

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4744056号  
(P4744056)

(45) 発行日 平成23年8月10日(2011.8.10)

(24) 登録日 平成23年5月20日(2011.5.20)

(51) Int.Cl.

F I

<b>C O 7 C 69/76 (2006.01)</b>	C O 7 C 69/76	A
<b>C O 7 C 5/367 (2006.01)</b>	C O 7 C 5/367	
<b>C O 7 C 15/38 (2006.01)</b>	C O 7 C 15/38	
<b>C O 7 C 17/35 (2006.01)</b>	C O 7 C 17/35	
<b>C O 7 C 17/357 (2006.01)</b>	C O 7 C 17/357	

請求項の数 19 (全 74 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-563456 (P2001-563456)  
 (86) (22) 出願日 平成13年2月28日(2001.2.28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2001/001479  
 (87) 国際公開番号 W02001/064611  
 (87) 国際公開日 平成13年9月7日(2001.9.7)  
 審査請求日 平成14年9月5日(2002.9.5)  
 審判番号 不服2007-34112 (P2007-34112/J1)  
 審判請求日 平成19年12月19日(2007.12.19)  
 (31) 優先権主張番号 PCT/JP00/05768  
 (32) 優先日 平成12年8月25日(2000.8.25)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-54666 (P2000-54666)  
 (32) 優先日 平成12年2月29日(2000.2.29)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 503360115  
 独立行政法人科学技術振興機構  
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号  
 (74) 代理人 100092783  
 弁理士 小林 浩  
 (74) 代理人 100095360  
 弁理士 片山 英二  
 (74) 代理人 100093676  
 弁理士 小林 純子  
 (72) 発明者 高橋 保  
 北海道札幌市中央区南13条西2丁目1  
 番3-404号

最終頁に続く

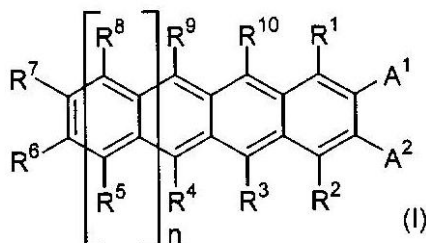
(54) 【発明の名称】 ポリアセン誘導体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(I)で示されることを特徴とするポリアセン誘導体。

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>アルキル基；置換基を有していてもよいC<sub>2</sub>～C<sub>40</sub>アルケニル基；置換基を有していてもよいC<sub>2</sub>～C<sub>40</sub>アルキニル基であり、但し、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は、互いに架橋して置換基を有していてもよいシクロヘキサン環を形成してもよく、

A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>アルキル基；置換基を有していてもよいC<sub>2</sub>～C<sub>40</sub>アルケニル基；置換基を有していてもよいC<sub>2</sub>～C<sub>40</sub>アルキニル基；置換基を有していて

もよい  $C_2 \sim C_{40}$  アルコキシカルボニル基であり、  
前記アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロヘキサン環又はアルコキシカルボニル基が置換基を有している場合、該置換基は、ハロゲン原子、水酸基及びアミノ基からなる群から選ばれ、

n は 1 であり、

少なくとも  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  及び  $R^9$  が水素原子以外の基であるか、又は少なくとも  $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^8$  及び  $R^{10}$  が水素原子以外の基であり、

但し、以下の (a) の場合を除く。

(a)  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  が全てメチル基である場合。)

【請求項 2】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の 5 つ以上が、水素原子以外の基である請求項 1 に記載のポリアセン誘導体。

【請求項 3】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の 6 つ以上が水素原子以外の基である請求項 1 に記載のポリアセン誘導体。

【請求項 4】

$R^1$  及び  $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^{10}$ 、 $R^4$  及び  $R^9$ 、 $R^5$  及び  $R^8$ 、 $R^6$  及び  $R^7$ 、並びに、 $A^1$  及び  $A^2$  のいずれかの組合せが同一の置換基である請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のポリアセン誘導体。

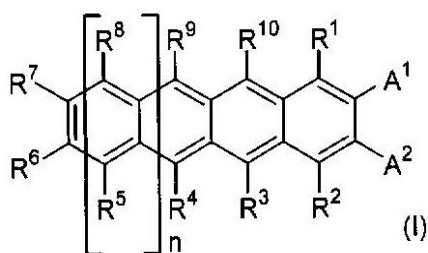
【請求項 5】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  の何れかが、置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基；置換基を有していてもよい  $C_2 \sim C_{40}$  アルケニル基；置換基を有していてもよい  $C_2 \sim C_{40}$  アルキニル基である請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のポリアセン誘導体。

【請求項 6】

下記式 (I) で示されることを特徴とするポリアセン誘導体。

【化 2】



(式中、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基；置換基を有していてもよい  $C_2 \sim C_{40}$  アルケニル基；置換基を有していてもよい  $C_2 \sim C_{40}$  アルキニル基であり、但し、 $R^6$  及び  $R^7$  は、互いに架橋して置換基を有していてもよいシクロヘキサン環を形成してもよく、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  及び  $R^9$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基であり、

$A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい  $C_2 \sim C_{40}$  アルコキシカルボニル基であり、

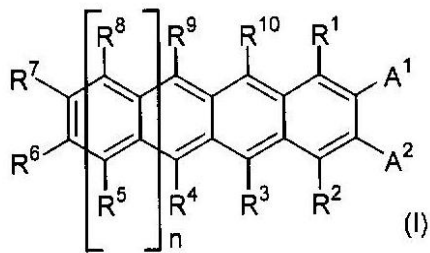
前記アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロヘキサン環又はアルコキシカルボニル基が置換基を有している場合、該置換基は、ハロゲン原子、水酸基及びアミノ基からなる群から選ばれ、

n は 1 である。)

## 【請求項 7】

下記式 (I) で示されることを特徴とするポリアセン誘導体。

## 【化 3】



10

(式中、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^{10}$ は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{40}$ アルキル基；置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{40}$ アルケニル基；置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{40}$ アルキニル基であり、但し、 $R^6$ 及び $R^7$ は、互いに架橋して置換基を有していてもよいシクロヘキサン環を形成してもよく、

$A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 及び $R^9$ は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{40}$ アルキル基であり、

前記アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はシクロヘキサン環が置換基を有している場合、該置換基は、ハロゲン原子、水酸基及びアミノ基からなる群から選ばれ、

20

$n$ は1である、

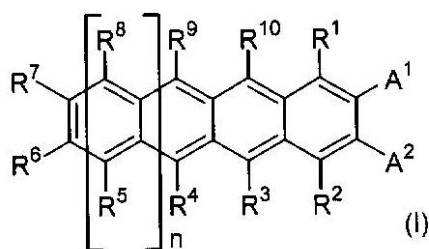
但し、以下の(a)の場合は除く。

(a)  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$ 及び $A^2$ が全てメチル基である場合。)

## 【請求項 8】

下記式 (I) で示されることを特徴とするポリアセン誘導体。

## 【化 4】



30

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 及び $R^9$ は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{40}$ アルキル基；置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{40}$ アルケニル基；置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{40}$ アルキニル基であり、

$R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^{10}$ は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{40}$ アルキル基であり、

40

$A^1$ 及び $A^2$ は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ハロゲン原子であり、

前記アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基が置換基を有している場合、該置換基は、ハロゲン原子、水酸基及びアミノ基からなる群から選ばれ、

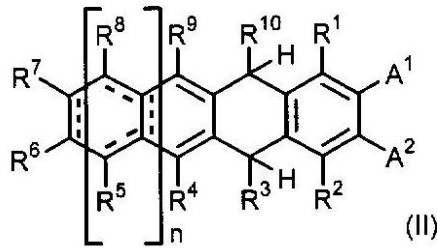
$n$ は1である。)

## 【請求項 9】

請求項 1 に記載されるポリアセン誘導体の製造方法であって、

下記式 (II) で示される炭化水素縮合環を

## 【化5】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 及び $n$ は、式 (I) と同じ意味を有する。 10

下記式に示される結合は、単結合又は2重結合を示す。

## 【化6】



但し、単結合の場合には、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ に直接結合している炭素原子には、更に水素原子が直接結合している。) 20

アルキルリチウムとハロゲン化アルキルとの組合せから選ばれる脱水素試薬の存在下、芳香族化することを特徴とするポリアセン誘導体の製造方法。 20

## 【請求項10】

前記脱水素試薬が、アルキルリチウムとハロゲン化アルキルとの組合せであり、まず、前記炭化水素縮合環にリチウム化剤を添加し、ついで、脱リチウム試薬を添加する請求項9に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

## 【請求項11】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$ 及び $A^2$ の5つ以上が、水素原子以外の基である請求項9または10に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

## 【請求項12】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$ 及び $A^2$ の6つ以上が、水素原子以外の基である請求項9または10に記載のポリアセン誘導体の製造方法。 30

## 【請求項13】

$R^1$ 及び $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^{10}$ 、 $R^4$ 及び $R^9$ 、 $R^5$ 及び $R^8$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ 、並びに、 $A^1$ 及び $A^2$ のいずれかの組合せが同一の置換基である請求項9～12の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

## 【請求項14】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ の何れかが、置換基を有していてもよい $C_1$ ～ $C_{40}$ アルキル基；置換基を有していてもよい $C_2$ ～ $C_{40}$ アルケニル基；置換基を有していてもよい $C_2$ ～ $C_{40}$ アルキニル基である請求項9～12の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

## 【請求項15】

$A^1$ 及び $A^2$ が置換基を有していてもよい $C_2$ ～ $C_{40}$ アルコキシカルボニル基であり、かつ、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 及び $R^9$ が置換基を有していてもよい $C_1$ ～ $C_{40}$ アルキル基である請求項9または10に記載のポリアセン誘導体の製造方法。 40

## 【請求項16】

$A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 及び $R^9$ が置換基を有していてもよい $C_1$ ～ $C_{40}$ アルキル基である請求項9または10に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

## 【請求項17】

$A^1$ 及び $A^2$ がハロゲン原子であり、かつ、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^{10}$ が置換基を有していてもよい $C_1$ ～ $C_{40}$ アルキル基である請求項9または10に記載のポリアセン誘導体の製造方法。 50

## 【請求項 18】

請求項 1 ~ 8 の何れかに記載のポリアセン誘導体、又は、請求項 9 ~ 17 の何れかに記載の製造方法で得られたポリアセン誘導体を含む導電材料。

## 【請求項 19】

請求項 1 ~ 8 の何れかに記載のポリアセン誘導体、又は、請求項 9 ~ 17 の何れかに記載の製造方法で得られたポリアセン誘導体と、その他の合成有機ポリマーとを含有する樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、ポリアセン誘導体及びその製造方法に関する。

10

背景技術

有機導電材料としてポリアセチレン、ポリピロール、ポリアリレンビニレン、ポリチエニレンビニレンなどの共役系高分子に電子供与性分子または電子受容性分子をドーピングすることによって導電材料が得られることが知られている。またテトラチアフルバレン、ビスエチレンジチオテトラチアフルバレンなどの電子供与性分子とテトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレンなどの電子受容性分子の組合せによる電荷移動錯体が導電性を示すことも知られている。これらの有機導電材料中には高い電導度を有するものもあるが薄膜を形成することが難しく、また、これらの導電材料は大気中で酸化しやすいため安定性に問題があった。

また、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン等のポリアセンのような縮合多環芳香族化合物も共役系高分子であるため、電子供与性分子または電子受容性分子をドーピングすることによって導電性を示すことが知られており、電子材料として用いることが期待されている。また、ポリアセンは、縮合しているベンゼン環の数が増加するにつれて、理論的には、HOMOとLUMOのバンドギャップが減少するので、導電性が增大することが期待される。従って、ドーパントの濃度が小さくても、十分な導電性を示す可能性がある。

20

しかし、ポリアセンのような縮合多環芳香族化合物は、置換基が導入されていない場合、溶解度が非常に悪く、ほとんど不溶である。このため、このような縮合多環芳香族化合物を使用する合成方法も限られており、また、その加工は極めて困難であった。このため、縮合多環芳香族化合物の側鎖に、置換基を導入することにより溶解度を飛躍的に改善し、しかも合成や加工が容易になるポリアセンを得ることが望まれていた。特に、縮合しているベンゼン環の数を置換基を導入しながら順次、増加する合成方法は知られていなかった。

30

従来、アントラセン、ナフタセン、ペンタセン等のポリアセンの任意の位置に任意の置換基を導入する手法としては、Diels-Alder反応に限られていた。

たとえば、Harold Hart et al, 「デカメチルアントラセン及びその 9, 10 - デワール異性体」(Decamethylanthracene and its 10 - 'Dewar' Isomer)、テトラヒドロノ・レター、No. 36, pp 3143 - 3146 には、デカメチルアントラセンの製造方法が記載されている。この製造方法では、Diels-Alder反応を応用してメチル基をアントラセンに導入していた。同様に、Tetrahedron Vol. 43, No. 22, 5403 ページから 5214 ページにもDiels-Alder反応を応用してメチル基等をポリアセンに導入していた。

40

Diels-Alder反応では、側鎖に導入することができる置換基が限られていた。また、側鎖に導入することができる炭素原子についても自由度が限られていた。更に、Diels-Alder反応では、縮合しているベンゼン環の数を順次、増加することはできない。Diels-Alder反応では、ターゲットとなる化合物の個別の構造を考慮して、個々に合成スキームを検討することが求められる。

また、特開平 4 - 335087 号公報、特開平 6 - 167807 号公報、特開平 6 - 330032 号公報、特開平 10 - 36832 号公報には、置換基を有するナフタセンが開示されており、特開平 11 - 354277 号公報には、置換基を有するペンタセンが開示さ

50

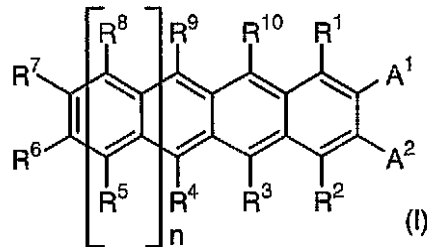
れている。しかしながら、これらはいずれも古典的な合成方法に基づいて合成されており、導入できる置換基や導入できる部位が限られていた。また、縮合しているベンゼン環の数を置換基を導入しながら順次、増加する合成方法についての開示はなかった。

#### 発明の開示

本発明の一側面では、ポリアセンの任意の炭素原子に任意の置換基を導入することにより、溶解度を向上させることを目的とする。また、ポリアセンの側鎖に置換基を導入することにより、溶解度を向上させることができる他、所望の置換基を導入することによって、更なる合成が容易になるため、ポリアセンの側鎖を様々に修飾することができる。これによって、ポリアセンの側鎖に置換基を導入しながら、縮合している芳香族環の数を順次、増大することができる。

なお、K. P. C. Vollhardt et al., Journal of American Chemical Society 1985, 107, 5670には、1, 2 - ジエチニル (ethynyl) ベンゼンに、シクロペンタジエニルビスカルボニルコバルト等の触媒存在下、1, 2 - ビス(トリメチルシリル)アセチレンを反応させ、ベンゼンに縮合する4員環及びこの4員環に縮合するベンゼン環という二つの環を同時に形成する反応が記載されている。即ち、当初から存在しているベンゼン環を考慮すると、3員環が生成することになる。この3員環には、二つのトリメチルシリル基がオルト位に存在しているので、これに塩素化ヨード (ICl) を反応させ、次いで、塩基性下、パラジウム触媒の存在下、トリメチルシリルアセチレンを反応させることが記載されている。このように同様の反応を繰り返すことにより、縮合環の数が二つずつ増大させるスキームが記載されている。

本発明の一側面では、下記式 (I) で示されることを特徴とするポリアセン誘導体が提供される。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_4$  炭化水素基；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルコキシ基；置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{40}$  アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；水酸基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、但し、 $R^6$  及び  $R^7$  は、互いに架橋して  $C_4 \sim C_4$  飽和又は不飽和環を形成してもよく、前記飽和又は不飽和環は、酸素原子、硫黄原子、又は式 -  $N(R^{11})$  - で示される基 (式中、 $R^{11}$  は水素原子又は炭化水素基である。) で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく；

$A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_4$  炭化水素基；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_4$  アルコキシ基；置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{40}$  アリールオキシ基；置換基を有していてもよい  $C_7 \sim C_{40}$  アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい  $C_2 \sim C_4$  アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい  $C_7 \sim C_{40}$  アリールオキシカルボニル基；シアノ基 (-CN)；カルバモイル基 (-C(=O)NH<sub>2</sub>)；ハロホルミル基 (-C(=O)-X、式中、X はハロゲン原子を示す。)；ホルミル基 (-C(=O)-H)；イソシアノ基；イソシアナト基；チオシアナト基又はチオイソシアナト基であり、但し、 $A^1$  及び  $A^2$  は、互いに架橋して、式 - C(=O)-B-C(=O)- で示される環を形成してもよく (式中、B は、酸素原子又は式 - N(B<sup>1</sup>) - で示される基 (式中、B<sup>1</sup> は、水素原子、 $C_1 \sim C_4$  炭化水素基、又は、ハロゲン原子である) である)、

10

20

30

40

50

n は、1 以上の整数である、

但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  が全て水素原子である場合を除き、

n が 1 である場合には、

少なくとも  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  及び  $R^9$  が水素原子以外の基であるか、又は少なくとも  $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^8$  及び  $R^{10}$  が水素原子以外の基であり、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  のいずれかがアリール基を含む場合は、そのアリール基は置換基を有するものであり、

かつ、以下の (a)、(b)、(c) 及び (d) の場合を除き、

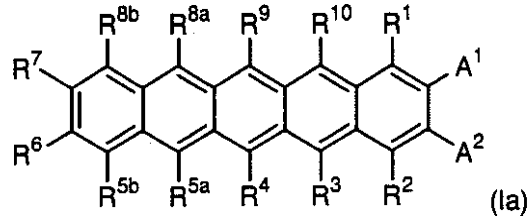
(a)  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  が全てメチル基である場合、

(b)  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  が全て置換基を有していてもよいアリール基である場合、

(c)  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  及び  $R^9$  が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基であり、かつ、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  が全て水素原子である場合、

(d)  $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^8$  及び  $R^{10}$  が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基であり、かつ、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  が全て水素原子である場合、

また、n が 2 である場合には、上記式 (I) は、下記式 (Ia) で示され、



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基；置換基を有していてもよい  $C_2 \sim C_{40}$  アルコキシ基；置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{40}$  アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；水酸基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、但し、 $R^6$  及び  $R^7$  は、互いに架橋して  $C_4 \sim C_{40}$  飽和又は不飽和環を形成してもよく、前記飽和又は不飽和環は、酸素原子、硫黄原子、又は式  $-N(R^{11})-$  で示される基 (式中、 $R^{11}$  は水素原子又は炭化水素基である。) で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく；

$A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルコキシ基；置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{40}$  アリールオキシ基；置換基を有していてもよい  $C_7 \sim C_{40}$  アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい  $C_2 \sim C_{40}$  アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい  $C_7 \sim C_{40}$  アリールオキシカルボニル基；シアノ基 ( $-CN$ )；カルバモイル基 ( $-C(=O)NH_2$ )；ハロホルミル基 ( $-C(=O)-X$ 、式中、 $X$  はハロゲン原子を示す。)；ホルミル基 ( $-C(=O)-H$ )；イソシアノ基；イソシアナト基；チオシアナト基又はチオイソシアナト基であり、但し、 $A^1$  及び  $A^2$  は、互いに架橋して、式  $-C(=O)-B-C(=O)-$  で示される環を形成してもよい (式中、 $B$  は、酸素原子又は式  $-N(B^1)-$  で示される基 (式中、 $B^1$  は、水素原子、 $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基、又は、ハロゲン原子である) である)。

以下の (a')、(b')、(c') 及び (d') の場合を除く。

(a') 上記式 (Ia) で示されるペンタセン誘導体であって、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  が全てメチル基である、又は、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  が全て水素原子であり、かつ、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $A^1$  及び

10

20

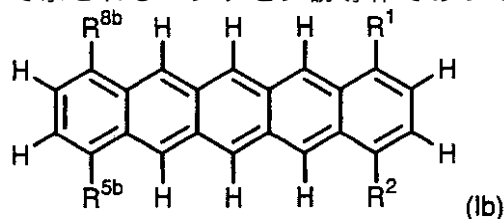
30

40

50

A<sup>2</sup>の1つ以上がアリール基である、又は、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5a</sup>、R<sup>5b</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8a</sup>、R<sup>8b</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>の1つ以上がジアリールアミン基である場合、

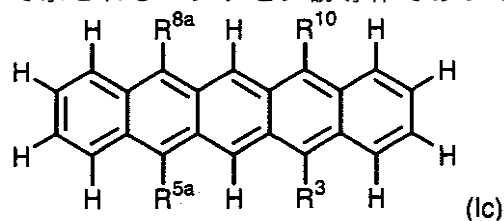
(b') 下記式(Ib)で示されるペンタセン誘導体であって、



10

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>5b</sup>及びR<sup>8b</sup>が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基である場合、

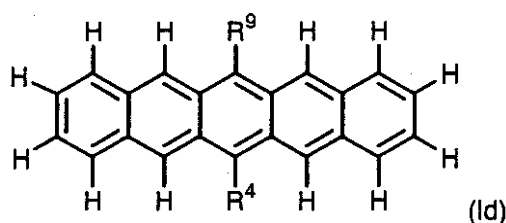
(c') 下記式(Ic)で示されるペンタセン誘導体であって、



R<sup>3</sup>、R<sup>5a</sup>、R<sup>8a</sup>及びR<sup>10</sup>の2つ以上がアリール基又はアリールアルキニル基であるか、R<sup>3</sup>、R<sup>5a</sup>、R<sup>8a</sup>及びR<sup>10</sup>の1つ以上がアリールアルケニル基であるか、又は、R<sup>3</sup>、R<sup>5a</sup>、R<sup>8a</sup>及びR<sup>10</sup>が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基である場合、

20

(d') 下記式(Id)で示されるペンタセン誘導体であって、



R<sup>4</sup>及びR<sup>9</sup>が水素原子、炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又は水酸基である場合。) 30

本発明の一側面において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>の5つ以上が、水素原子以外の基であることが好ましく、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>の6つ以上が水素原子以外の基であることが更に好ましい。

また、本発明の一側面において、前記ポリアセン誘導体が、上記式(Ia)で示されるペンタセン誘導体である場合は、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5a</sup>、R<sup>5b</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8a</sup>、R<sup>8b</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>の5つ以上が、水素原子以外の基であることが好ましく、また、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5a</sup>、R<sup>5b</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8a</sup>、R<sup>8b</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>のうち6つ以上が、水素原子以外の基であることが更に好ましい。 40

本発明の一側面において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>10</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>9</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>8</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>、並びに、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>のいずれかの組合せが同一の置換基であることが好ましく、本発明の一側面において、前記ポリアセン誘導体が、上記式(Ia)で示されるペンタセン誘導体である場合は、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>10</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>9</sup>、R<sup>5a</sup>及びR<sup>8a</sup>、R<sup>5b</sup>及びR<sup>8b</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>、並びに、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>のいずれかの組合せが同一の置換基であることが好ましい。

本発明の一側面において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>の何れかが、置換基を有していてもよいC<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>炭化水素基；置換基を有していてもよいC<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>アルコキシ基；置換基を有していてもよいC<sub>6</sub>~C<sub>40</sub>アリール 50

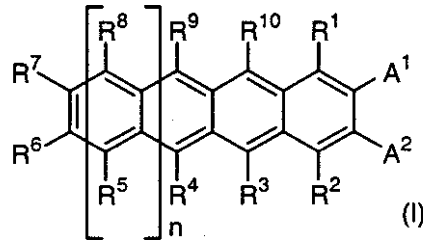


オキシ基であることが好ましく、本発明の一側面において、前記ポリアセン誘導体が、上記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体である場合は、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  の何れかが、置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基；置換基を有していてもよい  $C_2 \sim C_{40}$  アルコキシ基；置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{40}$  アリールオキシ基であることが好ましい。

本発明の一側面において、前記ポリアセン誘導体が、上記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体である場合に、 $A^1$  及び  $A^2$  がハロゲン原子であり、かつ、 $R^3$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{8a}$  及び  $R^{10}$  が置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基又は置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基であってもよい。

本発明の他の側面では、下記式 (I) で示されることを特徴とするポリアセン誘導体が提供される。

10



(式中、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルコキシ基；置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{40}$  アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；水酸基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、但し、 $R^6$  及び  $R^7$  は、互いに架橋して  $C_4 \sim C_{40}$  飽和又は不飽和環を形成してもよく、前記飽和又は不飽和環は、酸素原子、硫黄原子、又は式 -  $N(R^{11})$  - で示される基 (式中、 $R^{11}$  は水素原子又は炭化水素基である。) で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく；

20

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  及び  $R^9$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基又は置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基であり；

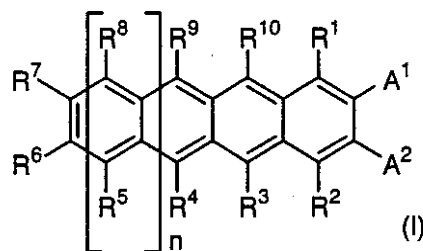
$A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい  $C_2 \sim C_{40}$  アルコキシカルボニル基であり；

30

$n$  は 1 である、但し、以下の (b) の場合は除く。

(b)  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  が全て置換基を有していてもよいアリール基である場合。)

また、本発明の他の側面では、下記式 (I) で示されることを特徴とするポリアセン誘導体が提供される。



40

(式中、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルコキシ基；置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{40}$  アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；水酸基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、但し、 $R^6$  及び  $R^7$  は、互いに架橋して  $C_4 \sim C_{40}$  飽和又は不飽和環を形成してもよく、前記飽和又は不飽和環は、酸素原子、硫黄原子、又は式 -  $N(R^{11})$  - で示される基 (式中、 $R^{11}$  は水素原子又は炭化水素基である。) で中断されて

50

いてもよく、かつ、置換基を有していてもよく；

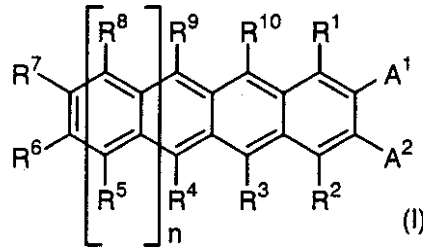
$A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  及び  $R^9$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基又は置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基であり；

$n$  は 1 である、但し、以下の (a) 及び (b) の場合は除く。

(a)  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  が全てメチル基である場合、

(b)  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  が全て置換基を有していてもよいアリール基である場合。)

また、本発明の他の側面では、下記式 (I) で示されることを特徴とするポリアセン誘導体が提供される。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  及び  $R^9$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルコキシ基；置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{40}$  アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；水酸基又は置換基を有していてもよいシリル基であり；

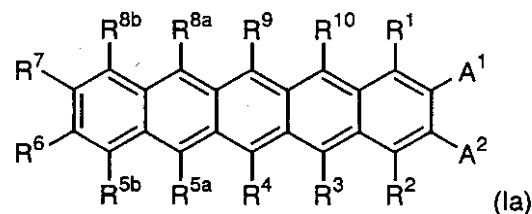
$R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基又は置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基であり；

$A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ハロゲン原子であり；

$n$  は 1 である、但し、以下の (b) の場合は除く。

(b)  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  が全て置換基を有していてもよいアリール基である場合。)

本発明の他の側面では、下記式 (Ia) で示されることを特徴とするポリアセン誘導体が提供される。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルコキシ基；置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{40}$  アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；水酸基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、但し、 $R^6$  及び  $R^7$  は、互いに架橋して  $C_4 \sim C_{40}$  飽和又は不飽和環を形成してもよく、前記飽和又は不飽和環は、酸素原子、硫黄原子、又は式  $-N(R^{11})-$  で示される基 (式中、 $R^{11}$  は水素原子又は炭化水素基である。) で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく；

$A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルコキシ基；置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{40}$  アリールオキシ基；置換

10

20

30

40

50

基を有していてもよい $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリアルオキシ基；置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{40}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{40}$ アリアルオキシカルボニル基；シアノ基(-CN)；カルバモイル基(-C(=O)NH<sub>2</sub>)；ハロホルミル基(-C(=O)-X、式中、Xはハロゲン原子を示す。)；ホルミル基(-C(=O)-H)；イソシアノ基；イソシアナト基；チオシアナト基又はチオイソシアナト基であり、但し、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、互いに架橋して、式-C(=O)-B-C(=O)-で示される環を形成してもよく(式中、Bは、酸素原子又は式-N(B<sup>1</sup>)-で示される基(式中、B<sup>1</sup>は、水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>炭化水素基、又は、ハロゲン原子である)である)、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5a</sup>、R<sup>5b</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8a</sup>、R<sup>8b</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>の7つ以上が、水素原子以外の基である、但し、以下の(a')の場合を除く。

(a') R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5a</sup>、R<sup>5b</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8a</sup>、R<sup>8b</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>が全てメチル基である、又は、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5a</sup>、R<sup>5b</sup>、R<sup>8a</sup>、R<sup>8b</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>が全て水素原子であり、かつ、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>の1つ以上がアリアル基である、又は、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5a</sup>、R<sup>5b</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8a</sup>、R<sup>8b</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>の1つ以上がジアリアルアミン基である場合。)

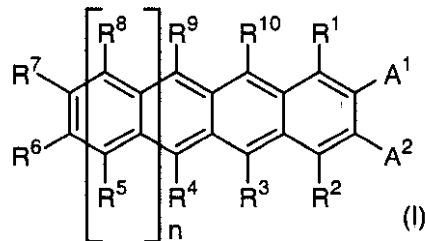
本発明の他の側面において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5a</sup>、R<sup>5b</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8a</sup>、R<sup>8b</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>のうち8つ以上が、水素原子以外の基であることが好ましく、更に好ましくはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5a</sup>、R<sup>5b</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8a</sup>、R<sup>8b</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>のうち9つ以上であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5a</sup>、R<sup>5b</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8a</sup>、R<sup>8b</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>の10以上が、水素原子以外の基であることが更にまた好ましい。

また、本発明の他の側面において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>10</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>9</sup>、R<sup>5a</sup>及びR<sup>8a</sup>、R<sup>5b</sup>及びR<sup>8b</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>、並びに、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>のいずれかの組合せが同一の置換基であることが好ましい。

また、本発明の他の側面において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5a</sup>、R<sup>5b</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8a</sup>、R<sup>8b</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>の何れかが、置換基を有していてもよいC<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>炭化水素基；置換基を有していてもよいC<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>アルコキシ基；置換基を有していてもよいC<sub>6</sub>~C<sub>40</sub>アリアルオキシ基であってもよい。

また、本発明の他の側面において、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>が置換基を有していてもよいC<sub>2</sub>~C<sub>40</sub>アルコキシカルボニル基であり、かつ、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5b</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8b</sup>、R<sup>9</sup>が置換基を有していてもよいC<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>アルキル基又は置換基を有していてもよいC<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>アリアル基であってもよく、また、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5b</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8b</sup>、R<sup>9</sup>が置換基を有していてもよいC<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>アルキル基又は置換基を有していてもよいC<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>アリアル基であってもよい。

本発明の他の側面では、下記式(I)で示されるポリアセン誘導体の製造方法であって、



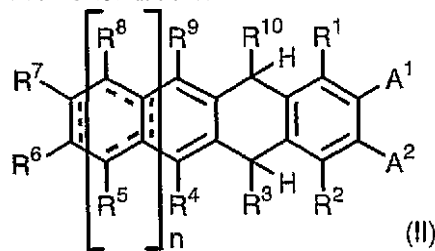
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよいC<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>炭化水素基；置換基を有していてもよいC<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>アルコキシ基；置換基を有していてもよいC<sub>6</sub>~C<sub>40</sub>アリアルオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；水酸基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、但し、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は、互いに架橋して

$C_4 \sim C_{40}$  飽和又は不飽和環を形成してもよく、前記飽和又は不飽和環は、酸素原子、硫黄原子、又は式  $-N(R^{11})-$  で示される基（式中、 $R^{11}$  は水素原子又は炭化水素基である。）で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく；

$A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルコキシ基；置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{40}$  アリールオキシ基；置換基を有していてもよい  $C_7 \sim C_{40}$  アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい  $C_2 \sim C_{40}$  アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい  $C_7 \sim C_{40}$  アリールオキシカルボニル基；シアノ基（ $-CN$ ）；カルバモイル基（ $-C(=O)NH_2$ ）；ハロホルミル基（ $-C(=O)-X$ 、式中、 $X$  はハロゲン原子を示す。）；ホルミル基（ $-C(=O)-H$ ）；イソシアノ基；イソシアナト基；チオシアナト基又はチオイソシアナト基であり、但し、 $A^1$  及び  $A^2$  は、互いに架橋して、式  $-C(=O)-B-C(=O)-$  で示される環を形成してもよく（式中、 $B$  は、酸素原子又は式  $-N(B^1)-$  で示される基（式中、 $B^1$  は、水素原子、 $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基、又は、ハロゲン原子である）である）、

