

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-214610

(P2015-214610A)

(43) 公開日 平成27年12月3日(2015.12.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 38/00 (2006.01)	C08F 38/00	4J015
C08F 4/42 (2006.01)	C08F 4/42	4J100

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 21 頁)

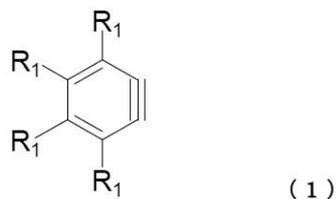
(21) 出願番号	特願2014-96570 (P2014-96570)	(71) 出願人	504137912 国立大学法人 東京大学 東京都文京区本郷七丁目3番1号
(22) 出願日	平成26年5月8日 (2014.5.8)	(74) 代理人	100080089 弁理士 牛木 護
		(72) 発明者	内山 真伸 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大 学法人東京大学内
		(72) 発明者	已上 幸一郎 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大 学法人東京大学内
		Fターム(参考)	4J015 DA13 DA15 4J100 AT05P BA05P BA40P BA51P BB01P BB03P BB05P BC43P CA01 DA01 DA04 FA08 FA19 GC35 JA45

(54) 【発明の名称】 アラインの重合法

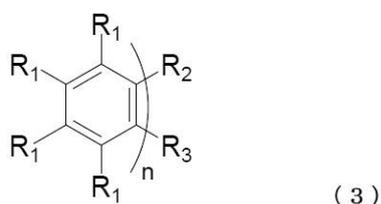
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】アラインの重合によるポリオルトアレーンの製造方法を提供する。

【解決手段】一般式(1)：



で表されるポリオルトアライン化合物を、1価銅化合物、2価ハロゲン化銅化合物、金化合物、シアン化亜鉛、シアン化アルカリ金属及びシアン化アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の触媒の存在下で重合させる一般式(3)：

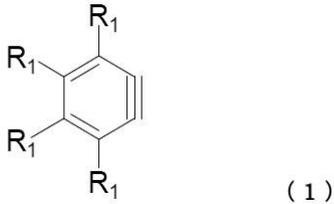


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の一般式 (1) :

【化 1】



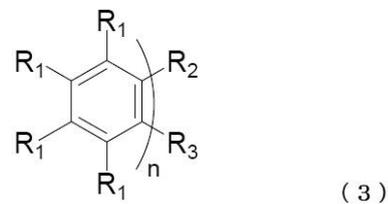
10

〔一般式 (1) 中、 R_1 はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、またはアミノ基を示す。また、各 R_1 はそれぞれ同一であっても、異なってもよく、2つの R_1 は互いに結合して環を形成していてもよい。〕

で表される化合物を、1価銅化合物、2価ハロゲン化銅化合物、金化合物、シアン化亜鉛、シアン化アルカリ金属及びシアン化アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の触媒の存在下で重合させることを特徴とする、

一般式 (3) :

【化 2】



20

〔一般式 (3) 中、 R_1 は一般式 (1) における R_1 と同じものを示し、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に末端基を示し、 n は 2 ~ 1000 の整数を示す。〕

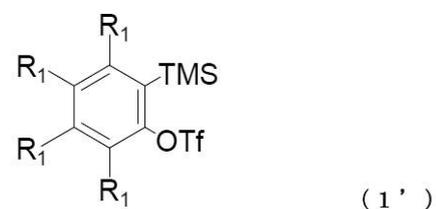
で表される重合体の製造方法。

【請求項 2】

次の一般式 (1') :

30

【化 3】

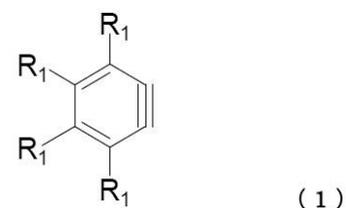


〔一般式 (1') 中、 R_1 はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、またはアミノ基を示す。また、各 R_1 はそれぞれ同一であっても、異なってもよく、2つの R_1 は互いに結合して環を形成していてもよい。TMS はトリメチルシリル基を示し、Tf はトリフルオロメチルスルホニル基を示す。〕

