

(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  
2012年8月2日(02.08.2012)



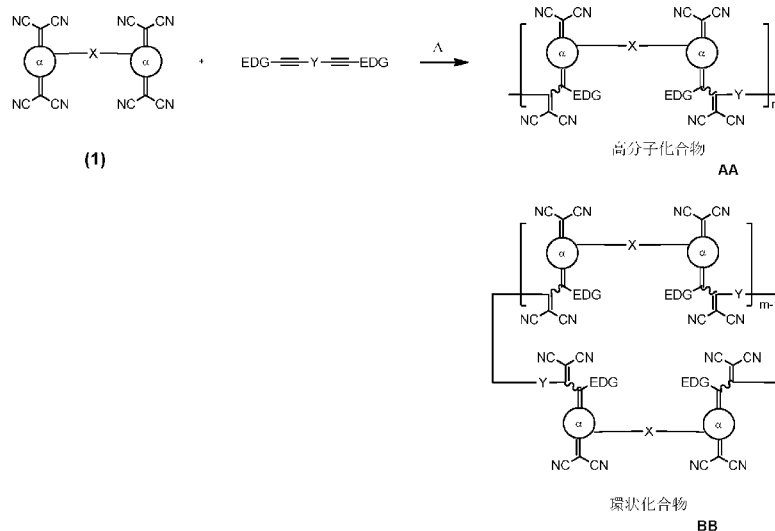
(10) 国際公開番号  
WO 2012/102061 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 61/10 (2006.01) C07D 323/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/000554
- (22) 国際出願日: 2012年1月27日(27.01.2012)
- (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 2011-017262 2011年1月28日(28.01.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立  
大学法人東京工業大学(TOKYO INSTITUTE OF  
TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区  
大岡山 2-1-2-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 道信 剛志  
(MICHINOBU, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒1528550 東京都  
目黒区大岡山 2-1-2-1 国立大学法人東京工  
業大学内 Tokyo (JP). 鷺野 佑輔(WASHINO,  
Yusuke) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山 2  
-1-2-1 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo  
(JP).
- (74) 代理人: 森下 賢樹(MORISHITA, Sakaki); 〒  
1500021 東京都渋谷区恵比寿西 2-1-1-1 2  
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,  
QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, 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).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR SYNTHESIZING COMPOUND, POLYMER COMPOUND AND CYCLIC COMPOUND

(54) 発明の名称: 化合物合成方法、高分子化合物および環状化合物



AA Polymer compound  
BB Cyclic compound

(57) Abstract: A method for synthesizing a compound according to one mode of the present invention is represented by reaction formula (1). A polymer compound or a cyclic compound can be synthesized by subjecting the starting materials, which are a multifunctional cyanated compound and an alkyne multimer molecule, to a thermal addition reaction.

(57) 要約: 本発明のある態様の化合物合成方法は、下記反応式(1)で表される。出発原料となる多官能シアノ化合物と、アルキン多量体分子と、を加熱付加反応させることで高分子化合物または環状化合物を合成することができる。

WO 2012/102061 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

**発明の名称**：化合物合成方法、高分子化合物および環状化合物

### 技術分野

[0001] 本発明は、高分子化合物や環状化合物を合成する方法に関する。

### 背景技術

[0002] 付加反応を利用した機能性低分子や高分子合成法は副生物がないため極めて効率的な手法である。ウレタン樹脂やエポキシ樹脂等工業的に利用されている高分子材料の多くも付加反応で合成されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 非特許文献1：A. A. Caraculacu, S. Coseri, Prog. Polym. Sci. 26, 799-851 (2001)

非特許文献2：D. W. Smith, Jr., D. A. Babb, Macromolecules 29, 852-860 (1996)

非特許文献3：Y. Tezuka, H. Oike, Prog. Polym. Sci. 27, 1069-1122 (2002)

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

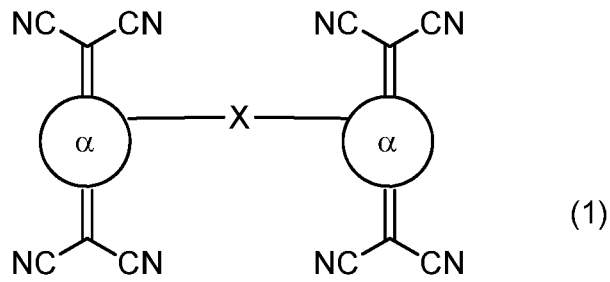
[0004] ウレタン樹脂やエポキシ樹脂は前駆体構造に反応基質となるヒドロキシル基やアミノ基を導入することができない。すなわち、官能基導入が難しいため幅広い構造を設計することができず、他の用途への拡張が難しかった。一方、トリフルオロビニルエーテルの二量化反応は150℃以上の高温加熱が必要であるため、熱分解する官能基や基質を導入することができなかった。

[0005] 本発明はこうした課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、温和な条件下で副反応なく進行する付加反応を提供し、高分子化合物または環状化合物を合成することにある。

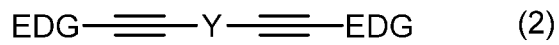
#### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明のある態様の化合物合成方法は、式（１）で表される多官能シアノ化合物と、式（２）で表されるアルキン多量体分子と、を加熱付加反応させ、式（３）で表される高分子化合物または式（４）で表される環状化合物を合成することを特徴とする。

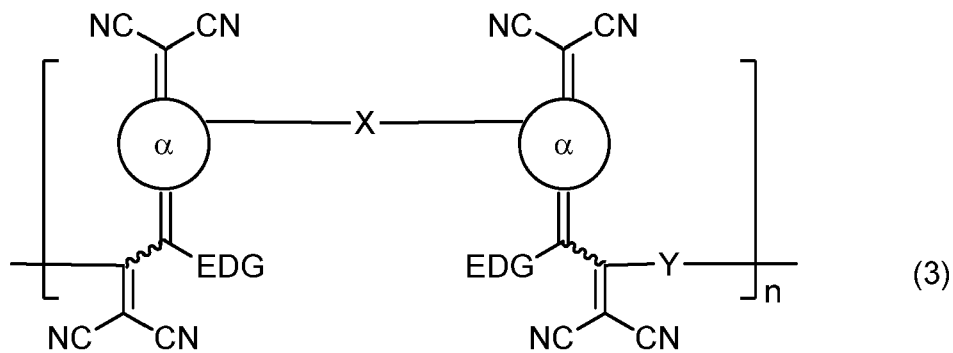
[化1]



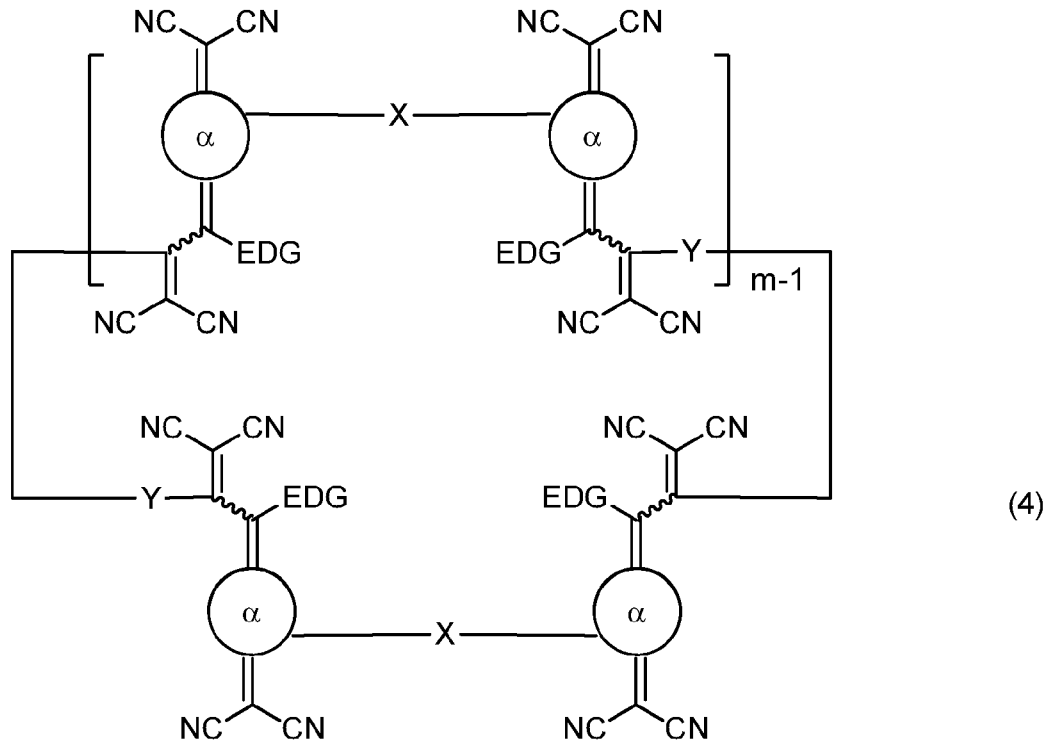
[化2]



[化3]

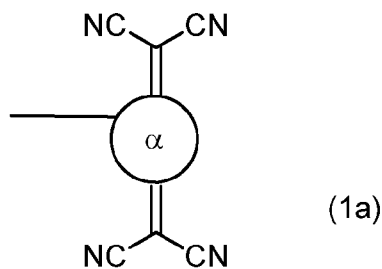


[化4]



式(1)、式(3)および式(4)において、Xは、単結合、アルキル、エーテル結合、エステル結合、芳香環、ウレタン結合(−NH−CO−O−)、ウレア結合(−NH−CO−NH−)、カーボネート結合(−O−COO−)、スルホン酸エステル(−SO<sub>2</sub>−O−)のいずれかあるいはそのうちの複数を含む。また、Xは、下記式(1a)で表される1以上のシアノ基含有部位を含んでもよい。さらに、式(1)、式(3)、式(4)、式(1a)において環αは単環式または多環式の環を表し、置換基を有していてもよい。

[化5]



式(2)、式(3)および式(4)において、EDGは、芳香族アミン、フ

エロセン、アズレン誘導体、有機金属錯体からなる群より選ばれる電子供与性基である。Yは、単結合、アルキル、エーテル結合、エステル結合、芳香環、ウレタン結合（ $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ ）、ウレア結合（ $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ ）、カーボネート結合（ $-\text{O}-\text{COO}-$ ）、スルホン酸エステル（ $-\text{SO}_2-\text{O}-$ ）のいずれかあるいはそのうちの複数を含む。

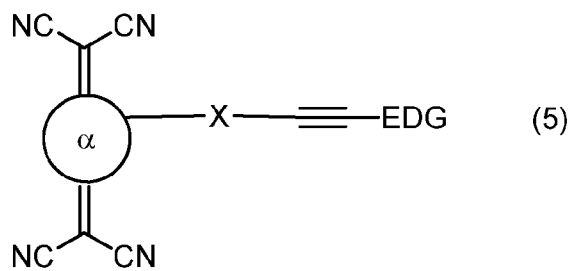
式（3）におけるnおよび式（4）におけるmは、それぞれ独立に1以上の整数である

[0007] この態様の化合物合成方法によれば、多官能シアノ化合物とアルキン多量体分子とが相補的な反応分子となることにより、温和な条件下（室温～100℃程度）で副反応無く高分子化合物や環状化合物を合成することができる。

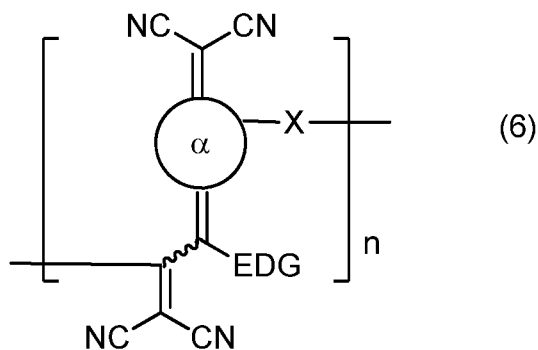
[0008] 本発明のある態様の高分子化合物は上記式（3）で表される。また、本発明のある態様の環状化合物は上記式（4）で表される。

[0009] 本発明の他の態様の化合物合成方法は、式（5）で表されるモノマー分子を加熱付加反応させ、式（6）で表される高分子化合物または式（7）で表される環状化合物を合成することを特徴とする。

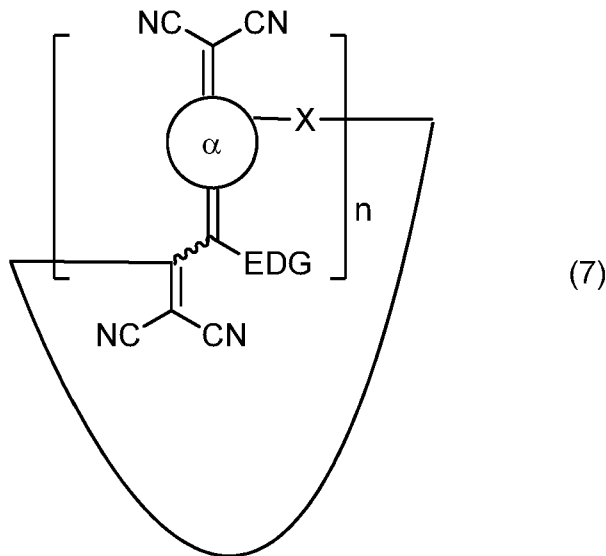
[化6]



[化7]

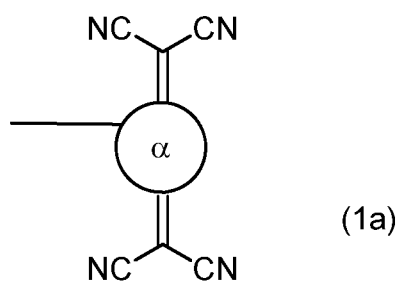


[化8]



式(5)～式(7)において、Xは、単結合、アルキル、エーテル結合、エステル結合、芳香環、ウレタン結合(−NH−CO−O−)、ウレア結合(−NH−CO−NH−)、カーボネート結合(−O−COO−)、スルホン酸エステル(−SO<sub>2</sub>−O−)のいずれかあるいはそのうちの複数を含む。また、Xは、下記式(1a)で表される1以上のシアノ基含有部位を含んでもよい。さらに、式(5)～式(7)、式(1a)において環αは単環式または多環式の環を表し、置換基を有していてもよい。

[化9]



式(5)～式(7)において、EDGは、芳香族アミン、フェロセン、アズレン誘導体、有機金属錯体からなる群より選ばれる電子供与性基である。式(6)および式(7)におけるnは、それぞれ独立に1以上の整数である。

[0010] 本発明の他の態様の高分子化合物は上記式(6)で表される。また、本発明の他の態様の環状化合物は上記式(7)で表される。

## 発明の効果

[0011] 本発明によれば、温和な条件下で副反応なく進行する付加反応によって高分子化合物または環状化合物を合成することができる。

## 図面の簡単な説明

[0012] [図1]高分子化合物P 1のGPCチャートである。

[図2]高分子化合物P 3のGPCチャートである。

[図3]図3 (a)は、1,2-ジクロロエタン中で二官能シアノ化合物A 1とアルキン二量体分子B 1を60℃、一週間反応させた生成物のモノマー濃度依存性を示すGPCチャートである。図3 (b)は、GPCチャートの波形分離により算出した環状化合物の収率とモノマー濃度の関係を示すグラフである。

