

(19)日本国特許庁 (JP)

再公表特許 (A1)

(11)国際公開番号

WO 01 / 0 6 4 6 1 1

発行日 平成15年7月2日 (2003.7.2)

(43)国際公開日 平成13年9月7日 (2001.9.7)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

C 0 7 C 69/76
5/367
15/38
17/35
17/357

C 0 7 C 69/76 A
5/367
15/38
17/35
17/357

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 169 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2001-563456(P2001-563456)

(21)国際出願番号 PCT/J P 0 1 / 0 1 4 7 9

(22)国際出願日 平成13年2月28日 (2001.2.28)

(31)優先権主張番号 PCT/J P 0 0 / 0 5 7 6 8

(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 (JP)

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CA, JP, US

(71)出願人 科学技術振興事業団
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

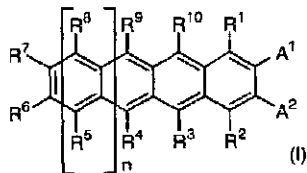
(72)発明者 高橋 保
北海道札幌市中央区南13条西21丁目1番3-404号

(74)代理人 弁理士 小林 浩 (外5名)

(54)【発明の名称】 ポリアセン誘導体及びその製造方法

(57)【要約】

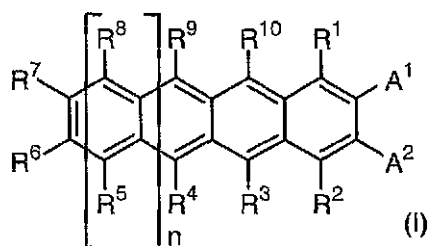
本発明は、下記式 (I) で示されるポリアセン誘導体、及び、ポリヒドロ体からの前記ポリアセン誘導体の製造方法、前記ポリアセン誘導体を含む導電材料を提供するものであり、



(式中、R¹ ~ R¹⁰等は、水素原子；炭化水素基；アルコキシ基；であり、A¹及びA²は、水素原子；ハロゲン原子；炭化水素基；アルコキシ基；シアノ基等であり、nは、1以上の整数である。R⁶及びR⁷は、環を形成してもよい。) 、本発明のポリアセン誘導体の製造方法によれば、ポリアセンの任意の炭素原子に任意の置換基を導入し、縮合している芳香族環の数を増大することができる。

【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。



(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 $C_6 \sim C_{10}$ 。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 $C_6 \sim C_{10}$ 。アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{10}$ 。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 $C_7 \sim C_{10}$ 。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、 $C_1 \sim C_4$ 。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、

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、

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、

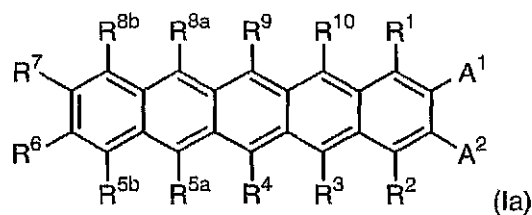
(b) R^3 、 R^4 、 R^9 及び R^{10} が全て置換基を有していてもよいアリール基である場合、

(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、以下の (a')、(b')、(c') 及び (d') の場合を除く。

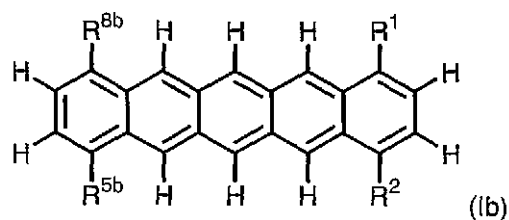
(a') 下記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体であって、



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 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}

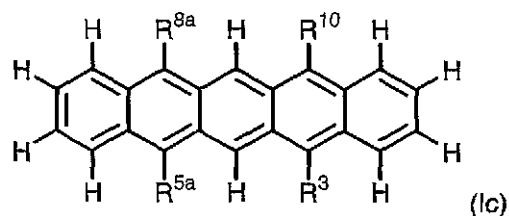
0 、 A^1 及び A^2 の 1 つ以上がジアリールアミン基である場合、

(b') 下記式 (I b) で示されるペンタセン誘導体であって、



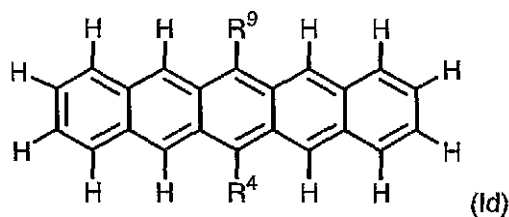
R^1 、 R^2 、 R^{5b} 及び R^{8b} が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基である場合、

(c') 下記式 (I c) で示されるペンタセン誘導体であって、



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、



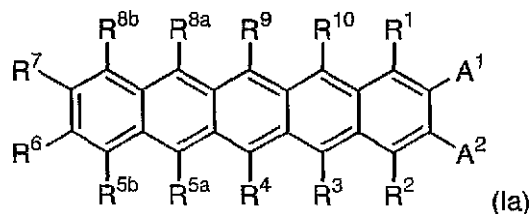
R^4 及び R^9 が水素原子、炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又は水酸基である場合。)

【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】 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 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 $C_6 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_4$ 。アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_4$ 。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 $C_7 \sim C_4$ 。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、 $C_1 \sim C_4$ 。炭化水素基、又は、ハロゲン原子である) である) 。

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請求項 1 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^{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請求項 4 に記載のポリアセン誘導体。

【請求項 6】 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請求項 4 に記載のポリアセン誘導体。

【請求項 7】 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請求項 4 に記載のポリアセン誘導体。

【請求項 8】 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請求項 4 に記載のポリアセン誘導体。

【請求項 9】 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請求項 4 に記載のポリアセン誘導体。

【請求項 10】 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 11】 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請求項 4 ~ 9 の何れかに記載のポリアセン誘導体。

【請求項 12】 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 $C_1 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_{10}$ 。アリーロキシ基である請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のポリアセン誘導体。

【請求項 1 3】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 、 R^7 、 R^8 ^a、 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 $C_1 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_4$ 。アリーロキシ基である請求項 4 ~ 9 の何れかに記載のポリアセン誘導体。

【請求項 1 4】 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る請求項 1 に記載のポリアセン誘導体。

【請求項 1 5】 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る請求項 1 に記載のポリアセン誘導体。

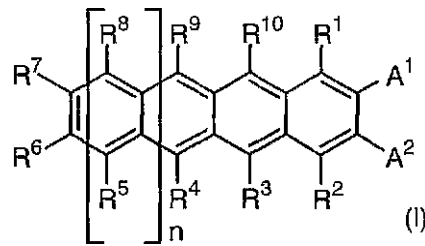
【請求項 1 6】 n が 1 である場合に、 A^1 及び A^2 がハロゲン原子であり、かつ、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^{10} がアルキル基又はアリール基である請求項 1 に記載のポリアセン誘導体。

【請求項 1 7】 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る請求項 4 に記載のポリアセン誘導体。

【請求項 1 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る請求項 4 に記載のポリアセン誘導体。

【請求項 1 9】 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^5 ^a、 R^{8a} 及び R^{10} がアルキル基又はアリール基である請求項 4 に記載のポリアセン誘導体。

【請求項 2 0】 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、

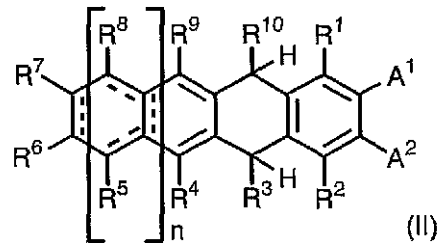


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ 。炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ 。アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_4$ 。アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；水酸基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、但し、 R^6 及び R^7 は、互いに架橋して $C_4 \sim C_4$ 。飽和又は不飽和環を形成してもよく、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 $C_6 \sim C_4$ 。アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_4$ 。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 $C_7 \sim C_4$ 。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、 $C_1 \sim C_4$ 。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。



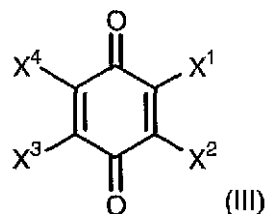
但し、単結合の場合には、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 に直接結合している炭素原子には、更に水素原子が直接結合している。))

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。

【請求項 2 1】 前記脱水素試薬が、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請求項 2 0 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 2 2】 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請求項 2 1 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 2 3】 前記脱水素試薬が、下記式 (III) で示される化合物である請求項 2 0 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。



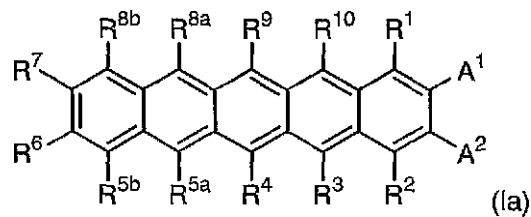
(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ハロゲン原子又はシアノ基である。)

【請求項 2 4】 前記脱水素試薬が、パラジウムを含む請求項 2 0 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 2 5】 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 2 0 ~ 2 4 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 2 6】 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 2 0 ~ 2 4 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 2 7】 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 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 $C_6 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_4$ 。アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_4$ 。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 $C_7 \sim C_4$ 。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、 $C_1 \sim C_4$ は、炭化水素基、又は、ハロゲン原子である) である) 。

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請求項 20 ~ 24 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 28】 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請求項 27 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 29】 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請求項 27 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 30】 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請求項 27 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 31】 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請求項 27 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 32】 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請求項 27 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 33】 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 20 ~ 26 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 34】 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請求項 27 ~ 32 の何れかに記載のポリアセン誘導体

の製造方法。

【請求項 3 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 $C_1 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_4$ 。アリーロキシ基である請求項 2 0 ~ 2 6 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 3 6】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 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 $C_1 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_4$ 。アリーロキシ基である請求項 2 7 ~ 3 2 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 3 7】 上記式 (1) 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る請求項 2 0 ~ 2 4 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 3 8】 上記式 (I) 中、 n が 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、かつ、以下の (a)、(b)、(c) 及び (d) の場合を除かれている、請求項 2 0 ~ 2 6 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

(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、

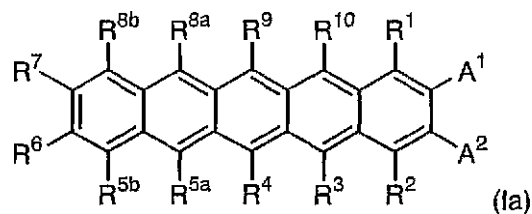
(b) R^3 、 R^4 、 R^9 及び R^{10} が全て置換基を有していてもよいアリーロキシ基である場合、

(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ロキシ基であり、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ロキシ基であり、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。

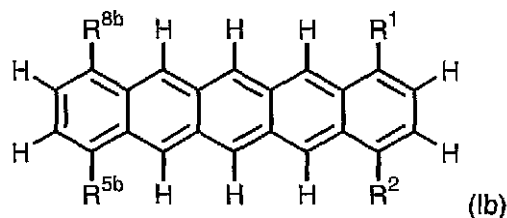
【請求項 39】 前記ポリアセン誘導体が、上記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体であり、以下の (a ')、(b ')、(c ') 及び (d ') の場合が除かれている、請求項 27 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

(a ') 下記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体であって、



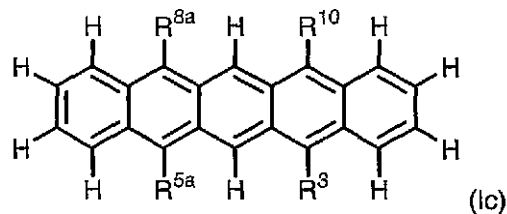
R¹、R²、R³、R⁴、R^{5a}、R^{5b}、R⁶、R⁷、R^{8a}、R^{8b}、R⁹、R¹⁰、A¹ 及び A² が全てメチル基である、又は、R¹、R²、R³、R⁴、R^{5a}、R^{5b}、R^{8a}、R^{8b}、R⁹ 及び R¹⁰ が全て水素原子であり、かつ、R⁶、R⁷、A¹ 及び A² の 1 つ以上がアリール基である、又は、R¹、R²、R³、R⁴、R^{5a}、R^{5b}、R⁶、R⁷、R^{8a}、R^{8b}、R⁹、R¹⁰、A¹ 及び A² の 1 つ以上がジアリールアミン基である場合、

(b ') 下記式 (I b) で示されるペンタセン誘導体であって、



R¹、R²、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、

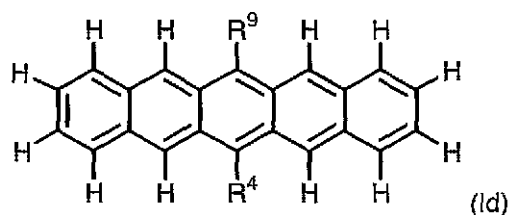
(c ') 下記式 (I c) で示されるペンタセン誘導体であって、



R³、R^{5a}、R^{8a} 及び R¹⁰ 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、R³、R^{5a}、R^{8a} 及び R¹⁰ の 1 つ以上がアリールアルケニル基であるか、又は、R³、R^{5a}、R^{8a} 及び R¹⁰ 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、



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。

【請求項 4 0】 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る請求項 2 0 ~ 2 4 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 4 1】 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る請求項 2 0 ~ 2 4 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 4 2】 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る請求項 2 0 ~ 2 4 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 4 3】 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る請求項 2 7 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 4 4】 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る請求項 2 7 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 4 5】 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る請求項 2 7 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 46】 請求項 1 ~ 19 の何れかに記載のポリアセン誘導体、又は、請求項 20 ~ 45 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 47】 請求項 1 ~ 19 の何れかに記載のポリアセン誘導体、又は、請求項 20 ~ 45 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。

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。

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。

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)、テトラヒドロノン・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。

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。

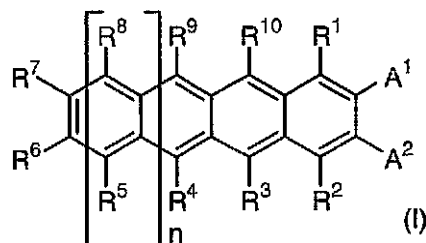
発明の開示

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 . V o l l h a r d t e t a l . , J o u r n a l o f A m e r i c a n C h e m i c a l S o c i e t y 1 9 8 5 , 1 0 7 , 5 6 7 0 には、1, 2 - ジエチニル (e t h y n y l) 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 (I C l) 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 $C_6 \sim C_4$ 。アリーロキシ基；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 $C_6 \sim C_4$ 。アリーロキシ基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_4$ 。アルキルアリーロキシ基；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 $C_7 \sim C_4$ 。アリーロキシカルボニル基；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、 $C_1 \sim C_4$ 。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、

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、

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ロキシ基である場合、

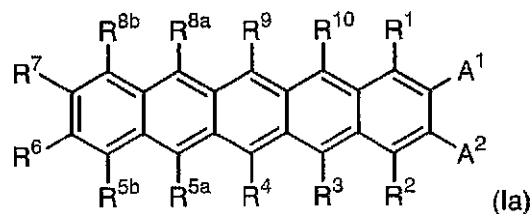
(c) R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^9 が全てアルコキシ基又はアリーロキシ基であり、かつ、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 、 A^1 及び A^2 が全て水素原子である場合、

(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ロキシ基であり、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、

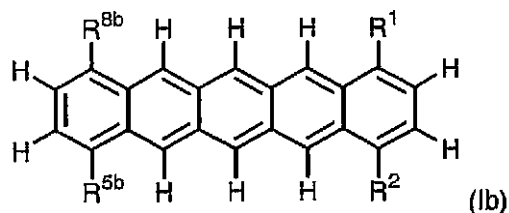
また、 n が 2 である場合には、以下の (a ')、(b ')、(c ') 及び (d ') の場合を除く。

(a ') 下記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体であって、



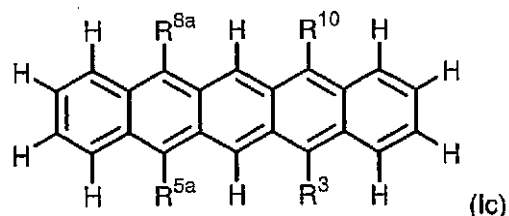
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 、 R^7 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^9 、 R^{10} 、 A^1 及び A^2 が全てメチル基である、又は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^9 及び R^{10} が全て水素原子であり、かつ、 R^6 、 R^7 、 A^1 及び A^2 の 1 つ以上がアリール基である、又は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 、 R^7 、 R^{8a}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



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、

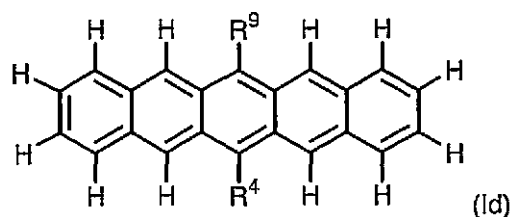
(c ') 下記式 (I c) で示されるペンタセン誘導体であって、



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、

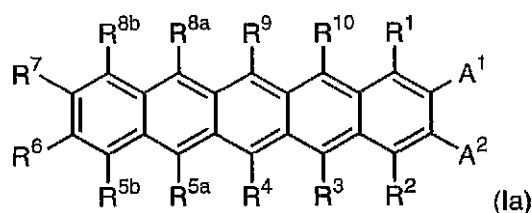
(d ') 下記式 (I d) で示されるペンタセン誘導体であって、



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。)

本発明の一側面において、 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。

また、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 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 $C_6 \sim C_{10}$ 。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 $C_6 \sim C_4$ 。アリーロキシ基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_4$ 。アルキルアリーロキシ基；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 $C_7 \sim C_4$ 。アリーロキシカルボニル基；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、 $C_1 \sim C_4$ 。炭化水素基、又は、ハロゲン原子である) である)。

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、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また好ましい。

本発明の一側面において、 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

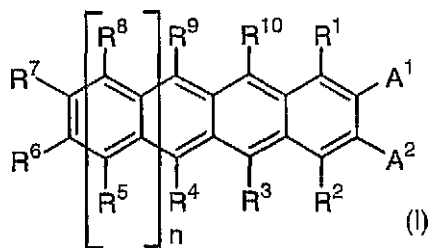
好ましい。

本発明の一側面において、 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 $C_1 \sim C_4$ の炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{10}$ の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 $C_1 \sim C_4$ の炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{10}$ の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、 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 がアルキル基又はアリール基であってもよく、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。

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 がアルキル基又は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} がアルキル基又は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) で示されるポリアセン誘導体の製造方法であって、

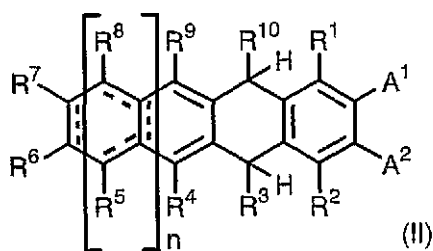


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ 。炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ 。アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_4$ 。アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；水酸基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、但し、 R^6 及び R^7 は、互いに架橋して $C_4 \sim C_4$ 。飽和又は不飽和環を形成してもよく、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 $C_6 \sim C_4$ 。アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_4$ 。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 $C_7 \sim C_4$ 。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、 $C_1 \sim C_4$ 。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。

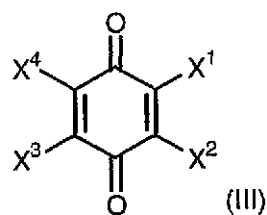


但し、単結合の場合には、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 に直接結合している炭素原子には、更に水素原子が直接結合している。)

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。



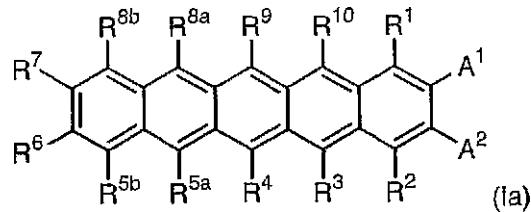
(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ハロゲン原子又はシアノ基である。)

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

R^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。)

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なお好ましい。

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 $C_1 \sim C_4$ の炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{10}$ の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 $C_1 \sim C_4$ の炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{10}$ のアリールオキシ基であることが好ましい。

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、かつ、以下の (a)、(b)、(c) 及び (d) の場合を除かれていてもよい。

(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、

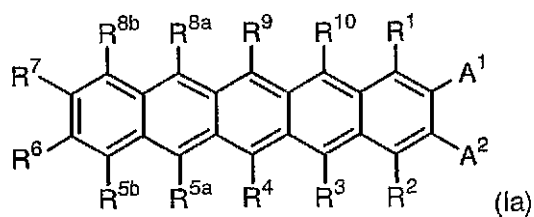
(b) R^3 、 R^4 、 R^9 及び R^{10} が全て置換基を有していてもよいアリール基である場合、

(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。

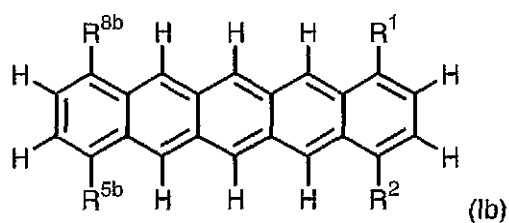
前記ポリアセン誘導体が、上記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体である場合には、以下の (a')、(b')、(c') 及び (d') の場合を除かれていてもよい。

(a') 下記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体であって、



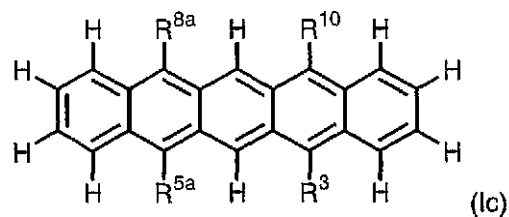
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 、 R^7 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^9 、 R^{10} 、 A^1 及び A^2 が全てメチル基である、又は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^9 及び R^{10} が全て水素原子であり、かつ、 R^6 、 R^7 、 A^1 及び A^2 の1つ以上がアリール基である、又は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 、 R^7 、 R^{8a} 、 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 (Ib) で示されるペンタセン誘導体であって、



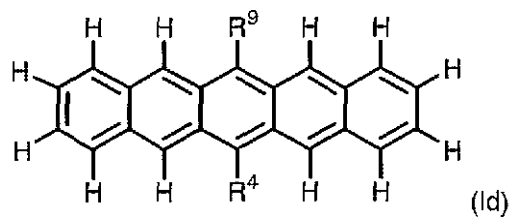
R^1 、 R^2 、 R^{5b} 及び R^{8b} が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基である場合、

(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、

(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。

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 がアルキル基又はアリール基であってもよく、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 がアルキル基又は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} がアルキル基又はアリール基であってもよい。

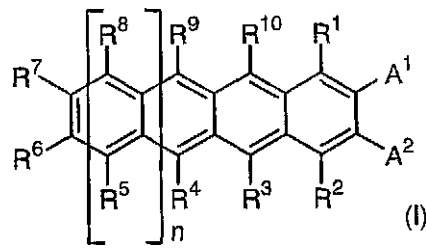
本発明の他の側面では、上記何れかに記載のポリアセン誘導体、又は、上記何れかに記載の製造方法で得られたポリアセン誘導体を含む導電材料が提供される。