40

で表される化合物に塩基を作用させることにより、一般式 (1) :

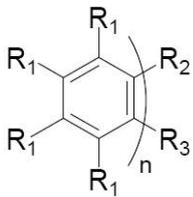
【化 4】



50

〔一般式(1)中、 R_1 は一般式(1')中の R_1 と同じものを示す。〕
 で表される化合物を得、これを1価銅化合物、2価ハロゲン化銅化合物、金化合物、シアン化亜鉛、シアン化アルカリ金属及びシアン化アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の触媒の存在下で重合させることを特徴とする、一般式(3)：

【化5】



(3)

10

〔一般式(3)中、 R_1 は一般式(1')における R_1 と同じものを示し、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に末端基を示し、 n は2~1000の整数を示す。〕
 で表される重合体の製造方法。

【請求項3】

1価銅化合物触媒が、次の一般式(2)：



〔一般式(2)中、 X はハロゲン化物イオン、シアン化物イオン、または1価炭化水素基を示す。〕

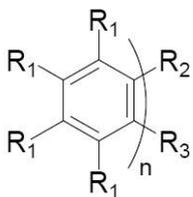
で表されるものである請求項1又は2記載の製造方法。

20

【請求項4】

次の一般式(3)

【化6】



(3)

30

〔一般式(3)中、 R_1 はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ニトロ基、またはアミノ基を示す。また、各 R_1 はそれぞれ同一であっても、異なってもよく、2つの R_1 は互いに結合して環を形成していてもよい。 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に末端基を示し、 n は50~1000の整数を示す。〕
 で表される重合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アラインの重合によるポリオルトアレーンの製造方法およびポリオルトアレーンに関する。

40

【背景技術】

【0002】

芳香環同士を直接連結してポリマーを合成する技術は求核部位と求電子部位を有するモノマーに触媒を作用させる方法が知られている(非特許文献1~3)。非特許文献4では、重合度が48のオルトフェニレンオリゴマーが報告されているが、従来の技術では芳香環を直接隣接する部分(オルト位)同士で多数連結したポリマーを得ることは困難であった。それは、重合が進行するとともに反応性が低下すること、また重合が逐次的に進行するため分子内反応を抑制することが困難であったことが原因と考えられる。

また、ポリオルトアレーンを得るためのモノマーとしてオルトアラインが候補として考

50

えられるが、重合反応が進行しないことが2005年に報告されていた(非特許文献5)。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献1】Sanyo M. Mathew and C. Scott Hartley, "Parent o-Phenylene Oligomers: Synthesis, Conformational Behavior, and Characterization", *Macromolecules*, 2011年, Vol.44, p.8425-8432

【非特許文献2】Jian He, Sanyo M. Mathew, Sarah D. Cornett, Stephan C. Grundy and C. Scott Hartley, "ortho-Phenylene oligomers with terminal push-pull substituent", *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2012年, Vol.10, p.3398-3405 10

【非特許文献3】Takashi Kajitani et al., "o-Phenylene Octamers as Surface Modifiers for Homeotropic Columnar Ordering of Discotic Liquid Crystals", *Journal of the American Chemical Society*, 2013年, Vol.135, p.14564-14567

【非特許文献4】Eisuke Ohta et al., "Redox-responsive molecular helices with highly condensed π -clouds", *Nature Chemistry*, 2011年, Vol.3, p.68-73

【非特許文献5】Eiji Ihara et al., "Benzyne as a Monomer for Polymerization: Alternating Copolymerization of Benzyne and Pyridine To Give Novel Polymers with o-Phenylene and 2,3-Dihydropyridine Units in the Main Chain", *Macromolecules*, 2005年, Vol.38, p.2167-2172 20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