[図4]図4 (a)、図4 (b)は、それぞれ、1,2-ジクロロエタン中の高分子化合物P 1、高分子化合物P 3の紫外可視吸収スペクトルである。

[図5]図5 (a)は、二官能シアノ化合物A 1とアルキン二量体分子B 1との反応における反応速度定数の解析に用いたグラフである。図5 (b)は、各温度での反応速度をアレニウス式に従いプロットしたグラフである。

[図6]図6 (a)は、窒素気流下、10 °C min<sup>-1</sup>の昇温速度で測定した高分子化合物P 1および環状化合物P 2の熱分解挙動を示すグラフである。図6 (b)は、窒素気流下、10 °C min<sup>-1</sup>の昇温速度で測定した高分子化合物P 3および環状化合物P 4の熱分解挙動を示すグラフである。

[図7]図7 (a)は、高分子化合物P 3を用いて形成した自立膜の写真である。図7 (b)は高分子化合物P 3の自立膜の動的粘弾性測定の結果である

[図8]図8 (a)は、高分子化合物P 5をアルファベットの鋳型中で熱硬化させた構造体の写真である。図8 (b)は高分子化合物P 5の動的粘弾性測定の結果である。

## 発明を実施するための形態

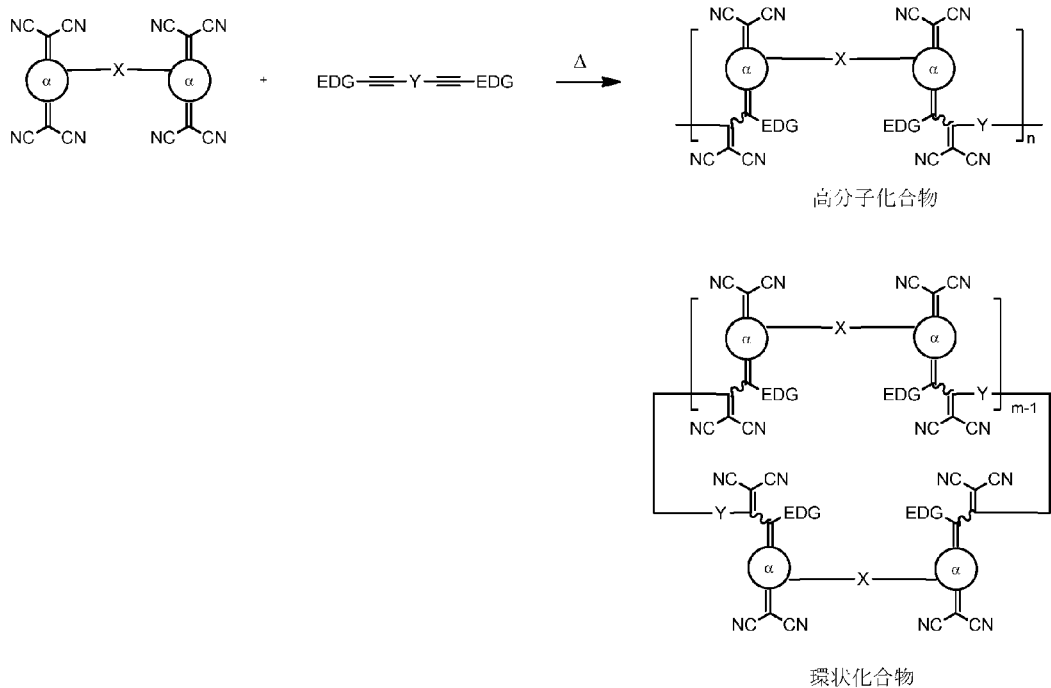
[0013] (実施の形態1)

実施の形態1に係る化合物合成方法および当該化合物合成方法で得られる化合物について説明する。実施の形態1に係る化合物合成方法は、下記反応



式で表される加熱付加反応によって高分子化合物または環状化合物を得る新規な手法である。

[化10]

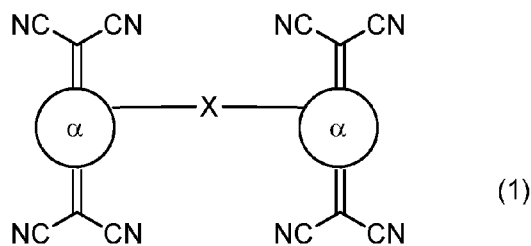


[0014] 本実施の形態では、出発原料として、式（１）で表される多官能シアノ化合物と、式（２）で表されるアルキン多量体分子とが用いられる。

[0015] <多官能シアノ化合物>

本実施の形態で用いられる多官能シアノ化合物は、式（１）で表されるシアノ基含有多官能モノマーである。

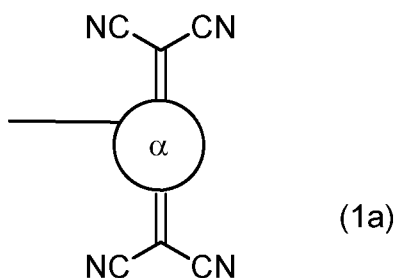
[化11]



式（１）において、Xは、単結合、アルキル、エーテル結合、エステル結合、芳香環、ウレタン結合（-NH-CO-O-）、ウレア結合（-NH-CO-NH-）、カーボネート結合（-O-COO-）、スルホン酸エステル

( $-\text{SO}_2-\text{O}-$ ) のいずれかあるいはそのうちの複数を含む。また、Xは、下記式(1a)で表される1以上のシアノ基含有部位を含んでもよい。Xが下記式(1a)で表されるシアノ基含有部位を含まない場合には、式(1)は二官能シアノ化合物となり、Xがシアノ基含有部位を含む場合には、シアノ基含有部位の数に応じて三官能以上のシアノ化合物となる。また、(1)において環 $\alpha$ は単環式または多環式の環を表し、置換基を有していてもよい。当該置換基としては、フッ素などのハロゲン、メチル基などのアルキル基、アルコキシ基が挙げられる。式(1)における環 $\alpha$ およびXは、後述する生成物の式(3)および式(4)に残存する。

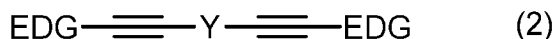
[化12]



[0016] <アルキン多量体分子>

本実施の形態で用いられるアルキン多量体分子は、式(2)で表され、分子内に少なくとも2つの電子豊富アルキンを有する多官能性モノマーである。

[化13]



式(2)において、EDGは、芳香族アミン、フェロセン、アズレン誘導体、有機金属錯体からなる群より選ばれる電子供与性基である。Yは、単結合、アルキル、エーテル結合、エステル結合、芳香環、ウレタン結合( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ )、ウレア結合( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ )、カーボネート結合( $-\text{O}-\text{COO}-$ )、スルホン酸エステル( $-\text{SO}_2-\text{O}-$ )、芳香環、ウレタン結合( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ )、ウレア結合( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ )、カーボネート結合( $-\text{O}-\text{COO}-$ )、スルホン酸エステル( $-\text{SO}_2-\text{O}-$ )

) のいずれかあるいはそのうちの複数を含む。また、Yは、上記EDGが置換したアルキンを含んでもよい。YがEDGが置換したアルキンを含まない場合には、式(2)はアルキン二量体分子となり、YがEDGが置換したアルキンを含む場合には、EDGが置換したアルキンの数に応じて、3量体以上のアルキン多量体分子となる。式(2)におけるYおよびEDGは、後述する生成物の式(3)および式(4)に残存する。

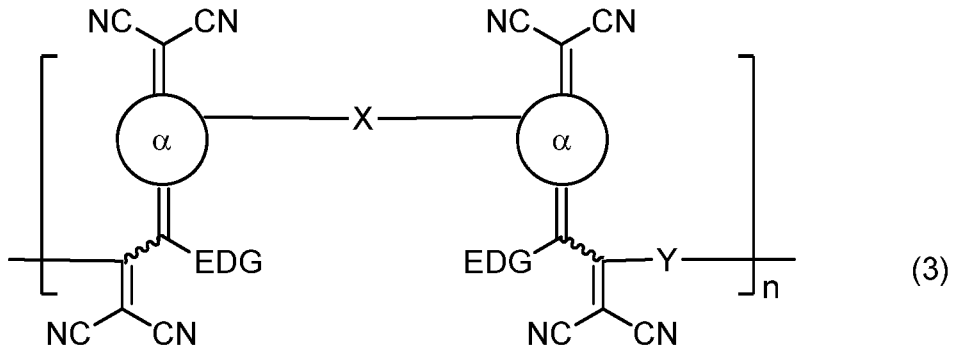
[0017] <加熱付加反応>

上述した多官能シアノ化合物およびアルキン多量体分子を温和な条件(室温~100°C程度下で加熱すると高収率の付加反応が進行し、式(3)で表される高分子化合物または式(4)で表される環状化合物を得ることができる。なお、二官能シアノ化合物とアルキン二量体を付加反応させる場合には、両者の濃度を等モルとすることが好ましい。なお、多官能シアノ化合物とアルキン多量体分子を反応させる場合には、フローリー式に従い両者の仕込み比を調整し、溶解性と分子量の兼ね合いを有した高分子生成物を得ることができる。

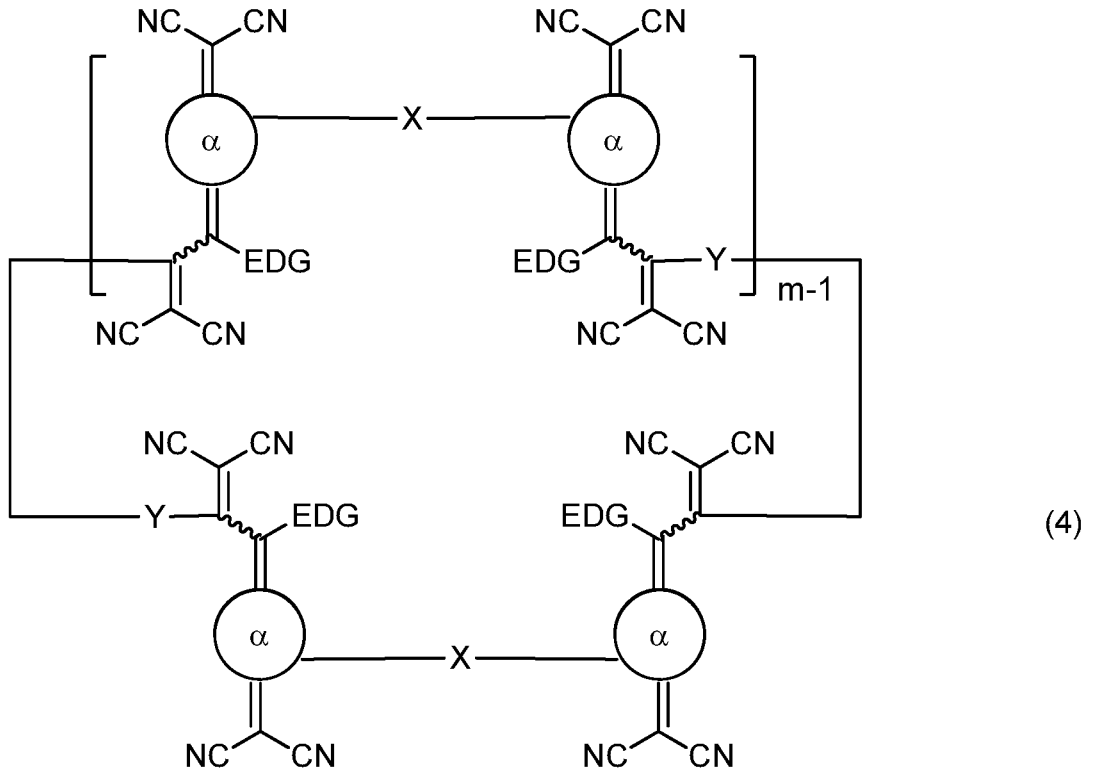
[0018] 多官能シアノ化合物およびアルキン多量体分子を100mM以上、好ましくは、250mM以上の高濃度とすることにより、式(3)で表される高分子化合物を選択的に合成することができる。一方、多官能シアノ化合物およびアルキン多量体分子を1mM以下、好ましくは、0.25mM以下の低濃度とすることにより、式(4)で表される環状化合物を選択的に合成することができる。

[0019] 上述した多官能シアノ化合物およびアルキン多量体分子を用いた加熱付加反応では、副生物が生じないため、不純物を除去する精製操作が不要となる。得られた生成物は、たとえば、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)を用いて分子量を区分することができる。

[化14]



[化15]



[0020] 本実施の形態の化合物合成方法によれば、多官能シアノ化合物とアルキン多量体分子とが相補的な反応分子となることにより、温和な条件下（室温～100℃程度）で副反応無く高分子化合物や環状化合物を合成することができる。また、モノマーとして用いられる多官能シアノ化合物とアルキン多量体分子の構造中に様々な官能基を導入することができるため、生成物のポスト反応を複数回繰り返すことも可能になる。

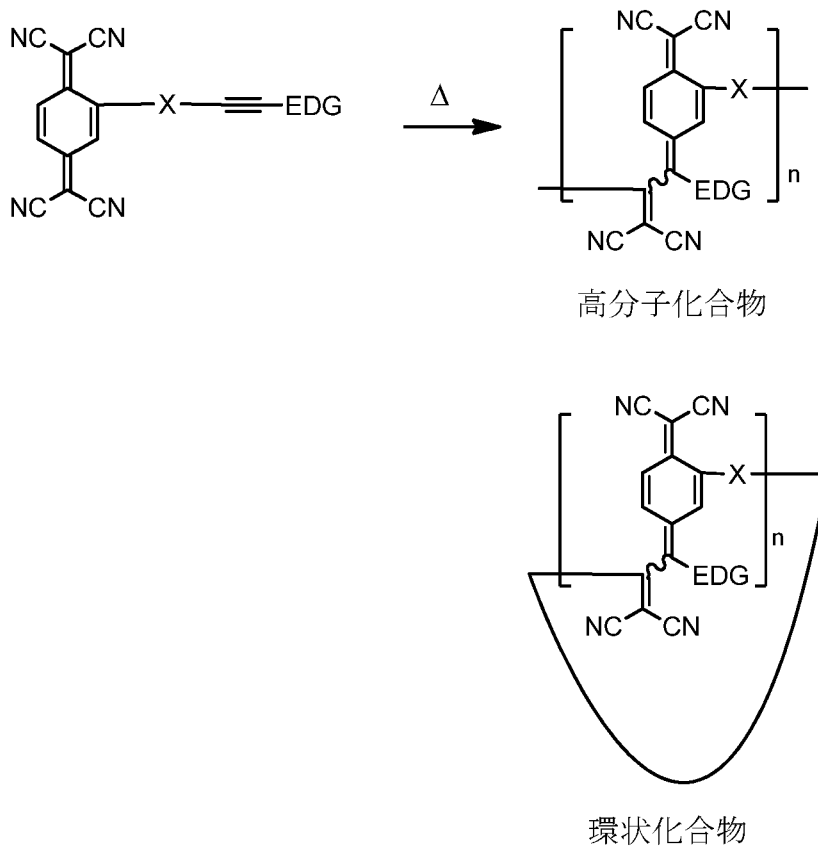
[0021] なお、多官能シアノ化合物、アルキン多量体分子の少なくとも一方を3官