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。

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。



(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、 $C_1 \sim C_4$ の炭化水素基は、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。 $C_1 \sim C_4$ の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。 $C_1 \sim C_4$ の炭化水素基には、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_2 \sim C_4$ のアルケニル基、 $C_2 \sim C_4$ のアルキニル基、 $C_3 \sim C_4$ のアリル基、 $C_4 \sim C_4$ のアルキルジエニル基、 $C_4 \sim C_4$ のポリエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_6 \sim C_4$ のアルキルアリール基、 $C_6 \sim C_4$ のアリールアルキル基、 $C_4 \sim C_4$ のシクロアルキル基、 $C_4 \sim C_4$ のシクロアルケニル基などが含まれる。

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

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。

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、ビフェニル、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ア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。

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^{1 2}) (R^{1 3}) (R^{1 4}) で示される基 (式中、R^{1 2}、R^{1 3} 及び R^{1 4} 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 C₁ ~ C₄。アルキル基；ハロゲン原子で置換されていてもよい C₆ ~ C₄。アリアルアルキル基；ハロゲン原子で置換されていてもよい C₁ ~ C₄。アルコキシ基；ハロゲン原子で置換されていてもよい C₆ ~ C₄。アリアルアルキルオキシ基である。) を挙げることができる。

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。

C₁ ~ C₄。炭化水素基、C₁ ~ C₄。アルコキシ基、C₆ ~ C₄。アリアルオキシ基、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。C₁ ~ C₄。炭化水素基、C₁ ~ C₄。アルコキシ基、C₆ ~ C₄。アリアル

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。

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^6 及び R^7 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、芳香族環あってもよいし、脂肪族環であってもよい。この環には、 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{20}$ 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 $-N(R^{11})-$ 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い。 R^{11} は水素原子又は $C_1 \sim C_6$ アルキル基であることが好ましく、水素原子又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基であることがさらに好ましい。

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（ $-C(=O)NH_2$ ）；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る。

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（ $-C(=O)NH_2$ ）、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) 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^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、 $C_1 \sim C_4$ 。炭化水素基、又は、ハロゲン原子
である。))。たとえば、 A^1 及び A^2 が、アルコキシカルボニル基である場合には
、通常の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、通常の有機化学の手法により、イミド、式 - C (= O)
- N (B^1) - C (= O) - で示される環 (B^1 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^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^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^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、

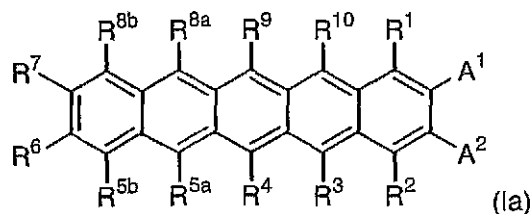
(c) R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^9 が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基であり、かつ、 R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 、 A^1 及び A^2 が全て水素原子である場合、

(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。

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。

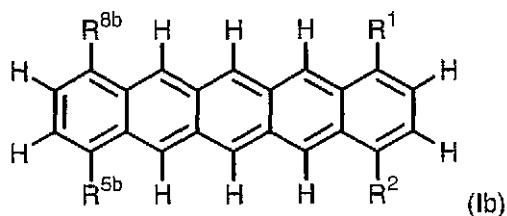
本発明において、物の発明としては、上記式 (I) 中、 n が 2 であって、以下の (a')、(b')、(c') 及び (d') の場合は対象としていない。しかし、このような化合物を合成する方法は、本発明に含まれる。

(a') 下記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体であって、



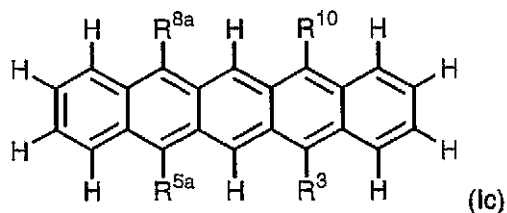
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 、 R^7 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^9 、 R^{10} 、 A^1 及び A^2 が全てメチル基である、又は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R

⁴、R^{5 a}、R^{5 b}、R^{8 a}、R^{8 b}、R⁹ 及び R^{1 0} が全て水素原子であり、かつ、R⁶、R⁷、A¹ 及び A² の1つ以上がアリール基である、又は、R¹、R²、R³、R⁴、R^{5 a}、R^{5 b}、R⁶、R⁷、R^{8 a}、R^{8 b}、R⁹、R^{1 0}、A¹ 及び A² 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、



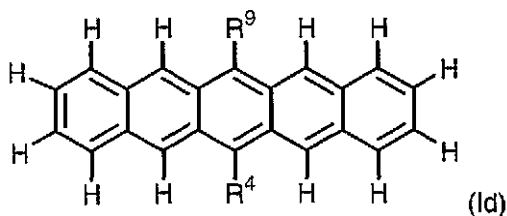
R¹、R²、R^{5 b} 及び R^{8 b} が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基である場合、

(c ') 下記式 (I c) で示されるペンタセン誘導体であって、



R³、R^{5 a}、R^{8 a} 及び R^{1 0} 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、R³、R^{5 a}、R^{8 a} 及び R^{1 0} の1つ以上がアリールアルケニル基であるか、又は、R³、R^{5 a}、R^{8 a} 及び R^{1 0} 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、

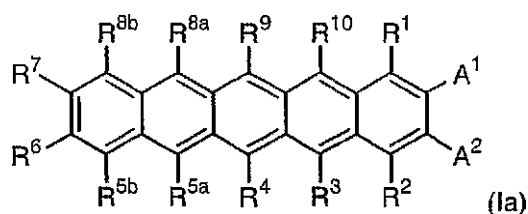


R⁴ 及び R⁹ が水素原子、炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子又は水酸基である場合。

式 (I) で示されるポリアセン誘導体は、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R^{1 0}、A¹ 及び A² 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、収率が低下する場合があるからである。

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

が更になお好ましい。

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。

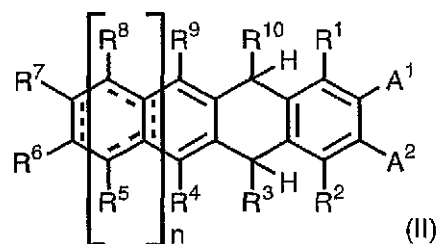
あるいは、ポリアセン誘導体の合成が容易になり、収率が向上する観点から、それぞれ、 R^1 及び R^2 が同一の置換基であることが好ましく、 R^3 及び R^{10} が同一の置換基であることが好ましく、 R^4 及び R^9 が同一の置換基であることが好ましく、 R^5 及び R^8 (前記ポリアセン誘導体が、上記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体である場合は、 R^{5a} 及び R^{8a} 、又は、 R^{5b} 及び R^{8b}) が同一の置換基であることが好ましく、 R^6 及び R^7 が同一の置換基であることが好ましく、また、 A^1 及び A^2 が同一の置換基で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



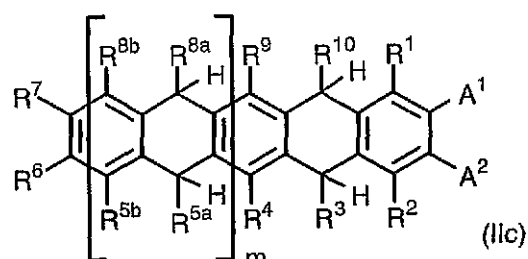
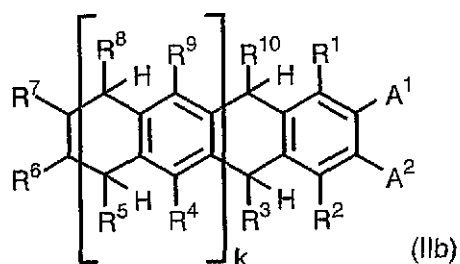
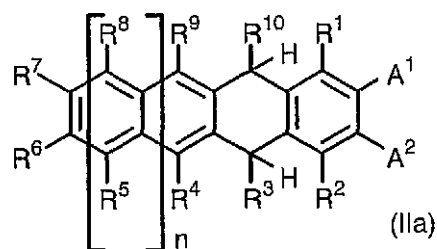
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 A^1 、 A^2 、及び n は上記の意味を有する。

下記式に示される結合は、単結合又は2重結合を示す。



)

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。



(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 (II c) 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。

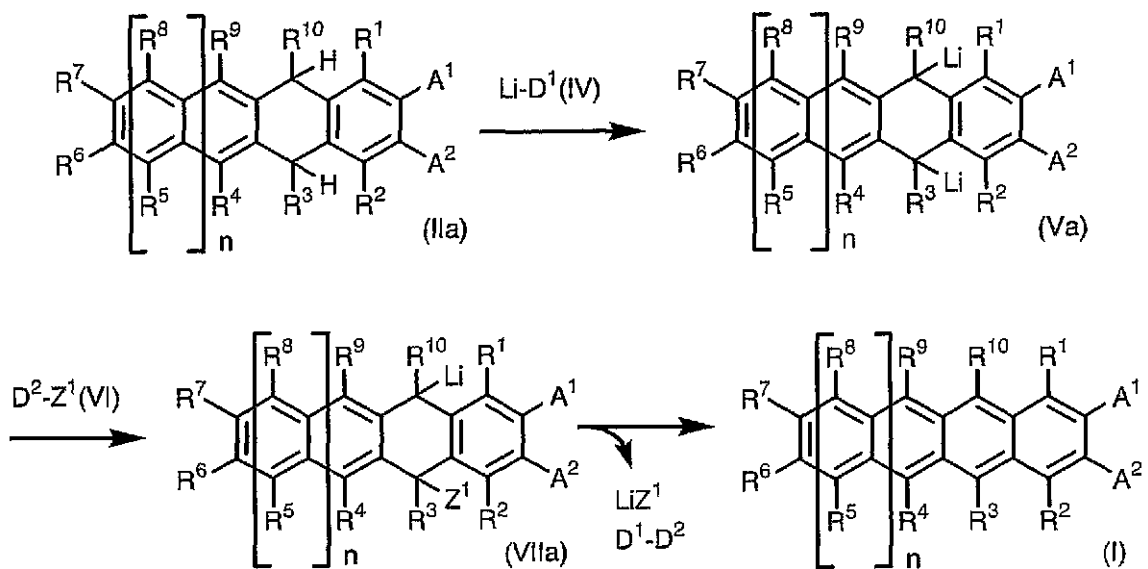
式 (II a) で示される炭化水素縮合環の場合には、一つの環が芳香族化されることになる。一方、式 (II b) 及び式 (II c) で示される炭化水素縮合環の場合には、2以上の環が芳香族化されることになる。

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

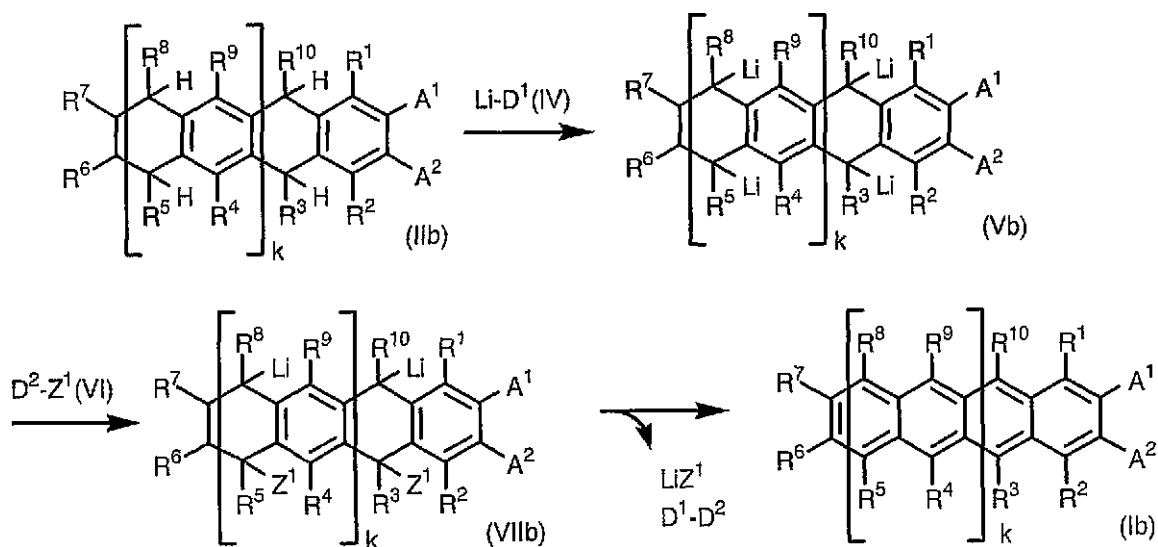
チウム試薬を添加することが好ましい。

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



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、A¹、A²、及び n は上記の意味を有する。D¹ は、C₁ ~ C₆ アルキル基等の求核基を意味する。D² は、C₁ ~ C₆ アルキル基等の C₁ ~ C₂ 炭化水素基を意味する。Z¹ は、ハロゲン原子等の脱離基を意味する。)

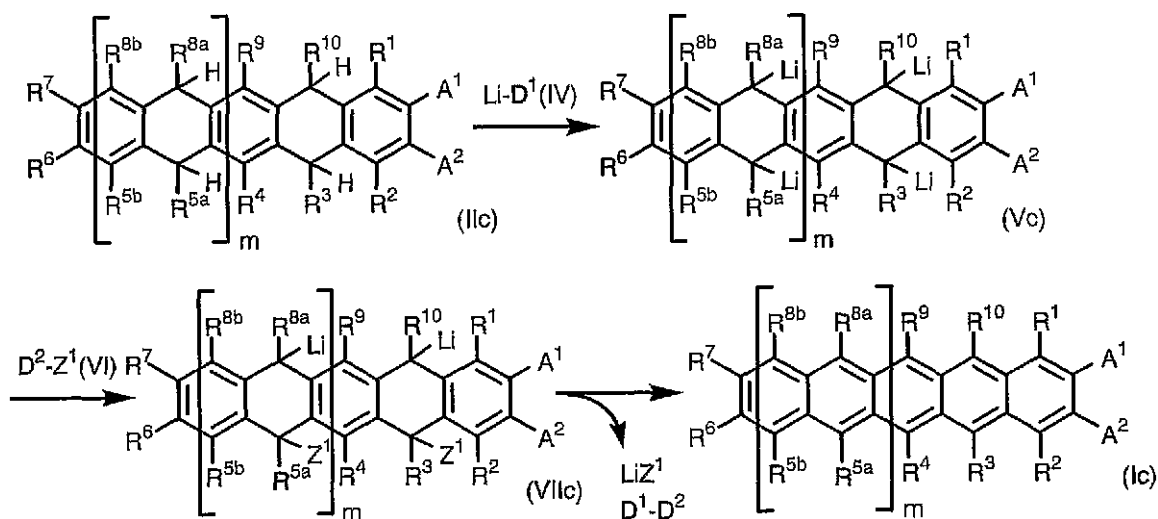
この際、ポリアセン誘導体の合成が容易になる観点から、式 (I I a) 中、R³、R¹⁰ は、水素原子であることが好ましい。



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、A¹、A²、及び k は上記の意味を有する。D¹ は、C₁ ~ C₆ アルキル基等の求

核基を意味する。D² は、C₁ ~ C₆ アルキル基等の C₁ ~ C₂。炭化水素基を意味する。Z¹ 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 (I I b) 中、R³、R⁵、R⁸、R¹⁰ は、水素原子であることが好ましい。



(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、A¹、A²、及び m は上記の意味を有する。D¹ は、C₁ ~ C₆ アルキル基等の求核基を意味する。D² は、C₁ ~ C₆ アルキル基等の C₁ ~ C₂。炭化水素基を意味する。Z¹ 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 (I I c) 中、R³、R^{5a}、R^{8a}、R¹⁰ は、水素原子であることが好ましい。

上記スキームでは、Li - D¹ で示されるリチウム化剤 (I V) 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 (I I a)、式 (I I b) 又は式 (I I c) 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 (I I) 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ことはいうまでもない。

式 (I I a)、式 (I I b) 及び式 (I I c) で示される炭化水素縮合環にリチウム化剤 (I V) を反応させ、それぞれ、式 (V a)、(V b) 及び (V c) 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、アリールリチウムのような C₁ ~ C₂。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 C₁ ~ C₆ アルキルリチウム、フェ

ニルリチウムのような $C_6 \sim C_{20}$ 。アリールリチウムが好適に用いられる。

リチウム化剤 (I V) 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 (T M E D A) 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。

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 (V a)、(V b) 及び (V c) で示される炭化水素縮合環に脱リチウム試薬 (V I) を反応させ、これにより、それぞれ、式 (V I I a)、(V I I b) 及び (V I I c) 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)、(I b) 又は (I c) で示されるポリアセン誘導体が得られる。

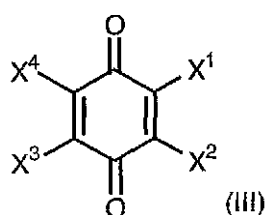
脱リチウム試薬 (V I) としては、たとえば、ハロゲン化アルキルを好適に用いることができる。ハロゲン化アルキルとしては、たとえば、ヨウ化メチル、臭化エチル等の炭素原子が6個以下のハロゲン化アルキルが好ましい。

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の脱離することになる。ヘキサンは溶媒を除去するとき同時に除去できる。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。

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 、

R¹⁰、A¹、及びA²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、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、A¹、及びA²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(III)で示される化合物であることが好ましい。



(式中、X¹、X²、X³、及び、X⁴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(III)で示されるキノンは、上記式(II)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。

上記式(III)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、X¹、X²、X³、及び、X⁴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、X¹及びX²がシアノ基であり、X³及びX⁴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。X¹、X²、X³、及び、X⁴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(III)で示されるキノンをを用いた場合には、上記式(III)で示されるキノンは更に生成物のポリアセン誘導体とDiels-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(III)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

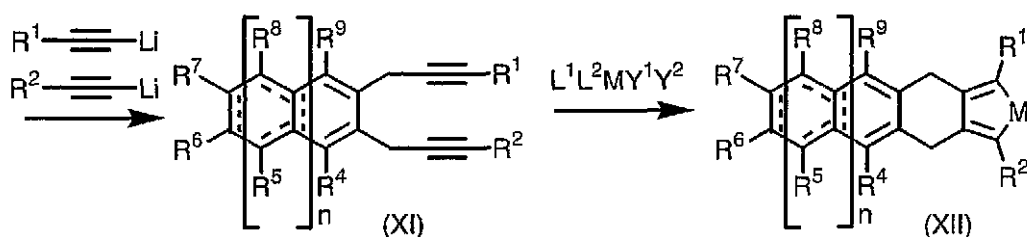
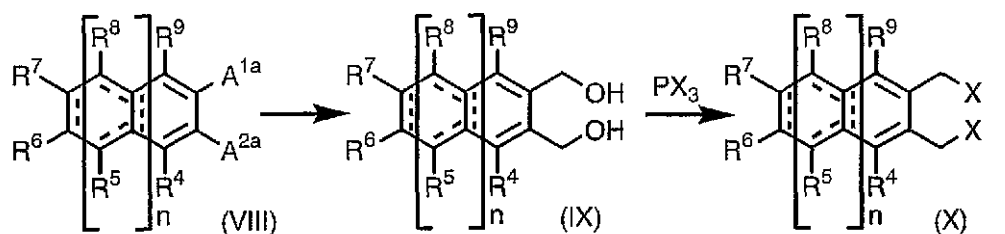
ために、上記式 (I I) で示される化合物の 0 . 9 当量 ~ 1 . 2 当量用いることが好ましく、0 . 9 当量 ~ 1 . 1 5 当量用いることが更に好ましく、0 . 9 5 当量 ~ 1 . 0 5 当量用いることが更になお好ましい。

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、- 8 0 ~ 2 0 0 が好ましく、0 ~ 1 0 0 がさらに好ましく、1 0 ~ 8 0 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、2 0 0 ~ 5 0 0 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。



(式中、R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、及びnは、上記の意味を有する。A^{1a}及びA^{2a}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C₆~C₄。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C₆~C₄。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。

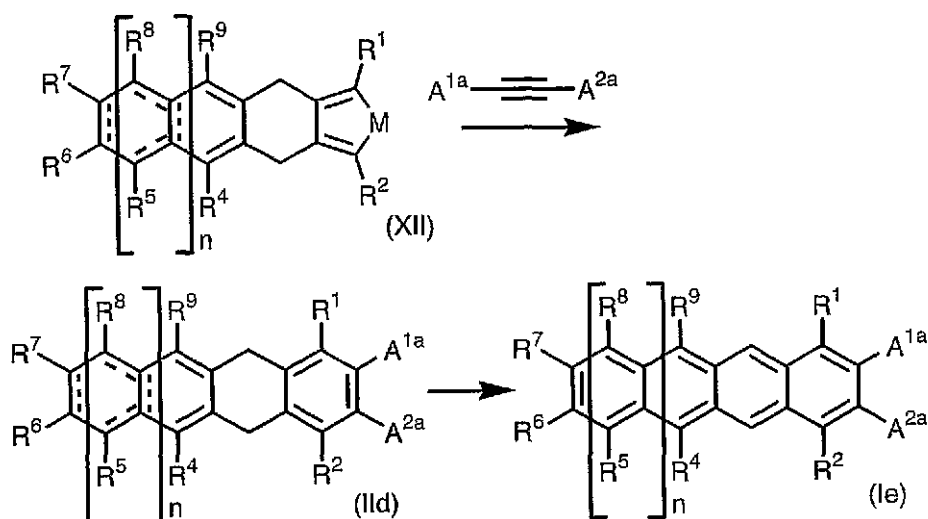
下記式に示される結合は、単結合又は2重結合を示す。



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；

L¹ 及び L² 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、L¹ 及び L² は、架橋されていてもよく；

Y¹ 及び Y² 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。）



(式中、R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、n、A^{1a} 及び A^{2a} 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(VIII)を還元剤により、還元し、ジオール(IX)を得る。還元剤としては、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、-80～200が好ましく、-50～100が更に好ましく、-20～80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

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、 SOCl_2 等を作用させ、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)にアルキニルリチウムを作用させ、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バールの範囲内で、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

超臨界媒体中で行える。

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、 $C_1 \sim C_2$ 。アルコキシ基、 $C_6 \sim C_2$ 。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 5 - 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 5 - 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、 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $CH(CH_3)CH_2$ 、 $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2Si$ 、 $(CH_3)_2Ge$ 、 $(CH_3)_2Sn$ 、 $(C_6H_5)_2Si$ 、 (C_6H_5)

(C H ₃) S i 、 (C ₆ H ₅) ₂ G e 、 (C ₆ H ₅) ₂ S n 、 (C H ₂) ₄ S i 、 C H ₂ S i (C H ₃) ₂ 、 o - C ₆ H ₄ 又は 2、2' - (C ₆ H ₄) ₂ が挙げられる。