$n$  は、1以上の整数である。）

下記式（II）で示される炭化水素縮合環を



（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$ 、 $A^2$  及び  $n$  は、上記の意味を有する。）

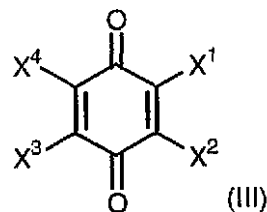
下記式に示される結合は、単結合又は 2重結合 を示す。

但し、単結合の場合には、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  に直接結合している炭素原子には、更に水素原子が直接結合している。）

脱水素試薬の存在下、芳香族化することを特徴とするポリアセン誘導体の製造方法が提供される。

本発明の一実施態様では、記脱水素試薬がリチウム化剤と脱リチウム試薬との組合せであり、まず、前記炭化水素縮合環にリチウム化剤を添加し、ついで、脱リチウム試薬を添加することが好ましい。また、前記リチウム化剤がアルキルリチウムであり、前記脱リチウム試薬がハロゲン化アルキルであることが好ましい。

本発明の他の実施態様では、前記脱水素試薬が、下記式（III）で示される化合物であることが好ましい。



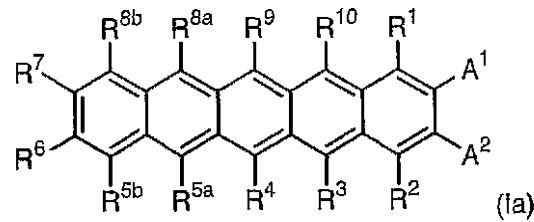
（式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及び  $X^4$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ハロゲン原子又はシアノ基である。）

本発明の他の実施態様では、前記脱水素試薬が、パラジウムを含むことが好ましい。

また、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の5つ以上が、水素原子以外の基であることが好ましく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の6つ以上が、水素原子以外の基であ

ることが更に好ましい。

あるいは、前記ポリアセン誘導体が、下記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体であり、



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  は、上記の意味を有する。) 10

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の5つ以上が、水素原子以外の基であることが好ましい。また、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の6つ以上が、水素原子以外の基であることが更に好ましく、更に好ましくは  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  のうち7つ以上であり、更に好ましくは  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  のうち8つ以上であり、更に好ましくは  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  のうち9つ以上であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の10以上が、水素原子以外の基であることが更に好ましい。 20

あるいは、 $R^1$  及び  $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^{10}$ 、 $R^4$  及び  $R^9$ 、 $R^5$  及び  $R^8$ 、 $R^6$  及び  $R^7$ 、並びに、 $A^1$  及び  $A^2$  のいずれかの組合せが同一の置換基であることが好ましく、本発明の他の側面において、前記ポリアセン誘導体が、上記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体である場合は、 $R^1$  及び  $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^{10}$ 、 $R^4$  及び  $R^9$ 、 $R^{5a}$  及び  $R^{8a}$ 、 $R^{5b}$  及び  $R^{8b}$ 、 $R^6$  及び  $R^7$ 、並びに、 $A^1$  及び  $A^2$  のいずれかの組合せが同一の置換基であることが好ましい。

あるいは、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  の何れかが、置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルコキシ基；置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{40}$  アリールオキシ基であることが好ましく、本発明の一側面において、前記ポリアセン誘導体が、上記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体である場合は、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  の何れかが、置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基；置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルコキシ基；置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{40}$  アリールオキシ基であることが好ましい。 30

また、上記式 (I) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  が全て水素原子である場合を除かれていてもよい。

また、上記式 (I) 中、 $n$  が1である場合には、少なくとも  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  及び  $R^9$  が水素原子以外の基であるか、又は少なくとも  $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^8$  及び  $R^{10}$  が水素原子以外の基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  のいずれかがアリール基を含む場合は、そのアリール基は置換基を有するものであり、かつ、以下の (a)、(b)、(c) 及び (d) の場合を除かれていてもよい。 40

(a)  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  が全てメチル基である場合、

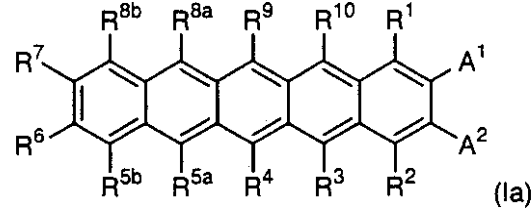
(b)  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  が全て置換基を有していてもよいアリール基である場合、

(c)  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  及び  $R^9$  が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基であり、かつ、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  が全て水素原子である場合、

(d)  $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^8$  及び  $R^{10}$  が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基であり、か 50

つ、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  が全て水素原子である場合。  
前記ポリアセン誘導体が、上記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体である場合には、  
以下の (a')、(b')、(c') 及び (d') の場合が除かれていてもよい。

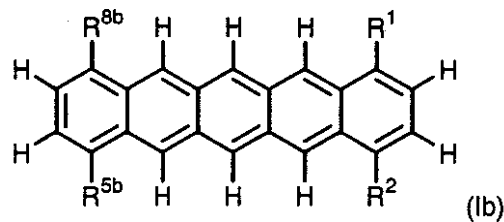
(a') 下記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体であって、



10

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  が全てメチル基である、又は、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  が全て水素原子であり、かつ、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の1つ以上がアリール基である、又は、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の1つ以上がジアリールアミン基である場合、

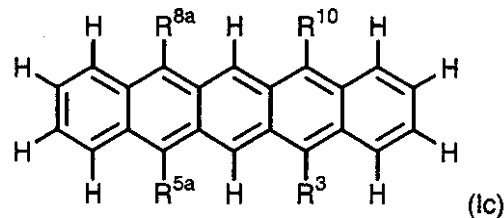
(b') 下記式 (I b) で示されるペンタセン誘導体であって、



20

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{5b}$  及び  $R^{8b}$  が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基である場合、

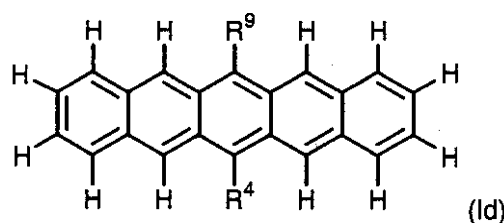
(c') 下記式 (I c) で示されるペンタセン誘導体であって、



30

$R^3$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{8a}$  及び  $R^{10}$  の2つ以上がアリール基又はアリールアルキニル基であるか、 $R^3$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{8a}$  及び  $R^{10}$  の1つ以上がアリールアルケニル基であるか、又は、 $R^3$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{8a}$  及び  $R^{10}$  が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基である場合、

(d') 下記式 (I d) で示されるペンタセン誘導体であって、



40

$R^4$  及び  $R^9$  が水素原子、炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又は水酸基である場合。

また、本発明の一側面において、 $n$  が1である場合に、 $A^1$  及び  $A^2$  が置換基を有していてもよい  $C_2 \sim C_{40}$  アルコキシカルボニル基であり、かつ、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  及び  $R^9$  が置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基又は置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基であつてもよく、また、 $n$  が1である場合に、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  及び  $R^9$  が置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基又は置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基であつてもよく、また、 $n$  が1である場合に、 $A^1$

50

及び  $A^2$  がハロゲン原子であり、かつ、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^{10}$  が置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基又は置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基であってもよい。

また、本発明の一側面において、前記ポリアセン誘導体が、上記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体である場合に、 $A^1$  及び  $A^2$  が置換基を有していてもよい  $C_2 \sim C_{40}$  アルコキシカルボニル基であり、かつ、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$  が置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基又は置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基であってもよく、また、前記ポリアセン誘導体が、上記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体である場合に、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$  が置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基又は置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基であってもよく、また、前記ポリアセン誘導体が、上記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体である場合に、 $A^1$  及び  $A^2$  がハロゲン原子であり、かつ、 $R^3$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{8a}$  及び  $R^{10}$  が置換基を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基又は置換基を有していてもよい  $C_6 \sim C_{18}$  アリール基であってもよい。

10

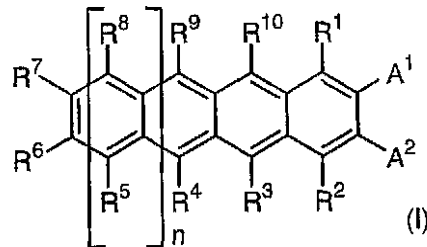
本発明の他の側面では、上記何れかに記載のポリアセン誘導体、又は、上記何れかに記載の製造方法で得られたポリアセン誘導体を含む導電材料が提供される。

本発明の他の側面では、上記何れかに記載のポリアセン誘導体、又は、上記何れかに記載の製造方法で得られたポリアセン誘導体と、その他の合成有機ポリマーとを含有する樹脂組成物が提供される。

20

#### 発明の好ましい実施の形態

本発明の一側面では、下記式 (I) で示されることを特徴とするポリアセン誘導体が提供される。



30

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$ 、並びに、 $n$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  は、上記の意味を有する。)

本明細書では、 $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基は、飽和若しくは不飽和の非環式であってもよいし、飽和若しくは不飽和の環式であってもよい。 $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基が非環式の場合には、線状でもよいし、枝分かれでもよい。 $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基には、 $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基、 $C_2 \sim C_{40}$  アルケニル基、 $C_2 \sim C_{40}$  アルキニル基、 $C_3 \sim C_{40}$  アリル基、 $C_4 \sim C_{40}$  アルキルジエニル基、 $C_4 \sim C_{40}$  ポリエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$  アリール基、 $C_6 \sim C_{40}$  アルキルアリール基、 $C_6 \sim C_{40}$  アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{40}$  シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{40}$  シクロアルケニル基などが含まれる。

$C_1 \sim C_{40}$  アルキル基、 $C_2 \sim C_{40}$  アルケニル基、 $C_2 \sim C_{40}$  アルキニル基、 $C_3 \sim C_{40}$  アリル基、 $C_4 \sim C_{40}$  アルキルジエニル基、及び、 $C_4 \sim C_{40}$  ポリエニル基は、それぞれ、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$  アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$  アルキニル基、 $C_3 \sim C_{20}$  アリル基、 $C_4 \sim C_{20}$  アルキルジエニル基、及び、 $C_4 \sim C_{20}$  ポリエニル基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$  アルケニル基、 $C_2 \sim C_{10}$  アルキニル基、 $C_3 \sim C_{10}$  アリル基、 $C_4 \sim C_{10}$  アルキルジエニル基、及び、 $C_4 \sim C_{10}$  ポリエニル基であることがさらに好ましい。

40

本発明の実施において有用な、置換基を有していてもよいアルキル基の例には、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、 $n$ -ブチル、 $t$ -ブチル、ドデカニル、トリフルオロメチル、ペルフルオロ- $n$ -ブチル、2,2,2-トリフルオロエチル、ベンジル、2-フェノキシエチル等がある。

50

本発明の実施において有用なアリール基の例には、制限するわけではないが、フェニル、2 - トリル、3 - トリル、4 - トリル、ナフチル、ピフェニル、4 - フェノキシフェニル、4 - フルオロフェニル、3 - カルボメトキシフェニル、4 - カルボメトキシフェニル等がある。

本発明の実施において有用な、置換基を有していてもよいアルコキシ基の例には、制限するわけではないが、メトキシ、エトキシ、2 - メトキシエトキシ、t - ブトキシ等がある。

本発明の実施において有用な、置換基を有していてもよいアリールオキシ基の例には、制限するわけではないが、フェノキシ、ナフトキシ、フェニルフェノキシ、4 - メチルフェノキシ等がある。

10

本発明の実施において有用な、置換基を有していてもよいアミノ基の例には、制限するわけではないが、アミノ、ジメチルアミノ、メチルアミノ、メチルフェニルアミノ、フェニルアミノ等がある。

置換基を有していてもよいシリル基としては、式 - Si ( R<sup>1 2</sup> ) ( R<sup>1 3</sup> ) ( R<sup>1 4</sup> ) で示される基 ( 式中、R<sup>1 2</sup>、R<sup>1 3</sup> 及び R<sup>1 4</sup> は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子で置換されていてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> アルキル基；ハロゲン原子で置換されていてもよい C<sub>6</sub> ~ C<sub>40</sub> アリールアルキル基；ハロゲン原子で置換されていてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> アルコキシ基；ハロゲン原子で置換されていてもよい C<sub>6</sub> ~ C<sub>40</sub> アリールアルキルオキシ基である。 ) を挙げるができる。

本発明の実施において有用な、置換基を有していてもよいシリル基の例には、制限されるわけではないが、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、トリフェノキシシリル、ジメチルメトキシシリル、ジメチルフェノキシシリル、メチルメトキシフェニル等がある。

20

C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> 炭化水素基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> アルコキシ基、C<sub>6</sub> ~ C<sub>40</sub> アリールオキシ基、アミノ基、シリル基などには、置換基が導入されていてもよく、この置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基などが挙げられる。

ハロゲン原子には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が含まれる。C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> 炭化水素基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> アルコキシ基、C<sub>6</sub> ~ C<sub>40</sub> アリールオキシ基などの水素原子が、フッ素原子で置換されている場合には、ポリアセン誘導体の溶解度が增大するので好ましい。

30

R<sup>6</sup> 及び R<sup>7</sup> は、互いに架橋して C<sub>4</sub> ~ C<sub>40</sub> 飽和又は不飽和環を形成してもよい。不飽和環は、ベンゼン環等の芳香族環であってもよい。R<sup>6</sup> 及び R<sup>7</sup> が互いに架橋して形成する環は、4 員環 ~ 16 員環であることが好ましく、4 員環 ~ 12 員環であることが更に好ましい。この環は、芳香族環であってもよいし、脂肪族環であってもよい。この環には、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 炭化水素基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルコキシ基、C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> アリールオキシ基、アミノ基、水酸基又はシリル基などの置換基が導入されていてもよい。

前記飽和又は不飽和環は、酸素原子、硫黄原子、又は式 - N ( R<sup>1 1</sup> ) - で示される基 ( 式中、R<sup>1 1</sup> は水素原子又は炭化水素基である。 ) で中断されていてもよい。R<sup>1 1</sup> は水素原子又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキル基であることが好ましく、水素原子又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基であることがさらに好ましい。

40

A<sup>1</sup> 及び A<sup>2</sup> は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> 炭化水素基；置換基を有していてもよい C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> アルコキシ基；置換基を有していてもよい C<sub>6</sub> ~ C<sub>40</sub> アリールオキシ基；置換基を有していてもよい C<sub>7</sub> ~ C<sub>40</sub> アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい C<sub>2</sub> ~ C<sub>40</sub> アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい C<sub>7</sub> ~ C<sub>40</sub> アリールオキシカルボニル基；シアノ基 ( - CN )；カルバモイル基 ( - C ( = O ) NH<sub>2</sub> )；ハロホルミル基 ( - C ( = O ) - X、式中、X はハロゲン原子を示す。 )；ホルミル基 ( - C ( = O ) - H )、イソシアノ基、イソシアナト基、チオシアナト基又はチオイソシアナト基である。

シアノ基 ( - CN )；カルバモイル基 ( - C ( = O ) NH<sub>2</sub> )；ハロホルミル基 ( - C (

50



= O) - X、式中、Xはハロゲン原子を示す。) ;ホルミル基(-C(=O)-H)、イソシアノ基、イソシアナト基、チオシアナト基又はチオイソシアナト基は、たとえば、アルコキシカルボニル基から通常の有機化学の手法により変換することができる。また、カルバモイル基(-C(=O)NH<sub>2</sub>)、ハロホルミル基(-C(=O)-X、式中、Xはハロゲン原子を示す。) 、ホルミル基(-C(=O)-H)などは、シアノ基、アルコキシカルボニル基と互いに変換することができる。

A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は、互いに架橋して、式-C(=O)-B-C(=O)-で示される環を形成してもよい(式中、Bは、酸素原子又は式-N(B<sup>1</sup>)-で示される基(式中、B<sup>1</sup>は、水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>炭化水素基、又は、ハロゲン原子でる。)。たとえば、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>が、アルコキシカルボニル基である場合には、通常有機化学の手法により、カルボキシ基に変換することができる。そして、隣接するカルボキシル基は、脱水することにより、無水カルボン酸、即ち、式-C(=O)-O-C(=O)-で示される環に変換することができる。同様にして、無水カルボン酸は、通常有機化学の手法により、イミド、式-C(=O)-N(B<sup>1</sup>)-C(=O)-で示される環(B<sup>1</sup>は上記の意味を有する。)に変換することができる。

nは、1以上の整数である。nが1及び2の場合には、それぞれ、4環式及び、5環式、即ち、ナフタセン誘導体、及び、ペントセン等誘導体となる。

従来は、縮合多環芳香族化合物中の芳香族環の数が増大するにつれて、溶解度が減少する傾向にあった。しかし、本発明では、縮合多環芳香族化合物中の芳香族環の数が増大しても、適切な様々な置換基を導入することにより、溶解度を維持することができる。従って、nは1~2に限られることなく、3以上の整数であってもよいし、4以上の整数であってもよいし、5以上の整数であってもよい。たとえば、ベンゼン環が7つ縮合したポリアセン誘導体(nが4に相当する。)が得られている。

nは、200以下であってもよく、100以下であってもよく、80以下であってもよく、50以下であってもよく、30以下であってもよく、20以下であってもよく、15以下であってもよく、10以下であってもよい。下記に説明する製造方法を適用することにより、nの数は2つずつ増加していくので、このスキームを繰り返せばよいからである。そして、上述したように、置換基を適切に導入することにより、nの数が増大しても溶解度は維持することができるので、nの数を増加させていくことができる。

本発明において、物の発明としては、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>が全て水素原子である化合物を対象としていない。このような化合物の中には、石炭等から分離可能な化合物も含まれており、公知だからである。しかし、このような化合物を合成する方法は、本発明に含まれる。

本発明において、上記式(I)中、nが1である場合には、物の発明としては、少なくともR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>9</sup>が水素原子以外の基であるか、又は少なくともR<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>10</sup>が水素原子以外の基であるものを対象としており、以下の(a)、(b)、(c)及び(d)の場合は対象としていない。

(a) R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>が全てメチル基である場合、

(b) R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>が全て置換基を有していてもよいアリール基である場合、

(c) R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>9</sup>が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基であり、かつ、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>10</sup>、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>が全て水素原子である場合、

(d) R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>10</sup>が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基であり、かつ、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup>、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>が全て水素原子である場合。

もっとも、このような化合物を合成する方法は、本発明に含まれる。

本発明において、物の発明としては、上記式(I)中、nが2であって、以下の(a')、(b')、(c')及び(d')の場合は対象としていない。しかし、このような化合物を合成する方法は、本発明に含まれる。

(a') 下記式(Ia)で示されるペントセン誘導体であって、

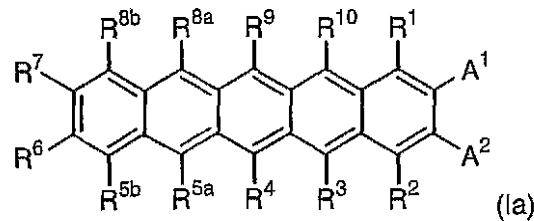
10

20

30

40

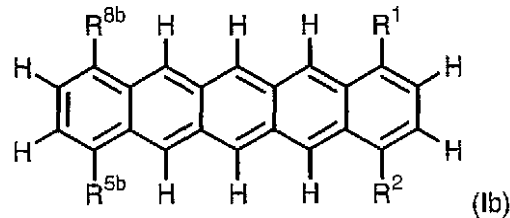
50



$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  が全てメチル基である、又は、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  が全て水素原子であり、かつ、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の1つ以上がアリール基である、又は、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、

10

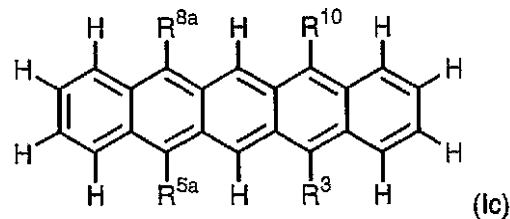
(b') 下記式 (Ib) で示されるペンタセン誘導体であって、



$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{5b}$  及び  $R^{8b}$  が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基である場合、

20

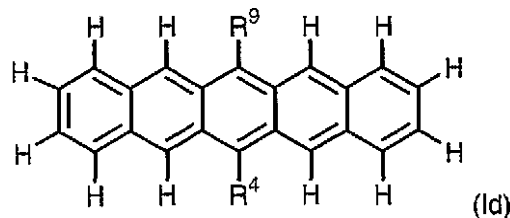
(c') 下記式 (Ic) で示されるペンタセン誘導体であって、



$R^3$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{8a}$  及び  $R^{10}$  の2つ以上がアリール基又はアリールアルキニル基であるか、 $R^3$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{8a}$  及び  $R^{10}$  の1つ以上がアリールアルケニル基であるか、又は、 $R^3$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{8a}$  及び  $R^{10}$  が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基である場合、

30

(d') 下記式 (Id) で示されるペンタセン誘導体であって、



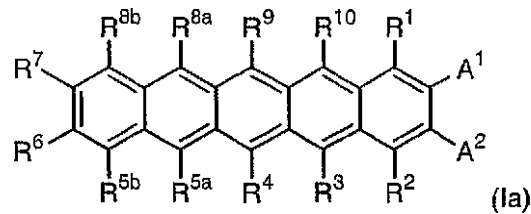
$R^4$  及び  $R^9$  が水素原子、炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又は水酸基である場合。

40

式 (I) で示されるポリアセン誘導体は、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の5つ以上が水素原子以外の基であることが好ましく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の6つ以上が水素原子以外の基であることが更に好ましく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の8つ以上が水素原子以外の基であることが更になお好ましく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の10以上が水素原子以外の基であることが更になお好ましい。リチウム化剤及び脱リチウム試薬の組合せで脱水素化をする場合には、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  中に水素原子が多く含まれるにつれて、収率が低下する可能性があるからである。

50

式 ( I ) で示されるポリアセン誘導体が、下記式 ( I a ) で示されるペンタセン誘導体である場合、



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  は、上記の意味を有する。)  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の5つ以上が水素原子以外の基であることが好ましく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の6つ以上が水素原子以外の基であることが更に好ましく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の7つ以上が水素原子以外の基であることが更に好ましく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の8つ以上が水素原子以外の基であることが更に好ましく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の9つ以上が水素原子以外の基であることが更に好ましく、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$  及び  $A^2$  の10以上が水素原子以外の基であることが更に好ましい。

本発明の一実施形態では、 $R^1$  及び  $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^{10}$ 、 $R^4$  及び  $R^9$ 、 $R^5$  及び  $R^8$ 、 $R^6$  及び  $R^7$ 、並びに、 $A^1$  及び  $A^2$  のいずれかの組合せが同一の置換基であることが好ましく、 $R^1$  及び  $R^2$  が同一の置換基であり、かつ、 $R^3$  及び  $R^{10}$  が同一の置換基であり、かつ、 $R^4$  及び  $R^9$  が同一の置換基であり、かつ、 $R^5$  及び  $R^8$  が同一の置換基であり、かつ、 $R^6$  及び  $R^7$  が同一の置換基であり、かつ、 $A^1$  及び  $A^2$  が同一の置換基であることが更に好ましい。かかるポリアセン誘導体の合成が容易であり、収率が向上するからである。

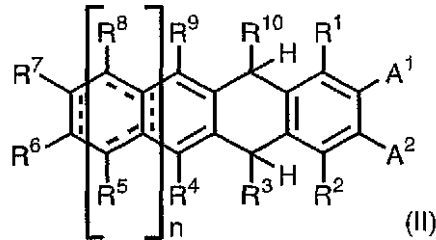
同様の理由から、本発明の一側面において、前記ポリアセン誘導体が、上記式 ( I a ) で示されるペンタセン誘導体である場合は、 $R^1$  及び  $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^{10}$ 、 $R^4$  及び  $R^9$ 、 $R^{5a}$  及び  $R^{8a}$ 、 $R^{5b}$  及び  $R^{8b}$ 、 $R^6$  及び  $R^7$ 、並びに、 $A^1$  及び  $A^2$  のいずれかの組合せが同一の置換基であることが好ましく、 $R^1$  及び  $R^2$  が同一の置換基であり、かつ、 $R^3$  及び  $R^{10}$  が同一の置換基であり、かつ、 $R^4$  及び  $R^9$  が同一の置換基であり、かつ、 $R^{5a}$  及び  $R^{8a}$  が同一の置換基であり、かつ、 $R^{5b}$  及び  $R^{8b}$  が同一の置換基であり、かつ、 $R^6$  及び  $R^7$  が同一の置換基であり、かつ、 $A^1$  及び  $A^2$  が同一の置換基であることが更に好ましい。かかるポリアセン誘導体の合成が容易であり、収率が向上するからである。

あるいは、ポリアセン誘導体の合成が容易になり、収率が向上する観点から、それぞれ、 $R^1$  及び  $R^2$  が同一の置換基であることが好ましく、 $R^3$  及び  $R^{10}$  が同一の置換基であることが好ましく、 $R^4$  及び  $R^9$  が同一の置換基であることが好ましく、 $R^5$  及び  $R^8$  (前記ポリアセン誘導体が、上記式 ( I a ) で示されるペンタセン誘導体である場合は、 $R^{5a}$  及び  $R^{8a}$ 、又は、 $R^{5b}$  及び  $R^{8b}$ ) が同一の置換基であることが好ましく、 $R^6$  及び  $R^7$  が同一の置換基であることが好ましく、また、 $A^1$  及び  $A^2$  が同一の置換基であることが好ましい。

本発明の一実施形態では、 $n$  が1である場合に、 $A^1$  及び  $A^2$  がアルコキシカルボニル基であり、かつ、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  及び  $R^9$  がアルキル基又はアリール基であってもよい。また、 $n$  が1である場合に、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  及び  $R^9$  がアルキル基又はアリール基であってもよい。また、 $n$  が1である場合に、 $A^1$  及び  $A^2$  がハロゲン原子であり、かつ、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^{10}$  がアルキル基又はアリール基であってもよい。

また、本発明の一実施形態では、前記ポリアセン誘導体が、上記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体である場合に、 $A^1$  及び  $A^2$  がアルコキシカルボニル基であり、かつ、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$  がアルキル基又はアリール基であってもよい。また、前記ポリアセン誘導体が、上記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体である場合に、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$  がアルキル基又はアリール基であってもよい。また、前記ポリアセン誘導体が、上記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体である場合に、 $A^1$  及び  $A^2$  がハロゲン原子であり、かつ、 $R^3$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{8a}$  及び  $R^{10}$  がアルキル基又はアリール基であってもよい。本発明の一側面では、下記式 (II) で示される炭化水素縮合環が脱水素試薬の存在下、芳香族化することにより、上記式 (I) で示されるポリアセン誘導体の製造方法が提供される。

10



(II)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、及び  $n$  は上記の意味を有する。

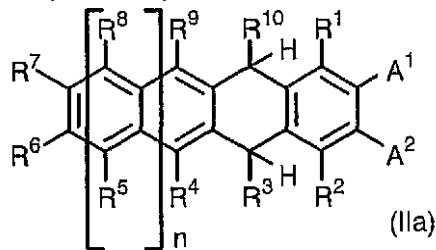
20

下記式に示される結合は、単結合又は2重結合を示す。



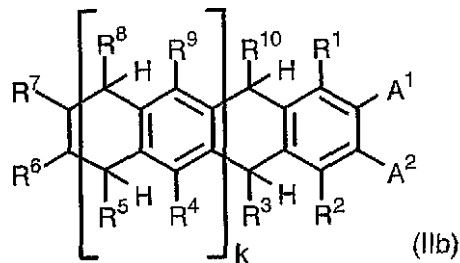
)

上記式 (II) で示される炭化水素縮合環には、たとえば、結合の種類によって、下記式 (II a)、(II b) 及び (II c) で示される炭化水素縮合環が含まれる。



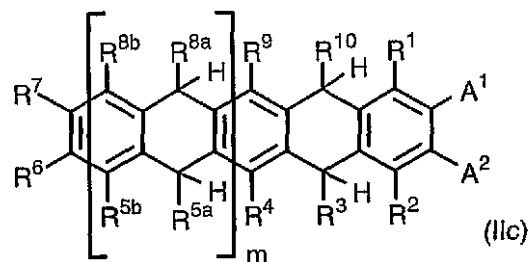
(IIa)

30



(IIb)

40



(IIc)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{5b}$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{8b}$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、及び  $n$  は上記の意味を有する。)

$n$  が奇数であり、上記式 (II) で示される炭化水素縮合環が上記式 (II b) で示され

50

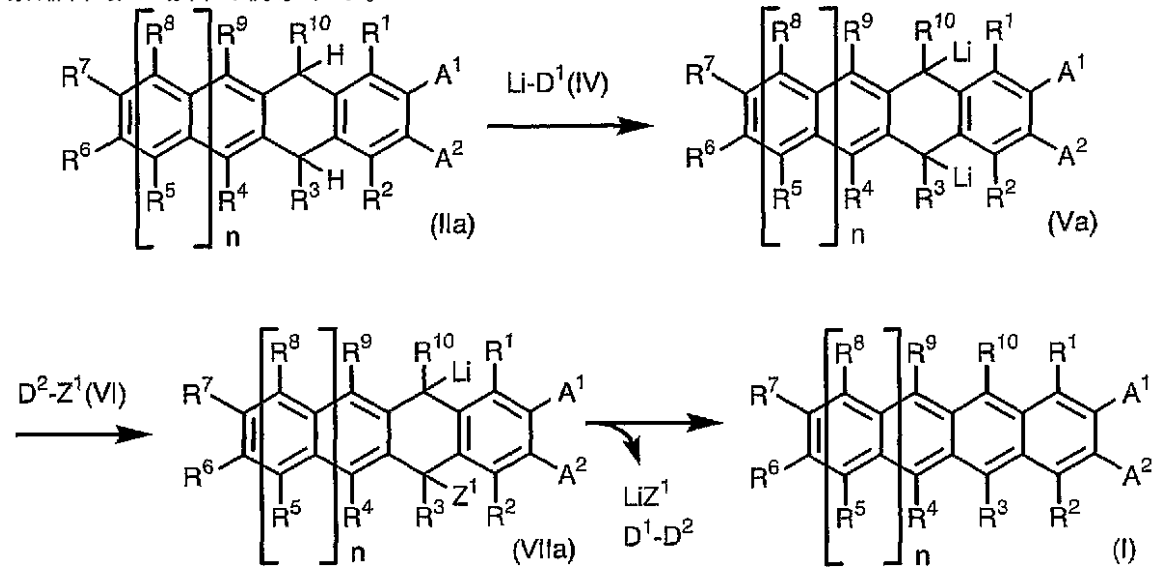
る炭化水素縮合環である場合、 $k$ は、 $(n+1)/2$ で示される整数であり、 $n$ が偶数であり、上記式(II)で示される炭化水素縮合環が上記式(IIc)で示される炭化水素縮合環である場合、 $m$ は、 $n/2$ で示される整数である。

式(IIa)で示される炭化水素縮合環の場合には、一つの環が芳香族化されることになる。一方、式(IIb)及び式(IIc)で示される炭化水素縮合環の場合には、2以上の環が芳香族化されることになる。