能（3量体）とすることにより、3次元ポリマーやデンドリマーなどの高次構造を有する化合物を合成することが可能となる。

[0022] （実施の形態2）

実施の形態2に係る化合物合成方法および当該化合物合成方法で得られる化合物について説明する。実施の形態2に係る化合物合成方法は、下記反応式で表される加熱付加反応によって高分子化合物または環状化合物を得る新規な手法である。

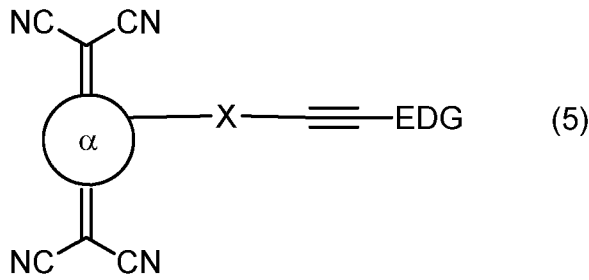
[化16]



[0023] <多官能モノマー>

本実施の形態では、出発原料として、式（5）で表される多官能モノマーのみが用いられる。当該多官能モノマーは、1以上の電子豊富アルキンと1以上のシアノ基含有部位の両方を1分子中に有する。

[化17]



式(5)における環 $\alpha$ 、X、EDGは実施の形態1と共通であり、後述する生成物の式(6)、式(7)に残存する。

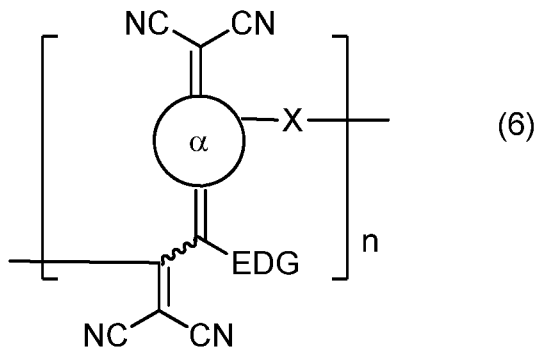
[0024] &lt;加熱付加反応&gt;

上述した多官能モノマーを温和な条件(室温~100°C程度)下で加熱すると高収率の付加反応が進行し、式(6)で表される高分子化合物または式(7)で表される環状化合物を得ることができる。式(6)および式(7)におけるnは、それぞれ独立に1以上の整数である。

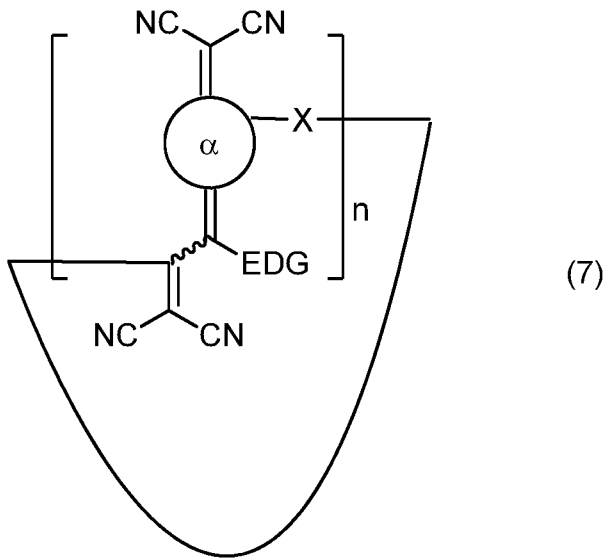
[0025] 多官能モノマーを100mM以上、好ましくは、250mM以上の高濃度とすることにより、式(6)で表される高分子化合物を選択的に合成することができる。一方、多官能モノマーを1mM以下、好ましくは、0.25mM以下の低濃度とすることにより、式(7)で表される環状化合物を選択的に合成することができる。

[0026] 上述した多官能モノマーを用いた加熱付加反応では、副生物が生じないため、不純物を除去する精製操作が不要となる。得られた生成物は、たとえば、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)を用いて分子量を区分することができる。

[化18]



[化19]



[0027] 本実施の形態の化合物合成方法によれば、多官能モノマーが相補的な反応サイトとなることにより、温和な条件下（室温～100℃程度）で副反応無く高分子化合物や環状化合物を合成することができる。また、モノマーとして用いられる多官能モノマーの構造中に様々な官能基を導入することができるため、生成物のポスト反応を複数回繰り返すことも可能になる。

[0028] （実施例1）

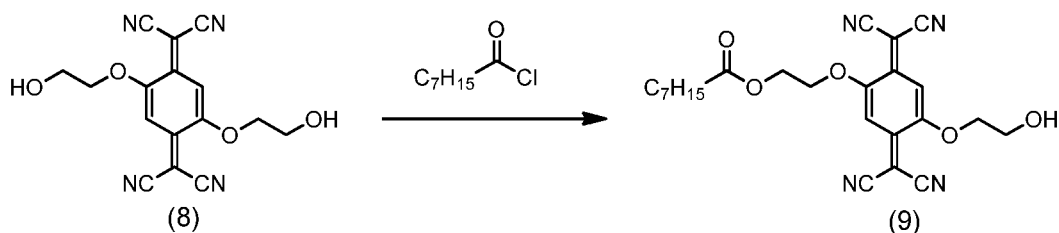
<二官能シアノ化合物の調製>

実施例1の付加重合反応に用いられる二官能シアノ化合物を下記に示す方法に従って調製した。

[0029] 冷却管を装着したナスフラスコに窒素雰囲気下で脱水N,N-ジメチルアセト

アミド 15 mL、下記式 (8) で表される2,2'-(2,5-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)シクロヘキサ-2,5-ジエン-1,4-ジイリデン)ジマロノニトリル(2,2'-(2,5-bis(2-hydroxyethoxy)cyclohexa-2,5-diene-1,4-diylidene)dimalononitrile, 1.3 g(4.0 mmol)、東京化成社製)を入れた。そこへ塩化オクタノイル 720  $\mu$ L (4.6 mmol)を滴下し、一晩攪拌した。反応終了後、水洗し、ジクロロメタンで有機相を抽出した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラム(ジクロロメタン/アセトン = 20:1)により精製し、下記式 (9) で表される目的物2-[[3,6-ビス(ジシアノメチリデン)-4-(2-ヒドロキシエトキシ)シクロヘキサ-1,4-ジエン-1-イル]オキシ}エチル オクタノエート(2-[[3,6-bis(dicyanomethylidene)-4-(2-hydroxyethoxy)cyclohexa-1,4-dien-1-yl]oxy}ethyl octanoate, 798 mg, 収率44%)を得た。得られた目的物について、 $^1\text{H}$  NMR法、 $^{13}\text{C}$  NMR法、IR法、MALDI-TOF-MS法を用いた分析結果により同定した。

[化20]



(分析結果)

[ $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K)] 0.85 (t,  $J = 7$  Hz, 3 H), 1.27 (s, 8 H), 1.59 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 2.33 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2 H), 2.74 (s, 1 H), 4.04 (t,  $J = 4.1$  Hz, 2 H), 4.23 (t,  $J = 4.1$  Hz, 2 H), 4.38 (t,  $J = 4.4$  Hz, 2 H), 4.49 (t,  $J = 4.4$  Hz, 2 H), 6.46 ppm (s, 4 H)

[ $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K)] 13.9, 22.4, 24.6, 28.7, 28.9, 31.5, 33.8, 59.8, 60.5, 68.7, 72.5, 81.6, 82.9, 103.3, 103.4, 112.5, 112.7, 113.0, 114.2, 147.5, 148.7, 154.9, 155.1, 173.4 ppm

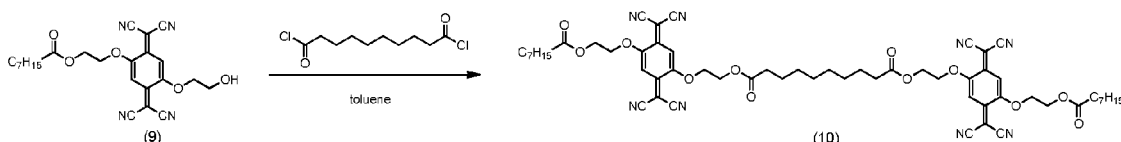
[IR (ATR)] 3360, 3061, 2953, 2926, 2856, 2360, 2223, 1738, 1711, 1561, 1536, 1443, 1394, 1323, 1242, 1153, 1111, 1075, 1052, 1010, 918, 855, 797, 593  $\text{cm}^{-1}$



[MALDI-TOF MS (ジスラノール)] m/z:  $C_{24}H_{26}N_4O_5$ として算出  $450.19 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $452.78 \text{ g mol}^{-1} [M]^-$  観測

[0030] 続いて、ディーン・スターク水分離管を装着したナスフラスコにトルエン 30 mLを入れた。このナスフラスコに、2-([3,6-ビス(ジシアノメチリデン)-4-(2-ヒドロキシエトキシ)シクロヘキサ-1,4-ジエン-1-イル]オキシ)エチル オクタノエート 845 mg(1.9 mmol)、デカンジオイルジクロリド 210  $\mu\text{L}$ (0.98 mmol)を入れ4.5時間沸点還流を行なった。反応終了後、減圧留去により溶媒を除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン/アセトン = 40:1)により精製した。これにより、下記式(10)で表される二官能シアノ化合物ビス[2-([3,6-ビス(ジシアノメチリデン)-4-[2-(オクタノイルオキシ)エトキシ]シクロヘキサ-1,4-ジエン-1-イル]オキシ)エチル] デカンジオエート(bis[2-([3,6-bis(dicyanomethylidene)-4-[2-(octanoyloxy)ethoxy]cyclohexa-1,4-dien-1-yl}oxy)ethyl] decanedioate, 720 mg, 収率72%、以下二官能シアノ化合物A1と呼ぶ)を得た。得られた二官能シアノ化合物A1について、 $^1\text{H}$  NMR法、 $^{13}\text{C}$  NMR法、IR法、MALDI-TOF-MS法を用いた分析結果により同定した。

[化21]



(分析結果)

[ $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K)] 0.87 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 6 H), 1.29 (s, 24 H), 2.35 (t,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 6 H), 4.38 (t,  $J = 4.2 \text{ Hz}$ , 8 H), 4.51 (t,  $J = 5 \text{ Hz}$ , 8 H), 6.46 ppm (s, 4 H)

[ $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K)] 14.0, 22.5, 24.5<sub>6</sub>, 24.6<sub>4</sub>, 28.8<sub>4</sub>, 28.8<sub>8</sub>, 28.9<sub>1</sub>, 28.9<sub>8</sub>, 31.6, 33.8, 33.9, 60.5, 68.7, 82.7, 82.7, 112.6, 113.1, 147.5, 154.8, 173.4, 173.5 ppm

[IR (ATR)] 2915, 2850, 2217, 1727, 1563, 527, 1457, 1437, 1333, 1240,

1171, 1154, 1131, 1107, 1042, 938, 886, 843, 805, 720, 590  $\text{cm}^{-1}$

[MALDI-TOF MS (ジスラノール)]  $m/z$ :  $\text{C}_{58}\text{H}_{66}\text{N}_8\text{O}_{12}$ として算出  $1066.48 \text{ g mol}^{-1}$ ;

$1090.96 \text{ g mol}^{-1} [\text{M}+\text{Na}]^+$

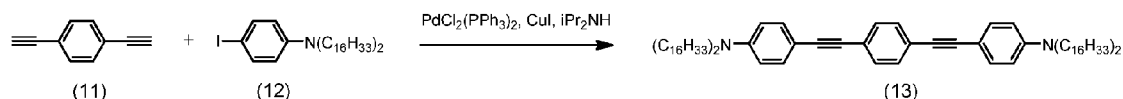
[0031] (アルキン二量体分子の調製)

実施例1の付加重合反応に用いられるアルキン二量体分子を下記に示す方法に従って調製した。

[0032] 100mLナス型フラスコに下記式(11)で表される1,4-ジエチニルベンゼン 100 mg (0.793 mmol、東京化成社製)、下記式(12)で表される4-ヨード-N,N-ジヘキサデシルアニリン(4-iodo-N,N-dihexadecylaniline), 1.11 g (1.66 mmol)、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  22 mg (0.031 mmol)、CuI 11 mg (0.058 mmol)、ジイソプロピルアミン 20 mLを加え、室温、窒素雰囲気下で18時間反応させた。ろ過して沈殿物を炉別した後、溶媒を減圧除去した。なお、4-ヨード-N,N-ジヘキサデシルアニリンの調製方法は、Y. Li, K. Tsuboi, T. Michinobu, *Macromolecules* 43, 5277-5286 (2010)に開示されている。

[0033] 得られた生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン/ヘキサン = 1:10)により精製し、下記式(13)で表される目的物4,4'-(ベンゼン-1,4-ジイルジエチン-2,1-ジイル)ビス(N,N-ジヘキサデシルアニリン)(4,4'-(benzene-1,4-diyl diethyne-2,1-diyl)bis(N,N-dihexadecylaniline), 579 mg, 収率61%, 以下アルキン二量体分子B1と呼ぶ)を得た。得られた目的物について、 $^1\text{H}$  NMR法、 $^{13}\text{C}$  NMR法、IR法を用いた分析結果により同定した。

[化22]



(分析結果)

[ $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 293 K)] 0.92 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 12 H), 1.17-1.38 (m, 46 H), 1.47 (m, 8 H), 3.06 (t,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 8 H), 6.58 (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 4 H), 7.44 (s, 4 H), 7.63 ppm (d,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 4 H)

[ $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 293 K)] 14.35, 23.10, 27.41, 27.60, 29.81, 29.92, 30.10, 30.12, 30.18, 32.32, 51.10, 88.20, 93.34, 110.07, 111.90, 123.92, 131.59, 133.48, 148.34 ppm

[IR (ATR)] 2952, 2917, 2849, 2209, 1604, 1520, 1468, 1397, 1361, 1341, 1195, 1140, 1099, 834, 816, 720, 581, 555, 543  $\text{cm}^{-1}$