2 以上の非局在化環状⁵ - 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、C H ₂ 、 C H ₂ C H ₂ 、 C H (C H ₃) C H ₂ 、 C H (C ₄ H ₉) C (C H ₃) ₂ 、 C (C H ₃) ₂ 、 (C H ₃) ₂ S i 、 (C H ₃) ₂ G e 、 (C H ₃) ₂ S n 、 (C ₆ H ₅) ₂ S i 、 (C ₆ H ₅) (C H ₃) S i 、 (C ₆ H ₅) ₂ G e 、 (C ₆ H ₅) ₂ S n 、 (C H ₂) ₄ S i 、 C H ₂ S i (C H ₃) ₂ 、 o - C ₆ H ₄ 又は 2、2' - (C ₆ 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 (m o i e t y) 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 E P - A - 6 3 2 0 6 3、特開平 4 - 8 0 2 1 4 号、特開平 4 - 8 5 3 1 0、E P - A - 6 5 4 4 7 6 に記載されている。

Y¹ 及び Y² 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、C l、B r、I のようなハロゲン原子、n - ブチル基等の C₁ - C₂₀ アルキル基、フェニル基等の C₆ - C₂₀ アリール基等が含まれる。

上記反応は、好ましくは - 1 2 0 ~ 5 0、更に好ましくは、- 1 2 0 ~ 0 の温度範囲で行われる。

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 (X I I) 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 (I I d) を得る。典型的には、メタラシクロペンタジエン (X I I) 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、 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。

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、 CuCl のような塩であってよいし、有機金属錯体であってよい。

塩としては、例えば、 CuX 、 NiX_2 、 PdX_2 、 ZnX_2 、 CrX_2 、 CrX_3 、 CoX_2 、若しくは、 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、 $\text{PdCl}_2(2,2'-\text{ピピリジン})$ 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バール～2500バールの範囲内で、好ましくは0.5バール～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。

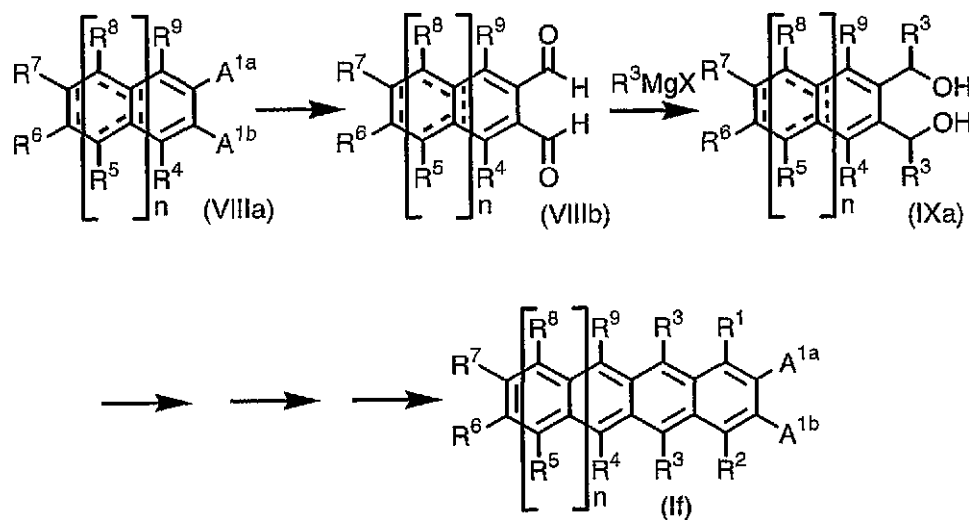
溶媒は、脂肪族又は芳香族の溶媒が用いられ、好ましくは、極性溶媒が用いら

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。

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 (I I d) を芳香族化し、ポリアセン誘導体 (I e) を得る。

上述したスキームでは、 R^3 及び R^{10} が水素原子であるポリアセン誘導体 (I e) を得ることができる。 R^3 及び R^{10} 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^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 n 、 A^{1a} 及び A^{2a} 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 (V I I I a) 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 (V I I I b) に還元する。たとえば、トルエン等の有機溶媒を用い

て、 $-100 \sim -50$ 、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(VIII a)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(VIII b)にまで還元してもよい。

次いで、ジアルデヒド(VIII b)にグリニャール試薬を作用させ、ジオール(IX a)を生成させる。その後、ジオール(IX a)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(XI I)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、NiX₂、PdX₂、ZnX₂、CrX₂、CrX₃、CoX₂、若しくは、BiX₃(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、 $-80 \sim 200$ 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。

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、ポリアリレンピニレン、ポリチエニレンピ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ミ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、ポリエステル、

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、ポリアリレンピニレン、ポリチエニレンピ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)ピス(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)ピス(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)ピス(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)ピス(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)ピス(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)ピス(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)ピス(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)ピス(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)ピス(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。

ピス(シクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム ;

ピス(ブチルシクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム ;

ピス(メチルシクロペンタジエニル)ジブチルジルコニウム ;

ピス(インデニル)ジブチルジルコニウム ;

ピス(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 ; 。

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 - 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 ;

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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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 ;

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 ;

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ピス (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ピスジブチルジルコニウム ;

メチルフェニ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) ジブチルジルコニウム ;

メチルフェニルシランジイルピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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 ;

ジフェニルシランジイルピス (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ピス (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 ;
- 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ピス (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ピス (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ピス (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 ;
- ジフェニルシランジイルピ ; 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ピス (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ピス (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 - ピス (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 - ピス (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 - ピス (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 - ピス (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 - ピス (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 ;
- 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 ;
- 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 ;

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 ;

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) 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 - プテン - 1
 - イル) - 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 - (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 ;

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] ビス (t e r t

- ブチルシクロペンタジエニルジブチルジルコニウム) ;

[1 , 1 0 - ビス (2 , 3 - ジメチル - 1 - インデニル) - 1 , 1 , 1 0 , 1 0

- テトラメチル - 1 , 1 0 - 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 - t e r t - 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 - t e r t - 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 - t e r t - 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 - t e r t - 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 - 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 ;

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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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 ;

臭化メチルフェニルシランジイルピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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 ;

メチルフェニルシランジイルピス (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ピス (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ピス (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ピス (インデニル) ジブチルチタン ;
- ジフェニルシランジイルピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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ピス (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 - 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 ;

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 ;

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 ;

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 ;

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romo - 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 ;

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 - ブテン - 1 - イル) - 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 - (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 ;

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 ;

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 ;

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 ;

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)
 ;
 [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] ビス (t e r t
 - ブチルシクロペンタジエニルジブチルチタン) ;
 [1 , 1 0 - ビス (2 , 3 - ジメチル - 1 - インデニル) - 1 , 1 , 1 0 , 1 0
 - テトラメチル - 1 , 1 0 - 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) ;
 (1 - メチル - 3 - t e r t - 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 - t e r t - 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 ;
 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 - ジエチルテトラヒドロインデニル)] ジブチルハフニウム；

[4 - (3 - t e r t - 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；

(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 ;

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 ;

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 ;

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ピス (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 ;

イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (インデニル) (⁴ - ブタジエン
) ジルコニウム ;

(4 - ⁵ - シクロペンタジエニル) - 4 , 7 , 7 - トリメチル - (⁵ - 4 ,
5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) (⁴ - ブタジエン) ジルコニウム ;

ジメチルシランジイルピス (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ピスインデニル (⁴ - ブタジエン) ジルコニウム

ジメチルシランジイルピス (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 (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 ;

ジメチルシランジイル (2 - メチルベインデニル) (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ピス (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ピス (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ピス (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ピスインデニル (⁴ - ブタジエン) ジルコニウム ;

ジメチルシランジイルピス (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 (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 ;
- ジメチルシランジイル (2 - ベンゾインデニル) (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ピス (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ピス (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ピス (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 ;
- ジメチルシランジイルピス (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ピスインデニル (⁴ - ブタジエン) ジルコニウム ;
- ジメチルシランジイルピス (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 (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 ;
- ジメチルシランジイル (2 - メチルベンゾインデニル) (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ピス (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ピス (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ピス (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 ;
- 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) (⁴ - 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) (⁴ - 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) (⁴ - ブタジエン) ジルコニウム ;

ジメチルシランジイル (3 - t e r t - ブチル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 ;

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) (⁴ - 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) (⁴ - 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 (⁴ - 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) (⁴ - 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) (⁴ - 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 - 4 - フェニルインデニル) (^{n 4} - 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) (⁴ - 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) (⁴ - 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) (⁴ - 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) (⁴ - 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 ナフチルルインデニル) (⁴ - ブタジエン) ジルコニウム ;

- エチレンビス (2 - メチルインデニル) (⁴ - ブタジエン) ジルコニウム ;
- エチレンビスインデニル (⁴ - ブタジエン) ジルコニウム ;
- エチレンビス (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) (⁴ - 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) (⁴ - 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) (⁴
⁴ - ブタジエン) ジルコニウム ;
- エチレン (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 ;
- エチレンビス (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) (⁴ - ブタジエン)
ジルコニウム ;
- エチレンビス (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 ;
- エチレンビス (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 ;
- エチレンビス (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 ;
- エチレンビス (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) (⁴ - 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) (⁴ - 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) (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 - エチル - 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 , 3 , 5 - トリメチルシクロペンタジエニル) (⁴
⁴ - 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 (

- ⁴ - ブタジエン) ジルコニウム)] ヘキサン ;
 1 , 6 - { ピス [メチルシリルピス (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル (
⁴ - ブタジエン) ジルコニウム)] ヘキサン ;
 1 , 6 - { ピス [メチルシリルピス (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)] ヘキサン ;
 1 , 6 - { ピス [メチルシリルピス (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル (
⁴ - ブタジエン) ジルコニウム)] ヘキサン ;
 1 , 6 - { ピス [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) (⁴ - ブタジエン) ジルコニウム] } ヘキサン ;
 1 , 2 - { ピス [メチルシリルピス (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)] エタン ;
 1 , 2 - { ピス [メチルシリルピス (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル (
⁴ - ブタジエン) ジルコニウム)] エタン ;
 1 , 2 - { ピス [メチルシリルピス (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)] エタン ;
 1 , 2 - { ピス [メチルシリルピス (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル (
⁴ - ブタジエン) ジルコニウム)] エタン ;
 1 , 2 - { ピス [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) (⁴ - 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、A l d r i c h C h e m i c a l C o m p a n y , I n c .、日亜化学工業から購入したものを用い、その他の試薬は関東化学、東京化成工業、A l d r i c h から購入した。¹ H - N M R および ¹³ C - N M R スペクトルは、B r u k e r A R X

- 400 または JEOL JNM-LA300 を用いて測定した。この時、¹H-NMR : テトラメチルシラン ; ¹³C-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 を内部標準として用いた。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 - 2, 3 - ジカルボキシレート

ピス (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、ピス (⁵ - シクロペンタジエニル) ジブチルジルコニウムを得た。

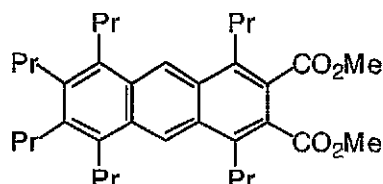
- 78 にて、この反応混合物に 1, 2 - ピス (2 - ヘキシニル) - 3, 4, 5 . 6 - テトラプロピルベンゼン (1 . 0 mmol) を添加し、次いで、室温にまで暖め、1 時間、放置し、1 - ジルコナシクロペンタ - 2, 4 - ジエン誘導体を得た。

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



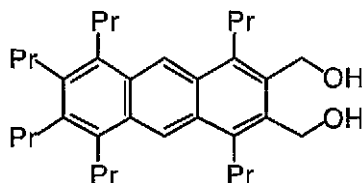
ジメチル 1,4,5,6,7,8 - ヘキサプロピルアントラセン - 2,3 - ジカルボキシレート

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、リフレックスした。濾過後、混合物中の溶媒を真空下で除去した。ヘキサン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 %。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1.13 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 6H), 1.14 (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 6H), 1.21 (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 6H), 1.60 - 1.66 (m, 4H), 1.76 - 1.91 (m, 8H), 2.80 (t, $J = 8.3\text{ Hz}$, 4H), 3.14 - 3.23 (m, 8H), 3.93 (s, 6H), 8.82 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 14.77 (2C), 15.01 (2C), 15.03 (2C), 24.61 (2C), 24.74 (2C), 24.88 (2C), 31.69 (2C), 32.71 (2C), 32.81 (2C), 52.25 (2C), 121.42 (2C), 126.48 (2C), 128.81 (2C), 1

30.52 (2C), 133.85 (2C), 137.50 (2C), 137.90 (2C), 169.78 (2C). 元素分析 計算値 $C_{36}H_{50}$: 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 $C_{36}H_{50}O_4$ 546.3709, 実験値 546.3709.

参考例 3



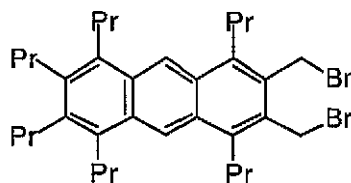
2, 3 - ビス (ヒドロキシメチル) - 1, 4, 5, 6, 7, 8 - ヘキサプロピルアントラセン

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、2 N 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、6.637 g (13.846 mmol) の標題化合物が淡黄色固体として得られた。単離収率 98%。

1H NMR ($CDCl_3$, Me_4Si) 1.11 - 1.26 (m, 18 H), 1.58 - 1.68 (m, 4 H), 1.74 - 1.81 (m, 8 H), 2.78 (t, $J = 8.3$ Hz, 4 H), 3.15 (t, $J = 8.3$ Hz, 4 H), 3.26 (t, $J = 8.3$ Hz, 4 H), 5.00 (s, 4 H), 8.75 (s, 2 H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, Me_4Si) 14.81 (2C), 15.05 (4C), 24.56 (2C), 24.94 (2C), 25.08 (2C), 31.37 (2C), 31.75 (2C), 32.81 (2C),

6 0 . 1 8 (2 C) , 1 2 0 . 4 4 (2 C) , 1 2 9 . 3 0 (2 C) , 1 2 9 . 7 4 (2 C) , 1 3 3 . 0 3 (2 C) , 1 3 3 . 6 2 (2 C) , 1 3 6 . 4 2 (2 C) , 1 3 6 . 8 5 (2 C) . 元素分析 計算値 $C_{34}H_{50}O_2$: C , 8 3 . 2 1 ; H , 1 0 . 2 7 . 実験値 : C , 8 3 . 0 0 ; H , 1 0 . 5 0 . 高分解能質量分析 計算値 $C_{34}H_{50}O_2$ 4 9 0 . 3 8 1 1 , 実験値 4 9 0 . 3 8 1 1 .

参考例 4



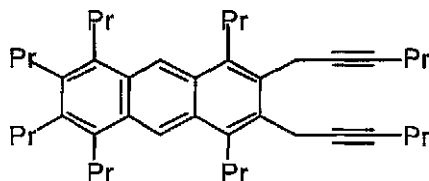
2 , 3 - ビス (ブロモメチル) - 1 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - ヘキサプロピルアントラセン

参考例 3 で得られた 2 , 3 - ビス (ヒロドキシメチル) - 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 (ヒロドキシメチル) - 1 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - ヘキサプロピルアントラセン (1 e q) のクロロホルム溶液に、室温にて、三臭化リン (1 e q) 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 . 7 6 7 g (1 3 . 1 2 0 m m o l) の標題化合物が淡黄色固体として得られた。単離収率 9 6 % 。

1H NMR ($CDCl_3$, Me_4Si) 1 . 1 3 (t , $J = 7 . 3 Hz$, 6 H) , 1 . 2 0 (t , $J = 7 . 2 Hz$, 6 H) , 1 . 2 4 (t , $J = 7 . 1 Hz$, 6 H) , 1 . 6 0 - 1 . 6 6 (m , 4 H) , 1 . 7 5 - 1 . 8 7 (m , 8 H) , 2 . 7 8 (t , $J = 8 . 4 Hz$, 4 H) , 3 . 1 5 (t , $J = 8 . 3 Hz$, 4 H) , 3 . 2 7 (t , $J = 8 . 3 Hz$, 4 H) , 4 . 9 9 (s , 4 H) , 8 . 7 2 (s , 2 H) ; ^{13}C NMR ($CDCl_3$, Me_4Si) 1 4 . 9 6 (2 C) , 1 5 . 0 3 (4 C) , 2 4 . 3 8 (2 C) , 2 4 . 6 0 (2 C) , 2 4 . 9 0 (2 C) , 2 9 . 9 1 (2 C) , 3 1 . 6 3 (2 C) , 3 1 . 7 2 (

2 C) , 3 2 . 8 3 (2 C) , 1 2 0 . 6 9 (2 C) , 1 2 9 . 1 4 (2 C) ,
 1 2 9 . 1 7 (2 C) , 1 3 0 . 2 1 (2 C) , 1 3 3 . 7 6 (2 C) , 1 3 7
 . 4 3 (2 C) , 1 3 8 . 6 9 (2 C) . 元素分析 計算値 C₃₄ H₄₈ B r₂
 : C , 6 6 . 2 3 ; H , 7 . 8 5 ; B r , 2 5 . 9 2 . 実験値 : C , 6 6 . 3 5
 ; H , 7 . 9 2 ; B r , 2 5 . 8 5 .

参考例 5



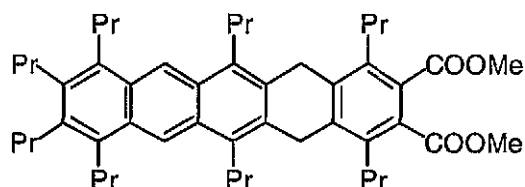
2 , 3 - ビス (2 - ヘキシニル) - 1 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - ヘキサプロピルア
 ントラセン

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 T H F 溶液に、N , N ' -
 ジメチルプロピレンウレア (D M P U) 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。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、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 . 3 7 2 g (1 2 . 3 3 8 m m o l)
) の標題化合物が黄色固体として得られた。単離収率 8 7 %。

¹ H N M R (C D C l₃ , M e₄ S i) 0 . 9 3 (t , J = 7 . 4 H z
 , 6 H) , 1 . 1 2 (t , J = 7 . 3 H z , 6 H) , 1 . 2 0 (t , J = 7 . 3
 H z , 6 H) , 1 . 2 1 (t , J = 7 . 4 H z , 6 H) , 1 . 4 3 - 1 . 5 3 (m , 4 H) ,
 1 . 5 8 - 1 . 6 6 (m , 4 H) , 1 . 7 6 - 1 . 8 6 (m , 8 H) , 2 . 1 1 (t t , J = 2 . 1 , 7 . 0 H z , 4 H) ,
 2 . 7 7 (t , J = 8 . 3 H z , 4 H) , 3 . 1 5 (t , J = 8 . 2 H z , 4 H) , 3 . 2 4 (t , J
 = 8 . 3 H z , 4 H) , 3 . 8 6 (t , J = 2 . 1 H z , 4 H) , 8 . 6 9 (s

, 2 H) ; ^{13}C NMR (CDCl_3 , Me_4Si) 13.47 (2 C) , 14.97 (2 C) , 15.05 (4 C) , 20.11 (2 C) , 20.95 (2 C) , 22.38 (2 C) , 24.09 (2 C) , 24.54 (2 C) , 24.96 (2 C) , 31.78 (2 C) , 31.90 (2 C) , 32.81 (2 C) , 78.57 (2 C) , 80.99 (2 C) , 119.71 (2 C) , 129.19 (2 C) , 129.31 (2 C) , 131.17 (2 C) , 133.55 (2 C) , 134.55 (2 C) , 136.20 (2 C) . 元素分析 計算値 $\text{C}_{44}\text{H}_{62}$: 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

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。

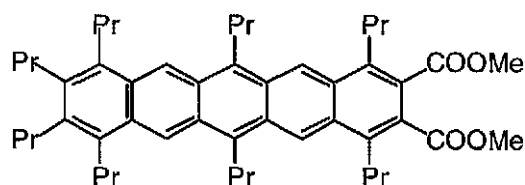
- 78 にて、この反応混合物に、参考例 5 で得られた、2 , 3 - ビス (2 - ヘキシニル) - 1 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - ヘキサプロピルアントラセン (1.0 mmol) を添加し、次いで、室温にまで暖め、1 時間、放置し、1 - ジルコナシクロペンタ - 2 , 4 - ジエン誘導体を得た。

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、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_3 ）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% 。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1.11 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 6H), 1.13 (t, $J = 7.1\text{ Hz}$, 6H), 1.22 (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 6H), 1.23 (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 6H), $1.61 - 1.73$ (m, 8H), $1.78 - 1.86$ (m, 8H), 2.79 (t, $J = 8.3\text{ Hz}$, 4H), 2.84 (t, $J = 8.2\text{ Hz}$, 4H), 3.17 (t, $J = 8.2\text{ Hz}$, 4H), 3.32 (t, $J = 8.4\text{ Hz}$, 4H), 3.85 (s, 6H), 4.11 (s, 4H), 8.72 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 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 $\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{O}_4$: C, 81.69 ; H, 9.46 . 実験値: C, 81.92 ; H, 9.35 .

実施例 1



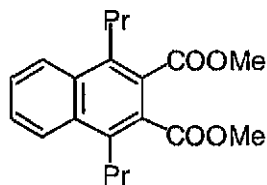
ジメチル 1, 4, 6, 8, 9, 10, 11, 13 - オクタプロピルペンタセン
- 2, 3 - ジカルボキシレート

クロラニル (0 . 0 5 4 g , 0 . 2 2 m m o l) を、参考例 6 で得られたジメチル 5 , 1 4 - ジヒドロ - 1 , 4 , 6 , 8 , 9 , 1 0 , 1 1 , 1 3 - オクタプロピルペンタセン - 2 , 3 - ジカルボキシレート (0 . 1 4 7 g , 0 . 2 m m o l) のベンゼン溶液 (5 m l) に添加した。次いで、混合物を 2 4 時間、リフラスした。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 . 0 4 8 g の標題化合物が青色固体として得られた。単離収率 3 3 %。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1 . 1 5 (t , $J = 7 . 2 \text{ Hz}$, 6 H) , 1 . 2 0 (t , $J = 7 . 3 \text{ Hz}$, 6 H) , 1 . 2 7 (t , $J = 7 . 5 \text{ Hz}$, 6 H) , 1 . 2 9 (t , $J = 7 . 4 \text{ Hz}$, 6 H) , 1 . 6 2 - 1 . 6 8 (m , 4 H) , 1 . 8 5 - 2 . 0 7 (m , 1 2 H) , 2 . 7 8 (t , $J = 7 . 5 \text{ Hz}$, 4 H) , 3 . 2 2 - 3 . 2 6 (m , 8 H) , 3 . 9 0 (b s , 4 H) , 3 . 9 4 (s , 6 H) , 9 . 0 6 (s , 2 H) , 9 . 1 7 (s , 2 H) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1 4 . 8 5 (2 C) , 1 5 . 0 5 (2 C) , 1 5 . 1 3 (4 C) , 2 4 . 3 6 (2 C) , 2 4 . 6 0 (2 C) , 2 4 . 8 7 (2 C) , 2 5 . 1 1 (2 C) , 3 1 . 3 3 (2 C) , 3 1 . 7 6 (2 C) , 3 2 . 6 7 (2 C) , 3 2 . 8 5 (2 C) , 5 2 . 2 6 (2 C) , 1 2 0 . 0 8 (2 C) , 1 2 2 . 7 4 (2 C) , 1 2 6 . 2 3 (2 C) , 1 2 7 . 5 7 (2 C) , 1 2 7 . 7 6 (2 C) , 1 2 8 . 3 5 (2 C) , 1 2 9 . 9 1 (2 C) , 1 3 3 . 3 7 (2 C) , 1 3 3 . 7 6 (2 C) , 1 3 6 . 7 7 (2 C) , 1 3 8 . 1 3 (2 C) , 1 6 9 . 6 5 (2 C) . 高分解能質量分析 計算値 $\text{C}_{50}\text{H}_{66}\text{O}_4$ 7 3 0 . 4 9 6 1 , 実験値 7 3 0 . 4 9 9 5 。

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

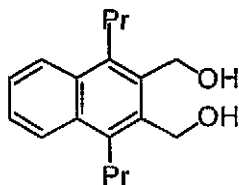


ジメチル 1,4 - ジプロピルナフタレン - 2,3 - ジカルボキシレート

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%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1.05 (t, $J = 7.4\text{ Hz}$, 6H), 1.71 - 1.81 (m, 4H), 3.07 (t, $J = 8.1\text{ Hz}$, 4H), 3.91 (s, 6H), 7.60 (dd, $J = 3.4, 6.5\text{ Hz}$, 2H), 8.12 (dd, $J = 3.4, 6.5\text{ Hz}$, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (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 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$: C, 73.15 ; H, 7.37 . 実験値 : C, 73.10 ; H, 7.44 .

