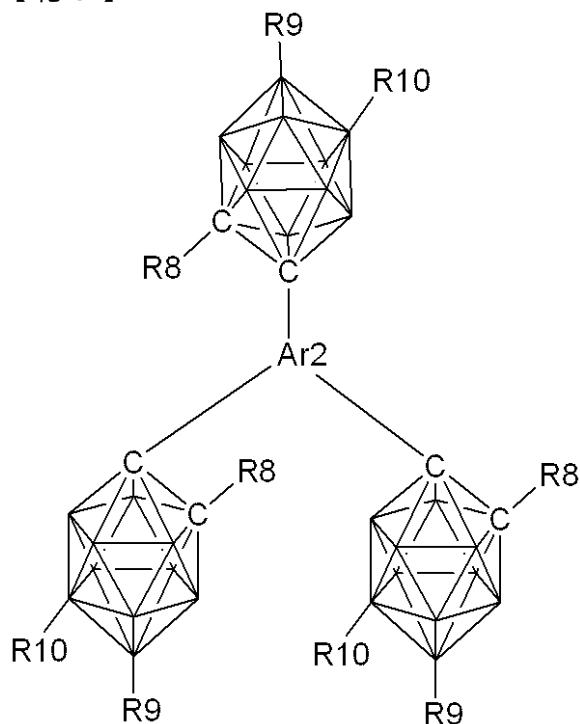
40

【0013】

Ar1は、置換あるいは無置換のアリーレン基、2価の、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族環基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。)

【0014】

【化 3】



10

20

【0015】

(式中、R8～R10は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、少なくとも1つは、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。R8～R10は、同じであっても異なってもよい。)

【0016】

Ar2は、3価の、置換あるいは無置換の芳香環基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族環基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。)

30

【発明の効果】

【0017】

本発明により、縮合多環芳香族置換基あるいは縮合多環複素環置換基を有する化合物であって、導電特性を有する新規カルボラン化合物を提供することができた。また剥がれたり亀裂が入らない良好に膜化できる化合物を提供することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0019】

本発明のカルボラン化合物は、2個の炭素原子と10個のボラン原子からなる球状化合物を基本骨格として有する。例えば、一般式[1]で示されるカルボラン化合物のL=1は、 $C_2H_{10}B_{10}R_1R_2R_3R_4$ の分子式で表せる。

40

【0020】

上記一般式[1]～[3]における置換基の具体例を以下に示す。

【0021】

アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、ter-ブチル基、オクチル基などが挙げられる。

【0022】

アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などが挙げられる。複素環基としては、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、ピピリジル基、ターピリジル

50

基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ターチエニル基などが挙げられる。

【0023】

縮合多環芳香族基としては、フルオレニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基などが挙げられる。

【0024】

縮合多環複素環基としては、カルバゾリル基、フェナントロリル基、ジアザフルオレニル基、アクリジニル基などが挙げられる。

【0025】

アリーレン基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ビピリジレン基、ターピリジレン基、フルオレニレン基、フェナントロレニレン基などが挙げられる。

10

【0026】

上記置換基が有してもよい置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基、ビフェニル基などのアリール基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基などの複素環基、フルオレニル基、ナフチル基、フルオランテニル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ピレニル基、テトラセニル基、ペンタセニル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基などの縮合多環芳香族基、カルバゾリル基、フェナントロリル基、ジアザフルオレニル基、アクリジニル基などの縮合多環複素環基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジアニソリルアミノ基などのアミノ基、メトキシル基、エトキシル基、プロポキシル基、フェノキシル基などのアルコキシル基、シアノ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子などが挙げられる。