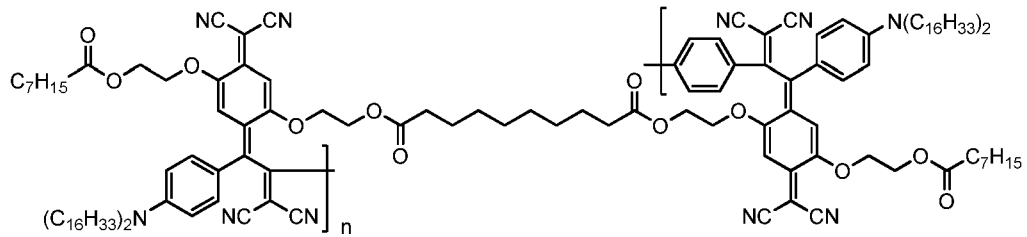
[0034] (付加重合反応)

二官能シアノ化合物 A 1 45.22 mg (37.5  $\mu\text{mol}$ )、アルキン二量体分子 B 1 40.04 mg (37.5  $\mu\text{mol}$ )、1,2-ジクロロエタン 0.15 mLを重合管に入れ溶封した。二官能シアノ化合物 A 1、アルキン二量体分子 B 1の濃度は共に250 mM/Lである。60°Cに加熱して一週間反応させた後、減圧留去により溶媒を除去した。反応が進行するにつれて溶液色が緑色に変化するため、容易に反応の進行を確認することができた。

[0035] 75mgを取り出し分取HPLCに通して低分子量体を除去し、下記式(14)で表される高分子化合物 P 1 (73 mg, 収率 97%)を高収率で得た。得られた高分子化合物 P 1について、GPC、 $^1\text{H}$  NMR法、 $^{13}\text{C}$  NMR法、IR法を用いた分析結果により同定した。副生成物がないため溶媒を除去するだけで高分子化合物 P 1を得ることができた。反応終了後の精製操作が極めて簡便に済むことが確認された。なお、低分子量成分が存在する場合には、分取HPLCで容易に除去することができる。高分子化合物 P 1のGPCチャートを図1に示す。図1に示すように、分子量分布3.3-3.4の単峰性ピークが得られている。

[0036] このように、二官能シアノ化合物とアルキン二量体分子との付加反応を高分子合成に高収率で適用できるようになったのは、二官能シアノ化合物 A 1の合成に成功したことが鍵となっている。二官能シアノ化合物 A 1のアルキレン鎖を短くするとさらに高収率で高分子が得られることが予想される。

[化23]



(14)

[0037] (分析結果)

[GPC (THF)]  $M_w$   $3.9 \times 10^4$ ,  $M_n$   $1.2 \times 10^4$ 

[ $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K)] 0.88 (br s, 18 H), 1.25 (br s, 128 H), 1.57 (br s, 16 H), 2.12–2.44 (m, 8 H), 3.20–3.52 (m, 8 H), 3.60–4.70 (m, 16 H), 6.25–6.81 (m, 6 H), 7.10–7.24 (m, 4 H), 7.50–7.60 (m, 1 H), 7.66–7.90 ppm (m, 4 H)

[IR (ART)] 2922, 2852, 2204, 1738, 1588, 1565, 1533, 1457, 1396, 1363, 1328, 1262, 1218, 1178, 1049, 949, 815, 721, 682, 651, 591, 565, 552, 522  $\text{cm}^{-1}$

[UV-Vis-NIR (ジクロロメタン)]  $\lambda$  670, 492, 355, 225 nm[熱分解温度( $\text{N}_2$ 雰囲気下)]  $T_{d5}$  300  $^\circ\text{C}$ ,  $T_{d10}$  351  $^\circ\text{C}$ 

[0038] (実施例 2)

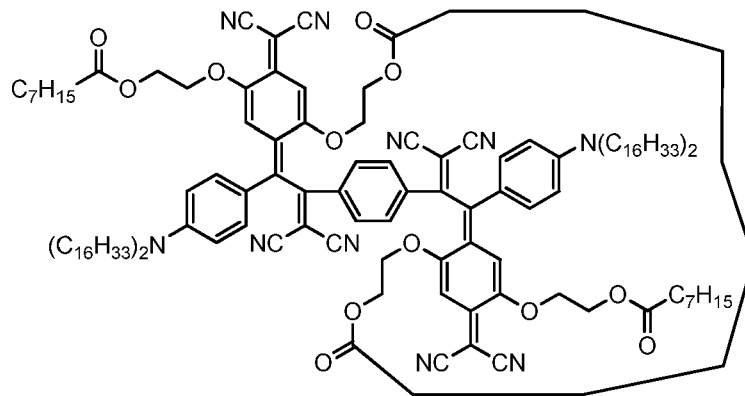
実施例 1 と同様な手順にて二官能シアノ化合物 A 1 およびアルキン二量体分子 B 1 を準備した。

[0039] (付加環化反応)

冷却管を装着したナスフラスコに二官能シアノ化合物 A 1 45.19 mg (37.5  $\mu\text{mol}$ )、アルキン二量体分子 B 1 40.00 mg (37.5  $\mu\text{mol}$ )を加え1,2-ジクロロエタン 15 mLに溶解させた。二官能シアノ化合物 A 1、アルキン二量体分子 B 1 の濃度は共に25 mM/Lである。60 $^\circ\text{C}$ に加熱して一週間反応させた後、減圧留去により溶媒を除去した。76.8 mgを取り出し分取HPLCにより精製し、下記式(15)～式(17)で表される環状化合物 P 2 (21.7 mg, 収率28%)を得た。なお、得られる環状化合物 P 2 は、式(15)～式(17)で表さ

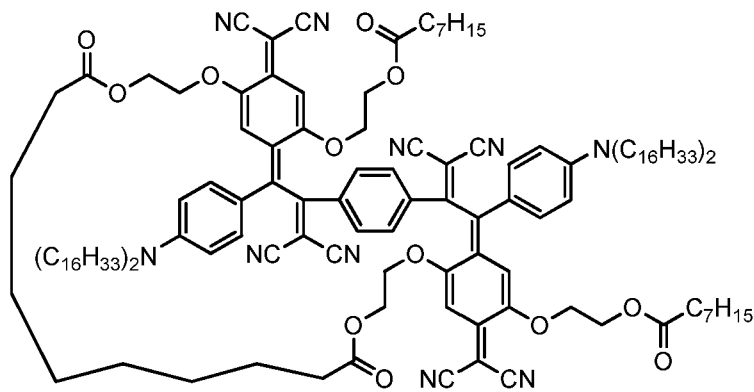
れる環状化合物の混合物となり、その生成比は、式(15) : 式(16) : 式(17) = 1 : 2 : 1となる。

[化24]



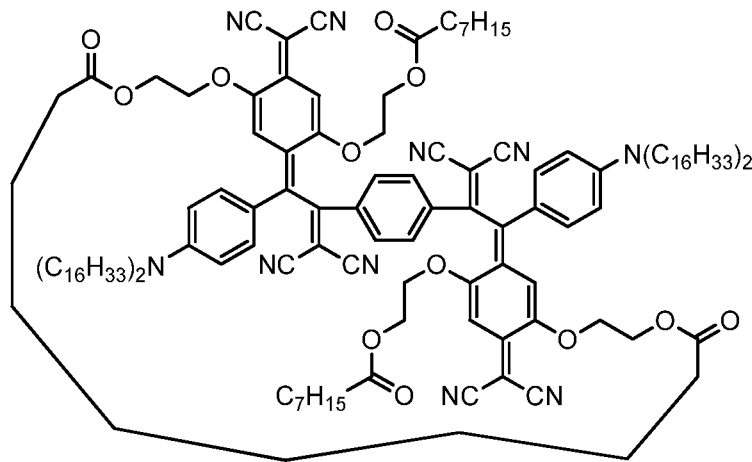
(15)

[化25]



(16)

[化26]



(17)

[0040] (分析結果)

[<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K)] 0.87 (s, 18 H) 1.26 (s, 136 H), 1.61 (s, 12 H) 2.32 (s, 8 H) 3.35 (s, 8 H), 3.90–4.20 (m, 16 H), 6.13–6.42 (m, 8 H), 7.07–7.60 (m, 4 H), 7.77–7.87 ppm (m 4 H)

[<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K)] 13.1, 14.0, 22.5, 22.6, 24.6, 24.8, 27.0, 27.2, 28.3<sub>5</sub>, 28.4<sub>4</sub>, 28.6, 28.7, 28.9, 29.0, 29.3, 29.4, 29.5<sub>1</sub>, 29.5<sub>6</sub>, 29.6<sub>0</sub>, 31.6, 31.8, 33.8, 33.9, 51.2, 61.2, 77.4, 111.0, 112.1, 112.3, 115.3, 130.4, 130.9, 132.2, 134.6, 148.8, 150.8<sub>6</sub>, 150.8<sub>7</sub>, 173.5, 173.7, 173.8 ppm

[IR (ART)] 2922, 2851, 2204, 1738, 1586, 1532, 1456, 1406, 1394, 1263, 1216, 1177, 1051, 980, 949, 867, 825, 761, 721, 669, 647, 632, 596, 580, 567, 537, 521 cm<sup>-1</sup>

[UV-Vis-NIR (ジクロロメタン)] λ 665 (ε = 76.7 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), 502, 356, 272 nm

[MALDI-TOF MS (ジスラノール)] m/z: C<sub>144</sub>H<sub>210</sub>N<sub>10</sub>O<sub>12</sub>として算出 2271.61 g mol<sup>-1</sup>; 2293.59 g mol<sup>-1</sup> [M+Na-H]<sup>-</sup> 観測

[熱分解温度(N<sub>2</sub>雰囲気下)] T<sub>d5</sub> 313 °C T<sub>d10</sub> 366 °C

[0041] (実施例3)

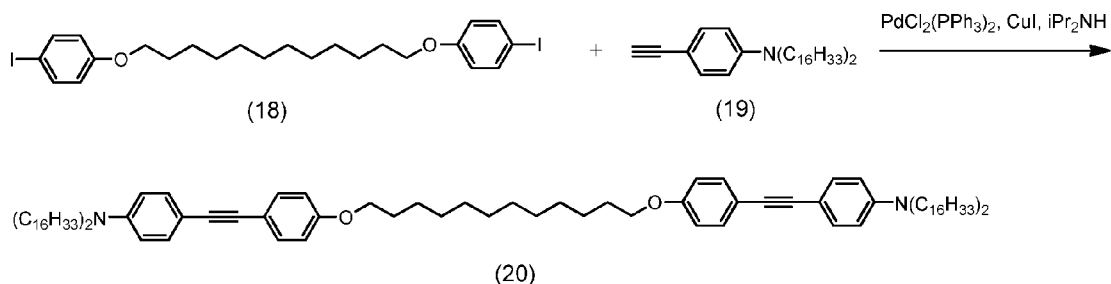
実施例 1 と同様な手順にて二官能シアノ化合物 A 1 を準備した。

[0042] (アルキン二量体分子の調製)

100mLナス型フラスコに下記式(18)で表される1,1'-[ドデカン-1,12-ジイルビス(オキシ)]ビス(4-ヨードベンゼン)(1,1'-[dodecane-1,12-diylbis(oxy)]bis(4-iodobenzene), 304 mg(0.500 mmol)、下記式(19)で表される4-エチニル-N,N-ジヘキサデシルアニリン(4-ethynyl-N,N-dihexadecylaniline, 1.14 g(2.0 mmol)、PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 16.3 mg (0.0233 mmol)、CuI 1.9 mg (0.0099 mmol)、ジイソプロピルアミン 10 mLを加え、室温、窒素雰囲気下で18時間反応させた。なお、1,1'-[ドデカン-1,12-ジイルビス(オキシ)]ビス(4-ヨードベンゼン)の調整方法は、K.-F. Tseng, C.-F. Lin, Y.-H. Lo, Y.-L. Hu, L.-Y. Chen, S.-H. Yang, S.-R. Lin, L.-S. Chang, M.-J. Wu, Eur. J. Med. Chem. 44, 35-41 (2009)に記載されている。また、4-エチニル-N,N-ジヘキサデシルアニリンの調製方法は、Y. Li, K. Tsuboi, T. Michinobu, Macromolecules 43, 5277-5286 (2010)に記載されている。

[0043] 反応終了後、有機層を水洗した後、ジクロロメタンで抽出した。減圧留去により溶媒を除去し、分取HPLCにより精製し、下記式(20)で表される目的物4,4'-[ドケカン-1,12-ジイルビス(オキシベンゼン-4,1-ジイルエチン-2,1-ジイル)]ビス(N,N-ジヘキサデシルアニリン)(4,4'-[dodecane-1,12-diylbis(oxybenzene-4,1-diylethyne-2,1-diyl)]bis(N,N-dihexadecylaniline), 423 mg, 収率57%, 以下アルキン二量体分子B2という)を得た。

[化27]



(分析結果)

[<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K)] 0.91 (t, J = 7 Hz, 12 H), 1.10-1.96 (

m, 132 H), 3.28 (t, J = 7.5 Hz, 8 H), 3.97 (t, J = 6.5 Hz, 4 H), 6.75 (d, J = 4.5 Hz, 4 H), 6.85 (d, J = 4.5 Hz, 4 H), 7.35–7.44 ppm (m, 8 H)

[<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K)] 14.1, 22.7, 26.0, 27.1, 27.2, 29.2, 29.4, 29.5<sub>2</sub>, 29.5<sub>5</sub>, 29.6<sub>1</sub>, 39.6<sub>6</sub>, 29.7<sub>0</sub>, 31.9, 50.9, 68.0, 86.8, 89.1, 109.0, 111.0, 111.1, 114.4, 116.2, 132.5<sub>8</sub>, 132.6<sub>3</sub>, 147.6, 158.5 cm<sup>-1</sup>

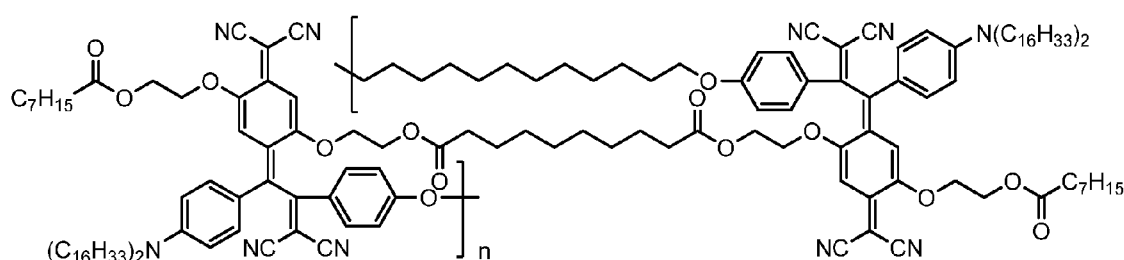
[IR (ATR)] 3085, 3062, 3027, 2937, 2919, 2884, 2848, 2043, 1887, 1585, 1570, 1485, 1471, 1442, 1391, 1358, 1301, 1283, 1240, 1174, 1118, 1104, 1061, 1029, 1000, 829, 768, 731, 719, 629, 623 cm<sup>-1</sup>

[MALDI-TOF MS (ジスラノール)] m/z: C<sub>104</sub>H<sub>172</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> として算出 1481.34 g mol<sup>-1</sup>; 1483.16 g mol<sup>-1</sup> [M+H]<sup>+</sup>観測

[0044] (付加重合反応)

