

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 9 月 9 日(09.09.2011)



(10) 国際公開番号
WO 2011/108712 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 25/22 (2006.01) C07D 333/18 (2006.01)
C07C 1/26 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)
C07C 1/32 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
C07C 5/367 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 13/62 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/055089

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 4 日(04.03.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2010-047726 2010 年 3 月 4 日(04.03.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北 8 条西 5 丁目 Hokkaido (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 保 (TAKAHASHI Tamotsu). 菅野 研一郎 (KANNO Ken-ichiro). 李 石 (LI Shi).

(74) 代理人: 小林 浩, 外(KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目 8 番 7 号

福岡ビル 9 階 阿部・井窪・片山法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

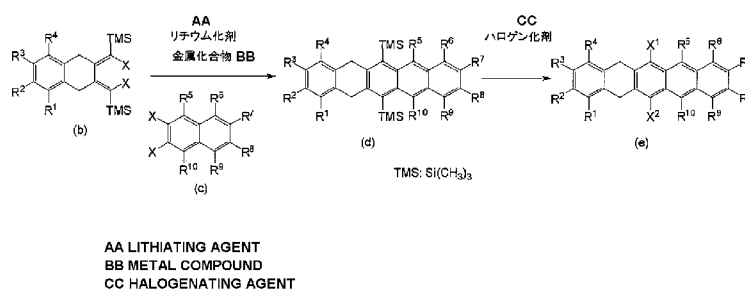
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: 6,13-DIHALOGEN-5,14-DIHYDROPENTACENE DERIVATIVE AND METHOD FOR PRODUCING 6,13-SUBSTITUTED-5,14-DIHYDROPENTACENE DERIVATIVE USING SAME

(54) 発明の名称: 6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体及びそれを用いた 6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体の製造方法



(57) Abstract: Provided are a 6,13-dihalo-5,14-dihydropentacene derivative and a method for producing the same. The 6,13-dihalo-5,14-dihydropentacene derivative [compound (e)] can be obtained by subjecting a compound (b) and a compound (c) to a cross-coupling reaction in the presence of a metal compound and a lithiating agent to thereby synthesize a compound (d) and then halogenating the compound (d). In the formula, X¹ and X² represent a halogen atom; and R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ and R¹⁰ represent a hydrogen atom, an optionally substituted C₁₋₂₀ hydrocarbon group, etc.

(57) 要約: 本発明は、6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体及びその製造方法を提供する。化合物 (b) と、化合物 (c) とを金属化合物及びリチウム化剤の存在下、クロスカップリング反応させて化合物 (d) を合成し、ハロゲン化させることにより 6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体 (化合物 (e)) を得ることができる。[式中、X¹及びX²は、ハロゲン原子であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰は、水素原子; 置換基を有していてもよいC₁~C₂₀炭化水素基等である。]

明 細 書

発明の名称：

6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体及びそれを用いた6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体の製造方法

技術分野

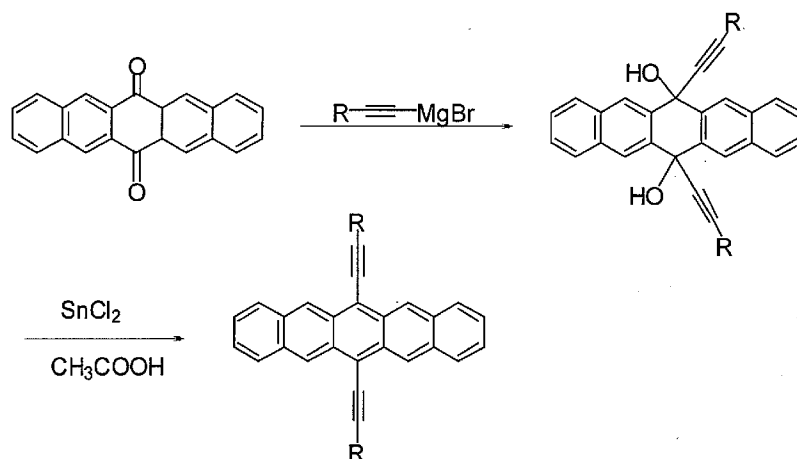
[0001] 本発明は、6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体及びそれを用いた6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体の製造方法に関する。また本発明は、6, 13-置換-ペンタセン誘導体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ペンタセンなどのポリアセン化合物は有機半導体又は有機導電性材料などの有機電子材料として注目されている。しかし、ポリアセン骨格の側鎖の任意の位置に任意の置換基を導入することは容易ではなく、より簡便な方法で目的の化合物を製造できることが求められていた。

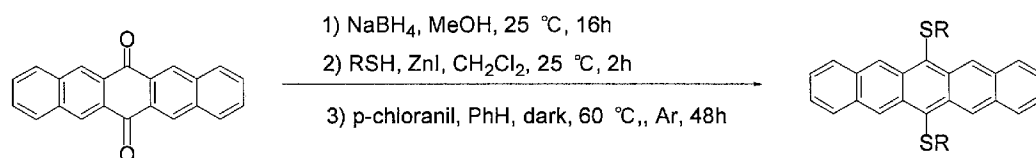
ペンタセン骨格の6位と13位に置換基を導入する方法としては、Mauldingらの方法が知られている（非特許文献1：D. R. Maulding, and Bernard G. Roberts “Electronic absorption and fluorescence of phenylethynyl-substituted acenes” J. Org. Chem., 34, 1969, pp 1734）。Mauldingらの方法では、ペンタセンキノンとグリニャール試薬を反応させることにより、ペンタセン骨格の6位及び13位に置換アルキニレン基を導入している（下記スキーム参照）。

[化1]



また、ペンタセンキノンを出発化合物としたペンタセン誘導体の合成例として、Millerらの方法も知られている（非特許文献2：Kaur, W. Jia, R. P. Kopreski, S. Selvarasah, M.R. Dokmeci, G. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller “Substituent Effects in Pentacenes: Gaining Control over HOMO–LUMO Gaps and Photooxidative Resistances” J. Am. Chem. Soc., 130, 2008, pp 16274）。Millerらの方法では、ペンタセンキノン還元して6位及び13位をヒドロキシ基に変換してから、これをアルキルチオール基で置換し、最後にクロラニルで芳香化してアルキルチオ基を導入している（下記スキーム参照）。

[化2]



[0003] しかし、これら従来の方法では、副反応が進行する場合があります、目的化合物を高収率で得られない、あるいは、単離が困難であるといった問題があっ

た。

例えば、ペンタセンキノンとチエニル基との反応では、ジオール生成の段階でチエニル基の置換基によっては2つのチエニル基が同じ側に転移する反応が進行することがある（非特許文献3：N. Vets, M. Smet, W. Dehaen, “Reduction versus Rearrangement of 6,13-Dihydro-6,13-diarylpentacene-6,13-diols Affording 6,13- and 13,13-Substituted Pentacene Derivatives, Substituted Nephthacaenes and Pentacenes” SYNLETT 2005, pp 0217）。

また、ペンタセンキノンとフェニルグリニャールとの反応では、ペンタセンの6位及び13位のカルボニルではなく、隣接する環を攻撃する1,4-付加反応が進行し、2番目の環にフェニル基が結合する（非特許文献4：G. F. H. Allen, A. Bell “Action of Grignard Reagents on Certain Pentacene quinones, 6,13-Diphenylpentacene” J. Am. Chem. Soc., , 64, 1942 pp 1253）。

さらに、ペンタセンの6位及び13位にアルキル基を導入しようとして、アルキルリチウム又はアルキルグリニャールを反応させようとする、異性化反応が進行してしまい、目的化合物が全く得られないことが良く知られており、この従来のペンタセンキノンを用いる方法ではアルキル基の導入に成功した例はない。

- [0004] これに対し、本願発明者らは、アルキル置換基を持つ原料を合成し、ジヨード化合物をカップリング反応させることにより、ペンタセン骨格を形成するという新しい提案を行い、上記のアルキル基の問題を回避することができることを提案し、実際にアルキル基をペンタセンの6位及び13位に導入できることを報告した（非特許文献5：T. Takahashi, K. Kashima, S. Li, K. Nakajima, K. Kanno “Isolation of 6,13-Dipropylpentacene and its tautomerization” J. Am. Chem. Soc., 129, 2007, pp 15752）。

先行技術文献

非特許文献

- [0005] 非特許文献1：D. R. Maulding, and Bernard G. Roberts “Electronic abso

orption and fluorescence of phenylethynyl-substituted acenes” J. Org. Chem., 34, 1969, pp 1734

非特許文献2: Kaur, W. Jia, R. P. Kopreski, S. Selvarasah, M.R. Dokmeci, G. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller “Substituent Effects in Pentacenes: Gaining Control over HOMO-LUMO Gaps and Photooxidative Resistances” J. Am. Chem. Soc., 130, 2008, pp 16274

非特許文献3: N. Vets, M. Smet, W. Dehaen, “Reduction versus Rearrangement of 6,13-Dihydro-6,13-diarylpentacene-6,13-diols Affording 6,13- and 13,13-Substituted Pentacene Derivatives, Substituted Naphthacenes and Pentacenes” SYNLETT 2005, pp 0217

非特許文献4: G.F.H. Allen, A. Bell “Action of Grignard Reagents on Certain Pentacenequinones, 6,13-Diphenylpentacene” J. Am. Chem. Soc., 64, 1942 pp 1253

非特許文献5: T. Takahashi, K. Kashima, S. Li, K. Nakajima, K. Kanno “Isolation of 6,13-Dipropylpentacene and its tautomerization” J. Am. Chem. Soc., 129, 2007, pp 15752

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したように、ペンタセン骨格の6位と13位に置換基を持つペンタセン誘導体をより簡便な方法で、高選択的に製造する方法が求められている。

課題を解決するための手段

[0007] 上述したように、本願発明者らは、ジヨード化合物をカップリング反応させることにより、従来技術の問題点を解決してアルキル基をペンタセンの6位及び13位に導入できることを既に報告している。しかし、この方法では、ペンタセン骨格を形成する前の原料に置換基を導入している。ペンタセン骨格を形成した後に任意の置換基を導入することができれば、製造方法としてはより簡便になり、応用範囲が広がる。

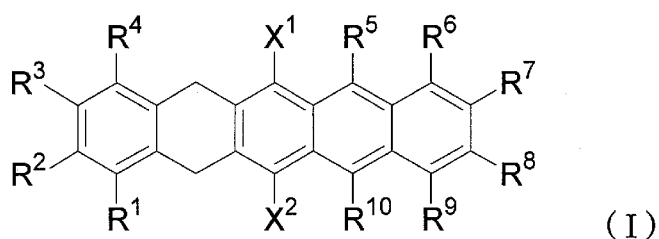
そこで、本願発明者は上記課題を解決するために鋭意検討したところ、ま

ず、6位と13位がハロゲン原子で置換された6, 13-ジハロゲンジヒドロペンタセン誘導体を合成し、これを種々の有機金属化合物とクロスカップリング反応させることで、5, 14-ジヒドロペンタセン化合物の6位及び13位に様々な置換基を高選択的に導入できることを見出した。さらに、得られた6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体を芳香族化することで、6位及び13位に任意の置換基を持つペンタセン誘導体を高選択的に製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明は、以下に示した6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体及びそれを用いた6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体の製造方法ならびに6, 13-置換-ペンタセン誘導体の製造方法等に関するものである。

[0009] [1] 下記式 (I) :

[化3]



[式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子であり、 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、同一又は異なって、水素原子；置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシ基；置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリアルオキシカルボニル基；置換基を有してもよいカルバモイル基；置換基を有してもよいアミノ基又は置換基を有してもよいシリル基であり、前記炭化水素基、アルコキシ基、アリアルオキシ基