そこで本発明は、従来不可能と考えられてきたオルトアラインの重合法を発明し、これまで合成例のないポリオルトアラインの合成法を確立することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題を解決するために、本発明者等は鋭意検討を行った結果、以下の本発明に至った。

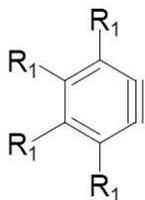
【0006】

< 1 >

次の一般式(1)：

【0007】

【化1】



(1)

30

40

【0008】

〔一般式(1)中、R₁はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ニトロ基、またはアミノ基を示す。また、各R₁はそれぞれ同一であっても、異なってもよく、2つのR₁は互いに結合して環を形成していてもよい。〕

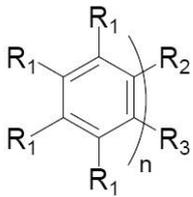
で表される化合物を、1価銅化合物、2価ハロゲン化銅化合物、金化合物、シアン化亜鉛、シアン化アルカリ金属及びシアン化アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の触媒の存在下で重合させることを特徴とする、

一般式(3)：

【0009】

50

【化2】



(3)

【0010】

〔一般式(3)中、 R_1 は一般式(1)における R_1 と同じものを示し、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に末端基を示し、 n は2~1000の整数を示す。〕

10

で表される重合体の製造方法。

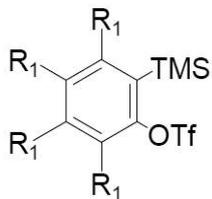
【0011】

< 2 >

次の一般式(1'):

【0012】

【化3】



(1')

20

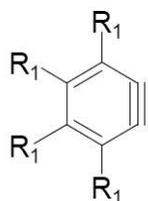
【0013】

〔一般式(1')中、 R_1 はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ニトロ基、またはアミノ基を示す。また、各 R_1 はそれぞれ同一であっても、異なってもよく、2つの R_1 は互いに結合して環を形成していてもよい。TMSはトリメチルシリル基を示し、Tfはトリフルオロメチルスルホニル基を示す。〕

で表される化合物に塩基を作用させることにより、一般式(1):

【0014】

【化4】



(1)

30

【0015】

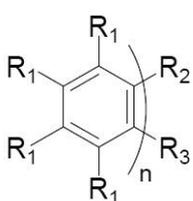
〔一般式(1)中、 R_1 は一般式(1')中の R_1 と同じものを示す。〕

で表される化合物を得、これを1価銅化合物、2価ハロゲン化銅化合物、金化合物、シアン化亜鉛、シアン化アルカリ金属及びシアン化アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の触媒の存在下で重合させることを特徴とする、一般式(3):

40

【0016】

【化5】



(3)

50

【 0 0 1 7 】

〔一般式(3)中、 R_1 は一般式(1')における R_1 と同じものを示し、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に末端基を示し、 n は2~1000の整数を示す。〕
で表される重合体の製造方法。

【 0 0 1 8 】

< 3 >

1価銅化合物触媒が、次の一般式(2)：



〔一般式(2)中、 X はハロゲン化物イオン、シアン化物イオン、または1価炭化水素基を示す。〕

10

で表されるものである<1>又は<2>記載の製造方法。

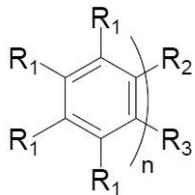
【 0 0 1 9 】

< 4 >

次の一般式(3)

【 0 0 2 0 】

【化6】



(3)

20

【 0 0 2 1 】

〔一般式(3)中、 R_1 はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ニトロ基、またはアミノ基を示す。また、各 R_1 はそれぞれ同一であっても、異なってもよく、2つの R_1 は互いに結合して環を形成していてもよい。 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に末端基を示し、 n は50~1000の整数を示す。〕

で表される重合体。

【発明の効果】

30

【 0 0 2 2 】

本発明によれば、従来不可能と考えられてきたオルトアラインの重合が可能となり、ポリオルトアレンが提供される。また、本発明のポリオルトアレンは、導電性材料として有機EL等の電子デバイス等に有用な新規な化合物として期待される。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 3 】