重合管に二官能シアノ化合物 A 1 19.0 mg (24.7 μmol)、アルキン二量体分子 B 2 26.7 mg (25.0 μmol)、1,2-ジクロロエタン 0.100 mL を入れ溶封した。二官能シアノ化合物 A 1、アルキン二量体分子 B 2 の濃度は共に約 250 mM/L である。60°C に加熱して一週間反応させた後、減圧留去により溶媒を除去した。52mg を取り出し分取 HPLC に通して低分子量体を除去し、下記式 (21) で表される高分子化合物 P 3 (46 mg, 収率 89%) を高収率で得た。

[化28]



(21)

[0045] 実施例 3 で用いたアルキン二量体分子 B 2 は、実施例 1 で用いたアルキン二量体分子 B 1 に比べて、アルキレン鎖がより柔軟な構造となっている。このため、実施例 3 で得られる高分子化合物 P 3 は、実施例 1 で得られる高分



子化合物 P 1 に比べて収率が若干減少した。<sup>1</sup>H NMRの結果により、高分子化合物 P 3 のシアノ基含有部位は Z 体が優先的に得られていることが確認された。Z 体が優先することは計算化学からも裏付けられている (Y. Washino, K. Murata, M. Ashizawa, S. Kawauchi, T. Michinobu, Polym. J., 43, 364-369 (2011))。高分子化合物 P 3 の GPC チャートを図 2 に示す。図 2 に示すように、分子量分布 3.3-3.4 の単峰性ピークが得られている。

[0046] (分析結果)

[GPC (THF)]  $M_w$   $6.4 \times 10^4$ ,  $M_n$   $1.9 \times 10^4$

[<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K)] 0.87 (br s, 0.87), 1.00-1.95 (m, 144 H), 2.11-2.24 (m, 4 H), 3.31 (br s, 8 H), 3.95-4.60 (m, 16 H), 6.64 (s, 1 H), 6.49-6.65 (m, 5 H), 6.81-6.93 (m, 4 H), 7.10-7.24 (m, 2 H), 7.65-7.75 ppm (m, 4 H)

[IR (ART)] 2922, 2851, 2204, 2204, 1737, 1587, 1533, 1507, 1456, 1396, 1362, 1333, 1260, 1218, 1173, 1052, 985, 949, 870, 828, 757, 721, 654, 622, 595, 557, 527 cm<sup>-1</sup>

[UV-Vis-NIR (ジクロロメタン)]  $\lambda$  666, 433, 410, 356, 226 nm

[熱分解温度(N<sub>2</sub>雰囲気下)]  $T_{d5}$  300 °C  $T_{d10}$  351 °C

[0047] (実施例 4)

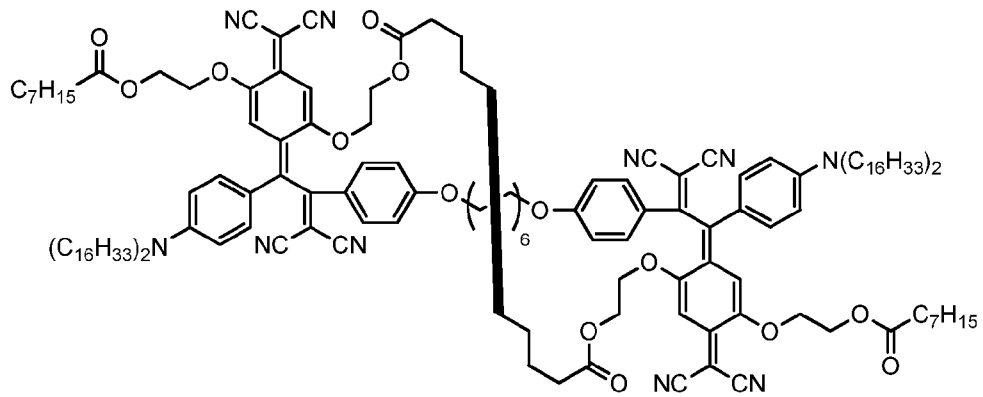
実施例 1 と同様な手順にて二官能シアノ化合物 A 1 を準備した。また、実施例 3 と同様な手順にてアルキン二量体分子 B 2 を用意した。

[0048] (付加環化反応)

冷却管を装着したナスフラスコに二官能シアノ化合物 A 1 19.2 mg (25.0  $\mu$ mol)、アルキン二量体分子 B 2 26.7 mg (25.0  $\mu$ mol)を加え1,2-ジクロロエタン 10 mLに溶解させた。二官能シアノ化合物 A 1、アルキン二量体分子 B 2 の濃度は共に25 mM/Lである。60°Cに加熱して一週間反応させた後、減圧留去により溶媒を除去した。55.3mgを取り出し分取HPLCにより精製し、下記式(22)~式(24)で表される環状化合物 P 4 (34.8 mg, 収率55%)を得た。なお、得られる環状化合物 P 4 は、式(22)~式(24)で表され

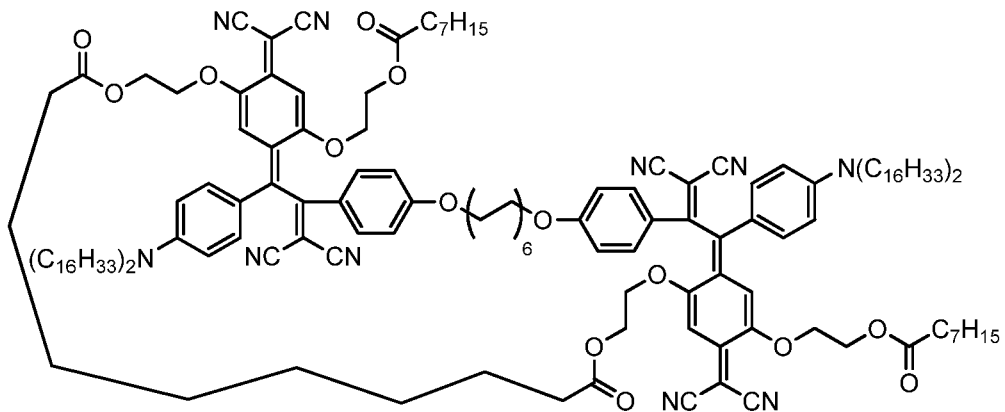
る環状化合物の混合物となり、その生成比は、式(22) : 式(23) : 式(24) = 1 : 2 : 1となる。

[化29]



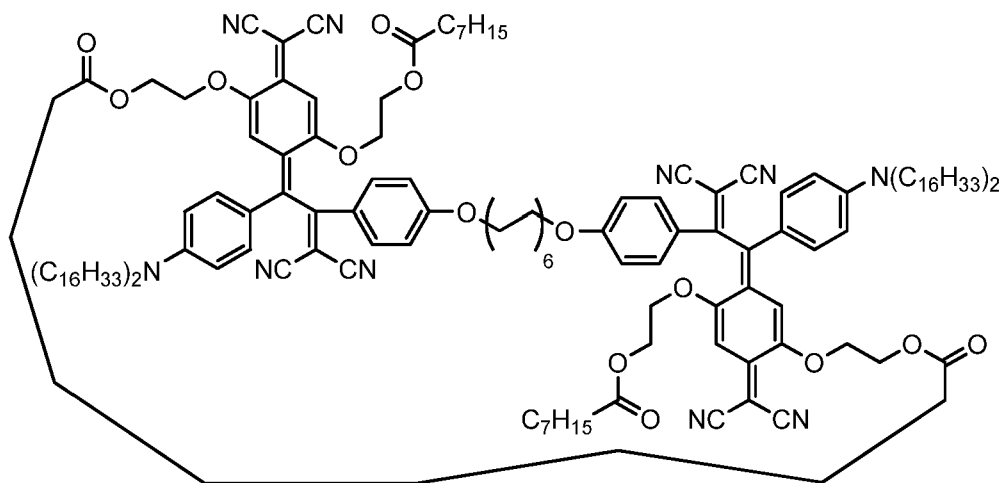
(22)

[化30]



(23)

[化31]



(24)

[0049] (分析結果)

[ $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ , 293 K)] 0.87 (m, 12 H), 1.15–1.83 (m, 132 H), 2.20–2.41 (m, 8 H), 3.25–3.44 (m, 8 H), 3.90–4.25 (m, 16 H), 4.30–4.60 (m, 4 H), 6.25–6.48 (m, 2 H), 6.50–6.72 (m, 6 H), 6.82–7.01 (m, 4 H), 7.11–7.24 (m, 2 H), 7.65–7.80 ppm (m, 4 H)

[ $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ , 293 K)] 14.0<sub>6</sub>, 14.1<sub>1</sub>, 22.6, 22.7, 24.6, 24.7<sub>2</sub>, 24.7<sub>4</sub>, 25.9, 27.0, 27.3, 29.9, 29.0, 29.0<sub>5</sub>, 29.1<sub>3</sub>, 29.2, 29.3, 29.3<sub>8</sub>, 29.4<sub>2</sub>, 29.5<sub>6</sub>, 29.6<sub>2</sub>, 29.7, 31.6<sub>3</sub>, 31.6<sub>4</sub>, 31.9, 33.9, 34.0, 43.4, 51.2, 61.2, 61.3, 66.5, 67.2, 67.8, 68.4, 76.6, 77.4, 102.2, 110.7, 111.9, 113.5, 114.3, 114.5, 114.9, 115.0, 115.5, 116.2, 125.5, 125.6, 126.0, 126.2, 126.6, 126.8, 132.1, 132.3, 133.8, 134.5, 134.6, 149.4, 149.6, 150.1, 150.5, 150.7, 157.8, 162.9, 163.0, 163.1, 173.2, 173.4, 173.5, 173.6, 173.8, 173.8<sub>5</sub>, 173.8<sub>9</sub>, 173.9<sub>2</sub> ppm

[IR (ART)] 2922, 2851, 2204, 2204, 1712, 1697, 1588, 1561, 1523, 1456, 1403, 1361, 1332, 1264, 1245, 1221, 1178, 1075, 1034, 916, 858, 816, 796, 754, 719, 672, 650, 587, 572, 560, 530 517  $cm^{-1}$

[UV-Vis-NIR (ジクロロメタン)]  $\lambda$  667 ( $\epsilon = 76.7 L mol^{-1} cm^{-1}$ ), 435, 347, 227 nm

[MALDI-TOF MS (ジスラノール)] m/z:  $C_{162}H_{238}N_{10}O_{14}$ として算出 2547.82 g mol<sup>-1</sup>; 2495.61 g mol<sup>-1</sup> [M-H]<sup>+</sup>観測

[熱分解温度(N<sub>2</sub>雰囲気下)] T<sub>d5</sub> 300 °C T<sub>d10</sub> 325 °C

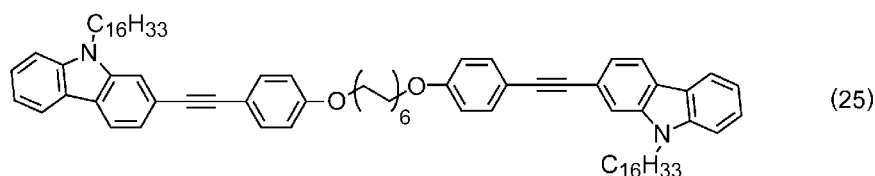
[0050] (実施例 5)

(アルキン二量体分子の調製)

100mLナス型フラスコに上記式(18)で表される1,1'-[ドデカン-1,12-ジイルビス(オキシ)]ビス(4-ヨードベンゼン)(1,1'-[dodecane-1,12-diylbis(oxy)]bis(4-iodobenzene), 907 mg(1.50 mmol)、3-エチニル-9-ヘキサデシル-9H-カルバゾール(3-ethynyl-9-hexadecyl-9H-carbazole, 1.58 g(3.81 mmol)、PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 23.2 mg (0.033 mmol)、CuI 6.6 mg (0.035 mmol)、ジイソプロピルアミン 50 mLを加え、室温、窒素雰囲気下で18時間反応させた。

[0051] 反応終了後、有機層を減圧下で濃縮した後、シリカゲルカラムに通して沈殿物を除去した。減圧留去により溶媒を除去した後、再度シリカゲルカラム(ヘキサン)により精製し、下記式(25)で表わされる目的物を得た。有機層を水洗した後、ジクロロメタンで抽出した。減圧留去により溶媒を除去し、分取HPLCにより精製し、下記式(25)で表される目的物1,12-ビス(4-(9-ヘキサデシル-9H-カルバゾール-3-イル)エチニル)フェノキシドデカン(1,12-bis(4-((9-hexadecyl-9H-carbazol-3-yl)ethynyl)phenoxy)dodecane, 1.40 g, 収率79%, 以下アルキン二量体分子B3という)を得た。

[化32]



[0052] (分析結果)

[<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K)] 0.89 (t, J = 6.9 Hz, 6H), 1.59-1.19 (m, 68H), 1.89-1.74 (m, 8H), 3.98 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 4.14 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 6.89 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.34 (dd, J = 8.3, 1.5 Hz, 2H), 7.58-7.49 (m, 12H), 7.83 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 8.15 (s, 2H) ppm

[ $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K)] 13.95, 22.51, 25.99, 26.79, 28.73, 29.19, 29.35, 29.51, 31.43, 43.42, 68.07, 87.65, 92.03, 112.13, 112.67, 114.55, 115.32, 116.31, 120.09, 120.95, 121.60, 122.89, 124.55, 132.92, 140.40, 141.66, 159.21 ppm

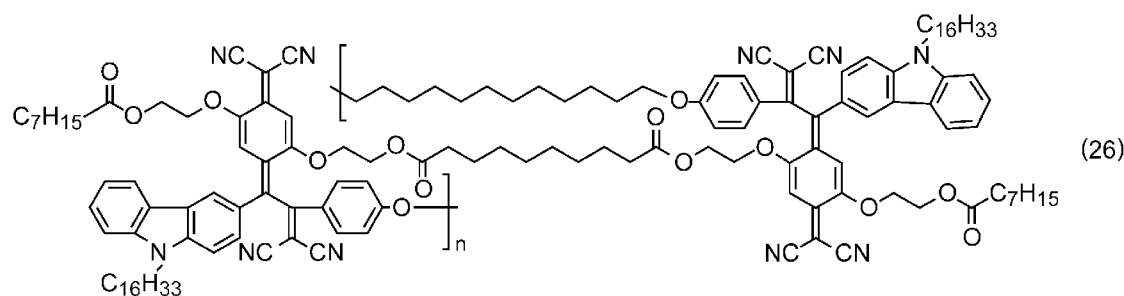
[IR (ATR)] 3052, 2919, 2849, 1626, 1606, 1567, 1510, 1489, 1477, 1467, 1415, 1387, 1351, 1337, 1304, 1282, 1266, 1241, 1173, 1154, 1142, 1109, 1057, 1022, 1000, 885, 842, 816, 804, 767, 744, 724, 633, 645, 634, 609, 567, 556  $\text{cm}^{-1}$