20

【0027】

次に、本発明のカルボラン化合物の代表例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0028】

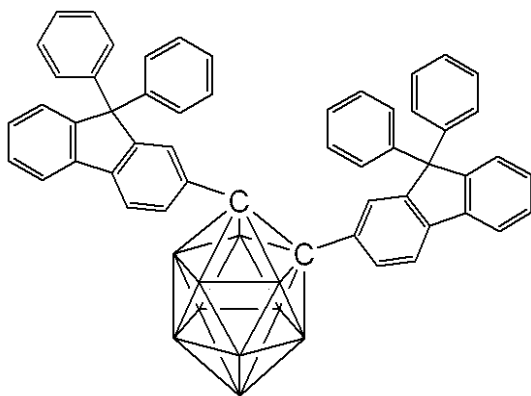
一般式(1)で示されるカルボラン化合物

【0029】

30

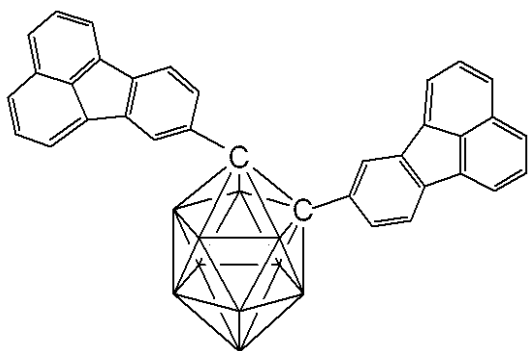
【化 4】

1



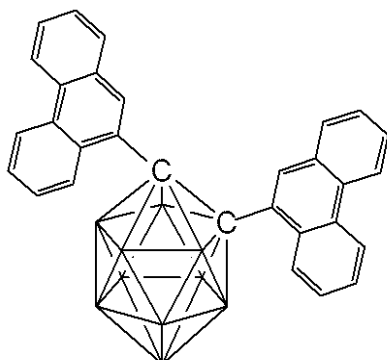
10

2



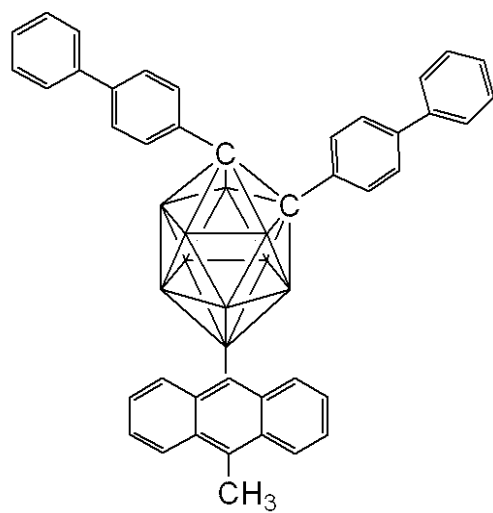
20

3



30

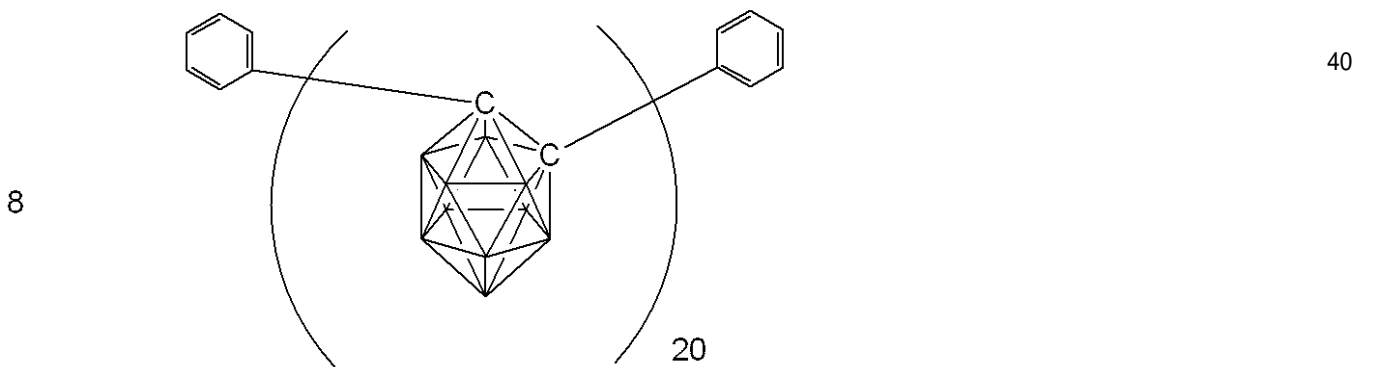
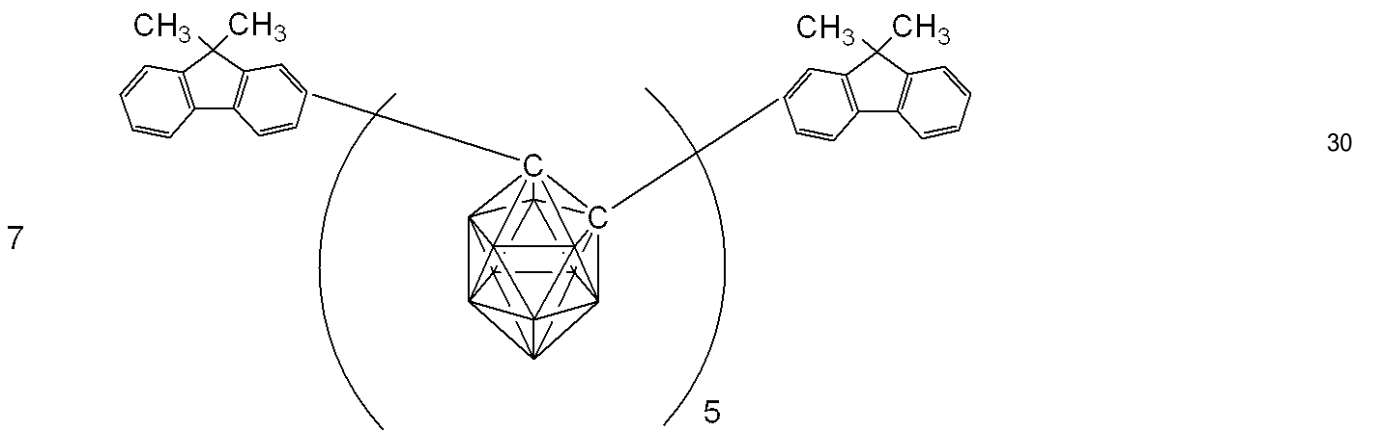
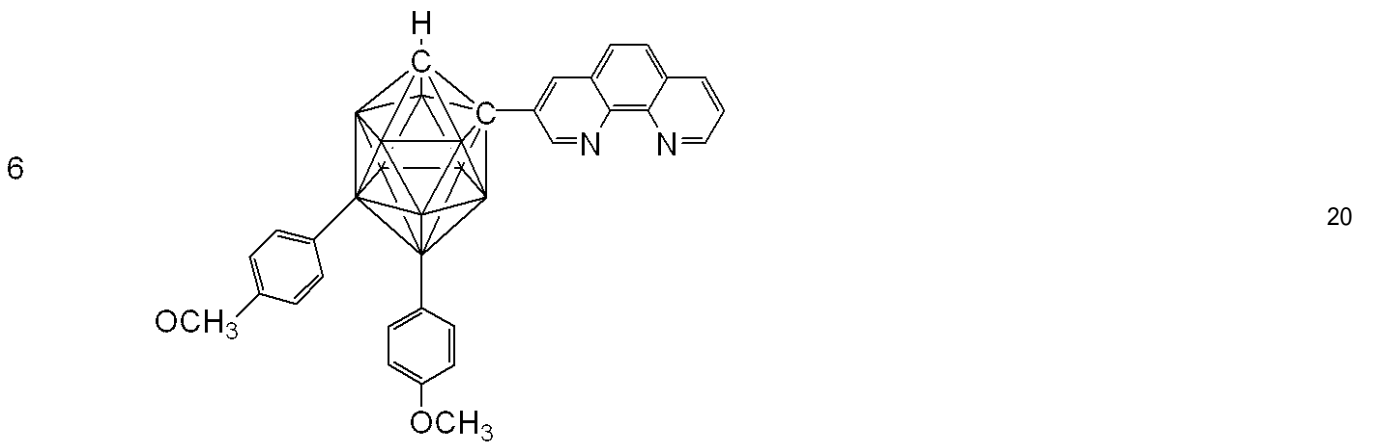
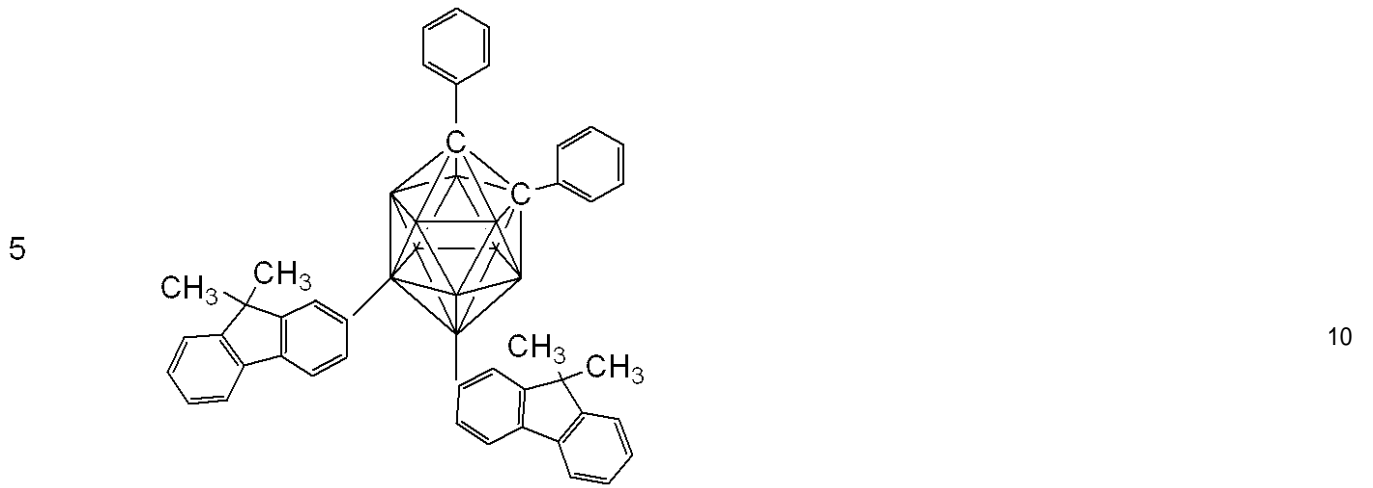
4