以下、本発明の実施形態、特に様々な好適な実施形態について詳細に説明する。

【 0 0 2 4 】

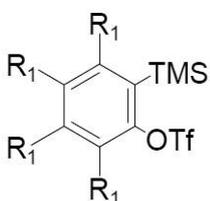
[モノマー(アライン)]

本発明で原料モノマーとして用いる一般式(1)で表される化合物(アライン)は、公知の方法で得ることができるが、具体的には、例えば下記の方法が挙げられる。

40

すなわち、一般式(1)で表される化合物の前駆体となる一般式(1')：

【化7】



(1')

〔一般式(1')中、 R_1 はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基

50

、水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ニトロ基、またはアミノ基を示す。また、各 R_1 はそれぞれ同一であっても、異なってもよく、2つの R_1 は互いに結合して環を形成していてもよい。TMSはトリメチルシリル基を示し、Tfはトリフルオロメチルスルホニル基を示す。]

で表される化合物に塩基を作用させることにより一般式(1)で表される化合物(アライン)を得ることができる。

【0025】

一般式(1')、(1)及び後述する(3)において R_1 で表されるアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよく、環状であってもよい。アルキル基の炭素原子数は1~20が好ましく、1~10が特に好ましく、1~6が更に好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等が挙げられる。アルキル基の水素原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子等で置換されていてもよい。

10

【0026】

R_1 で表されるアルコキシ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、環状であってもよい。アルコキシ基の炭素原子数は1~20が好ましく、1~10がより好ましく、1~6が特に好ましい。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等上記アルキル基に酸素原子が結合したものが挙げられるが、これらの中でもメトキシ基が特に好ましい。アルコキシ基の水素原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子等で置換されていてもよい。

20

【0027】

R_1 で表されるアリール基は、単環式であっても多環式であってもよい。また、ベンゼン環又は縮合環2個以上が単結合又は2価の有機基、例えば、ビニレン基等のアルケニレン基を介して結合した基及びヘテロアリール基も含まれる。アリール基の炭素原子数は通常6~20であり、6~14が好ましい。具体的には、フェニル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、2-ビフェニル基、3-ビフェニル基、4-ビフェニル基、チエニル基、ピリジル基、インドリル基等が挙げられる。アリール基の水素原子はハロゲン原子等で置換されていてもよい。前記アリール基のうち、アルキルフェニル基としては、フェニル基の水素原子が上述したアルキル基で置換されたものが挙げられる。前記アリール基のうち、アルコキシフェニル基としては、フェニル基の水素原子が上述したアルコキシ基で置換されたものが挙げられる。

30

【0028】

R_1 で表されるアリールオキシ基は、単環式であっても多環式であってもよい。アリールオキシ基の炭素原子数は通常6~20であり、具体的には、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基、アルコキシフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基の水素原子はハロゲン原子等で置換されていてもよい。前記アリールオキシ基のうち、アルキルフェノキシ基としては、フェノキシ基の水素原子が上述したアルキル基で置換されたものが挙げられる。前記アリールオキシ基のうち、アルコキシフェノキシ基としては、フェノキシ基の水素原子が上述したアルコキシ基で置換されたものが挙げられる。

40

【0029】

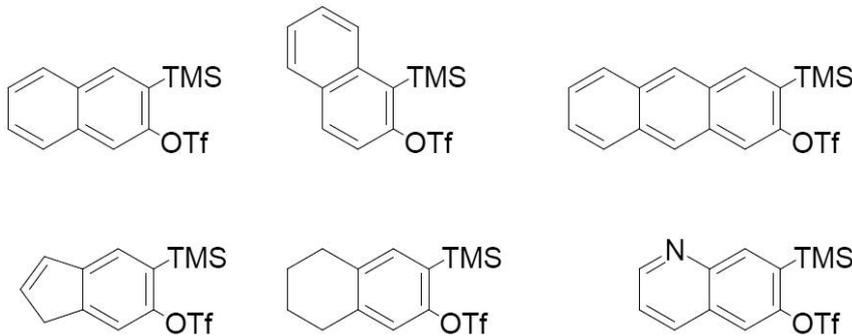
一般式(1')において R_1 は複数の R_1 から選択される2つの R_1 同士がそれぞれ結合して環を形成してもよい。このような環としては、シクロアルカンのような脂肪族環で

