(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5577604号
(P5577604)
(45)発行日　平成26年8月27日(2014.8.27)　(24)登録日　平成26年7月18日(2014.7.18)

(51)Int.Cl.　F I
C07D 495/04 (2006.01)　C07D 495/04　101
C07D 333/62 (2006.01)　C07D 333/62　CSP
C07D 495/22 (2006.01)　C07D 495/22

請求項の数 6　(全 56 頁)

(21)出願番号　特願2009-43418(P2009-43418)
(22)出願日　平成21年2月26日(2009.2.26)
(65)公開番号　特開2009-227670(P2009-227670A)
(43)公開日　平成21年10月8日(2009.10.8)
審査請求日　平成24年1月12日(2012.1.12)
(31)優先権主張番号　特願2008-44521(P2008-44521)
(32)優先日　平成20年2月26日(2008.2.26)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

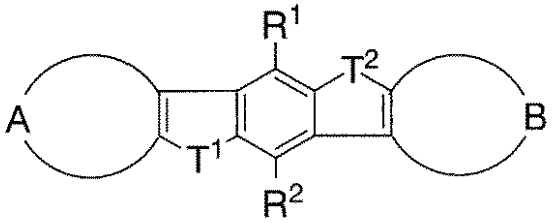
(73)特許権者　000003300
東ソー株式会社
山口県周南市開成町４５６０番地
(72)発明者　渡辺　真人
三重県四日市市霞１丁目８番地　東ソー株式会社　四日市事業所内
(72)発明者　大橋　知一
三重県四日市市霞１丁目８番地　東ソー株式会社　四日市事業所内
(72)発明者　藤田　匠
三重県四日市市霞１丁目８番地　東ソー株式会社　四日市事業所内

審査官　吉門　沙央里

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ヘテロアセン誘導体の製造方法及びテトラハロターフェニル誘導体

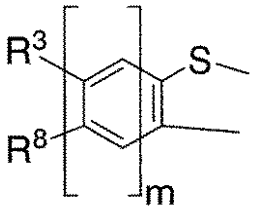
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１ａ）で示されるヘテロアセン誘導体の製造方法であり、下記一般式（２ａ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体をメタル化剤を用いてジメタル化し（下記一般式（２ａ）においてＸ^{1}及びＸ^{2}又はＸ^{3}及びＸ^{4}がジメタル化される場合を除く。）、硫黄、セレン、あるいはテルルと反応させた後、環化するヘテロアセン誘導体の製造方法であって、該メタル化剤の使用量が該テトラハロターフェニル誘導体１当量に対し、１．８～４．２当量であることを特徴とするヘテロアセン誘導体の製造方法。
【化１】



(1a)

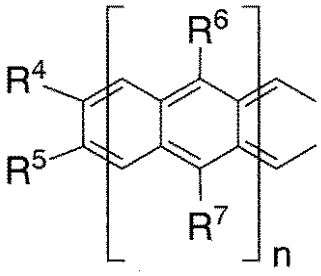
［（ここで、置換基Ｒ^{1}及びＲ^{2}は同一又は異なって、水素原子、フッ素原子、炭素数４～３０のアリール基、炭素数１～３０のアルキル基、Ｔ^{1}及びＴ^{2}は同一又は異なって、硫黄原子、セレン原子、テルル原子を示し、環Ａ及びＢは同一又は異なって、下記一般式（Ａ－１）又は（Ａ－２）で示される構造を有する。）

【化２】



(A-1)

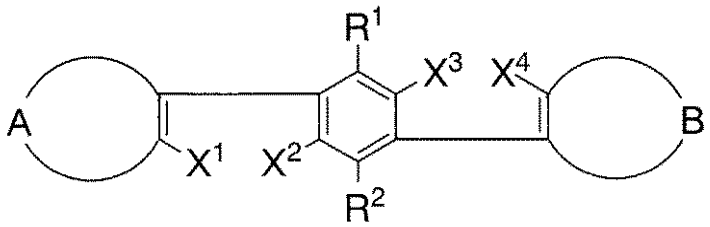
【化３】



(A-2)

（ここで、置換基Ｒ^{3}～Ｒ^{8}は同一又は異なって、水素原子、フッ素原子、炭素数４～３０のアリール基、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数２～３０のアルキニル基、炭素数２～３０のアルケニル基を示す。ｍは０～２の整数であり、ｎは０又は１である。）］

【化４】



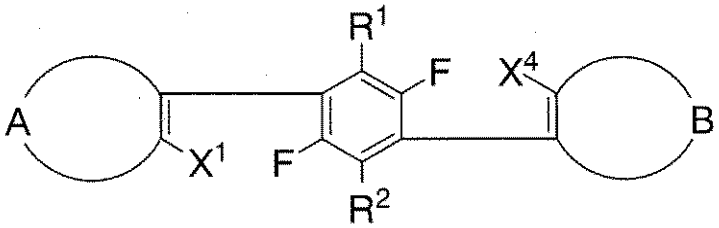
(2a)

（ここで、置換基Ｘ^{1}～Ｘ^{4}は臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子又はフッ素原子を示し、置換基Ｒ^{1}及びＲ^{2}並びに環Ａ及びＢは一般式（１ａ）で示される置換基並びに環と同意義を示す。）

【請求項２】

一般式（２ａ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体が、下記一般式（２ｃ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体であることを特徴とする請求項１に記載のヘテロアセン誘導体の製造方法。

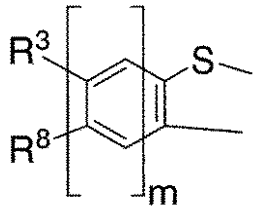
【化５】



(2c)

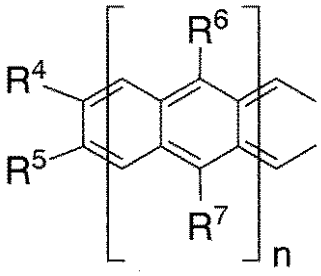
［（ここで、置換基Ｘ^{1}及びＸ^{4}は臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子又はフッ素原子を示し、Ｒ^{1}及びＲ^{2}は同一又は異なって、水素原子、フッ素原子、炭素数４～３０のアリール基、炭素数１～３０のアルキル基を示し、環Ａ及びＢは同一又は異なって、下記一般式（Ａ－１）又は（Ａ－２）で示される構造を有する。）

【化６】



(A-1)

【化７】



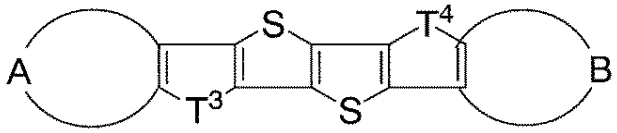
(A-2)

（ここで、置換基Ｒ^{3}～Ｒ^{8}は同一又は異なって、水素原子、フッ素原子、炭素数４～３０のアリール基、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数２～３０のアルキニル基、炭素数２～３０のアルケニル基を示す。ｍは０～２の整数であり、ｎは１である。）］

【請求項３】

下記一般式（１ｂ）で示されるヘテロアセン誘導体の製造方法であり、下記一般式（２ｂ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体をメタル化剤を用いてジメタル化し、硫黄、セレン、あるいはテルルと反応させた後、環化することを特徴とするヘテロアセン誘導体の製造方法。

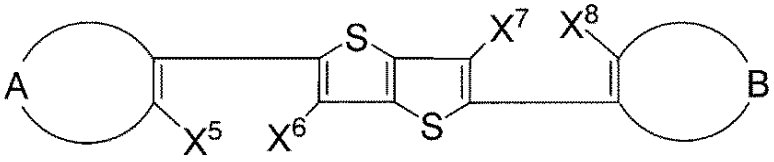
【化８】



(1b)

［（ここで、Ｔ^{3}及びＴ^{4}は同一又は異なって、硫黄原子、セレン原子、テルル原子を示し、環Ａ及びＢは同一又は異なって、請求項１に記載の一般式（Ａ－１）又は請求項１に記載の（Ａ－２）で示される構造を有する。）

【化９】



(2b)

（ここで、置換基Ｘ^{5}～Ｘ^{8}は臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子又はフッ素原子を示し、環Ａ及びＢは一般式（１ｂ）で示される置換基並びに環と同意義を示す。）

【請求項４】

メタル化剤としてアルキルリチウムを用いることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のヘテロアセン誘導体の製造方法。

【請求項５】

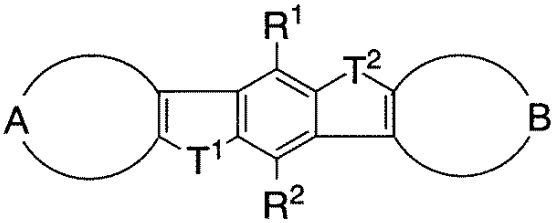
硫黄と反応させた後、環化することを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載のヘテロアセン誘導体の製造方法。

【請求項６】

一般式（２ｃ）で示されることを特徴とするテトラハロターフェニル誘導体。

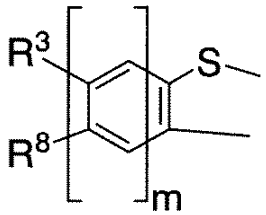
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、有機半導体材料等の電子材料への展開が可能なヘテロアセン誘導体の製造方法及びヘテロアセン誘導体の前駆体であるテトラハロターフェニル誘導体に関する。
【背景技術】
【０００２】
有機薄膜トランジスタに代表される有機半導体デバイスは、省エネルギー、低コスト及びフレキシブルといった無機半導体デバイスにはない特徴を有することから近年注目されるようになった。この有機半導体デバイスは有機半導体活性相、基板、絶縁相、電極等数種類の材料から構成されるが、中でも電荷のキャリアー移動を担う有機半導体活性相は該デバイスの中心的な役割を有している。この有機半導体活性相を構成する有機材料のキャリアー移動能により有機半導体デバイス性能が左右される。
【０００３】
有機半導体活性相を作製する方法としては一般的に、高温真空下、有機材料を気化させて実施する真空蒸着法及び有機材料を適当な溶媒に溶解させその溶液を塗布する塗布法が知られている。塗布法においては、塗布は高温高真空条件を用いることなく印刷技術を用いても実施することができる。そのため、塗布法は印刷によりデバイス作製の大幅な製造コストの削減を図ることができることから、経済的に好ましいプロセスである。しかし、従来、有機半導体デバイスとして性能が高い材料ほど塗布法で有機半導体活性相を形成することが困難になるという問題があった。
【０００４】
例えば、ペンタセン等の結晶性材料はアモルファスシリコン並みの高いキャリアー移動度を有し、優れた有機半導体デバイス特性を発現することが報告されている（例えば、非特許文献１参照）。又、ペンタセン等のポリアセンを溶解させ塗布法で有機半導体デバイスを製造する試みも報告されている（例えば、特許文献１参照）。しかしながら、ペンタセンはその強い凝集性のため溶解性が低く、塗布法を適用するためには高温加熱等の条件が必要とされ、さらにペンタセンの溶液は極めて容易に空気酸化されることから、塗布法の適用はプロセス的、経済的に困難を伴うものであった。また、ポリ－（３－ヘキシルチオフェン）等の自己組織化材料は溶媒に可溶であり、塗布法による有機半導体デバイス作製が報告されてはいるが、キャリアー移動度が結晶性低分子化合物より１桁低いことから（例えば、非特許文献２参照）、得られた有機半導体デバイスの特性が低いという問題があった。
【０００５】
またチオフェン環が縮環したペンタチエノアセンはペンタセンに比べ耐酸化性が向上しているが、その合成に多工程を必要とすることから（例えば、非特許文献３参照）実用上好ましい材料ではなかった。また、ブチルリチウムによるジリチオ化／硫黄との反応でチオフェン環を形成する反応が知られているが、低収率で副生物が多く生成する問題があった（例えば、非特許文献４参照）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】ＷＯ２００３／０１６５９９号
【非特許文献】
【０００７】
【非特許文献１】「ジャーナル　オブ　アプライドフィジックス」（米国）、２００２年、９２巻、５２５９－５２６３頁
【非特許文献２】「サイエンス」（米国）、１９９８年、２８０巻、１７４１－１７４４頁
【非特許文献３】「オルガニック　レターズ」（米国）、２００５年、７巻、５３０１－

５３０４頁
【非特許文献４】「ジャーナル　オブ　ヘテロサイクリック　ケミストリィー」、１９９１年、２８巻、４３３－４３８頁
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
そこで、本発明は上記の従来技術が有する問題点に鑑み、優れた半導体性能及び耐酸化性を有し、塗布法による有機半導体活性相形成が可能な、ヘテロアセン誘導体の製造方法及びヘテロアセン誘導体の前駆体であるテトラハロターフェニル誘導体を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討の結果、テトラハロターフェニル誘導体を原料に用いる本発明のヘテロアセン誘導体の新規な製造方法及びヘテロアセン誘導体の前駆体である新規なテトラハロターフェニル誘導体を見出した。加えて、該ヘテロアセン誘導体が耐酸化性に優れ、塗布法の適用が可能であるため結晶性の薄膜を容易に安定して作製することができることから、本発明を完成するに到った。
【００１０】
以下に本発明を詳細に説明する。説明はヘテロアセン誘導体の製造方法、ヘテロアセン誘導体の前駆体であるテトラハロターフェニル誘導体並びにテトラハロターフェニル誘導体の製造方法について述べる。
【００１１】
（ヘテロアセン誘導体の製造方法）
最初に、下記一般式（１ａ）で示されるヘテロアセン誘導体の製造方法について説明する。本発明の一般式（１ａ）で示されるヘテロアセン誘導体は、下記一般式（２ａ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体をメタル化剤を用いてジメタル化し、硫黄、セレン、あるいはテルルと反応させた後、環化することで製造することができる。
【００１２】
【化１】



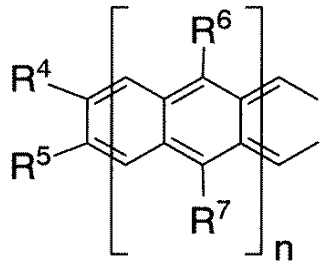
(1a)

【００１３】
［（ここで、置換基Ｒ^{1}及びＲ^{2}は同一又は異なって、水素原子、フッ素原子、炭素数４～３０のアリール基、炭素数１～３０のアルキル基、Ｔ^{1}及びＴ^{2}は同一又は異なって、硫黄原子、セレン原子、テルル原子を示し、環Ａ及びＢは同一又は異なって、下記一般式（Ａ－１）又は（Ａ－２）で示される構造を有する。）
【００１４】
【化２】



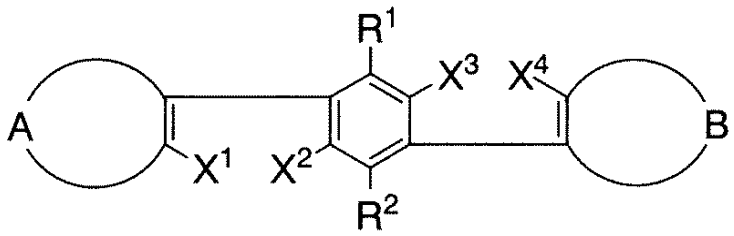
(A-1)

【００１５】
【化３】



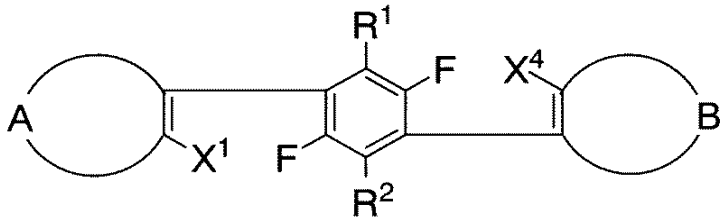
(A-2)

【００１６】
（ここで、置換基Ｒ[3]～Ｒ[8]は同一又は異なって、水素原子、フッ素原子、炭素数４～３０のアリール基、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数２～３０のアルキニル基、炭素数２～３０のアルケニル基を示す。ｍは０～２の整数であり、ｎは０又は１である。）］
【００１７】
【化４】



(2a)

【００１８】
（ここで、置換基Ｘ[1]～Ｘ[4]は臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子又はフッ素原子を示し、置換基Ｒ[1]及びＲ[2]並びに環Ａ及びＢは一般式（１ａ）で示される置換基並びに環と同意義を示す。）
一般式（２ａ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体の中でも、収率よくヘテロアセン誘導体が得られることから下記一般式（２ｃ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体を用いることが好ましい。
【００１９】
【化５】



(2c)

【００２０】
（ここで、置換基Ｘ[1]、Ｘ[4]、Ｒ[1]及びＲ[2]並びに環Ａ及びＢは一般式（２ａ）で示される置換基並びに環と同意義を示す。）
一般式（１ａ）で示されるヘテロアセン誘導体の置換基について述べる。
【００２１】
置換基Ｒ[1]及びＲ[2]並びにＲ[3]～Ｒ[8]における炭素数１～３０のアルキル基は、特に限定はなく、例えばメチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、２－エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、ヘプチル基、ノニル基、ウンデシル基、テトラデシル基等のアルキル基；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロドデシル基、

パーフルオロオクタデシル基、パーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロオクチル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロノニル基、パーフルオロウンデシル基、パーフルオロテトラデシル基等のパーフルオロアルキル基；ペンタデカフルオロオクチル基、オクタデカフルオロデシル基、２－エチルパーフルオロヘキシル基等の一部の水素がフッ素に置換されたハロゲン化アルキル基を挙げることができ、好ましくは炭素数６～３０のアルキル基であり、より好ましくはドデシル基、オクタデシル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロオクタデシル基であり、特に好ましくはドデシル基、パーフルオロドデシル基である。

【００２２】

置換基R^1及びR^2並びにR^3～R^8における炭素数４～３０のアリール基は、特に限定はなく、例えばフェニル基、ｐ－トリル基、ｐ－（オクチル）フェニル基、ｐ－（ドデシル）フェニル基、ｐ－（シクロヘキシル）フェニル基、ｍ－（オクチル）フェニル基、ｍ－（ドデシル）フェニル基、ｐ－フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、ｐ－（トリフルオロメチル）フェニル基、ｐ－（パーフルオロオクチル）フェニル基、ｐ－（パーフルオロドデシル）フェニル基、ｍ－（パーフルオロドデシル）フェニル基、２－チエニル基、５－（ドデシル）－２－チエニル基、ベンゾチエニル－２－基、６－ドデシルベンゾチエニル－２－基、２，２’－ビチエニル－５－基、ビフェニル基、パーフルオロビフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、１－パーフルオロナフチル基、９－アントラセニル基等を挙げることができ、好ましくはフェニル基、ｐ－（オクチル）フェニル基、ｐ－（パーフルオロオクチル）フェニル基、５－（ドデシル）－２－チエニル基等であり、特に好ましくはフェニル基である。

【００２３】

置換基R^3～R^8における、炭素数２～３０のアルキニル基は、特に限定はなく、例えばエチニル基、メチルエチニル基、イソプロピルエチニル基、ｔｅｒｔ－ブチルエチニル基、（オクチル）エチニル基、（デシル）エチニル基、（ドデシル）エチニル基、（トリフルオロメチル）エチニル基、（パーフルオロオクチル）エチニル基、（パーフルオロデシル）エチニル基、（パーフルオロドデシル）エチニル基、フェニルエチニル基、｛ｐ－（オクチル）フェニル｝エチニル基、｛ｐ－（ドデシル）フェニル｝エチニル基、｛ｍ－（ドデシル）フェニル｝エチニル基、（２－ナフチル）エチニル基、（９－アントラセニル）エチニル基、ベンジルエチニル基、パーフルオロフェニルエチニル基、｛ｐ－（トリフルオロメチル）フェニル｝エチニル基、｛ｐ－（パーフルオロオクチル）フェニル｝エチニル基、｛ｐ－（パーフルオロドデシル）フェニル｝エチニル基、｛ｍ－（パーフルオロドデシル）フェニル｝エチニル基、｛５－（ヘキシル）チエニル－２－｝エチニル基、｛５－（パーフルオロヘキシル）チエニル－２－｝エチニル基等を挙げることができ、好ましくは（オクチル）エチニル基、（デシル）エチニル基、（パーフルオロオクチル）エチニル基、（パーフルオロデシル）エチニル基等である。

【００２４】

置換基R^3～R^8における、炭素数２～３０のアルケニル基は、特に限定はなく、例えばエテニル基、メチルエテニル基、イソプロピルエテニル基、ｔｅｒｔ－ブチルエテニル基、（オクチル）エテニル基、（デシル）エテニル基、（ドデシル）エテニル基、（トリフルオロメチル）エテニル基、（パーフルオロオクチル）エテニル基、（パーフルオロデシル）エテニル基、（パーフルオロドデシル）エテニル基、フェニルエテニル基、｛ｐ－（ヘキシル）フェニル｝エテニル基、｛ｐ－（オクチル）フェニル｝エテニル基、｛ｐ－（ドデシル）フェニル｝エテニル基、｛ｍ－（ドデシル）フェニル｝エテニル基、２－フェニル－１，２－ジフルオロエテニル基、２－フェニル－１，２－ジメチルエテニル基、ジフェニルエテニル基、トリフェニルエテニル基、（２－ナフチル）エテニル基、（９－アントラセニル）エテニル基、ベンジルエテニル基、フェニル（メチル）エテニル基、（パーフルオロフェニル）エテニル基、｛ｐ－（トリフルオロメチル）フェニル｝エテニル基、｛５－（ヘキシル）チエニル－２－｝エテニル基、｛５－（パーフルオロヘキシル）チエニル－２－｝エテニル基等を挙げることができ、好ましくは（オクチル）エテニル基

、（デシル）エテニル基、（パーフルオロオクチル）エテニル基、（パーフルオロデシル）エテニル基等である。なお、該炭素数２～３０のアルケニル基はトランス体及びシス体の何れであってもよく、またそれらの任意の割合の混合物であってもよい。

【００２５】

これらの置換基の中でも、R^1及びR^2としては、水素原子、フッ素原子、炭素数４～３０のアリール基が好ましく、特に好ましくは水素原子である。一方、R^3～R^5、及びR^8としては、フッ素原子、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数２～３０のアルキニル基が好ましく、さらに好ましくはフッ素原子、炭素数１～３０のアルキル基であり、特に好ましくはフッ素原子、ドデシル基、パーフルオロドデシル基である。R^6及びR^7としては、水素原子、炭素数４～３０のアリール基が好ましく、特に好ましくは水素原子、フェニル基である。

【００２６】

置換基T^1及びT^2は、硫黄原子、セレン原子、テルル原子であり、好ましくは硫黄原子である。

【００２７】

次に、一般式（Ａ－１）及び（Ａ－２）で示される、環Ａ及びＢについて述べる。

【００２８】

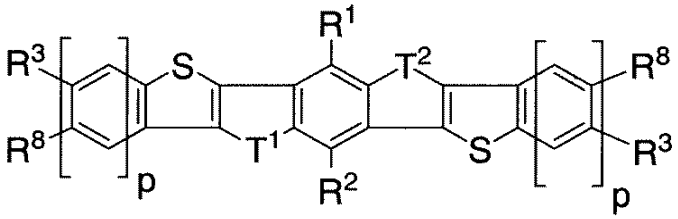
一般式（１ａ）で示されるヘテロアセン誘導体は、環Ａ及びＢを有する誘導体であり、環Ａ及びＢは一般式（Ａ－１）又は（Ａ－２）で示される構造を有するものである。

【００２９】

一般式（Ａ－１）中の記号ｍは、０～２の整数であり、好ましくは１である。また、環Ａ及びＢが一般式（Ａ－１）の構造の場合、一般式（１ａ）で示されるヘテロアセン誘導体の構造としては、下記一般式（１ｃ）で示されるものであることが好ましい。

【００３０】

【化６】



(1c)

【００３１】

（ここで、置換基R^1及びR^2並びにT^1及びT^2は一般式（１ａ）で示される置換基と同意義を示し、置換基R^3及びR^8は一般式（Ａ－１）で示される置換基と同意義を示し、ｐは０～２の整数である。）

一般式（Ａ－２）中の記号ｎは、０又は１であり、好ましくは１である。

【００３２】

本発明の一般式（１ａ）で示されるヘテロアセン誘導体の製造方法は、一般式（２ａ）、（２ｃ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体をメタル化剤を用いてジメタル化し、硫黄、セレン、あるいはテルルと反応させた後、環化することで達成することができる。

【００３３】

なお、ここでジメタル化とは、一般式（２ａ）におけるX^1～X^4の内、何れか２つ、好ましくはX^1及びX^4をメタル化すること及び一般式（２ｃ）におけるX^1、X^4をメタル化することを意味する。

【００３４】

一般式（２ａ）、（２ｃ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体をジメタル化する場合、用いるメタル化剤は、一般式（２ａ）におけるX^1～X^4の内、何れか２つ及び一般式（２ｃ）におけるX^1、X^4をメタルに置換することができるものである限り特に限

定はなく、例えばｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔｅｒｔ－ブチルリチウム、メチルリチウム、ヘキシルリチウム等のアルキルリチウム；フェニルリチウム、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニルリチウム、ｐ－メトキシフェニルリチウム、ｐ－フルオロフェニルリチウム等のアリールリチウム；リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等のリチウムアミド；リチウムパウダー等のリチウム金属；メチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムブロマイド、イソプロピルマグネシウムクロライド、ｔｅｒｔ－ブチルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムブロマイド等のグリニャール試薬；マグネシウム金属；亜鉛金属等を挙げることができ、好ましくはアルキルリチウムであり、特に好ましくはｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔｅｒｔ－ブチルリチウムである。

【００３５】

該メタル化剤の使用量は一般式（２ａ）、（２ｃ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体１当量に対し、１．４～５当量が好ましく、さらに好ましくは１．５～４．５当量であり、特に好ましくは１．８～４．２当量である。