、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものである。]

で示される6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体。

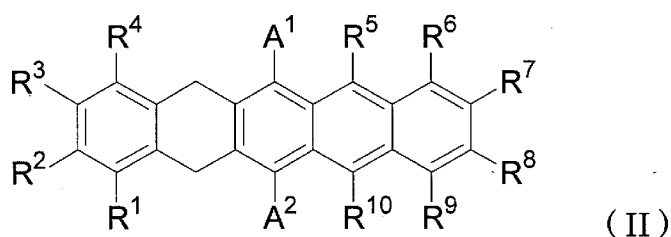
[2] X^1 及び X^2 が、ヨウ素原子である、[1]記載の誘導体。

[3] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} が、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリール基又は置換基を有していてもよいシリル基である、[1]又は[2]記載の誘導体。

[4] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} が、水素原子である、[1]～[3]のいずれか1項記載の誘導体。

[0010] [5] 下記式 (I I)：

[化4]



[式中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよいヘテロアリール基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換

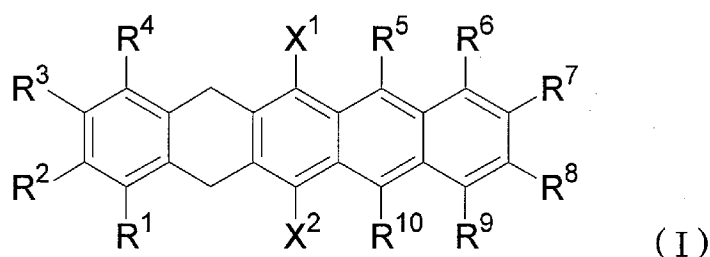
基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭化水素基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものであり、

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、同一又は異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものである。]

で示される6，13-置換-5，14-ジヒドロペンタセン誘導体の製造方法であって、

下記式（I）：

[化5]

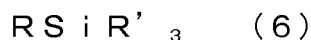


[式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、前記式 (I I) におけるものと同一である。]

で示される6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体と、前記式 (I I) で定義した A^1 又は A^2 を含む有機金属化合物とを遷移金属触媒の存在下で反応させる工程を含む、方法。

[6] 前記有機金属化合物が、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物及び有機シリル化合物からなる群から選ばれるものである、[5] 記載の方法。

[7] 前記有機金属化合物が、式 (1) ~ (6) で示される化合物のいずれかである、[5] 又は [6] 記載の方法。



[式中、Rは、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、前記式 (I I) で定義した A^1 又は A^2 であり、Yは、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子又はヒドロキシ基であり、 R' は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基である。]

[8] 前記遷移金属触媒は、ニッケル錯体又はパラジウム錯体を含むものである、[5] ~ [7] のいずれか1項に記載の方法。

[9] A^1 及び A^2 が、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基、置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリール基又は置換基を有していてもよいヘ

テロアリール基である、[5]～[8]のいずれか1項記載の方法。

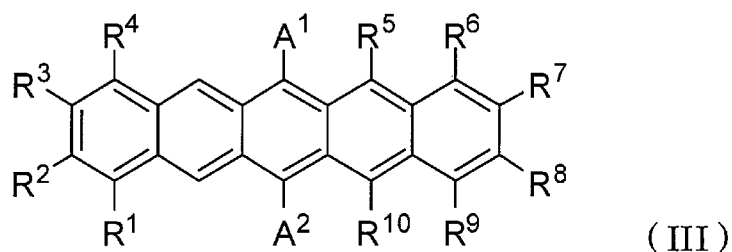
[10] X^1 及び X^2 が、ヨウ素原子である、[5]～[9]のいずれか1項記載の方法。

[11] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} が、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1\sim C_{20}$ アルキル基；置換基を有していてもよい $C_6\sim C_{20}$ アリール基又は置換基を有していてもよいシリル基である、[5]～[10]のいずれか1項記載の方法。

[12] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} が、水素原子である、[5]～[11]のいずれか1項記載の方法。

[0011] [13] 下記式 (III)：

[化6]



[式中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、置換基を有していてもよい $C_1\sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよいヘテロアリール基；置換基を有していてもよい $C_1\sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6\sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1\sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6\sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1\sim C_{10}$ 炭化水素基、ヘテロ

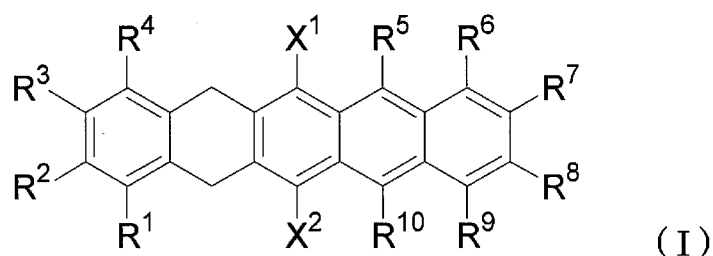
アリール基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものであり、

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、同一又は異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものである。]

で示される6，13-置換-ペンタセン誘導体の製造方法であって、

下記式（I）：

[化7]



[式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10}

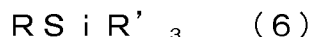
は、前記式 (I I I) におけるものと同一である。]

で示される 6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体と、前記式 (I I I) で定義した A^1 又は A^2 を含む有機金属化合物とを遷移金属触媒の存在下で反応させる工程と、

前記工程で得られた化合物を、脱水素試薬の存在下、芳香族化する工程とを含む、方法。

[14] 前記有機金属化合物が、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物及び有機シリル化合物からなる群から選ばれるものである、[13] 記載の方法。

[15] 前記有機金属化合物が、式 (1) ~ (6) で示される化合物のいずれかである、請求項 13 又は 14 記載の方法。



[式中、Rは、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、前記式 (I I I) で定義した A^1 又は A^2 であり、Yは、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子又はヒドロキシ基であり、R' は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基である。]

[16] 前記遷移金属触媒は、ニッケル錯体又はパラジウム錯体を含むものである、[13] ~ [15] のいずれか 1 項に記載の方法。

[17] A^1 及び A^2 が、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基、置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基である、[13] ~ [16] のいずれか 1 項記載の方法。

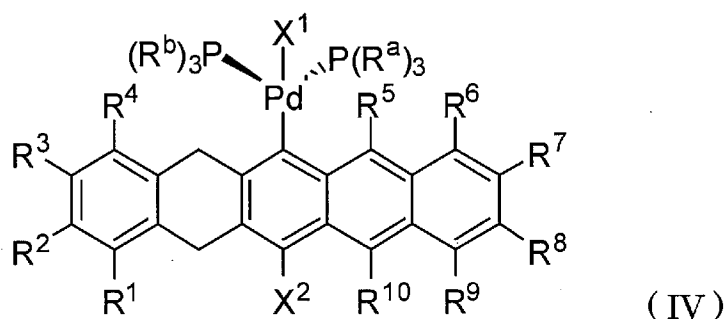
[18] X^1 及び X^2 が、ヨウ素原子である、[13] ~ [17] のいずれか 1 項記載の方法。

[19] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} が、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリール基又は置換基を有していてもよいシリル基である、[13] ~ [18] のいずれか 1 項記載の方法。

[20] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} が、水素原子である、[13] ~ [19] のいずれか 1 項記載の方法。

[0012] [21] 下記式 (IV)：

[化8]



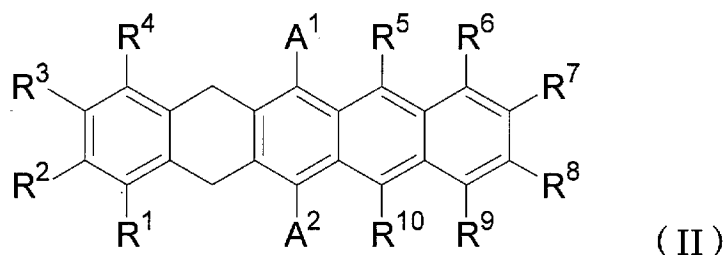
[式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基

、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものであり、 R^a 及び R^b は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基又は $C_6 \sim C_{20}$ アリール基である。]

で示される錯体化合物。

[22] 下記式 (I I) :

[化9]



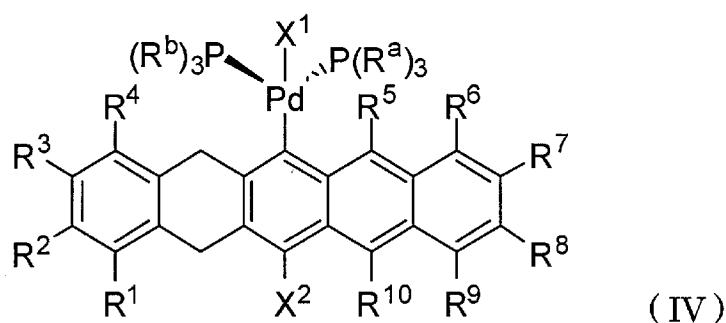
[式中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよいヘテロアリール基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭化水素基、ヘテロアリール基；アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものであり、

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、同一又は異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものである。]

で示される6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体の製造方法であって、

下記式（IV）：

[化10]



[式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、前記式（I I）におけるものと同一であり、 R^a 及び R^b は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基又は $C_6 \sim C_{20}$ アリール基である。]

で示される錯体化合物と、前記式 (I I) で定義した A^1 又は A^2 を含む有機金属化合物とを反応させる工程を含む、方法。

発明の効果

- [0013] 本発明は、新規な化合物である 6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体を提供する。本発明の 6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体を用いることにより、6 位及び 13 位に様々な置換基を持つ 6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体をより簡便な方法で製造することができる。更には、6 位及び 13 位に様々な置換基を持つ 6, 13-置換-ペンタセン誘導体をより簡便な方法で製造することができる。本発明の製造方法によれば、目的の化合物を高選択的に製造することができる。本発明はまた、上記製造方法における中間体及び該中間体を用いた 6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体の製造方法を提供する。

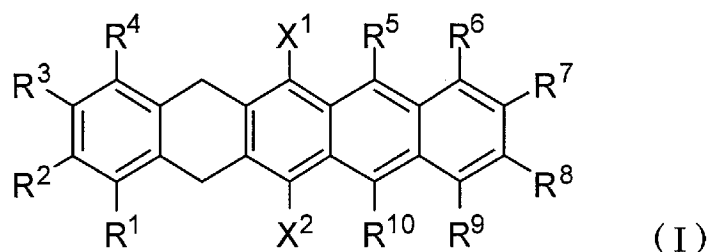
図面の簡単な説明

- [0014] [図1] 本発明の錯体化合物の X 線構造解析結果を示した図である (実施例 7)。

発明を実施するための形態

- [0015] 以下、本発明のジハロゲン化ジヒドロペンタセン誘導体及びそれを用いた 6, 13 位置換ジヒドロペンタセン誘導体の製造方法ならびに 6, 13 位置換ペンタセン誘導体等について詳しく説明する。
- [0016] [1] 6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体
- 本発明の 6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体は、下記式 (I) で示される化合物である。

[化11]



[式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子であり、 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、同一又は異なって、水素原子；置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有してもよいカルバモイル基；置換基を有してもよいアミノ基又は置換基を有してもよいシリル基であり、前記炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものである。]

[0017] 本発明の6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体は、6位及び13位にハロゲン原子を持ち、5位及び14位以外の側鎖に任意の置換基 $R^1 \sim R^{10}$ を有している。本発明の6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体は、5位及び14位がジヒドロ化しているために有機溶媒への溶解性がよく、本発明の6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体の6位及び13位に任意の置換基を高選択的に導入することができる。