50

あっても、ベンゼン環のような芳香族環であってもよく、複素環であってもよい。また、単環であっても複環であってもよい。具体的には以下のような化合物が挙げられる。

【0030】

【化8】



10

【0031】

一般式(1')で表される化合物は、市販品を用いてもよく、別途調製したものを用いてもよい。

【0032】

一般式(1')で表される化合物に作用させる塩基としては、フッ化セシウム、フッ化カリウム、フッ化テトラ-n-ブチルアンモニウム(TBAF)、ジフルオロトリメチルトリス(ジメチルアミノ)スルホニウム(TASF)、テトラブチルアンモニウムジフルオロトリフェニルシリケート(TBAT)等のフッ素化合物が挙げられる。

20

また、クラウンエーテルなどの錯化剤を添加してもよい。

【0033】

[重合体の製造方法]

本発明の重合体の製造方法は、一般式(1)で表される化合物を、1価銅化合物、2価ハロゲン化銅化合物、金化合物、シアン化亜鉛、シアン化アルカリ金属及びシアン化アルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種の触媒の存在下で重合させることを特徴とする。

ここで用いる1価銅化合物触媒としては次の一般式(2)：



30

[一般式(2)において、Xは、ハロゲン化物イオン、シアン化物イオン、または1価炭化水素基を示す。]で表される1価銅化合物触媒が挙げられる。

【0034】

ここで、一般式(2)において、Xがハロゲン化物イオンである場合、一般式(2)で表される1価銅化合物は塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅等のハロゲン化銅であり、Xがシアン化物イオンである場合、一般式(2)で表される1価銅化合物はシアン化銅である。

【0035】

また、Xが1価炭化水素基である場合、一般式(2)で表される1価銅化合物は有機銅化合物である。前記1価炭化水素基としては、アルキル基、アリール基等が挙げられる。アルキル基としては、前述した一般式(1')におけるアルキル基と同様のものが挙げられる。また、アリール基としては、前述した一般式(1')におけるアリール基のほか、アルケニルフェニル基、アルキニルフェニル基、アリールオキシ基、アリールチオ基等が挙げられる。具体的には、トリル基、フェネチル基、キシリル基、メシチル基、スチリル基、フェニルエチニル基、フェニルオキシ基、フェニルチオ基等が挙げられる。

40

また、本発明の1価銅化合物触媒は、1価の銅塩に対して有機金属試薬を1~2等量用いて調製される試薬も含まれる。前記1価の銅塩としては、上述した塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅、シアン化銅等が挙げられる。前記有機金属試薬としては、アルキルリチウム、グリニャール試薬等が挙げられる。具体的には、 Me_2CuLi 、 Et_2CuLi 、 ${}^n\text{Pr}_2\text{CuLi}$ 、 ${}^n\text{Bu}_2\text{CuLi}$ 、 ${}^t\text{Bu}_2\text{CuLi}$ ； $\text{Me}_2\text{CuCNLi}_2$ 、 $\text{Et}_2\text{CuCNLi}_2$ 、 ${}^n\text{Pr}_2\text{CuCNLi}_2$ 、 ${}^n\text{Bu}_2\text{CuCNLi}_2$ 、 ${}^t\text{Bu}_2\text{CuCNLi}_2$