【００３６】

該ジメタル化は、好ましくは溶媒中で実施する。用いる溶媒は特に限定はなく、例えばテトラヒドロフラン（以下、ＴＨＦと略す）、ジエチルエーテル（以下、エーテルと略す）、メチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン等であり、特に好ましくはＴＨＦ、エーテルである。又、これら溶剤は１種若しくは２種以上の混合物を用いても良い。該ジメタル化の温度は－９０～５０℃で行うことが好ましく、特に好ましくは－８０～３０℃である。反応時間は１～１２０分が好ましく、特に好ましくは５～９０分である。なお、ジメタル化の進行は、反応液の一部を取り出し、水で反応を停止させた後、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィーで分析することで監視することができる。

【００３７】

また係るメタル化剤との反応は、一般式（２ａ）、（２ｃ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体に前記メタル化剤を添加する方法、一般式（２ａ）、（２ｃ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体を前記メタル化剤に添加する方法のいずれを用いてもよい。

【００３８】

該ジメタル化により生成したジメタル塩は、次いで硫黄、セレン、あるいはテルルの反応剤と反応させる。その中でも硫黄と反応させることが好ましい。係る反応剤との反応は、前記ジメタル化により生成したジメタル塩を含む反応混合物に前記反応剤を直接用いて反応させる方法、生成したジメタル塩を一度単離した後、前記反応剤と反応させる方法のいずれを用いてもよい。

【００３９】

また係る反応剤との反応は、前記ジメタル化により生成したジメタル塩を含む反応混合物に前記反応剤を添加する方法、生成したジメタル塩を含む反応混合物を前記反応剤に添加する方法のいずれを用いてもよい。

【００４０】

ジメタル化により生成したジメタル塩と硫黄、セレン、あるいはテルルの反応剤と反応させる際には、好ましくは溶媒中で実施する。用いる溶媒は特に限定はなく、例えばＴＨＦ、エーテル、メチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジグライム、ジオキサン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン等であり、好ましくはＴＨＦ、エーテルである。用いる反応剤の量は、一般式（２ａ）、（２ｃ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体１当量に対し、１～３当量が好ましく、さらに好ましくは１．５～２．５当量であり、特に好ましくは１．８～２．２当量である。該反応剤との反応温度は－９０～５０℃が好ましく、特に好ましくは－８０～３０℃であり、反応時間は０．５～３０時間が好ましく、特に好ましくは１～

１８時間である。
【００４１】
本発明の一般式（１ａ）で示されるヘテロアセン誘導体の製造方法では、一般式（２ａ）、（２ｃ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体をジメタル化した後、塩化マグネシウムあるいは塩化亜鉛と反応させ、その後に硫黄、セレン、あるいはテルルの反応剤で処理することもできる。
【００４２】
本発明のヘテロアセン誘導体の製造方法は、硫黄、セレン、あるいはテルルの反応剤と反応させた後、最後に環化することで達成される。
【００４３】
該環化の方法は、ジメタル化により生成したジメタル塩と硫黄、セレン、あるいはテルルの反応剤と反応させた後、得られた反応混合物を環化条件下に置くことで実施する。該環化は、好ましくは溶媒中で実施する。用いる溶媒は特に限定はなく、例えばＴＨＦ、エーテル、メチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジグライム、ジオキサン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等であり、好ましくはＴＨＦ、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドンである。又、これらの溶媒は１種若しくは２種以上の混合物を用いても良く、例えばＴＨＦ／ジメチルスルホキシドでも使用することができる。該環化の反応温度は－１０～１８０℃が好ましく、特に好ましくは０～１７０℃であり、反応時間は０．５～３０時間が好ましく、特に好ましくは１～１８時間である。該環化ではクラウンエーテルを用いることもできる。クラウンエーテルの種類は特に限定はなく、例えば１２－クラウン－４、１５－クラウン－５、１８－クラウン－６等を好適なものとして挙げることができる。これらのクラウンエーテルの使用量は一般式（２ａ）、（２ｃ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体１当量に対し、１．８～２．６当量が好ましく、特に好ましくは１．９～２．２当量である。
【００４４】
また係る環化では、前記硫黄、セレン、あるいはテルルの反応剤との反応物を一度単離した後、環化を行うこともできる。
【００４５】
該環化の別の方法として、ジメタル化により生成したジメタル塩と硫黄、セレン、あるいはテルルの反応剤との反応後、プロトン性溶媒を添加することで反応を停止させた後、塩基存在下で環化する方法を挙げることができる。この場合のプロトン性溶媒としては特に限定はなく、例えば水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等を好適なものとして挙げることができる。該塩基の種類としては特に限定はなく、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素セシウム、りん酸カリウム、りん酸ナトリウム、ナトリウムｔｅｒｔ－ブトキサイド、カリウムｔｅｒｔ－ブトキサイド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化セシウム・１水和物、フッ化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の無機塩基；１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセン、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］－５－ノネン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、ジイソプロピルアミン、ピリジン等の有機塩基を好適なものとして挙げることができ、好ましくは無機塩基であり、特に好ましくは炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化セシウム・１水和物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素セシウム、水素化ナトリウムである。これらの塩基の使用量は一般式（２ａ）、（２ｃ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体１当量に対し、２～１０．０当量が好ましく、特に好ましくは２．５～６．０当量である。この場合好ましくは溶媒中で実施する。用いる溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミ

ド、ＴＨＦ、エーテル、メチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジグライム、ジオキサン、エチレングリコール等が挙げられ、好ましくはジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドンである。該環化の反応温度は１０～１８０℃が好ましく、特に好ましくは２０～１７０℃であり、反応時間は０．１～２０時間が好ましく、特に好ましくは０．２～１５時間である。該環化でもクラウンエーテルを用いることができる。クラウンエーテルの種類は特に限定はなく、例えば１２－クラウン－４、１５－クラウン－５、１８－クラウン－６等を好適なものとして挙げることができる。これらのクラウンエーテルの使用量は一般式（２ａ）、（２ｃ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体１当量に対し、１．８～２．６当量が好ましく、特に好ましくは１．９～２．２当量である。

【００４６】

本発明の一般式（１ａ）で示されるヘテロアセン誘導体の製造方法は、好ましくは窒素又はアルゴン等の不活性雰囲気下で実施する。

【００４７】

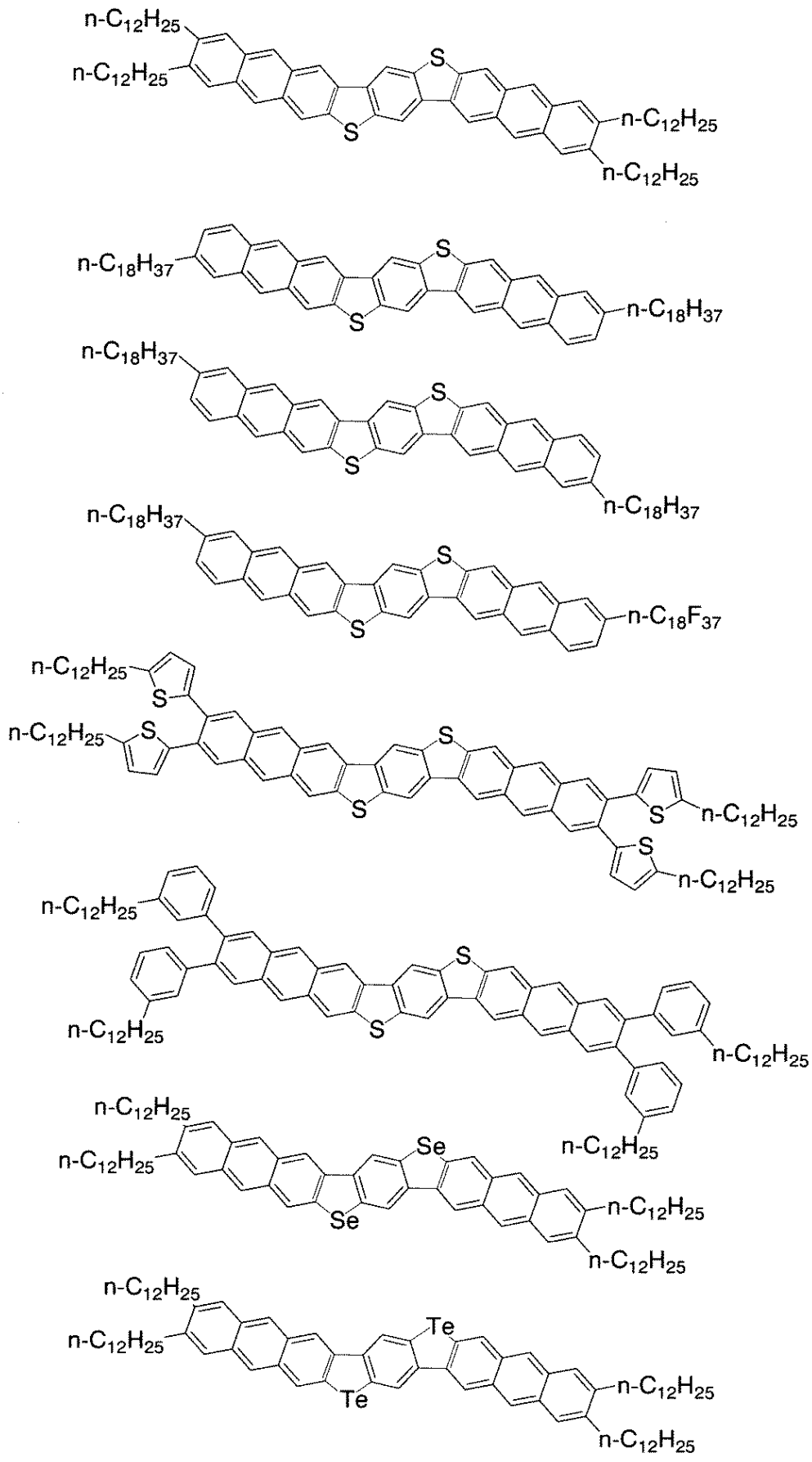
かくして得られた、一般式（１ａ）で示されるヘテロアセン誘導体は、さらに精製することができる。精製する方法は特に限定はなく、例えばカラムクロマトグラフィー、再結晶化、あるいは昇華による方法を挙げることができる。

【００４８】

本発明の製造方法で製造される一般式（１ａ）で示されるヘテロアセン誘導体は特に限定はなく、例えば以下の化合物を挙げることができ、

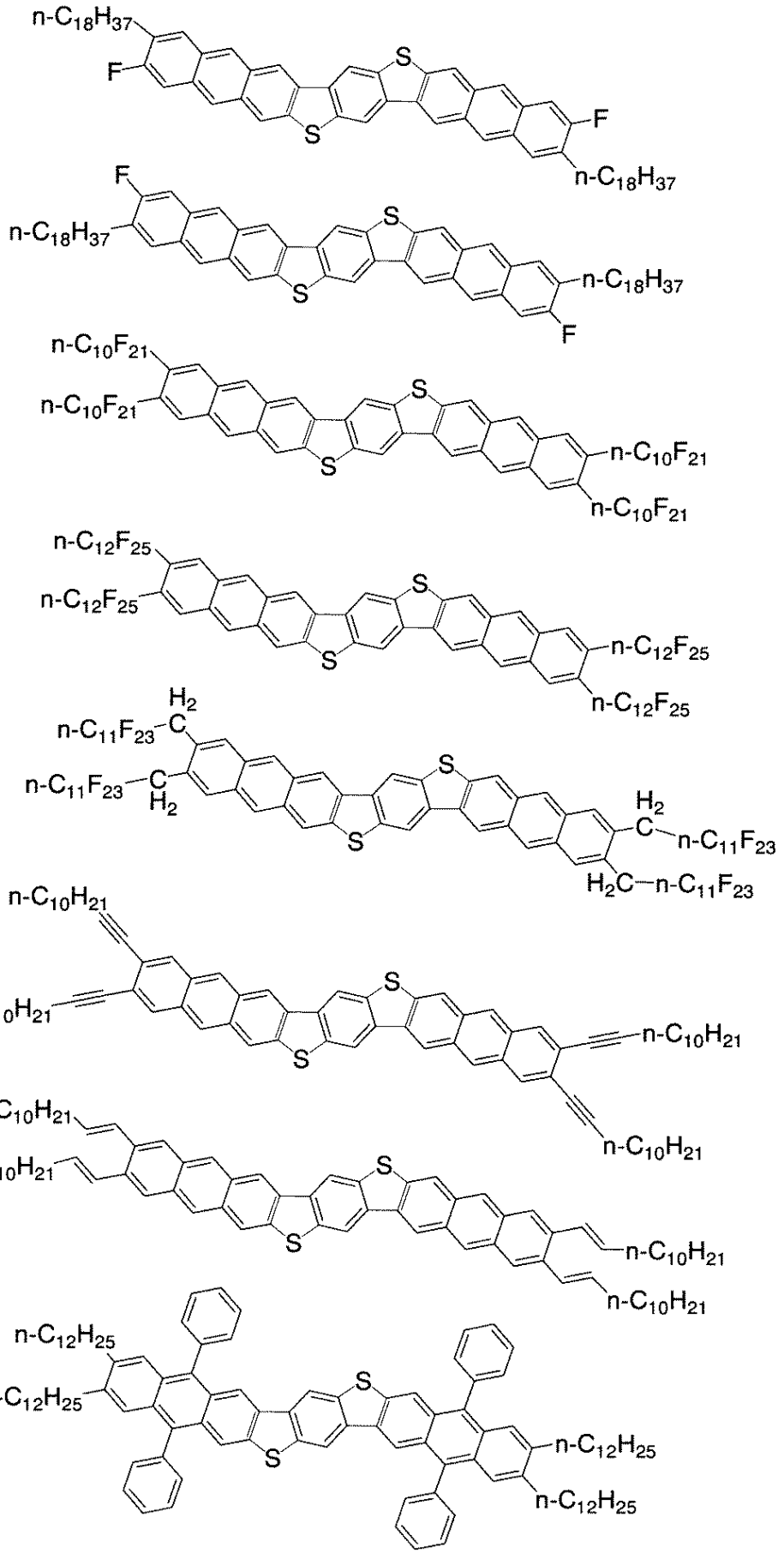
【００４９】

【化７】


n-C12H25
n-C12H25
S
S
n-C12H25
n-C12H25
n-C18H37
S
S
n-C18H37
n-C18H37
S
S
n-C18H37
n-C18H37
S
S
n-C18F37
n-C12H25
S
n-C12H25
S
S
S
S
n-C12H25
S
n-C12H25
n-C12H25
S
S
n-C12H25
n-C12H25
n-C12H25
n-C12H25
Se
Se
n-C12H25
n-C12H25
n-C12H25
n-C12H25
Te
Te
n-C12H25
n-C12H25

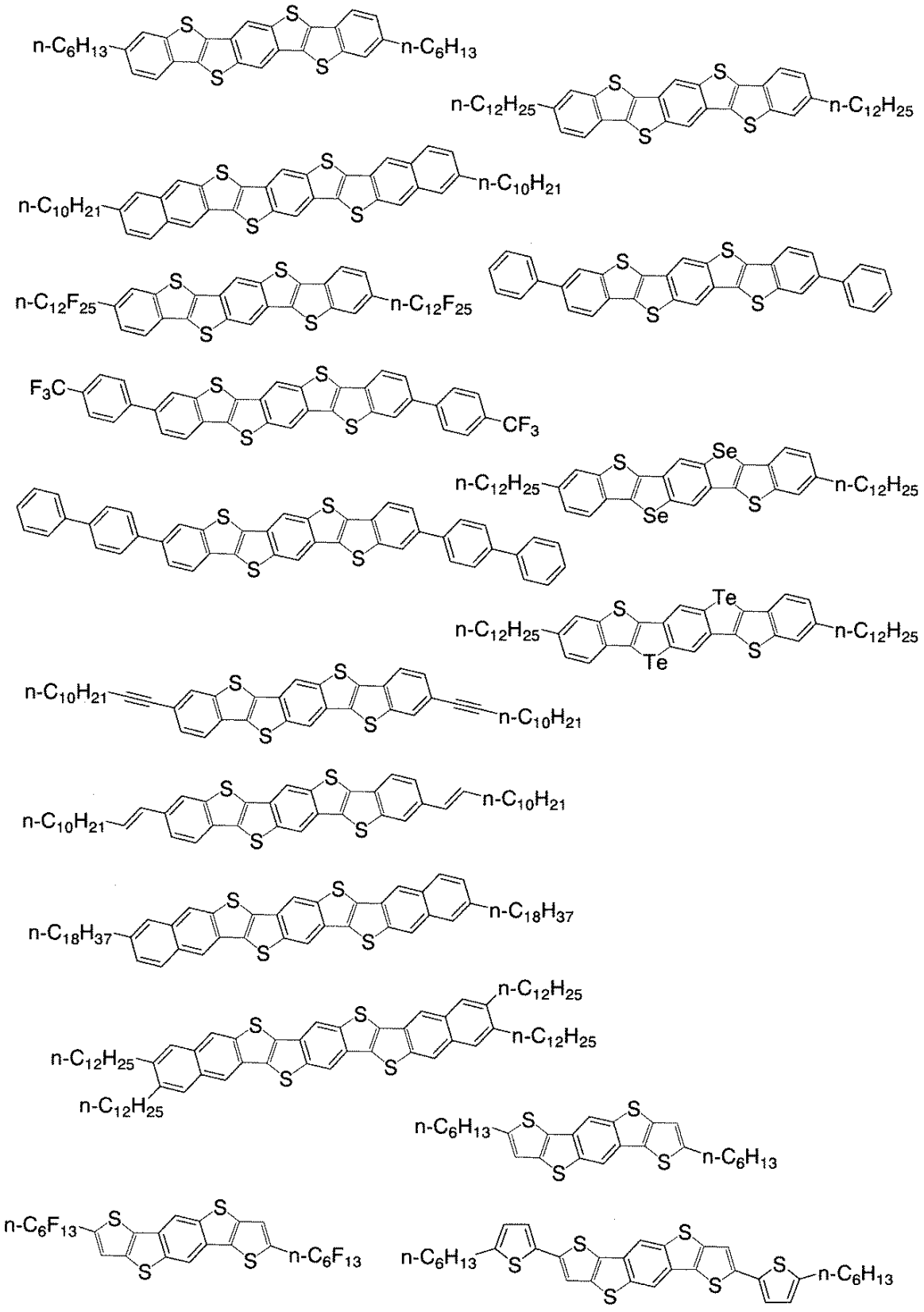
【００５０】

【化８】


n-C18H37
F
S
S
F
n-C18H37
F
n-C18H37
S
S
n-C18H37
F
n-C10F21
n-C10F21
S
S
n-C10F21
n-C10F21
n-C12F25
n-C12F25
S
S
n-C12F25
n-C12F25
H2
n-C11F23
C
n-C11F23
C
H2
S
S
H2
C
n-C11F23
H2C
n-C11F23
n-C10H21
n-C10H21
S
S
n-C10H21
n-C10H21
n-C10H21
n-C10H21
S
S
n-C10H21
n-C10H21
n-C12H25
n-C12H25
S
S
n-C12H25
n-C12H25

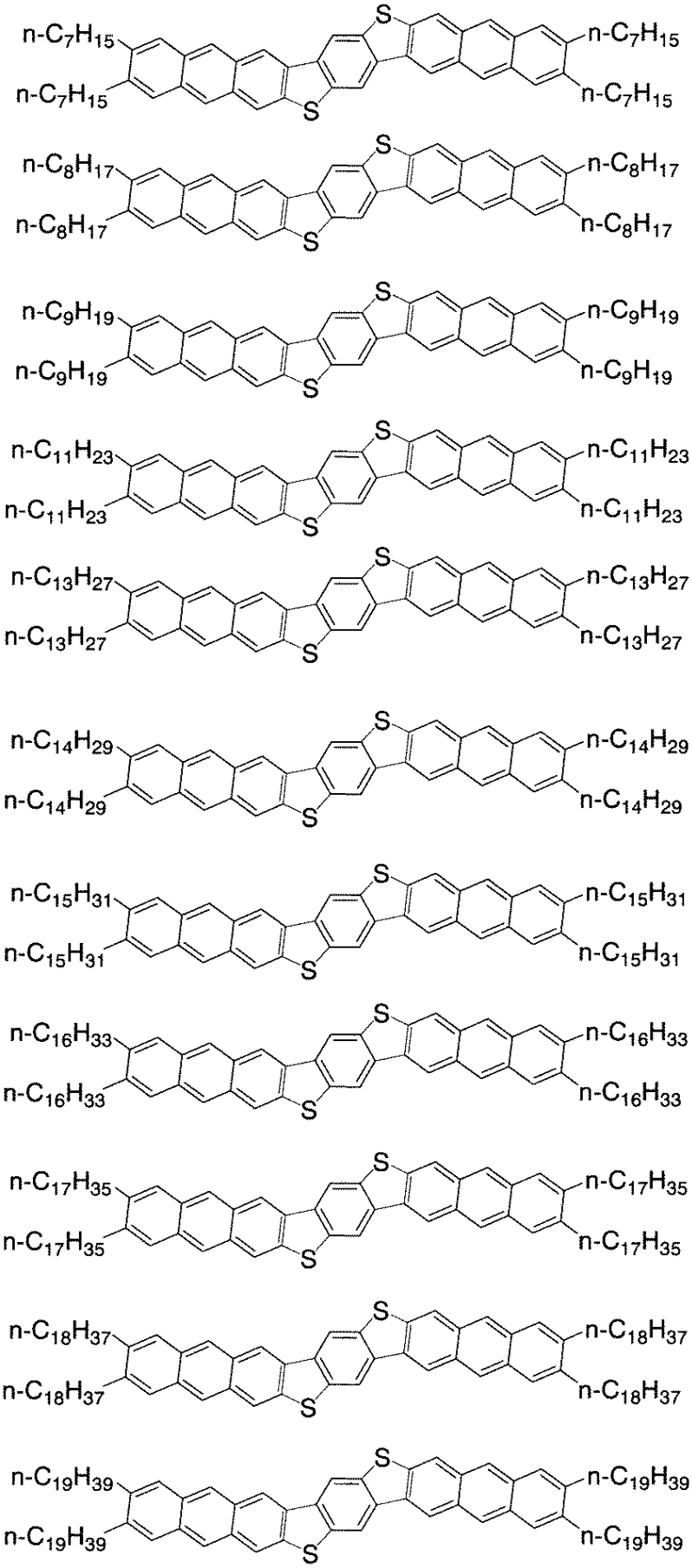
【００５１】

【化９】



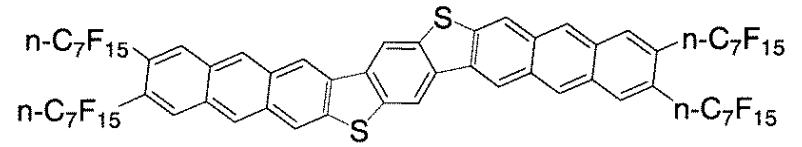
【００５２】

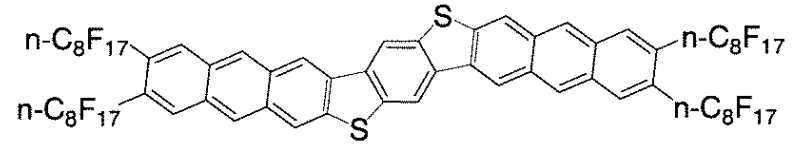
【化１０】

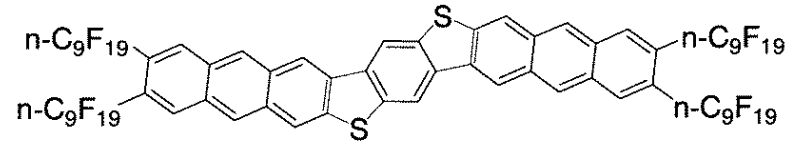

n-C7H15
n-C7H15
n-C7H15
n-C7H15
S
n-C8H17
n-C8H17
n-C8H17
n-C8H17
n-C9H19
n-C9H19
n-C9H19
n-C9H19
n-C11H23
n-C11H23
n-C11H23
n-C11H23
n-C13H27
n-C13H27
n-C13H27
n-C13H27
n-C14H29
n-C14H29
n-C14H29
n-C14H29
n-C15H31
n-C15H31
n-C15H31
n-C15H31
n-C16H33
n-C16H33
n-C16H33
n-C16H33
n-C17H35
n-C17H35
n-C17H35
n-C17H35
n-C18H37
n-C18H37
n-C18H37
n-C18H37
n-C19H39
n-C19H39
n-C19H39
n-C19H39