[MALDI-TOF MS (ジスラノール)]  $m/z$ :  $\text{C}_{84}\text{H}_{112}\text{N}_2\text{O}_2$ として算出 1180.87  $\text{g mol}^{-1}$ ; 1181.08  $\text{g mol}^{-1}$  [M+H] $^{+}$ 観測

[0053] (付加重合反応)

テフロン板上に二官能シアノ化合物 A 1 37.4mg (35.1  $\mu\text{mol}$ )、アルキン二量体分子 B 3 41.0 mg (34.7  $\mu\text{mol}$ )を置いた。窒素雰囲気下で160°Cに加熱すると熔融して二種類のモノマーが均一になったため、そのまま1日反応させた。室温に冷却すると下記式(26)で表される不溶不融の高分子化合物 P 5 (78.4 mg, 収率100%)を定量的に得た。

[化33]



[0054] (分析結果)

[IR (ART)] 2925, 2853, 2211, 1737, 1624, 1603, 1569, 1508, 1456, 1436, 1383, 1350, 1248, 1158, 1126, 1035, 943, 832, 807, 749, 659, 611  $\text{cm}^{-1}$

[元素分析]  $\text{C}_{84}\text{H}_{112}\text{N}_2\text{O}_2$ : C 76.38, H 8.03, N 6.27, O 9.31 found: C 74.33, H 7.76, N 6.44

## [0055] (溶液濃度依存性)

次に、二官能シアノ化合物 A 1 およびアルキン二量体分子 B 1 の溶液濃度を徐々に希釈していき、環状化合物の生成率を評価した。各モノマー濃度を 10 倍～1000 倍希釈して 60℃、一週間反応させた。二官能シアノ化合物 A 1 とアルキン二量体分子 B 1 を反応させた時の生成物の GPC チャートを図 3 (a) に示す。溶出時間 17 分に対応している成分が環状化合物 P 2 である。環状化合物 P 2 は、アルキル鎖の連結様式が異なる三種類の構造異性体の混合である。モノマー濃度が低くなればなるほど、選択的に環状化合物が生成していることが分かる。GPC チャートのピーク面積を PeakFit (登録商標) を用いて波形分離し、環状化合物 P 2 の収率を算出した。モノマー濃度が低くなるにつれて指数関数的に環状化合物の収率が向上していることが分かる (図 3 (b))。すなわち、最も希釈したモノマー濃度 0.25mM でも 60℃、一週間で反応は完了していることを示唆している。同様のことは、二官能シアノ化合物 A 1 およびアルキン二量体分子 B 2 の組合せで得られる環状化合物 P 4 についても言える。

## [0056] (電荷移動吸収)

モノマー濃度に関わらず、付加反応が進行すると生成物のドナーアクセプター構造に由来する電荷移動吸収が可視近赤外領域に現れる。図 4 (a)、図 4 (b) は、それぞれ、1,2-ジクロロエタン中の高分子化合物 P 1 および高分子化合物 P 3 の紫外可視吸収スペクトルである。図 4 に示すように、高分子化合物 P 1 および高分子化合物 P 3 は共に 669nm に吸収極大を有する電荷移動吸収を示した。

## [0057] (反応速度の算出)

上述した紫外可視吸収スペクトルの変化より、反応速度および反応の終点を容易に見積ることができる。二官能シアノ化合物 A 1 とアルキン二量体分子 B 1 の 1,2-ジクロロエタン中での付加反応を 50～80℃ の温度範囲で変えて実施し、669nm の電荷移動吸収強度を追跡した。

[0058] 図 5 (a) は、二官能シアノ化合物 A 1 とアルキン二量体分子 B 1 の反応

における反応速度定数の解析に用いた669nmの吸収強度を示すグラフである。反応率 (Reaction ratio) は669nmの吸収強度から見積った。図5 (b) は、図5 (a) から求めた各温度での反応速度をアレニウス式に従ってプロットしたグラフである。反応初期の線型的な吸収強度増加から反応速度定数を算出したところ、50°C、60°C、70°C、80°Cにおける速度定数はそれぞれ $7.3 \times 10^{-9} \text{ M}^{-1}$ 、 $2.0 \times 10^{-8} \text{ M}^{-1}$ 、 $2.7 \times 10^{-8} \text{ M}^{-1}$ 、 $3.9 \times 10^{-8} \text{ M}^{-1}$ であった。アレニウス式を適用して活性化エネルギーを算出したところ、この反応の活性化エネルギーは $50.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。

[0059] (熱物性)

反応生成物である高分子化合物および環状体化合物の熱物性を調査した。DSC測定では0~200°C範囲で明確なピークは現れなかった。窒素気流下で $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ の昇温速度で熱分解温度を測定したところ、全ての化学構造で5%重量減少温度は300°Cを超えており、極めて安定であった (図6 (a)、(b) 参照)。

[0060] (機械特性)

上述した高分子化合物P 3 (N,N-ジヘキサデシルアニリンが置換したポリマー) と高分子化合物P 5 (N-ヘキサデシルカルバゾールが置換したポリマー) の機械特性を評価した。高分子化合物P 3は溶媒に可溶であるため、溶液キャスト法から自立膜を作製した (図7 (a) 参照)。一方、高分子化合物P 5は不溶不融であるため、鋳型中で重合することで希望の構造体を得ることができる。例えば、アルファベットの鋳型中で熱硬化させた構造体の写真を図8 (a) に示す。

[0061] これらポリマーの動的粘弾性を測定した。各測定結果を、図7 (b) および図8 (b) に示す。) 高分子化合物P 3のDSC測定ではガラス転位点は観測されなかった。しかし、動的粘弾性測定では、20°C以上で損失正接 $\tan \delta$ の上昇および貯蔵弾性率 $E_r$ と損失弾性率 $E_i$ の減少が現れたことより、何らかの緩和現象が起きていることが示唆された。高分子化合物P 5では明確な変化が観測されなかった。カルバゾール部位の $\pi$ - $\pi$ 相互作用のためより強固な分子

間相互作用が存在しているためと考えられる。

[0062] 以上、温和な条件下で進行する高収率付加反応を用いて高い熱安定性を有する高分子化合物および環状化合物を合成する方法論を確立した。電子豊富アルキンとTCNQの電子不足エテン部位が選択的に反応するため、ヒドロキシル基やアミノ基等の官能基も導入できると考えられる。複雑な化学構造を設計・合成するための重要な手法となることが予想される。

### 産業上の利用可能性

[0063] 本発明は、高分子化合物や環状化合物を合成する技術に適用可能である。



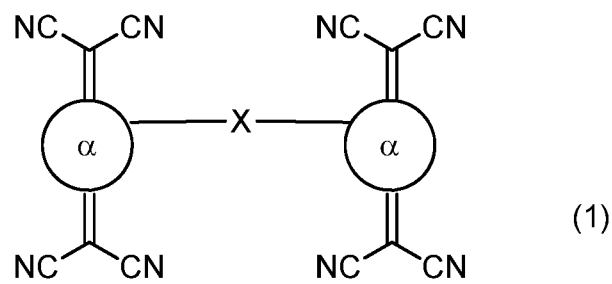
## 請求の範囲

[請求項1]

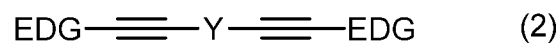
式（１）で表される多官能シアノ化合物と、  
式（２）で表されるアルキン多量体分子と、  
を加熱付加反応させ、

式（３）で表される高分子化合物または式（４）で表される環状化合物を合成することを特徴とする化合物合成方法。

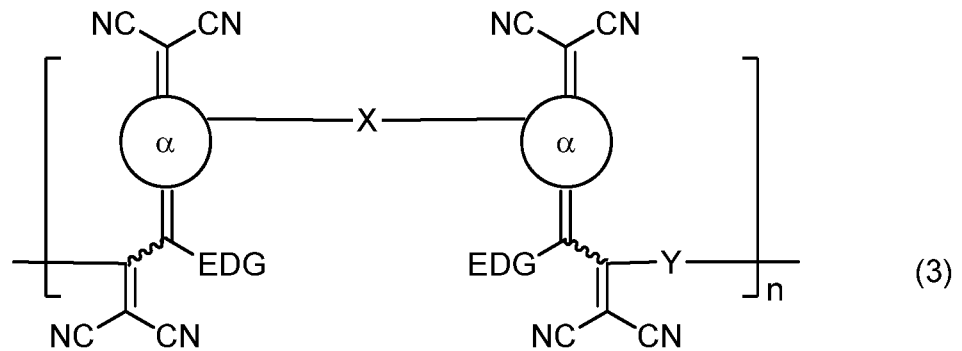
[化1]



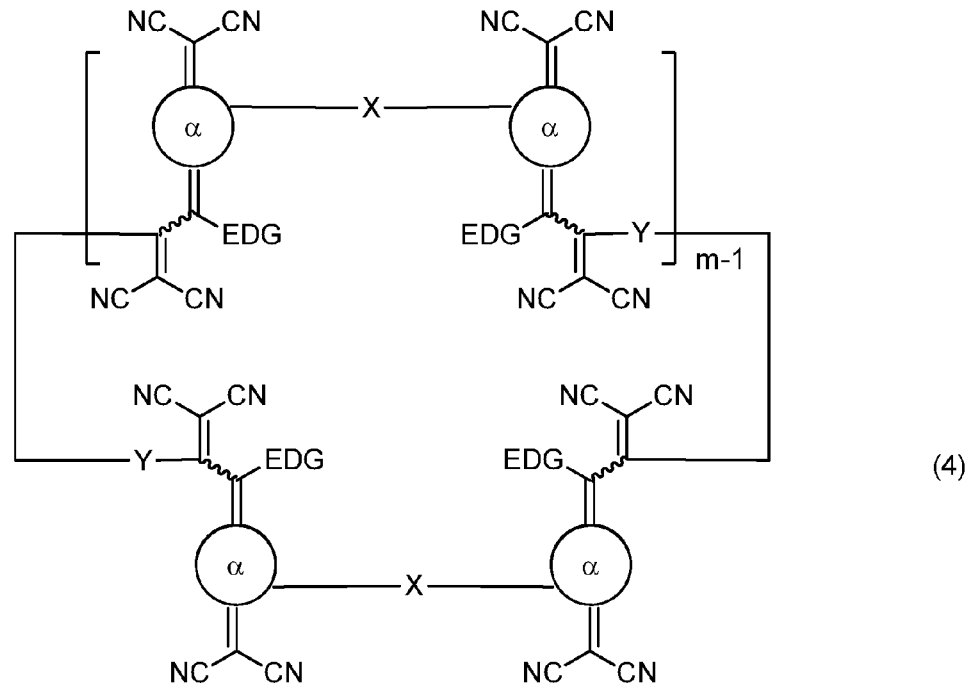
[化2]



[化3]

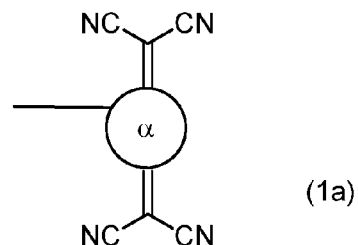


[化4]



式(1)、式(3)および式(4)において、Xは、単結合、アルキル、エーテル結合、エステル結合、芳香環、ウレタン結合(−NH−CO−O−)、ウレア結合(−NH−CO−NH−)、カーボネート結合(−O−COO−)、スルホン酸エステル(−SO<sub>2</sub>−O−)のいずれかあるいはそのうちの複数を含む。また、Xは、下記式(1a)で表される1以上のシアノ基含有部位を含んでもよい。さらに、式(1)、式(3)、式(4)、式(1a)において環αは単環式または多環式の環を表し、置換基を有していてもよい。

[化5]



式(2)、式(3)および式(4)において、EDGは、芳香族アミン、フェロセン、アズレン誘導体、有機金属錯体からなる群より選ばれる電子供与性基である。Yは、単結合、アルキル、エーテル結合、

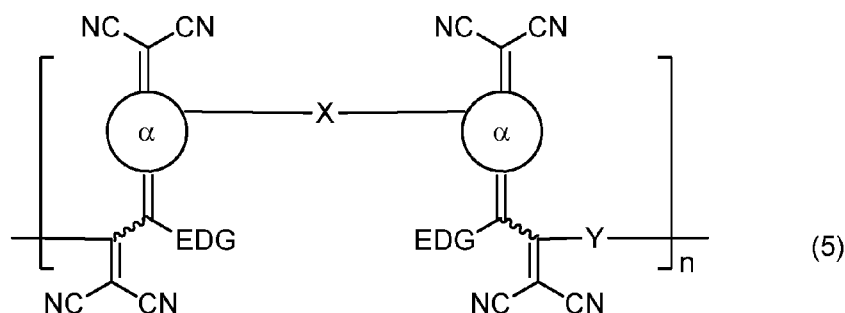
エステル結合、芳香環、ウレタン結合（ $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ ）、ウレア結合（ $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ ）、カーボネート結合（ $-\text{O}-\text{COO}-$ ）、スルホン酸エステル（ $-\text{SO}_2-\text{O}-$ ）のいずれかあるいはそのうちの複数を含む。また、Yは、上記EDGが置換したアルキンを含んでもよい。式（3）におけるnおよび式（4）におけるmは、それぞれ独立に1以上の整数である。

[請求項2] 前記多官能シアノ化合物および前記アルキン多量体分子の濃度をそれぞれ100mM以上とすることにより、前記高分子化合物を選択的に生成する請求項1に記載の化合物合成方法。

[請求項3] 前記多官能シアノ化合物および前記アルキン多量体分子の濃度をそれぞれ1mM以下とすることにより、前記環状化合物を選択的に生成する請求項1に記載の化合物合成方法。

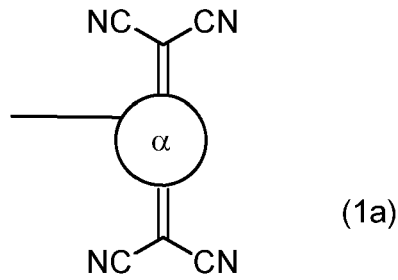
[請求項4] 式（5）で表される高分子化合物。

[化6]



式（5）において、EDGは、芳香族アミン、フェロセン、アズレン誘導体、有機金属錯体からなる群より選ばれる電子供与性基である。また、Xは、単結合、アルキル、エーテル結合、エステル結合、芳香環、ウレタン結合（ $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ ）、ウレア結合（ $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ ）、カーボネート結合（ $-\text{O}-\text{COO}-$ ）、スルホン酸エステル（ $-\text{SO}_2-\text{O}-$ ）のいずれかあるいはそのうちの複数を含む。また、Xは、下記式（1a）で表される1以上のシアノ基含有部位を含んでもよい。さらに、式（5）、式（1a）において環 $\alpha$ は単環式または多環式の環を表し、置換基を有していてもよい。