もっとも、上記式(II)で示される炭化水素縮合環には、繰り返し単位中の環が、芳香族環である場合と、芳香族環でない場合がランダムに繰り返される場合も含まれる。

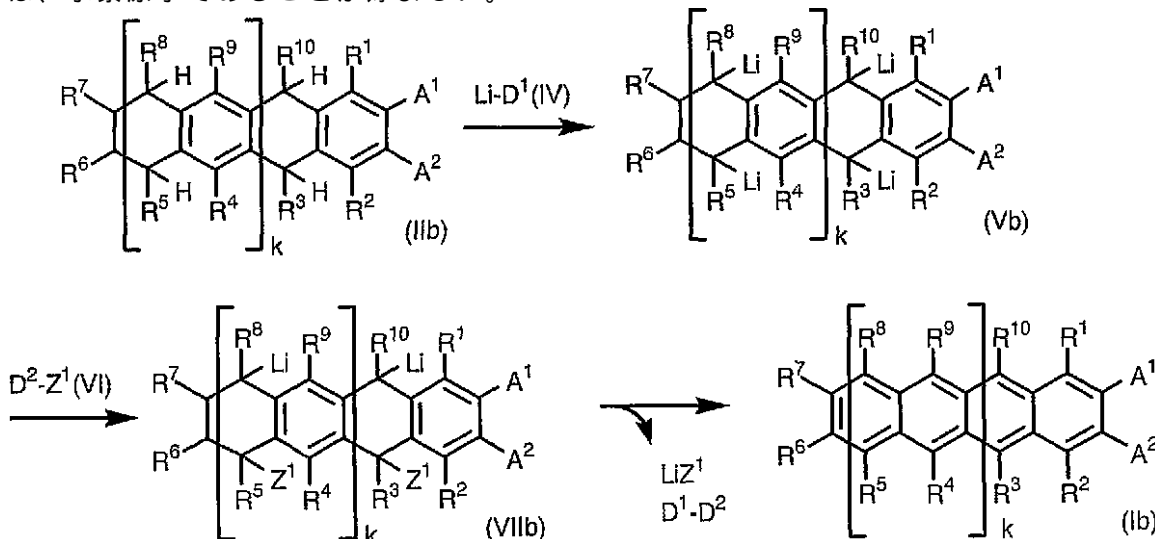
本発明の一実施態様では、脱水素試薬がリチウム化剤と脱リチウム試薬との組合せであり、まず、前記炭化水素縮合環にリチウム化剤を添加し、ついで、脱リチウム試薬を添加することが好ましい。

このスキームについて、下記式(IIa)、(IIb)及び(IIc)で示される炭化水素縮合環の場合で例示する。



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、及び  $n$  は上記の意味を有する。 $\text{D}^1$  は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  アルキル基等の求核基を意味する。 $\text{D}^2$  は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  アルキル基等の  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  炭化水素基を意味する。 $\text{Z}^1$  は、ハロゲン原子等の脱離基を意味する。)

この際、ポリアセン誘導体の合成が容易になる観点から、式(IIa)中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^{10}$  は、水素原子であることが好ましい。



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、及び  $k$  は上記の意味を有する。 $\text{D}^1$  は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  アルキル基等の求核基を意味する。)

10

20

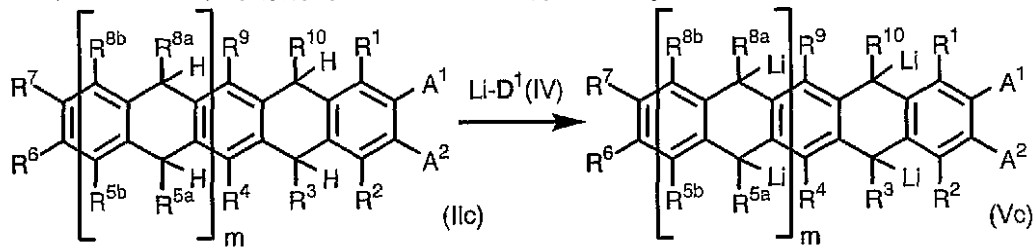
30

40

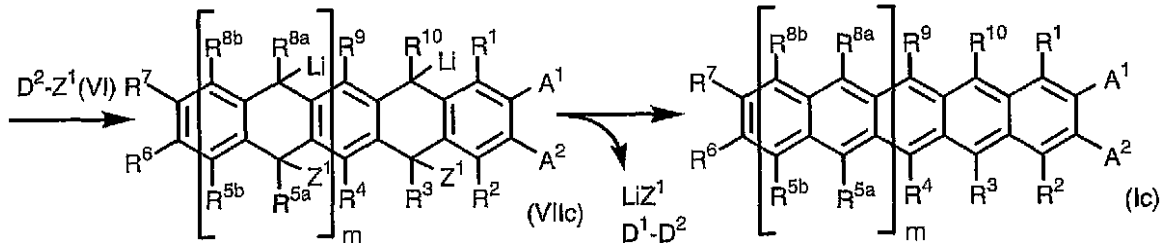
50

$D^2$  は、 $C_1 \sim C_6$  アルキル基等の  $C_1 \sim C_{20}$  炭化水素基を意味する。 $Z^1$  は、ハロゲン原子等の脱離基を意味する。)

この際、ポリアセン誘導体の合成が容易になる観点から、式 (IIb) 中、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^8$ 、 $R^{10}$  は、水素原子であることが好ましい。



10



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$ 、 $A^2$ 、及び  $m$  は上記の意味を有する。 $D^1$  は、 $C_1 \sim C_6$  アルキル基等の求核基を意味する。 $D^2$  は、 $C_1 \sim C_6$  アルキル基等の  $C_1 \sim C_{20}$  炭化水素基を意味する。 $Z^1$  は、ハロゲン原子等の脱離基を意味する。)

20

この際、ポリアセン誘導体の合成が容易になる観点から、式 (IIc) 中、 $R^3$ 、 $R^{5a}$ 、 $R^{8a}$ 、 $R^{10}$  は、水素原子であることが好ましい。

上記スキームでは、 $Li-D^1$  で示されるリチウム化剤 (IV) が作用する炭素原子を明確にするという説明の便宜上、式 (IIa)、式 (IIb) 又は式 (IIc) で示される炭化水素縮合環が用いられている。脱水素試薬がリチウム化剤と脱リチウム試薬との組合せが、上記式 (II) で示される炭化水素縮合環に広く適用することができるというまでもない。

式 (IIa)、式 (IIb) 及び式 (IIc) で示される炭化水素縮合環にリチウム化剤 (IV) を反応させ、それぞれ、式 (Va)、(Vb) 及び (Vc) で示されるリチウム化された炭化水素縮合環が得られる。リチウム化剤としては、アルキルリチウム、アリーリチウムのような  $C_1 \sim C_{20}$  炭化水素リチウムが好ましい。たとえば、ブチルリチウム等の  $C_1 \sim C_6$  アルキルリチウム、フェニルリチウムのような  $C_6 \sim C_{20}$  アリーリチウムが好適に用いられる。

30

リチウム化剤 (IV) とともに、リチウム化剤の活性化剤を共存させることが好ましい。活性化剤としては、3級アミンが好ましく、たとえば、 $N, N, N', N'$ -テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) のような  $N, N, N', N'$ -テトラアルキルアルキレンジアミンが用いられる。アルキルリチウムは、溶液中では、四量体のようなオリゴマーとして存在していると思われる。そして、3級アミンが共存するときには、アミンの窒素原子がアルキルリチウムのリチウム原子に配位し、オリゴマー構造を壊すと思われる。これにより、アルキルリチウムのリチウム原子が溶液中に晒され、反応性が向上すると思われる。

40

溶媒としては、有機溶媒が好ましく、特に、無極性有機溶媒が用いられる。たとえば、ヘキサン等のアルカン、ベンゼン等の芳香族化合物が好ましい。

反応温度としては、 $0 \sim 200$  が好ましく、 $20 \sim 100$  がさらに好ましく、 $30 \sim 80$  が更になお好ましい。

式 (Va)、(Vb) 及び (Vc) で示される炭化水素縮合環に脱リチウム試薬 (VI) を反応させ、これにより、それぞれ、式 (VIIa)、(VIIb) 及び (VIIc) で示される中間体が生成すると推定され、この中間体が分解し、式 (I)、(Ib) 又は (

50

I c) で示されるポリアセン誘導体を得られる。

脱リチウム試薬 (V I) としては、たとえば、ハロゲン化アルキルを好適に用いることができる。ハロゲン化アルキルとしては、たとえば、ヨウ化メチル、臭化エチル等の炭素原子が 6 個以下のハロゲン化アルキルが好ましい。

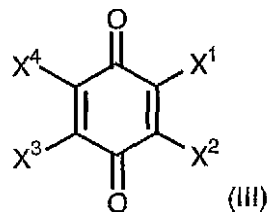
この反応では、リチウム化剤 (I V) 及び脱リチウム試薬 (V I) として、炭素数の少ないものを用いた場合には、たとえば、リチウム化剤 (I V) 及び脱リチウム試薬 (V I) として、ブチルリチウム及びヨウ化メチルを用いた場合には、ヨウ化リチウム及びヘキサンが脱離することになる。ヘキサンは溶媒を除去するときと同時に除去できる。ヨウ化リチウムについては、得られた反応混合物を水で洗浄することにより、除去できる。従って、リチウム化剤と脱リチウム試薬との組合せは、反応混合物の精製がきわめて容易であり、好ましい。

10

式 (I I a) で示される炭化水素縮合環から式 (I) で示されるポリアセン誘導体までの収率は、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$ 、及び  $A^2$  に水素原子が多く導入されている場合には、たとえば、これらのうち、8 以上が水素原子である場合には、50% ぐらいである。一方、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $A^1$ 、及び  $A^2$  の 6 以上、特に 8 以上に水素原子以外の基が導入されている場合には、収率が向上する傾向にある。たとえば、収率は 90% 以上になることもあり、95% 以上になることもある。

本発明の他の実施態様では、前記脱水素試薬が、下記式 (I I I) で示される化合物であることが好ましい。

20



(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び、 $X^4$  は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ハロゲン原子又はシアノ基である。)

上記式 (I I I) で示されるキノンは、上記式 (I I) で示される化合物と反応して、1, 4 - ジヒドロキシ - シクロヘキサン誘導体に変換する。

30

上記式 (I I I) で示されるキノンの場合には、ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が好ましく、塩素原子又は臭素原子がさらに好ましく、塩素原子がさらになお好ましい。

たとえば、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び、 $X^4$  が全て塩素原子であってもよい。即ち、クロラニルであってもよい。あるいは、 $X^1$  及び  $X^2$  がシアノ基であり、 $X^3$  及び  $X^4$  が塩素原子であってもよい。即ち、2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシアノキノンであってもよい。 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、及び、 $X^4$  が全てシアノ基であってもよい。即ち、2, 3, 5, 6 - テトラシアノキノンであってもよい。

上記式 (I I I) で示されるキノンをを用いた場合には、上記式 (I I I) で示されるキノンが更に生成物のポリアセン誘導体と *Dieils - Alder* 反応をして、副生成物を生じる場合がある。所望より、カラムクロマトグラフィー等により、副生成物を除去する。上記式 (I I I) で示されるキノンは、このような副生成物の生成を防止するために、上記式 (I I) で示される化合物の 0.9 当量 ~ 1.2 当量用いることが好ましく、0.9 当量 ~ 1.15 当量用いることが更に好ましく、0.95 当量 ~ 1.05 当量用いることが更になお好ましい。

40

溶媒としては、有機溶媒が好ましく、特に、ベンゼン等の芳香族化合物が好ましい。

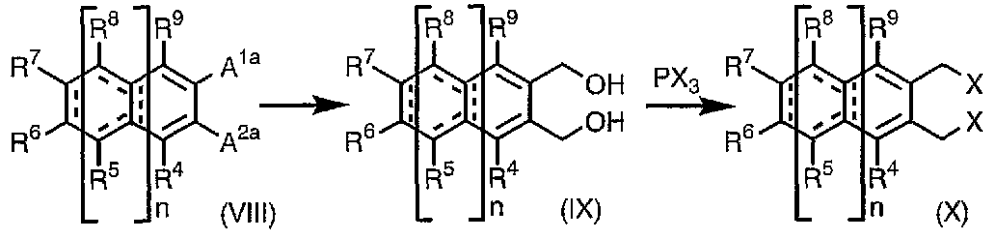
反応温度としては、- 80 ~ 200 が好ましく、0 ~ 100 がさらに好ましく、10 ~ 80 が更になお好ましい。所望により、光を遮断して反応を進行させてもよい。

本発明の他の実施態様では、前記脱水素試薬が、パラジウムを含むことが好ましい。たと

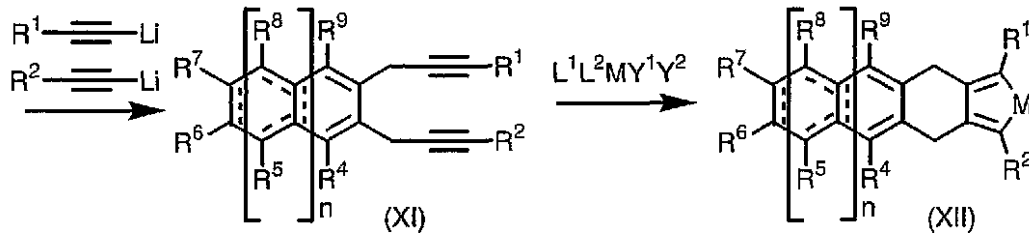
50

例えば、活性炭のような炭素に担持されたパラジウム、いわゆるパラジウムカーボンとして市販されているものを好適に用いることができる。Pd/Cは、脱水素化に広く用いられている触媒であり、本発明でも従来と同様に用いることができる。反応温度は、たとえば、200 ~ 500 である。もっとも、反応温度は、出発物質等の様々な条件に依存して、適宜、設定すればよい。

炭化水素縮合環は、たとえば、下記のようなスキームで得ることができる。



10



20

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、及びnは、上記の意味を有する。A<sup>1a</sup>及びA<sup>2a</sup>は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ハロゲン原子を含む置換基を有していてもよいC<sub>6</sub>~C<sub>40</sub>アルコキシカルボニル基又はハロゲン原子を含む置換基を有していてもよいC<sub>6</sub>~C<sub>40</sub>アリールオキシカルボニル基である。Xはハロゲン原子等の脱離基である。

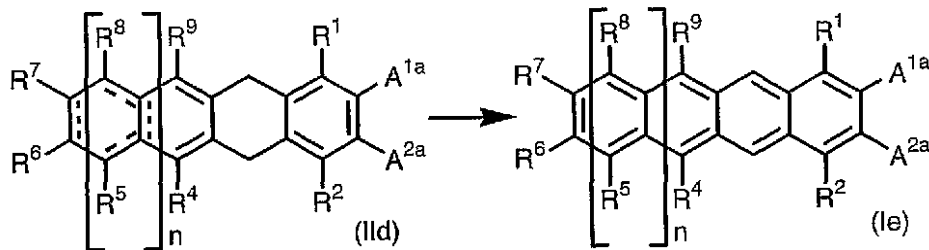
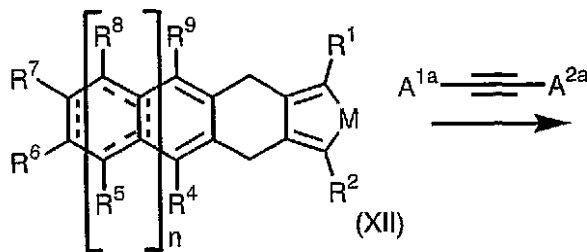
下記式に示される結合は、単結合又は2重結合を示す。

Mは、周期表の第3族~第5族又はランタニド系列の金属を示し；

L<sup>1</sup>及びL<sup>2</sup>は、互いに独立し、同一又は異なって、アニオン性配位子を示し、ただし、L<sup>1</sup>及びL<sup>2</sup>は、架橋されていてもよく；

Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、脱離基である。)

30



40

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、n、A<sup>1a</sup>及びA<sup>2a</sup>は、上記の意味を有する。

下記式に示される結合は、単結合又は2重結合を示す。)

まず、ジエステル(VII)を還元剤により、還元し、ジオール(IX)を得る。還元

50



剤としては、水素化リチウムアルミニウムを用いることができる。溶媒としては、有機溶媒を用いることが好ましく、極性有機溶媒を用いても良い。たとえば、ジエチルエーテル、THFのようなエーテルを用いることができる。

反応温度は、 $-80 \sim 200$  が好ましく、 $-50 \sim 100$  が更に好ましく、 $-20 \sim 80$  が更に好ましい。還元剤を添加した後に、水、弱酸等を添加して反応を終了させてもよい。

所望により、ジエステル(VIII)を酸性又はアルカリ性下、水和して、ジカルボン酸に変換し、ジカルボン酸をジケトンに還元し、次いで、ジケトンジオールに還元してもよい。

次いで、ジオール(IX)に三臭素化リン等の三八ロゲン化リン、又は、 $\text{SOCl}_2$ 等を用いて作用させ、ジハロゲン(X)に変換する。溶媒としては、有機溶媒を用いることが好ましく、極性有機溶媒を用いても良い。たとえば、THFのようなエーテルを用いることができる。反応温度は、 $-80 \sim 200$  が好ましく、 $-50 \sim 100$  が更に好ましく、 $-20 \sim 80$  が更になお好ましい。

次いで、ジハロゲン(X)にアルキルリチウムを用いて作用させ、ジアルキン(XI)を得る。このカップリング反応には、N, N'-ジメチルプロピレンウレア、ヘキサメチルホスホアミド等の安定化剤を共存させることが好ましい。溶媒としては、有機溶媒を用いることが好ましく、極性有機溶媒を用いることが好ましい。たとえば、THFのようなエーテルを用いることができる。反応温度は、 $-80 \sim 200$  が好ましく、 $-50 \sim 100$  が更に好ましく、 $-20 \sim 80$  が更になお好ましい。

ジアルキン(XI)に、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジアルキルのような $L^1 L^2 M Y^1 Y^2$ で示される有機金属化合物を用いて作用させ、メタラシクロペンタジエン(XII)を生成させる。 $L^1 L^2 M Y^1 Y^2$ で示される有機金属化合物からのメタラシクロペンタジエンの生成については、例えば、T. Takahashi et al. J. Org. Chem. 1995, 60, 4444に記載されており、これと同一又は近似した条件で反応が進行する。

溶媒は、脂肪族又は芳香族の溶媒が用いられ、好ましくは、極性溶媒が用いられる。エーテル系溶媒、例えばテトラヒドロフラン又はジエチルエーテル；塩化メチレンのようなハロゲン化炭化水素；o-ジクロロベンゼンのようなハロゲン化芳香族炭化水素；N, N'-ジメチルホルムアミド等のアミド、ジメチルスルホキシド等のスルホキシドが用いられる。あるいは、芳香族の溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素を用いてもよい。

反応は好ましくは $-80 \sim 300$ の温度範囲で行われ、特に好ましくは $0 \sim 150$ の温度範囲で行われる。圧力は0.1バール $\sim$ 2500バールの範囲内、好ましくは0.5バール $\sim$ 10バールの範囲内である。反応は継続的に又はバッチ式で、一段階又はそれより多段階で、溶液中、懸濁液中、気相中又は超臨界媒体中に行える。

Mは、周期表の第3族 $\sim$ 第5族又はランタニド系列の金属を示す。Mとしては、周期表第4族又はランタニド系列の金属が好ましく、周期表第4族の金属、即ち、チタン、ジルコニウム及びハフニウムが更に好ましい。

$L^1$ 及び $L^2$ は、互いに独立し、同一又は異なって、アニオン性配位子を示す。

前記アニオン性配位子が、非局在化環状 $^5$ -配位系配位子、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基又はジアルキルアミド基であることが好ましい。

$L^1$ 及び $L^2$ は、非局在化環状 $^5$ -配位系配位子であることが好ましい。非局在化環状 $^5$ -配位系配位子の例は、無置換のシクロペンタジエニル基、及び置換シクロペンタジエニル基である。この置換シクロペンタジエニル基は例えば、メチルシクロペンタジエニル、エチルシクロペンタジエニル、イソプロピルシクロペンタジエニル、n-ブチルシクロペンタジエニル、t-ブチルシクロペンタジエニル、ジメチルシクロペンタジエニル、ジエチルシクロペンタジエニル、ジイソプロピルシクロペンタジエニル、ジ-t-ブチルシクロペンタジエニル、テトラメチルシクロペンタジエニル、インデニル基、2-メチルインデニル基、2-メチル-4-フェニルインデニル基、テトラヒドロインデニル基、ベ

10

20

30

40

50

ンゾインデニル基、フルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、テトラヒドロフルオレニル基及びオクタヒドロフルオレニル基である。

非局在化環状<sup>5</sup>-配位系配位子は、非局在化環状系の1個以上の原子がヘテロ原子に置換されていてもよい。水素の他に、周期表第14族の元素及び/又は周期表第15、16及び17族の元素のような1個以上のヘテロ原子を含むことができる。

非局在化環状<sup>5</sup>-配位系配位子、例えば、シクロペンタジエニル基は、中心金属と、環状であってもよい、一つの又は複数の架橋配位子により架橋されていてもよい。架橋配位子としては、例えば、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{Si}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}$ 、 $(\text{CH}_2)_4\text{Si}$ 、 $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、*o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ 又は2、2'- $(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ が挙げられる。

10

2以上の非局在化環状<sup>5</sup>-配位系配位子、例えば、シクロペンタジエニル基は、互いに、環状であってもよい、一つの又は複数の架橋基により架橋されていてもよい。架橋基としては、例えば、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Ge}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{Si}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}$ 、 $(\text{CH}_2)_4\text{Si}$ 、 $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、*o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ 又は2、2'- $(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ が挙げられる。

メタラシクロペンタジエンは、二つ以上のメタラシクロペンタジエン部分(moiety)を有する化合物も含む。このような化合物は多核のメタロセンとして知られている。前記多核メタロセンは、いかなる置換様式及びいかなる架橋形態を有していてもよい。前記多核メタロセンの独立したメタロセン部分は、各々が同一種でも、異種でもよい。前記多核メタロセンの例は、例えばEP-A-632063、特開平4-80214号、特開平4-85310、EP-A-654476に記載されている。

20

$\text{Y}^1$ 及び $\text{Y}^2$ は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、脱離基である。脱離基としては、例えば、F、Cl、Br、Iのようなハロゲン原子、*n*-ブチル基等の $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ アルキル基、フェニル基等の $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ アリール基等が含まれる。

上記反応は、好ましくは-120 ~ 50、更に好ましくは、-120 ~ 0の温度範囲で行われる。

30

次いで、本発明の一実施形態では、メタラシクロペンタジエン(XII)にアルキンを反応させ、ベンゼン環を形成し、炭化水素縮合環(IId)を得る。典型的には、メタラシクロペンタジエン(XII)を単離することなく、反応混合物にアルキンを添加する。

ジルコナシクロペンタジエンのようなメタラシクロペンタジエンと、アルキンとを、 $\text{CuCl}$ の存在下で反応させ、ベンゼン環を形成することは、T. Takahashi et al., J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 1672-1680に記載されている。これと同一又は近似する条件で反応を進行させることができる。

$\text{CuCl}$ に限られず、金属化合物を用いても良い。金属化合物が、周期表第4~15族の金属化合物であることが好ましい。前記金属化合物が、 $\text{CuCl}$ のような塩であってもよい、有機金属錯体であってもよい。

40

塩としては、例えば、 $\text{CuX}$ 、 $\text{NiX}_2$ 、 $\text{PdX}_2$ 、 $\text{ZnX}_2$ 、 $\text{CrX}_2$ 、 $\text{CrX}_3$ 、 $\text{CoX}_2$ 、若しくは、 $\text{BiX}_3$ (式中、Xは、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子を示す。)のような金属塩が用いられる。

金属化合物は、有機金属錯体、特に、ニッケル錯体を用いてもよい。有機金属錯体としては、周期表3~11族の中心金属、好ましくは周期表6~11族の中心金属に、ホスフィン；ピリジン、ピピリジン等の芳香族アミン、ハロゲン原子等の配位子が配位しているものが好ましく用いられる。中心金属は、いわゆる4~6配位であることが好ましく、周期表10族の金属が更に好ましい。ホスフィンとしては、トリフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン等、制限がない。有機金属錯体としては、例えば、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロニッケル、ジクロロ(2,2'-ピピリジン)ニッケル、Pd

50

C1<sub>2</sub> (2, 2'-ピピリジン)が挙げられる。ジルコナシクロペンタジエンのようなメ  
タラシクロペンタジエンと、アルキンとを、ニッケルホスフィン錯体の存在下で反応させ  
、ベンゼン環を形成することは、T. Takahashi et al. J. Am. Chem. Soc., Vol. 121., No. 48, 1999, 11095に記載されてい  
る。

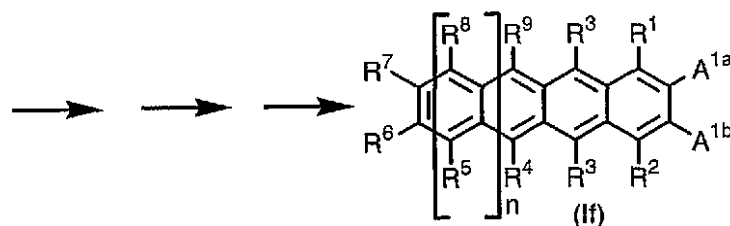
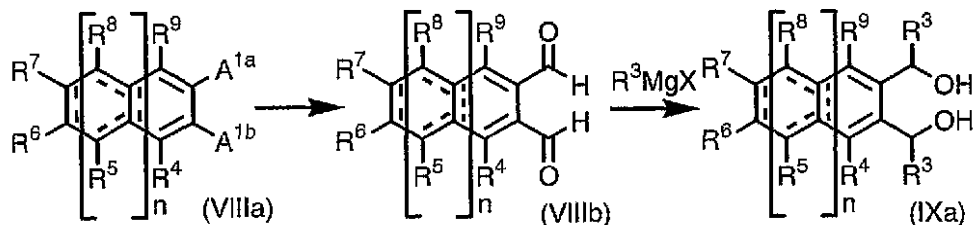
反応は好ましくは - 80 ~ 300 の温度範囲で行われ、特に好ましくは 0 ~ 150  
の温度範囲で行われる。圧力は 0.1 パール ~ 2500 パールの範囲内、好ましくは  
0.5 パール ~ 10 パールの範囲内である。反応は継続的に又はバッチ式で、一段階又は  
それより多段階で、溶液中、懸濁液中、気相中又は超臨界媒体中で行える。

溶媒は、脂肪族又は芳香族の溶媒が用いられ、好ましくは、極性溶媒が用いられる。エー  
テル系溶媒、例えばテトラヒドロフラン又はジエチルエーテル；塩化メチレンのようなハ  
ロゲン化炭化水素；o-ジクロロベンゼンのようなハロゲン化芳香族炭化水素；N, N-  
ジメチルホルムアミド等のアミド、ジメチルスルホキッド等のスルホキッドが用いられる  
。

反応は、金属化合物を溶媒中で安定化させるための安定化剤の存在下で行われることが好  
ましい。特に、金属化合物が金属塩であり、かつ、溶媒が有機溶媒のときに、安定化剤が  
、金属塩を有機溶媒中で安定化させる。安定化剤としては、N, N-ジメチルプロピレン  
ウレア、ヘキサメチルホスホアミド等が挙げられる。

次いで、上述した芳香族化反応により、炭化水素縮合環 (IId) を芳香族化し、ポリア  
セン誘導体 (Ie) を得る。

上述したスキームでは、R<sup>3</sup> 及び R<sup>10</sup> が水素原子であるポリアセン誘導体 (Ie) を得  
ることができる。R<sup>3</sup> 及び R<sup>10</sup> が水素原子以外の基であるポリアセン誘導体は、たとえ  
ば、下記のスキームで得ることができる。



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、n、A<sup>1a</sup> 及び A<sup>2a</sup>  
は、上記の意味を有する。

下記式に示される結合は、単結合又は2重結合を示す。)

ジエステル (VIIa) を水素化ジイソブチルアルミニウム等の還元剤でジアルデヒド  
(VIIb) に還元する。たとえば、トルエン等の有機溶媒を用いて、-100 ~ -  
50、好ましくは -78 で反応を進行させる。ジエステルと還元剤とは、正確に一当  
量を用いることが好ましい。

あるいは、ジエステル (VIIa) を酸性又は塩基性下、加水分解して、ジカルボン酸  
を得る。そして、ジカルボン酸を還元剤により、ジアルデヒド (VIIb) にまで還元  
してもよい。

次いで、ジアルデヒド (VIIb) にグリニャール試薬を作用させ、ジオール (IXa)  
を生成させる。その後、ジオール (IXa) を上記と同様に反応させればよい。

あるいは、本発明の一実施形態では、上記のメタラシクロペンタジエン(XII)に、1,2-ジヨードベンゼンのようなオルトジハロゲノアレーン、又は、1,2,4,5-テトラハロゲノベンゼンのようなテトラハロゲノアレーンを反応させ、アレーン環を形成してもよい。

このカップリング反応では、典型的には、CuClのような金属化合物と、安定化剤の存在下で行われる。金属化合物が、周期表第4~15族の金属化合物であることが好ましい。前記金属化合物が、CuClのような塩であってもいいし、有機金属錯体であってもよい。塩としては、例えば、CuX、NiX<sub>2</sub>、PdX<sub>2</sub>、ZnX<sub>2</sub>、CrX<sub>2</sub>、CrX<sub>3</sub>、CoX<sub>2</sub>、若しくは、BiX<sub>3</sub>(式中、Xは、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子を示す。)のような金属塩が用いられる。

安定化剤としては、N,N'-ジメチルプロピレンウレア、ヘキサメチルホスホアミド等の安定化剤を共存させることが好ましい。溶媒としては、有機溶媒を用いることが好ましく、極性有機溶媒を用いることが好ましい。たとえば、THFのようなエーテルを用いることができる。反応温度は、-80~200が好ましく、-50~100が更に好ましく、-20~80が更になお好ましい。

本発明の一側面では、導電材料が提供される。導電材料の形状には、制限がなく、薄膜であってもよい。導電材料には、ドーパントが含まれていてもよい。たとえば、電子受容性分子を導入してもよい。この場合には、たとえば、真空蒸着法で薄膜を作製する場合、縮合多環芳香族化合物とともに電子受容性分子を基板上に供給して薄膜のドーピングを行うことができる。またスパッタリングで薄膜作製を行う場合、縮合多環芳香族化合物と電子受容性分子の2元ターゲットを用いてスパッタリングを行い、薄膜のドーピングを行うことができる。以上のようにしてドーピングを行い導電材料の組成はドーピングの条件によって変化させることが可能である。ドーパントとしては、たとえば、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアリレンビニレン、ポリチエニレンビニレンなどの共役系高分子にドーパントとして用いられる電子供与性分子または電子受容性分子を好ましく用いることができる。

導電材料が薄膜の場合には、膜厚は利用する目的により50オングストロームからマイクロンオーダーまで作製が可能である。必要に応じて、薄膜上にドーパントの拡散・飛散防止、機械的強度増加のための保護層や他の材料の層を設けることができる。また、薄膜を応用した機能材料として、本発明の薄膜と他の材料の薄膜の多層膜を用いることもできる。導電材料の導電性は通常の方法である直流二端子法、直流四端子法により評価できる。この電導度は使用する目的に応じてドーパントの種類、含量によって変化させることができる。本発明の導電材料の電導度は、たとえば、 $10^{15}$  S/cm以上である。

本発明の他の側面では、上記のポリアセン誘導体と、その他の合成有機ポリマーとを含有する樹脂組成物、例えば、ブレンドが提供される。例えば、1重量%~99重量%のポリアセン誘導体と、99重量%~1重量%の合成有機ポリマーとを含有する樹脂組成物が提供される。また、10重量%~90重量%のポリアセン誘導体と、90重量%~10重量%の合成有機ポリマーとを含有する樹脂組成物も提供される。

合成有機ポリマーには、熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマー、エンジニアリングプラスチック、導電性ポリマーなどが含まれる。また、合成有機ポリマーは、コポリマーであってもよい。熱可塑性ポリマーには、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリシクロオレフィン、エチレン-プロピレンコポリマー等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレン、ポリアミド、ポリアステル、ポリカーボネート等が含まれる。熱硬化性ポリマーには、例えば、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ケイ素樹脂、ポリウレタン樹脂が含まれる。エンジニアリングプラスチックには、例えば、ポリイミド、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン等が含まれる。合成有機ポリマーは、スチレン-ブタジエン等の合成ゴム、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂であってもよい。

導電性ポリマーとしては、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアリレンビニレン、ポリ

10

20

30

40

50

チエニレンビニレンなどの共役系高分子、若しくはそれらに電子供与性分子または電子受容性分子をドーピングしたものが挙げられる。さらに、導電性ポリマーとしては、テトラチアフルバレン、ビスエチレンジチオテトラチアフルバレンなどの電子供与性分子、若しくは、それらとテトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレンなどの電子受容性分子の組合せによる電荷移動錯体が挙げられる。

この樹脂組成物には、更に、種々の添加剤が含まれていても良い。添加剤としては、例えば、可塑剤、帯電防止剤、着色剤、ドーパントなどが挙げられる。更に、樹脂組成物には、ガラスファイバー、カーボンファイバー、アラミド繊維、ポロン繊維、カーボンナノチューブ等の強化材が含まれていても良い。