- [0018] 本明細書において、「ハロゲン原子」は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。中でも、臭素またはヨウ素が好ましい。
- [0019] 本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」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。 $C_1 \sim C_{20}$ 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。「 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基」には、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルジエニル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルキル基、 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルケニル基、($C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル) $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基などが含まれる。
- [0020] 本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基」は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることがより好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であることが更に好ましい。アルキル基の例としては、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデカニル等を挙げることができる。
- [0021] 本明細書において、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基であることが更に好ましい。アルケニル基の例としては、制限するわけではないが、ビニル、アリル、プロペニル、イソプロペニル、2-メチルー1-プロペニル、2-メチルアリル、2-ブテニル等を挙げることができる。
- [0022] 本明細書において、「 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルキニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基であることが更に好ましい。アルキニル基の例としては、制限するわけではないが、エチニル、プロピニル、ブチニル等を挙げることができる。また特に制限するわけではないが、トリイソプロピルシリル基などのシリル基を置換基に有するアルキニル基などを挙げることができる。
- [0023] 本明細書において、「 $C_4 \sim C_{20}$ アルキルジエニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ アル

キルジエニル基であることが好ましく、 $C_4 \sim C_6$ アルキルジエニル基であることが更に好ましい。アルキルジエニル基の例としては、制限するわけではないが、1, 3-ブタジエニル等を挙げることができる。

[0024] 本明細書において、「 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基」は、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール基であることが好ましい。アリール基の例としては、制限するわけではないが、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、インデニル、ビフェニリル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

[0025] 本明細書において、「 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基」は、 $C_7 \sim C_{12}$ アルキルアリール基であることが好ましい。アルキルアリール基の例としては、制限するわけではないが、o-トリル、m-トリル、p-トリル、2, 3-キシリル、2, 4-キシリル、2, 5-キシリル、o-クメニル、m-クメニル、p-クメニル、メシチル等を挙げることができる。

[0026] 本明細書において、「 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基」は、 $C_7 \sim C_{12}$ アリールアルキル基であることが好ましい。アリールアルキル基の例としては、制限するわけではないが、ベンジル、フェネチル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、1-ナフチルメチル、2-ナフチルメチル、2, 2-ジフェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル等を挙げることができる。

[0027] 本明細書において、「 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルキル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルキル基であることが好ましい。シクロアルキル基の例としては、制限するわけではないが、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等を挙げることができる。

[0028] 本明細書において、「 $C_4 \sim C_{20}$ シクロアルケニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ シクロアルケニル基であることが好ましい。シクロアルケニル基の例としては、制限するわけではないが、シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等を挙げることができる。

[0029] 本明細書において、「 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基であることがより好ましい。

。「C₁～C₂₀アルコキシ基」の例としては、制限するわけではないが、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ等がある。

[0030] 本明細書において、「C₆～C₁₈アリールオキシ基」は、C₆～C₁₂アリールオキシ基であることが好ましい。アリールオキシ基の例としては、制限するわけではないが、フェニルオキシ、ナフチルオキシ、ビフェニルオキシ等を挙げることができる。

[0031] 本明細書において、「C₁～C₂₀アルコキシカルボニル基」は、C₁～C₁₀アルコキシカルボニル基であることが好ましく、C₁～C₆アルコキシカルボニル基であることがより好ましい。アルコキシカルボニル基の例としては、制限するわけではないが、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2-メトキシエトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル等を挙げることができる。

[0032] 本明細書において、「C₆～C₂₀アリールオキシカルボニル基」は、C₆～C₁₂アリールオキシカルボニル基であることが好ましく、C₆～C₁₀アリールオキシカルボニル基であることがより好ましい。アリールオキシカルボニル基の例としては、制限するわけではないが、フェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル、フェニルフェノキシカルボニル等を挙げることができる。

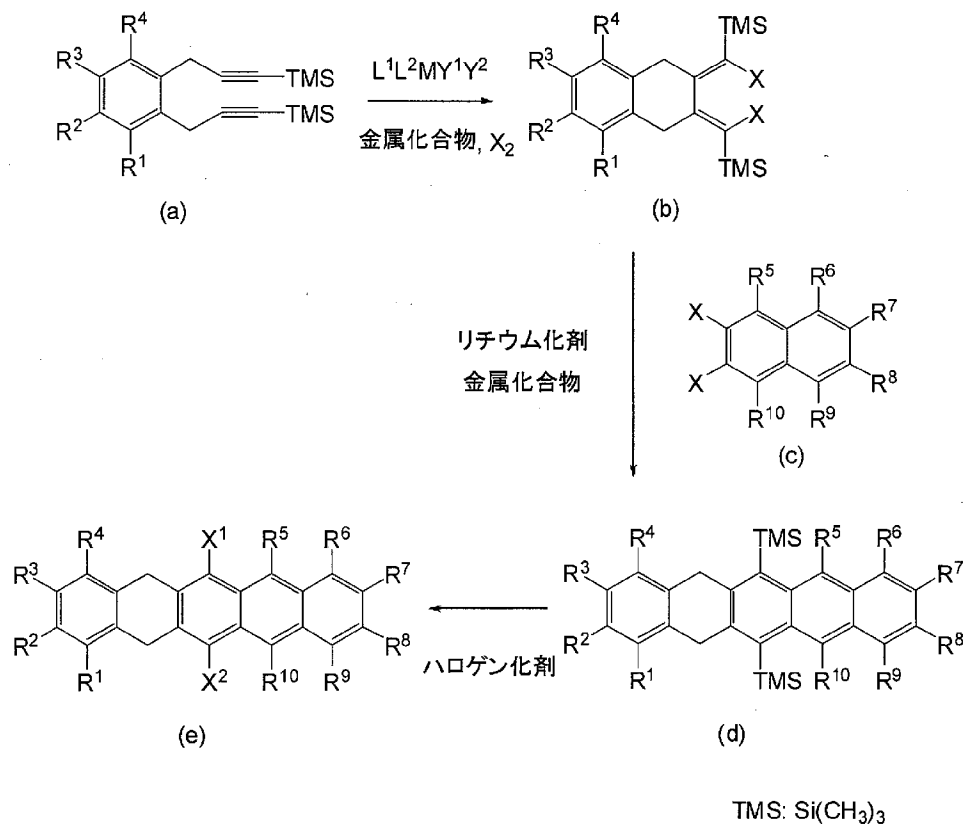
[0033] また、本明細書において、「ヘテロアリール基」は、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子から選択される1個、2個又は3個のヘテロ原子を含有する単環式、多環式又は縮合環式ヘテロアリール基である。中でも、5員又は6員の単環式ヘテロアリール基及びそれらが単結合で結合した多環式ヘテロアリール基が好ましい。ヘテロアリール基の例としては、イミダゾリル、ピリジル、フリル、ピロリル、チオフェニル、ビチオフェニルなどが挙げられる。

[0034] 本明細書において、炭化水素基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、C₁～C₁₀炭化水素基、C₁～C₁₀アルコキシ基、C₆～C₁₂アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選

れる。これらの置換基の数は、1または2以上であってもよい。

- [0035] 本明細書において、「置換基を有していてもよいカルバモイル基 ($-\text{C}(\text{=O})\text{NH}_2$)」の例としては、制限するわけではないが、モノ- $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル-カルバモイル (メチルカルバモイル、エチルカルバモイルなど)、ジ- $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル-カルバモイル (ジメチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、エチルメチルカルバモイルなど) 等を挙げることができる。
- [0036] 本明細書において、「置換基を有していてもよいアミノ基」の例としては、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好ましく挙げられる。
- [0037] 本明細書において、「置換基を有していてもよいシリル基」の例としては、ジメチルシリル、ジエチルシリル、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、トリイソプロピル等が好ましく挙げられる。
- [0038] 本発明の一実施態様として、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} が、それぞれ互いに独立して、同一又は異なって、水素原子、置換基を有していてもよい $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキル基又は置換基を有していてもよい $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ アリール基が好ましく、中でも、水素原子が好ましい。
- [0039] 本発明の6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体は、公知の反応を組み合わせることにより合成することができる。例えば、本発明の6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体は、下記の合成スキームに従って合成することができる。

[化12]



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 X^1 及び X^2 は、上記の意味を有する。 X は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子を示し； M は、周期表の第3族～第5族又はランタニド系列の金属を示し； L^1 及び L^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、アニオン性配位子を示し、ただし、 L^1 及び L^2 は、架橋されていてもよく； Y^1 及び Y^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、脱離基を示す。]

[0040] まず、化合物 (a) と、 $L^1L^2MY^1Y^2$ で示される有機金属化合物とを、金属化合物及びハロゲン単体 X_2 の存在下で反応させて、化合物 (b) を得る。ジイン化合物及び $L^1L^2MY^1Y^2$ で示される有機金属化合物からのジハロゲン化合物の生成については、例えば、Takahashi et al., Tetrahedron Letters, Vol. 38, No. 23, pp. 4099-4102 (1997) 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。

- [0041] $L^1 L^2 M Y^1 Y^2$ で示される有機金属化合物において、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。
- [0042] 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。アニオン性配位子としては、非局在化環状 η^5 -配位系配位子、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基又はジアルキルアミド基が好ましい。中でも、非局在化環状 η^5 -配位系配位子が好ましい。非局在化環状 η^5 -配位系配位子としては、好ましく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が挙げられる。
- [0043] 置換シクロペンタジエニル基としては、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、2-メチルインデニル、2-メチル-4-フェニルインデニル、テトラヒドロインデニル、ベンゾインデニル、フルオレニル、ベンゾフルオレニル、テトラヒドロフルオレニル及びオクタヒドロフルオレニルが挙げられる。
- [0044] 非局在化環状 η^5 -配位系配位子は、非局在化環状 π 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族の元素などの1つ以上のヘテロ原子を含むことができる。
- [0045] 非局在化環状 η^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 、 $CH(CH_3)CH_2$ 、 $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2Si$ 、 $(C$

$\text{H}_3)_2\text{Ge}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{Si}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}$ 、 $(\text{CH}_2)_4\text{Si}$ 、 $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{o-C}_6\text{H}_4$ 又は2、2' - $(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ が挙げられる。

[0046] Y^1 及び Y^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一または異なって、脱離基を示す。脱離基としては、例えば、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子； n -ブチル基等の C_1 - C_{20} アルキル基；フェニル基等の C_6 - C_{20} アリール基等が含まれる。中でも、ハロゲン原子が好ましい。

[0047] なお、 $\text{L}^1\text{L}^2\text{MY}^1\text{Y}^2$ で示される有機金属化合物として、ビス（シクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム；ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム；ビス（ブチルシクロペンタジエニル）ジクロロジルコニウム；ビス（インデニル）ジクロロジルコニウム；ビス（フルオレニル）ジクロロジルコニウム；（インデニル）（フルオレニル）ジクロロジルコニウム；ビス（シクロペンタジエニル）ジクロロチタン；（ジメチルシランジイル）ビス（インデニル）ジクロロジルコニウム；（ジメチルシランジイル）ビス（テトラヒドロインデニル）ジクロロジルコニウム；（ジメチルシランジイル）（インデニル）ジクロロジルコニウム；（ジメチルシランジイル）ビス（2-メチルインデニル）ジクロロジルコニウム；（ジメチルシランジイル）ビス（2-エチルインデニル）ジクロロジルコニウム；（ジメチルシランジイル）ビス（2-メチルー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-エチルー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-メチルー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-エチルー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-メチルー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を用いる場合は、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などの強塩基で還元してから、あるいは、ジハロゲノ体をジアルキル体に変換してから用いることが好ましい。