40

【 0 0 3 0 】

【化5】



【0031】

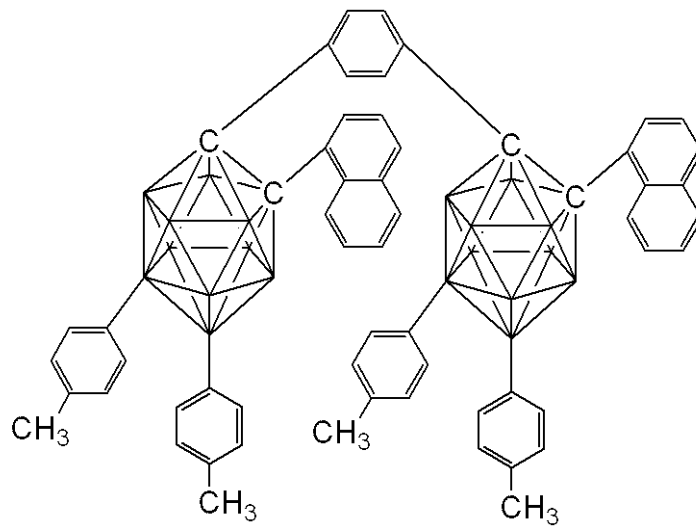
一般式(2)で示されるカルボラン化合物

50

【 0 0 3 2 】

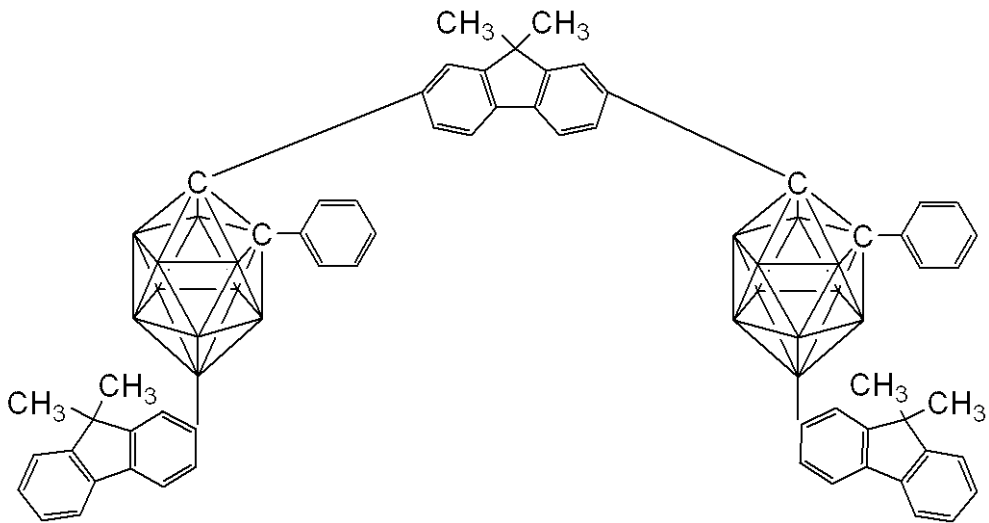
【 化 6 】

9



10

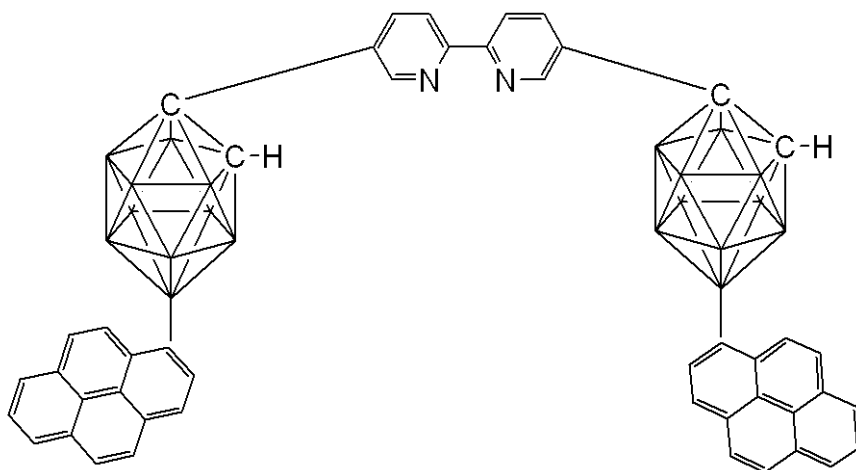
10



20

30

11



40

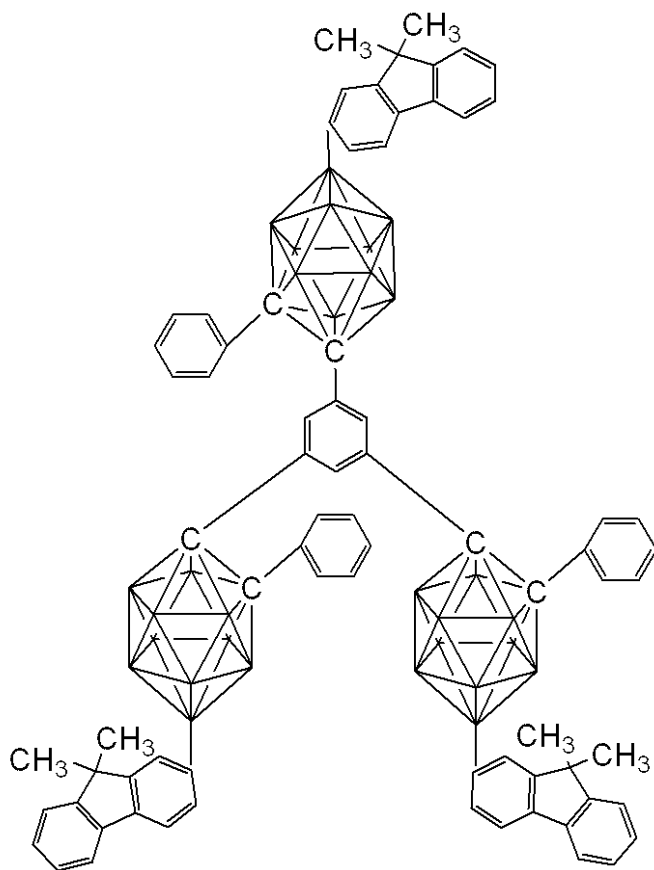
【 0 0 3 3 】

一般式(3)で示されるカルボラン化合物

【 0 0 3 4 】

【化7】

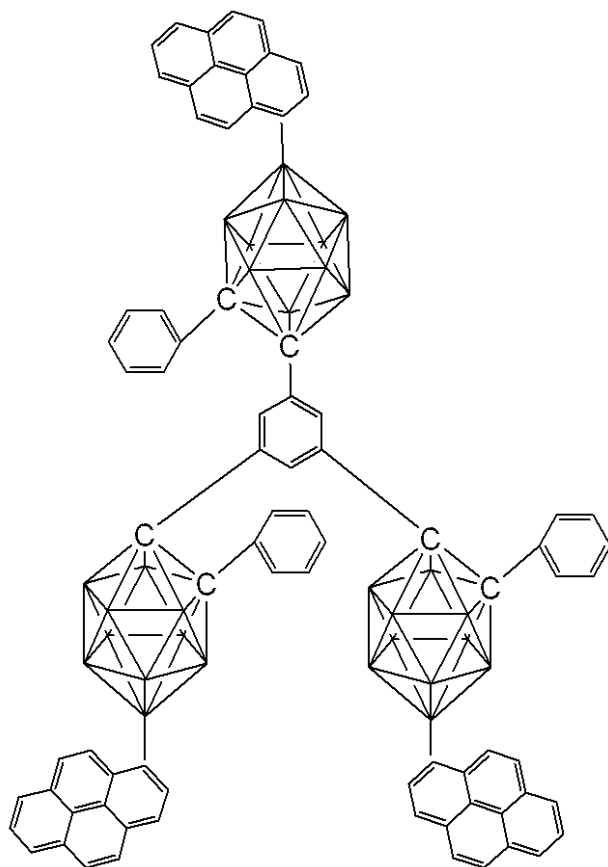
12



10

20

13



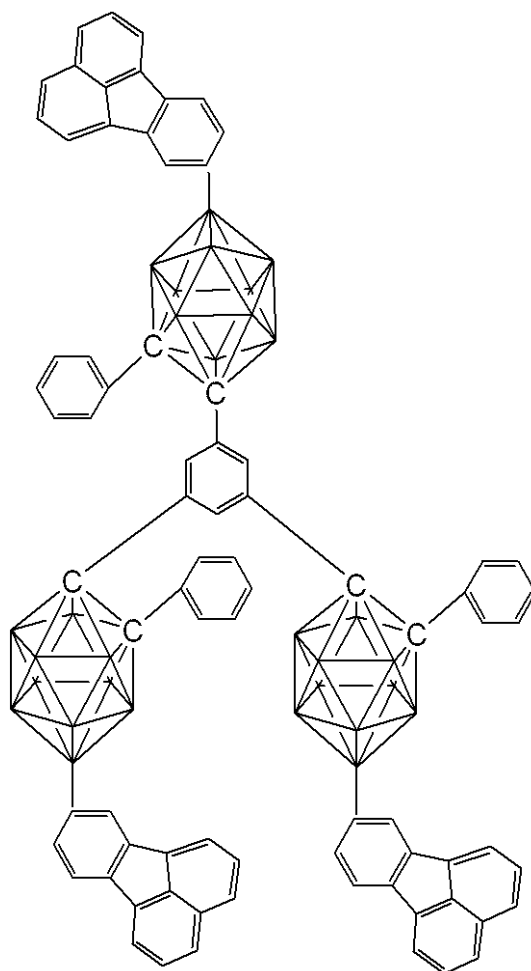
30

40

【0035】

【化 8】

14



10

20

【0036】

本発明のカルボラン化合物は、一般的に知られている方法で合成でき、例えば、
 R. Koster, Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, Organobor Verbindungen III, Band XIII/3c, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
 R. N. Grimes, Carboranes, Academic Press, New York, 1970.
 W. Siebert, Advances in Boron Chemistry, 1997.
 Mark A. Fox, Journal of Materials Chemistry, 2002, 12, 1301-1306.
 などに記載の方法でカルボラン化合物中間体を得ることができる。

40

【0037】

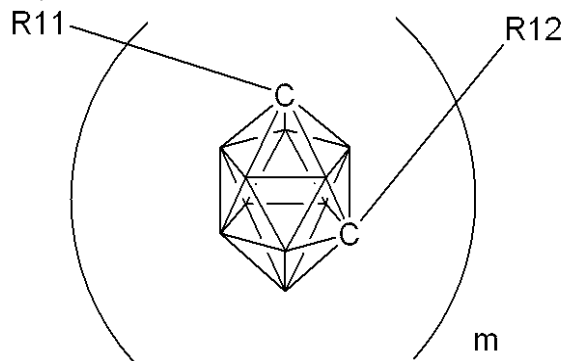
さらにパラジウム触媒を用いた Suzuki Coupling 法 (例えば Chem. Rev. 1995, 95, 2457.)、ニッケル触媒を用いた Yamamoto 法 (例えば Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 2091, 1978.) などの合成法でカルボラン化合物を得ることができる。

【0038】

尚、本発明の化合物に類似する一般式 (4) ~ (9) で示されるカルボラン化合物も導電特性があるものと思われる。

【0039】

【化9】



10

【0040】

(式中、R11～R12は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、 $m = 1$ の場合、少なくとも1つは、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。R11～R12は、同じであっても異なってもよい。)

【0041】

mは、1乃至20の整数を表す。)