上記樹脂組成物は、当業者に公知の方法を用いて、繊維、フィルム又はシートの形態にすることができ、制限するわけではないが、この方法には、熔融紡糸、溶液からの紡糸、乾燥ジェット湿式紡糸、押出法、流延法、及び成形法がある。繊維、フィルム又はシートは、圧延成形、型押、二次成形又は当業者に公知の他の方法により更に加工される。

$L^1 L^2 M Y^1 Y^2$  で示される有機金属化合物としては、たとえば、下記に掲げる化合物を用いることができる。

なお、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム；ビス(インデニル)ジクロロジルコニウム；ビス(フルオレニル)ジクロロジルコニウム；(インデニル)(フルオレニル)ジクロロジルコニウム；ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロチタン；(ジメチルシランジイル)ビス(インデニル)ジクロロジルコニウム；(ジメチルシランジイル)ビス(テトラヒドロインデニル)ジクロロジルコニウム；(ジメチルシランジイル)(インデニル)ジクロロジルコニウム；(ジメチルシランジイル)ビス(2-メチルインデニル)ジクロロジルコニウム；(ジメチルシランジイル)ビス(2-エチルインデニル)ジクロロジルコニウム；(ジメチルシランジイル)ビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジクロロジルコニウム；(ジメチルシランジイル)ビス(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)ジクロロジルコニウム；(ジメチルシランジイル)ビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジクロロジルコニウム；(ジメチルシランジイル)ビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジクロロジルコニウム；(ジメチルシランジイル)ビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジクロロジルコニウムなどのジハロゲノ体については、ナトリウム等のアルカリ金属、マグネシウム等のアルカリ土類金属のような強塩基で還元してからか、又は、ジハロゲノ体をジアルキル体に変換してから、メタラシクロペンタジエンを生成させることが好ましい。

ビス(シクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム；  
 ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム；  
 ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム；  
 ビス(インデニル)ジブチルジルコニウム；  
 ビス(フルオレニル)ジブチルジルコニウム；  
 (インデニル)(フルオレニル)ジブチルジルコニウム；  
 (3-メチル-5-ナフチルインデニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジブチルジルコニウム；  
 (3-メチル-5-ナフチルインデニル)(3,4,7-トリメトキシフルオレニル)ジブチルジルコニウム；  
 (ペンタメチルシクロペンタジエニル)(テトラヒドロインデニル)ジブチルジルコニウム；  
 (シクロペンタジエニル)(1-オクテン-8-イルシクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム；  
 (インデニル)(1-ブテン-4-イルシクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム；  
 [1,3-ビス(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル](3,4-ベンゾフルオレニル)ジブチルジルコニウム；。

10

20

30

40

50

ビス(シクロペンタジエニル)ジブチルチタン；  
 ジメチルシランジイルビス(インデニル)ジブチルジルコニウム；  
 ジメチルシランジイルビス(テトラヒドロインデニル)ジブチルジルコニウム；  
 ジメチルシランジイル(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジブチルジルコニウム；  
 ジメチルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ジブチルジルコニウム；  
 ジメチルシランジイルビス(2-エチルインデニル)ジブチルジルコニウム；  
 ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジブチルジルコニ  
 ウム；  
 ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)ジブチルジルコニ  
 ウム；  
 ジメチルシランジイルビス(4,5-ジヒドロ-8-メチル-7H-シクロペント〔e〕  
 アセナフチレン-7-イリデン)ジブチルジルコニウム；  
 ジメチルシランジイル(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-メチル-4-フ  
 ェニルインデニル)ジブチルジルコニウム；  
 ジメチルシランジイル(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-メチル-4-フ  
 ェニルインデニル)ジブチルジルコニウム；  
 ジメチルシランジイル(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-エチル-4-フ  
 ェニルインデニル)ジブチルジルコニウム；  
 ジメチルシランジイル(2-エチルインデニル)(2-エチル-4-フェニルナフチル)  
 ジブチルジルコニウム；  
 ジメチルシランジイル(2-メチルインデニル)(4-フェニルインデニル)ジブチルジ  
 ルコニウム；  
 ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジブチルジルコニウ  
 ム；  
 ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジブチルジルコニウ  
 ム；  
 ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジブチル  
 ジルコニウム；  
 ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジブチル  
 ジルコニウム；  
 ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジブチルジルコニウ  
 ム；  
 ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-ナフチルインデニル)ジブチルジルコニウ  
 ム；  
 メチルフェニルシランジイルビス(インデニル)ジブチルジルコニウム；  
 メチルフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジブチルジルコニ  
 ウム；  
 メチルフェニルシランジイルビス(テトラヒドロインデニル)ジブチルジルコニウム；  
 メチルフェニルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ジブチルジルコニウム；  
 メチルフェニルシランジイルビス(2-エチルインデニル)ジブチルジルコニウム；  
 メチルフェニルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジブチルジ  
 ルコニウム；  
 メチルフェニルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)ジブチルジ  
 ルコニウム；  
 メチルフェニルシランジイルビス(4,5-ジヒドロ-8-メチル-7H-シクロペント  
 〔e〕アセナフチレン-7-イリデン)ジブチルジルコニウム；  
 メチルフェニルシランジイル(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-メチル-  
 4-フェニルインデニル)ジブチルジルコニウム；  
 メチルフェニルシランジイル(2-エチルインデニル)(2-メチル-4-フェニルイン  
 デニル)ジブチルジルコニウム；

10

20

30

40

50

- メチルフェニルシランジイル ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ( 2 - エチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- メチルフェニルシランジイル ( 2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ( 2 - エチル - インデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- メチルフェニルシランジイル ( 2 - メチルインデニル ) ( 4 フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- メチルフェニルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- メチルフェニルシランジイルビスジブチルジルコニウム ;
- メチルフェニルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジブチルジルコニウム ; 10
- メチルフェニルシランジイルビス ( 2 - エチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- メチルフェニルシランジイルビス ( 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- メチルフェニルシランジイルビス ( 2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ジフェニルシランジイルビス ( インデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ジフェニルシランジイルビス ( 2 - メチルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ジフェニルシランジイルビス ( 2 - エチルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ジフェニルシランジイル ( シクロペンタジエニル ) ( インデニル ) ジブチルジルコニウム ; 20
- ジフェニルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ジフェニルシランジイルビス ( 2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ジフェニルシランジイル ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ( 2 - メチル - 4 フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ジフェニルシランジイル ( 2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ( 2 - メチル - 4 フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ジフェニルシランジイル ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ( 2 - エチル - 4 フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ; 30
- ジフェニルシランジイル ( 2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ( 2 - エチル - 4 ナフチルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ジフェニルシランジイル ( 2 - メチルインデニル ) ( 4 フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ジフェニルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ジフェニルシランジイルビス ( 2 - エチル - 4 フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ジフェニルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジブチルジルコニウム ; 40
- ジフェニルシランジイルビス ( 2 - エチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ジフェニルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ジフェニルシランジイルビス ( 2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- 1 - シラシクロペンタン - 1、1 - ビス ( インデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- 1 - シラシクロペンタン - 1、1 - ビス ( 2 - メチルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ;

- 1 - シラシクロペンタン - 1、1 - ビス ( 2 - エチルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- 1 - シラシクロペンタン - 1、1 - ビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- 1 - シラシクロペンタン - 1、1 - ビス ( 2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- 1 - シラシクロペンタン - 1 - ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) - 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- 1 - シラシクロペンタン - 1 - ( 2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) - 1 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- 1 - シラシクロペンタン - 1 - ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) - 1 - ( 2 - エチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- 1 - シラシクロペンタン - 1 - ( 2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) - 1 - ( 2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- 1 - シラシクロペンタン - 1 - ( 2 - メチルインデニル ) - 1 - ( 4 - フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- 1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- 1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス ( 2 - エチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- 1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス ( 2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- 1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス ( 2 - エチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- 1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス ( 2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- 1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス ( 2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- エチレン - 1 , 2 - ビス ( インデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- エチレン - 1 , 2 - ビス ( テトラヒドロインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- エチレン - 1 - ( シクロペンタジエニル ) - 2 - ( 1 - インデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- エチレン - 1 - ( シクロペンタジエニル ) - 2 - ( 2 - インデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- エチレン - 1 - ( シクロペンタジエニル ) - 2 - ( 2 - メチル - 1 - インデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - メチルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - エチルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- エチレン - 1 , 2 - ビス ( 4 , 5 - ジヒドロ - 8 - メチル - 7 H - シクロペント { e } アセナフチレン - 7 - イリデン ) ジブチルジルコニウム ;
- エチレン - 1 - ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) - 2 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- エチレン - 1 - ( 2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) - 2 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- エチレン - 1 - ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) - 2 - ( 2 - エチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;

10

20

30

40

50



- エチレン - 1 - ( 2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) - 2 - ( 2 - エチル - 4 - ナ  
フチルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- エチレン - 1 - ( 2 - メチルインデニル ) - 2 - ( 4 - フェニルインデニル ) ジブチルジ  
ルコニウム ;
- エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム  
;
- エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - エチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム  
;
- エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジブチルジ  
ルコニウム ; 10
- エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - エチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジブチルジ  
ルコニウム ;
- エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルジルコニウム  
;
- エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルジルコニウム  
;
- プロピレン - 2 , 2 - ビス ( インデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - ( 1 - インデニル ) ジブチルジルコニウム  
;
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - ( 4 - フェニル - 1 - インデニル ) ジブチ  
ルジルコニウム ; 20
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - ( 9 - フルオレニル ) ジブチルジルコニウ  
ム ;
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - ( 2 , 7 - ジメトキシ - 9 - フルオレニル  
 ) ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - ( 2 , 7 - ジ - t e r t - ブチル - 9 - フ  
ルオレニル ) ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - ( 2 , 7 - ジブプロモ - 9 - フルオレニル )  
ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - ( 2 , 7 - ジフェニル - 9 - フルオレニル ) 30  
 ) ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - ( 2 , 7 - ジメチル - 9 - フルオレニル )  
ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 - ( 3 - メチルシクロペンタジエニル ) - 2 - ( 2 , 7 - ジブチル - 9 -  
フルオレニル ) ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 - ( 3 - t e r t - ブチルシクロペンタジエニル ) - 2 - ( 2 , 7 - ジブ  
チル - 9 - フルオレニル ) ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 - ( 3 - トリメチルシリルシクロペンタジエニル ) - 2 - ( 3 , 6 - ジ -  
t e r t - ブチル - 9 - フルオレニル ) ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - [ 2 , 7 - ビス ( 3 - ブテン - 1 - イル ) 40  
 - 9 - フルオレニル ] ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - ( 3 - t e r t - ブチル - 9 - フルオレニ  
ル ) ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 , 2 - ビス ( テトラヒドロインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 , 2 - ビス ( 2 - メチルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 , 2 - ビス ( 2 - エチルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 , 2 - ビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ジブチルジルコニ  
ウム ;
- プロピレン - 2 , 2 - ビス ( 2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ジブチルジルコニ  
ウム ; 50

- プロピレン - 2, 2 - ビス ( 4, 5 - ジヒドロ - 8 - メチル - 7 H - シクロペント [ e ]  
アセナフチレン - 7 - イリデン ) ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 - ( 2 - メチル - 4, 5 - ベンゾインデニル ) - 2 - ( 2 - メチル - 4 -  
フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 - ( 2 - エチル - 4, 5 - ベンゾインデニル ) - 2 - ( 2 - メチル - 4 -  
フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 - ( 2 - メチル - 4, 5 - ベンゾインデニル ) - 2 - ( 2 - エチル - 4 -  
フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 - ( 2 - エチル - 4, 5 - ベンゾインデニル ) - 2 - ( 2 - エチル - 4 -  
ナフチルインデニル ) ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 2 - ( 2 - メチルインデニル ) - 2 - ( 4 - フェニルインデニル ) ジブチル  
ジルコニウム ;
- プロピレン - 2, 2 - ビス ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウ  
ム ;
- プロピレン - 2, 2 - ビス ( 2 - エチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウ  
ム ;
- プロピレン - 2, 2 - ビス ( 2 - メチル - 4, 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジブチル  
ジルコニウム ;
- プロピレン - 2, 2 - ビス ( 2 - エチル - 4, 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジブチル  
ジルコニウム ;
- プロピレン - 2, 2 - ビス ( 2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルジルコニウ  
ム ;
- プロピレン - 2, 2 - ビス ( 2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルジルコニウ  
ム ;
- 1, 6 - ビス [ メチルシリルビス ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルジル  
コニウム ] ヘキサン ;
- 1, 6 - ビス [ メチルシリルビス ( 2 - メチル - 4, 5 - ベンゾインデニル ) ジブチルジ  
ルコニウム ] ヘキサン ;
- 1, 6 - ビス [ メチルシリルビス ( 2 - エチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルジル  
コニウム ] ヘキサン ;
- 1, 6 - ビス [ メチルシリルビス ( 2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルジル  
コニウム ] ヘキサン ;
- 1, 6 - ビス [ メチルシリルビス ( 2 - メチル - 4, 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジ  
ブチルジルコニウム ] ヘキサン ;
- 1, 6 - ビス [ メチルシリル ( 2 - メチル - 4 フェニルインデニル ) ( 4, 5 - ベンゾイ  
ンデニル ) ジブチルジルコニウム ] ヘキサン ;
- 1 - [ メチルシリルビス ( テトラヒドロインデニル ) ジブチルジルコニウム ] - 6 - [ エ  
チルスタニル ( シクロペンタジエニル ) ( フルオレニル ) ジブチルジルコニウム ] ヘキサ  
ン ;
- 1, 6 - ジシラ - 1, 1, 6, 6 - テトラメチル - 1, 6 - ビス [ メチルシリルビス ( 2  
- メチル - 4 フェニルインデニル ) ジブチルジルコニウム ] ヘキサン ;
- 1, 4 - ジシラ 1, 4 - ビス [ メチルシリルビス ( 2 - メチル - 4 フェニルインデニル )  
ジブチルジルコニウム ] シクロヘキサン ;
- [ 1, 4 - ビス ( 1 - インデニル ) - 1, 1, 4, 4 - テトラメチル - 1, 4 - ジシラブ  
タン ] ビス ( ペンタメチルシクロペンタジエニルジブチルジルコニウム ) ;
- [ 1, 4 - ビス ( 9 - フルオレニル ) - 1, 1, 4, 4 - テトラメチル - 1, 4 - ジシラ  
ブタン ] ビス ( シクロペンタジエニルジブチルジルコニウム ) ;
- [ 1, 4 - ビス ( 1 - インデニル ) - 1, 1, 4, 4 - テトラメチル - 1, 4 - ジシラブ  
タン ] ビス ( シクロペンタジエニルジブチルジルコニウム ) ;
- [ 1 - ( 1 - インデニル ) - 6 - ( 2 - フェニル - 1 - インデニル ) - 1, 1, 6, 6 -

- テトラエチル - 1, 6 - ジシラ - 4 - オキサヘキサン ] ビス ( tert - ブチルシクロペンタジエニルジブチルジルコニウム ) ;
- [ 1, 10 - ビス ( 2, 3 - ジメチル - 1 - インデニル ) - 1, 1, 10, 10 - テトラメチル - 1, 10 - ジゲルマデカン ] ビス ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニルジブチルジルコニウム ) ;
- ( 1 - メチル - 3 - tert - ブチルシクロペンタジエニル ) ( 1 - フェニル - 4 - メトキシ - 7 - クロロフルオレニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ( 4, 7 - ジクロロインデニル ) ( 3, 6 - ジメシチルフルオレニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ビス ( 2, 7 - ジ - tert - ブチル - 9 - シクロヘキシルフルオレニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ( 2, 7 - ジメシチルフルオレニル ) [ 2, 7 - ビス ( 1 - ナフチル ) フルオレニル ] ジブチルジルコニウム ;
- ジメチルシリルビス ( フルオレニル ) ジブチルジルコニウム ;
- ジブチルスタニルビス ( 2 - メチルフルオレニル ) ジブチルジルコニウム ;
- 1, 1, 2, 2 - テトラエチルジシランジイル ( 2 - メチルインデニル ) ( 4 - フェニルフルオレニル ) ジブチルジルコニウム ;
- プロピレン - 1 - ( 2 - インデニル ) - 2 - ( 9 - フルオレニル ) ジブチルジルコニウム ;
- 1, 1 - ジメチル - 1 - シラエチレンビス ( フルオレニル ) ジブチルジルコニウム ;
- [ 4 - ( シクロペンタジエニル ) 4, 7, 7 - トリメチル ( テトラヒドロインデニル ) ] ジブチルジルコニウム ;
- [ 4 - ( シクロペンタジエニル ) 4, 7 - ジメチル - 7 - フェニル ( 5, 6 - ジメチルテトラヒドロインデニル ) ] ジブチルジルコニウム ;
- [ 4 - ( シクロペンタジエニル ) - 4, 7 - ジメチル - 7 - ( 1 - ナフチル ) ( 7 - フェニルテトラヒドロインデニル ) ] ジブチルジルコニウム ;
- [ 4 - ( シクロペンタジエニル ) - 4, 7 - ジメチル - 7 - ブチル ( 6, 6 - ジエチルテトラヒドロインデニル ) ] ジブチルジルコニウム ;
- [ 4 - ( 3 - tert - ブチルシクロペンタジエニル ) - 4, 7, 7 - トリメチル ( テトラヒドロインデニル ) ] ジブチルジルコニウム ;
- [ 4 - ( 1 - インデニル ) - 4, 7, 7 - トリメチル ( テトラヒドロインデニル ) ] ジブチルジルコニウム ;
- ビス ( シクロペンタジエニル ) ジブチルハフニウム ;
- ビス ( インデニル ) ジブチルバナジウム ;
- ビス ( フルオレニル ) ジブチルスカンジウム ;
- ( インデニル ) ( フルオレニル ) ジブチルニオブ ;
- ( 2 - メチル - 7 - ナフチルインデニル ) ( 2, 6 - ジ - tert - ブチルフルオレニル ) ジブチルチタン ;
- 臭化 ( ペンタメチルシクロペンタジエニル ) ( テトラヒドロインデニル ) ブチルハフニウム ;
- ( シクロペンタジエニル ) ( 1 - オクテン - 8 - イルシクロペンタジエニル ) ジブチルハフニウム ;
- ( インデニル ) ( 2 - ブテン - 4 - イルシクロペンタジエニル ) ジブチルチタン ;
- [ 1, 3 - ビス ( トリメチルシリル ) シクロペンタジエニル ] ( 3, 4 - ベンゾフルオレニル ) ジブチルニオブ ;
- ジメチルシランジイルビス ( インデニル ) ジブチルチタン ;
- ジメチルシランジイルビス ( テトラヒドロインデニル ) ジブチルハフニウム ;
- ジメチルシランジイル ( シクロペンタジエニル ) ( インデニル ) ジブチルチタン ;
- ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチルインデニル ) ジブチルハフニウム ;
- ジメチルシランジイルビス ( 2 - エチルインデニル ) メチルスカンジウム ;

- ジメチルシランジイルビス(2-ブチル-4,5-ベンゾインデニル)ジブチルニオブ;  
 ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)ジブチルチタン;  
 ジメチルシランジイルビス(4,5-ジヒドロ-8-メチル-7H-シクロペント[e]アセナフチレン-7-イリデン)ジブチルチタン;  
 ジメチルシランジイル(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジブチルチタン;  
 ジメチルシランジイル(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジブチルハフニウム;  
 ジメチルシランジイル(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-エチル-4-フェニルインデニル)メチルスカンジウム;  
 ジメチルシランジイル(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-エチル-4-ナフチルインデニル)ジブチルチタン;  
 ジメチルシランジイル(2-メチルインデニル)(4-フェニルインデニル)ジブチルハフニウム;  
 ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジブチルニオブ;  
 ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジブチルバナジウム;  
 ;  
 ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジブチルハフニウム;  
 ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジブチルバナジウム;  
 臭化ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ブチルハフニウム;  
 ;  
 ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-ナフチルインデニル)ジブチルチタン;  
 メチルフェニルシランジイルビス(インデニル)ジブチルチタン;  
 メチルフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル)(インデニル)ハフニウム;  
 メチルフェニルシランジイルビス(テトラヒドロインデニル)ジブチルハフニウム;  
 メチルフェニルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ジブチルチタン;  
 メチルフェニルシランジイルビス(2-エチルインデニル)ジブチルハフニウム;  
 メチルフェニルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジブチルハフニウム;  
 メチルフェニルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)ジブチルバナジウム;  
 ;  
 メチルフェニルシランジイルビス(4,5-ジヒドロ-8-メチル-7H-シクロペント[e]アセナフチレン-7-イリデン)ジブチルチタン;  
 臭化メチルフェニルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-メチル-4-フェニルインデニル)ブチルチタン;  
 ;  
 メチルフェニルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジブチルチタン;  
 ;  
 メチルフェニルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジブチルハフニウム;  
 ;  
 メチルフェニルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジブチルハフニウム;  
 ;  
 メチルフェニルシランジイル(2-メチルインデニル)(4-フェニルインデニル)ジブチルチタン;  
 ;  
 メチルフェニルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジブチルハフニウム;  
 ;  
 メチルフェニルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジブチルバナジウム;  
 ;  
 メチルフェニルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジ

10

20

30

40

50

- ブチルチタン；
- メチルフェニルシランジイルビス（２ - エチル - ４ ， ６ - ジイソプロピルインデニル）ジブチルハフニウム；
- メチルフェニルシランジイルビス（２ - メチル - ４ - ナフチルインデニル）ジブチルハフニウム；
- メチルフェニルシランジイルビス（２ - エチル - ４ - ナフチルインデニル）ジブチルチタン；
- ジフェニルシランジイルビス（インデニル）ジブチルチタン；
- ジフェニルシランジイルビス（２ - メチルインデニル）ジブチルハフニウム；
- ジフェニルシランジイルビス（２ - エチルインデニル）ジブチルチタン；
- ジフェニルシランジイルビス（シクロペンタジエニル）（インデニル）ジブチルハフニウム；
- ジフェニルシランジイルビス（２ - メチル - ４ ， ５ - ベンゾインデニル）ジブチルチタン；
- ジフェニルシランジイルビス（２ - エチル - ４ ， ５ - ベンゾインデニル）ジブチルハフニウム；
- ジフェニルシランジイル（２ - メチル - ４ ， ５ - ベンゾインデニル）（２ - メチル - ４ ， ５ - フェニルインデニル）ジブチルハフニウム；
- ジフェニルシランジイル（２ - エチル - ４ ， ５ - ベンゾインデニル）（２ - メチル - ４ ， ５ - フェニルインデニル）ジブチルチタン；
- ジフェニルシランジイル（２ - メチル - ４ ， ５ - ベンゾインデニル）（２ - エチル - ４ ， ５ - フェニルインデニル）ジブチルハフニウム；
- ジフェニルシランジイル（２ - エチル - ４ ， ５ - ベンゾインデニル）（２ - エチル - ４ ， ５ - フェニルインデニル）ジブチルチタン；
- ジフェニルシランジイル（２ - メチルインデニル）（４ - フェニルインデニル）ジブチルチタン；
- ジフェニルシランジイルビス（２ - メチル - ４ - フェニルインデニル）ジブチルチタン；
- ジフェニルシランジイルビス（２ - エチル - ４ - フェニルインデニル）ジブチルハフニウム；
- ジフェニルシランジイルビス（２ - メチル - ４ ， ６ - ジイソプロピルインデニル）ジブチルハフニウム；
- ジフェニルシランジイルビス（２ - エチル - ４ ， ６ - ジイソプロピルインデニル）ジブチルハフニウム；
- ジフェニルシランジイルビス（２ - メチル - ４ - ナフチルインデニル）ジブチルハフニウム；
- ジフェニルシランジイルビス（２ - エチル - ４ - ナフチルインデニル）ジブチルチタン；
- １ - シラシクロペンタン - １ ， １ - ビス（インデニル）ジブチルハフニウム；
- １ - シラシクロペンタン - １ ， １ - ビス（２ - メチルインデニル）ジブチルハフニウム；
- １ - シラシクロペンタン - １ ， １ - ビス（２ - エチルインデニル）ジブチルハフニウム；
- １ - シラシクロペンタン - １ ， １ - ビス（２ - メチル - ４ ， ５ - ベンゾインデニル）ジブチルチタン；
- １ - シラシクロペンタン - １ ， １ - ビス（２ - エチル - ４ ， ５ - ベンゾインデニル）ジブチルハフニウム；
- １ - シラシクロペンタン - １ - （２ - メチル - ４ ， ５ - ベンゾインデニル） - １ - （２ - メチル - ４ - フェニルインデニル）メチルスカンジウム；
- １ - シラシクロペンタン - １ - （２ - エチル - ４ ， ５ - ベンゾインデニル） - １ - （２ - メチル - ４ - フェニルインデニル）ジブチルハフニウム；
- １ - シラシクロペンタン - １ - （２ - メチル - ４ ， ５ - ベンゾインデニル） - １ - （２ - エチル - ４ - フェニルインデニル）ジブチルチタン；
- １ - シラシクロペンタン - １ - （２ - エチル - ４ ， ５ - ベンゾインデニル） - １ - （２ -

10

20

30

40

50

- エチル - 4 - フェニルインデニル) ジブチルハフニウム ;  
 1 - シラシクロペンタン - 1 - ( 2 - メチルインデニル ) - 1 - ( 4 - フェニルインデニル ) ジブチルハフニウム ;  
 1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルハフニウム ;  
 臭化 1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス ( 2 - エチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルチタン ;  
 1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス ( 2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジブチルチタン ;  
 1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス ( 2 - エチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジブチルチタン ; 10  
 1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス ( 2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル ) メチルスカンジウム ;  
 1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス ( 2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルハフニウム ;  
 エチレン - 1 , 2 - ビス ( インデニル ) メチルスカンジウム ;  
 エチレン - 1 , 2 - ビス ( テトラヒドロインデニル ) ジブチルチタン ;  
 エチレン - 1 - ( シクロペンタジエニル ) - 2 - ( 1 - インデニル ) ジブチルハフニウム ;  
 臭化エチレン - 1 - ( シクロペンタジエニル ) - 2 - ( 2 - インデニル ) ブチルチタン ; 20  
 エチレン - 1 - ( シクロペンタジエニル ) - 2 - ( 2 - メチル - 1 - インデニル ) ジブチルハフニウム ;  
 エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - メチルインデニル ) ジブチルハフニウム ;  
 エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - エチルインデニル ) ジブチルハフニウム ;  
 エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ジブチルハフニウム ;  
 ;  
 エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ジブチルチタン ;  
 エチレン - 1 , 2 - ビス ( 4 , 5 - ジヒドロ - 8 - メチル - 7 H - シクロペント [ e ] アセナフチレン - 7 - イリデン ) ジブチルチタン ;  
 エチレン - 1 - ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) - 2 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルチタン ; 30  
 エチレン - 1 - ( 2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) - 2 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルチタン ;  
 エチレン - 1 - ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) - 2 - ( 2 - エチル - 4 - フェニルインデニル ) メチルスカンジウム ;  
 エチレン - 1 - ( 2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) - 2 - ( 2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルハフニウム ;  
 エチレン - 1 - ( 2 - メチルインデニル ) - 2 - ( 4 - フェニルインデニル ) ジブチルチタン ;  
 エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルハフニウム ; 40  
 エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - エチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルハフニウム ;  
 エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジブチルハフニウム ;  
 エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - エチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジブチルチタン ;  
 エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルチタン ;  
 エチレン - 1 , 2 - ビス ( 2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルハフニウム ;  
 プロピレン - 2 , 2 - ビス ( インデニル ) ジブチルハフニウム ;  
 プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - ( 1 - インデニル ) ジブチルチタン ;  
 プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - ( 4 - フェニル - 1 - インデニル ) ジブチ 50

- ルチタン；
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - ( 9 - フルオレニル ) ジブチルハフニウム；
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - ( 2 , 7 - ジメトキシ - 9 - フルオレニル ) ジブチルハフニウム；
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - ( 2 , 7 - ジ - t e r t - ブチル - 9 - フルオレニル ) ジブチルハフニウム；
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - ( 2 , 7 - ジブプロモ - 9 - フルオレニル ) ジブチルチタン；
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - ( 2 , 7 - ジフェニル - 9 - フルオレニル ) ジブチルハフニウム； 10
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - ( 2 , 7 - ジメチル - 9 - フルオレニル ) ジブチルチタン；
- プロピレン - 2 - ( 3 - メチルシクロペンタジエニル ) - 2 - ( 2 , 7 - ジブチル - 9 - フルオレニル ) ジブチルハフニウム；
- プロピレン - 2 - ( 3 - t e r t - ブチルシクロペンタジエニル ) - 2 - ( 2 , 7 - ジブチル - 9 - フルオレニル ) ジブチルチタン；
- プロピレン - 2 - ( 3 - トリメチルシリルシクロペンタジエニル ) - 2 - ( 3 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 9 - フルオレニル ) ジブチルチタン；
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - [ 2 , 7 - ビス ( 3 - プテン - 1 - イル ) - 9 - フルオレニル ] ジブチルハフニウム； 20
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - ( 3 - t e r t - ブチル - 9 - フルオレニル ) ジブチルチタン；
- プロピレン - 2 , 2 - ビス ( テトラヒドロインデニル ) ジブチルハフニウム；
- プロピレン - 2 , 2 - ビス ( 2 - メチルインデニル ) ジブチルハフニウム；
- プロピレン - 2 , 2 - ビス ( 2 - エチルインデニル ) ジブチルチタン；
- プロピレン - 2 , 2 - ビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ジブチルチタン；
- プロピレン - 2 , 2 - ビス ( 2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ジブチルハフニウム；
- プロピレン - 2 , 2 - ビス ( 4 , 5 - ジヒドロ - 8 - メチル - 7 H - シクロペント [ e ] アセナフチレン - 7 - イリデン ) ジブチルハフニウム； 30
- プロピレン - 2 - ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) - 2 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルハフニウム；
- プロピレン - 2 - ( 2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) - 2 - ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルチタン；
- プロピレン - 2 - ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) - 2 - ( 2 - エチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルハフニウム；
- プロピレン - 2 - ( 2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) - 2 - ( 2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルチタン；
- プロピレン - 2 - ( 2 - メチルインデニル ) - 2 - ( 4 - フェニルインデニル ) ジブチルハフニウム； 40
- プロピレン - 2 , 2 - ビス ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルチタン；
- プロピレン - 2 , 2 - ビス ( 2 - エチル - 4 - フェニルインデニル ) ジブチルハフニウム；
- プロピレン - 2 , 2 - ビス ( 2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジブチルチタン；
- プロピレン - 2 , 2 - ビス ( 2 - エチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジブチルハフニウム；
- プロピレン - 2 , 2 - ビス ( 2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルチタン；
- プロピレン - 2 , 2 - ビス ( 2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル ) ジブチルチタン； 50