- [0048] $L^1 L^2 M Y^1 Y^2$ で示される有機金属化合物の使用量は、化合物（a）1モルに対して、0.1～10モルが好ましく、0.5～3モルがより好ましく、0.5～2モルが更に好ましい。
- [0049] 反応に用いられる金属化合物としては、周期表第4～15族の金属化合物であることが好ましい。金属化合物は、CuClのような塩であってもいい、有機金属錯体であってもよい。
- [0050] 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。）などの金属塩が用いられる。
- [0051] 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、ビ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'-ビピリジン）ニッケル、PdCl₂（2，2'-ビピリジン）が挙げられる。特にクロスカップリング反応の触媒として使用されているニッケル錯体、パラジウム錯体が望ましい。
- [0052] 金属化合物の使用量は、化合物（a）1モルに対して、0.0001～10モルが好ましく、0.001～3モルがより好ましく、0.01～1モルが更に好ましい。
- [0053] ハロゲン単体X₂としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、中でも、ヨウ素が好ましい。ハロゲン単体X₂は、化合物（a）1モルに対し1モル乃至若干過剰モル量で用いることが好ましい。
- [0054] 反応は好ましくは、-80℃～200℃の温度範囲で行われ、より好ましくは-50℃～100℃の温度範囲で行われ、特に好ましくは-20℃～80℃の温度範囲で行われる。反応は常圧下で行うことが望ましいが、場合に

よっては加圧下又は減圧下で操作することもできる。また、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行うことができる。

[0055] 反応溶媒は、脂肪族又は芳香族の溶媒が用いられる。例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル；塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；*o*-ジクロロベンゼン等の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。

[0056] 次に、化合物（b）にリチウム化剤を作用させ、金属化合物の存在下、化合物（c）とカップリング反応させて、化合物（d）を得る。

[0057] 上記反応にあたっては、化合物（b）1モルに対し1モル乃至若干の過剰モル量の化合物（c）を反応させることにより、化合物（d）を得ることができる。化合物（c）は、公知であり、例えば、Takahashi et al., J. Am. Chem. Soc., 2002, 124 (4), pp 576を参照することにより容易に合成することができる。また、市販品を用いてもよい。

[0058] リチウム化剤としては、アルキルリチウム、アリールリチウム等のC₁～C₂₀炭化水素リチウムが好ましい。例えば、ブチルリチウム等のC₁～C₆アルキルリチウム、フェニルリチウム等のC₆～C₂₀アリールリチウムが好適に用いられる。

[0059] 金属化合物としては、前述したものと同一ものを用いることができる。中でも、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。）などの金属塩が好ましい。金属化合物の使用量は、ジリチオ体1モルに対して、0.01～100モルが好ましく、0.1～10モルがより好ましく、0.1～3モルが更に好ましい。

[0060] 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。安定化剤の使用量は、ジリチオ体1モルに対して、0.01～100モルが好ましく、

0. 1～10モルがより好ましく、0. 1～3モルが更に好ましい。

[0061] 反応温度は、 -80°C ～ 200°C が好ましく、 -50°C ～ 100°C が更に好ましく、 -20°C ～ 80°C が更になお好ましい。また、反応は常圧下で行うことが望ましいが、場合によっては加圧下又は減圧下で操作することもできる。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行うことができる。反応溶媒は、脂肪族又は芳香族の溶媒が用いられる。反応溶媒の具体例としては、前記工程で例示したものを参照できる。

[0062] 次いで、化合物（d）にハロゲン化剤を作用させて本発明の化合物（e）を得ることができる。

[0063] ハロゲン化剤としてはN-クロロスクシンイミド（NCS）、N-ブロモスクシンイミド（NBS）、N-ヨードスクシンイミド（NIS）、一塩化ヨウ素等を例示することができる。

[0064] 反応温度は、 -78°C ～ 150°C が好ましく、 -78°C ～ 50°C が更に好ましく、 -78°C ～ 30°C が更になお好ましい。また、反応は常圧下で行うことが望ましいが、場合によっては加圧下又は減圧下で操作することもできる。反応溶媒は、脂肪族又は芳香族の溶媒が用いられる。反応溶媒の具体例としては、前記工程で例示したものを参照できる。

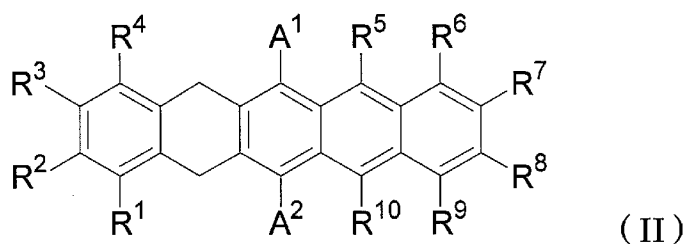
[0065] 例えば、ジクロロメタン等の溶媒中で、化合物（d）1モルに対し1モル乃至若干の過剰モル量のハロゲン化剤を反応させることによって化合物（e）を得ることができる。

[0066] 各工程において反応終了後は、必要に応じて通常の有機合成反応で用いられる単離・精製法により反応混合物から目的の化合物を得ることができる。

[0067] [2] 6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体の製造方法

次に、本発明の6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体の製造方法について説明する。本発明の6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体の製造方法は、下記式（II）：

[化13]



[式中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよいヘテロアリール基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭化水素基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものであり、

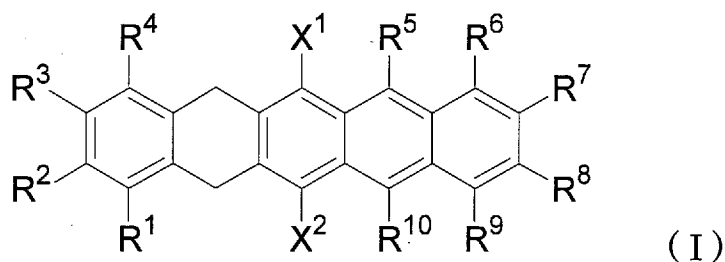
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基

であり、前記炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものである。]

で示される6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体の製造方法であって、

下記式 (I) :

[化14]



[式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、前記式 (I I) におけるものと同一である。]

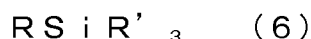
で示される6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体と、前記式 (I I) で定義した A^1 又は A^2 を含む有機金属化合物とを遷移金属触媒の存在下で反応させる工程を含む。

[0068] 上記のとおり、本発明においては、式 (I) で示される6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体を、 A^1 又は A^2 を含む有機金属化合物と遷移金属触媒の存在下、カップリング反応させることにより、目的の化合物 (式 (I I) で示される化合物) を製造する。式 (I) で示される6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体は、前記「A. 6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体」で述べた

ものを用いることができる。

[0069] A^1 又は A^2 を含む有機金属化合物としては、クロスカップリング反応により式（I）で示される化合物の6位及び13位にそれぞれ A^1 及び A^2 を付与することができるものであれば特に制限されなく、ケイ素及びホウ素などの半金属の化合物も包含される。例えば、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物及び有機シリル化合物等が挙げられる。

[0070] 例えば、本反応に用いられる A^1 又は A^2 を含む有機金属化合物としては、下記式（1）～（6）で示される化合物を用いることが好ましい。



[式中、Rは、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、式（I I）で定義した A^1 又は A^2 であり、Yは、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子又はヒドロキシ基であり、 R' は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基である。]

[0071] これらの中でも、有機金属化合物としては、 $R_3 Al$ 、 $R Zn Cl$ 、 $R Mg Br$ 、 $R B (OH)_2$ 、 $R Si (CH_3)_3$ 、 $R Si (CH(CH_3)_2)_3$ が特に好ましい。 A^1 又は A^2 を含む有機金属化合物は、本発明の目的を阻害しない限り、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。導入しようとする置換基 A^1 及び A^2 が異なる場合は、 A^1 を含む有機金属化合物と A^2 を含む有機金属化合物とを用いることが好ましい。

[0072] 上記反応にあたっては、式（I）で示される化合物1モルに対し等量乃至若干の過剰量（1～10当量が好ましく、1～5当量がより好ましい。）の有機金属化合物を反応させることにより、目的の化合物（式（I I）で示さ

れる化合物)を得ることができる。

- [0073] 上記反応は、触媒量の遷移金属（例えば、Pd、Cu、NiまたはW）を含有する触媒（遷移金属触媒）の存在下で行う。遷移金属触媒としては、Pd(0)有機錯体、Pd(II)塩またはその有機錯体が好ましい。具体的には、パラジウム／カーボン、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、塩化パラジウム(II)、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル(II)、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム(II)、ジクロロ（2, 2'-ビピリジン）ニッケル等が挙げられる。

遷移金属触媒の使用量は、式(I)で示される化合物1モルに対し、0.5モル以下であることが好ましく、0.0001モル～0.5モルであることがより好ましく、0.001モル～0.2モルであることが更に好ましい。

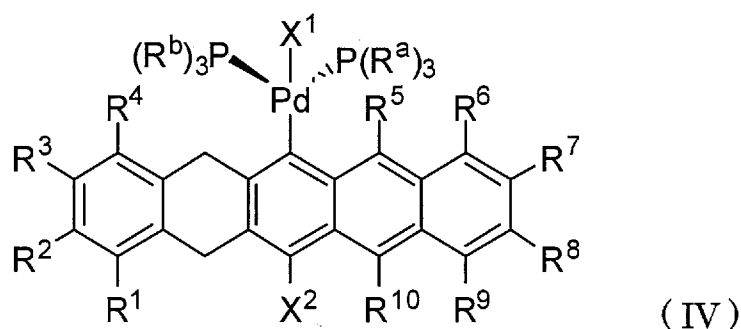
- [0074] 反応温度は、-80℃～200℃が好ましく、-50℃～100℃がより好ましく、-20℃～80℃が更に好ましい。また、反応は常圧下で行うことが望ましいが、場合によっては加圧下又は減圧下で操作することもできる。反応は継続的に又はバッチ式で、一段階又はそれより多段階で行うことができる。

- [0075] 反応溶媒は、脂肪族又は芳香族の溶媒が用いられる。例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル；塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；o-ジクロロベンゼン等の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。

- [0076] 反応終了後は、必要に応じて通常の有機合成反応で用いられる単離・精製法により反応混合物から目的の化合物である6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体を得ることができる。この6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体を、後述するとおり、常法に従って、芳香族化することで、6, 13-置換ペンタセン誘導体を容易に得ることができる。

- 。
- [0077] 本発明によれば、クロスカップリング反応の特徴を利用して、高選択的に目的の化合物を得ることができる。
- [0078] 本発明の一実施態様では、 A^1 及び A^2 が、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基、置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基であることが好ましい。
- [0079] また、本発明の一実施態様では、 X^1 及び X^2 が、ヨウ素原子であることが好ましい。
- [0080] さらに、本発明の一実施態様では、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} が、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリール基又は置換基を有していてもよいシリル基であることが好ましい。
- [0081] また、本発明の一実施態様では、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} が、水素原子であることが好ましい。
- [0082] 本発明の一実施態様では、前記式（I）で示される6，13-ジハロゲン-5，14-ジヒドロペンタセン誘導体と有機金属錯体とを反応させて下記式（IV）で示される錯体化合物を生成した後、 A^1 又は A^2 を含む有機金属化合物を反応させて目的の化合物を生成してもよい。

[化15]



[式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子であり、 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、同一又は異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものであり、 R^a 及び R^b は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基又は $C_6 \sim C_{20}$ アリール基である。]