【0042】

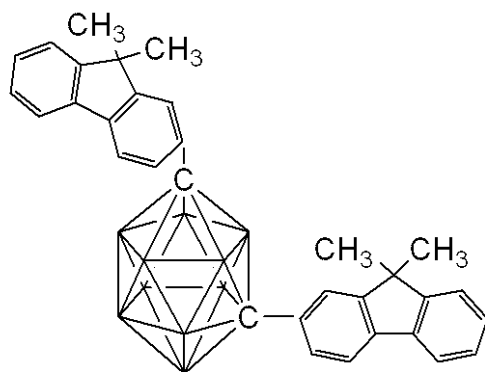
以下に具体例を示す。

【0043】

20

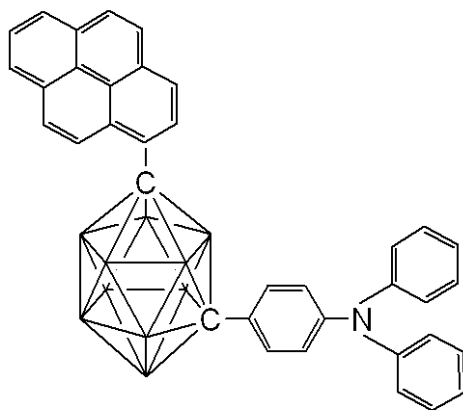
【化 1 0】

15



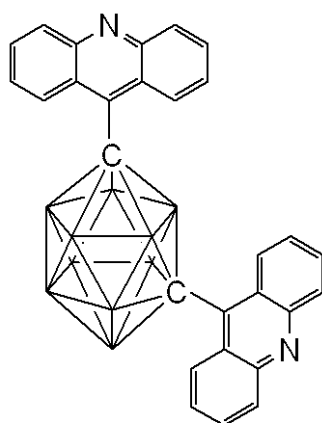
10

16



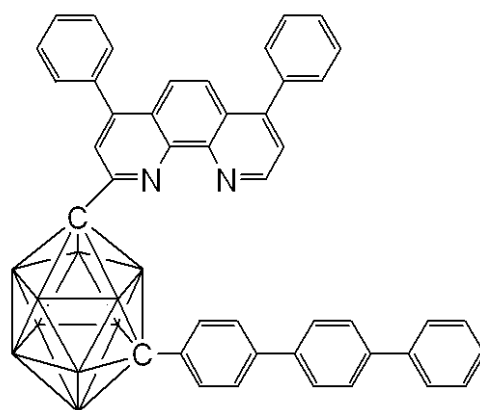
20

17



30

18

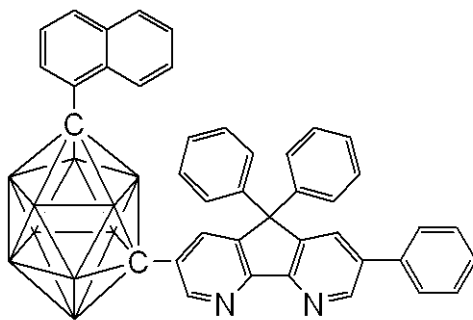


40

【 0 0 4 4 】

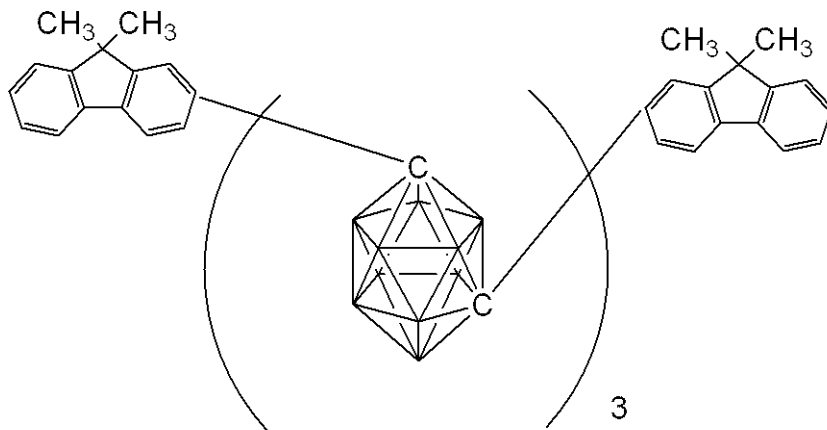
【化 1 1】

19



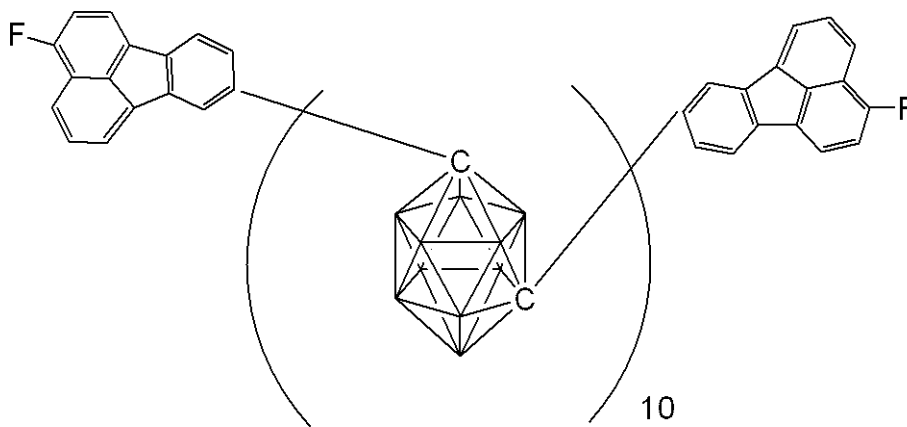
10

20



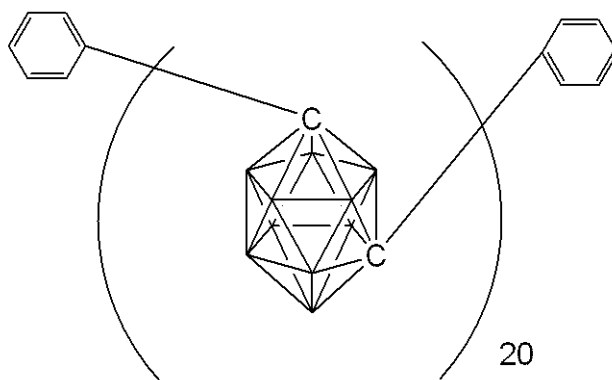
20

21



30

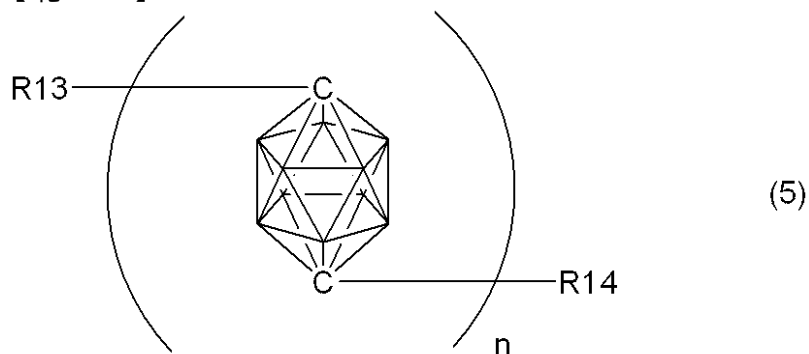
22



40

【 0 0 4 5 】

【化 1 2】



10

【0046】

(式中、R13～R14は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わし、 $n = 1$ の場合、少なくとも1つは、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。R13～R14は、同じであっても異なってもよい。)

【0047】

n は、1乃至20の整数を表す。)