- 1, 6 - ビス [メチルシリルビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジブチルハフニウム] ヘキサン;
- 1, 6 - ビス [メチルシリルビス (2 - メチル - 4, 5 - ベンゾインデニル) ジブチルチタン] ヘキサン;
- 1, 6 - ビス [メチルシリルビス (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) ジブチルハフニウム] ヘキサン;
- 1, 6 - ビス [メチルシリルビス (2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル) ジブチルチタン] ヘキサン;
- 1, 6 - ビス [メチルシリルビス (2 - メチル - 4, 6 - ジイソプロピルインデニル) ジブチルハフニウム] ヘキサン; 10
- 1, 6 - ビス [メチルシリル (2 - メチル - 4 フェニルインデニル) (4, 5 - ベンゾインデニル) ジブチルチタン] ヘキサン;
- 1 - [メチルシリルビス (テトラヒドロインデニル) ジブチルハフニウム] - 6 - [エチルスタニル (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジブチルチタン] ヘキサン;
- 1, 6 - ジシラ - 1, 1, 6, 6 - テトラメチル - 1, 6 - ビス [メチルシリルビス (2 - メチル - 4 フェニルインデニル) ジブチルハフニウム] ヘキサン;
- 1, 4 - ジシラ 1, 4 - ビス [メチルシリルビス (2 - メチル - 4 フェニルインデニル) ジブチルハフニウム] シクロヘキサン;
- [1, 4 - ビス (1 - インデニル) - 1, 1, 4, 4 - テトラメチル - 1, 4 - ジシラブタン] ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニルジブチルハフニウム); 20
- [1, 4 - ビス (9 - フルオレニル) - 1, 1, 4, 4 - テトラメチル - 1, 4 - ジシラブタン] ビス (シクロペンタジエニルジブチルハフニウム);
- [1, 4 - ビス (1 - インデニル) - 1, 1, 4, 4 - テトラメチル - 1, 4 - ジシラブタン] ビス (シクロペンタジエニルジブチルチタン);
- [1 - (1 - インデニル) - 6 - (2 - フェニル - 1 - インデニル) - 1, 1, 6, 6 - テトラエチル - 1, 6 - ジシラ - 4 - オキサヘキサン] ビス (tert - ブチルシクロペンタジエニルジブチルチタン);
- [1, 10 - ビス (2, 3 - ジメチル - 1 - インデニル) - 1, 1, 10, 10 - テトラメチル - 1, 10 - ジゲルマデカン] ビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニルジブチルハフニウム); 30
- (1 - メチル - 3 - tert - ブチルシクロペンタジエニル) (1 - フェニル - 4 - メトキシ - 7 - クロロフルオレニル) ジブチルチタン;
- (4, 7 - ジクロロインデニル) (3, 6 - ジメシチルフルオレニル) ジブチルチタン;
- ビス (2, 7 - ジ - tert - ブチル - 9 - シクロヘキシルフルオレニル) ジブチルハフニウム;
- (2, 7 - ジメシチルフルオレニル) [2, 7 - ビス (1 - ナフチル) フルオレニル] ジブチルハフニウム;
- ジメチルシリルビス (フルオレニル) ジブチルチタン;
- ジブチルスタニルビス (2 - メチルフルオレニル) ジブチルハフニウム;
- 1, 1, 2, 2 - テトラエチルジシランジイル (2 - メチルインデニル) (4 - フェニルフルオレニル) ジブチルチタン; 40
- プロピレン - 1 - (2 - インデニル) - 2 - (9 - フルオレニル) ジブチルハフニウム;
- 1, 1 - ジメチル - 1 - シラエチレンビス (フルオレニル) ジブチルチタン;
- [4 - (シクロペンタジエニル) 4, 7, 7 - トリメチル (テトラヒドロインデニル) ジブチルチタン;
- [4 - (シクロペンタジエニル) 4, 7 - ジメチル - 7 - フェニル (5, 6 - ジメチルテトラヒドロインデニル) ジブチルハフニウム;
- [4 - (シクロペンタジエニル) - 4, 7 - ジメチル - 7 - (1 - ナフチル) (7 - フェニルテトラヒドロインデニル)] ジブチルチタン;
- [4 - (シクロペンタジエニル) - 4, 7 - ジメチル - 7 - ブチル (6, 6 - ジエチルテ 50



トラヒドロインデニル) ]ジブチルハフニウム ;  
 [ 4 - ( 3 - tert - ブチルシクロペンタジエニル ) - 4 , 7 , 7 - トリメチル ( テトラヒドロインデニル ) ]ジブチルハフニウム ;  
 [ 4 - ( 1 - インデニル ) - 4 , 7 , 7 - トリメチル ( テトラヒドロインデニル ) ]ジブチルチタン ; 。  
 ビス ( インデニル ) ジクロロジルコニウム ;  
 ビス ( フルオレニル ) ジクロロジルコニウム ;  
 ( インデニル ) ( フルオレニル ) ジクロロジルコニウム ;  
 ビス ( シクロペンタジエニル ) ジクロロチタン ;  
 ( ジメチルシランジイル ) ビス ( インデニル ) ジクロロジルコニウム ; 10  
 ( ジメチルシランジイル ) ビス ( テトラヒドロインデニル ) ジクロロジルコニウム ;  
 ( ジメチルシランジイル ) ( インデニル ) ジクロロジルコニウム ;  
 ( ジメチルシランジイル ) ビス ( 2 - メチルインデニル ) ジクロロジルコニウム ;  
 ( ジメチルシランジイル ) ビス ( 2 - エチルインデニル ) ジクロロジルコニウム ;  
 ( ジメチルシランジイル ) ビス ( 2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ジクロロジルコニウム ;  
 ( ジメチルシランジイル ) ビス ( 2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル ) ジクロロジルコニウム ;  
 ( ジメチルシランジイル ) ビス ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ジクロロジルコニウム ; 20  
 ( ジメチルシランジイル ) ビス ( 2 - エチル - 4 - フェニルインデニル ) ジクロロジルコニウム ;  
 ( ジメチルシランジイル ) ビス ( 2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル ) ジクロロジルコニウム ;  
 ビス ( シクロペンタジエニル ) ( 4 - ブタジエン ) ジルコニウム ;  
 ビス ( メチルシクロペンタジエニル ) ( 4 - ブタジエン ) ジルコニウム ;  
 ビス ( n - ブチルシクロペンタジエニル ) ( 4 - ブタジエン ) ジルコニウム ;  
 ビスインデニル ( 4 - ブタジエン ) ジルコニウム ;  
 ( tert - ブチルアミド ) ジメチル ( テトラメチル - 5 - シクロペンタジエニル ) シラン ( 4 - ブタジエン ) ジルコニウム ; 30  
 ビス ( 2 - メチルベンゾインデニル ) ( 4 - ブタジエン ) ジルコニウム ;  
 ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - インデニル ) ( 4 - ブタジエン ) ジルコニウム ;  
 ジメチルシランジイルビスインデニル ( 4 - ブタジエン ) ジルコニウム ;  
 ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチルインデニル ) ( 4 - ブタジエン ) ジルコニウム ;  
 ;  
 ジメチルシランジイル ( 2 - メチルベンゾインデニル ) ( 2 - メチル - インデニル ) ( 4 - ブタジエン ) ジルコニウム ;  
 ジメチルシランジイル ( 2 - メチルベンゾインデニル ) ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ( 4 - ブタジエン ) ジルコニウム ; 40  
 ジメチルシランジイル ( 2 - メチルインデニル ) ( 4 - フェニルインデニル ) ( 4 - ブタジエン ) ジルコニウム ;  
 ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル ) ( 4 - ブタジエン ) ジルコニウム ;  
 ;  
 ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル ) ( 4 - ブタジエン ) ジルコニウム ;  
 ;  
 ジメチルシランジイルビス ( 2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル ) ( 4 - ブタジエン ) ジルコニウム ;  
 ;  
 イソプロピリデン ( シクロペンタジエニル ) ( フルオレニル ) ( 4 - ブタジエン ) ジルコニウム ; 50



ブタジエン)ジルコニウム;  
 ジメチルシランジイルピス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)  
 )ジルコニウム;  
 メチルフェニルメチレン(フルオレニル)(シクロペンタジエニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)  
 )ジルコニウム;  
 ジフェニルメチレン(フルオレニル)(シクロペンタジエニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジ  
 ルコニウム;  
 イソプロピリデン(3-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)(<sup>4</sup>-ブタジ  
 エン)ジルコニウム;  
 ジメチルシランジイル(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル) 10  
 (<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム;  
 ジフェニルシランジイル(3-(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル)(フルオレ  
 ニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム;  
 フェニルメチルシランジイルピス(2-メチルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコ  
 ニウム;  
 フェニルメチルシランジイルピスインデニル(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム;  
 フェニルメチルシランジイルピス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(<sup>4</sup>-ブ  
 タジエン)ジルコニウム;  
 フェニルメチルシランジイル(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-メチルイ  
 ンデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム; 20  
 フェニルメチルシランジイル(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-メチル-  
 4-フェニルインデニル)(<sup>n</sup><sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム;  
 フェニルメチルシランジイル(2-メチルインデニル)(4-フェニルインデニル)(  
<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム;  
 フェニルメチルシランジイルピス(2-メチル-4-フェニルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタ  
 ジエン)ジルコニウム;  
 フェニルメチルシランジイルピス(2-エチル-4-フェニルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタ  
 ジエン)ジルコニウム;  
 フェニルメチルシランジイルピス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)(  
<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム; 30  
 フェニルメチルシランジイルピス(2-メチル-4ナフチルルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタ  
 ジエン)ジルコニウム;  
 エチレンピス(2-メチルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム;  
 エチレンピスインデニル(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム;  
 エチレンピス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニ  
 ウム;  
 エチレン(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-メチル-4-フェニルインデ  
 ニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム;  
 エチレン(2-メチルインデニル)(2-メチル-4-フェニルインデニル)(<sup>4</sup>-ブ  
 タジエン)ジルコニウム; 40  
 エチレン(2-メチルインデニル)(4-フェニル-インデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)  
 ジルコニウム;  
 エチレンピス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニ  
 ウム;  
 エチレンピス(2-メチル-4-フェニルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウ  
 ム;  
 エチレンピス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)  
 ジルコニウム;  
 エチレンピス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウ  
 ム; 50

エチレンビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム;

エチレンビス(2-エチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム;

エチレンビス(2-エチル-4-ナフチルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム;

ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム;

ジメチルシランジイルビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム;

1,6-{ビス[メチルシリルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム]}ヘキサン;

1,6-{ビス[メチルシリルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム]}ヘキサン;

1,6-{ビス[メチルシリルビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム]}ヘキサン;

1,6-{ビス[メチルシリルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム]}ヘキサン;

1,6-{ビス[メチルシリル(2-メチル-4-フェニルインデニル)(2-メチルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム]}ヘキサン;

1,2-{ビス[メチルシリルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム]}エタン;

1,2-{ビス[メチルシリルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム]}エタン;

1,2-{ビス[メチルシリルビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム]}エタン;

1,2-{ビス[メチルシリルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム]}エタン;

1,2-{ビス[メチルシリル(2-メチル-4-フェニルインデニル)(2-メチルインデニル)(<sup>4</sup>-ブタジエン)ジルコニウム]}エタン。

#### 実施例

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。ただし、本発明は、下記の実施例に制限されるものではない。

すべての反応は、窒素雰囲気下のもとで行われた。溶媒として用いたTHF、ジエチルエーテル、ヘキサン、ベンゼンは窒素気流下、ナトリウム金属、ベンゾフェノンで蒸留して無水とし、また1,2-ジクロロエタンは窒素加圧下五酸化リンによって蒸留したものをを用いた。ジルコノセンジクロリドは、Aldrich Chemical Company, Inc.、日亜化学工業から購入したものをを用い、その他の試薬は関東化学、東京化成工業、Aldrichから購入した。<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMRスペクトルは、Bruker ARX-400またはJEOL JNM-LA300を用いて測定した。この時、<sup>1</sup>H-NMR:テトラメチルシラン;<sup>13</sup>C-NMR:重水素化クロロホルムを内部標準とした。ガスクロマトグラフィーはSHIMADZU CBP1-M25-O25 fused silica capillary columnを備えたSHIMADZU GC-14A gas chromatographで測定し、記録はSHIMADZU CR6A-Chromatopac integratorを用いた。GCにより収率を求めたときはメシチレン、n-ドデカンを用いた。カラムクロマトグラフィーのカラム充填剤として、関東化学シリカゲル60N(球状、中性)40-100マイクロメートルを使用した。

#### 参考例 1

ジメチル 1,4,5,6,7,8-ヘキサプロピル-9,10-ジヒドロアントラセン

10

20

30

40

50

- 2, 3 - ジカルボキシレート

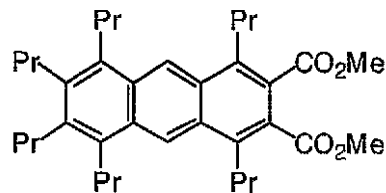
ビス( 5 - シクロペンタジエニル )ジクロロジルコニウム ( 1 . 2 mmol ) 及び THF ( 10 ml ) をシュレンク管に投入した。この溶液を - 78 に冷却し、次いで、n - ブチルリチウム ( 2 . 4 mmol ) を添加した。この溶液を - 78 にて 1 時間、攪拌し、ビス( 5 - シクロペンタジエニル )ジブチルジルコニウムを得た。

- 78 にて、この反応混合物に 1, 2 - ビス( 2 - ヘキシニル ) - 3, 4, 5, 6 - テトラプロピルベンゼン ( 1 . 0 mmol ) を添加し、次いで、室温にまで暖め、1 時間、放置し、1 - ジルコナシクロペンタ - 2, 4 - ジエン誘導体を得た。

こうして得られた、1 - ジルコナシクロペンタ - 2, 4 - ジエン ( 1 . 0 mmol ) 誘導体の THF ( 10 ml ) 溶液に、室温にて、CuCl ( 2 . 0 mmol ) 及びジメチルアセチレンジカルボキシレート ( 3 . 0 mmol ) を添加し、さらに、室温にて 1 時間、攪拌した。次いで、3 N 塩酸を添加し、反応を終了させた。次いで、ジエチルエーテルで抽出し、炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄し、そして、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で濃縮した後、残渣について、シリカゲルを充填剤として、カラムクロマトグラフィーを行い、標題化合物を得た。

参考例 1 の標題化合物又はそれに類似する化合物を芳香族化して得られた参考例 2 の表題化合物又はそれに類似する化合物から、実施例 1 の標題化合物又はそれに類似する化合物の合成までのスキームを図 1 に示す。

参考例 2

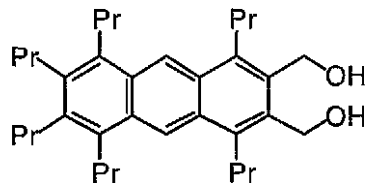


ジメチル 1, 4, 5, 6, 7, 8 - ヘキサプロピルアントラセン - 2, 3 - ジカルボキシレート

参考例 1 で得られた、ジメチル 1, 4, 5, 6, 7, 8 - ヘキサプロピル - 9, 10 - ジヒドロアントラセン - 2, 3 - ジカルボキシレートを用いた。2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシアノベンゾキノン ( 0 . 729 g, 3 . 21 mmol ) をジメチル 1, 4, 5, 6, 7, 8 - ヘキサプロピル - 9, 10 - ジヒドロアントラセン - 2, 3 - ジカルボキシレート ( 1 . 554 g, 2 . 832 mmol ) のベンゼン ( 25 ml ) 溶液に添加した。次いで、混合物を 1 時間、リフラックスした。濾過後、混合物中の溶媒を真空下で除去した。ヘキサソで粉末化することにより、1 . 393 g の標題化合物が白色固体として得られた。単離収率 90 %。

$^1\text{H NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$  ) 1 . 13 ( t,  $J = 7 . 2 \text{ Hz}$ , 6 H ), 1 . 14 ( t,  $J = 7 . 3 \text{ Hz}$ , 6 H ), 1 . 21 ( t,  $J = 7 . 3 \text{ Hz}$ , 6 H ), 1 . 60 - 1 . 66 ( m, 4 H ), 1 . 76 - 1 . 91 ( m, 8 H ), 2 . 80 ( t,  $J = 8 . 3 \text{ Hz}$ , 4 H ), 3 . 14 - 3 . 23 ( m, 8 H ), 3 . 93 ( s, 6 H ), 8 . 82 ( s, 2 H );  $^{13}\text{C NMR}$  (  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$  ) 14 . 77 ( 2 C ), 15 . 01 ( 2 C ), 15 . 03 ( 2 C ), 24 . 61 ( 2 C ), 24 . 74 ( 2 C ), 24 . 88 ( 2 C ), 31 . 69 ( 2 C ), 32 . 71 ( 2 C ), 32 . 81 ( 2 C ), 52 . 25 ( 2 C ), 121 . 42 ( 2 C ), 126 . 48 ( 2 C ), 128 . 81 ( 2 C ), 130 . 52 ( 2 C ), 133 . 85 ( 2 C ), 137 . 50 ( 2 C ), 137 . 90 ( 2 C ), 169 . 78 ( 2 C ) . 元素分析 計算値  $\text{C}_{36}\text{H}_{50}$  : C, 79 . 08 ; H, 9 . 22 . 実験値 : C, 79 . 02 ; H, 9 . 20 . 高分解能質量分析 計算値  $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{O}_4$  546 . 3709 , 実験値 546 . 3709 .

参考例 3

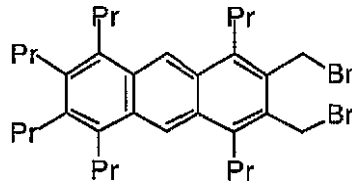


2,3-ビス(ヒドロキシメチル)-1,4,5,6,7,8-ヘキサプロピルアントラセン

参考例2で得られたジメチル 1,4,5,6,7,8-ヘキサプロピルアントラセン-2,3-ジカルボキシレートを用いた。ジメチル 1,4,5,6,7,8-ヘキサプロピルアントラセン-2,3-ジカルボキシレートのジエチルエーテル溶液に、0 にて、水素化リチウムアルミニウムを添加し、次いで、室温に暖め、1時間、攪拌した。室温にて水を添加し、反応を終了させた。次いで、2N硫酸でわずかに酸性にして、エーテルで抽出し、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。シリカゲルを充填剤として、ヘキサンを用いて、カラムクロマトグラフィーを行った。ヘキサンからの再結晶により、6.637g (13.846mmol)の標題化合物が淡黄色固体として得られた。単離収率98%。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 1.11 - 1.26 (m, 18H), 1.58 - 1.68 (m, 4H), 1.74 - 1.81 (m, 8H), 2.78 (t,  $J = 8.3\text{ Hz}$ , 4H), 3.15 (t,  $J = 8.3\text{ Hz}$ , 4H), 3.26 (t,  $J = 8.3\text{ Hz}$ , 4H), 5.00 (s, 4H), 8.75 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 14.81 (2C), 15.05 (4C), 24.56 (2C), 24.94 (2C), 25.08 (2C), 31.37 (2C), 31.75 (2C), 32.81 (2C), 60.18 (2C), 120.44 (2C), 129.30 (2C), 129.74 (2C), 133.03 (2C), 133.62 (2C), 136.42 (2C), 136.85 (2C). 元素分析 計算値  $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_2$ : C, 83.21; H, 10.27. 実験値: C, 83.00; H, 10.50. 高分解能質量分析 計算値  $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_2$  490.3811, 実験値 490.3811.

参考例4

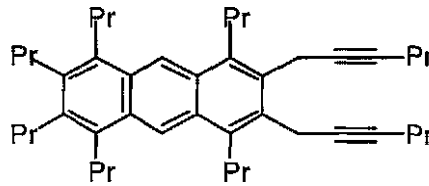


2,3-ビス(ブロモメチル)-1,4,5,6,7,8-ヘキサプロピルアントラセン  
参考例3で得られた2,3-ビス(ヒドロキシメチル)-1,4,5,6,7,8-ヘキサプロピルアントラセンを用いた。2,3-ビス(ヒドロキシメチル)-1,4,5,6,7,8-ヘキサプロピルアントラセン(1eq)のクロロホルム溶液に、室温にて、三臭化リン(1eq)を添加し、次いで、室温にて1時間、攪拌した。次いで、エーテルで抽出し、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を除去し、残渣をヘキサンヘキサンから再結晶し、7.767g (13.120mmol)の標題化合物が淡黄色固体として得られた。単離収率96%。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 1.13 (t,  $J = 7.3\text{ Hz}$ , 6H), 1.20 (t,  $J = 7.2\text{ Hz}$ , 6H), 1.24 (t,  $J = 7.1\text{ Hz}$ , 6H), 1.60 - 1.66 (m, 4H), 1.75 - 1.87 (m, 8H), 2.78 (t,  $J = 8.4\text{ Hz}$ , 4H), 3.15 (t,  $J = 8.3\text{ Hz}$ , 4H), 3.27 (t,  $J = 8.3\text{ Hz}$ , 4H), 4.99 (s, 4H), 8.72 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 14.96 (2C), 15.03 (4C), 24.38 (2C), 24.60 (2C), 24.90 (2C), 29.91 (2C), 31.63 (2C), 31.72 (2C), 32.83 (2C), 120.69 (2C), 129.14 (2C), 129.17 (2C), 130.21 (2C), 133.76 (2C), 137.

43 (2C), 138.69 (2C). 元素分析 計算値  $C_{34}H_{48}Br_2$ : C, 66.23; H, 7.85; Br, 25.92. 実験値: C, 66.35; H, 7.92; Br, 25.85.

参考例 5

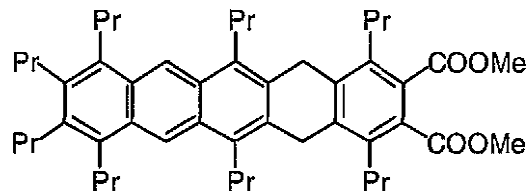


2,3-ビス(2-ヘキシニル)-1,4,5,6,7,8-ヘキサプロピルアントラセン 10

参考例 4 で得られた 2,3-ビス(プロモメチル)-1,4,5,6,7,8-ヘキサプロピルアントラセンを用いた。2,3-ビス(プロモメチル)-1,4,5,6,7,8-ヘキサプロピルアントラセンの THF 溶液に、N,N'-ジメチルプロピレンウレア (DMPU) 及び 1-ペンチニルリチウムを添加した。反応混合物を室温にて 1 時間、攪拌した。3N 塩酸を添加して、反応を終了させた。次いで、エーテルで抽出し、炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄し、そして、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で濃縮した後、残渣をシリカゲルを充填剤として、ヘキサンを用いて、カラムクロマトグラフィーを行った。メタノールからの再結晶により、6.372 g (12.338 mmol) の標題化合物が黄色固体として得られた。単離収率 87%。

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $Me_4Si$ ) 0.93 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6H), 1.12 (t,  $J = 7.3$  Hz, 6H), 1.20 (t,  $J = 7.3$  Hz, 6H), 1.21 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6H), 1.43 - 1.53 (m, 4H), 1.58 - 1.66 (m, 4H), 1.76 - 1.86 (m, 8H), 2.11 (tt,  $J = 2.1, 7.0$  Hz, 4H), 2.77 (t,  $J = 8.3$  Hz, 4H), 3.15 (t,  $J = 8.2$  Hz, 4H), 3.24 (t,  $J = 8.3$  Hz, 4H), 3.86 (t,  $J = 2.1$  Hz, 4H), 8.69 (s, 2H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $Me_4Si$ ) 13.47 (2C), 14.97 (2C), 15.05 (4C), 20.11 (2C), 20.95 (2C), 22.38 (2C), 24.09 (2C), 24.54 (2C), 24.96 (2C), 31.78 (2C), 31.90 (2C), 32.81 (2C), 78.57 (2C), 80.99 (2C), 119.71 (2C), 129.19 (2C), 129.31 (2C), 131.17 (2C), 133.55 (2C), 134.55 (2C), 136.20 (2C). 元素分析 計算値  $C_{44}H_{62}$ : C, 89.43; H, 10.57. 実験値: C, 89.17; H, 10.78.

参考例 6



ジメチル 5,14-ジヒドロ-1,4,6,8,9,10,11,13-オクタプロピルペンタセン-2,3-ジカルボキシレート 40

参考例 1 と同様の反応を行った。ビス( $^5$ -シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム (1.2 mmol) 及び THF (10 ml) をシュレンク管に投入した。この溶液を -78 に冷却し、次いで、n-ブチルリチウム (2.4 mmol) を添加した。この溶液を -78 にて 1 時間、攪拌し、ビス( $^5$ -シクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウムを得た。

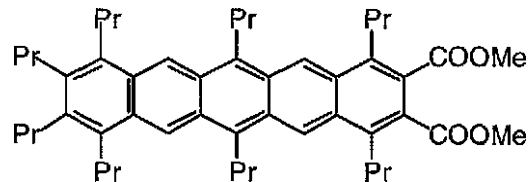
-78 にて、この反応混合物に、参考例 5 で得られた、2,3-ビス(2-ヘキシニル)-1,4,5,6,7,8-ヘキサプロピルアントラセン (1.0 mmol) を添加し、次いで、室温にまで暖め、1 時間、放置し、1-ジルコナシクロペンタ-2,4-ジエ 50

ン誘導体を得た。

こうして得られた、1-ジルコナシクロペンタ-2,4-ジエン(1.0 mmol)誘導体のTHF(10 ml)溶液に、室温にて、CuCl(2.0 mmol)及びジメチルアセチレンジカルボキシレート(3.0 mmol)を添加し、さらに、室温にて1時間、攪拌した。次いで、3N塩酸を添加し、反応を終了させた。次いで、エーテルで抽出し、炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄し、そして、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で濃縮した後、残渣について、シリカゲルを用いた短いカラムクロマトグラフィー(溶離液、CHCl<sub>3</sub>)の後、クロロホルム及びメタノールの混合溶媒から再結晶し、5.528 g(10.782 mmol)の標題化合物がクリーム状固体として得られた。単離収率70%。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 1.11(t, J=7.2 Hz, 6H), 1.13(t, J=7.1 Hz, 6H), 1.22(t, J=7.3 Hz, 6H), 1.23(t, J=7.3 Hz, 6H), 1.61-1.73(m, 8H), 1.78-1.86(m, 8H), 2.79(t, J=8.3 Hz, 4H), 2.84(t, J=8.2 Hz, 4H), 3.17(t, J=8.2 Hz, 4H), 3.32(t, J=8.4 Hz, 4H), 3.85(s, 6H), 4.11(s, 4H), 8.72(s, 2H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 14.66(2C), 14.93(2C), 15.03(2C), 15.06(2C), 24.31(2C), 24.52(2C), 24.60(2C), 24.96(2C), 30.39(2C), 31.30(2C), 31.78(2C), 32.80(2C), 32.89(2C), 52.18(2C), 119.57(2C), 128.82(2C), 129.17(2C), 130.23(2C), 131.12(2C), 131.68(2C), 133.50(2C), 135.11(2C), 136.20(2C), 139.80(2C), 169.48(2C). 元素分析 計算値C<sub>50</sub>H<sub>68</sub>O<sub>4</sub>: C, 81.69; H, 9.46. 実験値: C, 81.92; H, 9.35。

実施例1



ジメチル 1,4,6,8,9,10,11,13-オクタプロピルペンタセン-2,3-ジカルボキシレート

クロラニル(0.054 g, 0.22 mmol)を、参考例6で得られたジメチル 5,14-ジヒドロ-1,4,6,8,9,10,11,13-オクタプロピルペンタセン-2,3-ジカルボキシレート(0.147 g, 0.2 mmol)のベンゼン溶液(5 ml)に添加した。次いで、混合物を24時間、リフラックスした。濃縮後、クロロホルムを残渣に添加し、濾過した。濃縮後、ベンゼンから再結晶することにより、0.048 gの標題化合物が青色固体として得られた。単離収率33%。

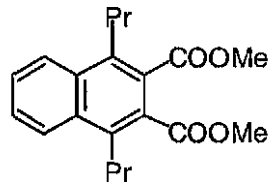
<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 1.15(t, J=7.2 Hz, 6H), 1.20(t, J=7.3 Hz, 6H), 1.27(t, J=7.5 Hz, 6H), 1.29(t, J=7.4 Hz, 6H), 1.62-1.68(m, 4H), 1.85-2.07(m, 12H), 2.78(t, J=7.5 Hz, 4H), 3.22-3.26(m, 8H), 3.90(bs, 4H), 3.94(s, 6H), 9.06(s, 2H), 9.17(s, 2H); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 14.85(2C), 15.05(2C), 15.13(4C), 24.36(2C), 24.60(2C), 24.87(2C), 25.11(2C), 31.33(2C), 31.76(2C), 32.67(2C), 32.85(2C), 52.26(2C), 120.08(2C), 122.74(2C), 126.23(2C), 127.57(2C), 127.76(2C), 128.35(2C), 129.91(2C), 133.37(2C),



133.76 (2C), 136.77 (2C), 138.13 (2C), 169.65 (2C). 高分解能質量分析 計算値  $C_{50}H_{66}O_4$  730.4961, 実験値 730.4995。

参考例2の標題化合物から始まり、参考例3の表題化合物、参考例4の表題化合物を経て得られる参考例5の表題化合物を経、続いて参考例6の表題化合物を経て、実施例1の標題化合物を合成するまでのスキームを図2に示す。

参考例7



10

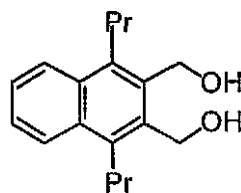
ジメチル 1,4-ジプロピルナフタレン-2,3-ジカルボキシレート

2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン (1.362 g, 6.0 mmol) をジメチル 1,4-ジプロピル-5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン-2,3-ジカルボキシレート (0.665 g, 2.0 mmol) のベンゼン溶液 (20 ml) に添加した。次いで、混合物を24時間、リフラックスした。濾過後、混合物中の溶媒を真空下、除去した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル/ヘキサン, 1/20) により、0.464 g の標題化合物が無色結晶として得られた。GC 収率 87%。単離収率 71%。

20

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $Me_4Si$ ) 1.05 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6H), 1.71 - 1.81 (m, 4H), 3.07 (t,  $J = 8.1$  Hz, 4H), 3.91 (s, 6H), 7.60 (dd,  $J = 3.4, 6.5$  Hz, 2H), 8.12 (dd,  $J = 3.4, 6.5$  Hz, 2H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $Me_4Si$ ) 14.52 (2C), 24.64 (2C), 32.20 (2C), 52.26 (2C), 125.53 (2C), 127.28 (2C), 128.25 (2C), 132.42 (2C), 136.85 (2C), 169.53 (2C). 元素分析 計算値  $C_{20}H_{24}O_4$ : C, 73.15; H, 7.37. 実験値: C, 73.10; H, 7.44。

参考例8



30

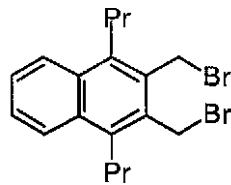
2,3-ビス(ヒドロキシメチル)-1,4-ジプロピルナフタレン

参考例7で得られたジメチル 1,4-ジプロピルナフタレン-2,3-ジカルボキシレートを参考例3と同様に、水素化リチウムアルミニウムで処理した。これにより、0.219 g (0.898 mmol) の標題化合物が白色固体として得られた。エーテル/ヘキサンからの再結晶により、少量の標題化合物が元素分析用に得られた。単離収率 90%。

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $Me_4Si$ ) (t,  $J = 7.3$  Hz, 6H), 1.59 - 1.67 (m, 4H), 3.08 (t,  $J = 8.2$  Hz, 4H), 3.51 (bs, 2H), 4.87 (s, 4H), 7.47 (dd,  $J = 3.3, 6.5$  Hz, 2H), 8.04 (dd,  $J = 3.3, 6.5$  Hz, 2H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $Me_4Si$ ) 14.52 (2C), 24.96 (2C), 31.52 (2C), 59.71 (2C), 125.05 (2C), 125.77 (2C), 132.12 (2C), 134.53 (2C), 136.48 (2C). 元素分析 計算値  $C_{18}H_{24}O_2$ : C, 79.37; H, 8.88. 実験値: C, 79.43; H, 9.01。

40

参考例9

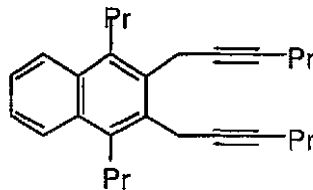


## 2,3-ビス(ブロモメチル)-1,4-ジプロピルナフタレン

参考例 8 で得られた 2,3-ビス(ヒドロキシメチル)-1,4-ジプロピルナフタレンを参考例 4 と同様に三臭化リンで処理した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン, 1/50)により 0.115 g (0.4 mmol) の標題化合物が白色固体として得られた。単離収率 7.2%。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 1.14 (t,  $J = 7.3$  Hz, 6 H), 1.75 (bs, 4 H), 3.12 (t,  $J = 8.3$  Hz, 4 H), 4.92 (s, 4 H), 7.49 (dd,  $J = 3.3, 6.5$  Hz, 2 H), 8.02 (dd,  $J = 3.3, 6.5$  Hz, 2 H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 14.77 (2 C), 24.37 (2 C), 29.01 (2 C), 31.11 (2 C), 125.17 (2 C), 126.59 (2 C), 130.91 (2 C), 132.44 (2 C), 138.44 (2 C). 元素分析 計算値  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Br}_2$ : C, 54.30; H, 5.57; Br, 40.13. 実験値: C, 54.21; H, 5.57; Br, 40.24。

参考例 10

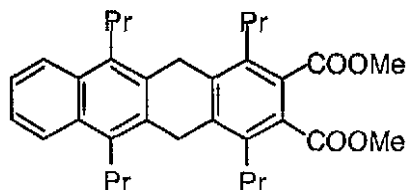


## 2,3-ビス(2-ヘキシニル)-1,4-ジプロピルナフタレン

参考例 9 で得られた 2,3-ビス(ブロモメチル)-1,4-ジプロピルナフタレンを参考例 5 と同様に  $N, N'$ -ジメチルプロピレンウレア (DMPU) 及び 1-ペンチニルリチウムで処理した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン, 1/50)により 1.661 g (4.787 mmol) の標題化合物が白色固体として得られた。単離収率 9.3%。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 0.91 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6 H), 1.12 (t,  $J = 7.3$  Hz, 6 H), 1.40 - 1.49 (m, 4 H), 1.68 - 1.78 (m, 4 H), 2.07 (tt,  $J = 2.1, 7.0$  Hz, 4 H), 3.10 (t,  $J = 8.3$  Hz, 4 H), 3.84 (t,  $J = 2.1$  Hz, 4 H), 7.41 (dd,  $J = 3.3, 6.5$  Hz, 2 H), 8.01 (dd,  $J = 3.3, 6.5$  Hz, 2 H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 13.43 (2 C), 14.77 (2 C), 19.96 (2 C), 20.88 (2 C), 22.32 (2 C), 24.11 (2 C), 31.40 (2 C), 78.25 (2 C), 80.95 (2 C), 124.64 (2 C), 125.02 (2 C), 131.66 (2 C), 132.48 (2 C), 134.99 (2 C). 元素分析 計算値  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}$ : C, 90.26; H, 9.74. 実験値: C, 90.13; H, 9.86。

参考例 11



## ジメチル 5,12-ジヒドロ-1,4,6,11-テトラプロピルナフタセン-2,3-ジカルボキシレート

参考例 10 で得られた 2,3-ビス(2-ヘキシニル)-1,4-ジプロピルナフタレン

10

20

30

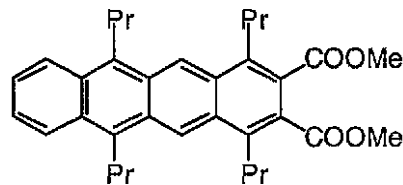
40

50

を参考例 1 と同様にして、ビス( 5 - シクロペンタジエニル )ジブチルジルコニウムと反応させ、次いで、この反応物のまま、室温にて、CuCl 及びジメチルアセチレンジカルボキシレートを追加し、さらに、室温にて 1 時間、攪拌した。次いで、3 N 塩酸を追加し、反応を終了させた。次いで、エーテルで抽出し、炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄し、そして、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で濃縮した後、残渣について、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン, 1/10)により、1.790 g (4.458 mmol) の標題化合物が淡黄色固体として得られた。単離収率 78%。標題化合物の X 線結晶構造解析を図 3 に示す。

$^1\text{H NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 1.09 (t, J = 7.3 Hz, 6H), 1.16 (t, J = 7.3 Hz, 6H), 1.65 - 1.75 (m, 8H), 2.82 (t, J = 8.2 Hz, 4H), 3.19 (t, J = 8.2 Hz, 4H), 3.84 (s, 6H), 4.08 (s, 4H), 7.45 (dd, J = 3.2, 6.6 Hz, 2H), 8.06 (dd, J = 3.4, 6.5 Hz, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 14.63 (2C), 14.76 (2C), 24.27 (2C), 24.53 (2C), 30.21 (2C), 30.85 (2C), 32.85 (2C), 52.20 (2C), 124.52 (2C), 124.86 (2C), 130.22 (2C), 131.07 (2C), 132.35 (2C), 132.39 (2C), 135.12 (2C), 139.55 (2C), 169.44 (2C). 元素分析 計算値 C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>: C, 79.34; H, 8.22. 実験値: C, 79.21; H, 8.36.