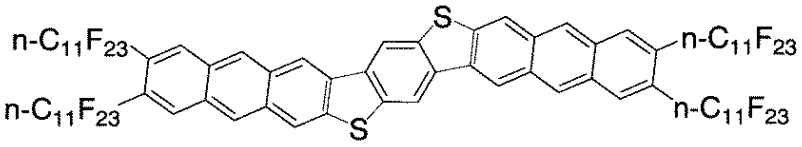
【００５３】

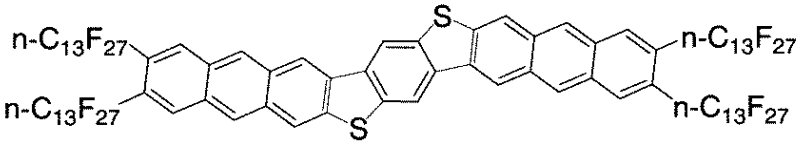
【化１１】

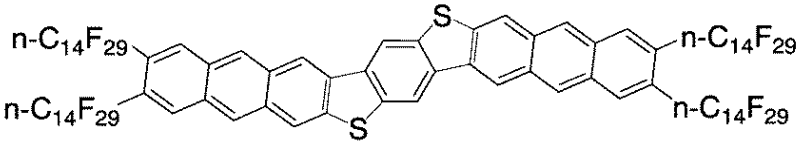

n-C7F15
n-C7F15
S
S
n-C7F15
n-C7F15

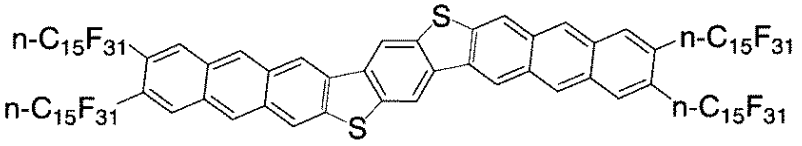

n-C8F17
n-C8F17
S
S
n-C8F17
n-C8F17

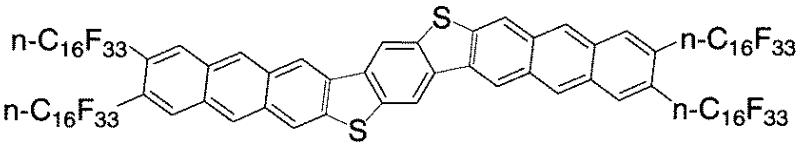

n-C9F19
n-C9F19
S
S
n-C9F19
n-C9F19

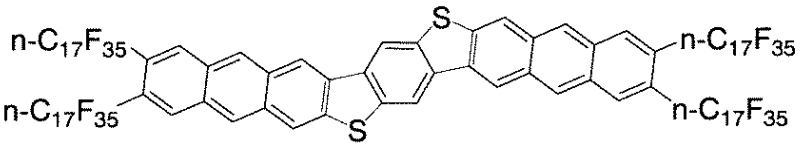

n-C11F23
n-C11F23
S
S
n-C11F23
n-C11F23

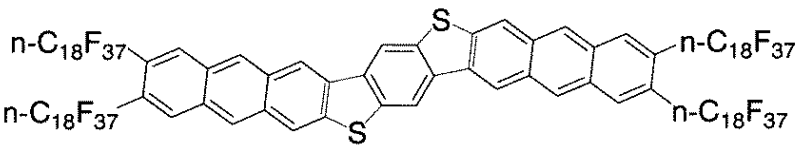

n-C13F27
n-C13F27
S
S
n-C13F27
n-C13F27

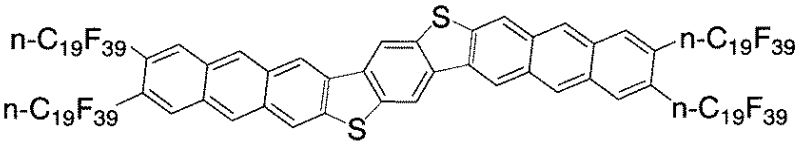

n-C14F29
n-C14F29
S
S
n-C14F29
n-C14F29


n-C15F31
n-C15F31
S
S
n-C15F31
n-C15F31


n-C16F33
n-C16F33
S
S
n-C16F33
n-C16F33

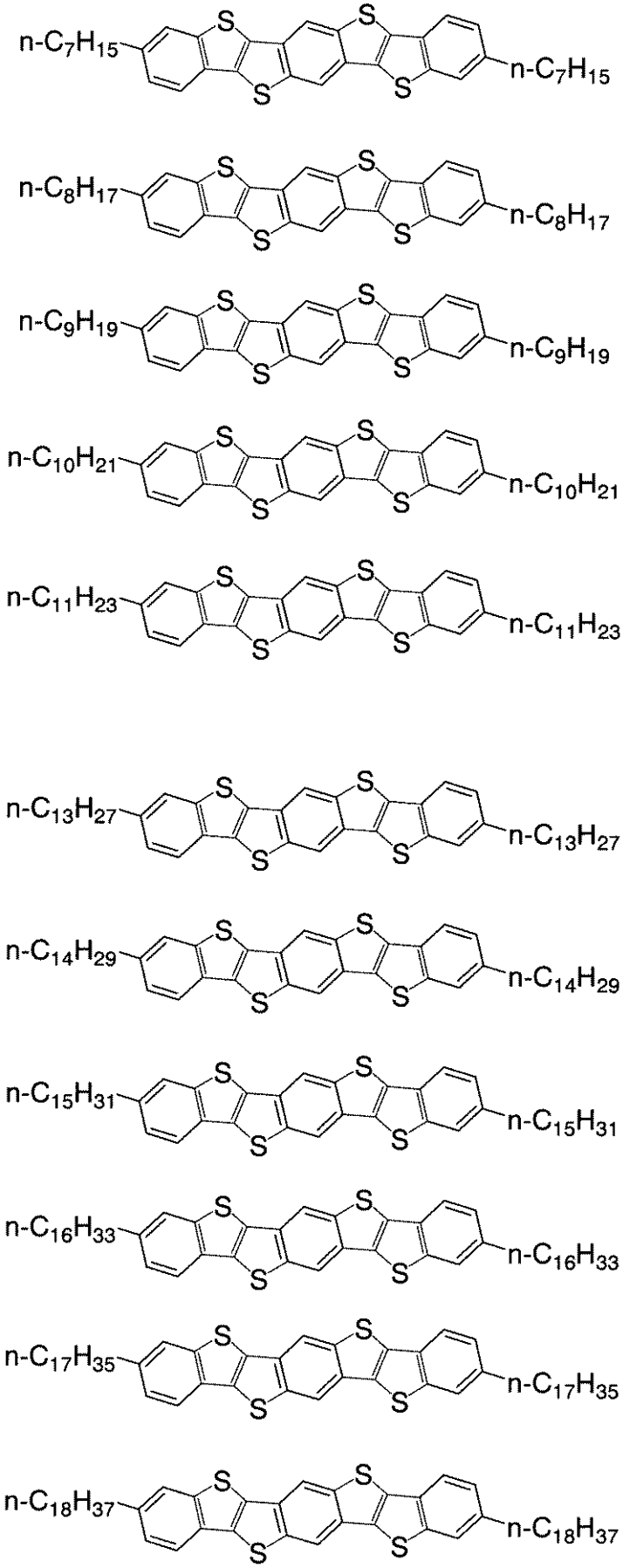

n-C17F35
n-C17F35
S
S
n-C17F35
n-C17F35


n-C18F37
n-C18F37
S
S
n-C18F37
n-C18F37


n-C19F39
n-C19F39
S
S
n-C19F39
n-C19F39

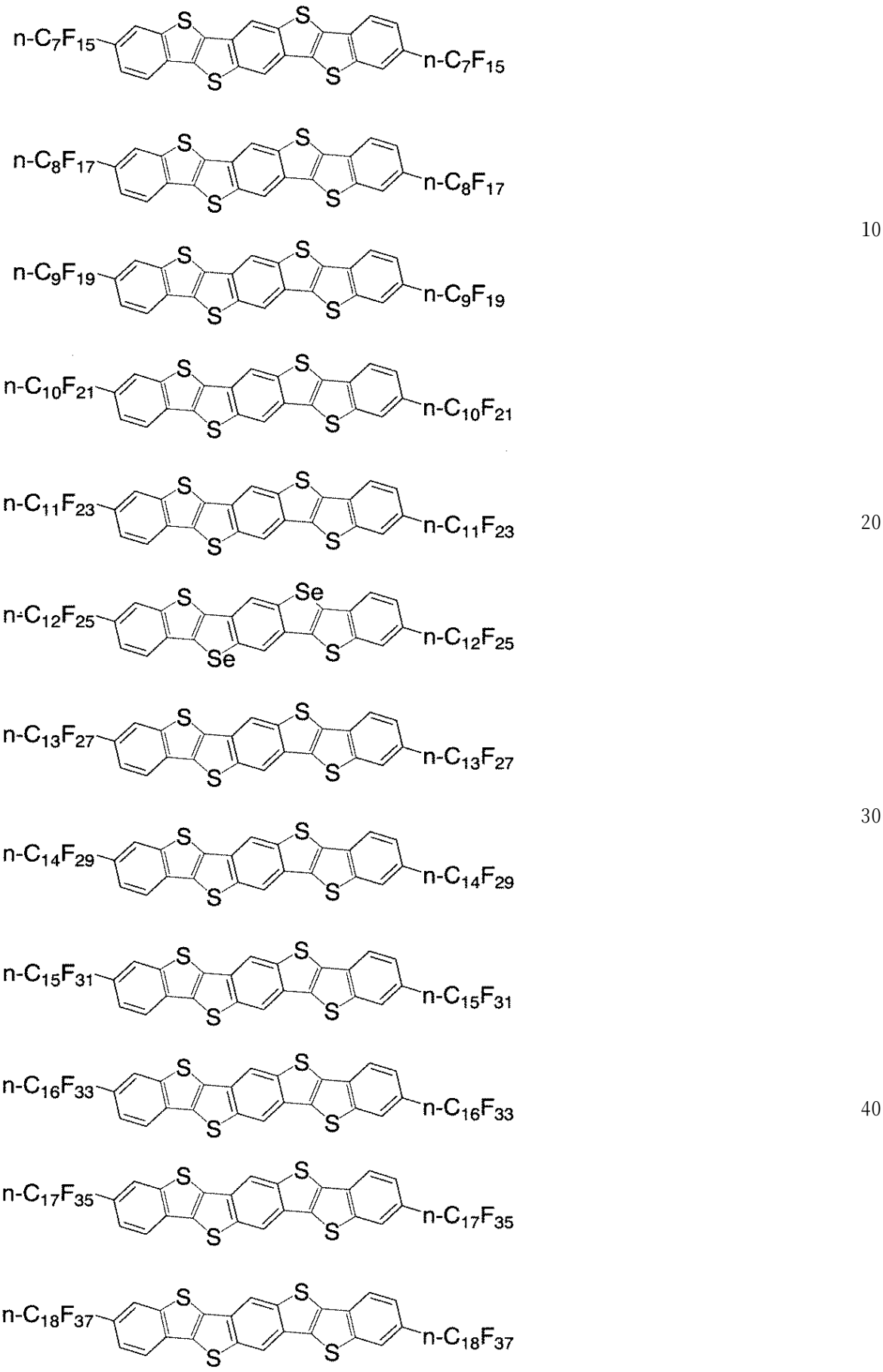
【００５４】

【化１２】


n-C7H15
n-C7H15
n-C8H17
n-C8H17
n-C9H19
n-C9H19
n-C10H21
n-C10H21
n-C11H23
n-C11H23
n-C13H27
n-C13H27
n-C14H29
n-C14H29
n-C15H31
n-C15H31
n-C16H33
n-C16H33
n-C17H35
n-C17H35
n-C18H37
n-C18H37
S

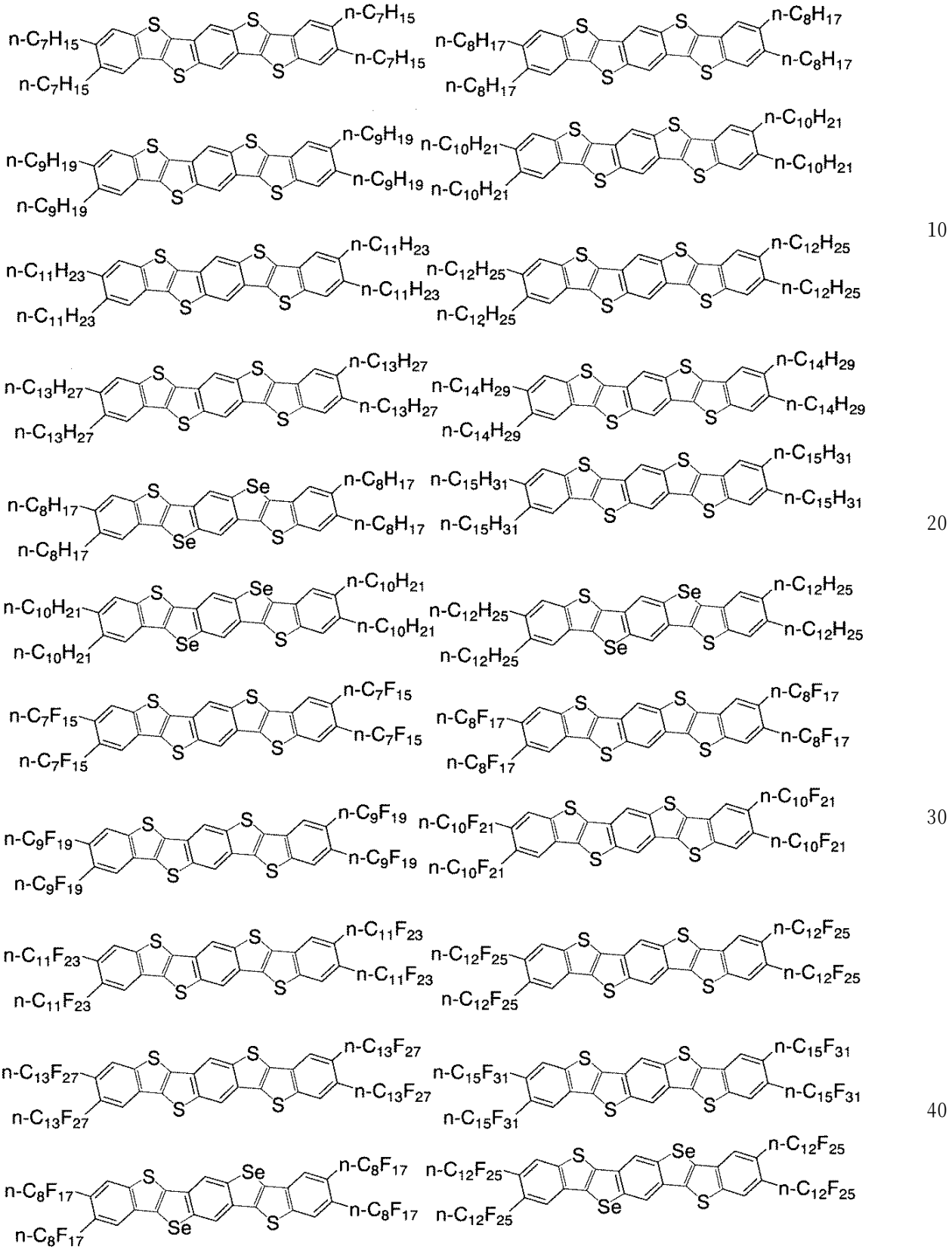
【００５５】

【化１３】


n-C7F15
n-C7F15
n-C8F17
n-C8F17
n-C9F19
n-C9F19
n-C10F21
n-C10F21
n-C11F23
n-C11F23
n-C12F25
n-C12F25
n-C13F27
n-C13F27
n-C14F29
n-C14F29
n-C15F31
n-C15F31
n-C16F33
n-C16F33
n-C17F35
n-C17F35
n-C18F37
n-C18F37
S
Se

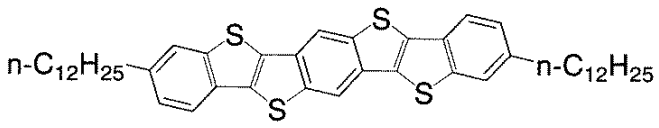
【００５６】

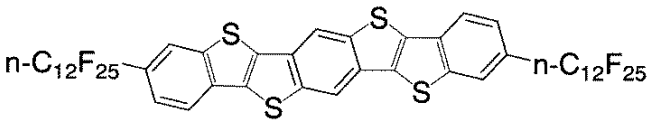
【化１４】

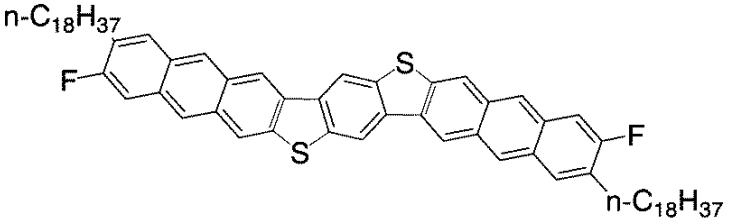


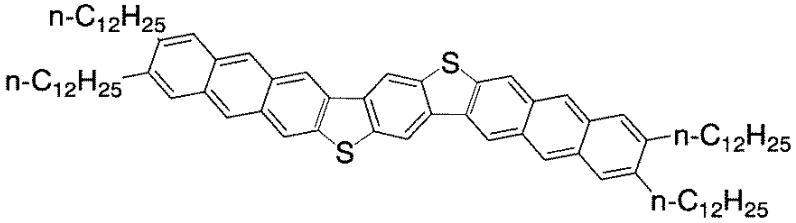
【００５７】
特に好ましくは
【００５８】

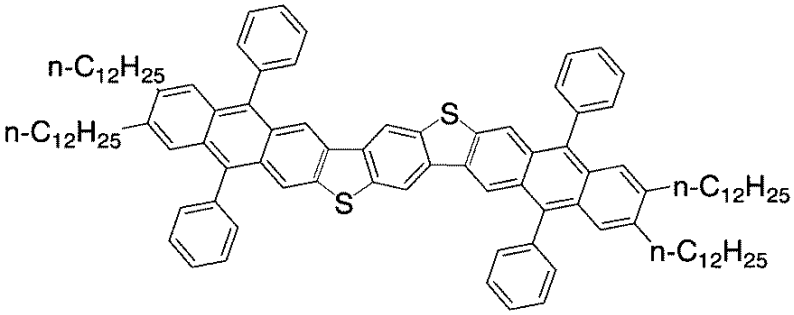
【化１５】

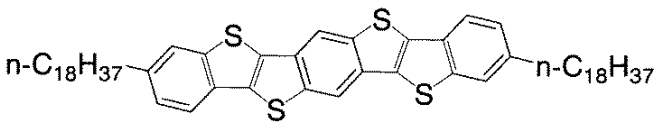


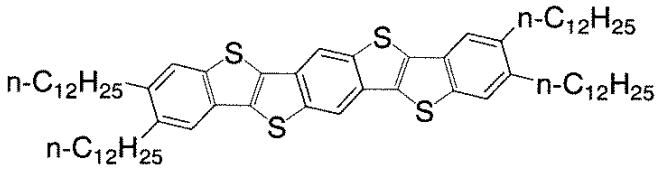










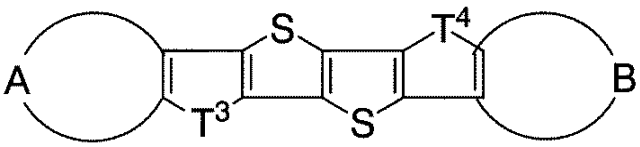


【００５９】
である。
【００６０】
次に、下記一般式（１ｂ）で示されるヘテロアセン誘導体の製造方法について説明する。
【００６１】

本発明の一般式（１ｂ）で示されるヘテロアセン誘導体は、下記一般式（２ｂ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体をメタル化剤を用いてジメタル化し、硫黄、セレン、あるいはテルルと反応させた後、環化することで製造することができる。

【００６２】

【化１６】



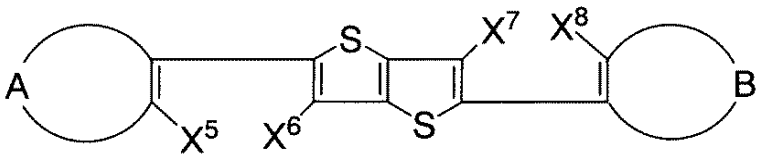
(1b)

【００６３】

［［（ここで、Ｔ^{3}及びＴ^{4}は同一又は異なって、硫黄原子、セレン原子、テルル原子を示し、環Ａ及びＢは同一又は異なって、上記一般式（Ａ－１）又は（Ａ－２）で示される構造を有する。）

【００６４】

【化１７】



(2b)

【００６５】

（ここで、置換基Ｘ^{5}～Ｘ^{8}は臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子又はフッ素原子を示し、環Ａ及びＢは一般式（１ｂ）で示される置換基並びに環と同意義を示す。）

一般式（１ｂ）で示されるヘテロアセン誘導体の置換基について述べる。

【００６６】

置換基Ｒ^{3}～Ｒ^{8}における炭素数１～３０のアルキル基は、特に限定はなく、例えばメチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、２－エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、ヘプチル基、ノニル基、ウンデシル基、テトラデシル基等のアルキル基；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロオクタデシル基、パーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロオクチル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロノニル基、パーフルオロウンデシル基、パーフルオロテトラデシル基等のパーフルオロアルキル基；ペンタデカフルオロオクチル基、オクタデカフルオロデシル基、２－エチルパーフルオロヘキシル基等の一部の水素がフッ素に置換されたハロゲン化アルキル基を挙げることができ、好ましくは炭素数６～３０のアルキル基であり、より好ましくはドデシル基、オクタデシル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロオクタデシル基であり、特に好ましくはドデシル基、パーフルオロドデシル基である。

【００６７】

置換基Ｒ^{3}～Ｒ^{8}における炭素数４～３０のアリール基は、特に限定はなく、例えばフェニル基、ｐ－トリル基、ｐ－（オクチル）フェニル基、ｐ－（ドデシル）フェニル基、ｐ－（シクロヘキシル）フェニル基、ｍ－（オクチル）フェニル基、ｍ－（ドデシル）フェニル基、ｐ－フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、ｐ－（トリフルオロメチル）フェニル基、ｐ－（パーフルオロオクチル）フェニル基、ｐ－（パーフルオロドデシル）フェニル基、ｍ－（パーフルオロドデシル）フェニル基、２－チエニル基、５－（ドデシル）－２－チエニル基、ベンゾチエニル－２－基、６－ドデシルベンゾチエニル－２－基、２，２’－ビチエニル－５－基、ビフェニル基、パーフルオロビフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、１－パーフルオロナフチル基、９－アントラセニル基等を挙げることができ、好ましくはフェニル基、ｐ－（オクチル）フェニル基、ｐ－（パー

フルオロオクチル）フェニル基、５－（ドデシル）－２－チエニル基等であり、特に好ましくはフェニル基である。

【００６８】

置換基Ｒ^{3}～Ｒ^{8}における、炭素数２～３０のアルキニル基は、特に限定はなく、例えばエチニル基、メチルエチニル基、イソプロピルエチニル基、ｔｅｒｔ－ブチルエチニル基、（オクチル）エチニル基、（デシル）エチニル基、（ドデシル）エチニル基、（トリフルオロメチル）エチニル基、（パーフルオロオクチル）エチニル基、（パーフルオロデシル）エチニル基、（パーフルオロドデシル）エチニル基、フェニルエチニル基、｛ｐ－（オクチル）フェニル｝エチニル基、｛ｐ－（ドデシル）フェニル｝エチニル基、｛ｍ－（ドデシル）フェニル｝エチニル基、（２－ナフチル）エチニル基、（９－アントラセニル）エチニル基、ベンジルエチニル基、パーフルオロフェニルエチニル基、｛ｐ－（トリフルオロメチル）フェニル｝エチニル基、｛ｐ－（パーフルオロオクチル）フェニル｝エチニル基、｛ｐ－（パーフルオロドデシル）フェニル｝エチニル基、｛ｍ－（パーフルオロドデシル）フェニル｝エチニル基、｛５－（ヘキシル）チエニル－２－｝エチニル基、｛５－（パーフルオロヘキシル）チエニル－２－｝エチニル基等を挙げることができ、好ましくは（オクチル）エチニル基、（デシル）エチニル基、（パーフルオロオクチル）エチニル基、（パーフルオロデシル）エチニル基等である。

【００６９】

置換基Ｒ^{3}～Ｒ^{8}における、炭素数２～３０のアルケニル基は、特に限定はなく、例えばエテニル基、メチルエテニル基、イソプロピルエテニル基、ｔｅｒｔ－ブチルエテニル基、（オクチル）エテニル基、（デシル）エテニル基、（ドデシル）エテニル基、（トリフルオロメチル）エテニル基、（パーフルオロオクチル）エテニル基、（パーフルオロデシル）エテニル基、（パーフルオロドデシル）エテニル基、フェニルエテニル基、｛ｐ－（ヘキシル）フェニル｝エテニル基、｛ｐ－（オクチル）フェニル｝エテニル基、｛ｐ－（ドデシル）フェニル｝エテニル基、｛ｍ－（ドデシル）フェニル｝エテニル基、２－フェニル－１，２－ジフルオロエテニル基、２－フェニル－１，２－ジメチルエテニル基、ジフェニルエテニル基、トリフェニルエテニル基、（２－ナフチル）エテニル基、（９－アントラセニル）エテニル基、ベンジルエテニル基、フェニル（メチル）エテニル基、（パーフルオロフェニル）エテニル基、｛ｐ－（トリフルオロメチル）フェニル｝エテニル基、｛５－（ヘキシル）チエニル－２－｝エテニル基、｛５－（パーフルオロヘキシル）チエニル－２－｝エテニル基等を挙げることができ、好ましくは（オクチル）エテニル基、（デシル）エテニル基、（パーフルオロオクチル）エテニル基、（パーフルオロデシル）エテニル基等である。なお、該炭素数２～３０のアルケニル基はトランス体及びシス体の何れであってもよく、またそれらの任意の割合の混合物であってもよい。

【００７０】

これらの置換基の中でも、Ｒ^{3}～Ｒ^{5}、及びＲ^{8}としては、水素原子、フッ素原子、炭素数１～３０のアルキル基、炭素数２～３０のアルキニル基が好ましく、さらに好ましくはフッ素原子、炭素数１～３０のアルキル基であり、特に好ましくはフッ素原子、ドデシル基、パーフルオロドデシル基である。Ｒ^{6}及びＲ^{7}としては、水素原子、炭素数４～３０のアリール基が好ましく、特に好ましくは水素原子、フェニル基である。