参考例 8



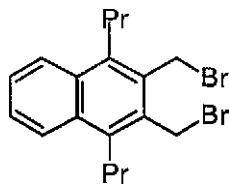
2,3 - ビス (ヒドロキシメチル) - 1,4 - ジプロピルナフタレン

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 %。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) (t , $J = 7.3 \text{ Hz}$, 6 H) , 1.59 - 1.67 (m , 4 H) , 3.08 (t , $J = 8.2 \text{ Hz}$, 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) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 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 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$: C , 79.37 ; H , 8.88 . 実験値 : C , 79.43 ; H , 9.01 .

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

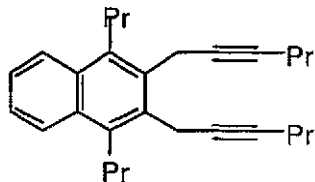
参考例 8 で得られた 2,3 - ビス (ヒドロキシメチル) - 1,4 - ジプロピルナフタレンを参考例 4 と同様に三臭化リンで処理した。シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル/ヘキサン , 1 / 50) により 0.115 g (0.4 mmol) の標題化合物が白色固体として得られた。単離収率 72 %。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1.14 (t , $J = 7.3 \text{ Hz}$, 6 H) , 1.75 (bs , 4 H) , 3.12 (t , $J = 8.3 \text{ Hz}$, 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) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 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 $C_{18}H_{22}Br_2$: C , 54 . 30 ; H , 5 . 57 ; Br , 40 . 1

3 . 実験値 : C , 54 . 21 ; H , 5 . 57 ; Br , 40 . 24 。

参考例 1 0

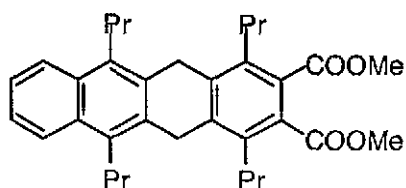


2 , 3 - ビス (2 - ヘキシニル) - 1 , 4 - ジプロピルナフタレン

参考例 9 で得られた 2 , 3 - ビス (プロモメチル) - 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 (D M P U) 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 (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 93 % 。

1H NMR ($CDCl_3$, Me_4Si) 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}C NMR ($CDCl_3$, Me_4Si) 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 $C_{28}H_{36}$: C , 90 . 26 ; H , 9 . 74 . 実験値 : C , 90 . 13 ; H , 9 . 86 。

参考例 1 1

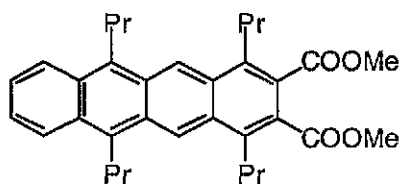


ジメチル 5, 12 - ジヒドロ - 1, 4, 6, 11 - テトラプロピルナフタセン
- 2, 3 - ジカルボキシレート

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、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。

¹H NMR (CDCl₃, Me₄Si) 1.09 (t, J = 7.3 Hz, 6 H), 1.16 (t, J = 7.3 Hz, 6 H), 1.65 - 1.75 (m, 8 H), 2.82 (t, J = 8.2 Hz, 4 H), 3.19 (t, J = 8.2 Hz, 4 H), 3.84 (s, 6 H), 4.08 (s, 4 H), 7.45 (dd, J = 3.2, 6.6 Hz, 2 H), 8.06 (dd, J = 3.4, 6.5 Hz, 2 H); ¹³C NMR (CDCl₃, Me₄Si) 14.63 (2 C), 14.76 (2 C), 24.27 (2 C), 24.53 (2 C), 30.21 (2 C), 30.85 (2 C), 32.85 (2 C), 52.20 (2 C), 124.52 (2 C), 124.86 (2 C), 130.22 (2 C), 131.07 (2 C), 132.35 (2 C), 132.39 (2 C), 135.12 (2 C), 139.55 (2 C), 169.44 (2 C)。元素分析 計算値 C₃₄H₄₂O₄ : 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。

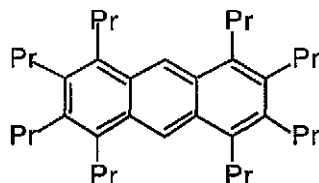
2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン (0.050 g, 0.22 mmol) を 1,4-ジオキサソ (5 ml) のジメチル 5,12-ジヒドロ-1,4,6,11-テトラプロピルナフタセン-2,3-ジカルボキシレート (0.103 g, 0.2 mmol) 溶液に添加した。次いで、混合物を 3 時間、リフラックスした。濾過後、混合物中の溶媒を真空化、除去した。クロロホルムを添加し、再度、濾過した。クロロホルム/メタノールからの再結晶により、0.076 g の標題化合物が赤色針状結晶として得られた。NMR 収率 97%。単離収率 71%。標題化合物の X 線結晶構造解析を図 4 に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

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1.19 (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 6H), 1.23 (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 6H), 1.92 - 1.86 (m, 8H), 3.26 (t, $J = 8.1\text{ Hz}$, 4H), 3.72 (t, $J = 8.1\text{ Hz}$, 4H), 3.94 (s, 6H), 7.46 (dd, $J = 3.2, 7.0\text{ Hz}$, 2H), 8.31 (dd, $J = 3.2, 7.0\text{ Hz}$, 2H), 9.19 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 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 $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{O}_4$: C, 79.65; H, 7.86。実験値 : C, 79.43; H,

8 . 0 1 . 高分解能質量分析 計算値 $C_{34}H_{40}O_4$ 5 1 2 . 2 9 3 7 , 実験値 5 1 2 . 2 9 3 7 。

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 1 0 の表題化合物を経、更に、参考例 1 1 の表題化合物を経、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。

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

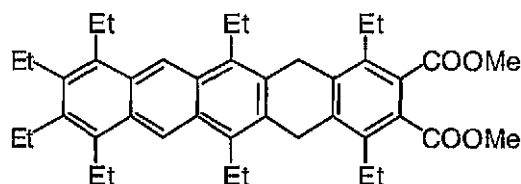
1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - オクタプロピル - 9 , 1 0 - ジヒドロアントラセン (0 . 2 0 8 g , 0 . 4 0 0 m m o l) のベンゼン (5 m l) 溶液に 2 , 3 - ジクロロ - 5 , 6 - ジシアノキノロン (0 . 1 0 0 g , 0 . 4 4 0 m m o l) を加え、1 時間加熱還流した。ろ過をしてヒドロキノロンを除き、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル / ヘキサン , 9 9 / 1) で精製すると標題化合物が白色固体 (0 . 1 6 4 g) として得られた。単離収率 7 9 % 。

1H NMR ($CDCl_3$, Me_4Si) 1 . 1 1 (t , $J = 7 . 3$ Hz , 1 2 H) , 1 . 2 0 (t , $J = 7 . 3$ Hz , 1 2 H) , 1 . 6 0 - 1 . 6 6 (m , 8 H) , 1 . 7 7 - 1 . 8 3 (m , 8 H) , 2 . 7 7 (t , $J = 7 . 7$ Hz , 4 H) , 3 . 1 5 (t , $J = 8 . 2$ Hz , 8 H) , 8 . 6 6 (s , 2 H) ; ^{13}C NMR ($CDCl_3$, Me_4Si) 1 5 . 0 6 (4 C) , 1 5 . 0 9 (4 C) , 2 4 . 5 7 (4 C) , 2 5 . 0 2 (4 C) , 3 1 . 8 3 (4 C) , 3 2 . 8 3 (4 C) , 1 1 9 . 4 0 (2 C) , 1 2 9 . 0 3 (4 C) , 1 3 3 . 4 7 (4 C) , 1 3 5 . 8 0 (4 C) . 元素分析 計算値 $C_{38}H_{58}$: C , 8 8 . 6 5 ; H , 1 1 . 3 5 . 実験値 : C , 8 8 . 7 6 ; H , 1 1 . 3 6 。

1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - オクタプロピル - 9 , 1 0 - ジヒドロアントラセン (0 . 1 5 5 g , 0 . 3 0 0 m m o l) のベンゼン (5 m l) 溶液に 2 , 3 - ジクロロ - 5 , 6 - ジシアノキノロン (0 . 0 7 5 g , 0 . 4 4 0 m m o l)

)を加え、室温で1時間攪拌した。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



$C_{42}H_{52}O_4$
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

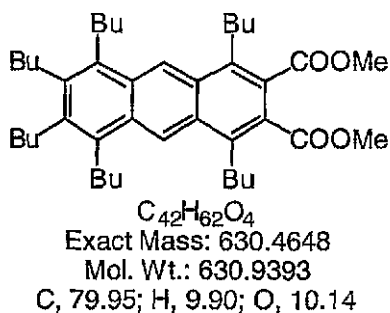
参考例 2 ~ 6 と同様の手順により、標題化合物を得た。参考例 2 では、ジメチル 1, 4, 5, 6, 7, 8 - ヘキサプロピル - 9, 10 - ジヒドロアントラセン - 2, 3 - ジカルボキシレートを用いたのに対し、参考例 1 3 では、ジメチル 1, 4, 5, 6, 7, 8 - ヘキサエチル - 9, 10 - ジヒドロアントラセン - 2, 3 - ジカルボキシレートを用いた。

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 (Et₂O / 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。

¹H NMR (CDCl₃, Me₄Si) 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). ¹³C NMR (CDCl₃, Me₄Si) 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, 130.7

5 , 1 3 3 . 1 1 , 1 3 4 . 7 8 , 1 3 6 . 4 3 , 1 3 7 . 1 0 , 1 3 9 . 6 6
 , 1 6 9 . 5 3 . 高分解能質量分析 計算値 $C_{42}H_{52}O_4$: 6 2 0 . 3 8 6
 6 , 実験値 : 6 2 0 . 3 8 6 9 。

参考例 1 4



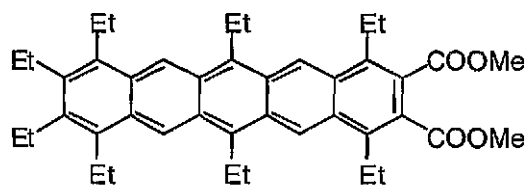
ジメチル 1 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - ヘキサブチルアントラセン - 2 , 3 - ジカルボキシレート

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 , 1 0 - 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 1 4 では、ジメチル 1 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - ヘキサブチル - 9 , 1 0 - 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 (E t ₂ O / ヘキサン , 1 / 1 0) により、1 7 6 4 m g (3 m m o l) の標題化合物が淡黄色固体として得られた。単離収率 9 3 % 。

¹ H N M R (C D C l ₃ , M e ₄ S i) 0 . 9 8 - 1 . 0 8 (m , 1 8 H) , 1 . 5 2 - 1 . 8 2 (m , 2 4 H) , 2 . 7 8 - 2 . 8 5 (m , 4 H) , 3 . 1 6 - 3 . 2 6 (m , 8 H) , 3 . 9 2 (s , 6 H) , 8 . 8 4 (s , 2 H) .
¹³ C N M R (C D C l ₃ , M e ₄ S i) 1 3 . 9 4 , 1 4 . 0 4 , 1 4 . 1 , 2 3 . 4 7 , 2 3 . 5 9 , 2 3 . 7 2 , 2 9 . 1 3 , 3 0 . 1 6 , 3 0 . 3 9 , 3 3 . 5 6 , 3 3 . 6 7 , 5 2 . 3 0 , 1 2 1 . 4 0 , 1 2 6 . 4 1 , 1 2 8 . 8 1 , 1 3 0 . 5 5 , 1 3 3 . 9 1 , 1 3 7 . 6 4 , 1 3 7 . 9 4 .
 高分解能質量分析 計算値 $C_{42}H_{62}O_4$: 6 3 0 . 4 6 4 8 , 実験値 : 6 3 0 . 4 6 4 5 。

実施例 3



$C_{42}H_{50}O_4$
 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、Et₂O / ヘキサン, 1 / 5 で溶離し、次いで、クロロホルム 100 % で溶離した）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 %。

¹H NMR (CDCl₃, Me₄Si) 1.32 (t, J = 7.4 Hz, 6H), 1.48 - 1.58 (m, 12H), 1.66 (t, J = 7.5 Hz, 6H), 2.90 (q, J = 7.5 Hz, 4H), 3.33 (q, J = 7.5 Hz, 8H), 3.95 (s, 6H), 4.03 (q, J = 7.5 Hz, 4H), 9.16 (s, 2H), 9.26 (s, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃, Me₄Si) 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 C₄₂H₅₀O₄ : 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 $n\text{-BuLi}$ 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必要であった。

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。

つぎにさまざまなり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。

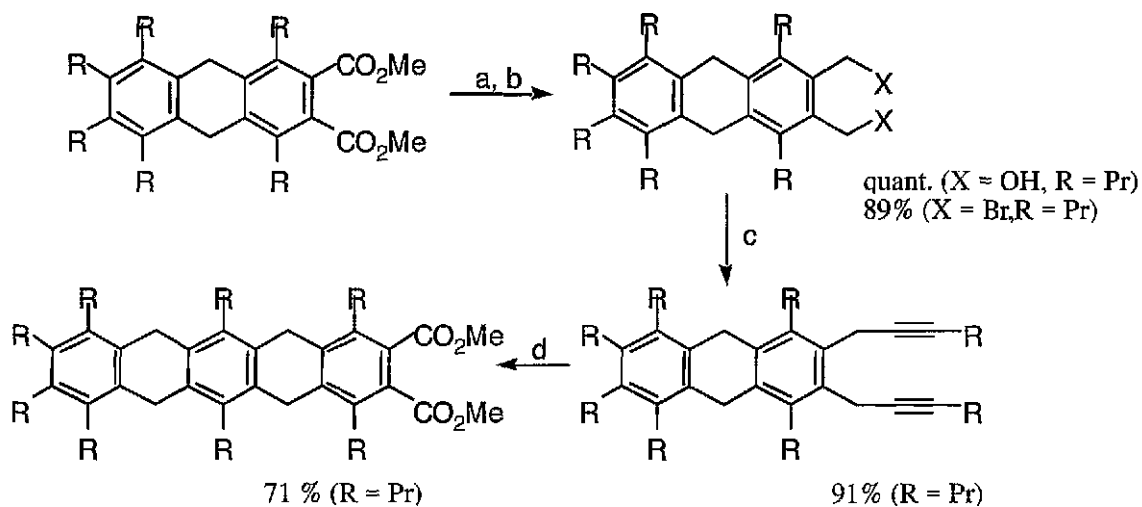
リチウム化剤と脱リチウム試薬との組合せは、Pd / C、トリチルカチオン、*n*-BuLi / CdCl₂、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノキノンによる芳香族化と比べていくつかの優れた点がある。Pd / C では 200、300 といった高温が必要であり、トリチルカチオンでは強酸を用いなければならないため転位反応など副反応が起こりやすい。これに対して、リチウム化剤と脱リチ

ウム試薬との組合せは、温和な条件で反応が進行する。n - B u L i / C d C l₂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D i e l s - A l d e r 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 1 6

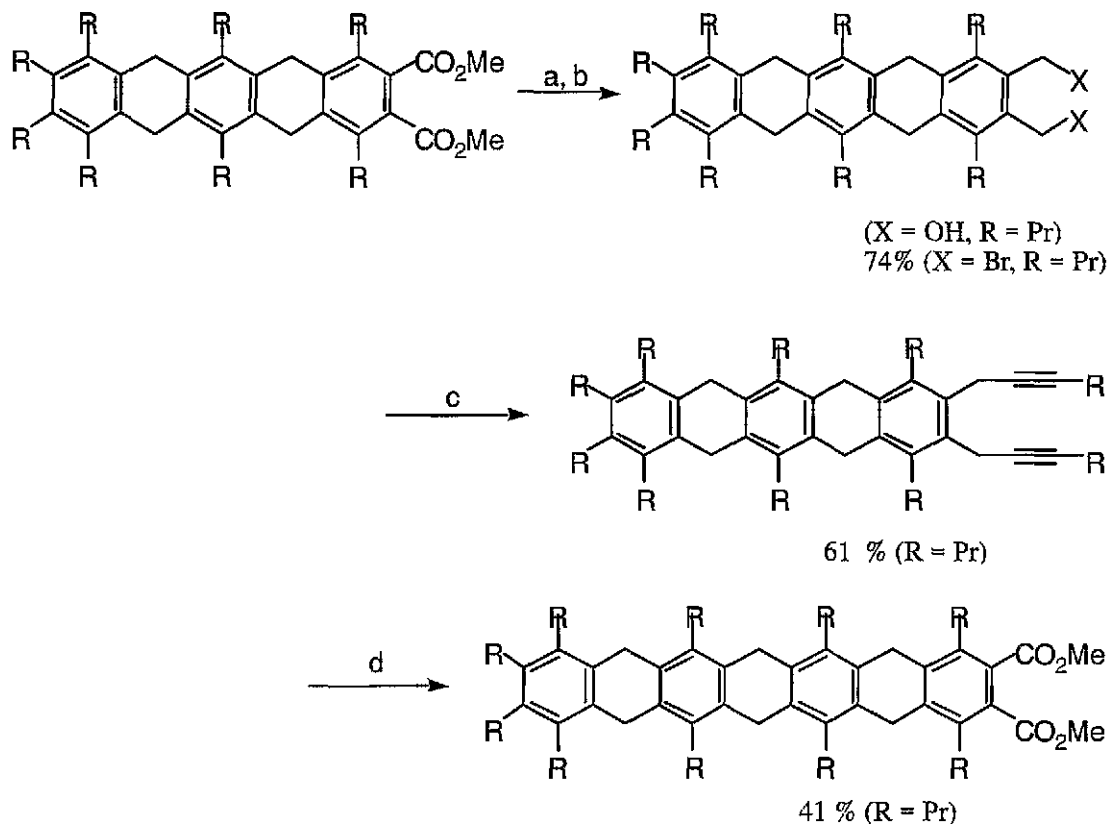
下記のスキームにより、炭化水素縮合環を得ることができる。この炭化水素縮合環は、更に、芳香族化してポリアセンを得ることができる。



(式中、(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 - L i で示されるアルキニルリチウムを、T H F 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、T H F 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、- 7 8 で作用させ、次いで、室温に暖めた後、C u C l 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 1 7

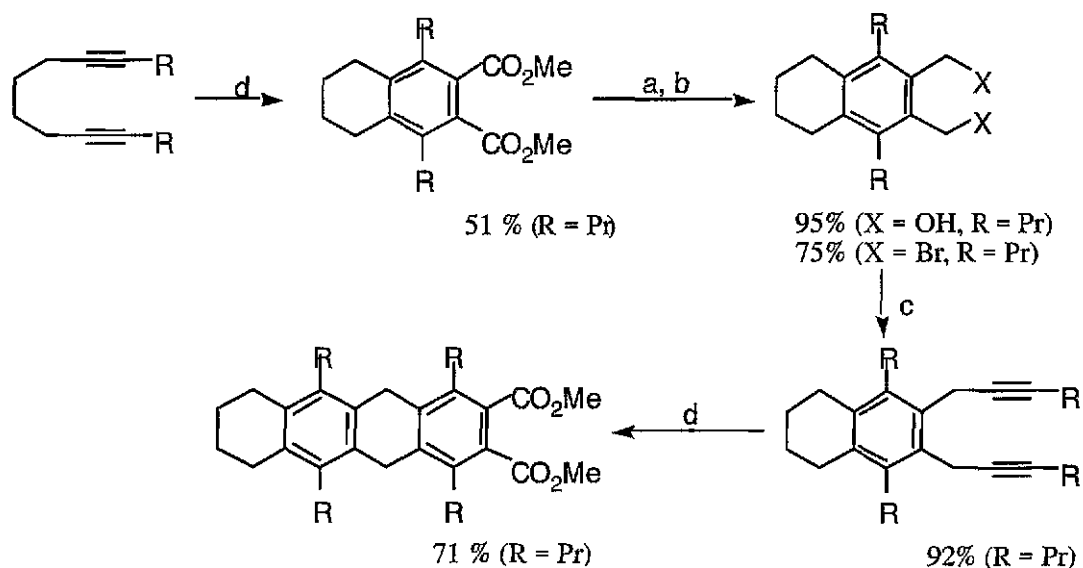
下記のスキームにより、炭化水素縮合環を得ることができる。この炭化水素縮合環は、更に、芳香族化してポリアセンを得ることができる。



(式中、(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。)