## 実施例 2



ジメチル 1, 4, 6, 11 - テトラプロピルナフタセン - 2, 3 - ジカルボキシレート  
参考例 11 で得られたジメチル 5, 12 - ジヒドロ - 1, 4, 6, 11 - テトラプロピル  
ナフタセン - 2, 3 - ジカルボキシレートを用いた。

2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシアノベンゾキノン (0.050 g, 0.22 mmol) を 1, 4 - ジオキサン (5 ml) のジメチル 5, 12 - ジヒドロ - 1, 4, 6, 11 -  
テトラプロピルナフタセン - 2, 3 - ジカルボキシレート (0.103 g, 0.2 mmol) 溶液に添加した。次いで、混合物を 3 時間、リフラックスした。濾過後、混合物中の  
溶媒を真空化、除去した。クロロホルムを追加し、再度、濾過した。クロロホルム/メタ  
ノールからの再結晶により、0.076 g の標題化合物が赤色針状結晶として得られた。  
NMR 収率 97%。単離収率 71%。標題化合物の X 線結晶構造解析を図 4 に示す。

$^1\text{H NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 1.19 (t, J = 7.3 Hz, 6H), 1.23 (t, J = 7.3 Hz, 6H), 1.92 - 1.86 (m, 8H), 3.26 (t, J = 8.1 Hz, 4H), 3.72 (t, J = 8.1 Hz, 4H), 3.94 (s, 6H), 7.46 (dd, J = 3.2, 7.0 Hz, 2H), 8.31 (dd, J = 3.2, 7.0 Hz, 2H), 9.19 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 14.81 (2C), 14.89 (2C), 24.67 (2C), 24.89 (2C), 30.73 (2C), 32.72 (2C), 52.25 (2C), 122.65 (2C), 125.12 (2C), 125.39 (2C), 126.67 (2C), 128.44 (2C), 128.77 (2C), 129.63 (2C), 134.16 (2C), 137.87 (2C), 169.58 (2C). 元素分析 計算値 C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>: C, 79.65; H, 7.86. 実験値: C, 79.43; H, 8.01. 高分解能  
質量分析 計算値 C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub> 512.2937, 実験値 512.2937.

参考例 7 の標題化合物から始まり、参考例 8 を経て得られる参考例 9 の表題化合物を経、  
続いて参考例 10 の表題化合物を経て、更に、参考例 11 の表題化合物を経て、実施例 2  
の標題化合物を合成するまでのスキームを図 5 に示す。

10

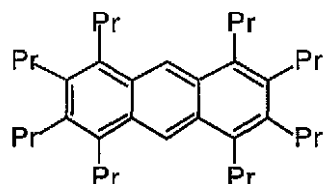
20

30

40

50

## 参考例 1 2



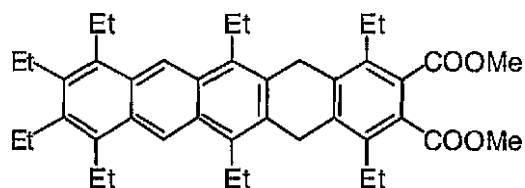
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタプロピルアントラセン

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタプロピル - 9, 10 - ジヒドロアントラセン (0.208 g, 0.400 mmol) のベンゼン (5 ml) 溶液に 2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシアノキノンを (0.100 g, 0.440 mmol) を加え、1 時間加熱還流した。ろ過をしてヒドロキノンを除き、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル / ヘキサン, 99 / 1) で精製すると標題化合物が白色固体 (0.164 g) として得られた。単離収率 79%。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 1.11 (t,  $J = 7.3$  Hz, 12 H), 1.20 (t,  $J = 7.3$  Hz, 12 H), 1.60 - 1.66 (m, 8 H), 1.77 - 1.83 (m, 8 H), 2.77 (t,  $J = 7.7$  Hz, 4 H), 3.15 (t,  $J = 8.2$  Hz, 8 H), 8.66 (s, 2 H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 15.06 (4 C), 15.09 (4 C), 24.57 (4 C), 25.02 (4 C), 31.83 (4 C), 32.83 (4 C), 119.40 (2 C), 129.03 (4 C), 133.47 (4 C), 135.80 (4 C). 元素分析 計算値  $\text{C}_{38}\text{H}_{58}$ : C, 88.65; H, 11.35. 実験値: C, 88.76; H, 11.36。

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタプロピル - 9, 10 - ジヒドロアントラセン (0.155 g, 0.300 mmol) のベンゼン (5 ml) 溶液に 2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシアノキノンを (0.075 g, 0.440 mmol) を加え、室温で 1 時間撈拌した。反応溶液を NMR 測定したところ、生成物は 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタプロピルアントラセン (NMR 収率 49%) と Diels-Alder 付加物 (NMR 収率 30%) であり、原料が 23% 残っていた。

## 参考例 1 3



$\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{O}_4$   
Exact Mass: 620.3866  
Mol. Wt.: 620.8599  
C, 81.25; H, 8.44; O, 10.31

ジメチル 1, 4, 6, 8, 9, 10, 11, 13 - オクタエチル - 5, 14 - ジヒドロペンタセン - 2, 3 - ジカルボキシレート

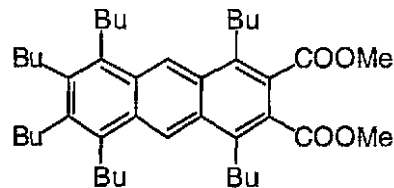
参考例 2 ~ 6 と同様の手順により、標題化合物を得た。参考例 2 では、ジメチル 1, 4, 5, 6, 7, 8 - ヘキサプロピル - 9, 10 - ジヒドロアントラセン - 2, 3 - ジカルボキシレートをを用いたのに対し、参考例 1 3 では、ジメチル 1, 4, 5, 6, 7, 8 - ヘキサエチル - 9, 10 - ジヒドロアントラセン - 2, 3 - ジカルボキシレートをを用いた。

最終段階では、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー (Et<sub>2</sub>O / ヘキサン, 1 / 10) により 124 mg (0.50 mmol) の標題化合物が無色単結晶として得られた。単離収率 40%。標題化合物の X 線結晶構造解析を図 6 に示す。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 1.27 - 1.36 (m, 12 H), 1.41 - 1.48 (m, 12 H), 2.86 - 2.96 (m, 8 H), 3.24 - 3.32 (m, 4 H), 3.39 - 3.47 (m, 4 H), 3.86 (s, 6 H), 4.18 (s

, 4 H), 8.79 (s, 2 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 15.22, 15.49, 15.63, 15.89, 21.87, 22.00, 22.99, 23.95, 29.95, 52.29, 119.49, 128.55, 128.99, 130.12, 130.75, 133.11, 134.78, 136.43, 137.10, 139.66, 169.53. 高分解能質量分析 計算値 C<sub>42</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub>: 620.3866, 実験値: 620.3869。

#### 参考例 14



C<sub>42</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub>  
Exact Mass: 630.4648  
Mol. Wt.: 630.9393  
C, 79.95; H, 9.90; O, 10.14

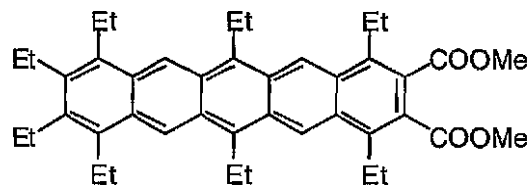
ジメチル 1, 4, 5, 6, 7, 8 - ヘキサブチルアントラセン - 2, 3 - ジカルボキシレート

参考例 2 と同様の手順で行った。参考例 2 では、ジメチル 1, 4, 5, 6, 7, 8 - ヘキサプロピル - 9, 10 - ジヒドロアントラセン - 2, 3 - ジカルボキシレートを用いたのに対し、参考例 14 では、ジメチル 1, 4, 5, 6, 7, 8 - ヘキサブチル - 9, 10 - ジヒドロアントラセン - 2, 3 - ジカルボキシレートを用いた。

最終段階では、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー (Et<sub>2</sub>O / ヘキサン, 1 / 10) により、1764 mg (3 mmol) の標題化合物が淡黄色固体として得られた。単離収率 93%。

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 0.98 - 1.08 (m, 18 H), 1.52 - 1.82 (m, 24 H), 2.78 - 2.85 (m, 4 H), 3.16 - 3.26 (m, 8 H), 3.92 (s, 6 H), 8.84 (s, 2 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 13.94, 14.04, 14.1, 23.47, 23.59, 23.72, 29.13, 30.16, 30.39, 33.56, 33.67, 52.30, 121.40, 126.41, 128.81, 130.55, 133.91, 137.64, 137.94. 高分解能質量分析 計算値 C<sub>42</sub>H<sub>62</sub>O<sub>4</sub>: 630.4648, 実験値: 630.4645。

#### 実施例 3



C<sub>42</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>  
Exact Mass: 618.3709  
Mol. Wt.: 618.8440  
C, 81.51; H, 8.14; O, 10.34

ジメチル 1, 4, 6, 8, 9, 10, 11, 13 - オクタエチルペンタセン - 2, 3 - ジカルボキシレート

参考例 13 で得られた化合物の 1, 4 - ジオキサン溶液をクロラニルにて脱水素化した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー (まず、Et<sub>2</sub>O / ヘキサン, 1 / 5 で分離し、次いで、クロロホルム 100% で分離した) により、80 mg (0.5 mmol) の標題化合物が深い青色の固体として得られた。単離収率 26%。

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 1.32 (t, J = 7.4 Hz, 6 H), 1.48 - 1.58 (m, 12 H), 1.66 (t, J = 7.5 Hz, 6 H), 2.90 (q, J = 7.5 Hz, 4 H), 3.33 (q, J = 7.5 Hz, 8 H), 3.95 (s

, 6 H), 4.03 (q, J = 7.5 Hz, 4 H), 9.16 (s, 2 H), 9.26 (s, 2 H).  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 15.36, 15.66, 15.79, 15.87, 22.03, 22.21, 23.09, 23.80, 52.34, 119.92, 122.57, 126.05, 127.28, 127.47, 128.20, 129.78, 134.66, 135.20, 137.69, 139.42, 169.69. 高分解能質量分析 計算値 C<sub>42</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>: 618.3709, 実験値: 618.3680.

以上から、本発明の方法によれば、縮合多環芳香族化合物中の環の数が少ないうちに、これに適切な置換基を導入して溶解度を向上させ、これによって更なる合成を進め、溶解度を維持したまま、ポリアセンの環の数を増やしていくことができることがわかる。

次に、置換基の導入と得られるポリアセン誘導体の収率との関係について検討した実験結果を示す。

#### 参考例 15

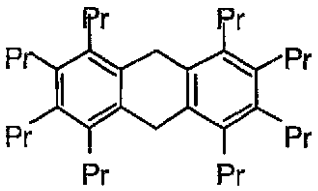
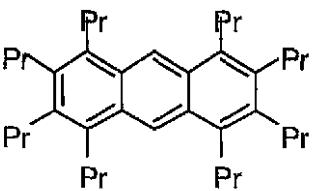
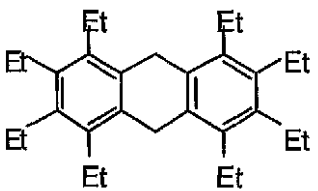
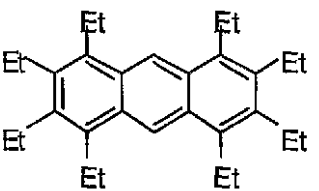
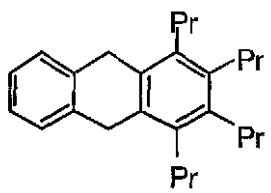
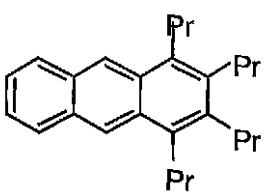
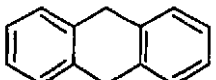
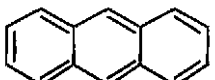
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタプロピルアントラセン

9, 10 - ジヒドロ - 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタプロピルアントラセンのヘキサン溶液に室温で 2.2 当量の n-BuLi と 2.2 当量のテトラメチルエチレンジアミンを加え、50 で 3 時間加熱した。反応溶液を室温に冷やし、1.1 当量のヨウ化メチルを加え 1 時間攪拌すると標題化合物が NMR 収率 98% で生成した。3N 塩酸で処理し、これを飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗って有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を減圧下で除くと、純粋な標題化合物が 96% の収率で得られた。

この場合、カラムクロマトグラフィーなどの精製は不要であった。

同様な実験手順で多置換ジヒドロアントラセンの芳香族化を行った。結果を表 1 に示す。

表 1

ジヒドロアントラセン	アントラセン	収率(%)
		98 (96)
		94 (90)
		96 (92)
		47 (43)

表中、収率は、NMR 収率であり、括弧内は単離収率である。

表 1 から明らかかなように、リチウム化剤と脱リチウム試薬との組合せの系では、置換基が導入されたポリヒドロポリアセンに非常に有効であり、置換基のないジヒドロアントラセンでは 47% であった。

つぎにさまざまなリチウム化剤と脱リチウム試薬との組合せについて検討した実験結果を表2に示す。なお、表中、リチウム化剤を「RM」と表し、脱リチウム試薬を「R'X」と表した。

表2

RM	R'X	時間/h	収率/%
<i>n</i> -BuLi	MeI	1	98 (96)
	PrI	24	45 (40)
	BuBr	24	35 (31)
<i>sec</i> -BuLi	MeI	1	96 (92)
<i>tert</i> -BuLi	MeI	1	95 (92)
MeLi	MeI	1	40 (33)
PhLi	MeI	1	91 (86)
EtMgBr	MeI	1	N. R.

表中、収率は、NMR収率であり、括弧内は単離収率である。

PrI、BuBrでは収率が悪く、RM/MeIで良いことがわかる。また、リチウム化剤として*n*-BuLi、*sec*-BuLi、*tert*-BuLi、PhLiが用いることができる。

リチウム化剤と脱リチウム試薬との組合せは、Pd/C、トリチルカチオン、*n*-BuLi/CdCl<sub>2</sub>、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノキノンによる芳香族化と比べていくつかの優れた点がある。Pd/Cでは200、300といった高温が必要であり、トリチルカチオンでは強酸を用いなければならないため転位反応など副反応が起こりやすい。これに対して、リチウム化剤と脱リチウム試薬との組合せは、温和な条件で反応が進行する。*n*-BuLi/CdCl<sub>2</sub>では有毒な金属塩の添加が必須である。2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノキノン、クロラニルなどのキノンによる芳香族化では、先にも述べたように多置換アントラセンはDiels-Alder反応してしまうために副生成物が生成してしまう(反応温度、キノンの量などをコントロールすると改善される。)という問題がある。しかし、本反応ではこのような副反応を起こさない。

リチウム化剤と脱リチウム試薬との組合せは、次のような特徴を持っている。(1)高い反応温度が必要としない。(2)短い時間で反応は進行し、多置換ポリヒドロポリアセンの芳香族化において良い収率が得られる。(3)簡単な後処理で純度の高い生成物が得られる。

#### 参考例16

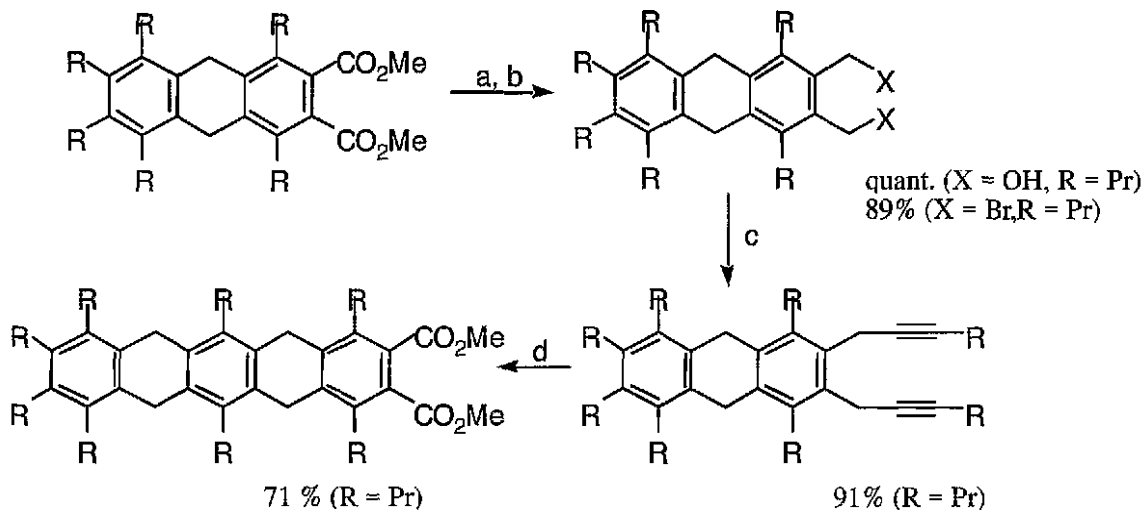
下記のスキームにより、炭化水素縮合環を得ることができる。この炭化水素縮合環は、更に、芳香族化してポリアセンを得ることができる。

10

20

30

40



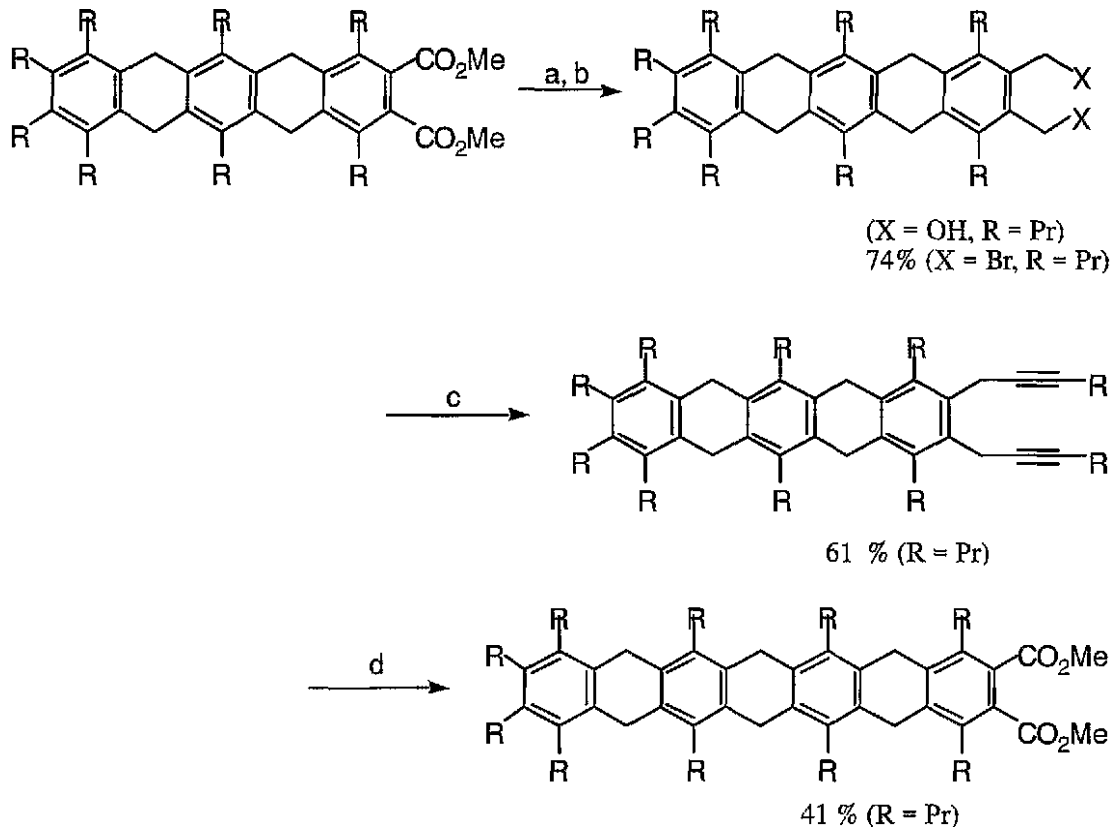
10

(式中、(a)は、水素化リチウムアルミニウムを0にて作用させ、除々に温度を室温に暖めたことを示す。(b)は、臭素化リンを室温にて作用させたことを示す。(c)は、式R-C≡C-Liで示されるアルキニルリチウムを、THF溶媒中、N,N'-ジメチルプロピレンウレアの存在下、作用させたことを示す。(d)は、THF溶媒中のビスシクロペンタジエニルジルコニウムジブチルを、-78で作用させ、次いで、室温に暖めた後、CuClの存在下、ジメチルアセチレンカルボキシレートを作用させたことを示す。)

20

参考例17

下記のスキームにより、炭化水素縮合環を得ることができる。この炭化水素縮合環は、更に、芳香族化してポリアセンを得ることができる。



30

40

(式中、(a)は、水素化リチウムアルミニウムを0にて作用させ、除々に温度を室温に暖めたことを示す。(b)は、臭素化リンを室温にて作用させたことを示す。(c)は、式R-C≡C-Liで示されるアルキニルリチウムを、THF溶媒中、N,N'-ジメチルプロピレンウレアの存在下、作用させたことを示す。(d)は、THF溶媒中のビスシクロペンタジエニルジルコニウムジブチルを、-78で作用させ、次いで、室温に暖め

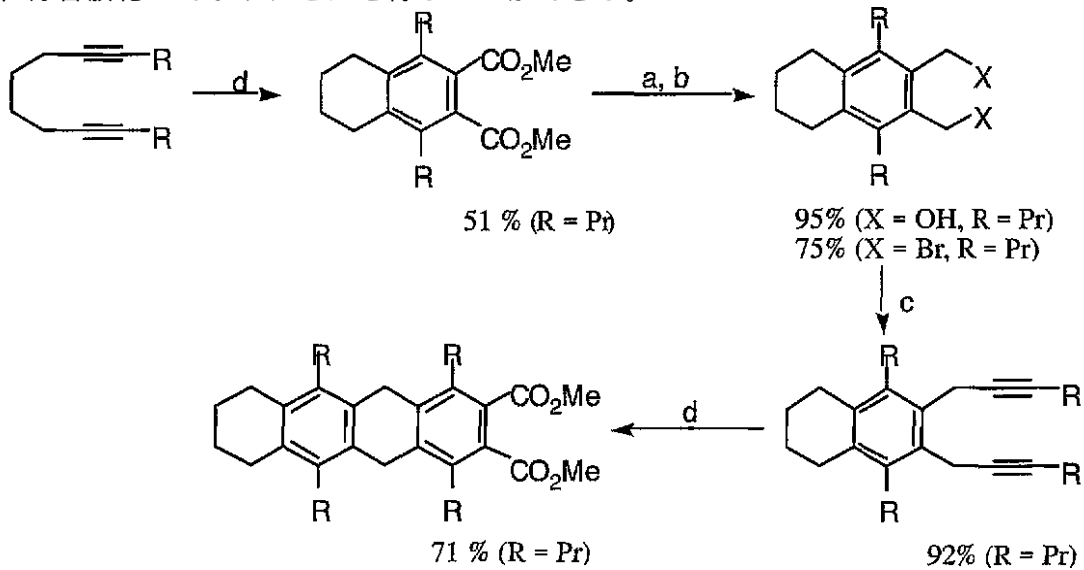
50



た後、 $CuCl$ の存在下、ジメチルアセチレンカルボキシレートを作用させたことを示す。  
 )

参考例 18

下記のスキームにより、炭化水素縮合環を得ることができる。この炭化水素縮合環は、更に、芳香族化してポリアセンを得ることができる。



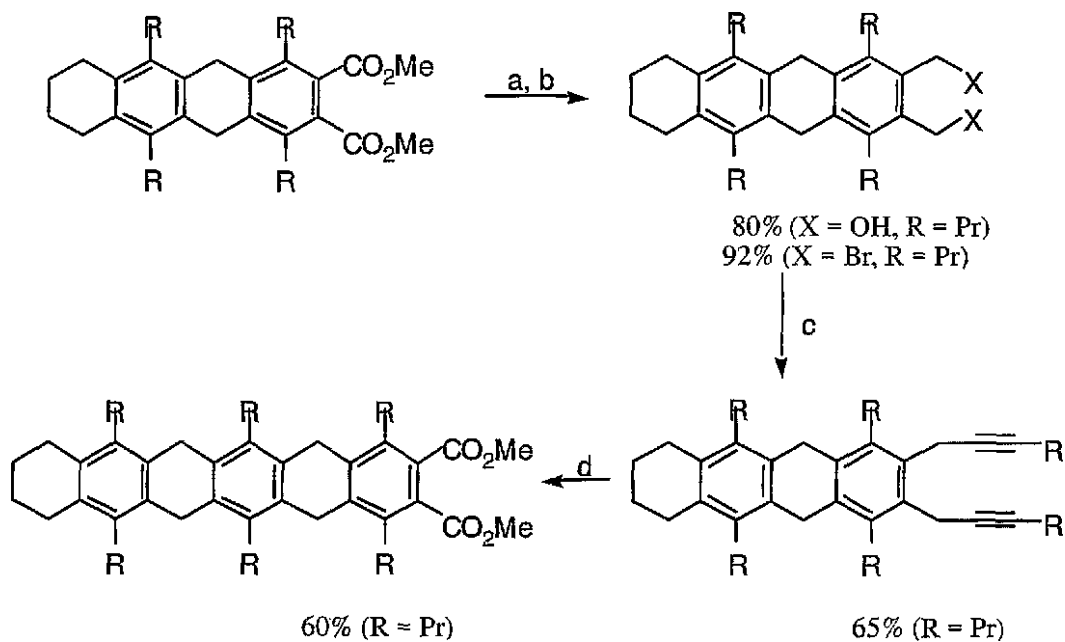
10

20

(式中、(a)は、水素化リチウムアルミニウムを0にて作用させ、除々に温度を室温に暖めたことを示す。(b)は、臭素化リンを室温にて作用させたことを示す。(c)は、式 $R-C\equiv C-Li$ で示されるアルキニルリチウムを、THF溶媒中、N,N'-ジメチルプロピレンウレアの存在下、作用させたことを示す。(d)は、THF溶媒中のビスシクロペンタジエニルジルコニウムジブチルを、 $-78^\circ C$ で作用させ、次いで、室温に暖めた後、 $CuCl$ の存在下、ジメチルアセチレンカルボキシレートを作用させたことを示す。  
 )

参考例 19

下記のスキームにより、炭化水素縮合環を得ることができる。この炭化水素縮合環は、更に、芳香族化してポリアセンを得ることができる。



30

40

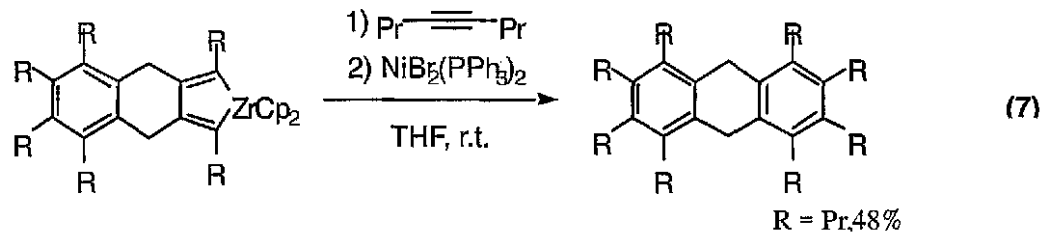
(式中、(a)は、水素化リチウムアルミニウムを0にて作用させ、除々に温度を室温に暖めたことを示す。(b)は、臭素化リンを室温にて作用させたことを示す。(c)は、式 $R-C\equiv C-Li$ で示されるアルキニルリチウムを、THF溶媒中、N,N'-ジメチ

50

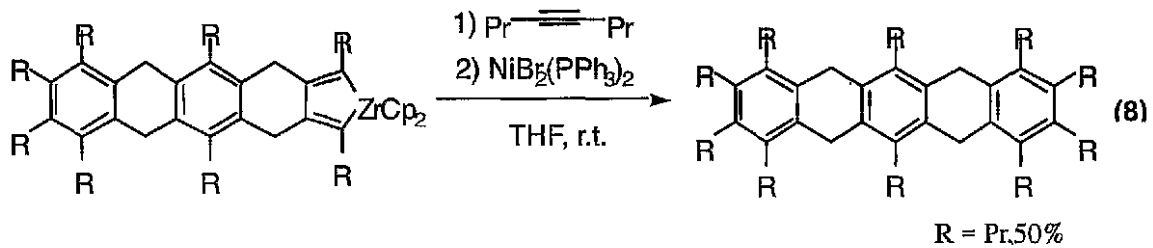
ルプロピレンウレアの存在下、作用させたことを示す。(d)は、THF溶媒中のビスシクロペンタジエニルジルコニウムジブチルを、 $-78^{\circ}\text{C}$ で作用させ、次いで、室温に暖めた後、CuClの存在下、ジメチルアセチレンカルボキシレートを作作用させたことを示す。

### 参考例 20

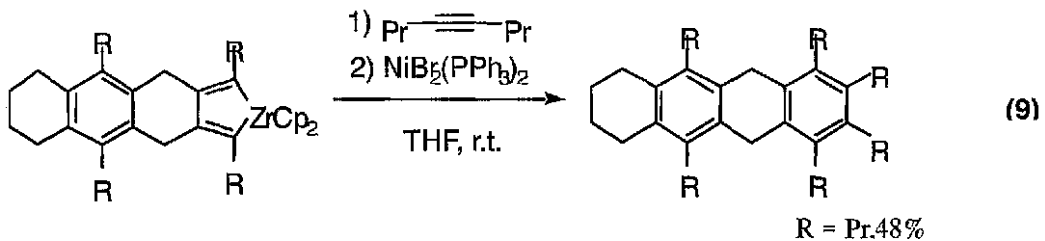
下記のスキームにより、炭化水素縮合環を得ることができる。この炭化水素縮合環は、更に、芳香族化してポリアセンを得ることができる。



10



20



このスキームでは、下記の手順を用いた。Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (1.2 eq) の THF 溶液をドライアイス-アセトン浴で  $-78^{\circ}\text{C}$  にし、n-BuLi (2.4 eq) のヘキサン溶液を加えた。反応溶液を  $-78^{\circ}\text{C}$  で1時間保ち、これにアルキンを加え室温まで昇温した。

30

そのまま室温で1~3時間保つと、ジルコナシクロペンタジエンが生成した。このジルコナシクロペンタジエン (1.0 eq) の THF 溶液に4-オクチン (1.5 eq) とジプロモビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II) (2.0 eq) を室温に加えた。

24時間の後3N塩酸で処理し、適当な溶媒で抽出した。有機層を1つにして飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水で洗い、硫酸マグネシウムで乾燥させた。エバポレーターで溶媒を除いた後、適当な精製方法により環化生成物を得た。

9, 10-ジヒドロ-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタプロピルアントラセン

出発物質 (0.407 g, 1.00 mmol) を用い、上に述べた方法で実験を行った。

シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル/ヘキサン, 1/99) をし、得られた

40

固体をエタノールで洗うことで9, 10-ジヒドロ-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタプロピルアントラセンが白色粉末 (0.251 g) として得られた。単離収率 8%。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 1.05 (t, J = 7.3 Hz, 12H)

, 1.12 (t, J = 7.3 Hz, 12H), 1.47 - 1.61 (m, 16H), 2.54 (t, J = 8.4 Hz, 8H), 2.70 (t, J = 8.4 Hz, 8H), 3.80 (s, 4H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 15.06 (4C), 15.12 (4C), 24.57 (4C), 25.10 (4C), 29.90 (2C), 32.26 (4C), 32.31 (4C), 134.33 (4C), 134.93 (4C), 136.30 (4C). 元素分析 計算値 C<sub>38</sub>H<sub>60</sub>: C, 88.30; H, 11

50

. 70 . 実験値 : C , 88 . 45 ; H , 11 . 67 .