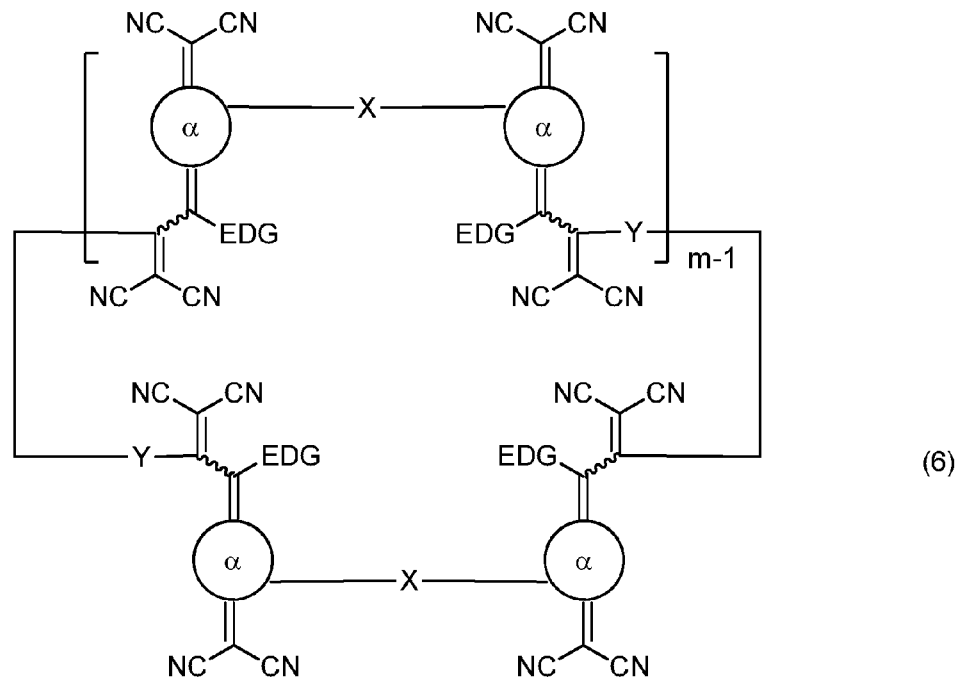
[化7]



Yは、単結合、アルキル、エーテル結合、エステル結合、芳香環、ウレタン結合（ $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ ）、ウレア結合（ $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ ）、カーボネート結合（ $-\text{O}-\text{COO}-$ ）、スルホン酸エステル（ $-\text{SO}_2-\text{O}-$ ）のいずれかあるいはそのうちの複数を含む。また、Yは、上記EDGが置換したアルキンを含んでもよい。nは1以上の整数である。

[請求項5] 式（6）で表される環状化合物。

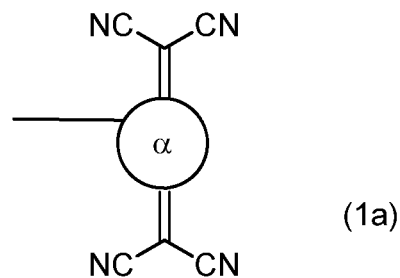
[化8]



式（6）において、EDGは、芳香族アミン、フェロセン、アズレン誘導体、有機金属錯体からなる群より選ばれる電子供与性基である。また、Xは、単結合、アルキル、エーテル結合、エステル結合、芳香

環、ウレタン結合 ( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ )、ウレア結合 ( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{NH}-$ )、カーボネート結合 ( $-\text{O}-\text{COO}-$ )、スルホン酸エステル ( $-\text{SO}_2-\text{O}-$ ) のいずれかあるいはそのうちの複数を含む。また、Xは、下記式 (1a) で表される1以上のシアノ基含有部位を含んでもよい。さらに、式 (6)、式 (1a) において環 $\alpha$ は単環式または多環式の環を表し、置換基を有していてもよい。

[化9]



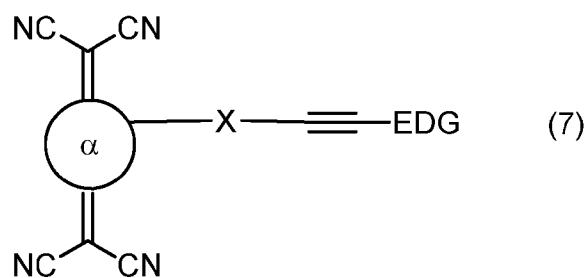
Yは、単結合、アルキル、エーテル結合、エステル結合、芳香環、ウレタン結合 ( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ )、ウレア結合 ( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ )、カーボネート結合 ( $-\text{O}-\text{COO}-$ )、スルホン酸エステル ( $-\text{SO}_2-\text{O}-$ ) のいずれかあるいはそのうちの複数を含む。また、Yは、上記EDGが置換したアルキンを含んでもよい。また、mは1以上の整数である。

[請求項6]

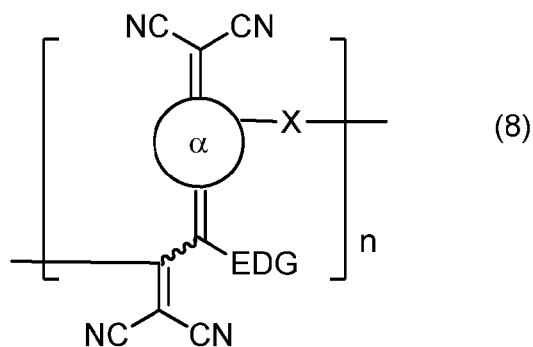
式 (7) で表されるモノマー分子を加熱付加反応させ、

式 (8) で表される高分子化合物または式 (9) で表される環状化合物を合成することを特徴とする化合物合成方法。

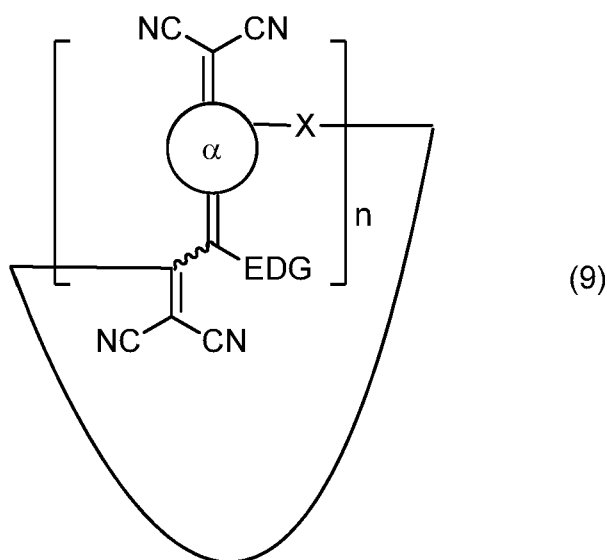
[化10]



[化11]

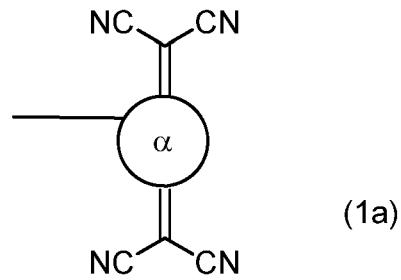


[化12]



式(7)～式(9)において、Xは、単結合、アルキル、エーテル結合、エステル結合、芳香環、ウレタン結合(−NH−CO−O−)、ウレア結合(−NH−CO−NH−)、カーボネート結合(−O−CO−O−)、スルホン酸エステル(−SO<sub>2</sub>−O−)のいずれかあるいはそのうちの複数を含む。また、Xは、下記式(1a)で表される1以上のシアノ基含有部位を含んでもよい。さらに、式(7)～式(9)、式(1a)において環αは単環式または多環式の環を表し、置換基を有していてもよい。

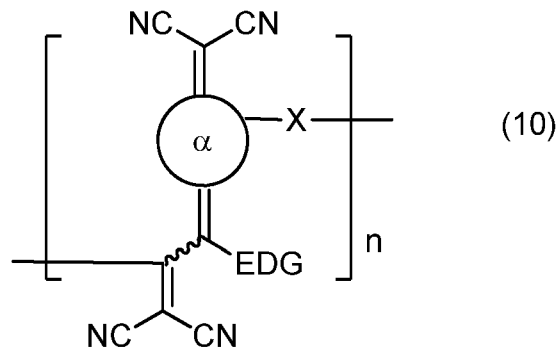
[化13]



式(7)～式(9)において、EDGは、芳香族アミン、フェロセン、アズレン誘導体、有機金属錯体からなる群より選ばれる電子供与性基である。式(8)および式(9)におけるnは、それぞれ独立に1以上の整数である。

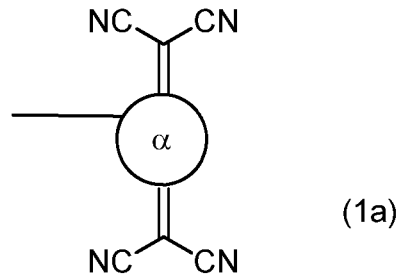
[請求項7] 式(10)で表される高分子化合物。

[化14]



式(10)において、Xは、単結合、アルキル、エーテル結合、エステル結合、芳香環、ウレタン結合(−NH−CO−O−)、ウレア結合(−NH−CO−NH−)、カーボネート結合(−O−COO−)、スルホン酸エステル(−SO<sub>2</sub>−O−)のいずれかあるいはそのうちの複数を含む。また、Xは、下記式(1a)で表される1以上のシアノ基含有部位を含んでもよい。さらに、式(10)、式(1a)において環αは単環式または多環式の環を表し、置換基を有していてもよい。EDGは、芳香族アミン、フェロセン、アズレン誘導体、有機金属錯体からなる群より選ばれる電子供与性基である。また、nは1以上の整数である。

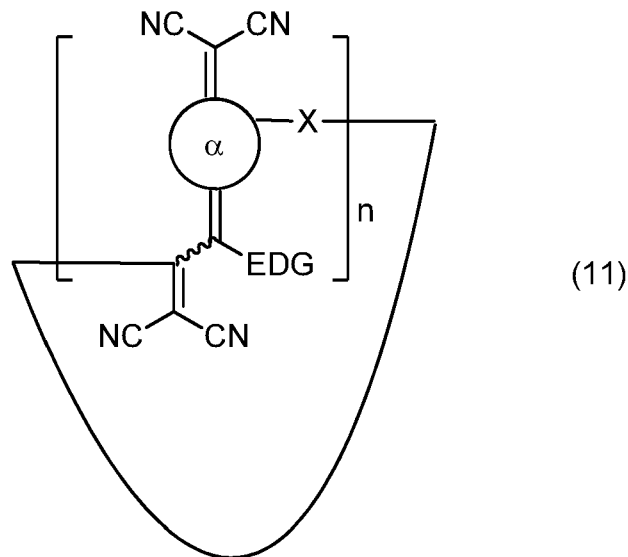
[化15]



[請求項8]

式(11)で表される環状化合物。

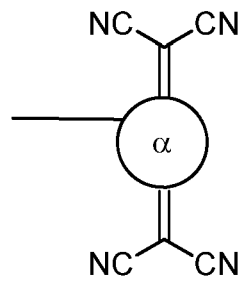
[化16]



式(11)において、Xは、単結合、アルキル、エーテル結合、エステル結合、芳香環、ウレタン結合(−NH−CO−O−)、ウレア結合(−NH−CO−NH−)、カーボネート結合(−O−COO−)、スルホン酸エステル(−SO<sub>2</sub>−O−)のいずれかあるいはそのうちの複数を含む。また、Xは、下記式(1a)で表される1以上のシアノ基含有部位を含んでもよい。さらに、式(11)、式(1a)において環αは単環式または多環式の環を表し、置換基を有していてもよい。EDGは、芳香族アミン、フェロセン、アズレン誘導体、有機金属錯体からなる群より選ばれる電子供与性基である。また、nは1以上の整数である。

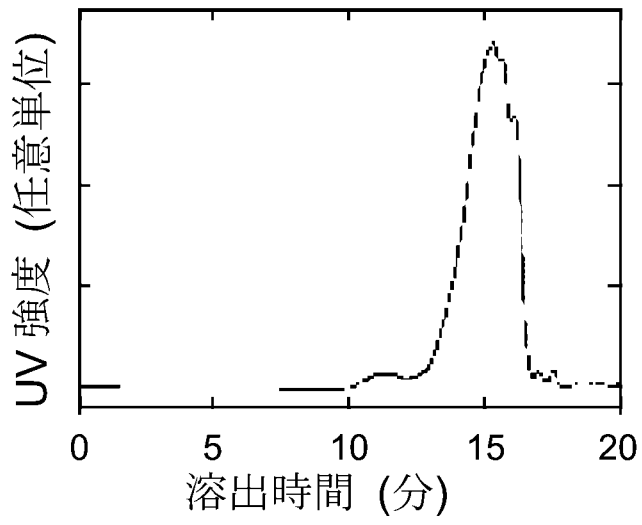


[化17]

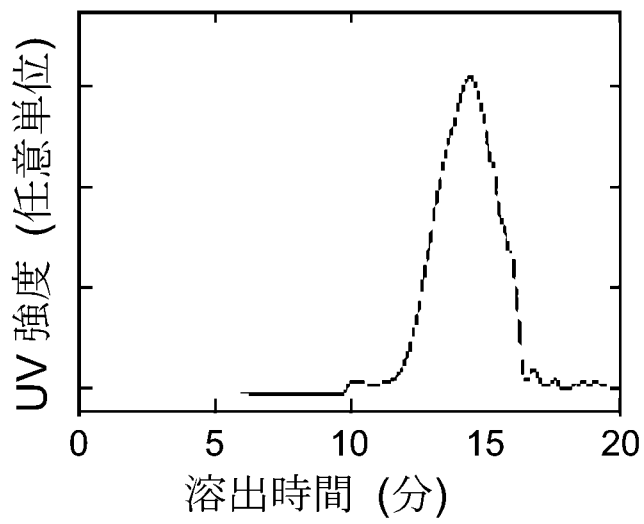


(1a)

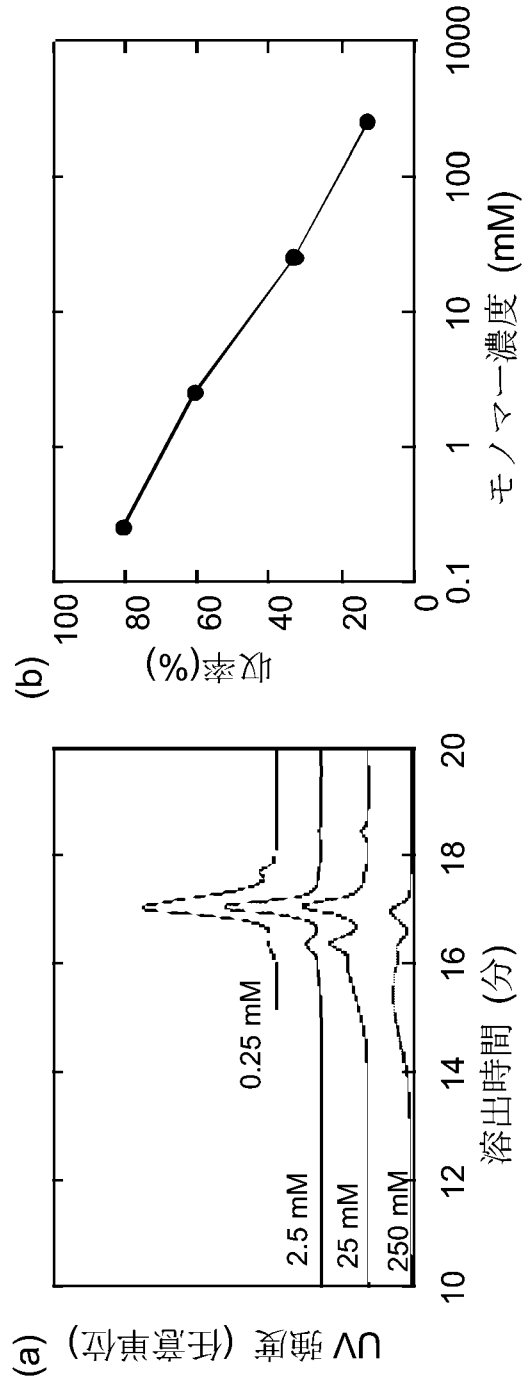
[圖1]