[0083] 有機金属錯体としては、Pd (0) 有機錯体、Pd (II) 塩またはその有機錯体が好ましい。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（II）などが好ましく挙げられる。

有機金属錯体を、式（I）で示される化合物 1 モルに対し等量乃至若干の過剰量の有機金属化合物を反応させることにより、目的の化合物（式（IV）で示される化合物）を得ることができる。また、得られた化合物に更にトリアルキルホスフィン又はトリアリールホスフィンなどを反応させることにより目的の化合物（式（IV）で示される化合物）を得ることもできる。

[0084] 反応溶媒は、脂肪族又は芳香族の溶媒が用いられる。例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル；塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；*o*-ジクロロベンゼン等の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。

[0085] 反応終了後は、必要に応じて通常の有機合成反応で用いられる単離・精製
法により反応混合物から目的の化合物（式（I V）で示される化合物）を得
ることができる。

[0086] 得られた式（I V）で示される化合物に、前述したA¹又はA²を含む有機
金属化合物をクロスカップリング反応させることにより、式（I I）で示さ
れる6，13-置換-5，14-ジヒドロペンタセン誘導体を得ることがで
きる。

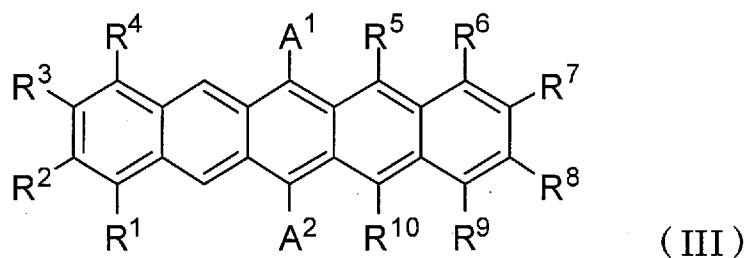
A¹又はA²を含む有機金属化合物の使用量は、式（I V）で示される化合
物1モルに対し等量乃至若干の過剰量が好ましく、1～10当量がより好ま
しく、1～5当量が更に好ましい。

反応溶媒は、前記反応において用いたものと同じものを使用することがで
きる。

[0087] [3] 6，13-置換-ペンタセン誘導体の製造方法

次に、本発明の6，13-置換-ペンタセン誘導体の製造方法について説
明する。本発明の6，13-置換-ペンタセン誘導体の製造方法は、下記式
（I I I）：

[化16]



[式中、A¹及びA²は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、置換

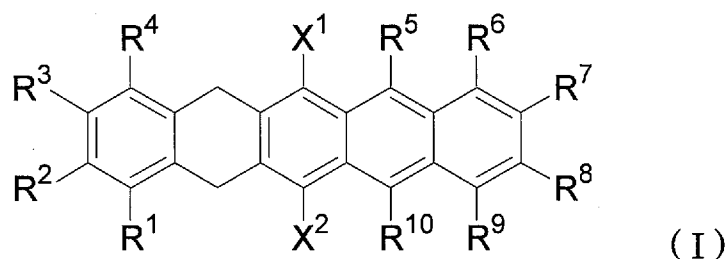
基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものであり、

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、同一又は異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものである。]

で示される6， 13－置換－ペンタセン誘導体の製造方法であって、

下記式（I）：

[化17]



[式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、前記式（I）におけるものと同一である。]

で示される6，13－ジハロゲン－5，14－ジヒドロペンタセン誘導体と、式（I）で定義した A^1 又は A^2 を含む有機金属化合物とを遷移金属触媒の存在下で反応させる工程と、

前記工程で得られた化合物を、脱水素試薬の存在下、芳香族化する工程とを含む。

[0088] 上記式（I）で示される6，13－ジハロゲン－5，14－ジヒドロペンタセン誘導体と、 A^1 又は A^2 を含む有機金属化合物とを反応させる工程については、前記「B. 6，13－置換－5，14－ジヒドロペンタセン誘導体の製造方法」で述べたとおりである。

[0089] 本発明では、上記工程で得られた式（I）で示される6，13－置換－5，14－ジヒドロペンタセン誘導体を脱水素試薬の存在下、芳香族化することで、目的の6位及び13位が置換されたペンタセン誘導体を得ることができる。

[0090] 本発明の一実施態様では、脱水素試薬としてリチウム化剤を用いる。

[0091] 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 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素リチウムが好ましい。たとえば、ブチルリチウム等の $C_1 \sim C_6$ アルキルリチウム、フェニルリチウムのような $C_6 \sim C_{20}$ アリールリチウムが好

適に用いられる。リチウム化剤は、上記式（I I）で示される化合物のO.

1当量～10当量用いることが好ましく、0.5当量～5当量用いることがより好ましく、1当量～3当量用いることが更に好ましい。

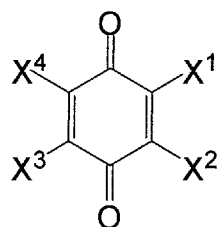
[0092] リチウム化剤とともに、リチウム化剤の活性化剤を共存させることが好ましい。活性化剤としては、3級アミンが好ましく、たとえば、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）のようなN, N, N', N' -テトラアルキルアルキレンジアミンが用いられる。アルキルリチウムは、溶液中では、四量体のようなオリゴマーとして存在していると思われる。そして、3級アミンが共存するときには、アミンの窒素原子がアルキルリチウムのリチウム原子に配意し、オリゴマー構造を壊すと思われる。これにより、アルキルリチウムのリチウム原子が溶液中に晒され、反応性が向上するものと考えられる。活性化剤の使用量は、種類等に応じて適宜決定することができる。

[0093] 反応溶媒としては、無極性有機溶媒が好ましく用いられる。例えば、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℃～200℃が好ましく、20℃～100℃がさらに好ましく、30℃～80℃が更になお好ましい。

[0094] 本発明の他の実施態様では、前記脱水素試薬として、下記式で示されるキノン化合物を用いる。

[化18]



[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。]

- [0095] 例えば、 X^1 、 X^2 、 X^3 、及び、 X^4 が全て塩素原子であってもよい。即ち、クロラニルであってもよい。あるいは、 X^1 及び X^2 がシアノ基であり、 X^3 及び X^4 が塩素原子であってもよい。即ち、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノキノンであってもよい。 X^1 、 X^2 、 X^3 、及び、 X^4 が全てシアノ基であってもよい。即ち、2, 3, 5, 6-テトラシアノキノンであってもよい。
- [0096] 上記キノン化合物は、このような副生成物の生成を防止するために、上記式 (I I) で示される化合物の0.9当量～1.2当量用いることが好ましく、0.9当量～1.15当量用いることが更に好ましく、0.95当量～1.05当量用いることが更になお好ましい。
- [0097] 反応溶媒は、ベンゼン等の芳香族化合物が好ましい。
- 反応温度は、 -80°C ～ 200°C が好ましく、 0°C ～ 100°C がさらに好ましく、 10°C ～ 80°C 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。
- [0098] 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。例えば、活性炭のような炭素に担持されたパラジウム、いわゆるパラジウムカーボンとして市販されているものを好適に用いることができる。 Pd/C は、脱水素化に広く用いられている触媒であり、本発明でも従来と同様に用いることができる。反応温度は、例えば、 200°C ～ 500°C 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。
- [0099] 反応終了後は、必要に応じて通常の有機合成反応で用いられる単離・精製法により反応混合物から目的の化合物である6, 13-置換-ペンタセン誘導体を得ることができる。なお、芳香族化工程の詳細については、国際公開第01/064611号パンフレット及び特開2004-331534号公報を参照することができる。

実施例

- [0100] 以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例に制限されるものではない。

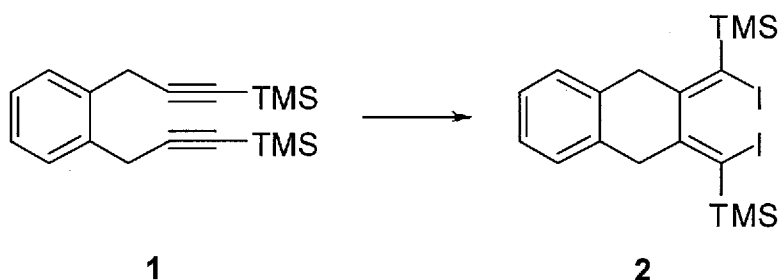
[0101] 全ての反応は特に記載の無い限り窒素雰囲気で行った。テトラヒドロフラン（THF）はナトリウム/ベンゾフェノン系を用いて脱水したものを使用した。試薬は特に記載のない限り、市販品を精製せずにそのまま用いた。NMR収率はメシチレンを内部標準として決定した。

[0102] [実施例 1]

6, 13-ジヨード-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体の調製 (1)

[0103] 工程 1 : 2, 3-ビス-(ヨードトリメチルシリルメチレン)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンの調製

[化19]



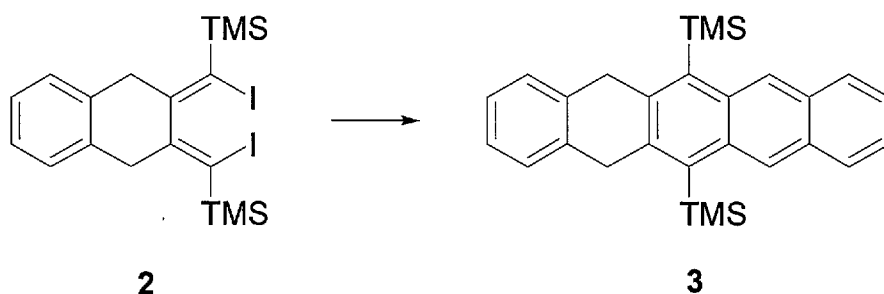
[0104] ビス(η^5 -シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム (365 mg、1.25 mmol) を THF (15 mL) に溶解し、この溶液に、 -78°C にて、*n*-ブチルリチウム (1.56 M ヘキサン溶液、1.60 mL、2.5 mmol) を添加し、この混合物を 15 分攪拌した。得られた溶液を -40°C で 30 分間保持した後、再び -78°C に冷却した。15 分経過後、この溶液に化合物 1 (298 mg、1.0 mmol) を添加し、室温に戻した。3 時間攪拌後、 0°C で反応混合物に CuCl (99 mg、1.0 mmol) 及び I_2 (508 mg、2.0 mmol) を添加し、再び室温に戻して 3 時間放置した。 0°C に冷却した後、得られた反応混合物を 3 N HCl で急冷し、反応生成物を酢酸エチルで抽出した。有機層を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去して得られた褐色の粘性油状物を、シリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサ

ン：トリエチルアミン＝１００：１）により精製し、淡黄色固体状の標題化合物（化合物２）を得た（３９７ｍｇ、収率７２％）。

２： ^1H NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ : 0.33 (s, 18 H), 3.60 (d, $J = 16.5$ Hz, 2 H), 3.91 (d, $J = 16.5$ Hz, 2 H), 7.04–7.07 (m, 2 H), 7.15–7.18 (m, 2 H);
 ^{13}C NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ : 1.7, 38.5, 104.9, 126.5, 128.3, 135.8, 160.3

[0105] 工程２：６，１３ービス（トリメチルシリル）ー５，１４ージヒドロペンタセンの調製

[化20]