【００７１】

置換基Ｔ^{3}及びＴ^{4}は、硫黄原子、セレン原子、テルル原子であり、好ましくは硫黄原子である。

【００７２】

次に、一般式（Ａ－１）又は（Ａ－２）で示される、環Ａ及びＢについて述べる。

【００７３】

一般式（１ｂ）で示されるヘテロアセン誘導体は、環Ａ及びＢを有する誘導体であり、環Ａ及びＢは一般式（Ａ－１）又は（Ａ－２）で示される構造を有するものである。

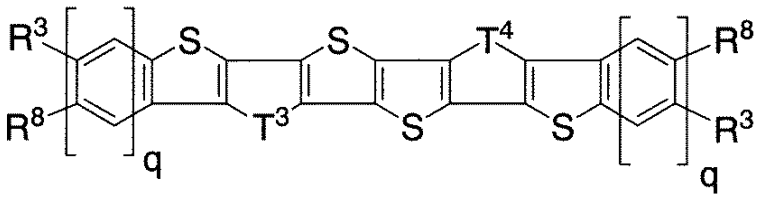
【００７４】

一般式（Ａ－１）中の記号ｍは、０～２の整数であり、好ましくは１である。また、環

Ａ及びＢが一般式（Ａ－１）の構造の場合、一般式（１ｂ）で示されるヘテロアセン誘導体の構造としては、下記一般式（１ｄ）で示されるものであることが好ましい。

【００７５】

【化１８】



(1d)

【００７６】

（ここで、T^3及びT^4は一般式（１ｂ）で示される置換基と同意義を示し、置換基R^3及びR^8は一般式（Ａ－１）で示される置換基と同意義を示し、ｑは０～２の整数である。）

一般式（Ａ－２）中の記号ｎは、０又は１であり、好ましくは１である。

【００７７】

本発明の一般式（１ｂ）で示されるヘテロアセン誘導体の製造方法は、一般式（２ｂ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体をメタル化剤を用いてジメタル化し、硫黄、セレン、あるいはテルルと反応させた後、環化することで達成することができる。

【００７８】

なお、ここでジメタル化とは、一般式（２ｂ）におけるX^5～X^8の内、何れか２つ、好ましくはX^5及びX^8をメタル化することを意味する。

【００７９】

一般式（２ｂ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体をジメタル化する場合、用いるメタル化剤は、一般式（２ｂ）におけるX^5～X^8の内、何れか２つをメタルに置換することができるものである限り特に限定はなく、例えばｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔｅｒｔ－ブチルリチウム、メチルリチウム、ヘキシルリチウム等のアルキルリチウム；フェニルリチウム、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニルリチウム、ｐ－メトキシフェニルリチウム、ｐ－フルオロフェニルリチウム等のアリールリチウム；リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等のリチウムアミド；リチウムパウダー等のリチウム金属；メチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムブロマイド、イソプロピルマグネシウムクロライド、ｔｅｒｔ－ブチルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムブロマイド等のグリニャール試薬；マグネシウム金属；亜鉛金属等を挙げることができ、好ましくはアルキルリチウムであり、特に好ましくはｎ－ブチルリチウム、ｓｅｃ－ブチルリチウム、ｔｅｒｔ－ブチルリチウムである。

【００８０】

該メタル化剤の使用量は一般式（２ｂ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体１当量に対し、１．４～５当量が好ましく、さらに好ましくは１．５～４．５当量であり、特に好ましくは１．８～４．２当量である。

【００８１】

該ジメタル化は、好ましくは溶媒中で実施する。用いる溶媒は特に限定はなく、例えばテトラヒドロフラン（以下、ＴＨＦと略す）、ジエチルエーテル（以下、エーテルと略す）、メチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン等であり、特に好ましくはＴＨＦ、エーテルである。又、これら溶剤は１種若しくは２種以上の混合物を用いても良い。該ジメタル化の温度は－９０～５０℃で行うことが好ましく、特に好ましくは－８０～３０℃である。反応時間は１～１２０分が好ましく、特に好ましくは５～９０分である。なお、ジメタル化の進行は、反応液の一部を取り出し、水で反応を停止させた後、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィーで分析することで監視することができる。

【００８２】
また係るメタル化剤との反応は、一般式（２ｂ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体に前記メタル化剤を添加する方法、一般式（２ｂ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体を前記メタル化剤に添加する方法のいずれを用いてもよい。
【００８３】
該ジメタル化により生成したジメタル塩は、次いで硫黄、セレン、あるいはテルルの反応剤と反応させる。その中でも硫黄と反応させることが好ましい。係る反応剤との反応は、前記ジメタル化により生成したジメタル塩を含む反応混合物に前記反応剤を直接用いて反応させる方法、生成したジメタル塩を一度単離した後、前記反応剤と反応させる方法のいずれを用いてもよい。
【００８４】
また係る反応剤との反応は、前記ジメタル化により生成したジメタル塩を含む反応混合物に前記反応剤を添加する方法、生成したジメタル塩を含む反応混合物を前記反応剤に添加する方法のいずれを用いてもよい。
【００８５】
ジメタル化により生成したジメタル塩と硫黄、セレン、あるいはテルルの反応剤と反応させる際には、好ましくは溶媒中で実施する。用いる溶媒は特に限定はなく、例えばＴＨＦ、エーテル、メチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジグライム、ジオキサン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン等であり、好ましくはＴＨＦ、エーテルである。用いる反応剤の量は、一般式（２ｂ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体１当量に対し、１～３当量が好ましく、さらに好ましくは１．５～２．５当量であり、特に好ましくは１．８～２．２当量である。該反応剤との反応温度は－９０～５０℃が好ましく、特に好ましくは－８０～３０℃であり、反応時間は０．５～３０時間が好ましく、特に好ましくは１～１８時間である。
【００８６】
本発明の一般式（１ｂ）で示されるヘテロアセン誘導体の製造方法では、一般式（２ｂ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体をジメタル化した後、塩化マグネシウムあるいは塩化亜鉛と反応させ、その後に硫黄、セレン、あるいはテルルの反応剤で処理することもできる。
【００８７】
本発明のヘテロアセン誘導体の製造方法は、硫黄、セレン、あるいはテルルの反応剤と反応させた後、最後に環化することで達成される。
【００８８】
該環化の方法は、ジメタル化により生成したジメタル塩と硫黄、セレン、あるいはテルルの反応剤と反応させた後、得られた反応混合物を環化条件下に置くことで実施する。該環化は、好ましくは溶媒中で実施する。用いる溶媒は特に限定はなく、例えばＴＨＦ、エーテル、メチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジグライム、ジオキサン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等であり、好ましくはＴＨＦ、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドンである。又、これらの溶媒は１種若しくは２種以上の混合物を用いても良く、例えばＴＨＦ／ジメチルスルホキシドでも使用することができる。該環化の反応温度は－１０～１８０℃が好ましく、特に好ましくは０～１７０℃であり、反応時間は０．５～３０時間が好ましく、特に好ましくは１～１８時間である。該環化ではクラウンエーテルを用いることもできる。クラウンエーテルの種類は特に限定はなく、例えば１２－クラウン－４、１５－クラウン－５、１８－クラウン－６等を好適なものとして挙げることができる。これらのクラウンエーテルの使用量は一般式（２ｂ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体１当量に対し、１．８～２．６当量が好ましく、特に好ましくは１．９～２．２当量である。
【００８９】

また係る環化では、前記硫黄、セレン、あるいはテルルの反応剤との反応物を一度単離した後、環化を行うこともできる。

【００９０】

該環化の別の方法として、ジメタル化により生成したジメタル塩と硫黄、セレン、あるいはテルルの反応剤との反応後、プロトン性溶媒を添加することで反応を停止させた後、塩基存在下で環化する方法を挙げることができる。この場合のプロトン性溶媒としては特に限定はなく、例えば水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等を好適なものとして挙げることができる。該塩基の種類としては特に限定はなく、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素セシウム、りん酸カリウム、りん酸ナトリウム、ナトリウムｔｅｒｔ－ブトキサイド、カリウムｔｅｒｔ－ブトキサイド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化セシウム・１水和物、フッ化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の無機塩基；１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセン、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］－５－ノネン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、ジイソプロピルアミン、ピリジン等の有機塩基を好適なものとして挙げることができ、好ましくは無機塩基であり、特に好ましくは炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化セシウム・１水和物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素セシウム、水素化ナトリウムである。これらの塩基の使用量は一般式（２ｂ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体１当量に対し、２～１０．０当量が好ましく、特に好ましくは２．５～６．０当量である。この場合好ましくは溶媒中で実施する。用いる溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ＴＨＦ、エーテル、メチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジグライム、ジオキサン、エチレングリコール等が挙げられ、好ましくはジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドンである。該環化の反応温度は１０～１８０℃が好ましく、特に好ましくは２０～１７０℃であり、反応時間は０．１～２０時間が好ましく、特に好ましくは０．２～１５時間である。該環化でもクラウンエーテルを用いることができる。クラウンエーテルの種類は特に限定はなく、例えば１２－クラウン－４、１５－クラウン－５、１８－クラウン－６等を好適なものとして挙げることができる。これらのクラウンエーテルの使用量は一般式（２ｂ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体１当量に対し、１．８～２．６当量が好ましく、特に好ましくは１．９～２．２当量である。

【００９１】

本発明の一般式（１ｂ）で示されるヘテロアセン誘導体の製造方法は、好ましくは窒素又はアルゴン等の不活性雰囲気下で実施する。

【００９２】

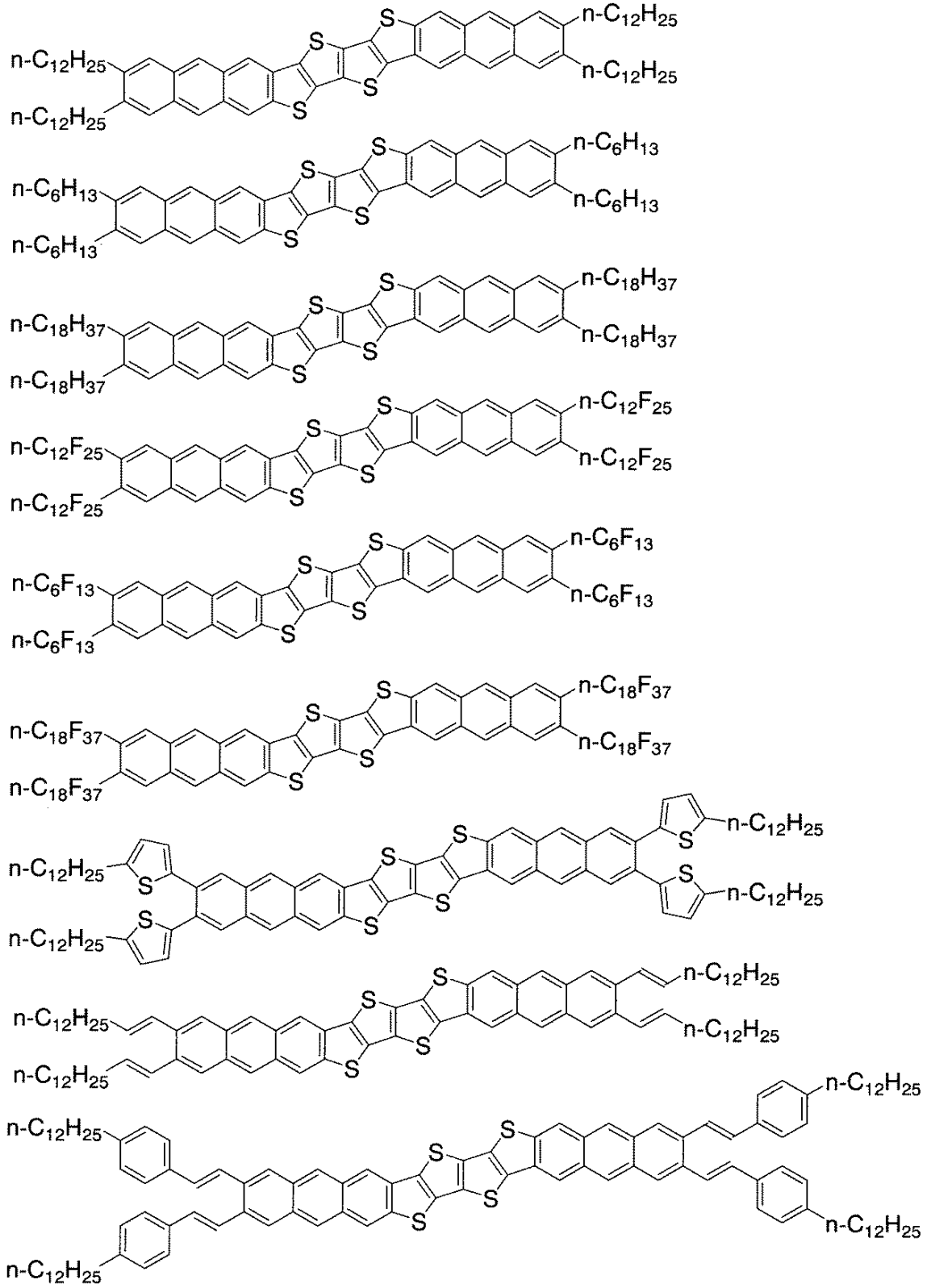
かくして得られた、一般式（１ｂ）で示されるヘテロアセン誘導体は、さらに精製することができる。精製する方法は特に限定はなく、例えばカラムクロマトグラフィー、再結晶化、あるいは昇華による方法を挙げることができる。

【００９３】

本発明の製造方法で製造される一般式（１ｂ）で示されるヘテロアセン誘導体は特に限定はなく、例えば以下の化合物を挙げることができ、

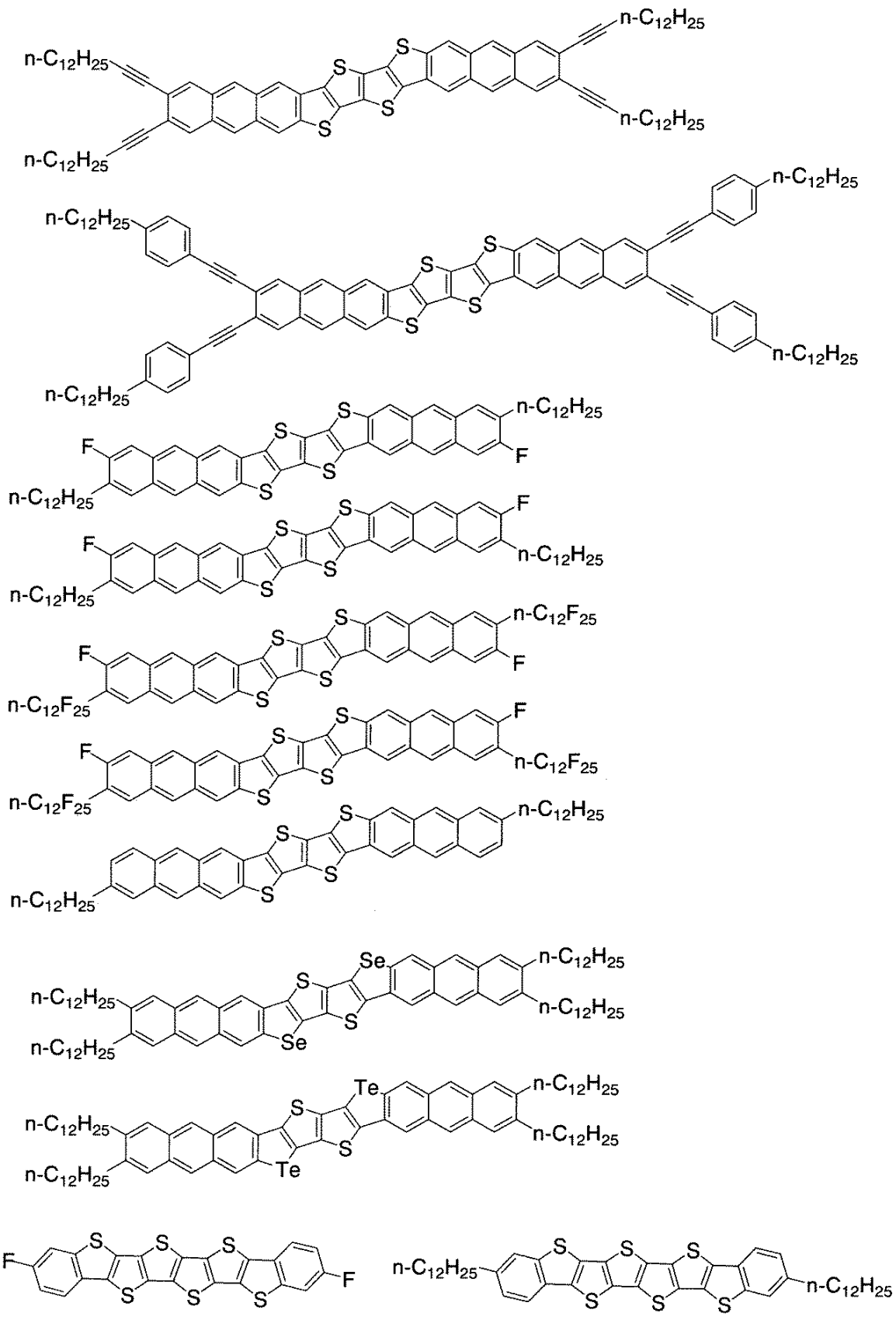
【００９４】

【化１９】



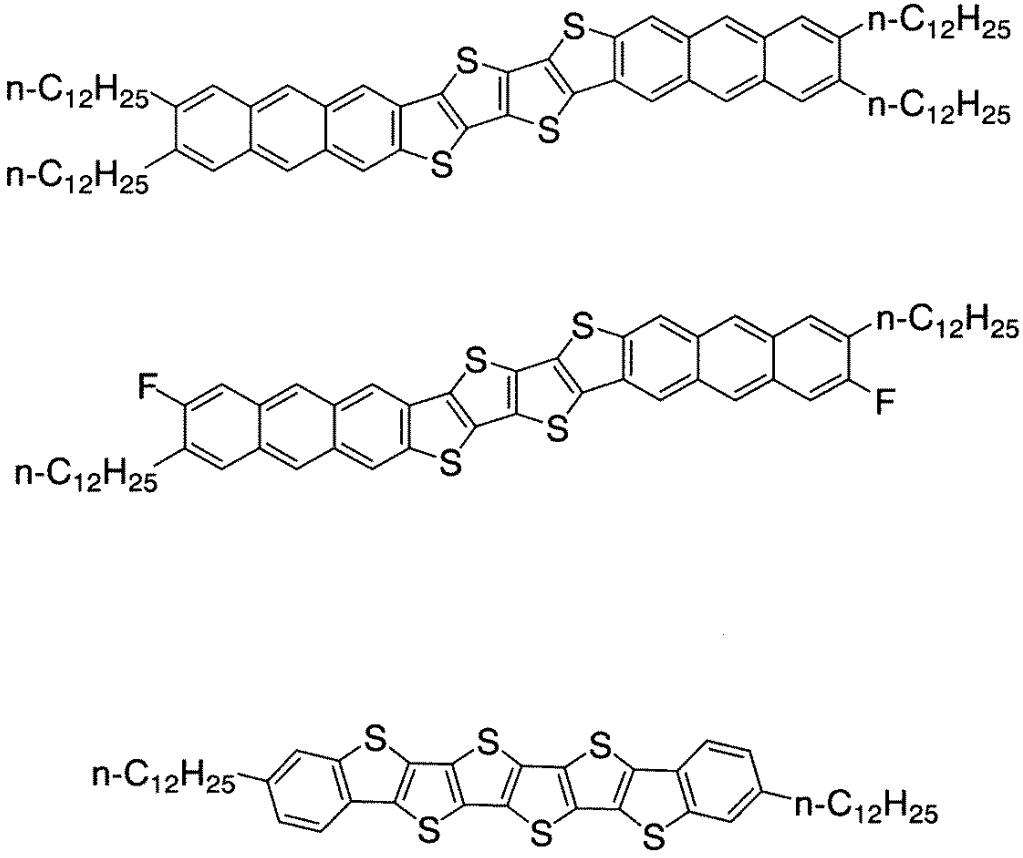
【００９５】

【化２０】



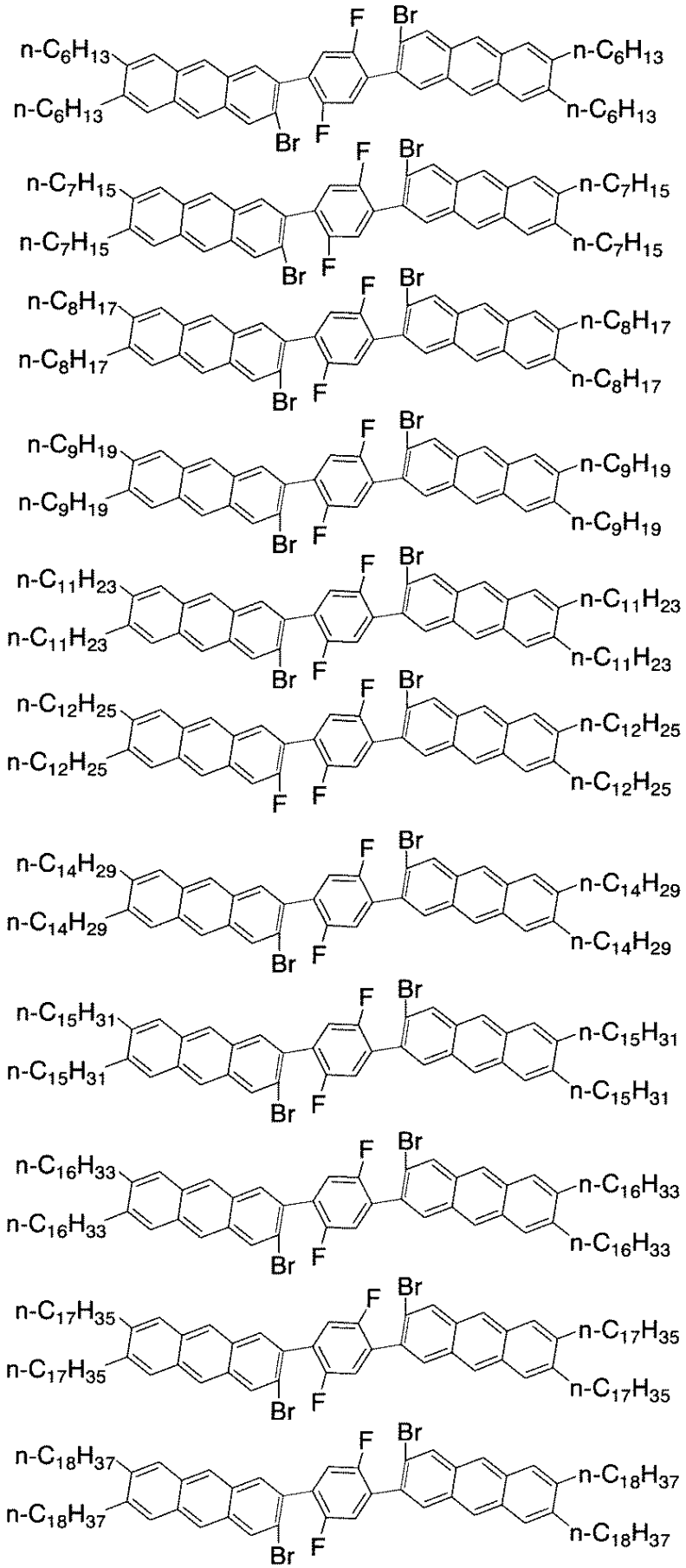
【００９６】
特に好ましくは
【００９７】

【化２１】



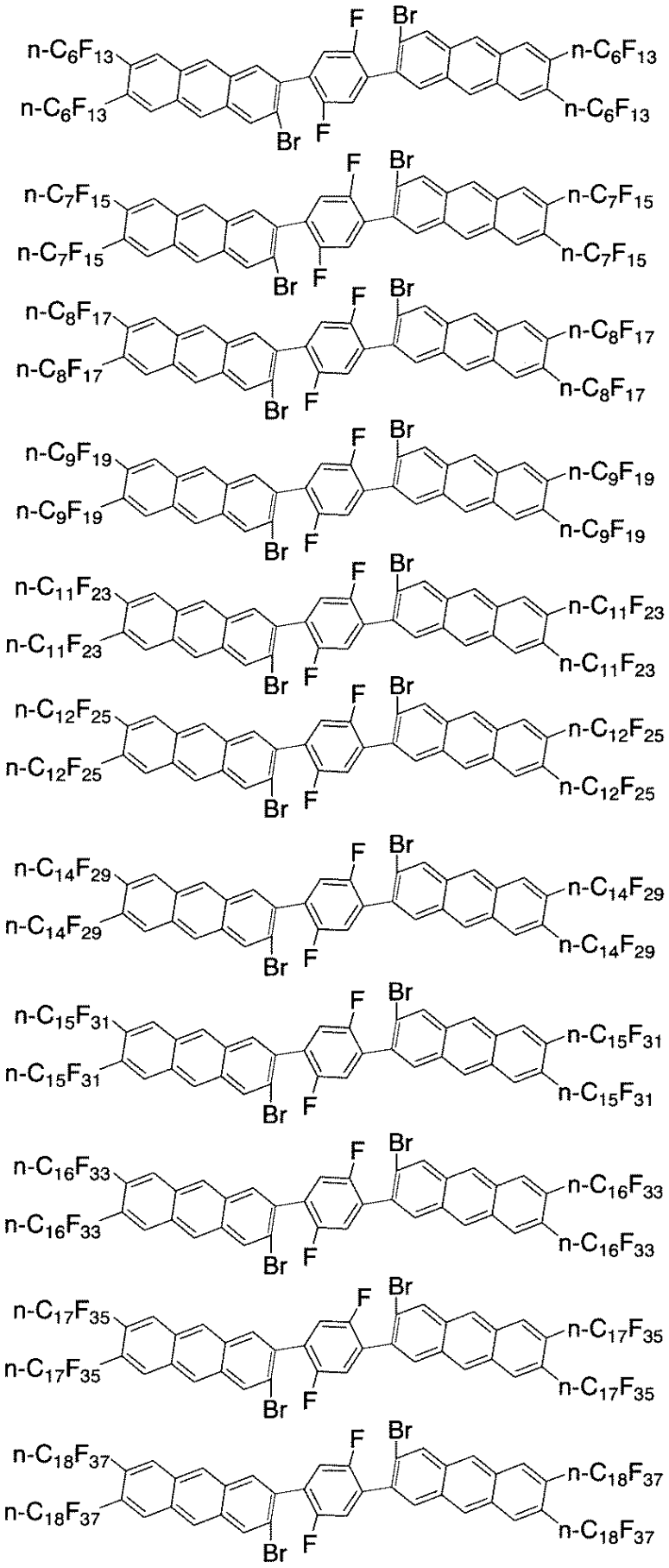
【００９８】
である。
【００９９】
（テトラハロターフェニル誘導体）
次に、一般式（１ａ）で示されるヘテロアセン誘導体の前駆化合物の一部であり、一般式（２ａ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体の中で、好ましく用いられる一般式（２ｃ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体について述べる。
【０１００】
一般式（２ｃ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体では、置換基X^1、X^4、R^1及びR^2並びに環Ａ及びＢは、一般式（２ａ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体の置換基並びに環と同意義を示す。
【０１０１】
置換基X^1及びX^4としては、好ましくは臭素原子、ヨウ素原子である。
【０１０２】
一般式（２ｃ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体は、環Ａ及びＢを有する誘導体であり、環Ａ及びＢは一般式（Ａ－１）又は（Ａ－２）で示される構造を有するものである。
【０１０３】
一般式（Ａ－１）中の記号ｍは、０～２の整数であり、好ましくは１であり、一般式（Ａ－２）中の記号ｎは、０又は１であり、好ましくは１である。
【０１０４】
本発明の一般式（２ｃ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体は特に限定はなく、例えば以下の化合物を挙げることができ、
【０１０５】