参考例 18

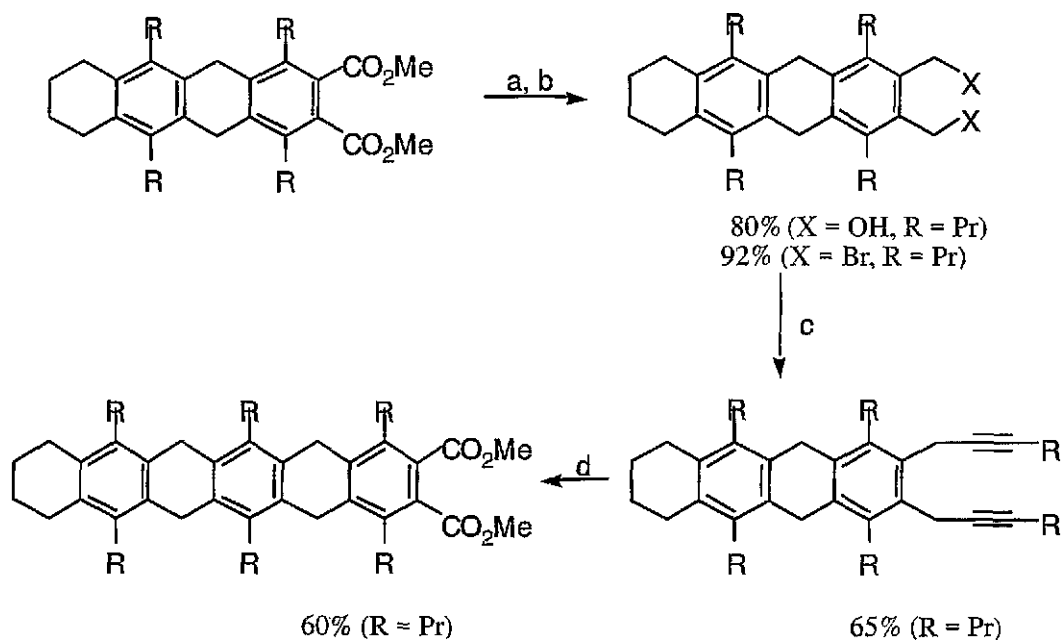
下記のスキームにより、炭化水素縮合環を得ることができる。この炭化水素縮合環は、更に、芳香族化してポリアセンを得ることができる。



(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 溶媒中のピ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。)

参考例 19

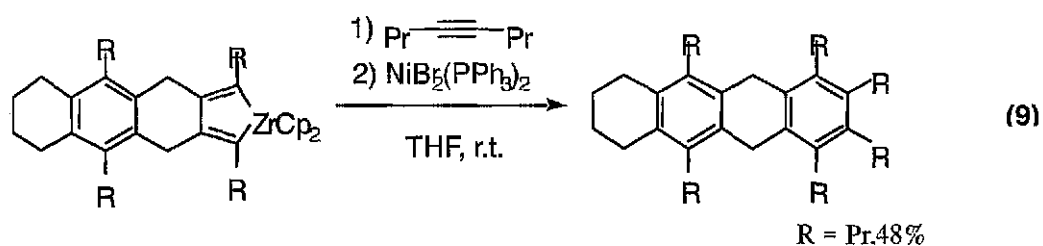
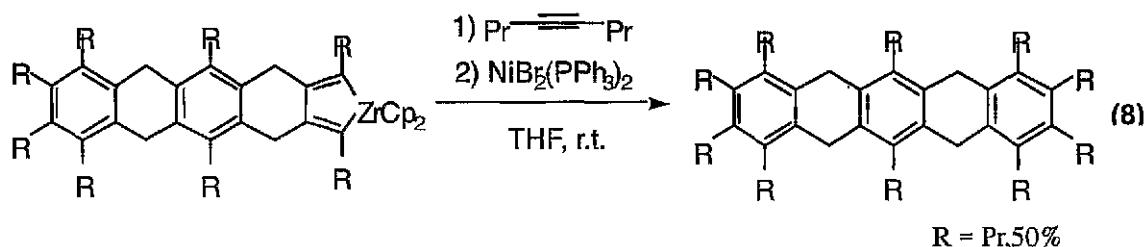
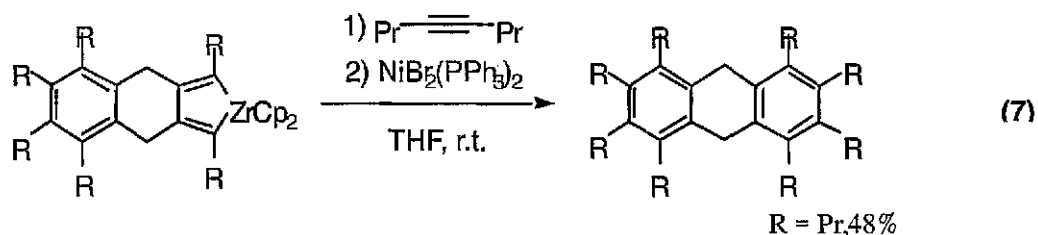
下記のスキームにより、炭化水素縮合環を得ることができる。この炭化水素縮合環は、更に、芳香族化してポリアセンを得ることができる。



(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 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。



このスキームでは、下記の手順を用いた。Cp₂ZrCl₂ (1 . 2 e q) の THF 溶液をドライアイス - アセトン浴で - 7 8 °C にし、n - BuLi (2 . 4 e q) のヘキサン溶液を加えた。反応溶液を - 7 8 °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。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 e q) の THF 溶液に 4 - オクチン (1 . 5 e q) 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 e q) を室温で加えた。

2 4 時間の後 3 N 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 , 1 0 - 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 . 4 0 7 g , 1 . 0 0 m m o l) 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 / 9 9) をし、得られた固体をエタノールで洗うことで 9 , 1 0 - 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 . 2

5.1 g) として得られた。単離収率 48%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1.05 (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 12H), 1.12 (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 12H), 1.47 - 1.61 (m, 16H), 2.54 (t, $J = 8.4\text{ Hz}$, 8H), 2.70 (t, $J = 8.4\text{ Hz}$, 8H), 3.80 (s, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 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 $\text{C}_{38}\text{H}_{60}$: C, 88.30; H, 11.70. 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%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1.03 - 1.18 (m, 30H), 1.51 - 1.59 (m, 20H), 2.55 (t, $J = 7.8\text{ Hz}$, 8H), 2.71 (t, $J = 7.7\text{ Hz}$, 8H), 2.90 (t, $J = 7.7\text{ Hz}$, 4H), 3.87 (s, 8H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 14.98 (2C), 15.06 (4C), 15.08 (4C), 24.29 (2C), 24.54 (4C), 25.11 (4C), 29.85 (4C), 31.93 (2C), 32.22 (4C), 32.26 (4C), 133.06 (2C), 133.66 (4C), 133.95 (4C), 135.00 (4C), 136.29 (4C). 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。

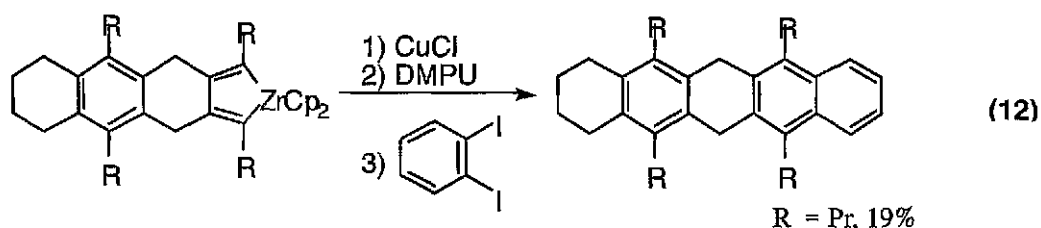
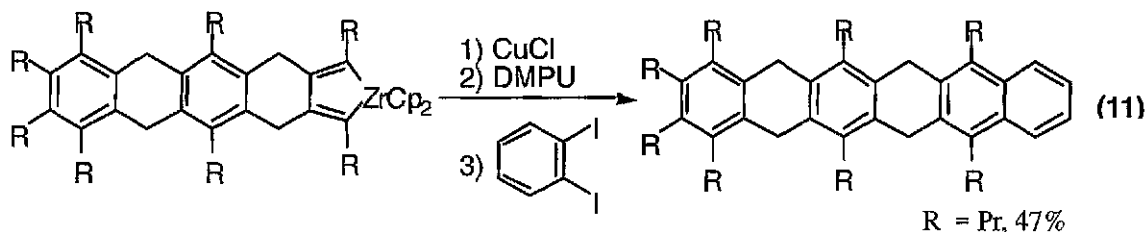
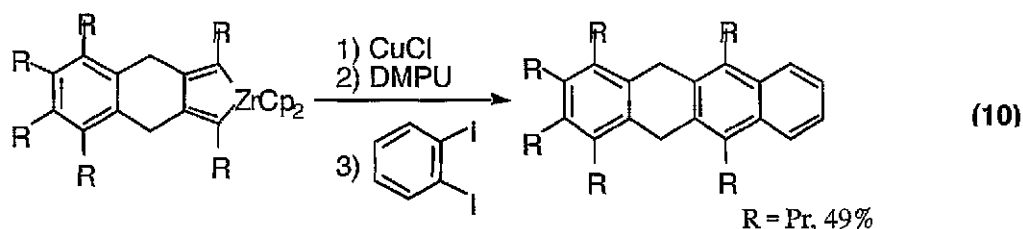
5, 7, 8, 9, 10, 12 - ヘキサヒドロ - 1, 2, 3, 4, 6, 11 - ヘキサプロピルナフタセン

出発物質 (0 . 4 5 6 g , 1 . 2 1 m m o l) 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 / 9 9) の処理により 5 , 7 , 8 , 9 , 1 0 , 1 2 - ヘキサヒドロ - 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , 1 1 - ヘキサプロピルナフタセンが白色固体 (0 . 2 8 3 g) として得られた。単離収率 4 8 % 。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1 . 0 4 (t , $J = 7 . 3 \text{ Hz}$, 6 H) , 1 . 0 9 - 1 . 1 3 (m , 1 2 H) , 1 . 4 7 - 1 . 5 8 (m , 1 2 H) , 1 . 7 6 (b s , 4 H) , 2 . 5 4 (t , $J = 8 . 2 \text{ Hz}$, 4 H) , 2 . 6 8 - 2 . 7 2 (m , 8 H) , 2 . 7 5 (b s , 4 H) , 3 . 8 3 (s , 4 H) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1 4 . 9 8 (2 C) , 1 5 . 0 4 (2 C) , 1 5 . 0 7 (2 C) , 2 3 . 3 1 (2 C) , 2 3 . 4 1 (2 C) , 2 4 . 5 5 (2 C) , 2 5 . 1 1 (2 C) , 2 7 . 3 1 (2 C) , 2 9 . 6 7 (2 C) , 3 1 . 3 7 (2 C) , 3 2 . 2 1 (2 C) , 3 2 . 2 6 (2 C) , 1 3 2 . 5 4 (2 C) , 1 3 3 . 7 1 (2 C) , 1 3 4 . 1 1 (2 C) , 1 3 4 . 9 3 (4 C) , 1 3 6 . 2 3 (2 C) . 元素分析 計算値 $\text{C}_{36}\text{H}_{54}$: C , 8 8 . 8 2 ; H , 1 1 . 1 8 . 実験値 : C , 8 8 . 6 8 ; H , 1 1 . 2 9 .

参考例 2 1

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、D M P U 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。C p ₂ Z r C l ₂ (1 . 2 e q) の T H F 溶液をドライアイス - アセトン浴で - 7 8 にし、n - B u L i (2 . 4 e q) のヘキサン溶液を加えた。反応溶液を - 7 8 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 e q) の T H F 溶液に、塩化銅 (I) (2 . 1 e q)、N , N ' - ジメチルプロピレンウレア (D M P U) (3 . 0 e q)、ジヨードベンゼン (1 . 0 e q) を室温で加えた。5 0 で24時間攪拌し、3 N 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 , 1 2 - ジヒドロ - 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , 1 1 - ヘキサプロピルナフタセン

出発物質 (0 . 8 1 3 g , 2 . 0 0 m m o l) 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 / 9 9) の処理により 5 , 1 2 - ジヒドロ - 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , 1 1 - ヘキサプロピルナフタセンが橙色固体 (0 . 4 7 4 g) として得られた。単離収率 4 9 %

。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1.14 - 1.19 (m , 18 H) , 1.48 - 1.79 (m , 12 H) , 2.57 (t , $J = 8.4\text{ Hz}$, 4 H) , 2.76 (t , $J = 8.4\text{ Hz}$, 4 H) , 3.20 (t , $J = 8.3\text{ Hz}$, 4 H) , 4.04 (s , 4 H) , 7.42 (dd , $J = 3.3$, 6.6 Hz , 2 H) , 8.05 (dd , $J = 3.3$, 6.6 Hz , 2 H) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 14.88 (2 C) , 15.06 (2 C) , 15.10 (2 C) , 24.29 (2 C) , 24.69 (2 C) , 25.08 (2 C) , 30.42 (2 C) , 30.98 (2 C) , 32.26 (2 C) , 32.35 (2 C) , 124.47 (4 C) , 131.03 (2 C) , 131.92 (2 C) , 134.11 (2 C) , 134.26 (2 C) , 135.03 (2 C) , 136.57 (2 C) . 高分解能質量分析 計算値 $\text{C}_{36}\text{H}_{50}$ 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 , 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%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1.05 (t , $J = 7.3\text{ Hz}$, 6 H) , 1.12 - 1.23 (m , 18 H) , 1.48 - 1.79 (m , 16 H) , 2.56 (t , $J = 8.3\text{ Hz}$, 4 H) , 2.72 (t , $J = 8.3\text{ Hz}$, 4 H) , 2.97 (t , $J = 8.3\text{ Hz}$, 4 H) , 3.21 (t , $J = 8.2\text{ Hz}$, 4 H) , 3.89 (s , 4 H) , 4.09 (s , 4 H) , 7.41 (dd , $J = 3.3$, 6.5 Hz , 2 H) , 8.05 (dd , $J = 3.3$, 6.5 Hz , 2 H) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 14.87 (2 C) , 14.98 (2 C) , 15.08 (4 C) , 24.31 (2 C) , 24.46 (2 C) , 24.58 (2 C) , 25.12 (2 C) , 29.93 (2 C) , 3

0.39 (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 $C_{50}H_{68}$: C, 89.76; H, 10.24. 実験値: C, 89.62; H, 10.30.

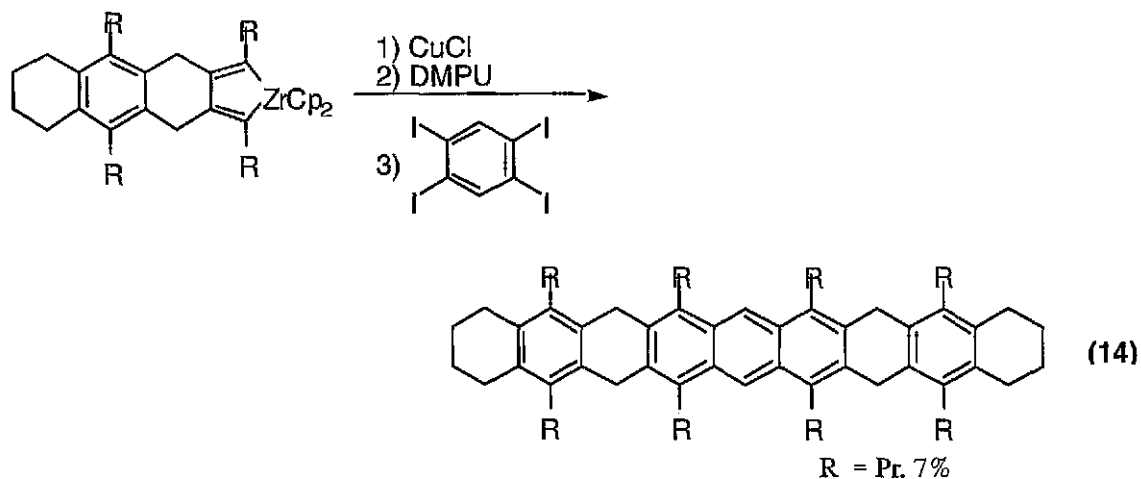
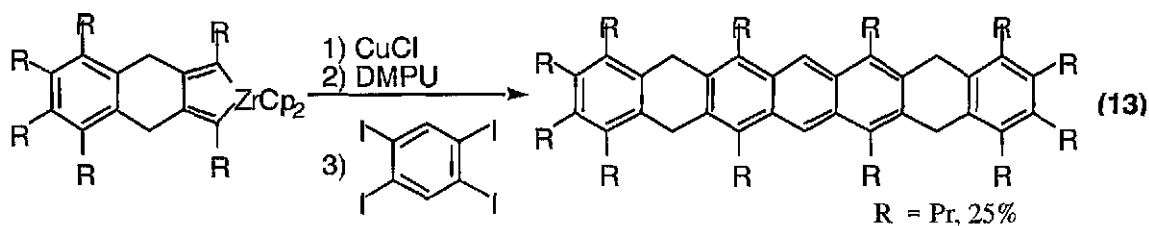
1, 2, 3, 4, 6, 13 - ヘキサヒドロ - 5, 7, 12, 14 - テトラプロピルペンタセン

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, 1/9) 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%。

1H NMR ($CDCl_3$, Me_4Si) 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}C NMR ($CDCl_3$, Me_4Si) 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 $C_{34}H_{44}$ 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。Cp₂ZrCl₂ (2 . 4 e q) の THF 溶液をドライアイス - アセトン浴で - 7 8 °C にし、n - BuLi (4 . 8 e q) のヘキサン溶液を加えた。反応溶液を - 7 8 °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。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 e q) の THF 溶液に塩化銅 (I) (4 . 2 e q)、N,N'-ジメチルプロピレンウレア (DMPU) (6 . 0 e q)、テトラヨードベンゼン (1 . 0 e q) を室温で加えた。5 0 °C で 2 4 時間攪拌し、3 N 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 , 1 0 , 1 1 , 1 2 , 1 3 , 1 5 , 1 7 - ドデカプロピル - 5 , 9 , 1 4 , 1 8 - テトラヒドロヘプタセン

出発物質 (0 . 6 0 6 g , 1 . 4 9 m m o l) 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%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1.06 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 12 H), 1.18 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 12 H), 1.25 (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 12 H), 1.50 - 1.67 (m, 16 H), 1.83 - 1.89 (m, 8 H), 2.57 (t, $J = 8.4\text{ Hz}$, 8 H), 2.78 (t, $J = 8.3\text{ Hz}$, 8 H), 3.35 (t, $J = 7.9\text{ Hz}$, 8 H), 4.09 (s, 8 H), 8.76 (s, 2 H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 15.08 (8 C), 15.11 (4 C), 24.33 (4 C), 24.79 (4 C), 25.10 (4 C), 30.62 (4 C), 31.45 (4 C), 32.28 (4 C), 32.39 (4 C), 119.50 (2 C), 128.96 (4 C), 131.21 (4 C), 133.24 (4 C), 134.34 (4 C), 135.02 (4 C), 136.57 (4 C) . 元素分析 計算値 $\text{C}_{66}\text{H}_{94}$: 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

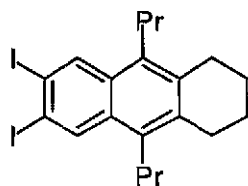
出発物質 (0.753 g, 2.0 mmol) を用い、上に述べた方法で実験を行った。エーテルを加えよく洗った後、ろ過することで純度のよい 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 11, 12, 13, 15, 17 - ドデカプロピル - 5, 9, 14, 18 - テトラヒドロヘプタセンが淡緑色固体 (0.062 g) として得られた。単離収率 7%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1.16 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 12 H), 1.25 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 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, $J = 8.0\text{ Hz}$, 8 H), 4.11 (s, 8 H), 8.76 (s, 2 H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 14.99 (4 C), 15.05 (4 C), 23.31 (4 C),

23.65 (4C), 24.32 (4C), 27.40 (4C), 30.40 (4C), 31.39 (4C), 119.47 (2C), 128.94 (4C), 131.22 (4C), 132.84 (4C), 133.16 (4C), 133.82 (4C), 135.00 (4C). 高分解能質量分析 計算値 C₆₂H₈₂ 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 23



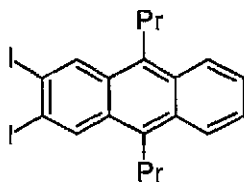
9, 10 - ジプロピル - 2, 3 - ジヨード - 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロアントラセン

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 . 5 8 2 g , 1 . 0 m m o l) 及び D M P U (0 . 1 8 m l , 1 . 5 m m o l) 、 C u C l (0 . 1 0 4 g , 1 . 1 m m o l) を混合物に加えた。50 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 . 1 4 8 g) を得た。57 % 単離収率。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1 . 0 7 (t , $J = 7 . 4 \text{ Hz}$, 6 H) , 1 . 5 1 - 1 . 6 3 (m , 4 H) , 1 . 7 9 - 1 . 8 3 (m , 4 H) , 2 . 8 3 - 2 . 8 9 (m , 8 H) , 8 . 4 7 (s , 2 H) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1 4 . 6 8 (2 C) , 2 2 . 8 0 (2 C) , 2 3 . 3 6 (2 C) , 2 7 . 8 1 (2 C) , 2 9 . 8 6 (2 C) , 1 0 2 . 3 8 (2 C) , 1 3 1 . 5 8 (2 C) , 1 3 2 . 8 8 (2 C) , 1 3 5 . 1 6 (2 C) , 1 3 5 . 2 9 (2 C) . 高分解能質量分析計 計算値 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{I}_2$ 5 1 7 . 9 9 6 8 , 実測値 : 5 1 7 . 9 9 6 3 .

参考例 2 4



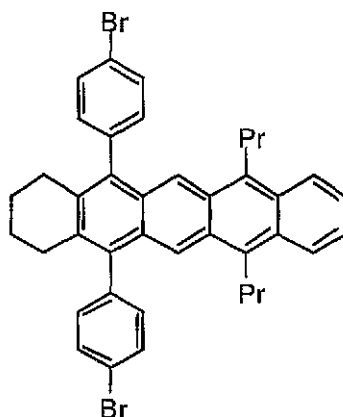
9 , 1 0 - ジプロピル - 2 , 3 - ジヨードアントラセン

9 , 1 0 - 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 . 2 5 9 g , 0 . 5 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 . 3 4 1 g , 1 . 5 m m o l) 、 1 , 4 - ジオキサン (3 m l) 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 . 1 0 9 g) を得た。単離収率 4 2 % 。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1 . 1 2 (t , $J = 7 . 4 \text{ Hz}$)

, 6 H) , 1 . 7 3 - 1 . 8 5 (m , 4 H) , 3 . 4 1 (t , J = 8 . 1 H z , 6 H) , 7 . 5 0 (d d , J = 7 . 1 , 6 . 6 H z , 2 H) , 8 . 2 3 (d d , J = 7 . 1 , 6 . 6 H z , 2 H) , 8 . 7 9 (s , 2 H) ; ¹ C N M R (C D C l ₃ , M e ₄ S i) 1 4 . 6 7 (2 C) , 2 4 . 6 5 (2 C) , 2 9 . 8 7 (2 C) , 1 0 3 . 1 1 (2 C) , 1 2 5 . 3 3 (2 C) , 1 2 5 . 6 9 (2 C) , 1 2 9 . 7 2 (2 C) , 1 3 0 . 0 8 (2 C) , 1 3 3 . 1 9 (2 C) , 1 3 6 . 1 9 (2 C) . 高分解能質量分析計 計算値 C₂₀H₂₀I₂ : 5 1 3 . 9 6 5 5 , 実測値 : 5 1 3 . 9 6 6 4 .