【0048】

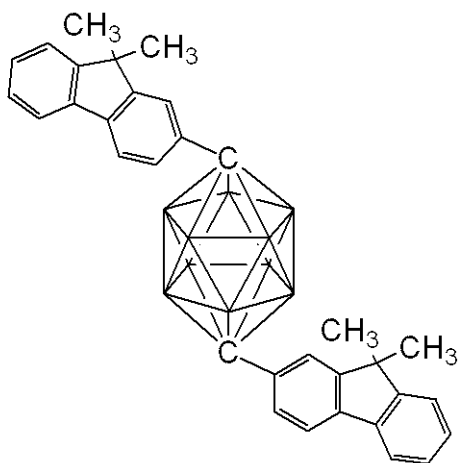
以下に具体例を示す。

【0049】

20

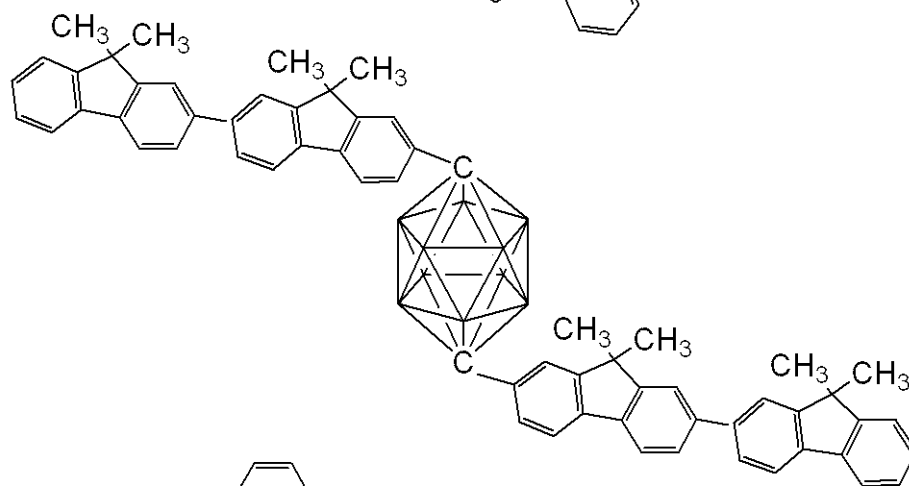
【化 1 3】

23



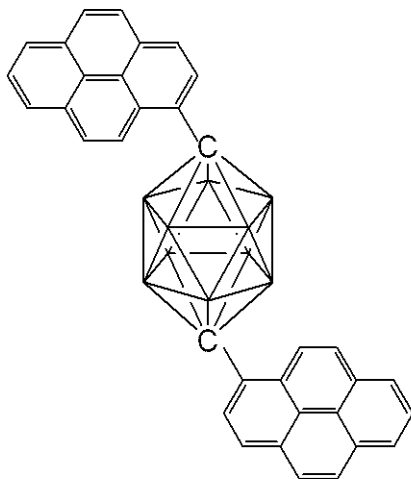
10

24



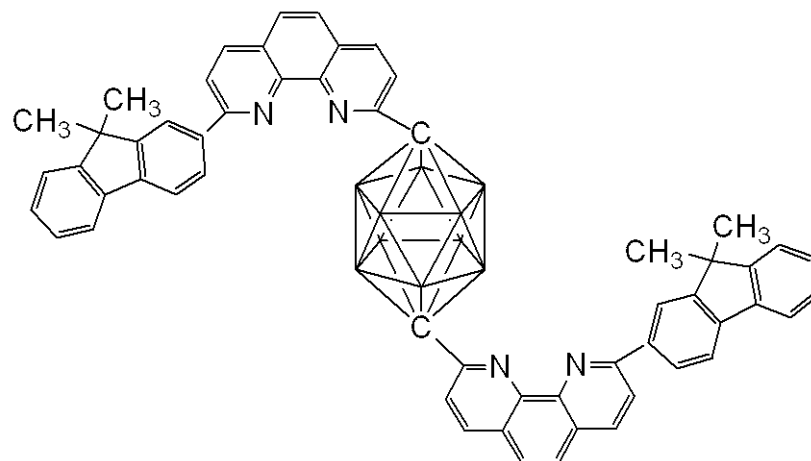
20

25



30

26



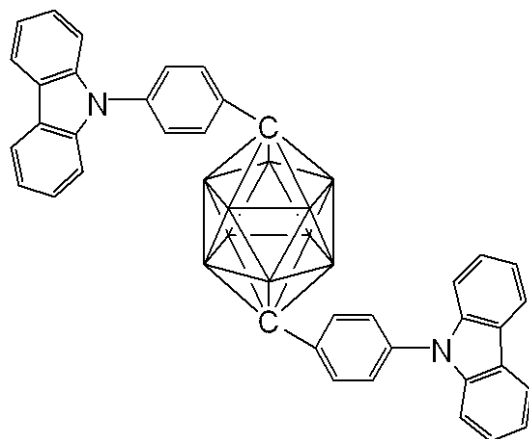
40

【 0 0 5 0 】

50

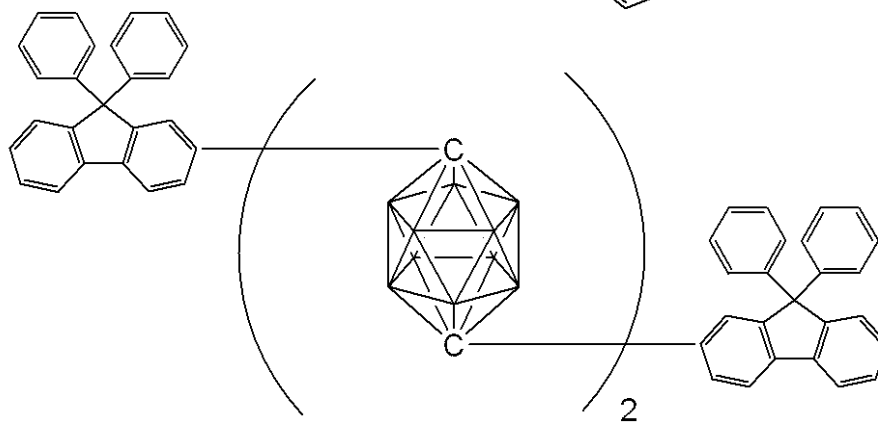
【化 1 4】

27



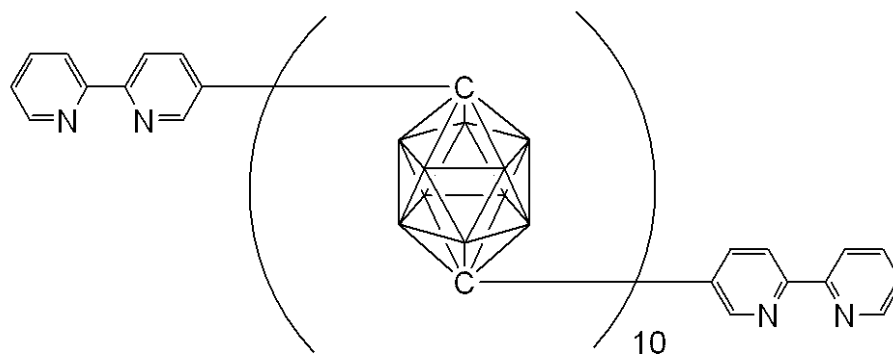
10

28



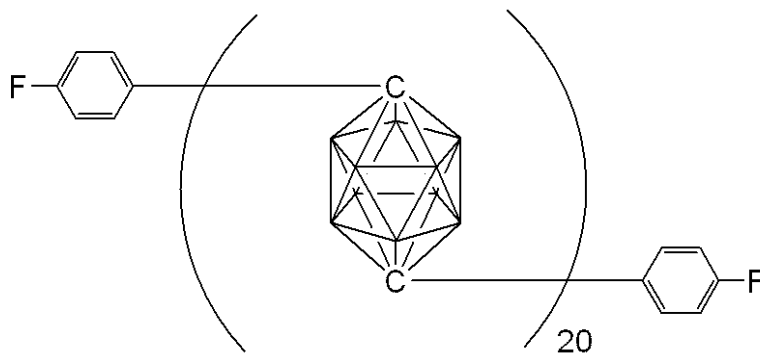
20

29



30

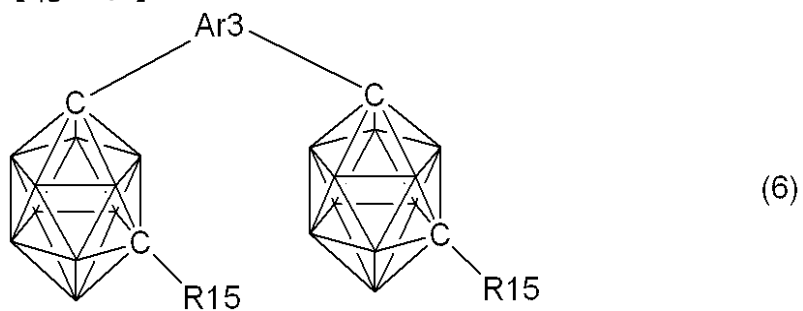
30



40

【 0 0 5 1 】

【化 1 5】



【0052】

(式中、R15は、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。)

【0053】

Ar3は、置換あるいは無置換のアリーレン基、2価の、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族環基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。)