【化２２】


n-C6H13
n-C6H13
n-C7H15
n-C7H15
n-C8H17
n-C8H17
n-C9H19
n-C9H19
n-C11H23
n-C11H23
n-C12H25
n-C12H25
n-C14H29
n-C14H29
n-C15H31
n-C15H31
n-C16H33
n-C16H33
n-C17H35
n-C17H35
n-C18H37
n-C18H37
F
Br

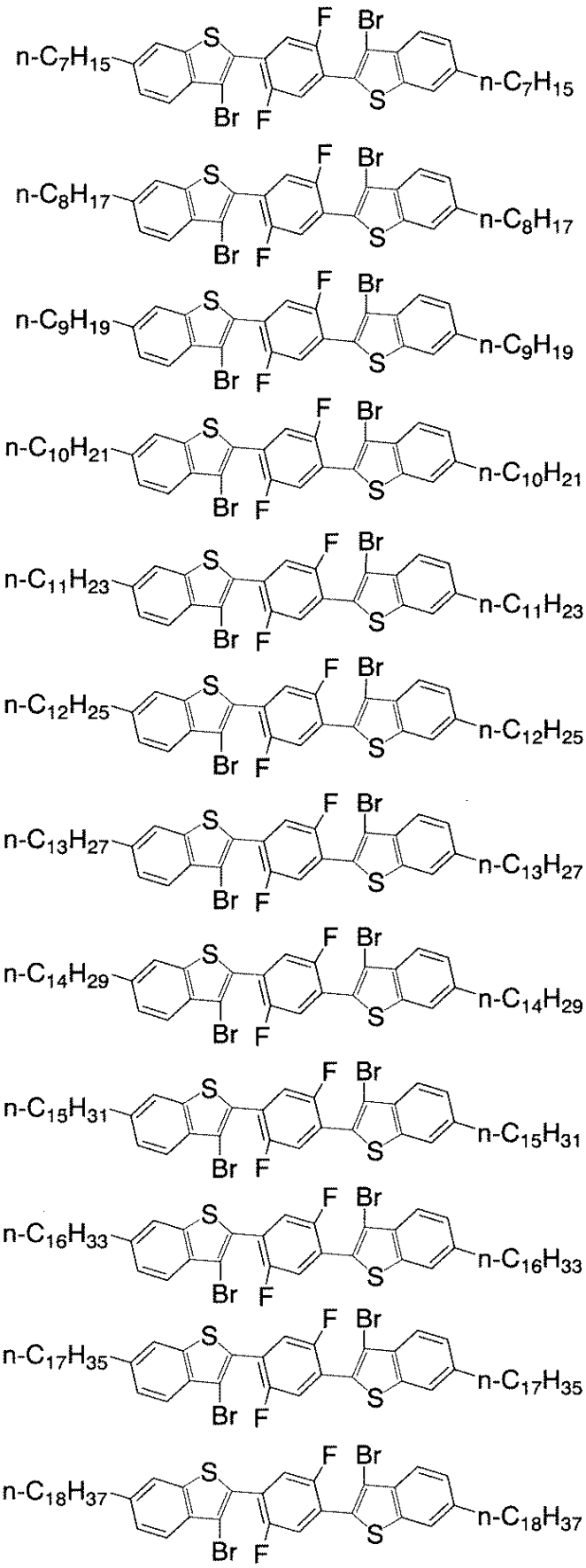
【０１０６】

【化２３】


F
Br
n-C6F13
n-C6F13
n-C6F13
n-C6F13
Br
F
n-C7F15
n-C7F15
n-C7F15
n-C7F15
n-C8F17
n-C8F17
n-C8F17
n-C8F17
n-C9F19
n-C9F19
n-C9F19
n-C9F19
n-C11F23
n-C11F23
n-C11F23
n-C11F23
n-C12F25
n-C12F25
n-C12F25
n-C12F25
n-C14F29
n-C14F29
n-C14F29
n-C14F29
n-C15F31
n-C15F31
n-C15F31
n-C15F31
n-C16F33
n-C16F33
n-C16F33
n-C16F33
n-C17F35
n-C17F35
n-C17F35
n-C17F35
n-C18F37
n-C18F37
n-C18F37
n-C18F37

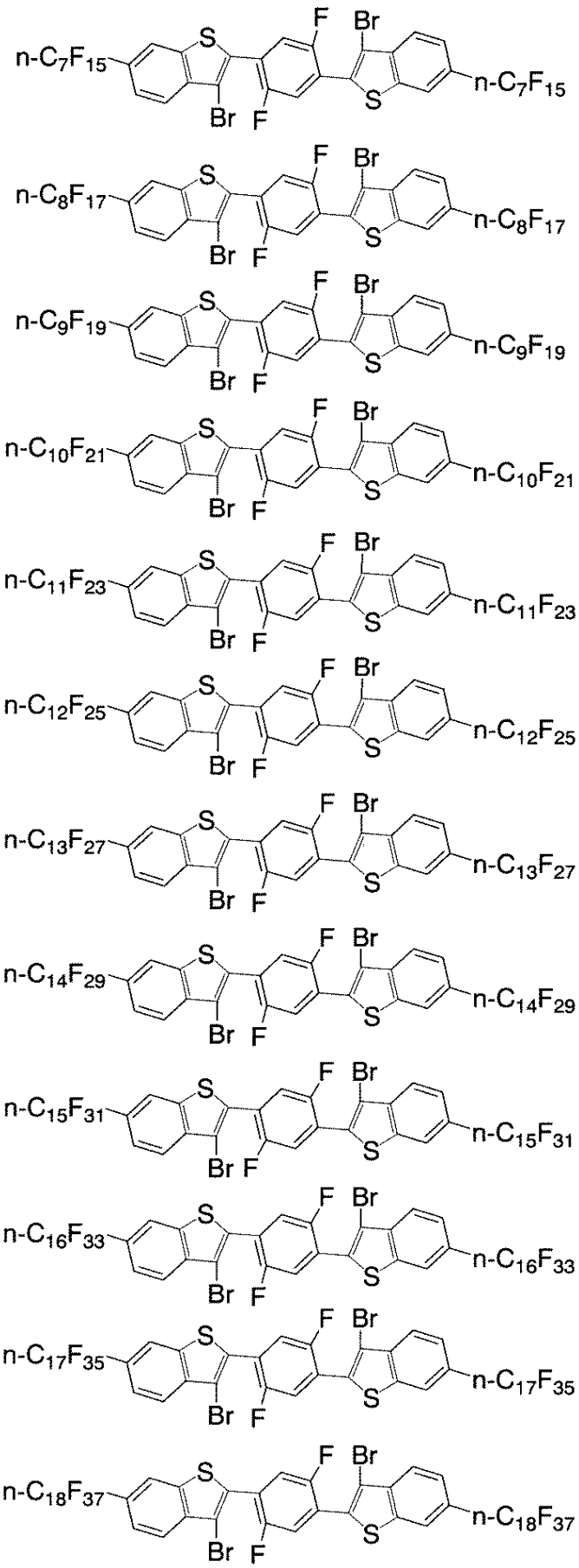
【０１０７】

【化２４】


n-C7H15
n-C8H17
n-C9H19
n-C10H21
n-C11H23
n-C12H25
n-C13H27
n-C14H29
n-C15H31
n-C16H33
n-C17H35
n-C18H37
F
Br
S

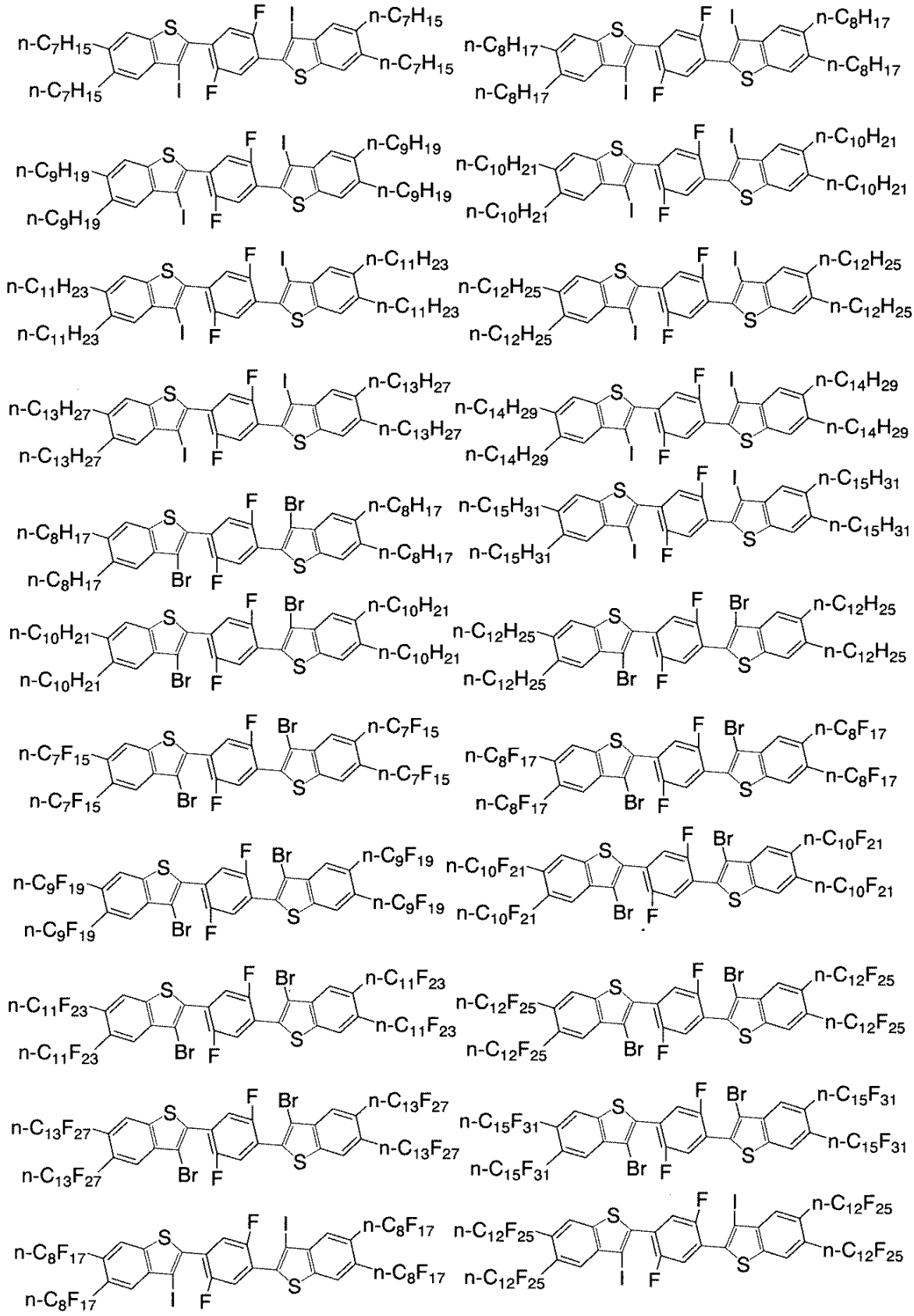
【０１０８】

【化２５】


n-C7F15
n-C8F17
n-C9F19
n-C10F21
n-C11F23
n-C12F25
n-C13F27
n-C14F29
n-C15F31
n-C16F33
n-C17F35
n-C18F37
F
Br
S

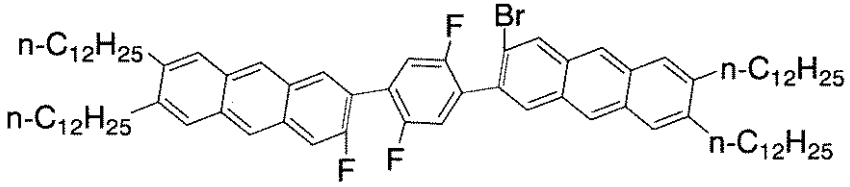
【０１０９】

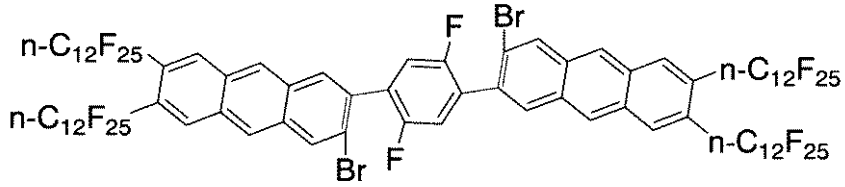
【化２６】

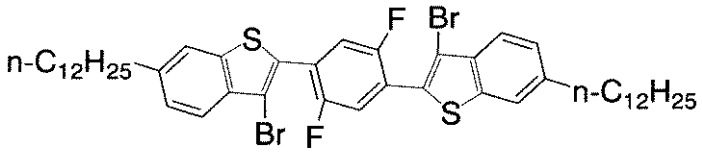


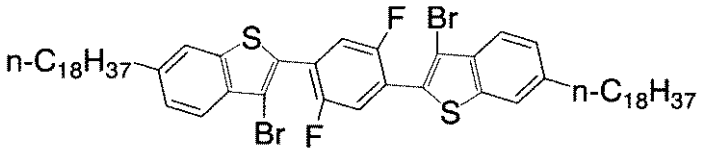
【０１１０】
特に好ましくは
【０１１１】

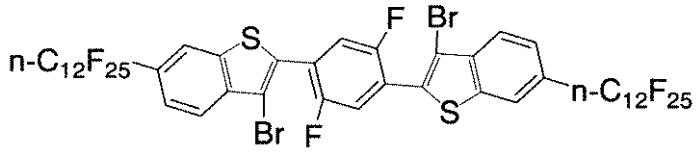
【化２７】

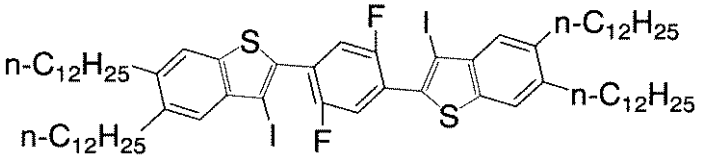

n-C12H25
n-C12H25
F
Br
n-C12H25
n-C12H25
F
F

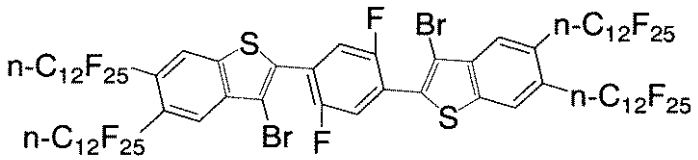

n-C12F25
n-C12F25
F
Br
n-C12F25
n-C12F25
Br
F


n-C12H25
S
F
Br
n-C12H25
Br
F
S


n-C18H37
S
F
Br
n-C18H37
Br
F
S


n-C12F25
S
F
Br
n-C12F25
Br
F
S


n-C12H25
n-C12H25
S
F
I
n-C12H25
n-C12H25
I
F
S


n-C12F25
n-C12F25
S
F
Br
n-C12F25
n-C12F25
Br
F
S

【０１１２】

である。

【０１１３】

（テトラハロターフェニル誘導体の製造方法）

最初に、本発明の一般式（１ａ）で示されるヘテロアセン誘導体の前駆化合物である一般式（２ａ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体の製造方法について述べる。

【０１１４】

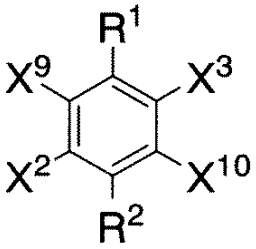
置換基X^1～X^4は臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子又はフッ素原子を示し、好ましくはX^1及びX^4が臭素原子、ヨウ素原子であり、X^2及びX^3が塩素原子、フッ素原子である。

【０１１５】

一般式（２ａ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体は下記一般式（３ａ）で示されるテトラハロベンゼンと下記一般式（４ａ）及び／又は下記一般式（５ａ）で示される２－ハロアリール金属試薬をパラジウム及び／又はニッケル触媒存在下で反応させることにより製造することができる。なお、一般式（４ａ）、（５ａ）で示される２－ハロアリール金属試薬が同じ化合物であっても良い。

【０１１６】

【化２８】



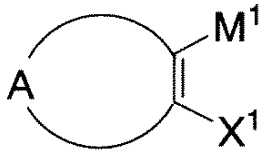
(3a)

【０１１７】

（ここで、置換基X^9及びX^{10}は臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子を示す。置換基R^1、R^2、X^2及びX^3は一般式（２ａ）で示される置換基と同意義を示す。）

【０１１８】

【化２９】



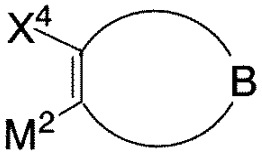
(4a)

【０１１９】

（ここで、M^1はマグネシウム、ホウ素、亜鉛、錫、ケイ素のハロゲン化物；ハイドロオキサイド；アルコキサイド；アルキル化物を示し、置換基X^1は臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子を示し、環Ａは、上記一般式（Ａ－１）又は（Ａ－２）で示される構造を示す。）

【０１２０】

【化３０】



(5a)

【０１２１】

（ここで、M^2はマグネシウム、ホウ素、亜鉛、錫、ケイ素のハロゲン化物；ハイドロオキサイド；アルコキサイド；アルキル化物を示し、置換基X^4は臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子を示し、環Ｂは、上記一般式（Ａ－１）又は（Ａ－２）で示される構造を示す。）

一般式（３ａ）の置換基X^2及びX^3は臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子、フッ素原子を示し、好ましくはフッ素原子であり、置換基X^9及びX^{10}は、臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子を示し、好ましくは臭素原子及び塩素原子であり、特に好ましくはいずれも臭素原子である。

【０１２２】

そして、具体的な一般式（３ａ）で示されるテトラハロベンゼンとしては、例えば１，４－ジブロモ－２，５－ジヨードベンゼン、１，４－ジブロモ－２，５－ジフルオロベンゼン等が挙げられる。

【０１２３】

一般式（４ａ）、（５ａ）の置換基M^1、M^2はマグネシウム、ホウ素、亜鉛、錫、ケイ素のハロゲン化物；ハイドロオキサイド；アルコキサイド；アルキル化物であり、上記のパラジウム及び／又はニッケル触媒により脱離され、パラジウム及び／又はニッケルと置換できる基である限り特に限定はなく、例えば$MgCl$、$MgBr$、$B(OH)_2$、$B(OMe)_2$、テトラメチルジオキサボロラニル基、$ZnCl$、$ZnBr$、ZnI、$Sn(Bu-n)_3$、$Si(Bu-n)_3$、$Si(OMe)_3$、$Si(OEt)_3$等を挙げることができ、好ましくは$ZnCl$、$B(OH)_2$である。

【０１２４】

そして、具体的な一般式（４ａ）、（５ａ）で示される２－ハロアリール金属試薬としては、例えば６－ドデシル－３－ブロモベンゾチエニル－２－ジンククロライド、６，７－ジドデシル－３－ブロモ－２－アントラセニルボロン酸等が挙げられる。

【０１２５】

なお、一般式（４ａ）、（５ａ）で示される２－ハロアリール金属試薬は、例えば、それらの原料となるアリールジハロゲン置換体をイソプロピルマグネシウムブロマイド等のグリニャール試薬あるいはｎ－ブチルリチウム等の有機リチウム試薬によりハロゲン／金属交換反応を行った後、塩化亜鉛、トリメトキシボラン等と反応させることで好適に調製することができる。なお、グリニャール試薬によるハロゲン／金属交換反応は、例えば「ジャーナル　オブ　オルガニック　ケミストリィー」、２０００年、６５巻、４６１８－４６３４頁」に記載されている方法、有機リチウム試薬によるハロゲン／金属交換反応は、例えば「ジャーナル　オブ　ケミカル　リサーチ　シノプシス」、１９８１年、１８５頁に記載されている方法を用いることもできる。

【０１２６】

一般式（３ａ）で示されるテトラハロベンゼンと一般式（４ａ）、（５ａ）で示される２－ハロアリール金属試薬の反応に用いる触媒はパラジウム及び／又はニッケル触媒であれば特に限定はなく、例えばテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム／トリフェニルホスフィン混合物、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ビス（トリ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィン）パラジウム、ジアセタトビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジクロロ（１，２－ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン）パラジウム、酢酸パラジウム／トリフェニルホスフィン混合物、酢酸パラジウム／トリ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィン混合物、酢酸パラジウム／２－（ジシクロヘキシルホスフィノ）－１，１’－ビフェニル混合物、ジクロロ（エチレンジアミン）パラジウム、ジクロロ（Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン）パラジウム、ジクロロ（Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン）パラジウム／トリフェニルホスフィン混合物、［１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン］ジクロロパラジウム、ビス（アセトニトリル）ジクロロパラジウム等のパラジウム触媒；ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル、ジクロロ（１，２－ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン）ニッケル、ジクロロ（エチレンジアミン）ニ

ッケル、ジクロロ（Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン）ニッケル、ジクロロ（Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン）ニッケル／トリフェニルホスフィン混合物、ビス（１，５－シクロオクタジエン）ニッケル／トリフェニルホスフィン混合物、［１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン］ジクロロニッケル等のニッケル触媒；を挙げることができる。中でも、好ましい触媒はテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムである。又、これら触媒は１種若しくは２種以上の混合物を用いても良い。

【０１２７】

一般式（３ａ）で示されるテトラハロベンゼンと一般式（４ａ）、（５ａ）で示される２－ハロアリール金属試薬をパラジウム及び／又はニッケル触媒存在下で反応させる際には、好ましくは溶媒中で実施する。用いる溶媒に特に限定はなく、例えばＴＨＦ、エーテル、メチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、エタノール、水、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン、トリエチルアミン、ピペリジン、ピロリジン、ジイソプロピルアミン等を挙げることができ、又、これら溶媒は１種若しくは２種以上の混合物を用いても良く、例えばトルエン／水、トルエン／エタノール／水のような２乃至３成分系でも使用することができる。

【０１２８】

パラジウム触媒、ニッケル触媒の使用量は一般式（３ａ）で示されるテトラハロベンゼン１モルに対し、０．１～２０モル％が好ましく、特に好ましくは１～１０モル％である。

【０１２９】

一般式（４ａ）、（５ａ）で示される２－ハロアリール金属試薬の使用量は一般式（３ａ）で示されるテトラハロベンゼン１当量に対し、１．８～３．５当量が好ましく、特に好ましくは１．９～３．０当量である。

【０１３０】

反応の際の温度は１０～１２０℃が好ましく、さらに好ましくは３０～１００℃、特に好ましくは４０～９０℃であり、反応時間は１～８０時間が好ましく、特に好ましくは２～６０時間である。

【０１３１】

なお、反応系中に塩基を存在させることもできる。この場合の塩基の種類としては特に限定はなく、例えば炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、りん酸カリウム、りん酸ナトリウム、ナトリウムｔｅｒｔ－ブトキサイド、フッ化カリウム等の無機塩基；トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、ジイソプロピルアミン、ピリジン、テトラブチルアンモニウムフルオライド等の有機塩基を好適なものとして挙げることができる。これらの塩基の使用量は一般式（３ａ）で示されるテトラハロベンゼン１当量に対し、２．０～１０．０当量が好ましく、特に好ましくは４．０～８．０当量である。