50

2等が挙げられるが、なかでも $n\text{Bu}_2\text{CuCNLi}_2$ が好ましい。

【0036】

一般式(2)で表される化合物は、市販品を用いてもよく、特に有機銅化合物の場合は別途調製したものをを用いてもよい。

【0037】

前記2価ハロゲン化銅化合物としては、臭化銅(II)、塩化銅(II)等が挙げられる。

【0038】

前記金化合物としては、塩化金(I)、臭化金(I)、ヨウ化金(I)などのハロゲン化金；シアン化金(I)；硫化金(I)等が挙げられる。

10

また、クロロ(ジメチルスルフィド)金(I)等の金(I)スルフィド化合物；クロロ(トリエチルホスフィン)金(I)、クロロ[(2-ピフェニル)ジ-tertブチルホスフィン]金(I)、クロロ[(1,1'-ピフェニル-2-イル)ジ-tert-ブチルホスフィン]金(I)、クロロ[1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾール-2-イリデン]金(I)等の金(I)ホスフィン化合物；[ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミダート](トリフェニルホスフィン)金(I)トルエン付加物等が挙げられる。

【0039】

前記シアン化アルカリ金属としては、シアン化ナトリウム、シアン化カリウム等が挙げられ、前記シアン化アルカリ土類金属としては、シアン化マグネシウム、シアン化カルシウム等が挙げられる。

20

【0040】

前記触媒の使用量は、特に限定されない。モノマーに対する触媒の量を変化させることで、一般式(1)で表される重合体の重合度を変化させることができるため、目的とする重合体の重合度に合わせて適宜選択することができるが、通常、一般式(1')で表される化合物に対して、0.01~10当量、好ましくは0.05~5当量の範囲から適宜選択される。

【0041】

[反応条件]

本発明の製造方法に用いられる溶媒は特に限定されないが、一般式(1')で表される化合物及び上記触媒を溶解することができ、これらの化合物と反応しないものから適宜選択することができる。具体的には、テトラヒドロフラン(THF)、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)等の極性溶媒が挙げられる。これらの中でもテトラヒドロフランおよびアセトニトリルが特に好ましい。また、これらを併用することもできる。

30

【0042】

本発明の製造方法における反応温度、反応雰囲気は特に限定されない。反応温度は用いる溶媒、一般式(1')及び触媒の種類により適宜選択することができるが、0~100が好ましく、10~80がより好ましく、室温(25)が特に好ましい。

反応雰囲気はアルゴンガスまたは窒素ガスといった不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

反応時間は一般式(1')及び触媒の種類、用いる溶媒及び反応温度により異なるが、概ね1~24時間が好ましく、3~20時間がより好ましい。

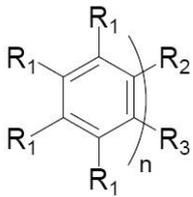
40

【0043】

[生成物(重合体)]

本発明の製造方法により得られる重合体は一般式(3)：

【化 9】



(3)

〔一般式(3)中、 R_1 は一般式(1)における R_1 と同じものを示し、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に末端基を示し、 n は2~1000の整数を示す。〕
で表されるものである。

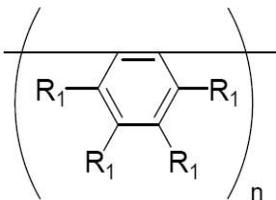
10

R_2 および R_3 で表される末端基は、水素原子、一般式(2)における X などが挙げられるが、その他、重合反応において他の官能基が導入される場合もある。なお、 n が50~1000のものは新規化合物であり、従来方法では、合成できないものである。

【0044】

また、本発明の重合体は、下記式で表される繰返し単位：

【化 10】



20

が同一の繰返し単位のみからなる重合体でもよく、異なる繰返し単位のものからなるブロック共重合体またはランダム共重合体であってもよい。共重合体とするためには、一般式(1')で表される化合物を2種以上用いて重合反応を行えばよい。

【0045】

一般式(3)における n の値は、本発明の製造方法により得られた重合体の分子量より算出することができる。重合体の分子量は、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定によりポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)として算出ことができ、この値から n の平均値が算出される。