実施例 4



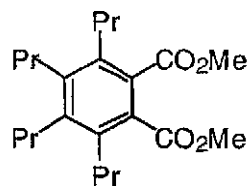
5 , 1 4 - ビス (p - ブロモフェニル) - 7 , 1 2 - ジプロピル - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロペンタセン

ビス (⁵ - シクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム (0 . 1 6 1 g , 0 . 5 5 1 m m o l) 及び n - ブチルリチウム (0 . 7 m l , 1 . 6 M , 1 . 1 m m o l) 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 溶液に、1 , 8 - ビス (p - ブロモフェニル) - 1 , 7 - オクタジイン (0 . 1 9 1 g , 0 . 4 5 9 m m o l) を、- 7 8 にて添加した。続いて室温で1時間放置した。C u C l (0 . 0 9 5 g , 0 . 9 6 4 m m o l) 及び D M P U (0 . 1 7 m l , 1 . 3 8 m m o l) 、 2 , 3 - ジヨード - 9 , 1 0 - ジプロピルアントラセン (0 . 2 3 6 g 0 . 4 5 9 m m o l) を混合物に添加した。5 0 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 . 1 7 7 g) が得られた。単離収

率 5 7 % 。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 0 . 9 3 (t , $J = 7 . 2 \text{ Hz}$, 6 H) , 1 . 6 0 - 1 . 7 6 (m , 8 H) , 2 . 7 2 (b s , 4 H) , 3 . 3 3 (t , $J = 8 . 0 \text{ Hz}$, 4 H) , 7 . 2 9 - 7 . 3 5 (m , 6 H) , 7 . 7 4 (d , $J = 8 . 1 \text{ Hz}$, 4 H) , 8 . 1 8 (d d , $J = 6 . 9 , 3 . 3 \text{ Hz}$, 2 H) , 8 . 2 7 (s , 2 H) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1 4 . 5 1 (2 C) , 2 2 . 8 3 (2 C) , 2 4 . 4 5 (2 C) , 2 9 . 3 0 (2 C) , 3 0 . 5 2 (2 C) , 1 2 1 . 2 3 (2 C) , 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



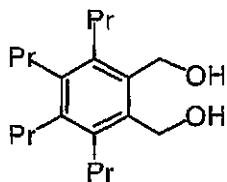
ジメチル 3 , 4 , 5 , 6 - テトラプロピルフタレート

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 THF 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。DMA 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 CuCl (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 HCl 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。GC 収率 8 2 % 。

単離収率 74 %。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 0.97 (t , $J = 7.2\text{ Hz}$, 6 H) , 1.04 (t , $J = 7.3\text{ Hz}$, 6 H) , 1.45 - 1.57 (m , 8 H) , 2.56 - 2.62 (m , 8 H) , 3.83 (s , 6 H) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 14.68 (2 C) , 14.86 (2 C) , 24.60 (2 C) , 24.99 (2 C) , 31.70 (2 C) , 32.59 (2 C) , 52.06 (2 C) , 130.34 (2 C) , 136.84 (2 C) , 142.11 (2 C) , 169.73 (2 C) 。

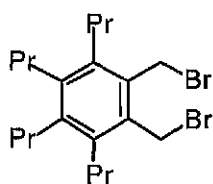
参考例 26



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 LiAlH_4 (1.20 g , 31.7 mmol) の 50 ml THF 溶液に、ジメチル 3, 4, 5, 6 - テトラプロピルフタレート (5.22 g , 14.4 mmol) を 0 にて加えた。室温にて 1 時間攪拌した後、水で加水分解をした。混合物を 2 N H_2SO_4 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 (3.67 g) を得た。単離収率 91 %。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1.05 (t , $J = 7.3\text{ Hz}$, 6 H) , 1.05 (t , $J = 7.3\text{ Hz}$, 6 H) , 1.46 - 1.58 (m , 8 H) , 2.55 (t , $J = 8.4\text{ Hz}$, 4 H) , 2.65 (t , $J = 8.4\text{ Hz}$, 4 H) , 3.27 (bs , 2 H) , 4.76 (s , 4 H) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 14.82 (2 C) , 15.04 (2 C) , 24.75 (2 C) , 25.64 (2 C) , 31.90 (2 C) , 32.39 (2 C) , 59.82 (2 C) , 136.17 (2 C) , 138.10 (2 C) , 139.58 (2 C) 。

参考例 2 7

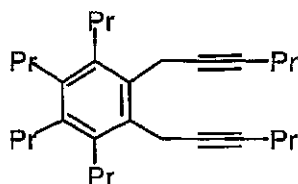


1, 2 - ビス (ブロモメチル) - 3, 4, 5, 6 - テトラプロピルベンゼン

トリプロモホスフィン (0 . 5 4 m l , 5 . 7 0 m m o l) 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 . 7 5 g , 5 . 7 0 m m o l) の 2 0 m l 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 . 8 6 6 g) を得た。G C 収率 1 0 0 % 。単離収率 8 7 % 。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1 . 0 3 - 1 . 1 0 (m , 1 2 H) , 1 . 4 7 - 1 . 5 9 (m , 8 H) , 2 . 5 2 (t , $J = 8 . 3 \text{ Hz}$, 4 H) , 2 . 6 6 (t , $J = 8 . 2 \text{ Hz}$, 4 H) , 4 . 7 1 (s , 4 H) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1 4 . 9 9 (2 C) , 1 5 . 0 7 (2 C) , 2 4 . 6 7 (2 C) , 2 5 . 0 0 (2 C) , 2 9 . 0 4 (2 C) , 3 1 . 8 5 (2 C) , 3 2 . 1 7 (2 C) , 1 3 2 . 7 0 (2 C) , 1 3 9 . 2 0 (2 C) , 1 4 1 . 0 0 (2 C) . 元素分析 . 計算値 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Br}_2$: C , 5 5 . 5 7 ; H , 7 . 4 6 ; Br , 3 6 . 9 7 . 実験値 : C , 5 5 . 4 6 ; H , 7 . 4 0 ; Br , 3 6 . 9 8 .

参考例 2 8



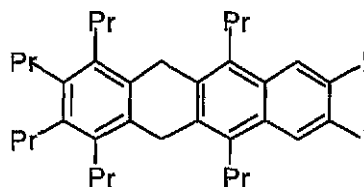
1, 2 - ビス (2 - ヘキシニル) - 3, 4, 5, 6 - テトラプロピルベンゼン

1 - ペンチン (1 . 6 7 m l , 1 7 . 1 2 m m o l) の 3 0 m l T H F 溶液

に、*n*-ブチルリチウム (9 . 7 m l , 1 5 . 5 6 m m o l , 1 . 6 M) を - 7 8 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 . 6 8 g , 3 . 8 9 m m o l) 及び D M P U (1 . 9 m l , 1 5 . 5 6 m m o l) を室温にて加えた。1 時間攪拌後、3 N H C l 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 . 5 2 0 g) を得た。G C 収率 1 0 0 % 。単離収率 9 7 % 。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 0 . 9 3 (t , $J = 7 . 4 \text{ Hz}$, 6 H) , 1 . 0 5 (t , $J = 7 . 2 \text{ Hz}$, 6 H) , 1 . 0 6 (t , $J = 7 . 2 \text{ Hz}$, 6 H) , 1 . 4 3 - 1 . 6 1 (m , 1 2 H) , 2 . 0 7 (t t , $J = 2 . 2$, 7 . 1 Hz , 4 H) , 2 . 5 1 (t , $J = 8 . 4 \text{ Hz}$, 4 H) , 2 . 6 1 (t , $J = 8 . 5 \text{ Hz}$, 4 H) , 3 . 5 9 (t , $J = 2 . 2 \text{ Hz}$, 4 H) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1 3 . 4 8 (2 C) , 1 5 . 0 3 (2 C) , 1 5 . 1 5 (2 C) , 1 9 . 4 0 (2 C) , 2 0 . 9 9 (2 C) , 2 2 . 3 6 (2 C) , 2 4 . 4 6 (2 C) , 2 4 . 8 0 (2 C) , 3 2 . 3 3 (2 C) , 3 2 . 4 1 (2 C) , 7 8 . 5 8 (2 C) , 8 0 . 3 4 (2 C) , 1 3 2 . 9 2 (2 C) , 1 3 7 . 2 1 (2 C) , 1 3 7 . 9 4 (2 C) . 元素分析 . 計算値 $\text{C}_{30}\text{H}_{46}$: C , 8 8 . 6 0 ; H , 1 1 . 4 0 . 実験値 : C , 8 8 . 4 9 ; H , 1 1 . 4 7 . 高分解能質量分析計 計算値 $\text{C}_{30}\text{H}_{46}$ 4 0 6 . 3 6 0 0 , 実験値 : 4 0 6 . 3 6 2 6 。

参考例 2 9



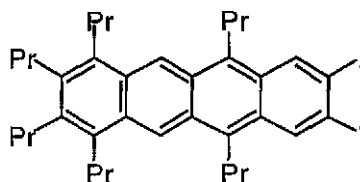
6 , 1 1 - ジヒドロ - 2 , 3 - ジヨード - 5 , 7 , 8 , 9 , 1 0 , 1 2 - ヘキサプロピルナフタセン

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 p₂ Z r C l₂ (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。

¹ H N M R (C D C l₃ , M e₄ 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 (t , J = 8 . 1 H z , 4 H) , 3 . 9 8 (s , 4 H) , 8 . 5 2 (s , 2 H) ; ¹³ C N M R (C D C l₃ , M e₄ 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 C₃₆ H₄₈ I₂ 7 3 4 . 1 8 4 6 , 実験値 : 7 3 4 . 1 8 2 6 .

実施例 5

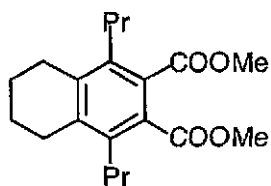


2, 3 - ジヨード - 5, 7, 8, 9, 10, 12 - ヘキサプロピルナフタセン
6, 11 - ジヒドロ - 5, 7, 8, 9, 10, 12 - ヘキサプロピル - 2, 3

- 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 - ジオキサソ (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 % 。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1 . 1 3 (t , $J = 7 . 4 \text{ Hz}$, 6 H) , 1 . 2 1 (t , $J = 7 . 2 \text{ Hz}$, 6 H) , 1 . 2 4 (t , $J = 7 . 2 \text{ Hz}$, 6 H) , 1 . 6 0 - 1 . 6 7 (m , 4 H) , 1 . 8 0 - 1 . 9 5 (m , 8 H) , 2 . 7 9 (t , $J = 8 . 3 \text{ Hz}$, 4 H) , 3 . 1 9 (t , $J = 8 . 1 \text{ Hz}$, 4 H) , 3 . 6 0 (t , $J = 8 . 0 \text{ Hz}$, 4 H) , 8 . 8 2 (s , 2 H) , 8 . 9 9 (s , 2 H) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 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 . 0 1 (2 C) , 1 3 3 . 4 3 (2 C) , 1 3 6 . 3 7 (2 C) , 1 3 7 . 1 3 (2 C) . 高分解能質量分析計 計算値 $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{I}_2$: 7 3 2 . 1 6 8 9 , 実験値 : 7 3 2 . 1 7 0 9 。

参考例 3 0



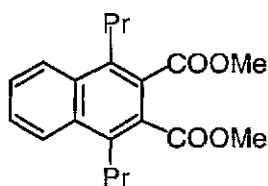
ジメチル 1 , 4 - ジプロピル - 5 , 6 , 7 , 8 - テトラヒドロナフタレン - 2 , 3 - ジカルボキシレート

ビス (5 - シクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム (1 6 . 8 4 9 g , 5 7 . 6 4 m m o l) 及び n - ブチルリチウム (7 5 . 8 m l , 1 1 5 . 3 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 200 ml THF 溶液に、4,10-テトラドデカジン (9.14 g, 48.03 mmol) を -78 °C 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。DMA D (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%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl₃, Me₄Si) 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); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl₃, Me₄Si) 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 C₂₀H₂₈O₄: C, 72.26; H, 8.49。実測値: C, 72.06; H, 8.60。

参考例 31

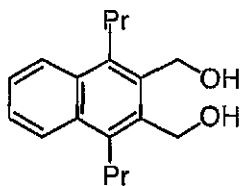


ジメチル 1,4-ジプロピルナフタレン-2,3-ジカルボキシレート 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン (1.362 g, 6.0 mmol) を、ジメチル 1,4-ジプロピル-5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン-2,3-ジカルボキシレートのベンゼン溶液 (20 ml) (0.665 g, 2.0 mmol) に加えた。混合物を 24 時間、リフラックスした。濾過後、混合物を真空中で減圧した。シリカゲルを充填剤として、カラムクロマトグラ

フイーを行い、無色結晶の表題化合物 (0 . 4 6 4 g) を得た。G C 収率 8 7 % 。
単離収率 7 1 % 。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1 . 0 5 (t , $J = 7 . 4 \text{ Hz}$, 6 H) , 1 . 7 1 - 1 . 8 1 (m , 4 H) , 3 . 0 7 (t , $J = 8 . 1 \text{ Hz}$, 4 H) , 3 . 9 1 (s , 6 H) , 7 . 6 0 (d d , $J = 3 . 4 , 6 . 5 \text{ Hz}$, 2 H) , 8 . 1 2 (d d , $J = 3 . 4 , 6 . 5 \text{ Hz}$, 2 H) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1 4 . 5 2 (2 C) , 2 4 . 6 4 (2 C) , 3 2 . 2 0 (2 C) , 5 2 . 2 6 (2 C) , 1 2 5 . 5 3 (2 C) , 1 2 7 . 2 8 (2 C) , 1 2 8 . 2 5 (2 C) , 1 3 2 . 4 2 (2 C) , 1 3 6 . 8 5 (2 C) , 1 6 9 . 5 3 (2 C) . 元素分析 計算値 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$: C , 7 3 . 1 5 ; H , 7 . 3 7 . 実測値 : C , 7 3 . 1 0 ; H , 7 . 4 4 .

参考例 3 2



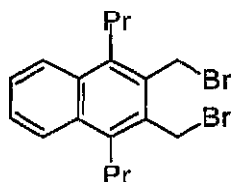
2 , 3 - ビス (ヒドロキシメチル) - 1 , 4 - ジプロピルナフタレン

LiAlH_4 (0 . 0 7 5 g , 1 . 9 8 \text{ mmol }) の 5 \text{ ml } \text{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 . 2 9 5 g , 0 . 8 9 8 \text{ 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 \text{ N } \text{H}_2\text{SO}_4 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。白色固体の標題化合物 (0 . 2 1 9 g) を得た。単離収率 9 0 % 。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) (t , $J = 7 . 3 \text{ Hz}$, 6 H) , 1 . 5 9 - 1 . 6 7 (m , 4 H) , 3 . 0 8 (t , $J = 8 . 2 \text{ Hz}$, 4 H) , 3 . 5 1 (b s , 2 H) , 4 . 8 7 (s , 4 H) , 7 . 4 7 (d d , $J = 3 . 3 , 6 . 5 \text{ Hz}$, 2 H) , 8 . 0 4 (d d , $J = 3 . 3 , 6 . 5 \text{ Hz}$, 2 H) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1 4 . 5 2 (2 C) , 2 4 . 9 6

(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 $C_{18}H_{24}O_2$: C , 79 . 37 ; H ,
 8 . 88 . 実測値 : C , 79 . 43 ; H , 9 . 01 .

参考例 3 3

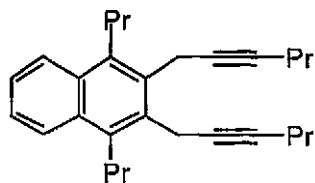


2 , 3 - ビス (プロモメチル) - 1 , 4 - ジプロピルナフタレン

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 . 4
 0 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 (0
 . 115 g) を得た。単離収率 72 % 。

1H NMR ($CDCl_3$, Me_4Si) 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}C NMR ($CDCl_3$
 , Me_4Si) 14 . 77 (2 C) , 24 . 37 (2 C) , 29 . 01 (2
 C) , 31 . 11 (2 C) , 125 . 17 (2 C) , 126 . 59 (2 C) , 1
 30 . 91 (2 C) , 132 . 44 (2 C) , 138 . 44 (2 C) . 元素分析
 計算値 $C_{18}H_{22}Br_2$: 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

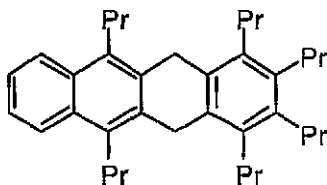


2 , 3 - ビス (2 - ヘキシニル) - 1 , 4 - ジプロピルナフタレン

1 - ペンチン (2 . 0 5 m l , 2 1 . 0 6 m m o l) の 3 0 m l T H F 溶液に、n - ブチルリチウム (7 . 6 m l , 1 9 . 1 m m o l , 2 . 5 2 M) を - 7 8 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 . 9 1 g , 4 . 7 9 m m o l) 及び D M P U (2 . 3 m l , 1 9 . 1 m m o l) を室温にて加えた。1 時間攪拌後、3 N H C l 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 . 6 6 g) を得た。単離収率 9 3 % 。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 0 . 9 1 (t , $J = 7 . 4 \text{ Hz}$, 6 H) , 1 . 1 2 (t , $J = 7 . 3 \text{ Hz}$, 6 H) , 1 . 4 0 - 1 . 4 9 (m , 4 H) , 1 . 6 8 - 1 . 7 8 (m , 4 H) , 2 . 0 7 (t t , $J = 2 . 1 , 7 . 0 \text{ Hz}$, 4 H) , 3 . 1 0 (t , $J = 8 . 3 \text{ Hz}$, 4 H) , 3 . 8 4 (t , $J = 2 . 1 \text{ Hz}$, 4 H) , 7 . 4 1 (d d , $J = 3 . 3 , 6 . 5 \text{ Hz}$, 2 H) , 8 . 0 1 (d d , $J = 3 . 3 , 6 . 5 \text{ Hz}$, 2 H) ; $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1 3 . 4 3 (2 C) , 1 4 . 7 7 (2 C) , 1 9 . 9 6 (2 C) , 2 0 . 8 8 (2 C) , 2 2 . 3 2 (2 C) , 2 4 . 1 1 (2 C) , 3 1 . 4 0 (2 C) , 7 8 . 2 5 (2 C) , 8 0 . 9 5 (2 C) , 1 2 4 . 6 4 (2 C) , 1 2 5 . 0 2 (2 C) , 1 3 1 . 6 6 (2 C) , 1 3 2 . 4 8 (2 C) , 1 3 4 . 9 9 (2 C) . 元素分析 計算値 $\text{C}_{28}\text{H}_{36}$: C , 9 0 . 2 6 ; H , 9 . 7 4 . 実測値 : C , 9 0 . 1 3 ; H , 9 . 8 6 .

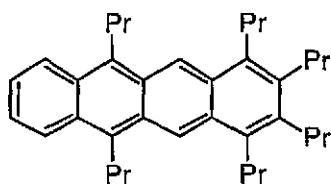
参考例 3 5



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 - ジブ
 プロピルナフタレン (0.373 g , 1.0 mmol) を - 78 °C 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 NiBr₂ (PPh₃)₂ (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 H NMR (CDCl₃ , Me₄Si) 1.14 - 1.19 (m , 18
 H) , 1.48 - 1.79 (m , 12 H) , 2.57 (t , J = 8.4 Hz , 4
 H) , 2.76 (t , J = 8.4 Hz , 4 H) , 3.20 (t , J = 8.3 Hz
 , 4 H) , 4.04 (s , 4 H) , 7.42 (dd , J = 3.3 , 6.6 Hz ,
 2 H) , 8.05 (dd , J = 3.3 , 6.6 Hz , 2 H) ; ¹³ C NMR (CDCl₃ , Me₄Si) 14.88 (2 C) , 15.06 (2 C) , 15.
 10 (2 C) , 24.29 (2 C) , 24.69 (2 C) , 25.08 (2 C) , 30.42 (2 C) , 30.98 (2 C) , 32.26 (2 C) , 32.3
 5 (2 C) , 124.47 (2 C) , 131.03 (2 C) , 131.92 (2
 C) , 134.11 (2 C) , 134.26 (2 C) , 135.03 (2 C) ,
 136.57 (2 C) . 高分解能質量分析計 計算値 C₃₆H₅₀ 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 . 5 0 3 g , 1 . 0 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 . 2 6 0 g , 1 . 1 4 m m o l)、1, 4 - ジオキサン (3 m l) を、反応器に添加した。混合物を 2 4 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 . 1 1 2 g) を得た。N M R 収率 3 6 %。単離収率 2 2 %。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1 . 1 2 (t , $J = 7 . 3 \text{ Hz}$, 6 H), 1 . 2 5 (t , $J = 7 . 4 \text{ Hz}$, 6 H), 1 . 2 7 (t , $J = 7 . 3 \text{ Hz}$, 6 H), 1 . 6 3 - 1 . 6 9 (m , 4 H), 1 . 8 5 - 2 . 0 1 (m , 8 H), 2 . 8 0 (t , $J = 8 . 4 \text{ Hz}$, 4 H), 3 . 2 3 (t , $J = 8 . 3 \text{ Hz}$, 4 H), 3 . 7 5 (t , $J = 8 . 1 \text{ Hz}$, 4 H), 7 . 4 0 (d d , $J = 7 . 1$, 3 . 2 Hz, 2 H), 8 . 3 0 (d d , $J = 7 . 1$, 3 . 2 Hz, 2 H), 9 . 0 6 (s , 2 H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , Me_4Si) 1 4 . 9 9 (2 C), 1 5 . 0 6 (2 C), 1 5 . 1 4 (2 C), 2 4 . 4 0 (2 C), 2 4 . 7 6 (2 C), 2 4 . 9 1 (2 C), 3 0 . 7 4 (2 C), 3 1 . 8 1 (2 C), 3 2 . 6 2 (2 C), 3 2 . 8 3 (2 C), 1 2 0 . 0 3 (2 C), 1 2 4 . 0 9 (2 C), 1 2 5 . 3 5 (2 C), 1 2 7 . 6 2 (2 C), 1 2 8 . 5 5 (2 C), 1 2 9 . 4 2 (2 C), 1 3 3 . 3 0 (2 C), 1 3 3 . 3 6 (2 C), 1 3 6 . 3 3 (2 C) . 高分解能質量分析計 計算値 $\text{C}_{36}\text{H}_{48}$: 4 8 0 . 3 7 5 6 , 実測値 : 4 8 0 . 3 7 4 7 .