[0106] 工程１で得られた化合物２（５５２ｍｇ、１．０ｍｍｏｌ）をＴＨＦ（１５ｍｌ）に溶解し、この溶液に、－７８℃にて、ｔーブチルリチウム（１．７６Ｍ ｎーペンタン溶液、２．２７ｍＬ、４．０ｍｍｏｌ）を徐々に添加し、この混合物を１５分攪拌した。得られた溶液を－４０℃で３０分間保持した後、再び－７８℃に冷却した。１５分経過後、この溶液にＣｕＣｌ（１９８ｍｇ、２．０ｍｍｏｌ）及びＤＭＰＵ（０．３６ｍＬ、３．０ｍｍｏｌ）を添加し、０℃で０．５時間攪拌した。次いで、この反応混合物に２，３ージヨードナフタレン（７６０ｍｇ、２．０ｍｍｏｌ）を添加し、５０℃で１２時間加熱した。反応混合物を０℃まで冷却した後、３ＮＨＣｌで急冷し、反応生成物をヘキサンで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた溶液を減圧下で濃縮し、残渣を、シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル：トリエチルアミン＝５０：１：１）により精製し、黄色固体状の標

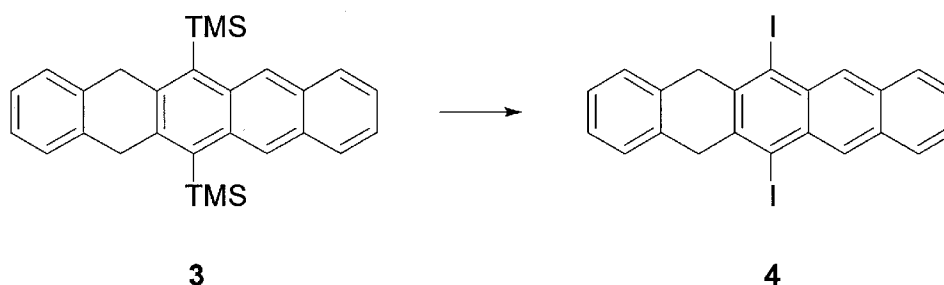
題化合物（化合物 3）を得た（169mg、収率40%）。

3: ^1H NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ : 0.70 (s, 18 H), 4.21 (s, 4 H), 7.20–7.23 (m, 2 H), 7.32–7.35 (m, 2 H), 7.41–7.44 (m, 2 H), 7.92–7.96 (m, 2 H), 8.69 (s, 2 H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ : 4.3, 39.2, 125.0, 126.5, 126.6, 126.9, 128.0, 130.1, 134.7, 135.5, 138.1, 143.9;

HRMS (EI) $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{Si}_2$: 計算値: 424.2043. 実測値: 424.2037.

[0107] 工程 3: 6, 13-ジヨード-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体の調製

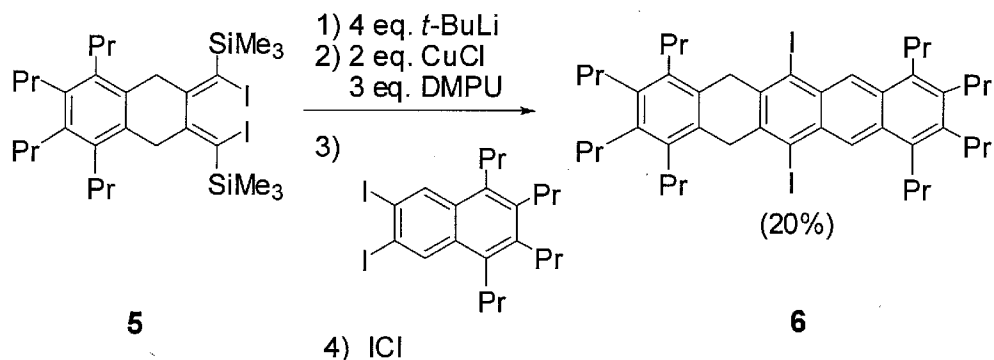
[化21]



[0109] [实施例 2]

6, 13-ジオード-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体の調製 (2)

[化22]



[0110] 実施例 1 と同様にして置換したジヨードジエンとジヨードナフタレンを用いたところ、置換基を 8 つ持つ 6, 13-ジヨード-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体が得られた。収率は 20%であった。

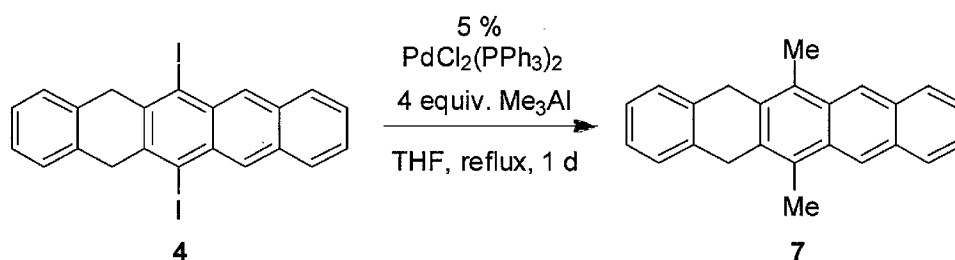
6: ^1H NMR (C_6D_6) δ : 1.03 (t, $J = 7$ Hz, 6H), 1.06 (t, $J = 7$ Hz, 6H), 1.22 (t, $J = 7$ Hz, 6H), 1.29 (t, $J = 7$ Hz, 6H), 1.63–1.76 (m, 12H), 1.97–2.01 (m, 4H), 2.67–2.71 (m, 4H), 2.84–2.94 (m, 8H), 3.33–3.37 (m, 4H), 4.31 (s, 4H), 9.28 (s, 2H); ^{13}C NMR (C_6D_6) δ : 15.21, 15.24, 15.4, 15.5, 24.9, 25.3, 25.6, 25.7, 32.3, 32.71, 32.74, 33.3, 42.6, 106.6, 130.6, 131.5, 131.9, 133.9, 134.4, 135.4, 137.1, 137.8, 141.5;

HRMS (EI) 計算値 : $C_{46}H_{62}I_2$: 868.2941. 実測値: 868.2947.

[0111] [实施例 3]

6, 13-ジメチル-5, 14-ジヒドロペンタセンの調製

[化23]



[0112] 実施例1で得られた化合物4（161mg、0.30mmol）及びPdCl₂（PPh₃）₂（10mg、0.0015mmol）をTHF（10mL）に溶解し、この溶液にMe₃Al（1.0Mヘキサン溶液、1.2mL、1.2mmol）を添加して得られた混合物を1時間加熱還流した。反応混合物を室温まで冷却した後、3NHClで急冷し、反応生成物をクロロホルムで抽出した。溶媒を除去した後、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝10：1）により精製し、淡黄色固体状の標題化合物（化合物7）を得た（76mg、単離収率82%）。

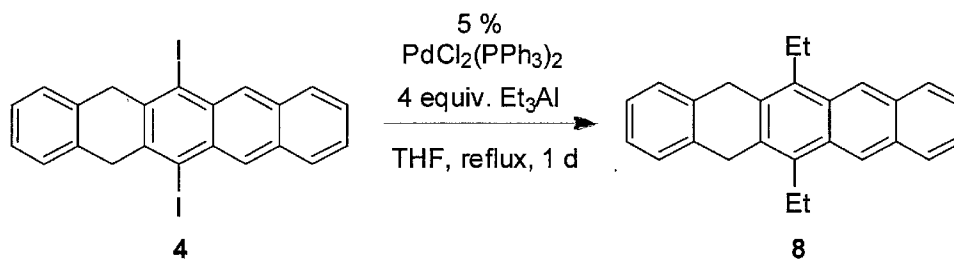
7: ¹H NMR (CDCl₃, Me₄Si, 600 MHz) δ: 2.78 (s, 6 H), 4.10 (s, 4 H), 7.14–7.16 (m, 2 H), 7.28–7.30 (m, 2 H), 7.34–7.36 (m, 2 H), 7.92–7.93 (m, 2 H), 8.50 (s, 2 H); ¹³C NMR (CDCl₃, Me₄Si) δ: 15.1, 34.4, 123.0, 125.1, 126.4, 127.1, 127.3, 128.3, 130.8, 131.0, 132.6, 137.3.

HRMS (EI) C₂₄H₂₀: 計算値: 308.1565. 実測値: 308.1565.

[0113] [実施例4]

6, 13-ジエチル-5, 14-ジヒドロペンタセンの調製

[化24]



[0114] Me_3Al に代えて Et_3Al を用いたことを除いて、実施例 3 と同様にして反応を行った結果、黄色固体状の標題化合物（化合物 8）を得た（NMR 収率 74%、単離収率 65%）。

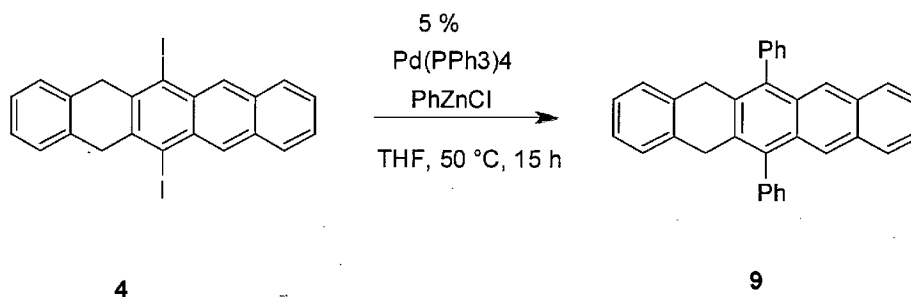
8: ^1H NMR (CDCl_3 , Me_4Si , 600 MHz) δ : 1.40 (t, $J = 7$ Hz, 6 H), 3.38 (q, $J_{1,2} = 7.8$ Hz, $J_{1,3} = 15.6$ Hz, 4 H), 4.15 (s, 4 H), 7.22–7.23 (m, 2 H), 7.37–7.38 (m, 2 H), 7.41–7.43 (m, 2 H), 8.00–8.01 (m, 2 H), 8.62 (s, 2 H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ : 15.0, 22.0, 34.0, 122.9, 125.0, 126.5, 127.0, 128.4, 129.9, 131.0, 132.4, 133.4, 137.9.

HRMS (EI) $\text{C}_{26}\text{H}_{24}$: 計算値: 336.1878. 実測値: 336.1868.

[0115] [実施例 5]

6, 13-ジフェニルー 5, 14-ジヒドロペンタセンの調製

[化25]



[0116] アリールリチウム（0.2 mL、0.4 mmol）及び乾燥させた塩化亜鉛（52 mg、0.4 mmol）を THF（2 mL）中で反応させてアリー

ル亜鉛試薬を調製した。次に、調製したアリール亜鉛試薬に、実施例 1 で得られた化合物 4 (50 mg、0.09 mmol) 及びパラジウム (0) 触媒 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、5 mg、0.0045 mmol) を添加し、この混合物を 50°C で 15 時間加熱した。反応混合物を室温まで冷却した後、3 N HCl で急冷し、反応生成物をクロロホルムで抽出した。有機層を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下で留去して、得られた残渣を GPC により精製し、黄色固体状の標題化合物 (化合物 9) を得た (13 mg、収率 34%)。

9: ^1H NMR (CDCl_3 , Me_4Si , 400 MHz) δ : 3.87 (s, 4 H), 7.14 (s, 4 H), 7.30–7.33 (m, 2 H), 7.44–7.46 (m, 4 H), 7.56–7.66 (m, 6 H), 7.75–7.77 (m, 2 H), 7.97 (s, 2 H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ : 35.5, 125.2, 125.3, 126.4, 127.1, 127.5, 128.3, 128.8 (two peaks were overlapped), 130.7, 130.8 (two peaks were overlapped), 131.0, 133.1, 136.0, 137.7, 139.8.

HRMS (EI) $\text{C}_{34}\text{H}_{24}$: 計算値: 432.1878. 実測値: 432.1881.