30

【実施例】

【0046】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0047】

実施例1~21で得られた重合体は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定によりポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)を算出した。また、実施例1~21で得られた重合体は、 1H NMR測定により構造解析を行った。

<分子量測定条件>

測定装置：HPLC LC-2000Plus series (日本分光株式会社製)

40

カラム：Shodex KF-804L (Shodex株式会社製)

カラム温度：40

移動相：THF

流量：1mL/分

検出波長：200-600nm

<NMR測定条件>

測定装置：JEOL ECX-500, ECA-500 (日本電子株式会社製) もしくは AVANCE III 500HD (Bruker)

【0048】

[実施例1]

50

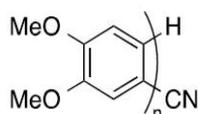
マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクにCsF (305mg, 2.00 mmol)を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar置換した。このガスタイトシュレンクに、CuCN (4.5mg, 0.050mmol)、18-クラウン-6-エーテル(1.06g, 4.01mmol)および乾燥THF (6.0mL)を加えて室温で5分間攪拌した。続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥THF (6.0mL)に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4,5-ジメトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(358mg, 1.00mmol)を、シリンジを用いて一気に加えて室温で24時間攪拌した。

反応液を塩化アンモニウム水溶液/アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層をろ過し、減圧下で液の溶媒を留去して褐色固体(粗生成物)(496mg, 粗収率362%; Mn = 3260, Mw = 6210, Mw/Mn = 1.90)を得た。

さらに、得られた粗生成物をHPLC(移動相:クロロホルム)で精製して下記式(4)で表される褐色固体(115mg, 収率84%; Mn = 3660, Mw = 6390, Mw/Mn = 1.75)を得た。

【0049】

【化11】



(4)

【0050】

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) 7.05-4.90 (m, 2H, -Ar-H), 4.40-2.90 (m, 6H, -OCH₃); (500 MHz, CD₃CN) 7.20-4.60 (m, 2H, -Ar-H), 4.30-2.65 (m, 6H, -OCH₃)

【0051】

[実施例2]

マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクにCsF (300.5mg, 1.99mmol)を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar置換した。このガスタイトシュレンクに、CuCN (4.3mg, 0.048mmol)、18-クラウン-6-エーテル(1.06g, 4.01mmol)および乾燥アセトニトリル(6.0mL)を加えて室温で5分間攪拌した。続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥アセトニトリル(6.0mL)に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4,5-ジメトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(360mg, 1.00mmol)を、シリンジを用いて一気に加えて室温で19時間攪拌した。

反応液を塩化アンモニウム水溶液/アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層をろ過し、減圧下で液の溶媒を留去して褐色固体(粗生成物)(575mg, 粗収率421%; Mn = 3260, Mw = 6210, Mw/Mn = 1.90)を得た。

さらに、得られた粗生成物をHPLC(移動相:クロロホルム)で精製して上記式(4)で表される褐色固体(52.9mg, 収率39%; Mn = 3450, Mw = 5920, Mw/Mn = 1.71)を得た。

【0052】

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) 7.10-4.90 (m, 2H, -Ar-H), 4.20-3.00 (m, 6H, -OCH₃); (500 MHz, CD₃CN) 7.25-4.60 (m, 2H, -Ar-H), 4.30-2.60 (m, 6H, -OCH₃)

【0053】

[実施例3]

マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクにCsF (298mg, 1.96 mmol)を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar置換した。このガスタイトシュレンクに、フェニルチオ銅(I) (8.6mg, 0.050mmol)、18-クラウン-6-エーテル(1.06g, 4.01mmol)および乾燥THF (6.0mL)を加えて室温で5分間

10

20

30

40

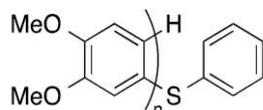
50

撈拌した。続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥 T H F (6.0mL) に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4,5-ジメトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(357mg, 1.00mmol)を、シリンジを用いて一気に加えて室温で19時間撈拌した。