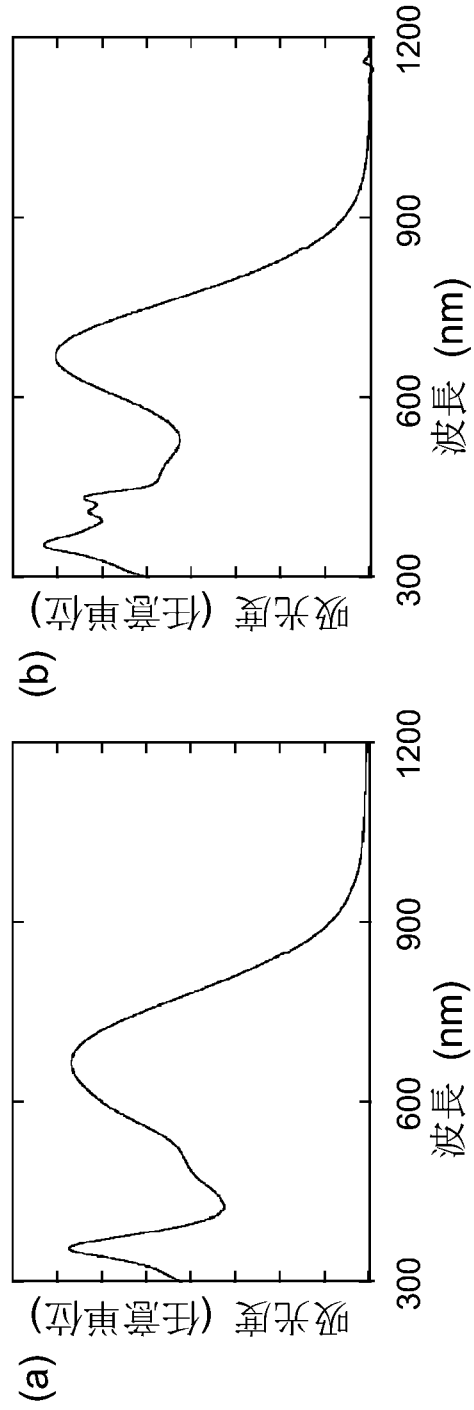
[圖2]



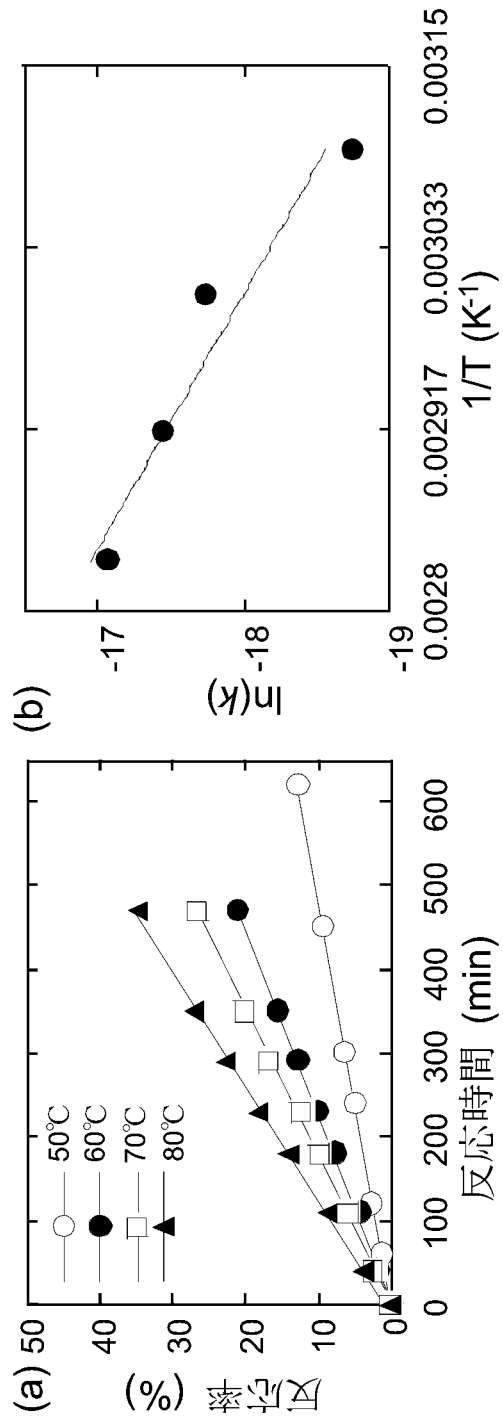
[図3]



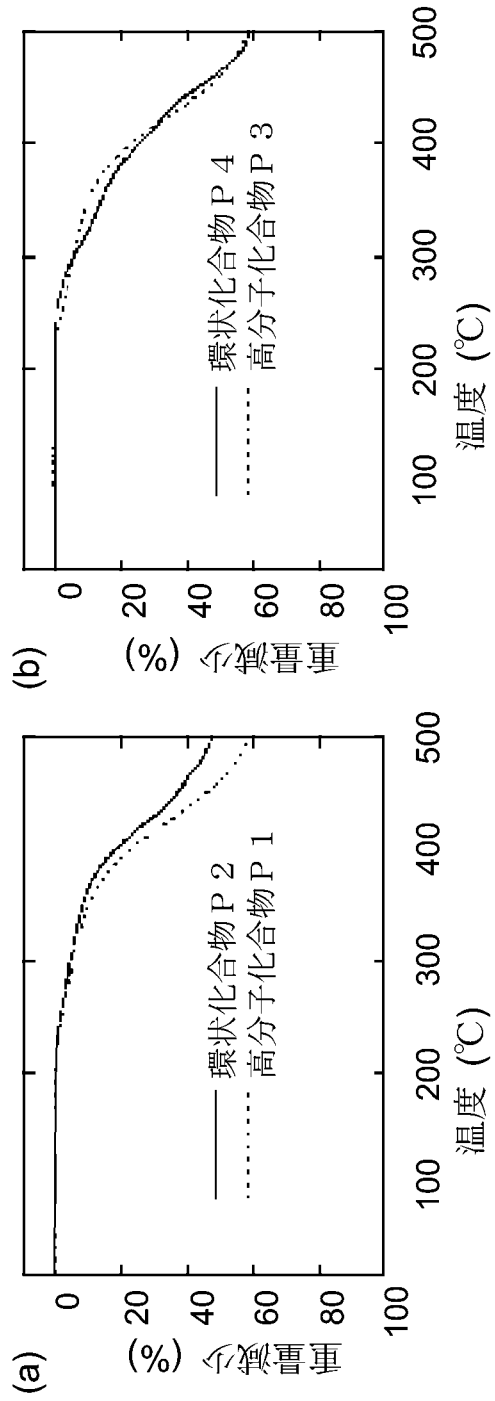
[図4]



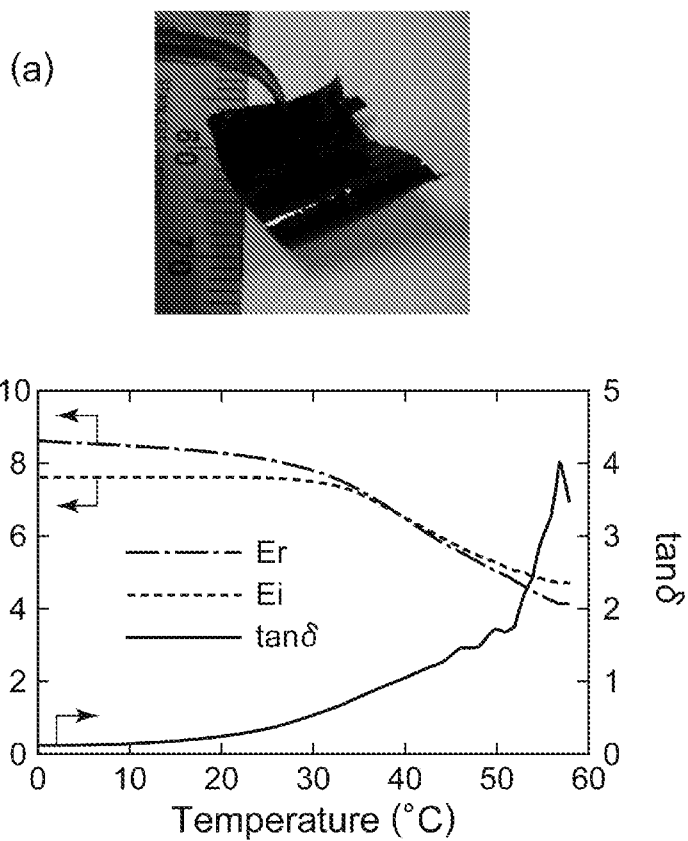
[図5]



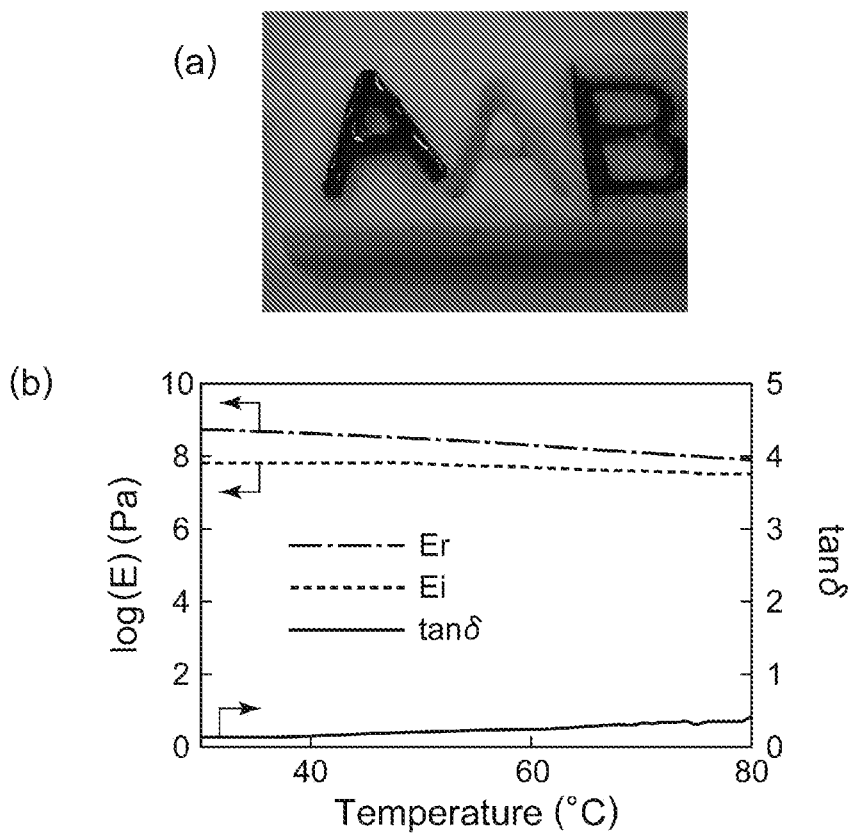
[図6]



[図7]



[図8]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000554

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G61/10(2006.01) i, C07D323/00(2006.01) i

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)

C08G61/00-61/12, C07D323/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CAPLUS (STN), CASREACT (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SHOJI, T. et al, Reactions between 1-ethynylazulenes and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ): Preparation, properties, and redox behavior of novel azulene-substituted redox-active chromophores, European Journal of Organic Chemistry, 2009, No.25, p.4316-4324	1-8
A	TANG, X. et al, Synthesis, Crystal Structures, and Photophysical Properties of Triphenylamine-Based Multicyano Derivatives, Journal of Organic Chemistry, 2010, Vol.75, No.21, p.7273-7278	1-8

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 April, 2012 (17.04.12)Date of mailing of the international search report  
01 May, 2012 (01.05.12)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000554

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KIVALA, M. et al, A novel reaction of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ): charge-transfer chromophores by [2 + 2] cycloaddition with alkynes, Chemical Communications(Cambridge, United Kingdom), 2007, No.45, p.4731-4733	1-8
A	MICHINOBU, T. et al, One-Step Synthesis of Donor-Acceptor type Conjugated Polymers from Ferrocene-Containing Poly(arylene, Macromolecules, 2009, Vol.42, No.16, p.5903-5905	1-8
A	BUTLER, P. et al, The reactions of some $\sigma$ -alkynylnickel complexes with 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, Journal of Organometallic Chemistry, 2008, Vol.693, No.3, p.381-392	1-8
P,A	WO 2011/158831 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 December 2011 (22.12.2011), claims 1 to 8 (Family: none)	1-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G61/10(2006.01)i, C07D323/00(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G61/00-61/12, C07D323/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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)

CAplus(STN), CASREACT(STN), REGISTRY(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	SHOJI, T. et al, Reactions between 1-ethynylazulenes and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ): Preparation, properties, and redox behavior of novel azulene-substituted redox-active chromophores, European Journal of Organic Chemistry, 2009, No.25, p.4316-4324	1-8
A	TANG, X. et al, Synthesis, Crystal Structures, and Photophysical Properties of Triphenylamine-Based Multicyano Derivatives, Journal of Organic Chemistry, 2010, Vol.75, No.21, p.7273-7278	1-8

 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

17.04.2012

国際調査報告の発送日

01.05.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井津 健太郎

4 J

4164

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	KIVALA, M. et al, A novel reaction of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ): charge-transfer chromophores by [2 + 2] cycloaddition with alkynes, Chemical Communications(Cambridge, United Kingdom), 2007, No. 45, p. 4731-4733	1-8
A	MICHINOBU, T. et al, One-Step Synthesis of Donor-Acceptor type Conjugated Polymers from Ferrocene-Containing Poly(arylene, Macromolecules, 2009, Vol. 42, No. 16, p. 5903-5905	1-8
A	BUTLER, P. et al, The reactions of some $\sigma$ -alkynylnickel complexes with 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, Journal of Organometallic Chemistry, 2008, Vol. 693, No. 3, p. 381-392	1-8
P, A	WO 2011/158831 A1 (住友化学株式会社) 2011.12.22, 請求項 1 - 8 (ファミリーなし)	1-8