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增大するにつれて、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增大しても、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。

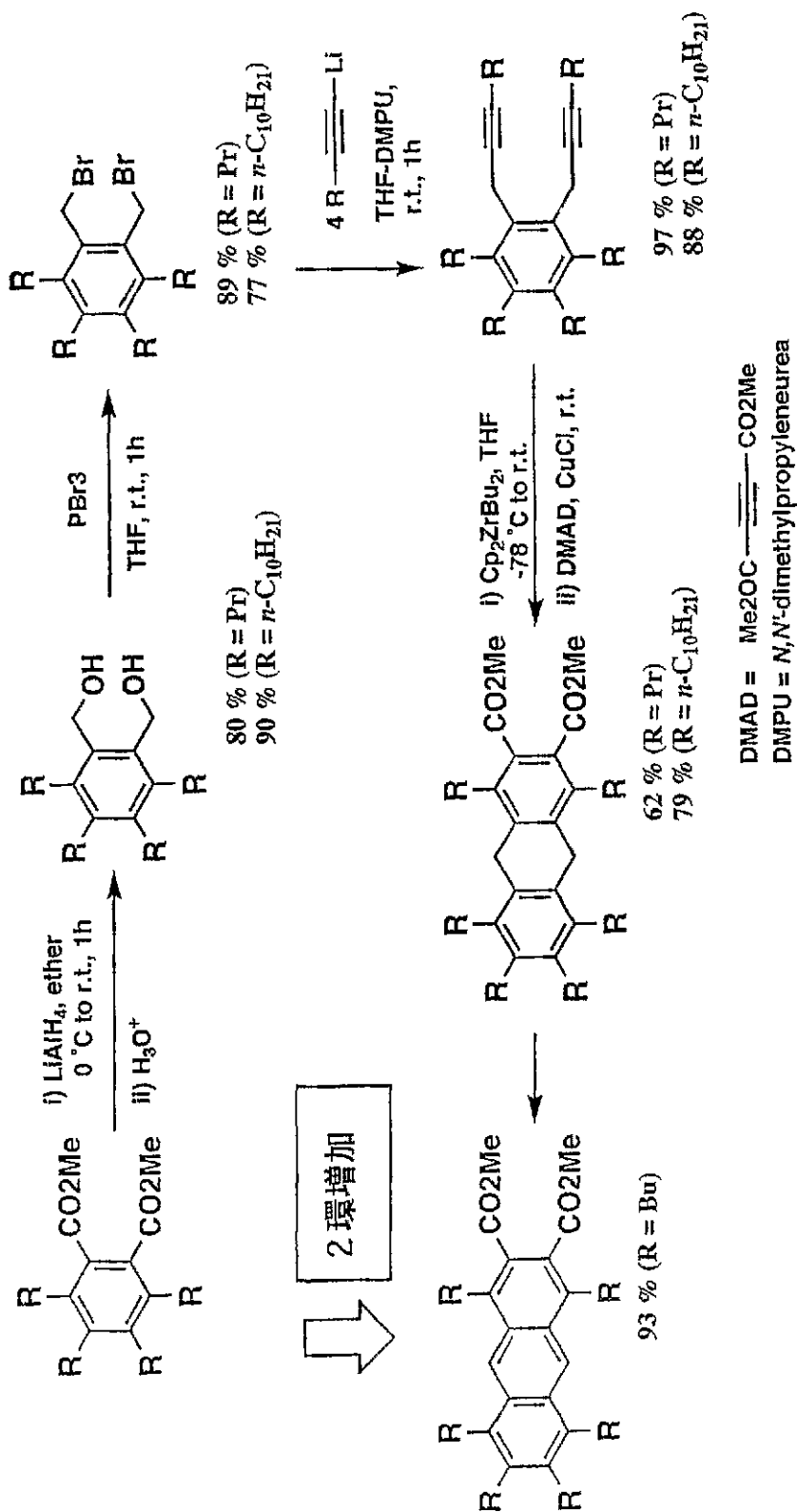
図 4 は、ジメチル 1, 4, 6, 11 - テトラプロピルナフタセン - 2, 3 - ジカルボキシレートの X 線結晶構造解析である。

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。

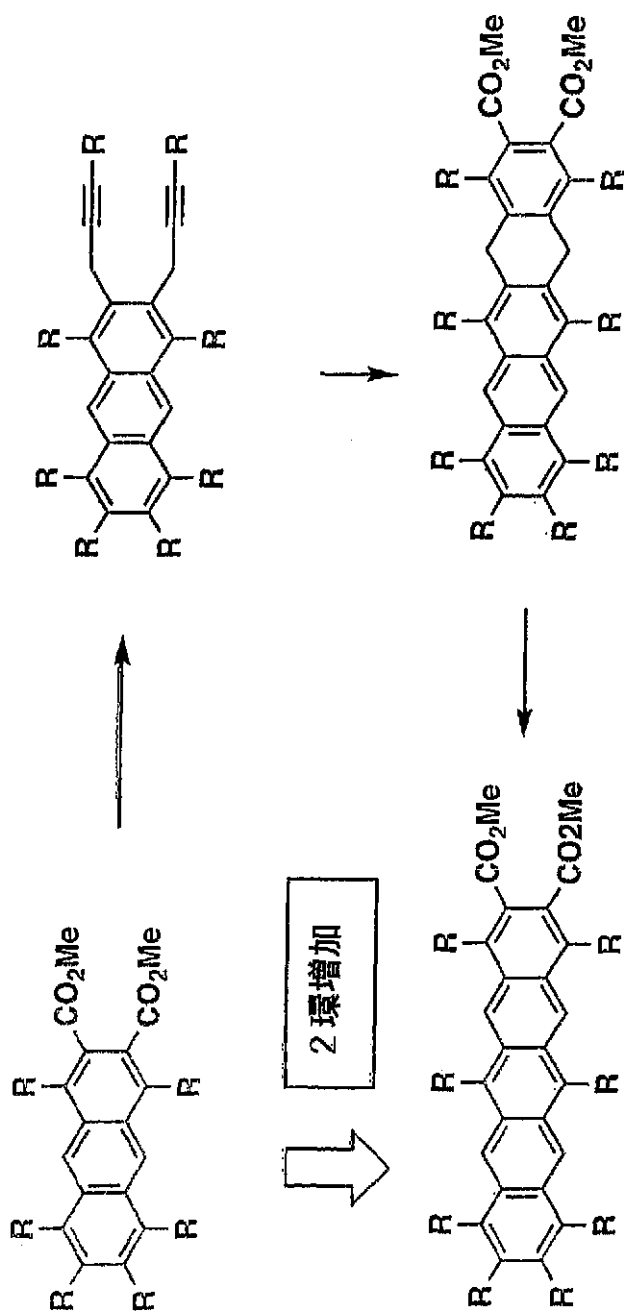
【 図 1 】

Fig. 1



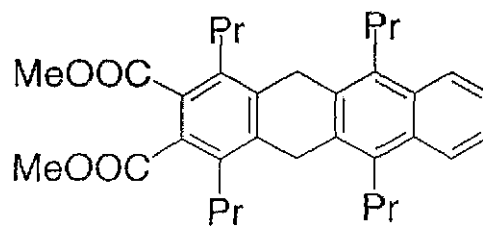
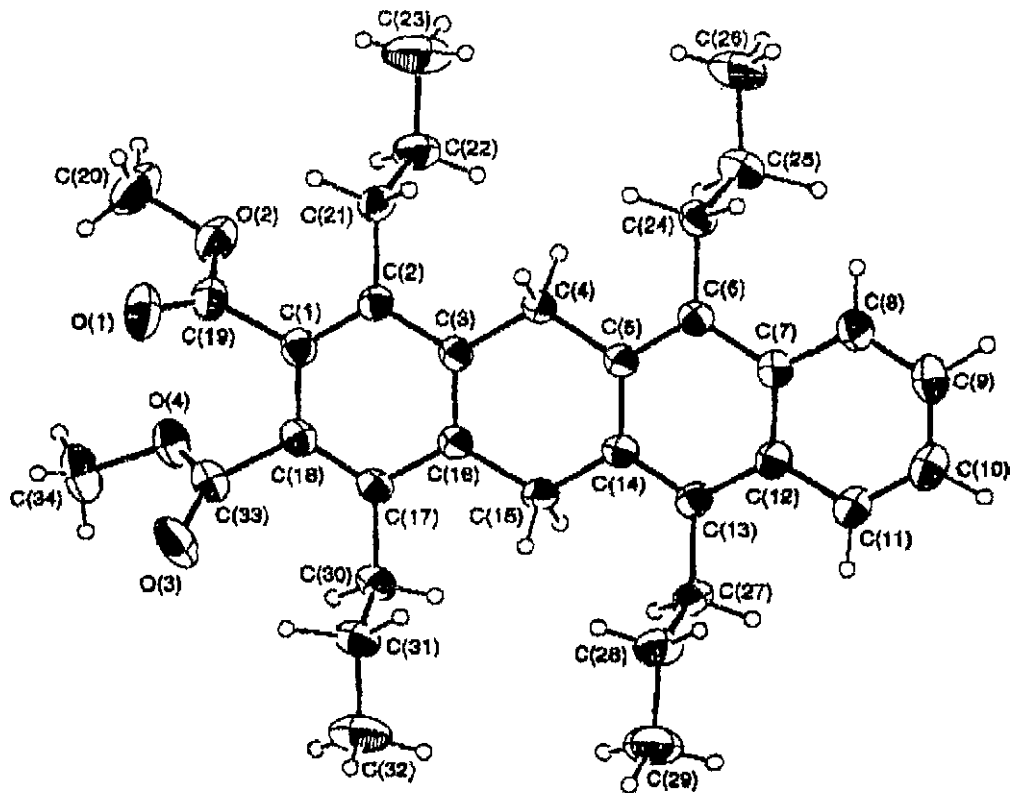
【 圖 2 】

Fig. 2



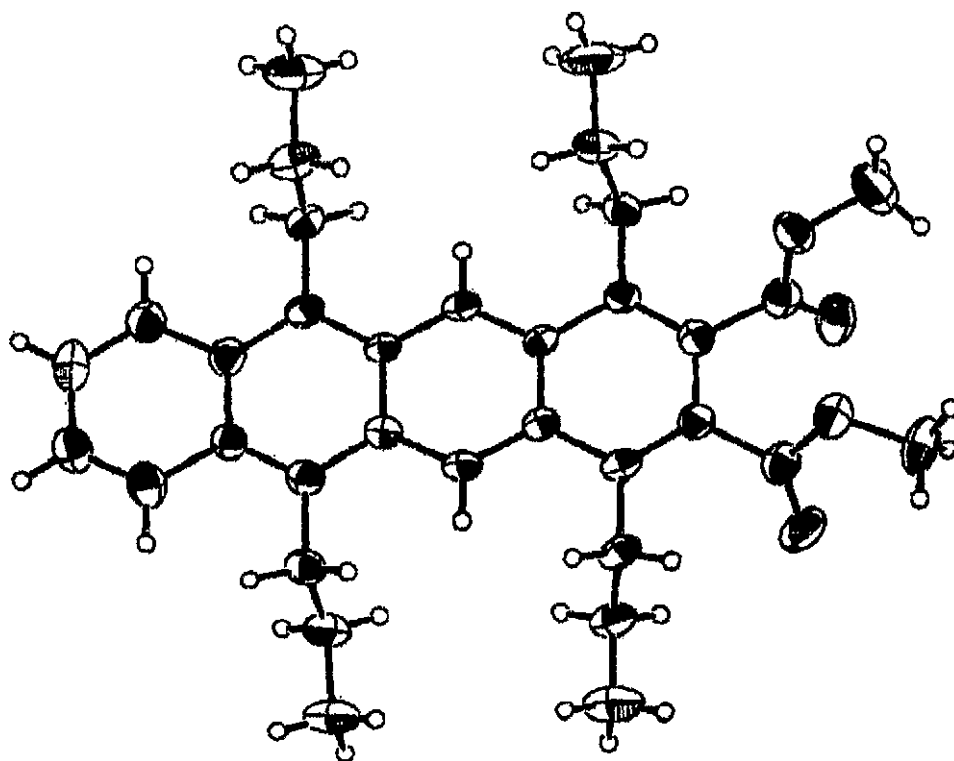
【 図 3 】

F i g. 3



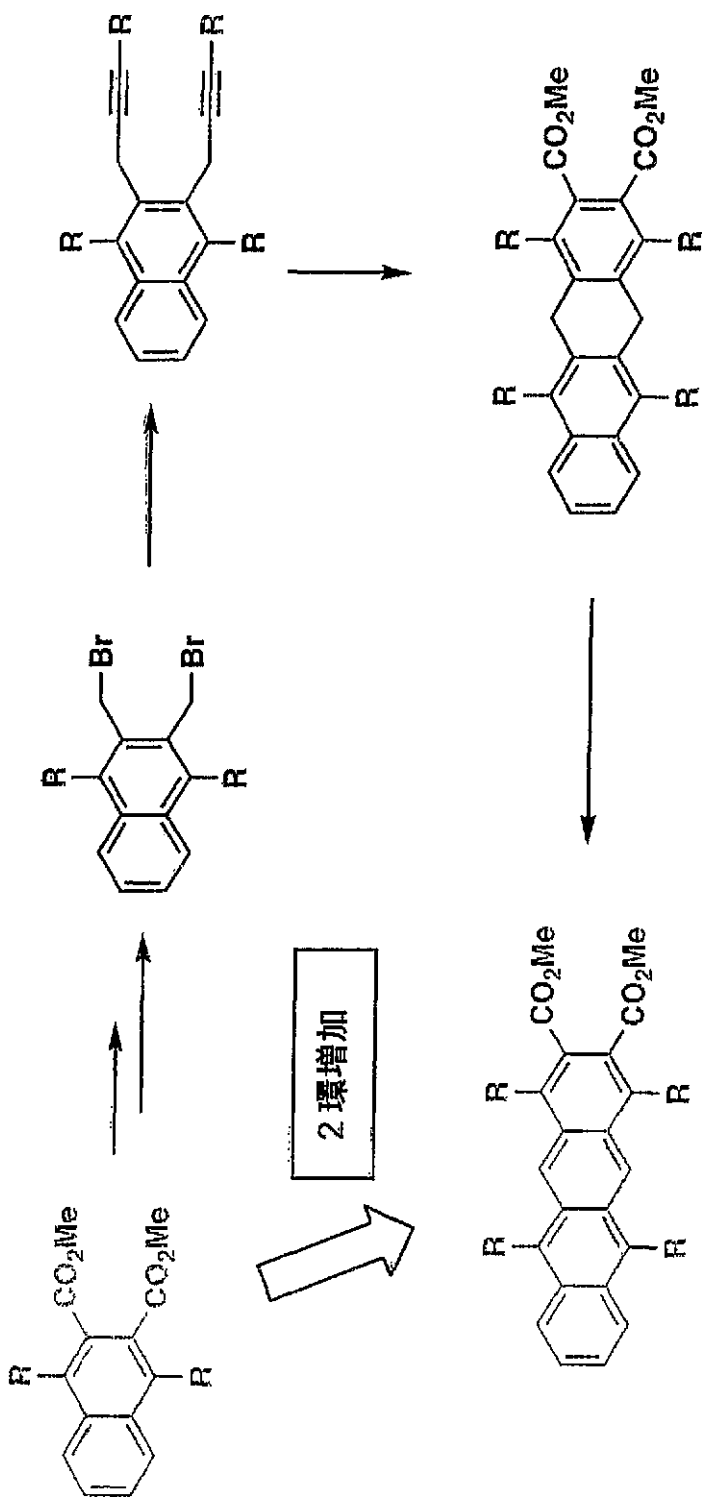
【 图 4 】

F i g . 4



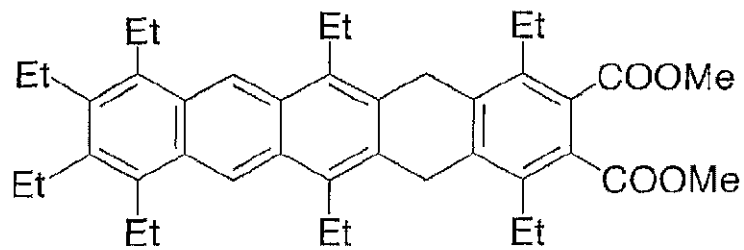
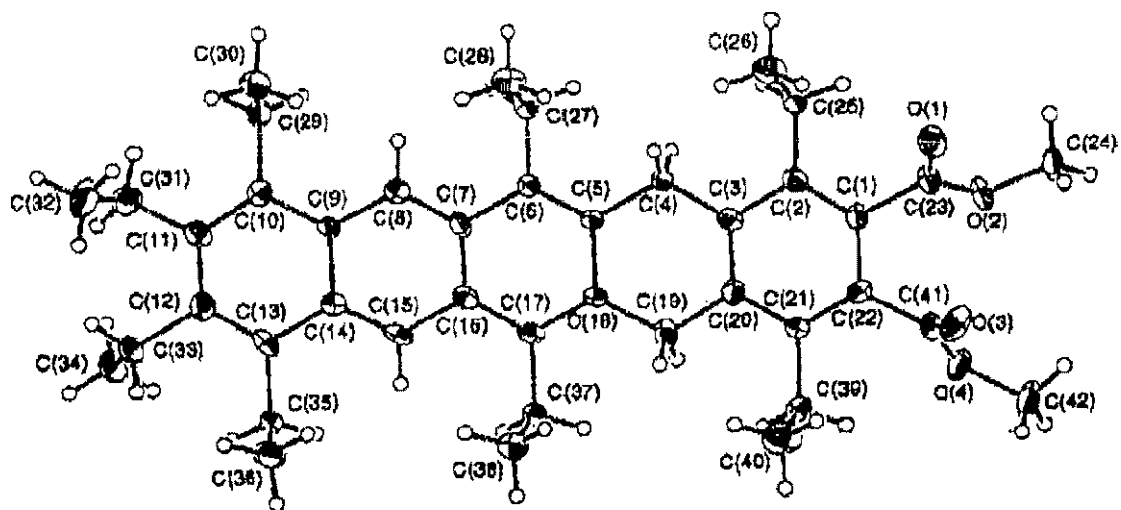
【 5 】

Fig. 5



【 図 6 】

F i g . 6



【 手 続 補 正 書 】 特 許 協 力 条 約 第 3 4 条 補 正 の 写 し 提 出 書 (職 権)

【 提 出 日 】 平 成 1 4 年 2 月 2 5 日 (2 0 0 2 . 2 . 2 5)

【 手 続 補 正 1 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

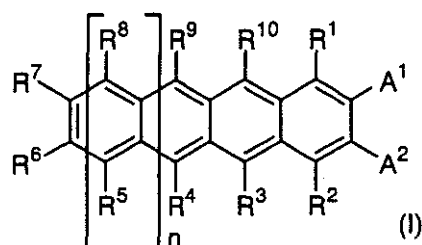
【 補 正 対 象 項 目 名 】 特 許 請 求 の 範 囲

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 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 。



(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 $C_6 \sim C_{10}$ 。 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 $C_6 \sim C_{10}$ 。 ア リ ー ル オ キ シ 基 ; 置 換 基 を 有 し て い て も よ い $C_7 \sim C_{10}$ 。 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 $C_7 \sim C_{10}$ 。 ア リ ー ル オ キ シ カ ル ボ ニ ル 基 ; シ ア ノ 基

(- C N) ; カルバモイル基 (- C (= O) N H 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 ~ C ₄ の炭化水素基、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、

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、

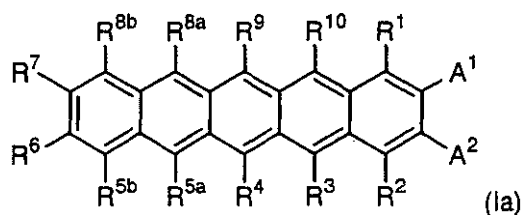
(a) R ¹ 、 R ² 、 R ³ 、 R ⁴ 、 R ⁵ 、 R ⁶ 、 R ⁷ 、 R ⁸ 、 R ⁹ 、 R ¹⁰ 、 A ¹ 及び A ² が全てメチル基である場合、

(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 (I a) 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 $C_1 \sim C_4$ 。炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_4$ 。アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_4$ 。アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_4$ 。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 $C_7 \sim C_4$ 。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、 $C_1 \sim C_4$ 。炭化水素基、又は、ハロゲン原子である）である。）。

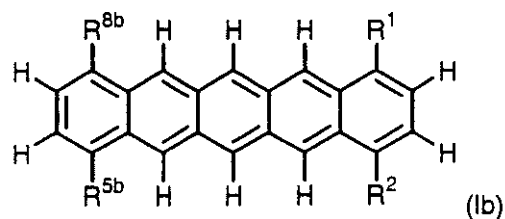
以下の（ a' ）、（ b' ）、（ c' ）及び（ d' ）の場合を除く。

（ a' ）上記式（Ia）で示されるペンタセン誘導体であって、



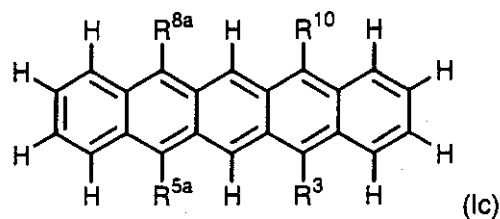
R^9 、 R^{10} 、 A^1 及び A^2 が全てメチル基である、又は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^9 及び R^{10} が全て水素原子であり、かつ、 R^6 、 R^7 、 A^1 及び A^2 の1つ以上がアリール基である、又は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 、 R^7 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^9 、 R^{10} 、 A^1 及び A^2 の1つ以上がジアリールアミン基である場合、

(b') 下記式 (I b) で示されるペンタセン誘導体であって、



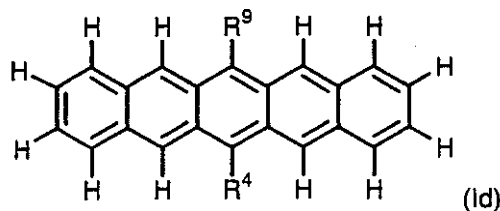
R^1 、 R^2 、 R^{5b} 及び R^{8b} が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基である場合、

(c') 下記式 (I c) で示されるペンタセン誘導体であって、



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、



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。)

【請求項2】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10}

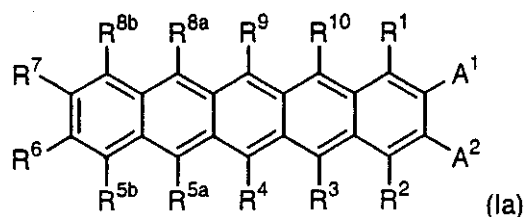
、 A^1 及び A^2 の 5 つ以上が、水素原子以外の基である請求項 1 に記載のポリアセン誘導体。

【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】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 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 5】 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請求項 4 に記載のポリアセン誘導体。

【請求項 6】下記式 (I a) で示されることを特徴とするポリアセン誘導体。



(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 $C_1 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C$

4。アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_4$ 。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 $C_7 \sim C_4$ 。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、 $C_1 \sim C_4$ 。炭化水素基、又は、ハロゲン原子である）である）、

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^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。）