[0117] [実施例 6]

6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体の調製

[化26]

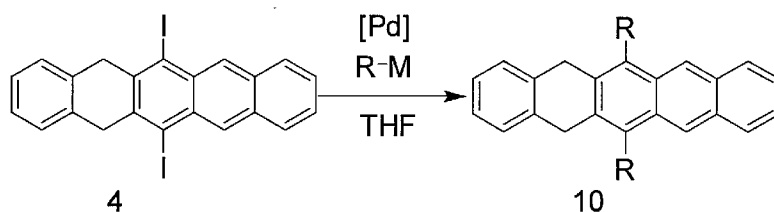
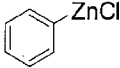
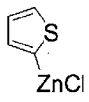
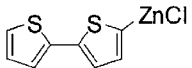
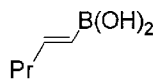


表 1 に記載の条件を用いた以外は、実施例 3～5 と同様にして 6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体 (化合物 10) を調製した。

[表1]

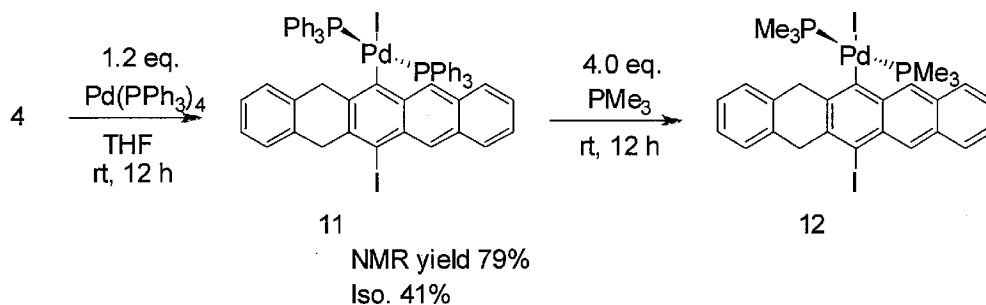
実施例	試薬 R-M	使用量 (eq.)	[Pd]	反応条件	10 収率(%) *
a	Me ₃ Al	3.0	Pd(PPh ₃) ₄	refluxing, 1 d	86 (82)
b	Et ₃ Al	3.0	Pd(PPh ₃) ₄	refluxing, 1 d	84 (75)
c		3.0	Pd(PPh ₃) ₄	refluxing, 12 h	74 (70)
d		3.0	Pd(PPh ₃) ₄	50 °C, 12 h	94 (72)
e		3.0	Pd(PPh ₃) ₄	50 °C, 12 h	86 (70)
f	H—C≡C—TMS	5.0	Pd(PPh ₃) ₄	CuI, Et ₃ N, 50 °C, 6 h	92 (84)
g	H—C≡C—TIPS	5.0	Pd(PPh ₃) ₄	CuI, Et ₃ N, 50 °C, 6 h	96 (87)
h		3.0	Pd(PPh ₃) ₄	NaOH, refluxing, 3 d	80 (73)

* NMR 収率、()内は単離収率

[0118] [実施例 7]

6, 13-ジヨード-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体のパラジウム錯体との反応

[化27]



[0119] 実施例 1 で得られた化合物 4 (1 mmol) 及び Pd(PPh₃)₄ (1.2 mmol) を THF (10 ml) に添加し、この混合物を室温で 12 時間反応させた。反応生成物にヘキサンを加えて、錯体を沈殿させ、これをろ過

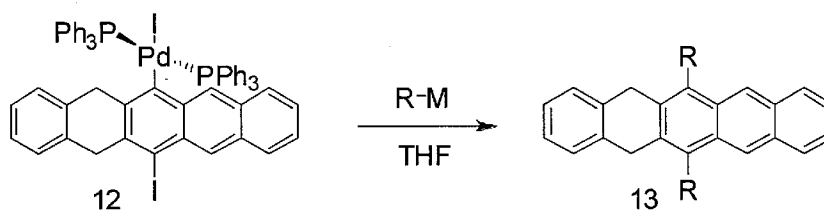
して単離した。乾燥して、錯体化合物 11 を得た（NMR 収率 79%、単離収率 41%）。

[0120] 次に、得られた錯体化合物 11（1 mmol）にトリメチルホスフィン（4 mmol）を添加し、室温で 12 時間反応させた。反応生成物にヘキサンを加えて放置すると、結晶が析出した。これをろ過し、乾燥して、錯体化合物 12 を得た。錯体化合物 12 の X 線構造解析結果を図 1 に示す。

[0121] [実施例 8]

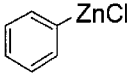
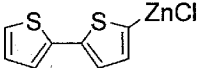
6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体の調製

[化28]



[0122] 表 2 に記載の条件に従って、6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体（化合物 13）を調製した。

[表2]

実施例	試薬R-M	使用量 (eq.)	反応条件	13 収率* (%)
i	Me ₃ Al	3.0	refluxing, 12 h	99
j	Et ₃ Al	3.0	refluxing, 12 h	92
k		4.0	refluxing, 12 h	99
l		4.0	refluxing, 12 h	95
m		4.0	refluxing, 12 h	98
n	H—C≡C—TMS	5.0	CuI, Et ₃ N, refluxing, 12 h	96
o	H—C≡C—TIPS	5.0	CuI, Et ₃ N, refluxing, 1 d	100

* NMR収率

[0123] 上記のとおり、6, 13-ジヨード-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体にパラジウム錯体を反応させた後、得られた錯体化合物に有機金属化合物を反応させることによって目的の6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体を得られた。上記錯体化合物は安定に存在することから、反応中間体として、6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体の製造に有用である。

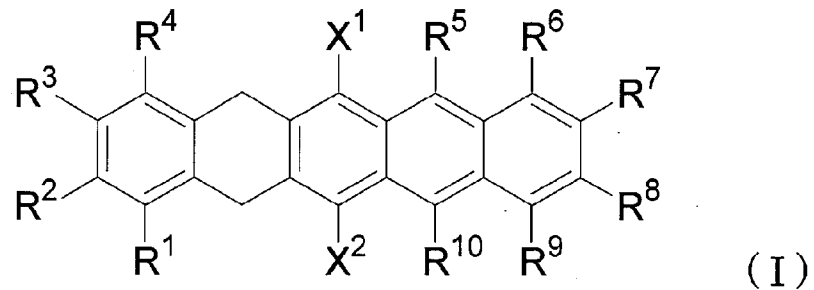
産業上の利用可能性

[0124] 本発明は新規な化合物である6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体を提供する。本発明の化合物を用いることにより、より簡便な方法で、高選択的に6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体、更には6, 13-置換-ペンタセン誘導体等を製造することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (I) :

[化29]



[式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子であり、 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、同一又は異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものである。]

で示される6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体。

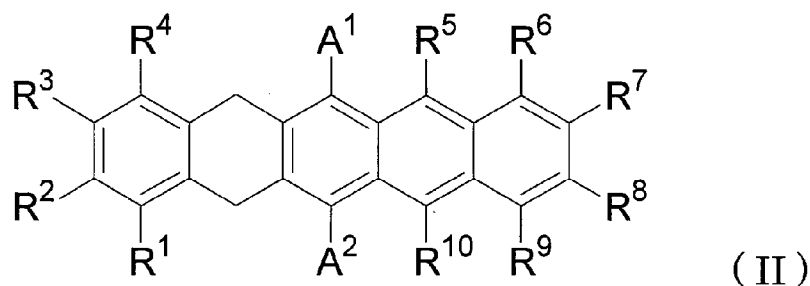
[請求項2] X^1 及び X^2 が、ヨウ素原子である、請求項1記載の誘導体。

[請求項3] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} が、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリール基又は置換基を有していてもよいシリル基である、請求項1又は2記載の誘導体。

[請求項4] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} が、水素原子である、請求項1～3のいずれか1項記載の誘導体。

[請求項5] 下記式 (I I)：

[化30]



[式中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよいヘテロアリール基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭化水素基、ヘテロアリール基；アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリー

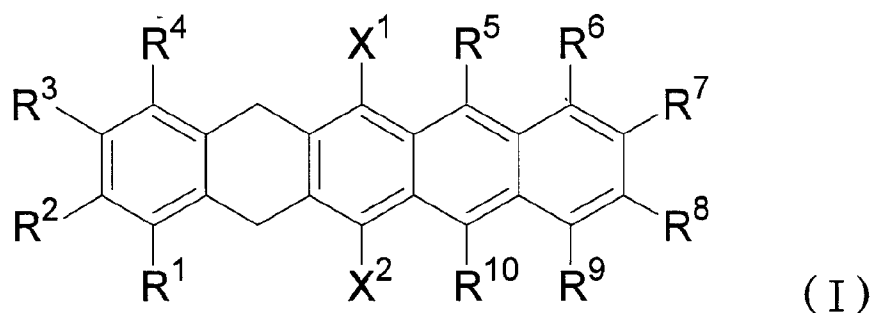
ルオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものであり、

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、同一又は異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものである。]

で示される6，13-置換-5，14-ジヒドロペンタセン誘導体の製造方法であって、

下記式（I）：

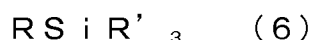
[化31]



[式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、前記式 (I I) におけるものと同ーである。]
 で示される6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体と、前記式 (I I) で定義した A^1 又は A^2 を含む有機金属化合物とを遷移金属触媒の存在下で反応させる工程を含む、方法。

[請求項6] 前記有機金属化合物が、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物及び有機シリル化合物からなる群から選ばれるものである、請求項5記載の方法。

[請求項7] 前記有機金属化合物が、式 (1) ~ (6) で示される化合物のいずれかである、請求項5又は6記載の方法。



[式中、 R は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、前記式 (I I) で定義した A^1 又は A^2 であり、 Y は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子又はヒドロキシ基であり、 R' は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基である。]

[請求項8] 前記遷移金属触媒は、ニッケル錯体又はパラジウム錯体を含むものである、請求項5~7のいずれか1項に記載の方法。

[請求項9] A^1 及び A^2 が、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル基、置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリール基又

は置換基を有していてもよいヘテロアリール基である、請求項5～8のいずれか1項記載の方法。

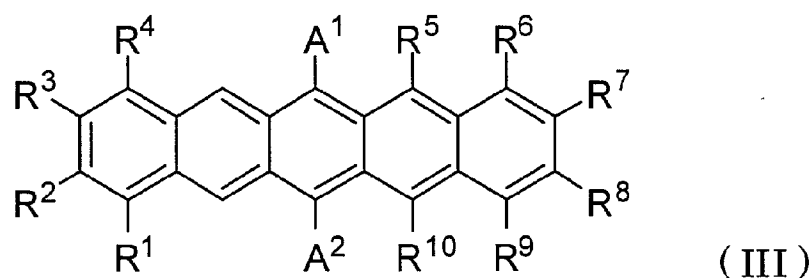
[請求項10] X^1 及び X^2 が、ヨウ素原子である、請求項5～9のいずれか1項記載の方法。

[請求項11] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} が、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリール基又は置換基を有していてもよいシリル基である、請求項5～10のいずれか1項記載の方法。

[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} が、水素原子である、請求項5～11のいずれか1項記載の方法。

[請求項13] 下記式 (III)：

[化32]



[式中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよいヘテロアリール基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭