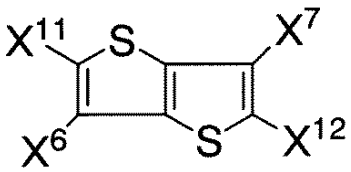
【０１３２】

また、一般式（３ａ）で示されるテトラハロベンゼンと一般式（４ａ）及び／又は（５ａ）で示される２－ハロアリール金属試薬の反応により炭素－炭素結合が形成される位置はハロゲンの種類により制御することができる。

【０１３３】

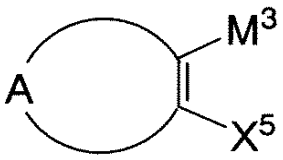
即ち、ヨウ素原子の反応性が最も高く、臭素原子、塩素原子、フッ素原子の順に反応性が低下することから、これらハロゲンの種類の反応性を利用することで反応する位置を任意に決めることができる。そのため、一般式（２ａ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体の製造は、例えば一般式（３ａ）のX^{9}及びX^{10}をヨウ素原子及び／又は臭素原子とし、X^{2}及びX^{3}を臭素原子、塩素原子及び／又はフッ素原子とすることにより、製造することができる。

【０１３４】
かくして得られた、本発明の一般式（２ａ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体は、さらに精製することができる。精製する方法は特に限定はなく、例えばカラムクロマトグラフィー、再結晶化、あるいは昇華による方法を挙げることができる。
【０１３５】
一般式（２ａ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体の中で、好ましく用いられる一般式（２ｃ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体も、上記一般式（２ａ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体の製造方法と同様の方法で製造する。
【０１３６】
次に、本発明の一般式（１ｂ）で示されるヘテロアセン誘導体の前駆化合物である一般式（２ｂ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体の製造方法について述べる。
【０１３７】
置換基X^5～X^8は臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子、フッ素原子を示し、好ましくは臭素原子、塩素原子である。
【０１３８】
一般式（２ｂ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体は下記一般式（３ｂ）で示されるテトラハロチエノチオフェンと下記一般式（４ｂ）及び／又は下記一般式（５ｂ）で示される２－ハロアリール金属試薬をパラジウム及び／又はニッケル触媒存在下で反応させることにより製造することができる。なお、一般式（４ｂ）、（５ｂ）で示される２－ハロアリール金属試薬が同じ化合物であっても良い。
【０１３９】
【化３１】



(3b)

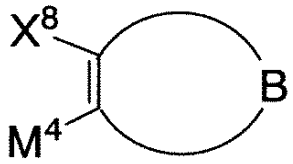
【０１４０】
（ここで、置換基X^{11}及びX^{12}は臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子を示す。置換基X^6及びX^7は一般式（２ｂ）で示される置換基と同意義を示す。）
【０１４１】
【化３２】



(4b)

【０１４２】
（ここで、M^3はマグネシウム、ホウ素、亜鉛、錫、ケイ素のハロゲン化物；ハイドロオキサイド；アルコキサイド；アルキル化物を示し、置換基X^5は臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子を示し、環Ａは、上記一般式（Ａ－１）又は（Ａ－２）で示される構造を示す。）
【０１４３】

【化３３】



(5b)

【０１４４】
（ここで、M^4はマグネシウム、ホウ素、亜鉛、錫、ケイ素のハロゲン化物；ハイドロオキサイド；アルコキサイド；アルキル化物を示し、置換基X^8は臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子を示し、環Ｂは、上記一般式（Ａ－１）又は（Ａ－２）で示される構造を示す。）
一般式（３ｂ）の置換基X^{11}及びX^{12}は、臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子を示し、好ましくは臭素原子及び塩素原子である。
【０１４５】
そして、具体的な一般式（３ｂ）で示されるテトラハロチエノチオフェンとしては、例えば２，３，５，６－テトラブロモチエノチオフェンが挙げられる。
【０１４６】
一般式（４ｂ）、（５ｂ）の置換基M^3、M^4はマグネシウム、ホウ素、亜鉛、錫、ケイ素のハロゲン化物；ハイドロオキサイド；アルコキサイド；アルキル化物であり、上記のパラジウム及び／又はニッケル触媒により脱離され、パラジウム及び／又はニッケルと置換できる基である限り特に限定はなく、例えばＭｇＣｌ、ＭｇＢｒ、Ｂ（ＯＨ）$_2$、Ｂ（ＯＭｅ）$_2$、テトラメチルジオキサボロラニル基、ＺｎＣｌ、ＺｎＢｒ、ＺｎＩ、Ｓｎ（Ｂｕ－ｎ）$_3$、Ｓｉ（Ｂｕ－ｎ）$_3$、Ｓｉ（ＯＭｅ）$_3$、Ｓｉ（ＯＥｔ）$_3$等を挙げることができ、好ましくはＺｎＣｌ、Ｂ（ＯＨ）$_2$である。
【０１４７】
そして、具体的な一般式（４ｂ）、（５ｂ）で示される２－ハロアリール金属試薬としては、例えば６－ドデシル－３－ブロモベンゾチエニル－２－ジンククロライド、６，７－ジドデシル－３－ブロモ－２－アントラセニルボロン酸等が挙げられる。
【０１４８】
なお、一般式（４ｂ）、（５ｂ）で示される２－ハロアリール金属試薬は、例えば、それらの原料となるアリールジハロゲン置換体をイソプロピルマグネシウムブロマイド等のグリニャール試薬あるいはｎ－ブチルリチウム等の有機リチウム試薬によりハロゲン／金属交換反応を行った後、塩化亜鉛、トリメトキシボラン等と反応させることで好適に調製することができる。なお、グリニャール試薬によるハロゲン／金属交換反応は、例えば「ジャーナル　オブ　オルガニック　ケミストリィー」、２０００年、６５巻、４６１８－４６３４頁」に記載されている方法、有機リチウム試薬によるハロゲン／金属交換反応は、例えば「ジャーナル　オブ　ケミカル　リサーチ　シノプシス」、１９８１年、１８５頁に記載されている方法を用いることもできる。
【０１４９】
一般式（３ｂ）で示されるテトラハロチエノチオフェンと一般式（４ｂ）、（５ｂ）で示される２－ハロアリール金属試薬の反応に用いる触媒はパラジウム及び／又はニッケル触媒であれば特に限定はなく、例えばテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム／トリフェニルホスフィン混合物、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ビス（トリ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィン）パラジウム、ジアセタトビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジクロロ（１，２－ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン）パラジウム、酢酸パラジウム／トリフェニルホスフィン混合物、酢酸パラジウム／トリ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィン混合物、酢酸パラジウム／２－（ジシクロヘキシルホスフィノ）－１，１’－ビフェニル混合物、ジクロロ（エチレンジアミン）パラジウム、ジクロロ（Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチ

ルエチレンジアミン）パラジウム、ジクロロ（Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン）パラジウム／トリフェニルホスフィン混合物、［１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン］ジクロロパラジウム、ビス（アセトニトリル）ジクロロパラジウム等のパラジウム触媒；ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル、ジクロロ（１，２－ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン）ニッケル、ジクロロ（エチレンジアミン）ニッケル、ジクロロ（Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン）ニッケル、ジクロロ（Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン）ニッケル／トリフェニルホスフィン混合物、ビス（１，５－シクロオクタジエン）ニッケル／トリフェニルホスフィン混合物、［１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン］ジクロロニッケル等のニッケル触媒；を挙げることができる。中でも、好ましい触媒はテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムである。又、これら触媒は１種若しくは２種以上の混合物を用いても良い。

【０１５０】

一般式（３ｂ）で示されるテトラハロチエノチオフェンと一般式（４ｂ）、（５ｂ）で示される２－ハロアリール金属試薬をパラジウム及び／又はニッケル触媒存在下で反応させる際には、好ましくは溶媒中で実施する。用いる溶媒に特に限定はなく、例えばＴＨＦ、エーテル、メチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、エチル－ｔｅｒｔ－ブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、エタノール、水、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン、トリエチルアミン、ピペリジン、ピロリジン、ジイソプロピルアミン等を挙げることができ、又、これら溶媒は１種若しくは２種以上の混合物を用いても良く、例えばトルエン／水、トルエン／エタノール／水のような２乃至３成分系でも使用することができる。

【０１５１】

パラジウム触媒、ニッケル触媒の使用量は一般式（３ｂ）で示されるテトラハロチエノチオフェン１モルに対し、０．１～２０モル％が好ましく、特に好ましくは１～１０モル％である。

【０１５２】

一般式（４ｂ）、（５ｂ）で示される２－ハロアリール金属試薬の使用量は一般式（３ｂ）で示されるテトラハロチエノチオフェン１当量に対し、１．８～３．５当量が好ましく、特に好ましくは１．９～３．０当量である。

【０１５３】

反応の際の温度は１０～１２０℃が好ましく、さらに好ましくは３０～１００℃、特に好ましくは４０～９０℃であり、反応時間は１～８０時間が好ましく、特に好ましくは２～６０時間である。

【０１５４】

なお、反応系中に塩基を存在させることもできる。この場合の塩基の種類としては特に限定はなく、例えば炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、りん酸カリウム、りん酸ナトリウム、ナトリウムｔｅｒｔ－ブトキサイド、フッ化カリウム等の無機塩基；トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、ジイソプロピルアミン、ピリジン、テトラブチルアンモニウムフルオライド等の有機塩基を好適なものとして挙げることができる。これらの塩基の使用量は一般式（３ｂ）で示されるテトラハロチエノチオフェン１当量に対し、２．０～１０．０当量が好ましく、特に好ましくは４．０～８．０当量である。

【０１５５】

また、一般式（３ｂ）で示されるテトラハロチエノチオフェンと一般式（４ｂ）及び／又は（５ｂ）で示される２－ハロアリール金属試薬の反応により炭素－炭素結合が形成される位置はハロゲンが同一種類の場合、硫黄原子の隣の位置が反応性に富むことから、２及び５位になる。

【０１５６】

かくして得られた、本発明の一般式（２ｂ）で示されるテトラハロターフェニル誘導体は、さらに精製することができる。精製する方法は特に限定はなく、例えばカラムクロマトグラフィー、再結晶化、あるいは昇華による方法を挙げることができる。

【発明の効果】

【０１５７】

本発明は一般式（１ａ）、（１ｂ）で示されるヘテロアセン誘導体を製造する新規な方法及びヘテロアセン誘導体の前駆体である新規なテトラハロターフェニル誘導体を提供する。さらに、本発明によりアルキル基等の置換基を有するヘテロアセン誘導体を提供できる。

【０１５８】

本発明の製造方法で得られるヘテロアセン誘導体は、塗布法の適用が可能であり且つ剛直棒状分子構造を有するため優れた半導体デバイス特性及び耐酸化性を有する有機半導体材料として期待される。

【実施例】

【０１５９】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【０１６０】

生成物の同定には^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトル及びマススペクトルを用いた。なお、^{1}ＨＮＭＲスペクトルは日本電子製ＪＥＯＬ　ＧＳＸ－２７０ＷＢ（２７０ＭＨｚ）を用いた。マススペクトル（ＭＳ）は日本電子製ＪＥＯＬ　ＪＭＳ－７００を用いて、試料を直接導入し、電子衝突（ＥＩ）法（７０エレクトロンボルト）あるいはＦＡＢ法（６キロエレクトロンボルト、キセノンガス、マトリックス（２－ニトロフェニルオクチルエーテル）（ＦＡＢＭＳ）で測定した。

【０１６１】

反応の進行の確認等は薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）及びガスクロマトグラフィー－マススペクトル（ＧＣＭＳ）分析を用いた。

【０１６２】

ガスクロマトグラフィー分析

装置　　島津ＧＣ１４Ｂ

カラム　Ｊ＆Ｗサイエンティフィック社製、ＤＢ－１，３０ｍ

ガスクロマトグラフィー－マススペクトル分析

装置　　パーキンエルマーオートシステムＸＬ（ＭＳ部；ターボマスゴールド）

カラム　Ｊ＆Ｗサイエンティフィック社製、ＤＢ－１，３０ｍ

反応用の試薬及び溶媒は、断りのない限り市販品を用いた。なお、グリニャール試薬あるいはブチルリチウム等の有機金属試薬を用いた場合は、市販の脱水溶媒をそのまま用いた。

【０１６３】

合成例１　（１，４－ジブロモ－２，５－ジヨードベンゼンの合成）（一般式（３ａ）のテトラハロベンゼンの合成）

１，４－ジブロモ－２，５－ジヨードベンゼンはジャーナル　オブ　アメリカン　ケミカル　ソサイエティー、１９９７年、１１９巻、４５７８－４５９３頁に記載されている方法を参考に、以下の様に合成を行った。

【０１６４】

メカニカルスターラー付き１ｌの三口フラスコに過ヨウ素酸１６．７ｇ（７３．０ｍｍｏｌ）及び硫酸５２５ｍｌを加えた。過ヨウ素酸が溶解した後、ヨウ化カリウム３６．４ｇ（２１９ｍｍｏｌ）を少しずつ添加した。その内容物の温度を－３０℃に冷却し、１，４－ジブロモベンゼン３４．５ｇ（１４６ｍｍｏｌ）を５分間かけて添加した。得られた混合物を－２５℃で３６時間撹拌した。反応混合物を氷（２Ｋｇ）中へ注いだ後、濾過し固体を取り出した。その固体をクロロホルムに溶解させ、５％苛性ソーダ水溶液及び水で

洗浄し、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧濃縮後、残渣をクロロホルムから再結晶化し、白色結晶３６．０ｇを得た（収率５０％）。
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，２１℃）：δ＝８．０２（ｓ，２Ｈ）。
^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルが文献値と一致したことより、１，４－ジブロモ－２，５－ジヨードベンゼンが得られたことを確認した。

【０１６５】

合成例２　（４－ブロモ－５－ヨード無水フタル酸の合成）

４－ブロモ－５－ヨード無水フタル酸は「ジャーナル　オブ　オーガニック　ケミストリー」（米国）、１９５１年、１６巻、１５７７－１５８１頁を参考に、以下の様に合成した。

【０１６６】

４－ブロモフタルイミド（東京化成工業製）９．９５ｇ（４４．０ｍｍｏｌ）を窒素ガスで置換した５０ｍｌの二口ナスフラスコに入れた。次いでヨウ素５．８７ｇ（２３．１ｍｍｏｌ）及び１０％発煙硫酸（ヨツハタ化学工業製）１２ｍｌを加え、９０℃で２３時間反応を行った。反応混合物を室温に冷やして氷に注ぎ入れた後、ガラスフィルターでろ過し、黄色固体１２．８ｇを得た。得られた固体を濃硫酸３５ｍｌに溶解させ、１３０℃で５時間反応を行った。反応混合物を氷冷後、氷水を加えて析出した固体をろ過し、フタル酸誘導体の固体１３．８ｇを得た。次に得られた固体を、水酸化ナトリウム３．６ｇを水１８ｍｌに溶かした水溶液に室温で溶かした。この塩基性水溶液に酢酸を加えｐＨを３～４に調整し、析出するフタル酸誘導体のモノナトリウム塩の白色沈殿をろ過した。得られた白色固体を水に懸濁させ、濃塩酸でｐＨを１以下にし、再びフタル酸誘導体として白色固体６．４５ｇを得た。この固体をトルエン４８ｍｌに溶かし、無水酢酸８．７ｇ（８５．７ｍｍｏｌ）を加え、１０５℃で４時間反応を行った。反応液を減圧濃縮して白色固体５．８７ｇを得た。この固体をトルエンで再結晶精製し、目的の４－ブロモ－５－ヨード無水フタル酸５．１３ｇ（１４．５ｍｍｏｌ）を得た（収率３３％）。
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，２２℃）：δ＝８．５１（ｓ，１Ｈ），８．２３（ｓ，１Ｈ）。
ＭＳ　ｍ／ｚ：　３５３（Ｍ$^{+}$，１００％），３０９（Ｍ$^{+}$－ＣＯ$_{2}$，１８％），２８２（Ｍ$^{+}$－Ｃ$_{2}$Ｏ$_{3}$，１０％），１５５（Ｍ$^{+}$－Ｃ$_{2}$Ｏ$_{3}$－Ｉ，１６％），７４（Ｍ$^{+}$－Ｃ$_{2}$Ｏ$_{3}$－Ｉ－Ｂｒ，３２％）。

【０１６７】

合成例３　（１，２－ジドデシルベンゼンの合成）

１，２－ジドデシルベンゼンは「日本化学会誌」１９８９年、９８３－９８７頁に従い以下の様に合成した。

【０１６８】

１，２－ジクロロベンゼン２．２２ｇ（１５．１ｍｍｏｌ）、ジクロロ〔１，３－ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン〕ニッケル（東京化成工業製）１３１ｍｇ（０．２４ｍｍｏｌ）、エーテル１２ｍｌの混合液にドデシルマグネシウムブロミド（シグマ－アルドリッチ製、１．０ｍｏｌ／ｌエーテル溶液）４５ｍｌ（４５．０ｍｍｏｌ）を窒素雰囲気中０℃で滴下した。３５℃で２０時間反応を行い、反応混合物を０℃に冷やして希塩酸を加え、エーテルで抽出した。エーテル溶液を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順に洗浄し、塩化カルシウムで乾燥させた。得られた液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ヘキサン）及び減圧蒸留で精製し、目的の１，２－ジドデシルベンゼン５．５６ｇ（１３．４ｍｍｏｌ）を得た（収率８８％）。
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，２２℃）：δ＝７．１１（ｍ，４Ｈ），２．５９（ｔ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，４Ｈ），１．５５（ｍ，４Ｈ），１．２６（ｍ，３６Ｈ），０．８８（ｔ，Ｊ＝６．８Ｈｚ，６Ｈ）。
ＭＳ　ｍ／ｚ：　４１４（Ｍ$^{+}$，１００％），２６０（Ｍ$^{+}$－Ｃ$_{11}$Ｈ$_{23}$，７１％），１０６（Ｍ$^{+}$－Ｃ$_{22}$Ｈ$_{46}$，９８％）。

【０１６９】

合成例４　（２－ブロモ－３－ヨード－６，７－ジドデシルアントラキノンの合成）
２－ブロモ－３－ヨード－６，７－ジドデシルアントラキノンは「ベリヒテ」（独国）、１９３３年、６６Ｂ巻、１８７６－１８９１頁を参考に以下の様に合成した。
【０１７０】
合成例２で得られた４－ブロモ－５－ヨード無水フタル酸２．８２ｇ（８．００ｍｍｏｌ）、合成例３で得られた１，２－ジドデシルベンゼン３．３２ｇ（８．００ｍｍｏｌ）、テトラクロロエタン５．０ｍｌの混合液に塩化アルミニウム２．４１ｇ（１８．１ｍｍｏｌ）を加え、室温で３時間反応を行った。水を加えてクエンチし、さらに水洗浄を行い、加熱真空乾燥後、白色固体を６．２ｇ得た。得られた固体に濃硫酸４４ｍｌを添加し、８０℃で１時間反応した。反応混合物を氷に注ぎ入れ、析出した固体をろ過して水で洗浄した。乾燥後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ヘキサン：酢酸エチル＝１０：１）及びヘプタンからの再結晶で精製し、２－ブロモ－３－ヨード－６，７－ジドデシルアントラキノンの固体４．２０ｇ（５．６０ｍｍｏｌ）を得た（収率７０％）。
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，２２℃）：δ＝８．７３（ｓ，１Ｈ），８．４５（ｓ，１Ｈ），８．０５（ｓ，２Ｈ），２．７５（ｍ，４Ｈ），１．６２（ｍ，４Ｈ），１．２６（ｍ，３６Ｈ），０．８８（ｍ，６Ｈ）。
ＭＳ　ｍ／ｚ：　７５０（Ｍ$^{+}$，１００％），４４０（Ｍ$^{+}$－Ｃ$_{22}$Ｈ$_{46}$，８％），３１３（Ｍ$^{+}$－Ｃ$_{22}$Ｈ$_{46}$Ｉ，２％），２３３（Ｍ$^{+}$－Ｃ$_{22}$Ｈ$_{46}$ＩＢｒ，１％）。
【０１７１】
合成例５　（２－ブロモ－３－ヨード－６，７－ジドデシルアントラセンの合成）
窒素雰囲気下、１００ｍｌシュレンク反応容器に合成例４で合成した２－ブロモ－３－ヨード－６，７－ジドデシルアントラキノン１．１０ｇ（１．４７ｍｍｏｌ）を入れた。次いでＴＨＦ１７ｍｌを加え、水素化ジイソブチルアルミニウム（関東化学製、０．９９ｍｏｌ／ｌ、トルエン溶液）４．０ｍｌ（４．０ｍｍｏｌ）を加え、室温で１．５時間反応を行った。次いで反応混合物に６Ｍ塩酸水溶液１０ｍｌを加え、６５℃で３時間反応を行った。反応混合物を室温まで冷やし、エーテルで抽出した。エーテル溶液を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸ナトリウムで乾燥、減圧濃縮し、得られた残渣に再びＴＨＦ１７ｍｌを加え、水素化ジイソブチルアルミニウム４．０ｍｌ（４．０ｍｍｏｌ）を加え、室温で１．５時間反応を行った。次いで反応混合物に６Ｍ塩酸水溶液１０ｍｌを加え、６５℃で３時間反応を行った。反応混合物を室温まで冷やし、ジエチルエーテルで抽出した。エーテル溶液を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ヘキサン）で精製し、２－ブロモ－３－ヨード－６，７－ジドデシルアントラセンの黄色固体６２９ｍｇ（０．８７ｍｍｏｌ）を得た（収率５９％）。
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，２２℃）：δ＝８．５５（ｓ，１Ｈ），８．２７（ｓ，１Ｈ），８．１６（ｓ，１Ｈ），８．１５（ｓ，１Ｈ），７．７２（ｓ，２Ｈ），２．７８（ｍ，４Ｈ），１．７１（ｍ，４Ｈ），１．２７（ｍ，３６Ｈ），０．８８（ｍ，６Ｈ）。
ＭＳ　ｍ／ｚ：　７２０（Ｍ$^{+}$，１００％），４１０（Ｍ$^{+}$－Ｃ$_{22}$Ｈ$_{46}$，１６％），２８３（Ｍ$^{+}$－Ｃ$_{22}$Ｈ$_{46}$－Ｉ，４％），２０３（Ｍ$^{+}$－Ｃ$_{22}$Ｈ$_{46}$－Ｉ－Ｂｒ，５％）。
【０１７２】
合成例６　（テトラブロモ（テトラドデシル）ジナフトターフェニルの合成）（一般式（２ａ）のテトラハロターフェニル誘導体の合成）
窒素雰囲気下、１００ｍｌシュレンク反応容器に合成例５で合成した２－ブロモ－３－ヨード－６，７－ジドデシルアントラセン６２５ｍｇ（０．８６８ｍｍｏｌ）及びＴＨＦ１１ｍｌを添加した。この溶液を－５５℃に冷却し、イソプロピルマグネシウムブロマイド（関東化学製、０．６５Ｍ）のＴＨＦ溶液２．８ｍｌ（１．８２ｍｍｏｌ）を滴下し、攪拌した。５分間熟成後、－７８℃に冷却し、トリメトキシボラン（和光純薬工業製）１８０．８ｍｇ（１．７４０ｍｍｏｌ）を滴下した。徐々に室温まで昇温した後、３Ｍ塩酸水溶液を添加し、３０分間撹拌した。トルエンを加え、分相し、有機相を減圧濃縮した［

６，７－ジドデシル－３－ブロモ－２－アントラセニルボロン酸（一般式（４ａ）及び（５ａ）の２－ハロアリール金属試薬）の合成］。ここへ合成例１で合成した１，４－ジブロモ－２，５－ジヨードベンゼン（一般式（３ａ）のテトラハロベンゼン）１９５ｍｇ（０．４００ｍｍｏｌ）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（東京化成工業製）２７．７ｍｇ（０．０２４０ｍｍｏｌ）、トルエン６ｍｌ、及びエタノール１．６ｍｌを添加した。さらに炭酸ナトリウム２５４ｍｇ（２．４０ｍｍｏｌ）を含む水溶液２ｍｌを加え、６０℃で６０時間反応を実施した。容器を水冷し３Ｍ塩酸水溶液３ｍｌを添加することで反応を停止させた。トルエンを添加後、分相し、有機相を食塩水で洗浄した。有機相を減圧濃縮し溶媒を留去し、さらに真空乾燥した。得られた残渣にトルエンを添加し、７０％ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド溶液（和光純薬工業製）（０．０６ｍｌ）を添加し、室温で２時間撹拌した。この溶液を水洗浄し、有機相を減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し（溶媒；ヘキサン及びヘキサン：クロロホルム＝１０：１）、テトラブロモ（テトラドデシル）ジナフトターフェニルの薄黄色固体３５２ｍｇを得た（収率６２％）。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，２２℃）：δ＝８．３４（ｓ，２Ｈ），８．３２（ｓ，２Ｈ），８．２８（ｓ，２Ｈ），７．９７（ｓ，１Ｈ），７．９２（ｓ，１Ｈ），７．７９（ｓ，２Ｈ），７．７８（ｓ，２Ｈ），７．７３（ｓ，１Ｈ），７．７２（ｓ，１Ｈ），２．８１（ｍ，８Ｈ），１．７１（ｍ，８Ｈ），１．２８（ｍ，７２Ｈ），０．８８（ｍ，１２Ｈ）。