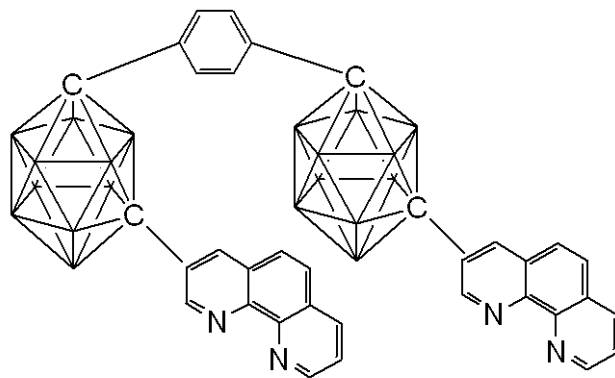
【0054】

以下に具体例を示す。

【0055】

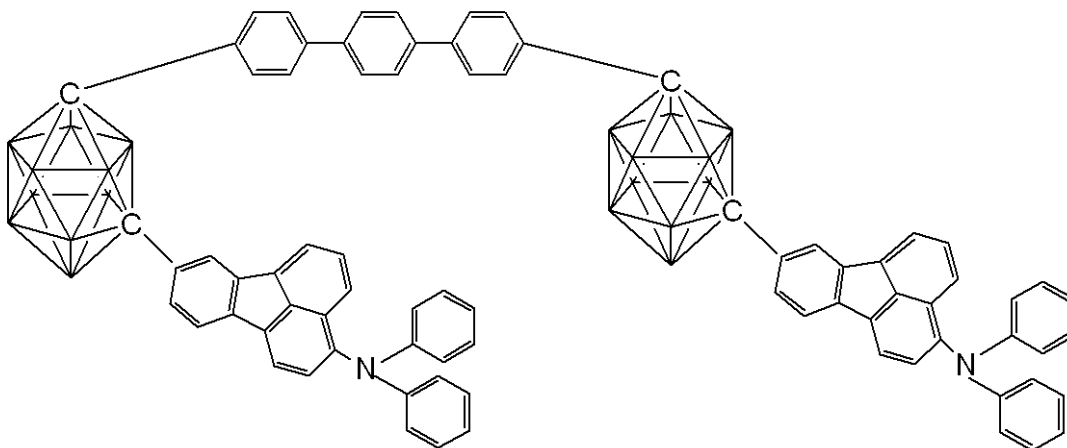
【化 1 6】

31



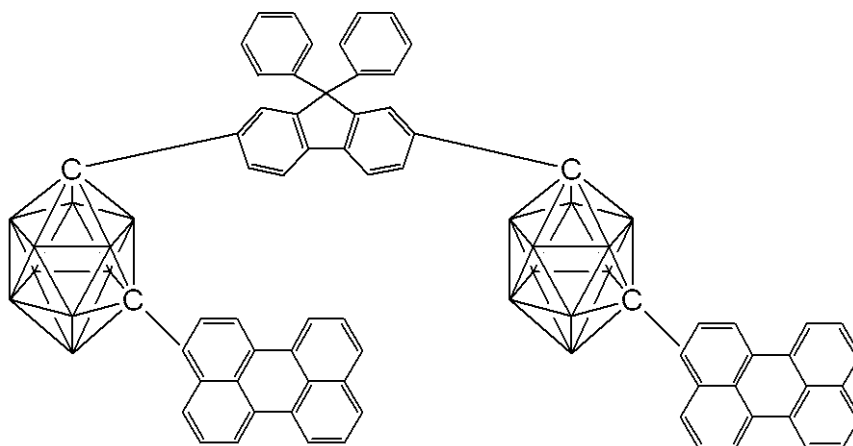
10

32



20

33

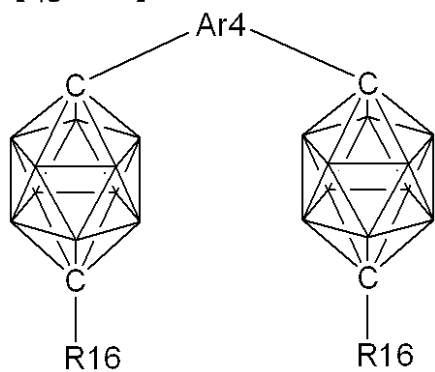


30

【 0 0 5 6 】

40

【化 1 7】



(7)

10

【0057】

(式中、R16は、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。)

【0058】

Ar4は、置換あるいは無置換のアリーレン基、2価の、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族環基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。)

【0059】

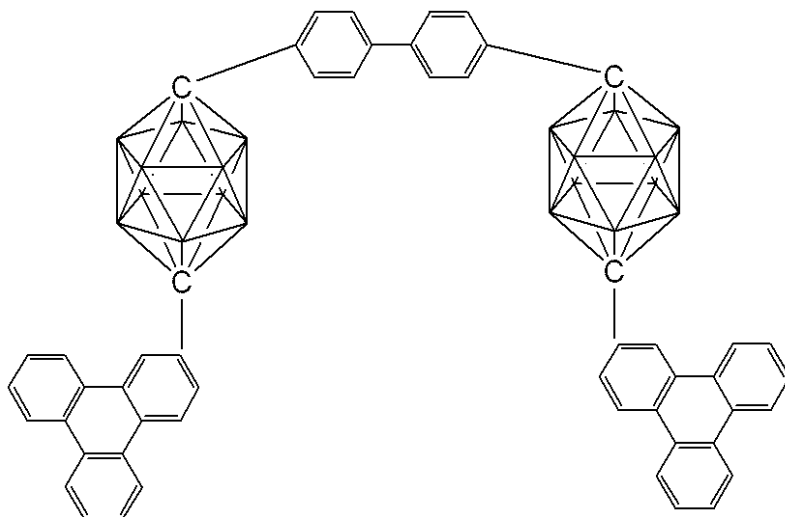
以下に具体例を示す。

20

【0060】

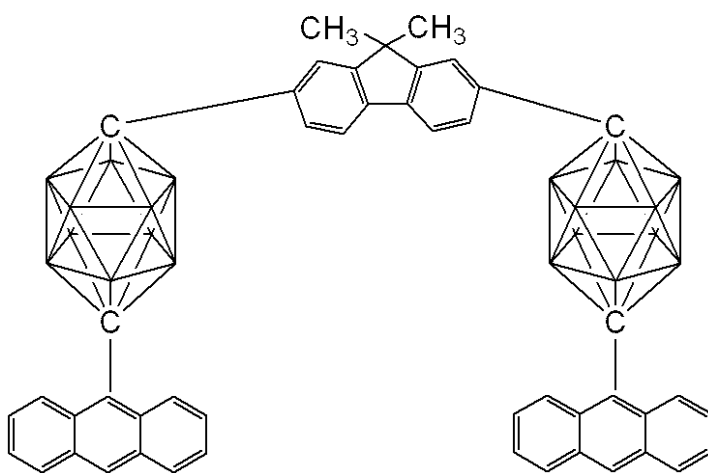
【化 1 8】

34



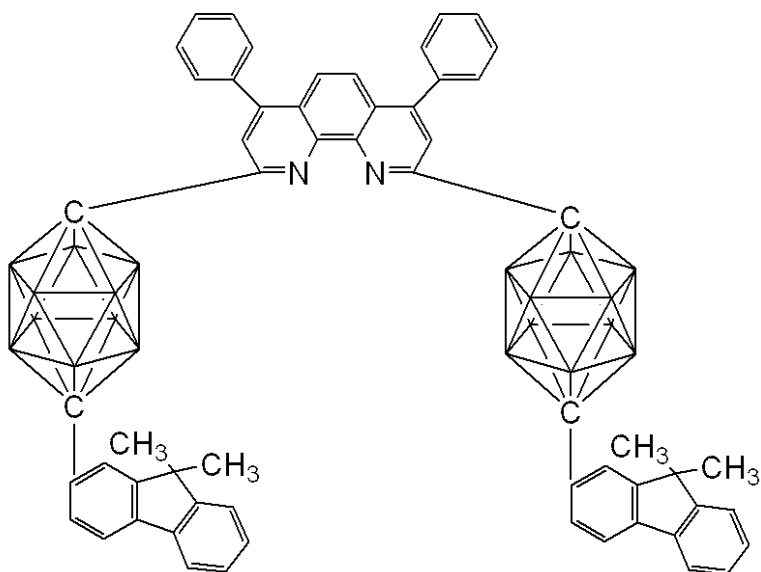
10

35



20

36

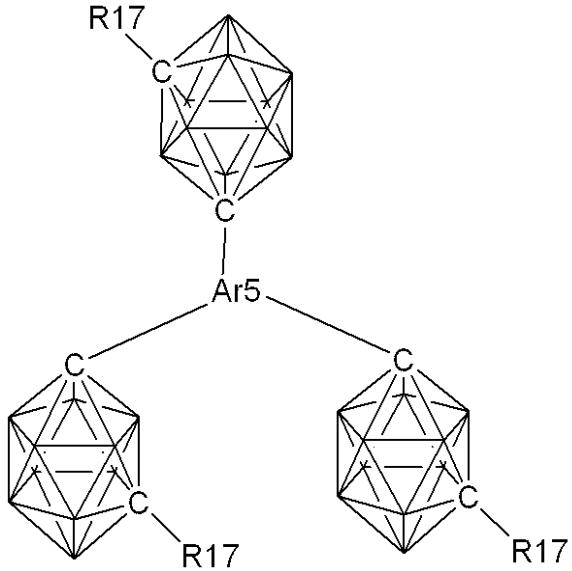


30

40

【 0 0 6 1 】

【化 1 9】



10

【0062】

(式中、R17は、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。)

【0063】

Ar5は、3価の、置換あるいは無置換の芳香環基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族環基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。)