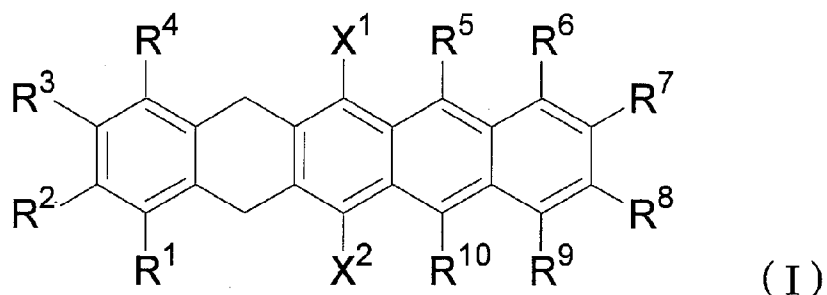
化水素基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものであり、

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、同一又は異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものである。]

で示される6, 13-置換-ペンタセン誘導体の製造方法であって、

下記式 (I) :

[化33]



[式中、X¹及びX²は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なつて、ハロゲン原子であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰は、前記式（I I I）におけるものと同一である。]

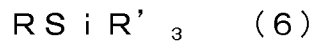
で示される6, 13-ジハロゲン-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体と、前記式（I I I）で定義したA¹又はA²を含む有機金属化合物とを遷移金属触媒の存在下で反応させる工程と、

前記工程で得られた化合物を、脱水素試薬の存在下、芳香族化する工程とを含む、方法。

[請求項14] 前記有機金属化合物が、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物及び有機シリル化合物からなる群から選ばれるものである、請求項13記載の方法。

[請求項15] 前記有機金属化合物が、式（1）～（5）で示される化合物のいずれかである、請求項13又は14記載の方法。





[式中、Rは、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、前記式 (I I I) で定義したA¹又はA²であり、Yは、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子又はヒドロキシ基であり、R' はC₁～C₁₀アルキル基である。]

[請求項16] 前記遷移金属触媒は、ニッケル錯体又はパラジウム錯体を含むものである、請求項13～15のいずれか1項に記載の方法。

[請求項17] A¹及びA²が、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、置換基を有していてもよいC₁～C₂₀アルキル基、置換基を有していてもよいC₂～C₂₀アルケニル基、置換基を有していてもよいC₂～C₂₀アルキニル基、置換基を有していてもよいC₆～C₂₀アリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基である、請求項13～16のいずれか1項記載の方法。

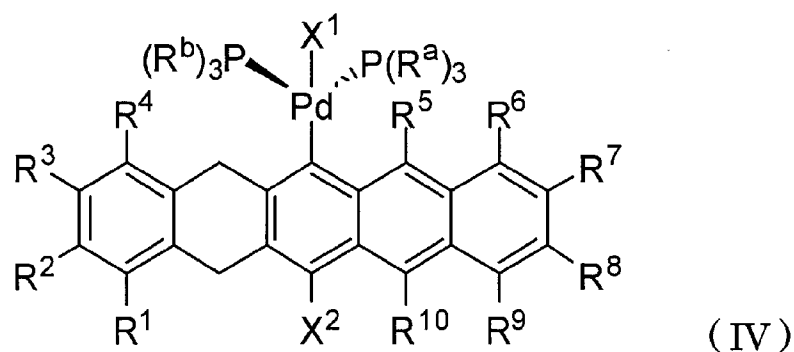
[請求項18] X¹及びX²が、ヨウ素原子である、請求項13～17のいずれか1項記載の方法。

[請求項19] R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰が、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、水素原子；置換基を有していてもよいC₁～C₂₀アルキル基；置換基を有していてもよいC₆～C₂₀アリール基又は置換基を有していてもよいシリル基である、請求項13～18のいずれか1項記載の方法。

[請求項20] R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰が、水素原子である、請求項13～19のいずれか1項記載の方法。

[請求項21] 下記式 (I V) :

[化34]

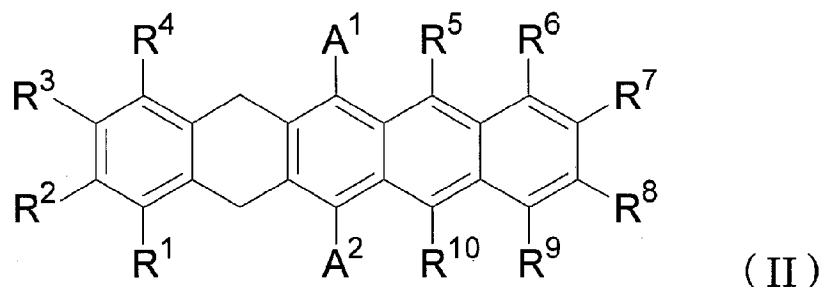


[式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なつて、ハロゲン原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なつて、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものであり、 R^a 及び R^b は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なつて、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリール基である。]

で示される錯体化合物。

[請求項22] 下記式 (I I) :

[化35]



[式中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよいヘテロアリール基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭化水素基、ヘテロアリール基；アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものであり、

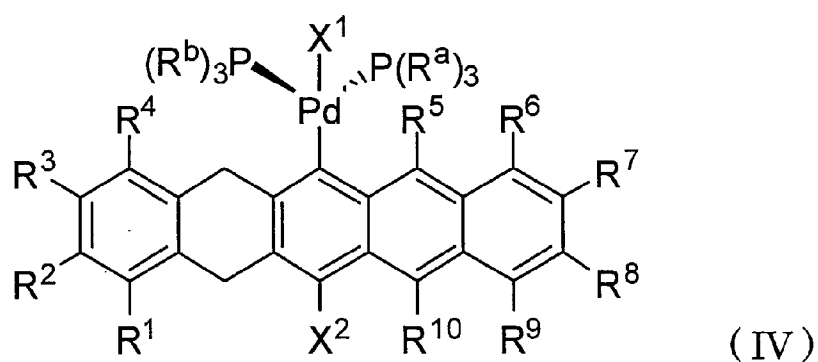
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、水素原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシ基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニ

ル基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリールオキシカルボニル基；置換基を有していてもよいカルバモイル基；置換基を有していてもよいアミノ基又は置換基を有していてもよいシリル基であり、前記炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基、アミノ基又はシリル基が置換基を有している場合、該置換基は、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールオキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン原子及びシリル基からなる群から選ばれるものである。]

で示される6, 13-置換-5, 14-ジヒドロペンタセン誘導体の製造方法であって、

下記式 (IV) :

[化36]

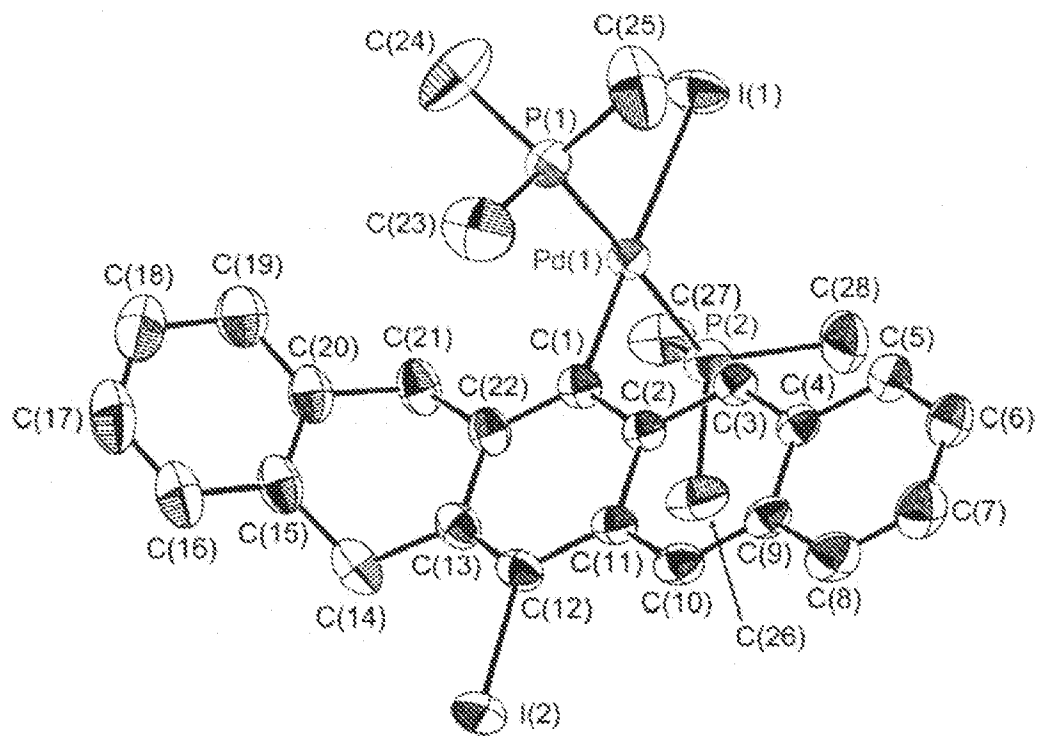


[式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、前記式 (I I) におけるものと同一であり、 R^a 及び R^b は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基又は置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリール基である。]

で示される錯体化合物と、前記式 (I I) で定義した A^1 又は A^2 を

含む有機金属化合物とを反応させる工程を含む、方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C25/22(2006.01)i, C07C1/26(2006.01)i, C07C1/32(2006.01)i, C07C5/367
(2006.01)i, C07C13/62(2006.01)i, C07D333/18(2006.01)i, C07F7/08(2006.01)i,
C07F15/00(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C25/22, C07C1/26, C07C1/32, C07C5/367, C07C13/62, C07D333/18, C07F7/08,
C07F15/00, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), CAPLUS (STN), REGISTRY (STN),
MARPAT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-163031 A (Japan Science and Technology Agency), 17 July 2008 (17.07.2008), paragraphs [0062] to [0098], [0122] to [0180] & US 2003/0116755 A1 & EP 1262469 A1 & WO 2001/064611 A1 & CA 2401487 A1	1-22
A	JP 2006-248923 A (National University Corporation Hokkaido University), 21 September 2006 (21.09.2006), paragraphs [0064] to [0090] (Family: none)	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 May, 2011 (23.05.11)

Date of mailing of the international search report
31 May, 2011 (31.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055089

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JIA, Z. et al., Preparation of 6,13-Bis (trimethylsilyl)pentacene and Formation of Second-Ring Diels-Alder Adduct of Pentacene, Journal of Organic Chemistry, Vol.76, No.1, p.293-296 (2011)., Published on Web: 2010.12.15	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C25/22 (2006.01)i, C07C1/26 (2006.01)i, C07C1/32 (2006.01)i, C07C5/367 (2006.01)i,
C07C13/62 (2006.01)i, C07D333/18 (2006.01)i, C07F7/08 (2006.01)i, C07F15/00 (2006.01)i,
C07B61/00 (2006.01)n

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 (I P C))

Int.Cl. C07C25/22, C07C1/26, C07C1/32, C07C5/367, C07C13/62, C07D333/18, C07F7/08, C07F15/00, C07B61/00

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII), CAplus (STN), REGISTRY (STN), MARPAT (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 請求項の番号
A	JP 2008-163031 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2008.07.17, [0062]-[0098], [0122]-[0180] & US 2003/0116755 A1 & EP 1262469 A1 & WO 2001/064611 A1 & CA 2401487 A1	1-22
A	JP 2006-248923 A (国立大学法人 北海道大学) 2006.09.21, [0064]-[0090] (ファミリーなし)	1-22

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

の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

2 3 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

小久保 敦規

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

4 5 1 2

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 請求項の番号
P, A	JIA, Z. et al., Preparation of 6,13-Bis(trimethylsilyl)pentacene and Formation of Second-Ring Diels-Alder Adduct of Pentacene, Journal of Organic Chemistry, Vol.76, No.1, p.293-296 (2011)., Published on Web: 2010.12.15	1-22