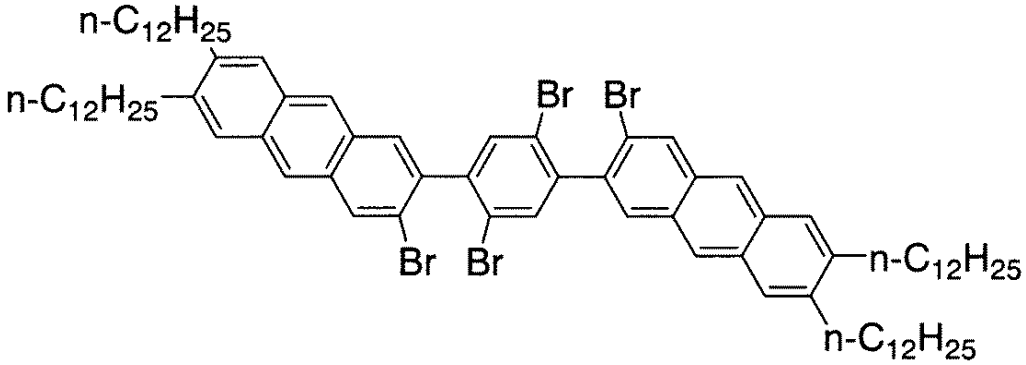
ＦＡＢＭＳ　ｍ／ｚ：　１４１９（Ｍ$^{+}$，１００％），１３４０（Ｍ$^{+}$－Ｂｒ，１０）。

【０１７３】

^{1}Ｈ　ＮＭＲ及びＭＳ測定より、テトラブロモ（テトラドデシル）ジナフトターフェニルが得られたことを確認した。なお、その構造式を下記に示す。

【０１７４】

【化３４】



【０１７５】

実施例１　（テトラドデシルジアントラジチエノベンゼンの合成の合成）（一般式（１ａ）のヘテロアセン誘導体の合成）

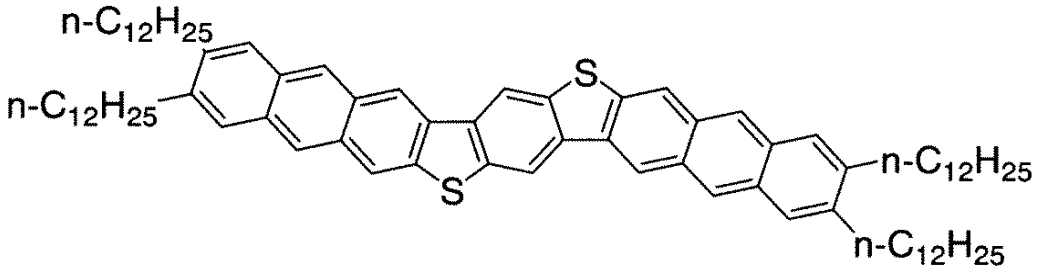
窒素雰囲気下、１００ｍｌシュレンク反応容器に、合成例６で合成したテトラブロモ（テトラドデシル）ジナフトターフェニル２１０ｍｇ（０．１４８ｍｍｏｌ）及びエーテル８ｍｌを添加した。この混合物を０℃に冷却し、メタル化剤としてｎ－ブチルリチウム（関東化学製１．５９Ｍ）のヘキサン溶液０．２０ｍｌ（０．３２ｍｍｏｌ）を滴下し、ジメタル化を行った。９０分間撹拌後、－７８℃とし反応剤として硫黄（和光純薬工業製）１１．９ｍｇ（０．３７ｍｍｏｌ）を添加し、一晩かけて室温まで反応温度を上げた。得られた反応物を減圧濃縮した。この残渣にジメチルスルホキシド３ｍｌを添加し、１５０℃で１５時間反応を行った（環化）。３Ｍ塩酸水溶液を添加した後、トルエンを添加し、有機相を水及び飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮し、得られた残渣をヘキサン洗浄及び真空乾燥し、トルエンから再結晶し、テトラドデシルジアントラジチエノベンゼンの固体２６ｍｇを得た。

【０１７６】

テトラドデシルジアントラジチエノベンゼンの構造式を下記に示す。

【０１７７】

【化３５】



【０１７８】

合成例７　（２－ブロモ－３－ヨード－６，７－ジドデシル－９，１０－ジフェニルアントラセンの合成）

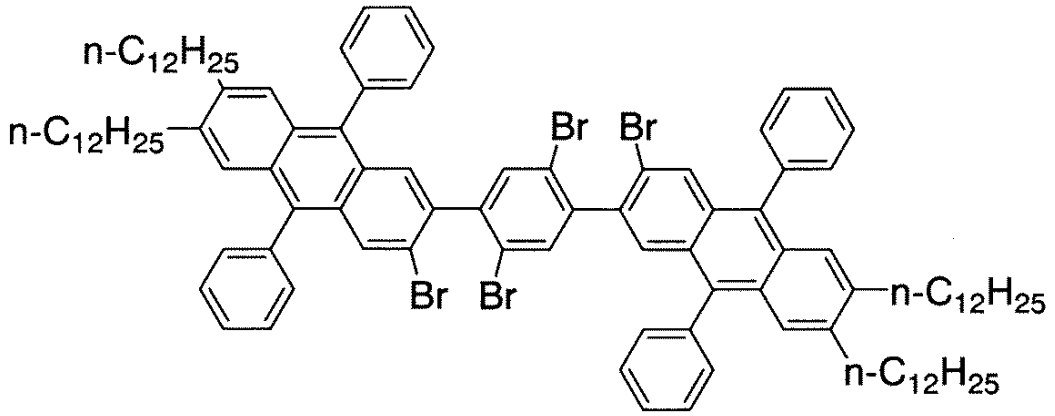
窒素雰囲気下、１００ｍｌシュレンク反応容器に合成例４で合成した２－ブロモ－３－ヨード－６，７－ジドデシルアントラキノン５４１ｍｇ（０．７２２ｍｍｏｌ）及びＴＨＦ２０ｍｌを添加した。－７８℃に冷却後、フェニルリチウム（関東化学製、１．０ｍｏｌ／ｌ、シクロヘキサン／エーテル溶液）１．５ｍｌ（１．５ｍｍｏｌ）を加えた後、一晩かけて室温まで昇温した。次いで反応混合物に３Ｍ塩酸水溶液及びエーテルを加えた後、分相し、さらにエーテルで抽出した。エーテル溶液を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。得られた残渣に酢酸３０ｍｌ、ヨウ化ナトリウム７４９ｍｇ（５．０ｍｍｏｌ）、及び次亜りん酸ナトリウム・１水和物７２７ｍｇ（６．８６ｍｍｏｌ）を加え、１時間加熱還流下で反応を行った。反応混合物を室温まで冷やし、トルエンで抽出した。トルエン溶液を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：ヘキサン：トルエン＝３０：１）で精製し、２－ブロモ－３－ヨード－６，７－ジドデシル－９，１０－ジフェニルアントラセンの黄色固体４５３ｍｇを得た（収率７２％）。

【０１７９】

合成例８　（テトラブロモ（テトラドデシル）（テトラフェニル）ジナフトターフェニルの合成）（一般式（２ａ）のテトラハロターフェニル誘導体の合成）

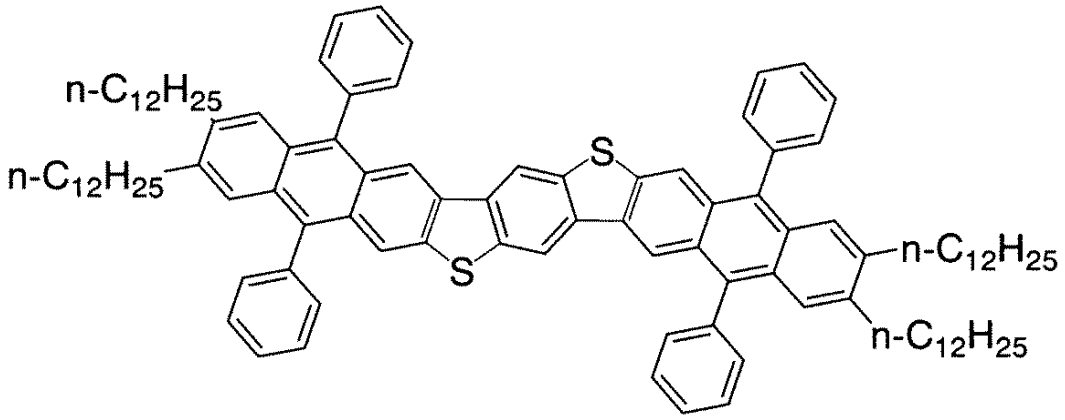
窒素雰囲気下、１００ｍｌシュレンク反応容器に合成例７で合成した２－ブロモ－３－ヨード－６，７－ジドデシル－９，１０－ジフェニルアントラセン４４８ｍｇ（０．５１３ｍｍｏｌ）及びＴＨＦ８ｍｌを添加した。この混合物を－６０℃に冷却し、イソプロピルマグネシウムブロマイド（東京化成工業製、０．８１Ｍ）のＴＨＦ溶液１．２７ｍｌ（１．０３ｍｍｏｌ）を滴下した。１０分間熟成後、－７８℃に冷却し、トリメトキシボラン（和光純薬工業製）１０７．０ｍｇ（１．０３ｍｍｏｌ）を滴下した。徐々に室温まで昇温した後、３Ｍ塩酸水溶液を加えて３０分間攪拌後、トルエンを添加し分相した。有機相を減圧濃縮した［６，７－ジドデシル－９，１０－ジフェニル－３－ブロモ－２－アントラセニルボロン酸（一般式（４ａ）及び（５ａ）の２－ハロアリール金属試薬）］。得られた固形物に、合成例１で合成した１，４－ジブロモ－２，５－ジヨードベンゼン（一般式（３ａ）のテトラハロベンゼン）１１７ｍｇ（０．２４０ｍｍｏｌ）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（東京化成工業製）１６．６ｍｇ（０．０１４ｍｍｏｌ）、トルエン４ｍｌ、及びエタノール１．０ｍｌを添加した。さらに炭酸ナトリウム１５４ｍｇ（１．４６ｍｍｏｌ）を含む水溶液１．２ｍｌを加え、６０℃で６０時間反応を実施した。容器を水冷し３Ｍ塩酸水溶液３ｍｌを添加することで反応を停止させた。室温まで冷却後、トルエンを添加分相し、有機相を食塩水で洗浄した。有機相を減圧濃縮し溶媒を留去し、さらに真空乾燥した。得られた残渣をトルエン５ｍｌに溶解後、７０％ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド溶液（和光純薬工業製）０．０５ｍｌを添加し、室温で２時間撹拌した。このトルエン溶液を水で２回洗浄後、有機相を減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルを充填したカラムで精製した（溶媒：ヘキサン及びヘキサン：トル

エン＝１０：１）。得られた溶液を減圧濃縮し、得られた残渣をヘプタンから再結晶化し、目的物の薄黄色固体２１１ｍｇを得た（収率５１％）。
ＦＡＢＭＳ　ｍ／ｚ：　１７２３（M^+）。
【０１８０】
ＭＳ測定より、テトラブロモ（テトラドデシル）（テトラフェニル）ジナフトターフェニルが得られたことを確認した。なお。その構造式を下記に示す。
【０１８１】
【化３６】



【０１８２】
実施例２　（テトラドデシルテトラフェニルジアントラジチエノベンゼンの合成）（一般式（１ａ）のヘテロアセン誘導体の合成）
窒素雰囲気下、１００ｍｌシュレンク反応容器に、硫黄（和光純薬工業製）９．０ｍｇ（０．２８ｍｍｏｌ）及びエーテル８ｍｌを添加した。窒素雰囲気下、別の５０ｍｌシュレンク反応容器に、合成例８で合成したテトラブロモ（テトラドデシル）（テトラフェニル）ジナフトターフェニル２０７ｍｇ（０．１２０ｍｍｏｌ）及びエーテル６ｍｌを添加した。この混合物を０℃に冷却し、メタル化剤としてｎ－ブチルリチウム（関東化学製１．５９Ｍ）のヘキサン溶液０．１６ｍｌ（０．２５ｍｍｏｌ）を滴下し、ジメタル化を行った。９０分間撹拌後、テフロン（登録商標）キャヌラーを用いてこの混合物を－７８℃にて前記の硫黄を含むシュレンクへ移液した。一晩かけて室温まで反応温度を上げた後、得られた反応混合物を減圧濃縮した。この残渣にジメチルスルホキシド３ｍｌを添加し、１５０℃で１５時間反応を行った（環化）。３Ｍ塩酸水溶液を添加した後、トルエンを添加し、有機相を水及び飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮し、得られた残渣をヘキサン洗浄及び真空乾燥し、トルエンから再結晶し、テトラドデシルテトラフェニルジアントラジチエノベンゼンの固体２８ｍｇを得た。
【０１８３】
テトラドデシルテトラフェニルジアントラジチエノベンゼンの構造式を下記に示す。
【０１８４】

【化３７】

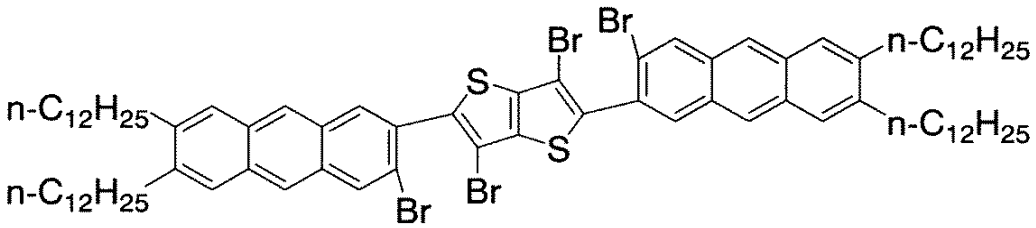


【０１８５】
合成例９　（２，３，５，６－テトラブロモチエノチオフェンの合成）（一般式（３ｂ）のテトラハロチエノチオフェンの合成）
２，３，５，６－テトラブロモチエノチオフェンはジャーナル　オブ　ケミカル　ソサイエティー、パーキン　トランザクション　１：　１９９７年、３４６５－３４７０頁に記載されている方法を参考に以下の様に合成を行った。
【０１８６】
１）エチル　チエノ［３，２－ｂ］チオフェン－２－カルボキシレートの合成
メカニカルスターラー付き１ｌの三口フラスコに、３－ブロモチオフェン－２－カルボキシアルデヒド（アルファアエサール製）２６．８ｇ（１４０ｍｍｏｌ）、チオグリコール酸エチル（和光純薬工業製）１６．９ｇ（１４１ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム２６ｇ、及びジメチルホルムアルデヒド２５０ｍｌを加え、室温で７２時間撹拌した。反応終了後、水５００ｍｌを添加し、ジクロロメタンで抽出し、エチル　チエノ［３，２－ｂ］チオフェン－２－カルボキシレートの粗生成物２３．８ｇを得た。
【０１８７】
２）チエノ［３，２－ｂ］チオフェン－２－カルボン酸の合成
１ｌ三口フラスコに、１）で得られたエチル　チエノ［３，２－ｂ］チオフェン－２－カルボキシレート２３．８ｇ、ＴＨＦ３００ｍｌ、及び水酸化リチウム水溶液（１．０Ｍ）３００ｍｌを加え、３時間加熱還流した。反応終了後、溶媒を減圧下濃縮し、塩酸１５０ｍｌを添加すると結晶が析出した。得られた結晶を濾別し、水で３回洗浄し、乾燥後、チエノ［３，２－ｂ］チオフェン－２－カルボン酸１６．０ｇを得た。
【０１８８】
３）２，３，５－トリブロモ－チエノ［３，２－ｂ］チオフェンの合成
窒素雰囲気下、１ｌ三口フラスコに２）で得られたチエノ［３，２－ｂ］チオフェン－２－カルボン酸１６．０ｇ及び酢酸水溶液５００ｍｌを加え、臭素１５．２ｇを滴下した。５時間撹拌した後、水を加え、析出した固体を濾別し、固体を水洗し、２，３，５－トリブロモチエノ［３，２－ｂ］チオフェン２７．４ｇを得た。
【０１８９】
４）２，３，５，６－テトラブロモチエノチオフェンの合成
窒素雰囲気下、１ｌ三口フラスコにジイソプロピルアミン２．８５ｇ（２８．０ｍｍｏｌ）及びＴＨＦ１５０ｍｌを加え、０℃とした。ｎ－ブチルリチウム（関東化学製、１．６０Ｍ）ヘキサン溶液１７．５ｍｌ（２８．０ｍｍｏｌ）を滴下した。得られた溶液を－６６℃に冷却後、３）で得られた２，３，５－トリブロモ－チエノ［３，２－ｂ］チオフェン１０．３ｇ（２７．３ｍｍｏｌ）を添加した。さらに臭素２１ｇを滴下し、ゆっくりと室温まで上昇させた。飽和塩化アンモニウム水溶液を加えた後、水洗し、結晶物を濾別した。真空乾燥後、２，３，５，６－テトラブロモチエノチオフェンの固体２．１ｇを得た。

【０１９０】
合成例１０　（テトラブロモ（テトラドデシルジアントラセニル）チエノチオフェンの合成）（一般式（２ｂ）のテトラハロターフェニル誘導体の合成）
窒素雰囲気下、１００ｍｌシュレンク反応容器に合成例５で合成した２－ブロモ－３－ヨード－６，７－ジドデシルアントラセン６２５ｍｇ（０．８６８ｍｍｏｌ）及びＴＨＦ１１ｍｌを添加した。この溶液を－５５℃に冷却し、イソプロピルマグネシウムブロマイド（関東化学製、０．６５Ｍ）のＴＨＦ溶液２．８ｍｌ（１．８２ｍｍｏｌ）を滴下し、攪拌した。５分間熟成後、－７８℃に冷却し、トリメトキシボラン（和光純薬工業製）１８０．８ｍｇ（１．７４０ｍｍｏｌ）を滴下した。徐々に室温まで昇温した後、３Ｍ塩酸水溶液を添加し、３０分間撹拌した。トルエンを加え、分相し、有機相を減圧濃縮した［６，７－ジドデシル－３－ブロモ－２－アントラセニルボロン酸（一般式（４ｂ）及び（５ｂ）の２－ハロアリール金属試薬）］。ここへ合成例９で合成した２，３，５，６－テトラブロモチエノチオフェン（一般式（３ｂ）のテトラハロチエノチオフェン）１８２ｍｇ（０．４００ｍｍｏｌ）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（東京化成工業製）２７．７ｍｇ（０．０２４０ｍｍｏｌ）、トルエン６ｍｌ、及びエタノール１．６ｍｌを添加した。さらに炭酸ナトリウム２５４ｍｇ（２．４０ｍｍｏｌ）を含む水溶液２ｍｌを加え、６０℃で５６時間反応を実施した。容器を水冷し３Ｍ塩酸水溶液３ｍｌを添加することで反応を停止させた。トルエンを添加後、分相し、有機相を食塩水で洗浄した。有機相を減圧濃縮し溶媒を留去し、さらに真空乾燥した。得られた残渣にトルエンを添加し、７０％ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド溶液（和光純薬工業製）（０．０６ｍｌ）を添加し、室温で２時間撹拌した。この溶液を水洗浄し、有機相を減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し（溶媒；ヘキサン及びヘキサン：クロロホルム＝１０：１）、テトラブロモ（テトラドデシルジアントラセニル）チエノチオフェンの薄黄色固体４２７ｍｇを得た（収率７２％）。
ＦＡＢＭＳ　ｍ／ｚ：　１４８１（M^+，１００％），１４０１（M^+－Ｂｒ，１０％）。

【０１９１】
ＭＳ測定より、テトラブロモ（テトラドデシルジアントラセニル）チエノチオフェンが得られたことを確認した。なお、その構造式を下記に示す。

【０１９２】
【化３８】



【０１９３】
実施例３　（テトラドデシルジアントラテトラチエノアセンの合成）（一般式（１ｂ）のヘテロアセン誘導体の合成）
窒素雰囲気下、１００ｍｌシュレンク反応容器に、合成例１０で合成したテトラブロモ（テトラドデシルジアントラセニル）チエノチオフェン２０４ｍｇ（０．１３７ｍｍｏｌ）及びエーテル６ｍｌを添加した。この混合物を０℃に冷却し、メタル化剤としてｎ－ブチルリチウム（関東化学製１．５９Ｍ）のヘキサン溶液０．１９ｍｌ（０．３０ｍｍｏｌ）を滴下し、ジメタル化を行った。９０分間撹拌後、－７８℃とし硫黄（和光純薬工業製）１１．２ｍｇ（０．３５ｍｍｏｌ）を一気に投入した。一晩かけて室温まで反応温度を上げた後、メタノールを添加して反応を停止させた。飽和食塩水を加えて分相し、有機相を減圧濃縮した。この残渣にジメチルスルホキシド３ｍｌ及び水酸化セシウム・１水和物（和光純薬工業製）６９．０ｍｇ（０．４１１ｍｍｏｌ）を添加し、１５０℃で１時間反

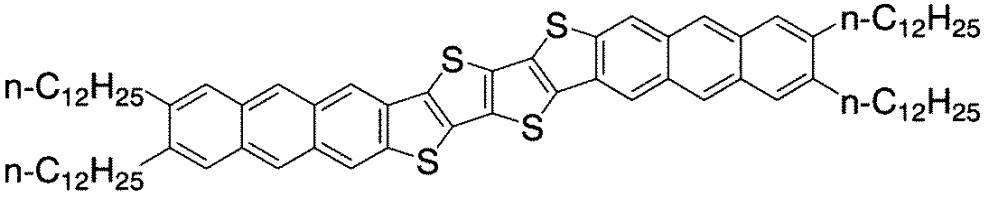
応を行った（環化）。３M塩酸水溶液を添加した後、トルエンを添加し、有機相を水及び飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮し、得られた残渣をヘキサン洗浄及び真空乾燥し、トルエンから再結晶し、テトラドデシルジアントラテトラチエノアセンの固体２０ｍｇを得た。

【０１９４】

テトラドデシルジアントラテトラチエノアセンの構造式を下記に示す。

【０１９５】

【化３９】



【０１９６】

実施例４　（テトラドデシルジアントラジチエノベンゼンの合成）（一般式（１ａ）のヘテロアセン誘導体の合成）

窒素雰囲気下、１００ｍｌシュレンク反応容器に、合成例６で合成したテトラブロモ（テトラドデシル）ジナフトターフェニル２１５ｍｇ（０．１５１ｍｍｏｌ）及びエーテル８ｍｌを添加した。この混合物を０℃に冷却し、メタル化剤としてｎ－ブチルリチウム（関東化学製１．５９M）のヘキサン溶液０．２０ｍｌ（０．３２ｍｍｏｌ）を滴下し、ジメタル化を行った。９０分間撹拌後、－７８℃とし反応剤として硫黄（和光純薬工業製）１０．４ｍｇ（０．３２６ｍｍｏｌ）を添加し、一晩かけて室温まで反応温度を上げた。メタノールを添加して反応を停止させた。飽和食塩水を加えて分相し、有機相を減圧濃縮し、この残渣にジメチルスルホキシド３ｍｌ及び水酸化セシウム・１水和物（和光純薬工業製）７４．６ｍｇ（０．４４４ｍｍｏｌ）を添加し、１５０℃で８時間反応を行った（環化）。３M塩酸水溶液を添加した後、トルエンを添加し、有機相を水及び飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮し、得られた残渣をヘキサン洗浄及び真空乾燥し、トルエンから再結晶し、テトラドデシルジアントラジチエノベンゼンの固体２９ｍｇを得た。

【０１９７】

実施例５　１，４－ビス（６－ドデシル－３－ブロモベンゾチエニル－２－）－２，５－ジフルオロベンゼンの合成（一般式（２ｃ）のテトラハロターフェニル誘導体の合成）

１）２，３－ジブロモ－６－ドデカノイルベンゾチオフェンの合成

窒素雰囲気下、３００ｍｌ二口ナスにドデカノイルクロライド（和光純薬工業製）１０．９ｍｌ（１０．１ｇ、４６．０ｍｍｏｌ）及びジクロロメタン（脱水品）１５０ｍｌを加えた。－２５℃に冷却した後、塩化アルミニウム（和光純薬工業製）６．１３ｇ（４６．０ｍｍｏｌ）を添加した。－２５℃で１時間撹拌後、２，３－ジブロモベンゾチオフェン（シグマ－アルドリッチ製）１０．３３ｇ（３５．３７ｍｍｏｌ）を添加した。－２５℃で２０時間反応させた後、水を加えて反応を停止させた。分相し、有機相に飽和炭酸ナトリウム水溶液を添加し、一昼夜撹拌した（過剰のドデカン酸除去のため）。分相、水洗し、有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。溶離液をヘキサンとすることで、未反応の２，３－ジブロモベンゾチオフェン及び副生物であるトリブロモベンゾチオフェンが溶出し、溶離液をヘキサン：トルエン＝１０：１とすると異性体である２，３－ジブロモ－４－ドデカノイルベンゾチオフェンが溶出し、溶離液をヘキサン：トルエン＝２：１とすると目的物を含む成分が溶出した。この最後の成分をヘプタン５０ｍｌで再結晶精製し、目的物である２，３－ジブロモ－６－ドデカノイルベンゾチオフェンの白色固体４．３９ｇ（９．２５ｍｍｏｌ）得た（収率２６％）。

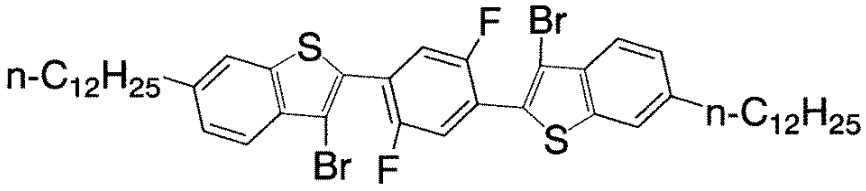
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，２３℃）：δ＝８．３５（ｓ，１Ｈ），８．０１（ｄｄ，Ｊ