1 , 2 , 3 , 4 , 6 , 8 , 9 , 10 , 11 , 13 - デカプロピル - 5 , 7 , 12 , 14 - テトラヒドロペンタセン

出発物質 ( 1 . 19 g , 2 . 00 mmol ) を用い、上に述べた方法で実験を行った。クロロホルム / メタノールの混合溶媒から再結晶することで 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , 8 , 9 , 10 , 11 , 13 - デカプロピル - 5 , 7 , 12 , 14 - テトラヒドロペンタセンが白色粉末 ( 0 . 699 g ) として得られた。単離収率 50 % .

$^1\text{H}$  NMR (  $\text{CDCl}_3$  ,  $\text{Me}_4\text{Si}$  ) 1 . 03 - 1 . 18 ( m , 30 H ) , 1 . 51 - 1 . 59 ( m , 20 H ) , 2 . 55 ( t ,  $J = 7 . 8 \text{ Hz}$  , 8 H ) , 2 . 71 ( t ,  $J = 7 . 7 \text{ Hz}$  , 8 H ) , 2 . 90 ( t ,  $J = 7 . 7 \text{ Hz}$  , 4 H ) , 3 . 87 ( s , 8 H ) ;  $^{13}\text{C}$  NMR (  $\text{CDCl}_3$  ,  $\text{Me}_4\text{Si}$  ) 14 . 98 ( 2 C ) , 15 . 06 ( 4 C ) , 15 . 08 ( 4 C ) , 24 . 29 ( 2 C ) , 24 . 54 ( 4 C ) , 25 . 11 ( 4 C ) , 29 . 85 ( 4 C ) , 31 . 93 ( 2 C ) , 32 . 22 ( 4 C ) , 32 . 26 ( 4 C ) , 133 . 06 ( 2 C ) , 133 . 66 ( 4 C ) , 133 . 95 ( 4 C ) , 135 . 00 ( 4 C ) , 136 . 29 ( 4 C ) . 元素分析 計算値  $\text{C}_{52}\text{H}_{78}$  : C , 88 . 82 ; H , 11 . 18 . 実験値 : C , 88 . 92 ; H , 11 . 37 .

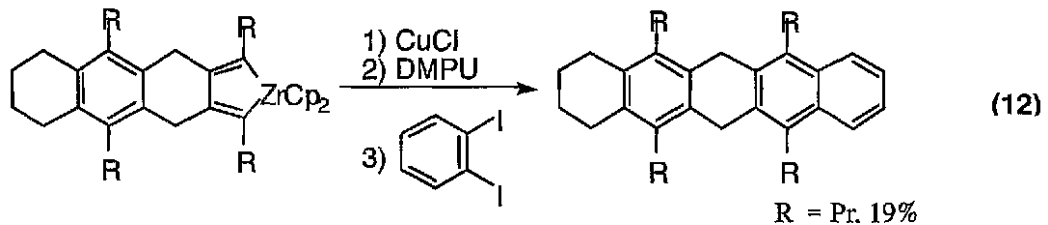
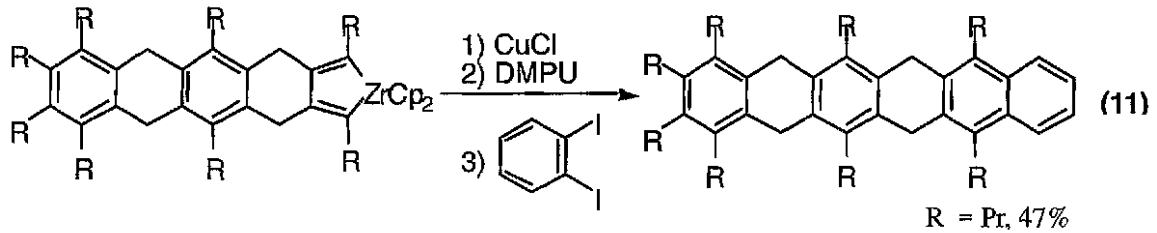
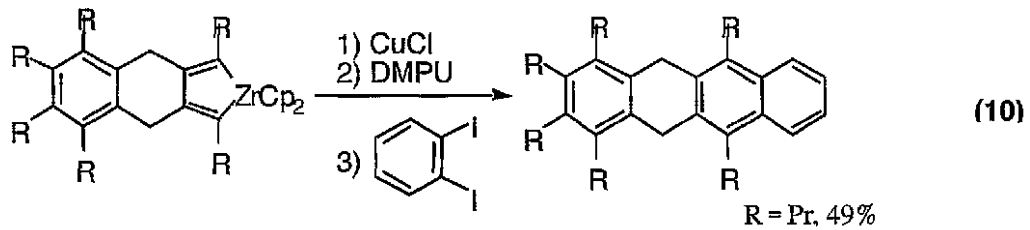
5 , 7 , 8 , 9 , 10 , 12 - ヘキサヒドロ - 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , 11 - ヘキサプロピルナフタセン

出発物質 ( 0 . 456 g , 1 . 21 mmol ) を用い、上に述べた方法で実験を行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィー ( 酢酸エチル / ヘキサン , 1 / 99 ) の処理により 5 , 7 , 8 , 9 , 10 , 12 - ヘキサヒドロ - 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , 11 - ヘキサプロピルナフタセンが白色固体 ( 0 . 283 g ) として得られた。単離収率 48 % .

$^1\text{H}$  NMR (  $\text{CDCl}_3$  ,  $\text{Me}_4\text{Si}$  ) 1 . 04 ( t ,  $J = 7 . 3 \text{ Hz}$  , 6 H ) , 1 . 09 - 1 . 13 ( m , 12 H ) , 1 . 47 - 1 . 58 ( m , 12 H ) , 1 . 76 ( bs , 4 H ) , 2 . 54 ( t ,  $J = 8 . 2 \text{ Hz}$  , 4 H ) , 2 . 68 - 2 . 72 ( m , 8 H ) , 2 . 75 ( bs , 4 H ) , 3 . 83 ( s , 4 H ) ;  $^{13}\text{C}$  NMR (  $\text{CDCl}_3$  ,  $\text{Me}_4\text{Si}$  ) 14 . 98 ( 2 C ) , 15 . 04 ( 2 C ) , 15 . 07 ( 2 C ) , 23 . 31 ( 2 C ) , 23 . 41 ( 2 C ) , 24 . 55 ( 2 C ) , 25 . 11 ( 2 C ) , 27 . 31 ( 2 C ) , 29 . 67 ( 2 C ) , 31 . 37 ( 2 C ) , 32 . 21 ( 2 C ) , 32 . 26 ( 2 C ) , 132 . 54 ( 2 C ) , 133 . 71 ( 2 C ) , 134 . 11 ( 2 C ) , 134 . 93 ( 4 C ) , 136 . 23 ( 2 C ) . 元素分析 計算値  $\text{C}_{36}\text{H}_{54}$  : C , 88 . 82 ; H , 11 . 18 . 実験値 : C , 88 . 68 ; H , 11 . 29 .

参考例 21

下記のスキームにより、炭化水素縮合環を得ることができる。この炭化水素縮合環は、更に、芳香族化してポリアセンを得ることができる。



(式中、DMPUは、N,N'-ジメチルプロピレンウレアを示す。)

このスキームでは、下記の手順を用いた。Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (1.2 eq) のTHF溶液をドライアイス-アセトン浴で -78 にし、n-BuLi (2.4 eq) のヘキサン溶液を加えた。反応溶液を -78 で1時間保ち、これにアルキンを加え室温まで昇温した。そのまま室温で1~3時間保つと、ジルコナシクロペンタジエンが生成した。このジルコナシクロペンタジエン (1.0 eq) のTHF溶液に、塩化銅 (I) (2.1 eq)、N,N'-ジメチルプロピレンウレア (DMPU) (3.0 eq)、ジヨードベンゼン (1.0 eq) を室温で加えた。50 で24時間攪拌し、3N塩酸で処理した。適当な溶媒で抽出して有機層を1つにし、飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水で洗った。硫酸マグネシウムで乾燥させエバポレーターで溶媒を除いた後、適当な精製方法によりカップリング生成物を得た。

5, 12 - ジヒドロ - 1, 2, 3, 4, 6, 11 - ヘキサプロピルナフタセン

出発物質 (0.813 g, 2.00 mmol) を用い、上に述べた方法で実験を行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル/ヘキサン, 1/99) の処理により 5, 12 - ジヒドロ - 1, 2, 3, 4, 6, 11 - ヘキサプロピルナフタセンが橙色固体 (0.474 g) として得られた。単離収率 49%。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 1.14 - 1.19 (m, 18H), 1.48 - 1.79 (m, 12H), 2.57 (t, J = 8.4 Hz, 4H), 2.76 (t, J = 8.4 Hz, 4H), 3.20 (t, J = 8.3 Hz, 4H), 4.04 (s, 4H), 7.42 (dd, J = 3.3, 6.6 Hz, 2H), 8.05 (dd, J = 3.3, 6.6 Hz, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 14.88 (2C), 15.06 (2C), 15.10 (2C), 24.29 (2C), 24.69 (2C), 25.08 (2C), 30.42 (2C), 30.98 (2C), 32.26 (2C), 32.35 (2C), 124.47 (4C), 131.03 (2C), 131.92 (2C), 134.11 (2C), 134.26 (2C), 135.03 (2C), 136.57 (2C). 高分解能質量分析 計算値 C<sub>36</sub>H<sub>50</sub> 482.3913, 実験値 482.3902.

1, 2, 3, 4, 6, 8, 13, 15 - オクタプロピル - 5, 7, 14, 16 - テトラヒドロヘキセン

出発物質 (0.296 g, 0.500 mmol) を用い、上に述べた方法で実験を行った。ヘキサンを加えよく洗った後ろ過し、さらにエタノールで洗うことで純度のよい 1, 2

10

20

30

40

50

, 3, 4, 6, 8, 13, 15 - オクタプロピル - 5, 7, 14, 16 - テトラヒドロヘキセンが淡橙色粉末 (0.158 g) として得られた。単離収率 47%。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 1.05 (t,  $J = 7.3$  Hz, 6H), 1.12 - 1.23 (m, 18H), 1.48 - 1.79 (m, 16H), 2.56 (t,  $J = 8.3$  Hz, 4H), 2.72 (t,  $J = 8.3$  Hz, 4H), 2.97 (t,  $J = 8.3$  Hz, 4H), 3.21 (t,  $J = 8.2$  Hz, 4H), 3.89 (s, 4H), 4.09 (s, 4H), 7.41 (dd,  $J = 3.3, 6.5$  Hz, 2H), 8.05 (dd,  $J = 3.3, 6.5$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 14.87 (2C), 14.98 (2C), 15.08 (4C), 24.31 (2C), 24.46 (2C), 24.58 (2C), 25.12 (2C), 29.93 (2C), 30.39 (2C), 30.96 (2C), 31.97 (2C), 32.24 (2C), 32.29 (2C), 124.48 (4C), 131.03 (2C), 131.95 (2C), 133.12 (2C), 133.73 (2C), 133.94 (2C), 134.02 (2C), 134.15 (2C), 135.02 (2C), 136.36 (2C). 元素分析 計算値  $\text{C}_{50}\text{H}_{68}$ : C, 89.76; H, 10.24. 実験値: C, 89.62; H, 10.30。

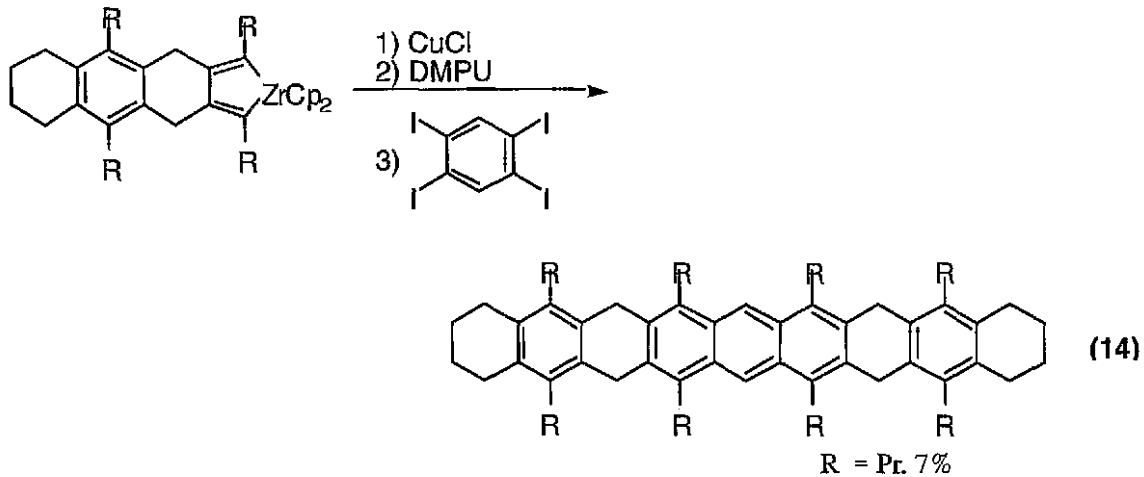
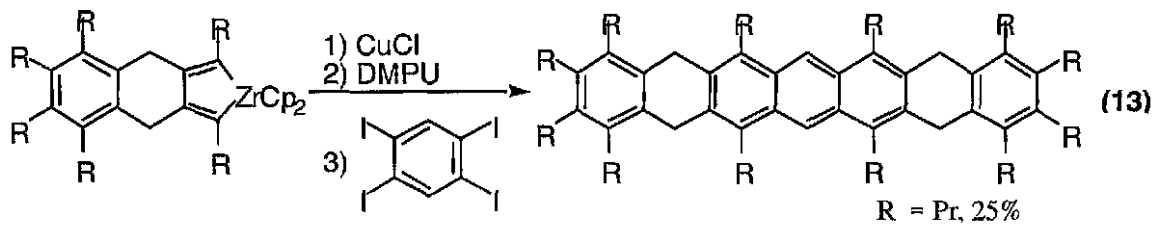
1, 2, 3, 4, 6, 13 - ヘキサヒドロ - 5, 7, 12, 14 - テトラプロピルペンタセン

出発物質 (0.377 g, 1.0 mmol) を用い、上に述べた方法で実験を行った。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル/ヘキサン, 1/99) の処理により 1, 2, 3, 4, 6, 13 - ヘキサヒドロ - 5, 7, 12, 14 - テトラプロピルペンタセンが橙色針状結晶 (0.085 g) として得られた。単離収率 19%。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 1.14 (t,  $J = 7.3$  Hz, 6H), 1.17 (t,  $J = 7.5$  Hz, 6H), 1.56 - 1.62 (m, 4H), 1.71 - 1.77 (m, 8H), 2.74 - 2.78 (m, 8H), 3.19 (t,  $J = 8.2$  Hz, 4H), 4.06 (s, 4H), 7.41 (dd,  $J = 3.2, 6.5$  Hz, 2H), 8.05 (dd,  $J = 3.2, 6.5$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 14.88 (2C), 15.00 (2C), 23.27 (2C), 23.56 (2C), 24.29 (2C), 27.37 (2C), 30.19 (2C), 30.94 (2C), 31.37 (2C), 124.43 (2C), 124.49 (2C), 131.01 (2C), 131.94 (2C), 132.82 (2C), 133.59 (2C), 134.17 (2C), 135.03 (2C). 高分解能質量分析 計算値  $\text{C}_{34}\text{H}_{44}$  452.3443, 実験値 452.3437。

参考例 22

下記のスキームにより、炭化水素縮合環を得ることができる。この炭化水素縮合環は、更に、芳香族化してポリアセンを得ることができる。



(式中、DMPUは、N, N'-ジメチルプロピレンウレアを示す。)

このスキームでは、下記の手順を用いた。Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (2.4 eq) のTHF溶液をドライアイス-アセトン浴で-78 にし、n-BuLi (4.8 eq) のヘキサン溶液を加えた。反応溶液を-78 で1時間保ち、これにアルキンを加え室温まで昇温した。そのまま室温で1~3時間保つと、ジルコナシクロペンタジエンが生成した。このジルコナシクロペンタジエン (2.0 eq) のTHF溶液に塩化銅 (I) (4.2 eq)、N, N'-ジメチルプロピレンウレア (DMPU) (6.0 eq)、テトラヨードベンゼン (1.0 eq) を室温で加えた。50 で24時間攪拌し、3N塩酸で処理した。適当な溶媒で抽出して有機層を1つにし、飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水で洗った。硫酸マグネシウムで乾燥させエバポレーターで溶媒を除いた後、適当な精製方法によりカップ

リング生成物を得た。  
1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 11, 12, 13, 15, 17 - ドデカプロピル - 5, 9, 14, 18 - テトラヒドロヘプタセン

出発物質 (0.606 g, 1.49 mmol) を用い、上に述べた方法で実験を行った。クロロホルム/メタノールの混合溶媒から再結晶することで1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 11, 12, 13, 15, 17 - ドデカプロピル - 5, 9, 14, 18 - テトラヒドロヘプタセンが淡黄色粉末 (0.165 g) として得られた。単離収率25%。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 1.06 (t, J = 7.2 Hz, 12H), 1.18 (t, J = 7.2 Hz, 12H), 1.25 (t, J = 7.3 Hz, 12H), 1.50 - 1.67 (m, 16H), 1.83 - 1.89 (m, 8H), 2.57 (t, J = 8.4 Hz, 8H), 2.78 (t, J = 8.3 Hz, 8H), 3.35 (t, J = 7.9 Hz, 8H), 4.09 (s, 8H), 8.76 (s, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 15.08 (8C), 15.11 (4C), 24.33 (4C), 24.79 (4C), 25.10 (4C), 30.62 (4C), 31.45 (4C), 32.28 (4C), 32.39 (4C), 119.50 (2C), 128.96 (4C), 131.21 (4C), 133.24 (4C), 134.34 (4C), 135.02 (4C), 136.57 (4C)。元素分析 計算値 C<sub>66</sub>H<sub>94</sub>: C, 89.32; H, 10.68。実験値: C, 89.03; H, 10.62。

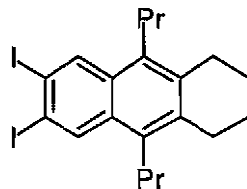
1, 2, 3, 4, 6, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 21 - ドデカヒドロ - 5, 7, 9, 11, 16, 18, 20, 22 - オクタプロピルノナセン

出発物質 (0.753 g, 2.0 mmol) を用い、上に述べた方法で実験を行った。エーテルを加えよく洗った後、ろ過することで純度のよい 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 11, 12, 13, 15, 17 - ドデカプロピル - 5, 9, 14, 18 - テトラヒドロヘプタセンが淡緑色固体 (0.062 g) として得られた。単離収率 7%。

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 1.16 (t, J = 7.2 Hz, 12 H), 1.25 (t, J = 7.2 Hz, 12 H), 1.58 - 1.64 (m, 8 H), 1.78 (bs, 8 H), 1.83 - 1.88 (m, 8 H), 2.78 - 2.81 (m, 16 H), 3.35 (t, J = 8.0 Hz, 8 H), 4.11 (s, 8 H), 8.76 (s, 2 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 14.99 (4 C), 15.05 (4 C), 23.31 (4 C), 23.65 (4 C), 24.32 (4 C), 27.40 (4 C), 30.40 (4 C), 31.39 (4 C), 119.47 (2 C), 128.94 (4 C), 131.22 (4 C), 132.84 (4 C), 133.16 (4 C), 133.82 (4 C), 135.00 (4 C). 高分解能質量分析 計算値 C<sub>62</sub>H<sub>82</sub> 826.6412, 実験値 826.6389。

上記スキームでは、2当量のジルコナシクロペンタ [b] テトラヒドロナフタレン又は2当量のジルコナシクロペンタ [b] ヘキサヒドロアントラセンと、1当量の 1, 2, 4, 5 - テトラヨウ化ベンゼンがカップリング反応を行っている。この反応物の配合比を変えて、1当量のジルコナシクロペンタ [b] テトラヒドロナフタレン又は1当量のジルコナシクロペンタ [b] ヘキサヒドロアントラセンと、1当量の 1, 2, 4, 5 - テトラヨウ化ベンゼンがカップリング反応を行うことにより、末端の6員環のオルト位にヨウ素が配置されている炭化水素縮合環を得ることができる。また、1, 2, 4, 5 - テトラヨウ化ベンゼンの代わりに、2, 3, 6, 7 - テトラヨウ化ナフタレン、2, 3, 6, 7 - テトラヨウ化アントラセン、2, 3, 8, 9 - テトラヨウ化テトラセン等を用いることもできる。これらの炭化水素縮合環は、更に、芳香族化してポリアセンを得ることができる。

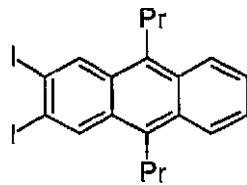
参考例 2 3



9, 10 - ジプロピル - 2, 3 - ジヨード - 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロアントラセンビス (5 - シクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム (0.175 g, 0.6 mmol) の THF (25 ml) 溶液に、-78 °C にて、n - ブチルリチウム (0.75 ml, 1.2 mmol, 1.6 mol/l) を添加した。この溶液を1時間、攪拌し、4, 10 - テトラドデカジン (0.095 ml, 0.5 mmol) を加えた。クーリングバスを取り外し、混合物を1時間攪拌した。テトラヨードベンゼン (0.582 g, 1.0 mmol) 及び DMPU (0.18 ml, 1.5 mmol)、CuCl (0.104 g, 1.1 mmol) を混合物に加えた。50 °C で1時間攪拌した後、3 N 塩酸を添加して、反応を終了させた。次いで、エーテルで抽出し、炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄した。減圧下で濃縮した後、残渣について、シリカゲルを充填剤として、カラムクロマトグラフィーを行い、無色固体の標題化合物 (0.148 g) を得た。57% 単離収率。

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 1.07 (t, J = 7.4 Hz, 6 H), 1.51 - 1.63 (m, 4 H), 1.79 - 1.83 (m, 4 H), 2.83 - 2.89 (m, 8 H), 8.47 (s, 2 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 14.68 (2 C), 22.80 (2 C), 23.36 (2 C), 27.81 (2 C), 29.86 (2 C), 102.38 (2 C), 131.58 (2 C), 132.88 (2 C), 135.16 (2 C), 135.29 (2 C). 高分解能質量分析計 計算値 C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>I<sub>2</sub> 517.9968, 実測値: 517.9963。

参考例 2 4

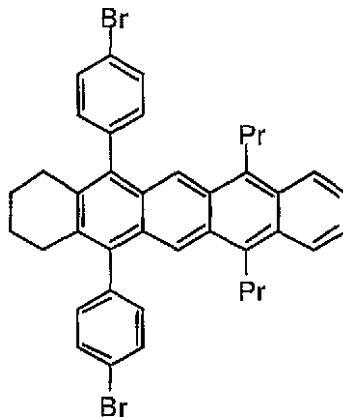


9, 10 - ジプロピル - 2, 3 - ジヨードアントラセン

9, 10 - ジプロピル - 2, 3 - ジヨード - 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロアントラセン (0.259 g, 0.5 mmol) 及び 2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシアノベンゾキノ (0.341 g, 1.5 mmol)、1, 4 - ジオキサン (3 ml) を反応器に添加した。次いで、混合物を 1 時間、リフラックスし、冷却後、析出物を濾過により除去した。混合物中の溶媒を真空化、除去した。カラムクロマトグラフィー (ヘキサン) を行い、淡黄色固体の標題化合物 (0.109 g) を得た。単離収率 42%。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 1.12 (t,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , 6H), 1.73 - 1.85 (m, 4H), 3.41 (t,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , 6H), 7.50 (dd,  $J = 7.1, 6.6 \text{ Hz}$ , 2H), 8.23 (dd,  $J = 7.1, 6.6 \text{ Hz}$ , 2H), 8.79 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 14.67 (2C), 24.65 (2C), 29.87 (2C), 103.11 (2C), 125.33 (2C), 125.69 (2C), 129.72 (2C), 130.08 (2C), 133.19 (2C), 136.19 (2C). 高分解能質量分析計 計算値  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{I}_2$ : 513.9655, 実測値: 513.9664。

実施例 4



5, 14 - ビス (p - ブロモフェニル) - 7, 12 - ジプロピル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロペンタセン

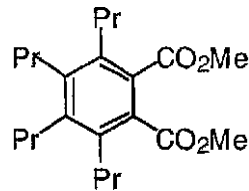
ビス (5 - シクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム (0.161 g, 0.551 mmol) 及び n - ブチルリチウム (0.7 ml, 1.6 M, 1.1 mmol) とから調製したビス (5 - シクロペンタジエニル) ジブチルジルコニウムの THF 溶液に、1, 8 - ビス (p - ブロモフェニル) - 1, 7 - オクタジイン (0.191 g, 0.459 mmol) を、-78 °C にて添加した。続いて室温で 1 時間放置した。CuCl (0.095 g, 0.964 mmol) 及び DMPU (0.17 ml, 1.38 mmol)、2, 3 - ジヨード - 9, 10 - ジプロピルアントラセン (0.236 g, 0.459 mmol) を混合物に添加した。50 °C で 1 時間加熱した後、混合物中の溶媒を真空下で除去した。カラムクロマトグラフィー (クロロフォルム) を行った。クロロフォルム / メタノールからの再結晶により、橙赤色の表題化合物 (0.177 g) が得られた。単離収率 57%。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 0.93 (t,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 6H), 1.60 - 1.76 (m, 8H), 2.72 (bs, 4H), 3.33 (t,  $J = 8.0 \text{ Hz}$ , 4H), 7.29 - 7.35 (m, 6H), 7.74 (d,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ , 4H), 8.18 (dd,  $J = 6.9, 3.3 \text{ Hz}$ , 2H), 8.27 (s, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 14.51 (2C), 22.83 (2C), 24.45 (2C), 29.30 (2C), 30.52 (2C), 121.23 (2C),



1 2 2 . 1 6 ( 2 C ) , 1 2 4 . 3 4 ( 2 C ) , 1 2 5 . 2 7 ( 2 C ) , 1 2 7 . 7 0 ( 2 C ) , 1 2 8 . 6 7 ( 2 C ) , 1 2 9 . 7 8 ( 2 C ) , 1 3 1 . 8 3 ( 4 C ) , 1 3 2 . 1 3 ( 4 C ) , 1 3 3 . 2 6 ( 2 C ) , 1 3 3 . 6 6 ( 2 C ) , 1 3 5 . 7 4 ( 2 C ) , 1 3 9 . 0 4 ( 2 C ) 。

参考例 2 5



10

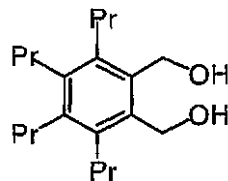
ジメチル 3, 4, 5, 6 - テトラプロピルфтаレート

ビス( 5 - シクロペンタジエニル )ジクロロジルコニウム ( 7 . 0 1 6 g , 2 4 . 0 m m o l ) 及び n - ブチルリチウム ( 3 1 . 6 m l , 4 8 . 0 m m o l , 1 . 5 2 M ) とから調製したビス( 5 - シクロペンタジエニル )ジブチルジルコニウムの T H F 溶液 7 0 m l に、4 - オクチン ( 5 . 9 m l , 4 0 . 0 m m o l ) を - 7 8 にて加えた。反応混合物を室温まで昇温させ、1 時間攪拌した。D M A D ( ジメチル アセチレンジカルボキシレート ) ( 7 . 4 m l , 6 0 . 0 m m o l ) 及び C u C l ( 3 . 9 6 g , 4 0 . 0 m m o l ) を反応混合物に室温にて加えた。1 時間攪拌後、3 N H C l で加水分解し、混合物をヘキサンで抽出した。次いで、炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、シリカゲルを充填剤として、カラムクロマトグラフィーを行い、淡黄色油の標題化合物 ( 4 . 9 1 7 g ) を得た。G C 収率 8 2 % 。単離収率 7 4 % 。

20

$^1\text{H}$  NMR ( C D C l <sub>3</sub> , M e <sub>4</sub> S i ) 0 . 9 7 ( t , J = 7 . 2 H z , 6 H ) , 1 . 0 4 ( t , J = 7 . 3 H z , 6 H ) , 1 . 4 5 - 1 . 5 7 ( m , 8 H ) , 2 . 5 6 - 2 . 6 2 ( m , 8 H ) , 3 . 8 3 ( s , 6 H ) ;  $^{13}\text{C}$  NMR ( C D C l <sub>3</sub> , M e <sub>4</sub> S i ) 1 4 . 6 8 ( 2 C ) , 1 4 . 8 6 ( 2 C ) , 2 4 . 6 0 ( 2 C ) , 2 4 . 9 9 ( 2 C ) , 3 1 . 7 0 ( 2 C ) , 3 2 . 5 9 ( 2 C ) , 5 2 . 0 6 ( 2 C ) , 1 3 0 . 3 4 ( 2 C ) , 1 3 6 . 8 4 ( 2 C ) , 1 4 2 . 1 1 ( 2 C ) , 1 6 9 . 7 3 ( 2 C ) 。

参考例 2 6



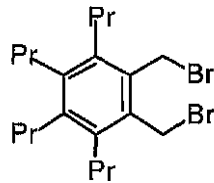
30

1, 2 - ビス(ヒドロキシメチル) - 3, 4, 5, 6 - テトラプロピルベンゼン L i A l H <sub>4</sub> ( 1 . 2 0 g , 3 1 . 7 m m o l ) の 5 0 m l T H F 溶液に、ジメチル 3, 4, 5, 6 - テトラプロピルфтаレート ( 5 . 2 2 g , 1 4 . 4 m m o l ) を 0 にて加えた。室温にて 1 時間攪拌した後、水で加水分解をした。混合物を 2 N H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> で処理し、ジエチルエーテルで抽出した。次いで、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。シリカゲルを充填剤として、カラムクロマトグラフィーを行い、白色固体の標題化合物 ( 3 . 6 7 g ) を得た。単離収率 9 1 % 。