20

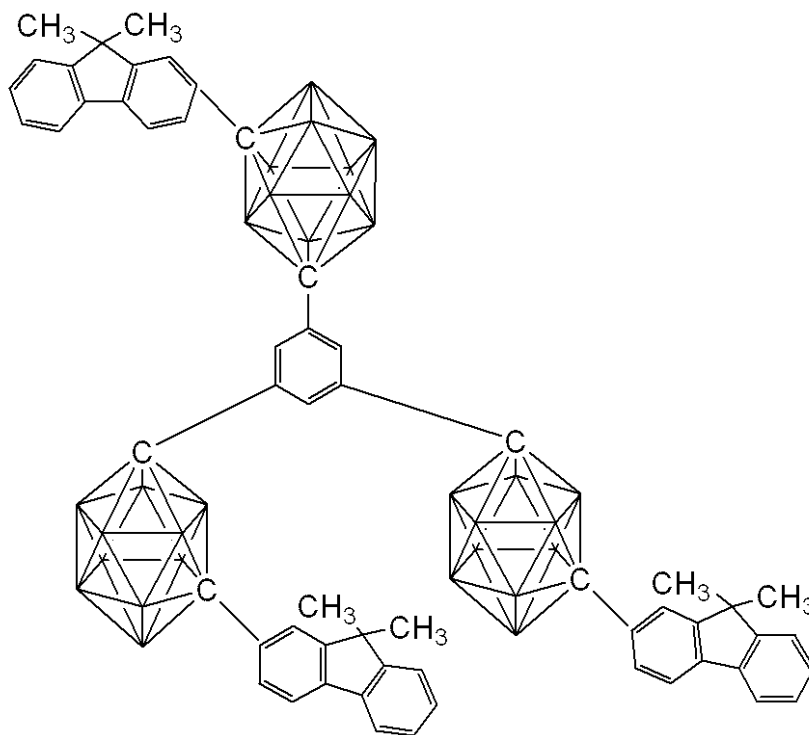
【0064】

以下に具体例を示す。

【0065】

【化 2 0】

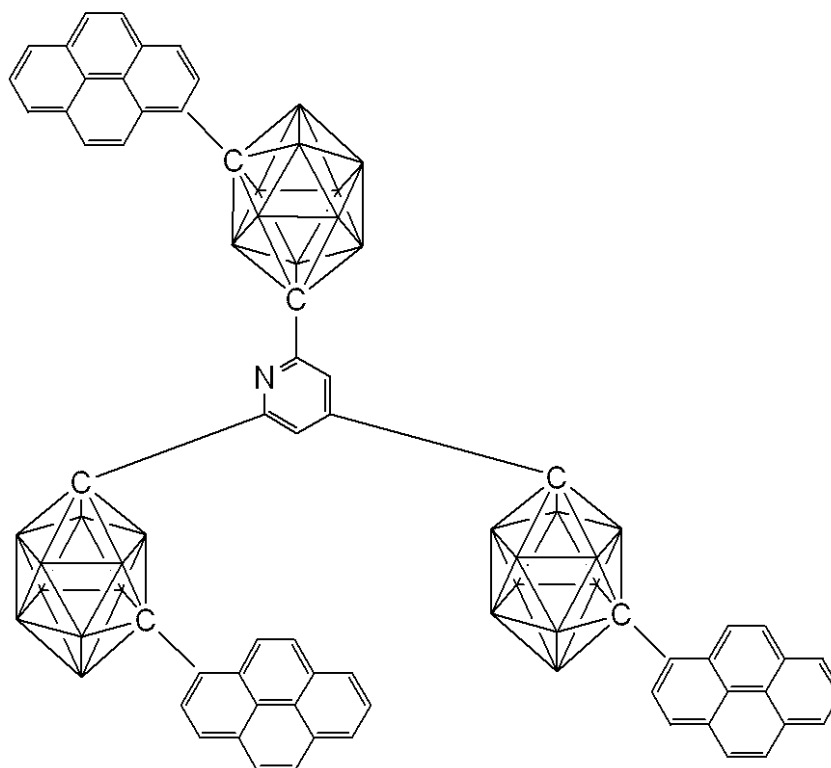
37



10

20

38

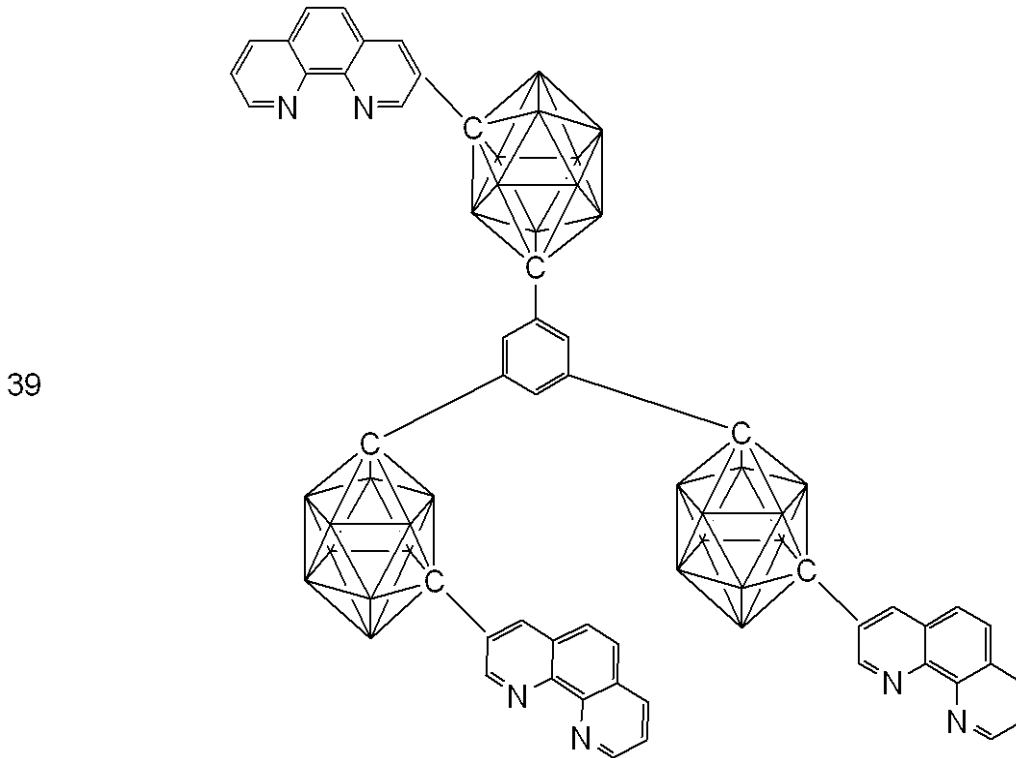


30

40

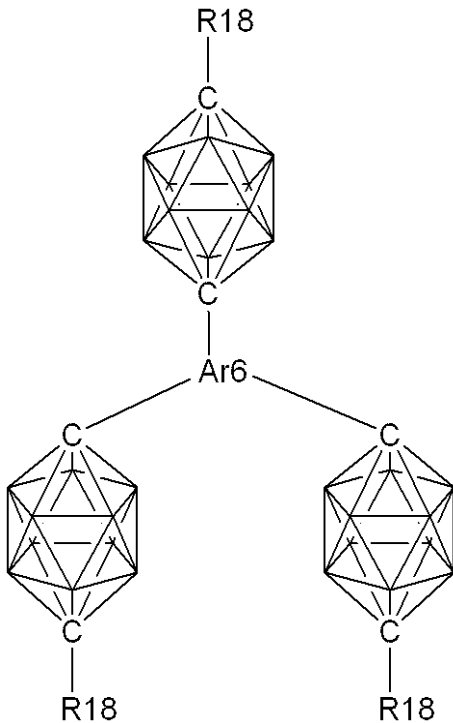
【 0 0 6 6】

【化 2 1】



【 0 0 6 7 】

【化 2 2】



【 0 0 6 8 】

(式中、R18は、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。)

【 0 0 6 9 】

Ar6は、3個の、置換あるいは無置換の芳香環基、置換あるいは無置換の複素環基、置換あるいは無置換の縮合多環芳香族環基または置換あるいは無置換の縮合多環複素環基を表わす。)