【請求項7】 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請求項6に記載のポリアセン誘導体。

【請求項8】 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請求項6に記載のポリアセン誘導体。

【請求項9】 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請求項6に記載のポリアセン誘導体。

【請求項10】 R^1 及び R^2 、 R^3 及び R^{10} 、 R^4 及び R^9 、 R^5 及び R^8 、

R⁶ 及び R⁷、並びに、A¹ 及び A² 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。

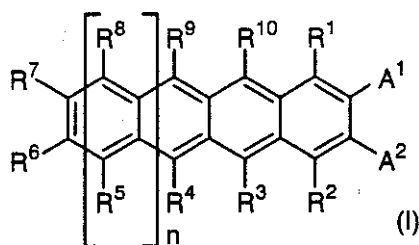
【請求項 1 1】R¹ 及び R²、R³ 及び R¹⁰、R⁴ 及び R⁹、R^{5a} 及び R^{8a}、R^{5b} 及び R^{8b}、R⁶ 及び R⁷、並びに、A¹ 及び A² のいずれかの組合せが同一の置換基である請求項 4 ~ 9 の何れかに記載のポリアセン誘導体。

【請求項 1 2】R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹ 及び R¹⁰ の何れかが、置換基を有していてもよい C₁ ~ C₄。炭化水素基；置換基を有していてもよい C₁ ~ C₄。アルコキシ基；置換基を有していてもよい C₆ ~ C₄。アリールオキシ基である請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のポリアセン誘導体。

【請求項 1 3】R¹、R²、R³、R⁴、R^{5a}、R^{5b}、R⁶、R⁷、R^{8a}、R^{8b}、R⁹ 及び R¹⁰ の何れかが、置換基を有していてもよい C₁ ~ C₄。炭化水素基；置換基を有していてもよい C₂ ~ C₄。アルコキシ基；置換基を有していてもよい C₆ ~ C₄。アリールオキシ基である請求項 1 ~ 5 の何れかに記載のポリアセン誘導体。

【請求項 1 4】R¹、R²、R³、R⁴、R^{5a}、R^{5b}、R⁶、R⁷、R^{8a}、R^{8b}、R⁹ 及び R¹⁰ の何れかが、置換基を有していてもよい C₁ ~ C₄。炭化水素基；置換基を有していてもよい C₁ ~ C₄。アルコキシ基；置換基を有していてもよい C₆ ~ C₄。アリールオキシ基である請求項 6 ~ 9 の何れかに記載のポリアセン誘導体。

【請求項 1 5】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。



(式中、R³、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸ 及び R¹⁰ 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 C₁ ~ C₄。炭化水素基；置換基を有していてもよい C₁ ~ C₄。アルコキシ基；置換基を有して

いてもよい $C_6 \sim C_4$ 。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；

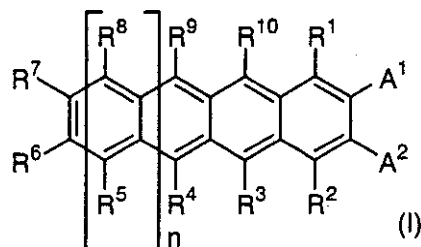
R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^9 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ 。アルキル基又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_1$ 。アリール基であり；

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 $C_2 \sim C_4$ 。アルコキシカルボニル基であり；

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。)

【請求項 16】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。



(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 $C_1 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_4$ 。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；

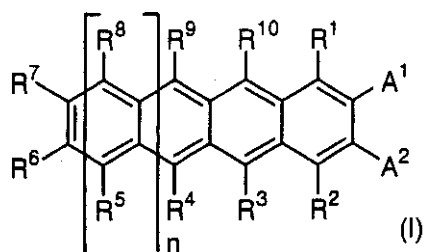
A^1 、 A^2 、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^9 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ 。アルキル基又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基であり；

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。)

【請求項 17】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



(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 $C_1 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_{18}$ 。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 $C_1 \sim C_4$ 。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。)

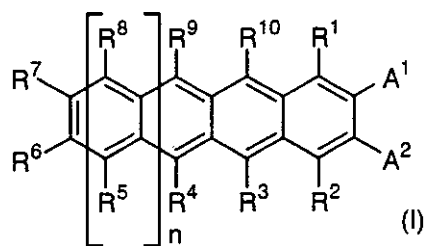
【請求項 18】前記ポリアセン誘導体が、 A^1 及び A^2 が置換基を有していても

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 $C_1 \sim C_4$ 。アルキル基又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{10}$ 。アリール基である請求項 6 に記載のポリアセン誘導体。

【請求項 19】前記ポリアセン誘導体が、 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 $C_1 \sim C_4$ 。アルキル基又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{10}$ 。アリール基である請求項 6 に記載のポリアセン誘導体。

【請求項 20】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 $C_1 \sim C_4$ 。アルキル基又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{10}$ 。アリール基である請求項 1 に記載のポリアセン誘導体。

【請求項 21】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、



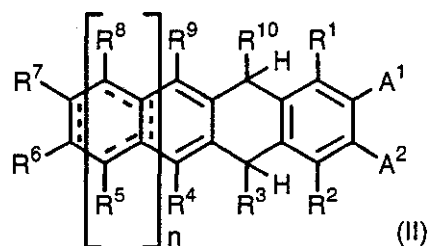
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ 。炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ 。アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{10}$ 。アリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；水酸基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、但し、 R^6 及び R^7 は、互いに架橋して $C_4 \sim C_4$ 。飽和又は不飽和環を形成してもよく、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 $C_6 \sim C_4$ 。アリーロキシ基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_4$ 。アルキルアリーロキシ基；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 $C_7 \sim C_4$ 。アリーロキシカルボニル基；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、 $C_1 \sim C_4$ 。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。)

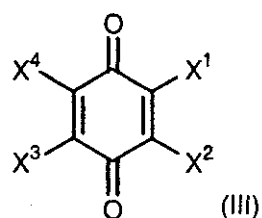
脱水素試薬の存在下、芳香族化することを特徴とするポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 22】前記脱水素試薬が、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

試薬を添加する請求項 2 1 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 2 3】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請求項 2 2 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 2 4】前記脱水素試薬が、下記式 (I I I) で示される化合物であ



る請求項 2 1 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

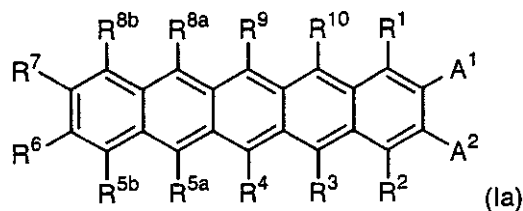
(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、ハロゲン原子又はシアノ基である。)

【請求項 2 5】前記脱水素試薬が、パラジウムを含む請求項 2 1 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 2 6】 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 2 1 ~ 2 5 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 2 7】 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 2 1 ~ 2 5 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 2 8】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 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 $C_6 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_4$ 。アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_4$ 。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 $C_7 \sim C_4$ 。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、 $C_1 \sim C_4$ 。炭化水素基、又は、ハロゲン原子である）である。）。

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請求項 21 ~ 25 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 29】 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請求項 28 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 30】 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請求項 28 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 31】 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請求項 28 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 32】 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請求項 28 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 33】 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請求項 28 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 34】 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 21 ~ 27 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 35】 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請求項 28 ~ 33 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 36】 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 $C_1 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_4$ 。アリーロキシ基である請求項 21 ~ 27 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 37】 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 $C_1 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_4$ 。アリーロキシ基である請求項 28 ~ 33 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 38】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る請求項 21 ~ 25 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 39】上記式 (I) 中、 n が 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、 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る、請求項 21 ~ 27 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

(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、

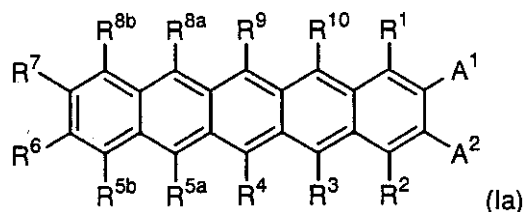
(b) R^3 、 R^4 、 R^9 及び R^{10} が全て置換基を有していてもよいアリール基である場合、

(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。

【請求項 40】前記ポリアセン誘導体が、以下の (a')、(b')、(c') 及び (d') である場合を除かれている、請求項 28 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

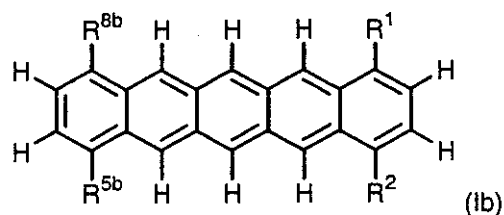
(a') 下記式 (I a) で示されるペンタセン誘導体であって、



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 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}

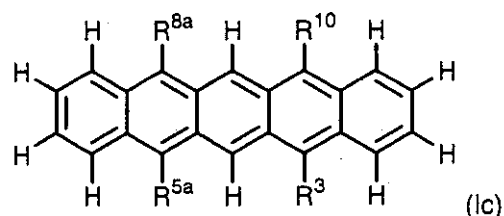
⁰、A¹ 及び A² の 1 つ以上がジアリールアミン基である場合、

(b ') 下記式 (I b) で示されるペンタセン誘導体であって、



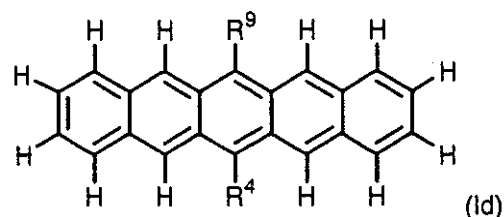
R¹、R²、R^{5b} 及び R^{8b} が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基である場合、

(c ') 下記式 (I c) で示されるペンタセン誘導体であって、



R³、R^{5a}、R^{8a} 及び R¹⁰ 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、R³、R^{5a}、R^{8a} 及び R¹⁰ の 1 つ以上がアリールアルケニル基であるか、又は、R³、R^{5a}、R^{8a} 及び R¹⁰ 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、



R⁴ 及び R⁹ 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。

【請求項 4 1】 n が 1 である場合に、A¹ 及び A² が置換基を有していてもよい C₂ ~ C₄。アルコキシカルボニル基であり、かつ、R¹、R²、R⁴ 及び R⁹ が置換基を有していてもよい C₁ ~ C₄。アルキル基又は置換基を有していてもよい C₆ ~ C₁₈。アリール基である請求項 2 1 ~ 2 5 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 4 2】 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 $C_1 \sim C_4$ 。アルキル基又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{18}$ 。アリール基である請求項 2 1 ~ 2 5 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 4 3】 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} が置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ 。アルキル基又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{18}$ 。アリール基である請求項 2 1 ~ 2 5 の何れかに記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 4 4】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 $C_2 \sim C_4$ 。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 $C_1 \sim C_4$ 。アルキル基又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{18}$ 。アリール基である請求項 2 8 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 4 5】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 $C_1 \sim C_4$ 。アルキル基又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{18}$ 。アリール基である請求項 2 8 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 4 6】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 $C_1 \sim C_4$ 。アルキル基又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{18}$ 。アリール基である請求項 2 8 に記載のポリアセン誘導体の製造方法。

【請求項 4 7】請求項 1 ~ 2 0 の何れかに記載のポリアセン誘導体、又は、請求項 2 1 ~ 4 6 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 4 8】請求項 1 ~ 2 0 の何れかに記載のポリアセン誘導体、又は、請求項 2 1 ~ 4 6 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。

【 手 続 補 正 2 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 0 4

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 0 4 】

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 $C_6 \sim C_4$ 。アリーロキシ基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_4$ 。アルキルアリーロキシ基；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 $C_7 \sim C_4$ 。アリーロキシカルボニル基；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、 $C_1 \sim C_4$ 。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、

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ロキシ基を含む場合は、そのアリーロキシ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

【 手 続 補 正 3 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 0 5

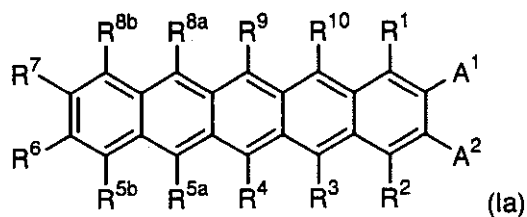
【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 0 5 】

、

また、 n が 2 である場合には、上記式 (I) は、下記式 (I a) 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 $C_1 \sim C_4$ の炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_4$ のアルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{10}$ のアリールオキシ基；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；

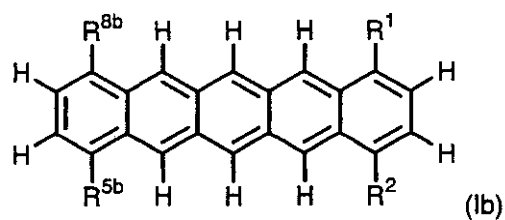
A^1 及び A^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ 。炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ 。アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_4$ 。アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_4$ 。アルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_4$ 。アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_4$ 。アリールオキシカルボニル基；シアノ基（ $-CN$ ）；カルバモイル基（ $-C(=O)NH_2$ ）；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、 $C_1 \sim C_4$ 。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（I a）で示されるペンタセン誘導体であって、

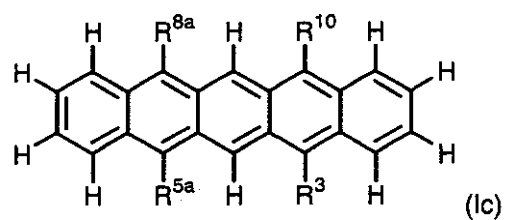
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 、 R^7 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^9 、 R^{10} 、 A^1 及び A^2 が全てメチル基である、又は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{8a} 、 R^{8b} 、 R^9 及び R^{10} が全て水素原子であり、かつ、 R^6 、 R^7 、 A^1 及び A^2 の1つ以上がアリール基である、又は、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^6 、 R^7 、 R^{8a}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



R¹、R²、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、



R³、R^{5a}、R^{8a} 及び R¹⁰ 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、R³、R^{5a}、R^{8a} 及び R¹⁰ の 1 つ以上がアリールアルケニル基であるか、又は、R³、R^{5a}、R^{8a} 及び R¹⁰ が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基である場合、

【 手続補正 4 】

【 補正対象書類名 】 明細書

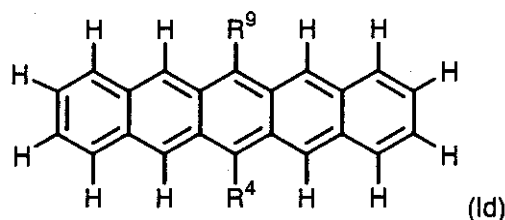
【 補正対象項目名 】 0 0 0 6

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 0 0 6 】

(d ') 下記式 (I d) で示されるペンタセン誘導体であって、



R⁴ 及び R⁹ 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。)

本発明の一側面において、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸

、 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。

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は、

【 手 続 補 正 5 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 0 7

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 0 7 】

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、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。

本発明の一側面において、 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い。

本発明の一側面において、 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 $C_1 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_{10}$ 。ア

【 手 続 補 正 6 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【補正対象項目名】 0 0 0 8

【補正方法】 変更

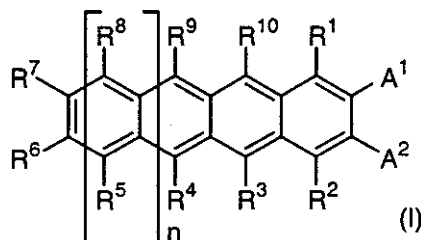
【補正の内容】

【 0 0 0 8 】

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 $C_1 \sim C_4$ 。炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_4$ 。アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_4$ 。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 $C_1 \sim C_4$ 。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。



(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 $C_1 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_4$ 。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；

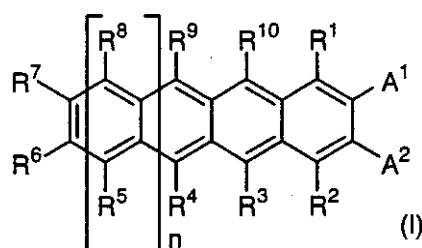
R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^9 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ 。アルキル基又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{10}$ 。アリール基であり；

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 $C_2 \sim C_4$ 。アルコキシカルボニル基であり；

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。)

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^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 $C_1 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_{10}$ 。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；

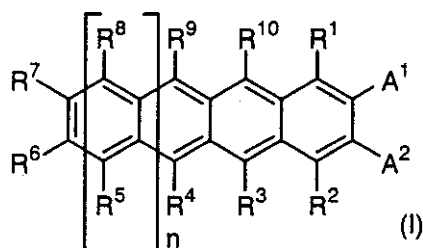
A^1 、 A^2 、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^9 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ 。アルキル基又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{10}$ 。アリール基であり；

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 $C_1 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_4$ 。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；

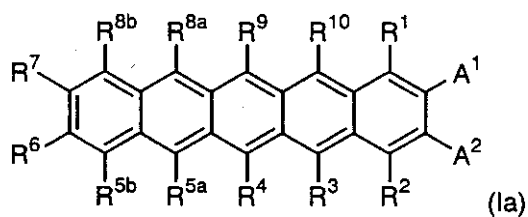
R^3 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^{10} は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ 。アルキル基又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{18}$ 。アリール基であり；

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 (I a) 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 $C_1 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_4$ 。アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_4$ 。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 $C_7 \sim C_4$ 。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、 $C_1 \sim C_4$ 。炭化水素基、又は、ハロゲン原子である）である）、

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 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^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。)

本発明の他の側面において、 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 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^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また好ましい。

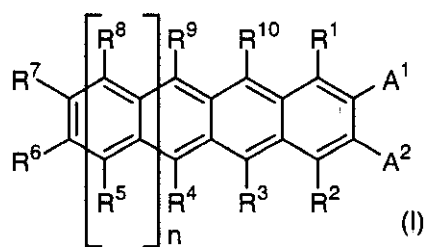
また、本発明の他の側面において、 R^1 及び R^2 、 R^3 及び R^{10} 、 R^4 及び R^9 、 R^{5a} 及び R^{8a} 、 R^{5b} 及び R^{8b} 、 R^6 及び R^7 、並びに、 A^1 及び A^2 のいずれかの組合せが同一の置換基であることが好ましい。

また、本発明の他の側面において、 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 $C_1 \sim C_4$ 。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 $C_6 \sim C_{10}$ 。アリー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^1 及び A^2 が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 $C_1 \sim C_4$ 。アルキル基又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{10}$ 。アリール基であってもよく、また、 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 $C_1 \sim C_4$ 。アルキル基又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{10}$ 。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) で示されるポリアセン誘導体の製造方法

であって、



(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

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 2】

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。

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。

(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、

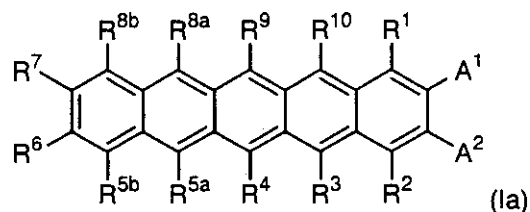
(c) R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^9 が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基であ

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。

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、



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

【 手 続 補 正 8 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 1 3

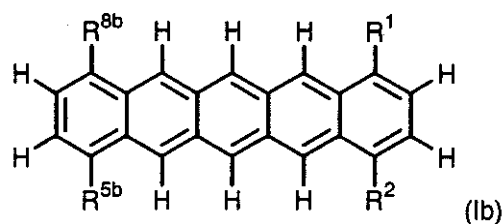
【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 1 3 】

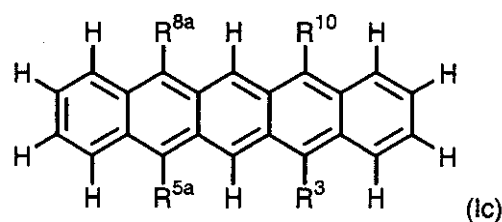
、 R^{10} 、 A^1 及び A^2 の1つ以上がジアリールアミン基である場合、

(b') 下記式 (I b) で示されるペンタセン誘導体であって、



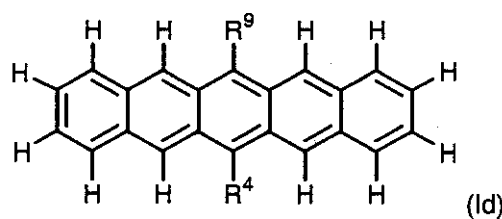
R^1 、 R^2 、 R^{5b} 及び R^{8b} が全てアルコキシ基又はアリールオキシ基である場合、

(c') 下記式 (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、

(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。

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 $C_2 \sim C_4$ 。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 $C_1 \sim C_4$ 。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、 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 $C_1 \sim C_4$ 。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、 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^1

【 手 続 補 正 9 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 1 4

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 1 4 】

0 が置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_4$ 。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 $C_2 \sim C_4$ 。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 $C_1 \sim C_4$ 。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 $C_1 \sim C_4$ 。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 $C_1 \sim C_4$ 。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、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。

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

【 国際調査報告 】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP 01/01479
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C07C15/20, C07C25/22, C07C5/367, C07B61/00, C07C17/00, C07C67/347, C07C69/76, H01B1/12, H01B1/20, C08K5/01, C08L101/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C07C15/20, C07C25/22, C07C5/367, C07B61/00, C07C17/00, C07C67/347, C07C69/76, H01B1/12, H01B1/20, C08K5/01, C08L101/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CA (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US, 5077142, A (Ricoh Company, Ltd.) Dec. 31, 1991 (31.12.91) <第31-32欄下記載の化合物> (ファミリーなし)	1, 10, 12, 15 2-9, 11, 13, 14, 16-19, 20-44
X A	Chemical Abstracts, Vol. 59, 6332b-f, "Conversion of naphthalenes to anthracenes and to naphthacenes" <1, 4, 5, 7, 10, 12-hexaphenylnaphthacene化合物>	1-3, 10, 12, 15 4-9, 11, 13, 14, 16-19, 20-44
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー		
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献		
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの		
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの		
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの		
「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	15.05.01	国際調査報告の発送日 29.05.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 守 安 智	4H 8519 電話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP.01/01479
C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X P A	WO, 00/56933, A1 (PRINCETON SEPARATIONS) 28 September 2000 (28.09.00) <2,10-dimethoxypentacene化合物など> (ファミリーなし)	1 2-19, 20-45
X A	Harold HART et al., "TETRAHALOGENENES AS DI-ARYNE EQUIVALENTS IN POLYCYCLIC ARENE SYNTHESIS", Tetrahedron, Vol. 43, No. 22, pp5203-5224, 1987 <第5206頁に、化合物 2 3 に対応するpentacene化合物が、実質的 に開示されている。>	1-5, 10-13, 18 6-9, 14-17, 19, 20-45
X A	Shyi-Long LEE et al., "Theoretical Studies of the Molecular Second-Order Hyperpolarizabilities of Polycyclic Aromatics", International Journal of Quantum Chemistry; Quantum Chemistry Symposium 29, pp509-522 (1985) <Table II記載の化合物>	1 2-19, 20-45
A	JP, 11-354277, A (日本電気株式会社) 24.12月.1999(24.12.99) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-19, 46-47
A	JP, 4-335087, A (三菱化成株式会社) 24.11月.1992(24.11.92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-19, 46-47
P A	JP, 2000-299188, A (有機ニックディスプレイテクノロジー) 24.10月.2000(24.10.00) 特許請求の範囲、第【0046】欄、化合物 8 &WO, 00/31208, A1 & US, 6165383, A	1-19, 46-47

フロントページの続き

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

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。