40

$^1\text{H}$  NMR ( C D C l <sub>3</sub> , M e <sub>4</sub> S i ) 1 . 0 5 ( t , J = 7 . 3 H z , 6 H ) , 1 . 0 5 ( t , J = 7 . 3 H z , 6 H ) , 1 . 4 6 - 1 . 5 8 ( m , 8 H ) , 2 . 5 5 ( t , J = 8 . 4 H z , 4 H ) , 2 . 6 5 ( t , J = 8 . 4 H z , 4 H ) , 3 . 2 7 ( b s , 2 H ) , 4 . 7 6 ( s , 4 H ) ;  $^{13}\text{C}$  NMR ( C D C l <sub>3</sub> , M e <sub>4</sub> S i ) 1 4 . 8 2 ( 2 C ) , 1 5 . 0 4 ( 2 C ) , 2 4 . 7 5 ( 2 C ) , 2 5 . 6 4 ( 2 C ) , 3 1 . 9 0 ( 2 C ) , 3 2 . 3 9 ( 2 C ) , 5 9 . 8 2 ( 2 C ) , 1 3 6 . 1 7 ( 2 C ) , 1 3 8 . 1 0 ( 2 C ) , 1 3 9 . 5 8 ( 2 C ) 。

参考例 2 7



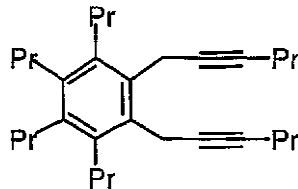
1, 2 - ビス ( プロモメチル ) - 3, 4, 5, 6 - テトラプロピルベンゼン  
 トリプロモホスフィン ( 0.54 ml, 5.70 mmol ) を、1, 2 - ビス ( ヒドロキ  
 シメチル ) - 3, 4, 5, 6 - テトラプロピルベンゼン ( 1.75 g, 5.70 mmol )  
 ) の 20 ml クロロホルム溶液に、室温にて滴下した。1 時間攪拌後、混合物を水で処理  
 し、クロロホルムで抽出した。次いで、炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄  
 し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。シリカゲルを充填剤として、カラムクロマトグラ  
 フィーを行い、白色固体の標題化合物 ( 1.866 g ) を得た。GC 収率 100%。単離  
 収率 87%。

10

$^1\text{H}$  NMR (  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$  ) 1.03 - 1.10 ( m, 12 H ), 1.  
 47 - 1.59 ( m, 8 H ), 2.52 ( t,  $J = 8.3$  Hz, 4 H ), 2.66 ( t,  
 $J = 8.2$  Hz, 4 H ), 4.71 ( s, 4 H );  $^{13}\text{C}$  NMR (  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4$   
 $\text{Si}$  ) 14.99 ( 2 C ), 15.07 ( 2 C ), 24.67 ( 2 C ), 25.00  
 ( 2 C ), 29.04 ( 2 C ), 31.85 ( 2 C ), 32.17 ( 2 C ), 132.7  
 0 ( 2 C ), 139.20 ( 2 C ), 141.00 ( 2 C ). 元素分析 . 計算値  $\text{C}_{20}$   
 $\text{H}_{32}$   $\text{Br}_2$  : C, 55.57; H, 7.46; Br, 36.97. 実験値 : C, 55.  
 46; H, 7.40; Br, 36.98。

20

参考例 28



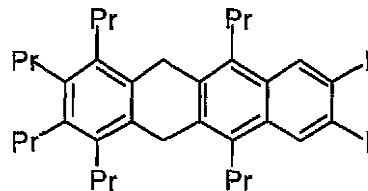
1, 2 - ビス ( 2 - ヘキシニル ) - 3, 4, 5, 6 - テトラプロピルベンゼン  
 1 - ベンチン ( 1.67 ml, 17.12 mmol ) の 30 ml THF 溶液に、n - プ  
 チルリチウム ( 9.7 ml, 15.56 mmol, 1.6 M ) を - 78 °C にて加え、混合  
 物を 1 時間室温にて攪拌した。1, 2 - ビス ( プロモメチル ) - 3, 4, 5, 6 - テトラ  
 プロピルベンゼン ( 1.68 g, 3.89 mmol ) 及び DMPU ( 1.9 ml, 15.  
 56 mmol ) を室温にて加えた。1 時間攪拌後、3 N HCl で反応を終了させ、ヘキ  
 サンで抽出した。次いで、炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マ  
 グネシウムで乾燥した。シリカゲルを充填剤として、カラムクロマトグラフィーを行い、  
 白色固体の標題化合物 ( 1.520 g ) を得た。GC 収率 100%。単離収率 97%。

30

$^1\text{H}$  NMR (  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$  ) 0.93 ( t,  $J = 7.4$  Hz, 6 H ),  
 1.05 ( t,  $J = 7.2$  Hz, 6 H ), 1.06 ( t,  $J = 7.2$  Hz, 6 H ), 1.  
 43 - 1.61 ( m, 12 H ), 2.07 ( tt,  $J = 2.2, 7.1$  Hz, 4 H ), 2.  
 51 ( t,  $J = 8.4$  Hz, 4 H ), 2.61 ( t,  $J = 8.5$  Hz, 4 H ), 3.5  
 9 ( t,  $J = 2.2$  Hz, 4 H );  $^{13}\text{C}$  NMR (  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$  ) 13  
 .48 ( 2 C ), 15.03 ( 2 C ), 15.15 ( 2 C ), 19.40 ( 2 C ), 20  
 .99 ( 2 C ), 22.36 ( 2 C ), 24.46 ( 2 C ), 24.80 ( 2 C ), 32  
 .33 ( 2 C ), 32.41 ( 2 C ), 78.58 ( 2 C ), 80.34 ( 2 C ), 13  
 2.92 ( 2 C ), 137.21 ( 2 C ), 137.94 ( 2 C ). 元素分析 . 計算値  
 $\text{C}_{30}\text{H}_{46}$  : C, 88.60; H, 11.40. 実験値 : C, 88.49; H, 11.  
 47. 高分解能質量分析計 計算値  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}$  406.3600, 実験値 : 406.  
 3626。

40

参考例 29

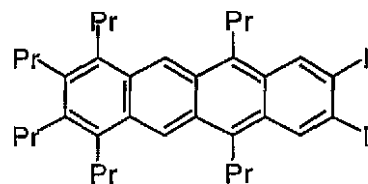


6, 11 - ジヒドロ - 2, 3 - ジヨード - 5, 7, 8, 9, 10, 12 - ヘキサプロピル  
ナフタセン

n - ブチルリチウム ( 3 . 0 m l , 4 . 8 m m o l , 1 . 6 m o l / l ) を、C p <sub>2</sub> Z r  
C l <sub>2</sub> ( 0 . 7 0 2 g , 2 . 4 m m o l ) の T H F ( 2 0 m l ) 溶液に - 7 8 にて加え  
た。混合物を 1 時間攪拌した後、1, 2 - ビス ( 2 - ヘキシニル ) - 3, 4, 5, 6 - テ  
トラプロピルベンゼン ( 0 . 8 1 3 g , 2 . 0 m m o l ) を加えた。クーリングバスを取  
り外し、混合物を 1 時間攪拌した。テトラヨードベンゼン ( 1 . 1 6 g , 2 . 0 m m o l  
) 及び D M P U ( 0 . 7 3 m l , 6 . 0 m m o l )、C u C l ( 0 . 4 1 6 g , 4 . 2 m  
m o l ) を混合物中に添加した。1 時間、5 0 にて攪拌した後、3 N H C l を加えて  
反応を終了させ、クロロホルムで抽出した。次いで、炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和  
食塩水で洗浄し、減圧した後、シリカゲルを充填剤として、カラムクロマトグラフィーを  
行い、桃色固体の標題化合物 ( 0 . 4 7 7 g ) を得た。3 3 % 単離収率。

<sup>1</sup> H N M R ( C D C l <sub>3</sub> , M e <sub>4</sub> S i ) 1 . 0 6 ( t , J = 7 . 2 H z , 6 H ) ,  
1 . 1 5 ( t , J = 7 . 2 H z , 1 2 H ) , 1 . 4 9 - 1 . 7 2 ( m , 1 2 H ) , 2 . 5  
6 ( t , J = 8 . 4 H z , 4 H ) , 2 . 7 4 ( t , J = 8 . 4 H z , 4 H ) , 3 . 0 7 ( 2 0  
t , J = 8 . 1 H z , 4 H ) , 3 . 9 8 ( s , 4 H ) , 8 . 5 2 ( s , 2 H ) ; <sup>13</sup> C  
N M R ( C D C l <sub>3</sub> , M e <sub>4</sub> S i ) 1 4 . 7 8 ( 2 C ) , 1 5 . 0 7 ( 2 C ) , 1 5  
. 1 3 ( 2 C ) , 2 4 . 2 5 ( 2 C ) , 2 4 . 6 8 ( 2 C ) , 2 5 . 0 4 ( 2 C ) , 3 0  
. 4 7 ( 2 C ) , 3 0 . 5 9 ( 2 C ) , 3 2 . 2 1 ( 2 C ) , 3 2 . 3 4 ( 2 C ) , 1 0  
2 . 7 1 ( 2 C ) , 1 3 1 . 0 1 ( 2 C ) , 1 3 1 . 9 7 ( 2 C ) , 1 3 3 . 4 7 ( 2 C  
) , 1 3 5 . 0 9 ( 2 C ) , 1 3 5 . 5 0 ( 2 C ) , 1 3 6 . 0 8 ( 2 C ) , 1 3 6 . 8  
4 ( 2 C ) . 高分解能質量分析計 計算値 C <sub>36</sub> H <sub>48</sub> I <sub>2</sub> 7 3 4 . 1 8 4 6 , 実験  
値 : 7 3 4 . 1 8 2 6 .

実施例 5

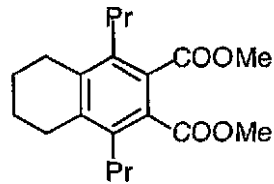


2, 3 - ジヨード - 5, 7, 8, 9, 10, 12 - ヘキサプロピルナフタセン  
6, 11 - ジヒドロ - 5, 7, 8, 9, 10, 12 - ヘキサプロピル - 2, 3 - ジヨード  
ナフタセン ( 0 . 2 3 8 g , 0 . 3 2 4 m m o l ) 及び 2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシ  
アノベンゾキノン ( 0 . 0 8 1 g , 0 . 3 5 m m o l )、1, 4 - ジオキサン ( 2 m l )  
を反応器に添加した。混合物を 3 時間、リフラックスした。冷却後、析出物を濾過により  
除去した。混合物中の溶媒を真空下で除去し、クロロホルム / メタノールから再結晶した  
。橙赤色の表題化合物 ( 0 . 0 8 1 g ) を得た。単離収率 3 4 % 。

<sup>1</sup> H N M R ( C D C l <sub>3</sub> , M e <sub>4</sub> S i ) 1 . 1 3 ( t , J = 7 . 4 H z , 6 H ) ,  
1 . 2 1 ( t , J = 7 . 2 H z , 6 H ) , 1 . 2 4 ( t , J = 7 . 2 H z , 6 H ) , 1 .  
6 0 - 1 . 6 7 ( m , 4 H ) , 1 . 8 0 - 1 . 9 5 ( m , 8 H ) , 2 . 7 9 ( t , J = 8  
. 3 H z , 4 H ) , 3 . 1 9 ( t , J = 8 . 1 H z , 4 H ) , 3 . 6 0 ( t , J = 8 . 0  
H z , 4 H ) , 8 . 8 2 ( s , 2 H ) , 8 . 9 9 ( s , 2 H ) ; <sup>13</sup> C N M R ( C D C  
l <sub>3</sub> , M e <sub>4</sub> S i ) 1 4 . 8 7 ( 2 C ) , 1 5 . 0 2 ( 2 C ) , 1 5 . 0 9 ( 2 C )  
, 2 4 . 4 3 ( 2 C ) , 2 4 . 8 2 ( 2 C ) , 2 4 . 8 8 ( 2 C ) , 3 0 . 4 9 ( 2 C )  
, 3 1 . 7 6 ( 2 C ) , 3 2 . 8 5 ( 2 C ) , 1 0 2 . 0 9 ( 2 C ) , 1 2 0 . 3 7 ( 2  
C ) , 1 2 7 . 8 7 ( 2 C ) , 1 2 8 . 7 4 ( 2 C ) , 1 3 0 . 1 3 ( 2 C ) , 1 3 3 . 5 0

01 (2C), 133.43 (2C), 136.37 (2C), 137.13 (2C).  
 高分解能質量分析計 計算値  $C_{36}H_{46}I_2$ : 732.1689, 実験値: 732.1709。

参考例 30

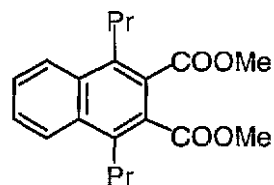


ジメチル 1,4-ジプロピル-5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン-2,3-ジカルボキシレート 10

ビス(5-シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム(16.849 g, 57.64 mmol)及びn-ブチルリチウム(75.8 ml, 115.3 mmol, 1.52 M)とから調製したビス(5-シクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウムの200 ml THF溶液に、4,10-テトラドデカジン(9.14 g, 48.03 mmol)を-78℃にて添加した。反応混合物を室温まで昇温させ、1時間攪拌した。DMAD(17.4 ml, 144.01 mmol)及びCuCl(9.51 g, 96.06 mmol)を反応混合物に室温にて加えた。1時間攪拌後、3N HClで加水分解を行い、ヘキサンで抽出した。炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、そして、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。シリカゲルを充填剤として、カラムクロマトグラフィーを行い、メタノールから再結晶させた。無色結晶の表題化合物(8.133 g)を得た。GC収率58%。単離収率51%。

$^1H$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 0.96 (t, J = 7.3 Hz, 6H), 1.50 - 1.56 (m, 4H), 1.76 (bs, 4H), 2.59 (t, J = 8.2 Hz, 4H), 2.74 (bs, 4H), 3.82 (s, 6H);  $^{13}C$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 14.46 (2C), 22.41 (2C), 23.53 (2C), 26.80 (2C), 31.96 (2C), 51.93 (2C), 129.56 (2C), 136.75 (2C), 138.41 (2C), 169.50 (2C). 元素分析 計算値  $C_{20}H_{28}O_4$ : C, 72.26; H, 8.49. 実測値: C, 72.06; H, 8.60.

参考例 31



ジメチル 1,4-ジプロピルナフタレン-2,3-ジカルボキシレート

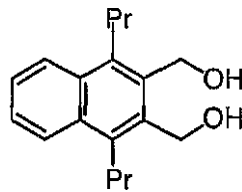
2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノ(1.362 g, 6.0 mmol)を、ジメチル 1,4-ジプロピル-5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン-2,3-ジカルボキシレートのベンゼン溶液(20 ml)(0.665 g, 2.0 mmol)に加えた。混合物を24時間、リフラックスした。濾過後、混合物を真空中で減圧した。シリカゲルを充填剤として、カラムクロマトグラフィーを行い、無色結晶の表題化合物(0.464 g)を得た。GC収率87%。単離収率71%。

$^1H$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 1.05 (t, J = 7.4 Hz, 6H), 1.71 - 1.81 (m, 4H), 3.07 (t, J = 8.1 Hz, 4H), 3.91 (s, 6H), 7.60 (dd, J = 3.4, 6.5 Hz, 2H), 8.12 (dd, J = 3.4, 6.5 Hz, 2H);  $^{13}C$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 14.52 (2C), 24.64 (2C), 32.20 (2C), 52.26 (2C), 125.53 (2C), 127.28 (2C), 128.25 (2C), 132.42 (2C), 136.85 (2C), 169.53 (2C). 元素分析 計算値  $C_{20}H_{24}O_4$ : 40

50

C, 73.15; H, 7.37. 実測値: C, 73.10; H, 7.44.

参考例 3 2

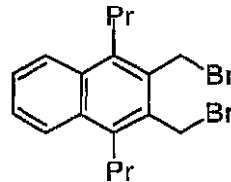


2,3-ビス(ヒドロキシメチル)-1,4-ジプロピルナフタレン

LiAlH<sub>4</sub> (0.075 g, 1.98 mmol) の 5 ml THF 溶液に、ジメチル 1,4-ジプロピルナフタレン-2,3-ジカルボキシレート (0.295 g, 0.898 mmol) を 0 にて加えた。室温にて、1 時間攪拌した後、水で加水分解を行った。混合物を 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で処理しジエチルエーテルで抽出した。抽出物を飽和食塩水で洗淨し、そして、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下で濃縮した。白色固体の標題化合物 (0.219 g) を得た。単離収率 90%。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) (t, J = 7.3 Hz, 6 H), 1.59 - 1.67 (m, 4 H), 3.08 (t, J = 8.2 Hz, 4 H), 3.51 (bs, 2 H), 4.87 (s, 4 H), 7.47 (dd, J = 3.3, 6.5 Hz, 2 H), 8.04 (dd, J = 3.3, 6.5 Hz, 2 H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 14.52 (2 C), 24.96 (2 C), 31.52 (2 C), 59.71 (2 C), 125.05 (2 C), 125.77 (2 C), 132.12 (2 C), 134.53 (2 C), 136.48 (2 C). 元素分析 計算値 C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>: C, 79.37; H, 8.88. 実測値: C, 79.43; H, 9.01.

参考例 3 3

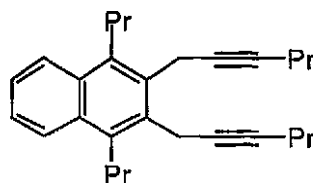


2,3-ビス(ブロモメチル)-1,4-ジプロピルナフタレン

トリプロモホスフィン (0.04 ml, 0.42 mmol) を、2,3-ビス(ヒドロキシメチル)-1,4-ジプロピルナフタレン (0.109 g, 0.40 mmol) の 5 ml クロロホルム溶液に室温にて滴下した。1 時間攪拌した後、混合物を水で処理し、クロロホルムで抽出した。炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗淨し、そして、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。シリカゲルを充填剤として、カラムクロマトグラフィーを行い、白色固体の標題化合物 (0.115 g) を得た。単離収率 72%。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 1.14 (t, J = 7.3 Hz, 6 H), 1.75 (bs, 4 H), 3.12 (t, J = 8.3 Hz, 4 H), 4.92 (s, 4 H), 7.49 (dd, J = 3.3, 6.5 Hz, 2 H), 8.02 (dd, J = 3.3, 6.5 Hz, 2 H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 14.77 (2 C), 24.37 (2 C), 29.01 (2 C), 31.11 (2 C), 125.17 (2 C), 126.59 (2 C), 130.91 (2 C), 132.44 (2 C), 138.44 (2 C). 元素分析 計算値 C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>: C, 54.30; H, 5.57; Br, 40.13. 実測値: C, 54.21; H, 5.57; Br, 40.24.

参考例 3 4



2,3-ビス(2-ヘキシニル)-1,4-ジプロピルナフタレン

10

20

30

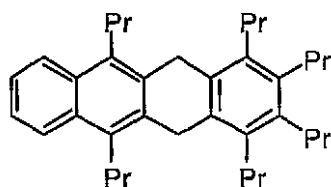
40

50

1 - ペンチン (2.05 ml, 21.06 mmol) の 30 ml THF 溶液に、n - ブチルリチウム (7.6 ml, 19.1 mmol, 2.52 M) を -78 にて加え、混合物を 1 時間室温にて攪拌した。2, 3 - ビス(プロモメチル) - 1, 4 - ジプロピルナフタレン (1.91 g, 4.79 mmol) 及び DMPU (2.3 ml, 19.1 mmol) を室温にて加えた。1 時間攪拌後、3 N HCl で処理し、ヘキサンで抽出した。炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄し、そして、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。シリカゲルを充填剤として、カラムクロマトグラフィーを行い、白色固体の標題化合物 (1.66 g) を得た。単離収率 93%。

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 0.91 (t, J = 7.4 Hz, 6H), 1.12 (t, J = 7.3 Hz, 6H), 1.40 - 1.49 (m, 4H), 1.68 - 1.78 (m, 4H), 2.07 (tt, J = 2.1, 7.0 Hz, 4H), 3.10 (t, J = 8.3 Hz, 4H), 3.84 (t, J = 2.1 Hz, 4H), 7.41 (dd, J = 3.3, 6.5 Hz, 2H), 8.01 (dd, J = 3.3, 6.5 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 13.43 (2C), 14.77 (2C), 19.96 (2C), 20.88 (2C), 22.32 (2C), 24.11 (2C), 31.40 (2C), 78.25 (2C), 80.95 (2C), 124.64 (2C), 125.02 (2C), 131.66 (2C), 132.48 (2C), 134.99 (2C). 元素分析 計算値 C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>: C, 90.26; H, 9.74. 実測値: C, 90.13; H, 9.86。

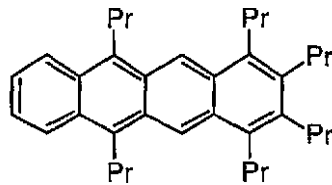
参考例 35



5, 12 - ジヒドロ - 1, 2, 3, 4, 6, 11 - ヘキサプロピルナフタセン  
ビス(5 - シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム (0.351 g, 1.2 mmol) 及び n - ブチルリチウム (1.5 ml, 2.4 mmol, 1.6 M) とから調製したビス(5 - シクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウムの 20 ml THF 溶液に、2, 3 - ビス(2 - ヘキシニル) - 1, 4 - ジプロピルナフタレン (0.373 g, 1.0 mmol) を -78 にて加えた。反応混合物を室温まで昇温させ、1 時間攪拌した。4 - オクチン (0.22 ml, 1.5 mmol) 及び NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.892 g, 1.2 mmol) を反応混合物に、室温にて加えた。24 時間攪拌した後、3 N HCl で加水分解を行い、ヘキサンで抽出した。炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄し、そして、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。シリカゲルを充填剤として、カラムクロマトグラフィーを行い、エタノールで粉末化することにより、やや橙色の粉末の標題化合物 (0.224 g) を得た。単離収率 46%。

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 1.14 - 1.19 (m, 18H), 1.48 - 1.79 (m, 12H), 2.57 (t, J = 8.4 Hz, 4H), 2.76 (t, J = 8.4 Hz, 4H), 3.20 (t, J = 8.3 Hz, 4H), 4.04 (s, 4H), 7.42 (dd, J = 3.3, 6.6 Hz, 2H), 8.05 (dd, J = 3.3, 6.6 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 14.88 (2C), 15.06 (2C), 15.10 (2C), 24.29 (2C), 24.69 (2C), 25.08 (2C), 30.42 (2C), 30.98 (2C), 32.26 (2C), 32.35 (2C), 124.47 (2C), 131.03 (2C), 131.92 (2C), 134.11 (2C), 134.26 (2C), 135.03 (2C), 136.57 (2C). 高分解能質量分析計 計算値 C<sub>36</sub>H<sub>50</sub> 482.3913, 実測値 482.3902。

実施例 6



1, 2, 3, 4, 6, 11 - ヘキサプロピルナフタセン

5, 12 - ジヒドロ - 1, 2, 3, 4, 6, 11 - ヘキサプロピルナフタセン (0.503 g, 1.04 mmol) 及び 2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシアノベンゾキノン (0.260 g, 1.14 mmol)、1, 4 - ジオキサン (3 ml) を、反応器に添加した。混合物を 24 時間、リフラックスし、冷却後、析出物を濾過により除去した。混合物中の溶媒を真空下、除去し、クロロホルム/メタノールから再結晶化し、橙赤色の標題化合物 (0.112 g) を得た。NMR 収率 36%。単離収率 22%。

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 1.12 (t, J = 7.3 Hz, 6H), 1.25 (t, J = 7.4 Hz, 6H), 1.27 (t, J = 7.3 Hz, 6H), 1.63 - 1.69 (m, 4H), 1.85 - 2.01 (m, 8H), 2.80 (t, J = 8.4 Hz, 4H), 3.23 (t, J = 8.3 Hz, 4H), 3.75 (t, J = 8.1 Hz, 4H), 7.40 (dd, J = 7.1, 3.2 Hz, 2H), 8.30 (dd, J = 7.1, 3.2 Hz, 2H), 9.06 (s, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) 14.99 (2C), 15.06 (2C), 15.14 (2C), 24.40 (2C), 24.76 (2C), 24.91 (2C), 30.74 (2C), 31.81 (2C), 32.62 (2C), 32.83 (2C), 120.03 (2C), 124.09 (2C), 125.35 (2C), 127.62 (2C), 128.55 (2C), 129.42 (2C), 133.30 (2C), 133.36 (2C), 136.33 (2C). 高分解能質量分析計 計算値 C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>: 480.3756, 実測値: 480.3747。

本発明によれば、ポリアセンの側鎖に置換基を導入することにより、溶解度を向上させることができる。また、様々な置換基を導入することができるので、ポリアセンの側鎖を様々な修飾することができ、その物性を用途に応じて改変することができる。

従来は、縮合多環芳香族化合物中の芳香族環の数が増大するにつれて、溶解度が益々減少する傾向にあった。しかし、本発明では、縮合多環芳香族化合物中の芳香族環の数が増大しても、様々な置換基を導入することにより、溶解度を維持することができる。従って、様々な縮合多環芳香族化合物の合成の自由度が顕著に改善される。

#### 【図面の簡単な説明】

図 1 は、本発明にかかるポリアセン誘導体の合成スキームの一例を示したものである。

図 2 は、本発明にかかるポリアセン誘導体の合成スキームの一例を示したものである。

図 3 は、ジメチル 5, 12 - ジヒドロ - 1, 4, 6, 11 - テトラプロピルナフタセン - 2, 3 - ジカルボキシレートの X 線結晶構造解析である。

図 4 は、ジメチル 1, 4, 6, 11 - テトラプロピルナフタセン - 2, 3 - ジカルボキシレートの X 線結晶構造解析である。

図 5 は、本発明にかかるポリアセン誘導体の合成スキームの一例を示したものである。

図 6 は、ジメチル 1, 4, 6, 8, 9, 10, 11, 13 - オクタエチル - 5, 14 - ジヒドロペン

【 図 1 】

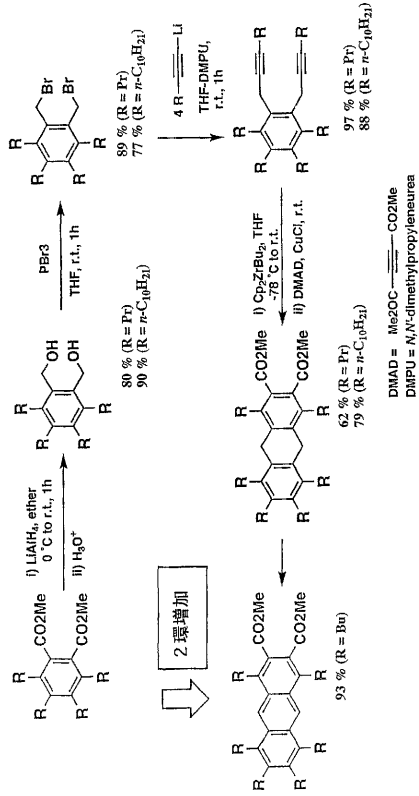


Fig. 1

【 図 2 】

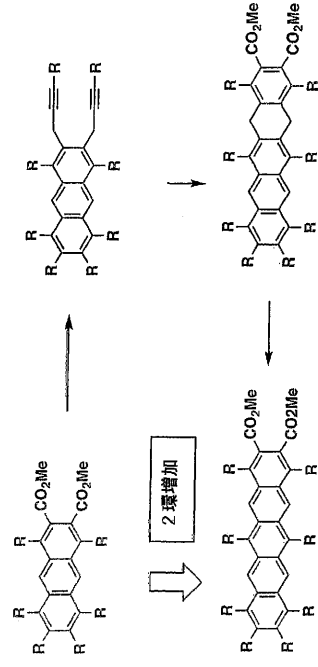
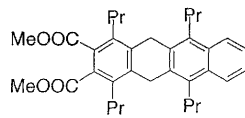
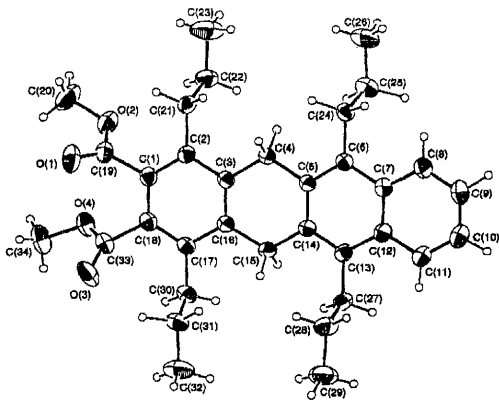


Fig. 2

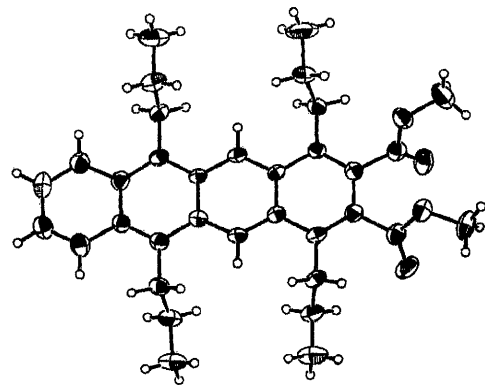
【 図 3 】

Fig. 3



【 図 4 】

Fig. 4





【 図 5 】

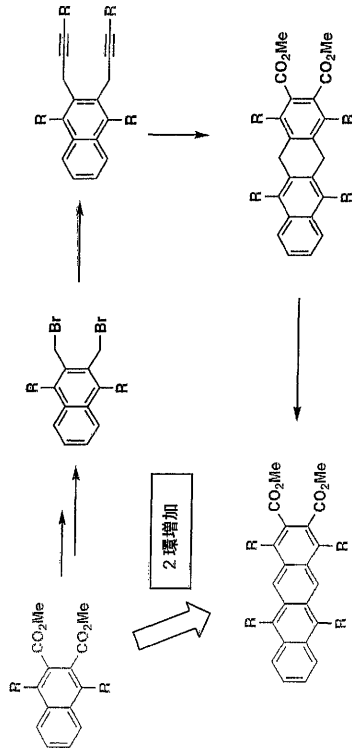


Fig. 5

【 図 6 】

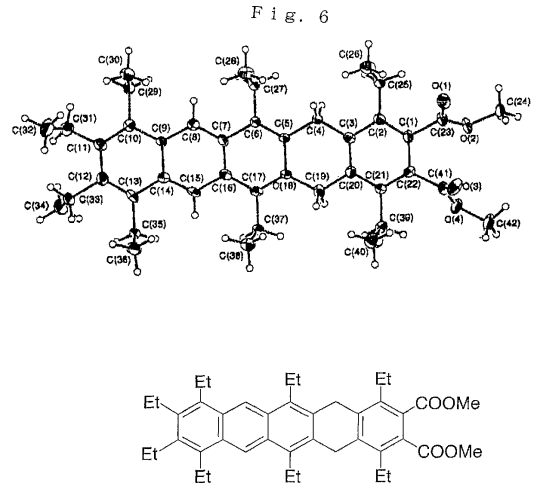


Fig. 6

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 7 C 25/22 (2006.01)		C 0 7 C 25/22
C 0 7 C 67/317 (2006.01)		C 0 7 C 67/317
C 0 7 B 61/00 (2006.01)		C 0 7 B 61/00 3 0 0

合議体

審判長 柳 和子

審判官 新居田 知生

審判官 松本 直子

(56)参考文献 米国特許第5077142(US,A)  
 特開昭63-66130(JP,A)  
 特開平8-311442(JP,A)  
 国際公開第98/08360(WO,A1)  
 特開平4-335087(JP,A)  
 特開2000-21571(JP,A)  
 国際公開第00/03565(WO,A1)  
 特開平6-136360(JP,A)  
 International Journal of Quantum Chemistry; Quantum Chemistry Symposium 29, 1995, p509-522  
 Journal of Organic Chemistry(1978), 43(12), 2473-7  
 Journal of Organic Chemistry(1987), 52(22), 4833-6  
 Angewandte Chemie(1978), 90(4), 285-6  
 Chemical Physics Letters(1991), 178(2-3), 138-40  
 Tongji Daxue Xuebao, Ziran Kexueban(1982), (4), 11-17  
 Journal of Organic Chemistry(1975), 40(24), 3583-6  
 Tetrahedron(1972), 28(20), 5139-47  
 Journal of Organic Chemistry(1987), 52, (15), 3205-11  
 Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry(1972-1999)(1987), (1), 1-7  
 Australian Journal of Chemistry(1987), 40(12), 2137-42

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

CA STN

REGISTRY STN

CASREACT STN