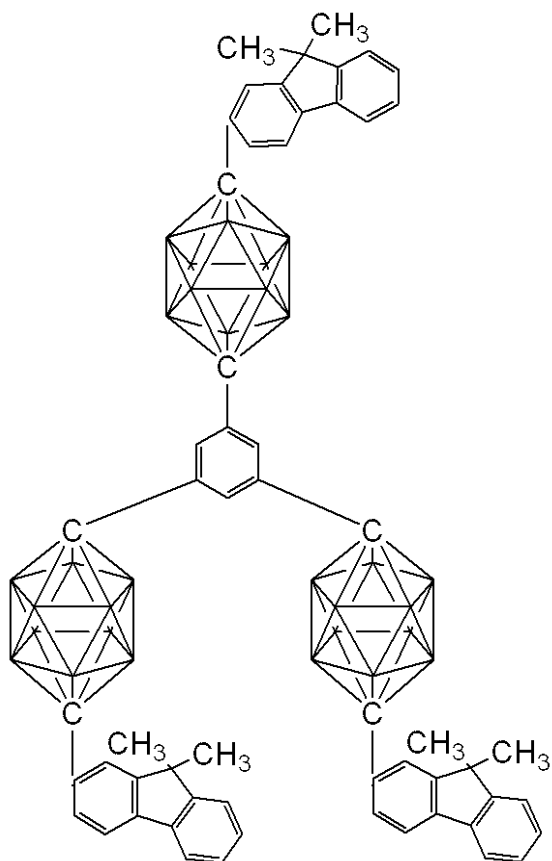
【 0 0 7 0 】

以下に具体例を示す。

【0071】

【化23】

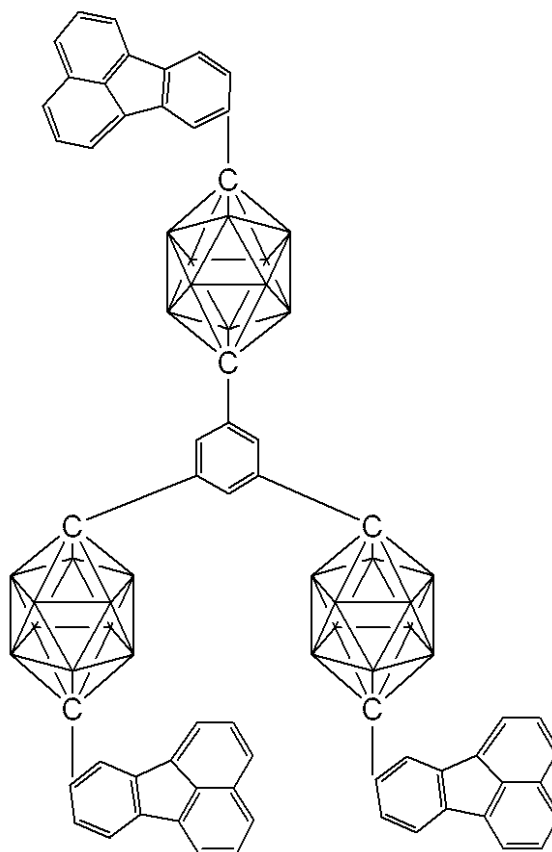
40



10

20

41



30

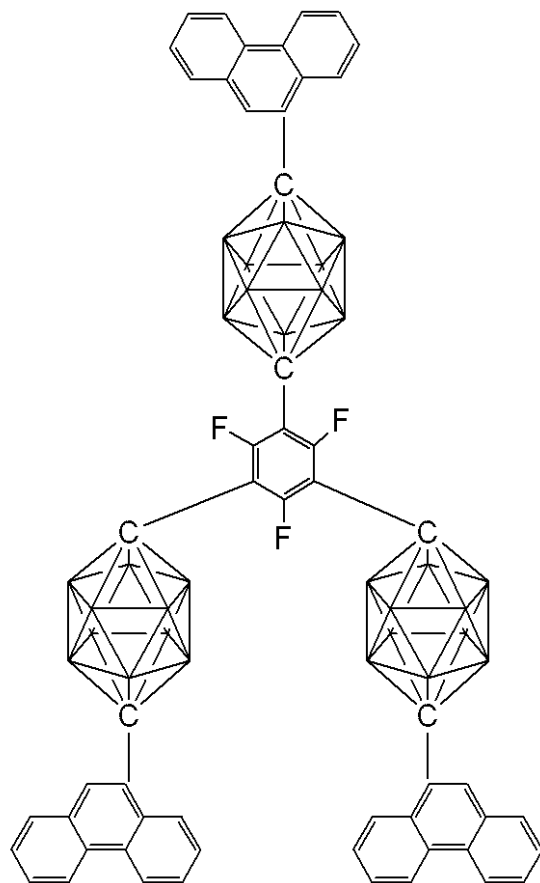
40

【0072】

50

【化 2 4】

42



10

20

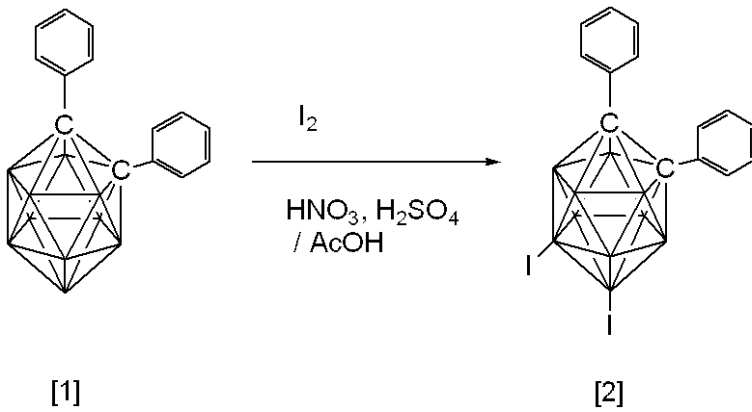
【実施例】

【0073】

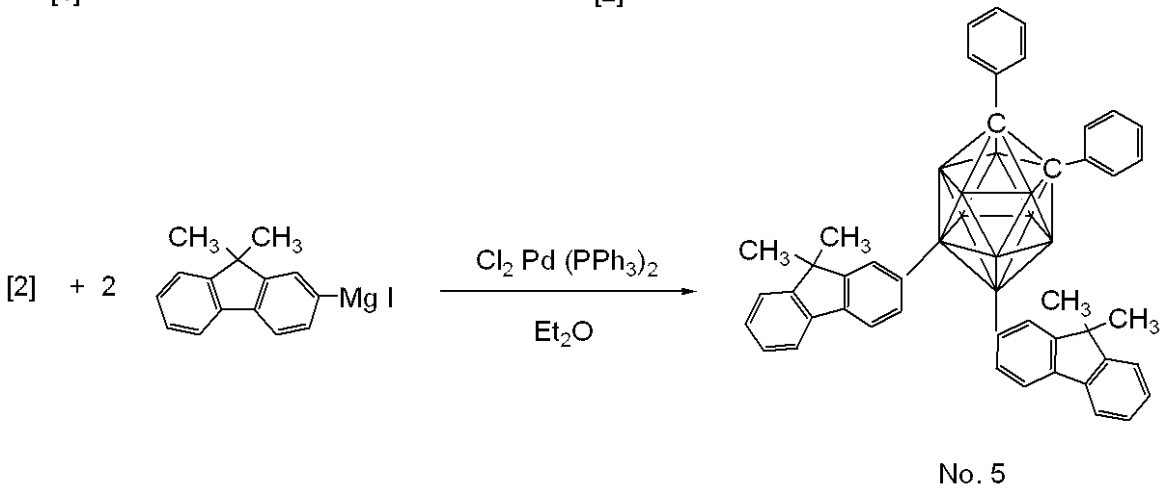
< 実施例 1 (例示化合物 No. 5 の合成) >

【0074】

【化 2 5】



10



20

【0075】

300 ml 三口フラスコに、カルボラン化合物 [1] 5.0 g (16.9 mmol) および酢酸 100 ml を入れ、次いで濃硝酸 5 ml、濃硫酸 5 ml、ヨウ素 9.4 g (37.1 mmol) を入れ、70 で 6 時間攪拌した後、反応液を氷水に注加し有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム (ヘキサン+トルエン展開溶媒) で精製し、ジヨード体 [2] を 6.7 g (収率 72%) 得た。

30

【0076】

次に、300 ml 三口フラスコに、上記ジヨード体 [2] 3.0 g (5.47 mmol)、パラジウム触媒 0.19 g (0.27 mmol) およびジエチルエーテル 80 ml を入れ、窒素雰囲気中 0 で攪拌下、別途調製した 2-ヨード-9,9-ジメチルフルオレン 5.3 g (16.4 mmol)、マグネシウム 0.48 g (19.7 mmol) およびジエチルエーテルのグリニヤール試薬を滴下した。室温で 12 時間攪拌した後、水を加え有機層をクロロホルムで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム (ヘキサン+トルエン展開溶媒) で精製し、例示化合物 No. 5 を 2.4 g (収率 65%) 得た。質量スペクトルは $m/z = 683$ であった。

【0077】

化合物 No. 5 の導電測定を試みた。陽極としての ITO 上に蒸着で化合物 No. 5 を成膜した。成膜条件は蒸着温度 300 (加熱ボード温度)、チャンパー内圧力 10^{-4} Pa、膜厚は $1 \mu\text{m}$ であった。化合物 No. 5 の成膜後にそのまま引き続いて (真空を破らずに)、化合物 No. 5 の膜上に陰極となる Al を成膜した。得られた素子の電極間に定電圧 10 V を印加して導電率を求めたところ、およそ導電率は $1.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ であり導電性の存在を観察した。

40

フロントページの続き

(72)発明者 上野 和則

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 4H048 AA01 AB91

【要約の続き】

Lは、1乃至20の整数を表す。)

【選択図】 なし