＝８．５Ｈｚ，１．４Ｈｚ，１Ｈ），７．８０（ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ，１Ｈ），３．０３（ｔ，Ｊ＝７．６Ｈｚ，２Ｈ），１．７７（ｍ，２Ｈ），１．２６（ｍ，１６Ｈ），０．８８（ｔ、Ｊ＝８．１Ｈｚ，３Ｈ）。
ＭＳ　ｍ／ｚ：　４７４（$Ｍ^{+}$，１１％），３９４（$Ｍ^{+}－Ｂｒ$，２％），３３４（$Ｍ^{+}－Ｃ_{10}Ｈ_{21}$＋１，１００％），３１９（$Ｍ^{+}－Ｃ_{11}Ｈ_{23}$，５８％）。
【０１９８】
２），２，３－ジブロモ－６－ドデシルベンゾチオフェンの合成
窒素雰囲気下、１００ｍｌシュレンク反応容器に実施例５の１）で合成した２，３－ジブロモ－６－ドデカノイルベンゾチオフェン３．８５ｇ（８．１２ｍｍｏｌ）及びトリフルオロ酢酸（和光純薬工業製）６．３ｍｌを添加した。氷冷後、トリエチルシラン（信越化学製）２．９ｍｌを滴下した。その後、４０℃で６時間反応後、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後（溶離液；ヘキサン）、目的物を含むフラクションを１３０パスカル、９０℃で真空加熱し、低沸分を除去した。残渣に２，３－ジブロモ－６－ドデシルベンゾチオフェンの白色固体を３．３５ｇ（７．２８ｍｍｏｌ）得た（収率９０％）。
$^{1}Ｈ$　ＮＭＲ（$ＣＤＣｌ_{3}$，２３℃）：δ＝７．６３（ｄ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，１Ｈ），７．５０（ｄ，Ｊ＝１．１Ｈｚ，１Ｈ），７．２４（ｄｄ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，１．４Ｈｚ，１Ｈ），２．７１（ｔ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，２Ｈ），１．６５（ｍ，２Ｈ），１．２５（ｍ，１８Ｈ），０．８８（ｔ、Ｊ＝８．１Ｈｚ，３Ｈ）。
ＭＳ　ｍ／ｚ：　４６０（$Ｍ^{+}$，６５％），３８０（$Ｍ^{+}－Ｂｒ$，４％），３０５（$Ｍ^{+}－Ｃ_{11}Ｈ_{23}$，１００％）。
【０１９９】
３）１，４－ビス（６－ドデシル－３－ブロモベンゾチエニル－２－）－２，５－ジフルオロベンゼンの合成
１００ｍｌシュレンク反応容器に実施例５の２）で合成した２，３－ジブロモ－６－ドデシルベンゾチオフェン９２９ｍｇ（２．０１ｍｍｏｌ）及びＴＨＦ２４ｍｌを添加した。－７４℃に冷却し、イソプロピルマグネシウムブロマイド（東京化成工業製、０．７８Ｍ）のＴＨＦ溶液５．２ｍｌ（４．１ｍｍｏｌ）を滴下した。－７４℃で１５分間、グリニャール化の熟成後、－８５℃とし、塩化亜鉛（シグマ－アルドリッチ製、１．０Ｍ）のエーテル溶液４．１ｍｌ（４．１ｍｍｏｌ）を添加した。１時間熟成後、冷バスを外し、室温で３０分間反応後、減圧濃縮し、６ｍｌの低沸分を除去した。得られた白色懸濁液［（３－ブロモ－６－ドデシルベンゾチエニル－２－ジンククロライド）（一般式（４ａ）及び（５ａ）の２－ハロアリール金属試薬）］に、１，４－ジブロモ－２，５－ジフルオロベンゼン（和光純薬工業製）２２７ｍｇ（０．８３４ｍｍｏｌ）（一般式（３ａ）のテトラハロベンゼン）、触媒としてテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（東京化成工業製）３９．２ｍｇ（０．０３３９ｍｍｏｌ）を加え、６０℃で、３時間反応させた。反応後、容器を水冷し３Ｎ塩酸４ｍｌを添加することで反応を停止させた。トルエンを添加し、分相後、有機相を２回飽和食塩水で洗浄した。有機相に７０％ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド溶液（和光純薬工業製）０．２ｍｌ添加し、１時間撹拌した。水洗２回し、有機相を減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した（溶離液；ヘキサン）。さらにヘプタンから再結晶精製し、目的物の淡黄固体３０８ｍｇを得た（収率４２％）。
$^{1}Ｈ$　ＮＭＲ（$ＣＤＣｌ_{3}$，２３℃）：δ＝７．８１（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，２Ｈ），７．６５（ｓ，２Ｈ），７．４６（ｔ，Ｊ＝７．７Ｈｚ，２Ｈ），７．３４（ｄｄ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，１．４Ｈｚ，２Ｈ），２．７８（ｔ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，４Ｈ），１．７０（ｍ，４Ｈ），１．２７（ｍ，３６Ｈ），０．８９（ｔ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，６Ｈ）。
ＭＳ　ｍ／ｚ：　８７２（$Ｍ^{+}$，１００％），７９２（$Ｍ^{+}－Ｂｒ$，１１％），７１７（$Ｍ^{+}－Ｃ_{11}Ｈ_{23}$，４０％）。
【０２００】
$^{1}Ｈ$　ＮＭＲ及びＭＳ測定より、１，４－ビス（６－ドデシル－３－ブロモベンゾチエ

ニル－２－）－２，５－ジフルオロベンゼンが得られたことを確認した。なお、その構造式を下記に示す。

【０２０１】

【化４０】



【０２０２】

実施例６　（ジドデシル）ジベンゾテトラチエノアセンの合成（一般式（１ａ）のヘテロアセン誘導体の合成）

窒素雰囲気下、１００ｍｌシュレンク反応容器に、実施例５で合成した１，４－ビス（６－ドデシル－３－ブロモベンゾチエニル－２－）－２，５－ジフルオロベンゼンの粉体２８６ｍｇ（０．３２７ｍｍｏｌ）及びエーテル９ｍｌを添加し０℃に冷却した。メタル化剤としてｎ－ブチルリチウム（関東化学製１．６Ｍ）のヘキサン溶液０．５１ｍｌ（０．８２ｍｍｏｌ）を添加した。０℃で４５分間ジメタル化の熟成を行った後、－７４℃に冷却し、硫黄（和光純薬工業製）２６．８ｍｇ（０．８３５ｍｍｏｌ）を投入した。一晩かけて室温まで温度を上げた後、反応物を減圧濃縮した。残渣にＮ－メチルピロリドン３ｍｌを添加し、混合物を１７０℃で３時間加熱した（環化）。氷冷した後、水及びトルエンを添加し、得られた懸濁液を濾別し、固体を取り出した。固体をトルエン及び水で洗浄し、乾燥した。得られた粗固体をトルエンから２回再結晶精製することで目的物の鮮黄固体８８ｍｇを得た（収率３６％）。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（重トルエン，１０５℃）：δ＝８．００（ｓ，２Ｈ），７．６０（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，２Ｈ），７．５４（ｄ，Ｊ＝１．５Ｈｚ，２Ｈ），７．１０（ｄｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，１．５Ｈｚ，２Ｈ），２．６４（ｔ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，４Ｈ），１．６６（ｍ，４Ｈ），１．３４（ｍ，３６Ｈ），０．８８（ｔ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，６Ｈ）。

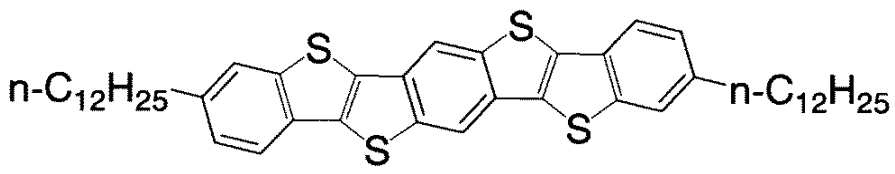
ＭＳ　ｍ／ｚ：　７３８（M^{+}－１，１００％），５８３（$M^{+}-C_{11}H_{23}$－１，３３％）。

【０２０３】

^{1}Ｈ　ＮＭＲ及びＭＳ測定より、（ジドデシル）ジベンゾテトラチエノアセンが得られたことを確認した。なお、その構造式を下記に示す。

【０２０４】

【化４１】



【０２０５】

実施例７　１，４－ビス（６－オクタデシル－３－ブロモベンゾチエニル－２－）－２，５－ジフルオロベンゼンの合成（一般式（２ｃ）のテトラハロターフェニル誘導体の合成）

１）２，３－ジブロモ－６－オクタデカノイルベンゾチオフェンの合成

ドデカノイルクロライドの代わりに、オクタデカノイルクロライド（和光純薬工業製）を用い、さらに反応を－２５℃で３日間実施した以外は実施例５の１）と同じ操作を繰り返して２，３－ジブロモ－６－オクタデカノイルベンゾチオフェンを収率２０％で合成し

た。

【０２０６】

２）２，３－ジブロモ－６－オクタデシルベンゾチオフェンの合成

実施例７の１）で合成した２，３－ジブロモ－６－オクタデカノイルベンゾチオフェンを用い、４０℃で６時間反応させる代わりに、６０℃で４時間反応させた以外は実施例５の２）と同じ操作を繰り返して２，３－ジブロモ－６－オクタデシルベンゾチオフェンを収率９９％で合成した。

【０２０７】

３）１，４－ビス（６－オクタデシル－３－ブロモベンゾチエニル－２－）－２，５－ジフルオロベンゼンの合成

実施例７の２）で合成した２，３－ジブロモ－６－オクタデシルベンゾチオフェンを用い、グリニャール化の熟成を『－７４℃、１５分間』から、『－７４℃から－２８℃まで４時間かけて行った』以外は実施例５の３）と同じ操作を繰り返して１，４－ビス（６－オクタデシル－３－ブロモベンゾチエニル－２－）－２，５－ジフルオロベンゼンを収率３３％で合成した。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，２３℃）：δ＝７．８１（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，２Ｈ），７．６５（ｓ，２Ｈ），７．４６（ｔ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，２Ｈ），７．３３（ｄｄ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，１．４Ｈｚ，２Ｈ），２．７７（ｔ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，４Ｈ），１．７０（ｍ，４Ｈ），１．２６（ｍ，６０Ｈ），０．８８（ｔ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，６Ｈ）。

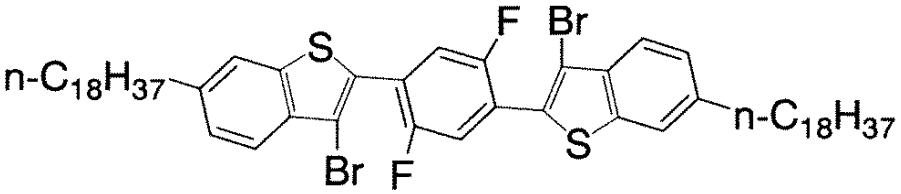
ＭＳ　ｍ／ｚ：　１０４０（Ｍ$^{+}$－１，１００％），８８０（Ｍ$^{+}$－１－２Ｂｒ，４６％），８０１（Ｍ$^{+}$－１－Ｃ$_{17}$Ｈ$_{35}$，１６％）。

【０２０８】

^{1}Ｈ　ＮＭＲ及びＭＳ測定より、１，４－ビス（６－オクタデシル－３－ブロモベンゾチエニル－２－）－２，５－ジフルオロベンゼンが得られたことを確認した。なお、その構造式を下記に示す。

【０２０９】

【化４２】



【０２１０】

実施例８　（ジオクタデシル）ジベンゾテトラチエノアセンの合成（一般式（１ａ）のヘテロアセン誘導体の合成）

１，４－ビス（６－ドデシル－３－ブロモベンゾチエニル－２－）－２，５－ジフルオロベンゼンの代わりに、実施例７で合成した１，４－ビス（６－オクタデシル－３－ブロモベンゾチエニル－２－）－２，５－ジフルオロベンゼンを用いた以外は実施例６と同じ操作を繰り返して（ジオクタデシル）ジベンゾテトラチエノアセンを収率３０％で合成した。

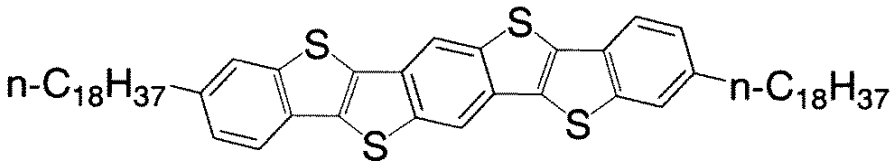
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（重トルエン，１０５℃）：δ＝８．００（ｓ，２Ｈ），７．６１（ｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，２Ｈ），７．５３（ｄ，Ｊ＝１．５Ｈｚ，２Ｈ），７．１０（ｄｄ，Ｊ＝８．３Ｈｚ，１．５Ｈｚ，２Ｈ），２．６４（ｔ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，４Ｈ），１．６６（ｍ，４Ｈ），１．３４（ｍ，６０Ｈ），０．８８（ｔ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，６Ｈ）。

ＭＳ　ｍ／ｚ：　９０７（Ｍ$^{+}$，１００％），６６７（Ｍ$^{+}$－Ｃ$_{17}$Ｈ$_{35}$－１，２９％）。

【０２１１】

^{1}Ｈ　ＮＭＲ及びＭＳ測定より、（ジオクタデシル）ジベンゾテトラチエノアセンが得られたことを確認した。なお、その構造式を下記に示す。

【０２１２】
【化４３】



【０２１３】
合成例１１　（１，２－ジドデシル－４－ブロモ－５－ヨードベンゼンの合成）
窒素雰囲気下、１００ｍｌシュレンク反応容器に合成例３で合成した１，２－ジドデシルベンゼン２．９５ｇ（７．１１ｍｍｏｌ）、過ヨウ素酸・２水和物４０２ｍｇ（１．７６ｍｍｏｌ）、ヨウ素９６０ｍｇ（３．７８ｍｍｏｌ）、酢酸１５ｍｌ、水０．８ｍｌ、及び硫酸０．１１ｍｌを添加した。６５℃で１７時間撹拌後、室温まで冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液を添加し、反応を停止させた。ジクロロメタンで抽出し、有機相を水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機相を減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し（溶媒；ヘキサン）、３．７３ｇの液体を得た。この液体にジクロロメタン２０ｍｌを添加し、０℃に冷却した。鉄粉（シグマ－アルドリッチ製）６７ｍｇ及びヨウ素１０ｍｇ（０．０４ｍｍｏｌ）を添加後、臭素０．３９ｍｌ（７．６１ｍｍｏｌ）を滴下した。０℃で６時間撹拌後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液を添加し、反応を停止させた。有機相を水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルを用いて濾過し、濾液を濃縮後、－３０℃下で２回ヘプタン再結晶精製を行い、１，２－ジドデシル－４－ブロモ－５－ヨードベンゼンを得た（３．１４ｇ、収率７１％）。
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，２２℃）：δ＝７．５９（ｓ，１Ｈ），７．３６（ｓ，１Ｈ），２．５８－２．４０（ｍ，４Ｈ），１．５７－１．４５（ｍ，４Ｈ），１．４２－１．２３（ｍ，３６Ｈ），０．９０（ｔ，Ｊ＝６．６Ｈｚ，６Ｈ）。
【０２１４】
合成例１２　（１，２－ジドデシル－５－（トリメチルシリル）エチニル－４－ブロモベンゼンの合成）
窒素雰囲気下、１００ｍｌシュレンク反応容器に合成例１１で合成した１，２－ジドデシル－４－ブロモ－５－ヨードベンゼン２．７８ｇ（４．４９ｍｍｏｌ）、トルエン２０ｍｌ、及びトリエチルアミン１５ｍｌを添加した。さらにジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（和光純薬工業製）３３．３ｍｇ（０．０４７ｍｍｏｌ）、ヨウ化銅（Ｉ）（和光純薬工業製）６．８ｍｇ（０．０３６ｍｍｏｌ）、及びトリメチルシリルアセチレン（和光純薬工業製）０．６７ｍｌ（０．４６ｇ、４．７ｍｍｏｌ）を添加した。この混合物を５０℃で７時間反応を実施した。得られた反応物にトルエン及び飽和食塩水を添加し、分相後、有機相を減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し（溶媒；ヘキサン）、１，２－ジドデシル－５－（トリメチルシリル）エチニル－４－ブロモベンゼンの黄色油状物２．２９ｇを得た（収率８６％）。
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，２２℃）：δ＝７．３１（ｓ，１Ｈ），７．２６（ｓ，１Ｈ），２．５７－２．４４（ｍ，４Ｈ），１．５８－１．４４（ｍ，４Ｈ），１．２６（ｍ，３６Ｈ），０．８８（ｔ，Ｊ＝６．９Ｈｚ，６Ｈ）、０．２８（ｓ，９Ｈ）。
ＭＳ　ｍ／ｚ：５９０（Ｍ$^{+}$，３９％），５７５（Ｍ$^{+}$－ＣＨ$_{3}$，１００％）。
【０２１５】
合成例１３　（１，２－ジドデシル－５－（トリメチルシリル）エチニル－４－メチルチオベンゼンの合成）
窒素雰囲気下、１００ｍｌシュレンク反応容器にＴＨＦ３０ｍｌを加え、－７５℃に冷却し、ｔｅｒｔ－ブチルリチウム（関東化学製、１．４６ｍｏｌ／ｌ、ペンタン溶液）４．９ｍｌ（７．２ｍｍｏｌ）を添加した。合成例１２で合成した１，２－ジドデシル－５－（トリメチルシリル）エチニル－４－ブロモベンゼン１．６６ｇ（２．８１ｍｍｏｌ）

及びＴＨＦ１２ｍｌからなる溶液をキャヌラーを用いて－７５℃下で投入した。－７５℃で４０分間撹拌した後、－７５℃でジメチルジスルフィド（シグマ－アルドリッチ製）６６９ｍｇ（７．１０ｍｍｏｌ）を添加した。－７５℃で１時間撹拌後、３Ｍ塩酸水溶液を添加し、反応を停止させた。トルエン及び水を加え分相し、トルエンで抽出した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し（溶媒；ヘキサン及びヘキサン：ジクロロメタン＝１０：１）、１，２－ジドデシル－５－（トリメチルシリル）エチニル－４－メチルチオベンゼンの薄黄色固油状物１．４５ｇを得た（収率９２％）。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，２２℃）：δ＝７．２１（ｓ，１Ｈ），６．９２（ｓ，１Ｈ），２．６２－２．４４（ｍ，４Ｈ），２．４７（ｓ，３Ｈ），１．５８－１．４４（ｍ，４Ｈ），１．２６（ｍ，３６Ｈ），０．８８（ｔ，Ｊ＝６．９Ｈｚ，６Ｈ）、０．２７（ｓ，９Ｈ）。

【０２１６】

合成例１４　（５，６－ジ（ドデシル）－２－トリメチルシリル－３－ヨードベンゾチオフェンの合成）

窒素雰囲気下、１００ｍｌシュレンク反応容器に合成例１３で合成した１，２－ジドデシル－５－（トリメチルシリル）エチニル－４－メチルチオベンゼン１．４３ｇ（２．５６ｍｍｏｌ）及びジクロロメタン２７ｍｌを添加した。得られた混合物にヨウ素７０３ｍｇ（２．７７ｍｍｏｌ）を添加し、室温で２時間撹拌した。反応混合物を室温に冷却し、亜硫酸水素ナトリウム水溶液を添加後、分相し、有機相を水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮後、５，６－ジ（ドデシル）－２－トリメチルシリル－３－ヨードベンゾチオフェンの黄色油状物１．６４ｇを得た（収率９７％）。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，２３℃）：δ＝７．６８（ｄ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，１Ｈ），７．６３（ｄ，Ｊ＝１．１Ｈｚ，１Ｈ），７．２３（ｄｄ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，１．４Ｈｚ，１Ｈ），２．７２（ｔ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，２Ｈ），１．６７（ｍ，２Ｈ），１．２５（ｍ，３０Ｈ），０．８８（ｔ、Ｊ＝８．１Ｈｚ，３Ｈ），０．４９（ｓ，９Ｈ）。

【０２１７】

合成例１５　（５，６－ジ（ドデシル）－２，３－ジヨードベンゾチオフェンの合成）

窒素雰囲気下、１００ｍｌシュレンク反応容器に合成例１４で合成した５，６－ジ（ドデシル）－２－トリメチルシリル－３－ヨードベンゾチオフェン１．６４ｇ（２．４５ｍｍｏｌ）及びジクロロメタン５０ｍｌを添加した。得られた混合物を氷冷し、１塩化ヨウ素（シグマ－アルドリッチ製、１．０ｍｏｌ／ｌ、ジクロロメタン溶液）２．７ｍｌ（２．７ｍｍｏｌ）を添加し、室温で１時間撹拌した。得られた反応混合物に亜硫酸水素ナトリウム水溶液を添加後、分相し、有機相を水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧濃縮し、残渣をヘプタンから再結晶精製し、５，６－ジ（ドデシル）－２，３－ジヨードベンゾチオフェンの白色固体１．６６ｇを得た（収率９４％）。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$，２３℃）：δ＝７．４８（ｓ，１Ｈ），７．４０（ｓ，１Ｈ），２．７６－２．６３（ｍ，４Ｈ），１．６８－１．４５（ｍ，４Ｈ），１．２６（ｍ，３０Ｈ），０．８８（ｔ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，６Ｈ）。

ＭＳ　ｍ／ｚ：７２２（Ｍ$^{+}$，１００％），５９６（Ｍ$^{+}$－Ｉ，５％），４１３（Ｍ$^{+}$－２Ｃ$_{11}$Ｈ$_{23}$＋１，８７％）。

【０２１８】

実施例９　１，４－ビス（５，６－ジドデシル－３－ヨードベンゾチエニル－２－）－２，５－ジフルオロベンゼンの合成（一般式（２ｃ）のテトラハロターフェニル誘導体の合成）

合成例１５で合成した５，６－ジ（ドデシル）－２，３－ジヨードベンゾチオフェンを用い、グリニャール化の熟成を『－７４℃、１５分間』から、『－７４℃から－３５℃まで４時間かけて行った』以外は実施例５の３）と同じ操作を繰り返して１，４－ビス（５，６－ジドデシル－３－ヨードベンゾチエニル－２－）－２，５－ジフルオロベンゼンを含む成分を収率４１％で得た。

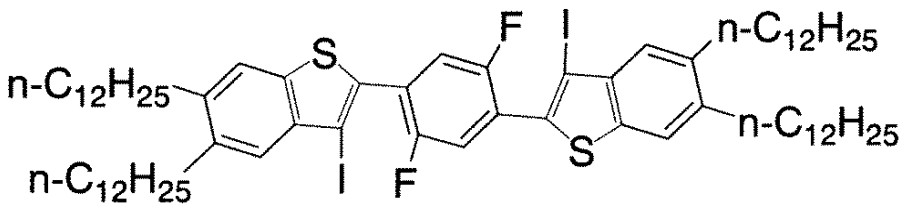
^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，２３℃）：δ＝７．７９（ｓ，２Ｈ），７．６６（ｓ，２Ｈ），７．４７（ｔ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，２Ｈ）２．７０－２．６１（ｍ，８Ｈ），１．７２－１．４９（ｍ，８Ｈ），１．２６（ｍ，７２Ｈ），０．８８（ｔ，Ｊ＝８．１Ｈｚ，１２Ｈ）。

【０２１９】

^{1}Ｈ　ＮＭＲより、１，４－ビス（５，６－ジドデシル－３－ヨードベンゾチエニル－２－）－２，５－ジフルオロベンゼンが得られたことを確認した。なお、その構造式を下記に示す。

【０２２０】

【化４４】



【０２２１】

実施例１０　（テトラドデシル）ジベンゾテトラチエノアセンの合成（一般式（１ａ）のヘテロアセン誘導体の合成）

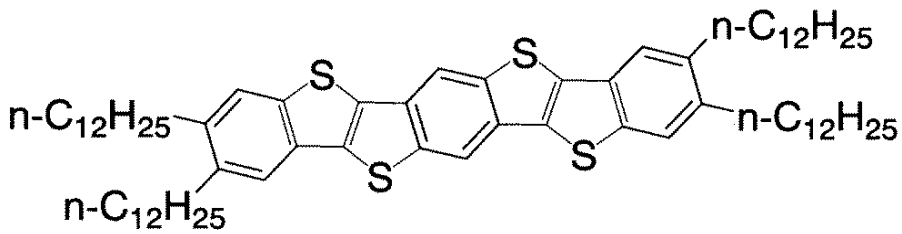
１，４－ビス（６－ドデシル－３－ブロモベンゾチエニル－２－）－２，５－ジフルオロベンゼンの代わりに、実施例９で合成した１，４－ビス（５，６－ジドデシル－３－ヨードベンゾチエニル－２－）－２，５－ジフルオロベンゼンを用い、ｎ－ブチルリチウムとエーテルの混合物に０℃で１，４－ビス（５，６－ジドデシル－３－ヨードベンゾチエニル－２－）－２，５－ジフルオロベンゼンのエーテル溶液を投入した以外は実施例６と同じ操作を繰り返して黄色の固体を得た（収率２１％）。

【０２２２】

（テトラドデシル）ジベンゾテトラチエノアセンの構造式を下記に示す。

【０２２３】

【化４５】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００２－２８０１８３（ＪＰ，Ａ）
K.Toyota,et al, Journal of Sulfur Chemistry , ２００９年, 30(3-4), pp351-359
T.Okamoto,et al , Organic Letters, ２００５年, 7(23), pp5301-5304

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ０７Ｄ ４９５／００
Ｃ０７Ｄ ３３３／００
ＣＡＳＲＥＡＣＴ／ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）