反応液を塩化アンモニウム水溶液 / アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層をろ過し、減圧下でろ液の溶媒を留去して下記式(5)で表される褐色固体(249mg, 粗収率174%; $M_n = 3360$, $M_w = 5220$, $M_w / M_n = 1.55$)を得た。

【0054】

【化12】



(5)

10

【0055】

$^1\text{H NMR}$ (500MHz, CDCl_3) 7.10-4.90 (m, 2H, -Ar-H), 4.20-3.00 (m, 6H, $-\text{OCH}_3$)

【0056】

[実施例4]

マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクに CsF (298mg, 1.96mmol)を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar置換した。このガスタイトシュレンクに、フェニルチオ銅(I) (8.6mg, 0.050mmol)、18-クラウン-6-エーテル(1.06g, 4.01mmol)および乾燥アセトニトリル(6.0mL)を加えて室温で5分間撈拌した。続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥アセトニトリル(6.0mL)に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4,5-ジメトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(349mg, 0.97mmol)を、シリンジを用いて一気に加えて室温で19時間撈拌した。

20

反応液を塩化アンモニウム水溶液 / アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層をろ過し、減圧下でろ液の溶媒を留去して褐色固体(粗生成物)(470mg, 粗収率340%; $M_n = 3520$, $M_w = 6570$, $M_w / M_n = 1.87$)を得た。

さらに、得られた粗生成物を T H F に溶かした後に水に沈殿させて精製して上記式(5)で表される褐色固体(79.2mg, 収率57%; $M_n = 3780$, $M_w = 7060$, $M_w / M_n = 1.86$)を得た。

30

【0057】

$^1\text{H NMR}$ (500MHz, CDCl_3) 7.05-4.90 (m, 2H, -Ar-H), 4.40-2.90 (m, 6H, $-\text{OCH}_3$); (500MHz, CD_3CN) 7.20-4.60 (m, 2H, -Ar-H), 4.30-2.65 (m, 6H, $-\text{OCH}_3$)

【0058】

[実施例5]

マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクに CsF (283mg, 1.86mmol)を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar置換した。このガスタイトシュレンクに、別途調製したフェニルエチニル銅(I) (8.1mg, 0.049mmol)、18-クラウン-6-エーテル(1.06g, 4.01mmol)および乾燥 T H F (6.0mL)を加えて室温で5分間撈拌した。続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥 T H F (6.0mL)に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4,5-ジメトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(357mg, 1.00mmol)を、シリンジを用いて一気に加えて室温で19時間撈拌した。

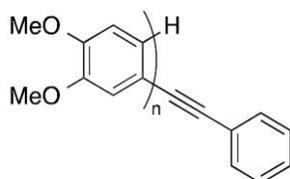
40

反応液を塩化アンモニウム水溶液 / アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層をろ過し、減圧下でろ液の溶媒を留去して下記式(6)で表される褐色固体(162mg, 粗収率120%; $M_n = 4540$, $M_w = 8180$, $M_w / M_n = 1.80$)を得た。

【0059】

50

【化 1 3】



(6)

【 0 0 6 0】

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 7.10-4.90 (m, 2H, -Ar-H), 4.20-3.00 (m, 6H, -OCH₃)

10

【 0 0 6 1】

[実施例 6]

マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクに CsF (293mg, 1.93 mmol) を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、 Ar 置換した。このガスタイトシュレンクに、別途調製したフェニルエチニル銅 (I) (8.2mg, 0.050mmol)、18-クラウン-6-エーテル(1.06g, 4.01mmol) および乾燥アセトニトリル(6.0mL) を加えて室温で5分間撹拌した。続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥アセトニトリル(6.0mL) に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4,5-ジメトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(367mg, 1.02mmol) を、シリンジを用いて一気に加えて室温で19時間撹拌した。

20

反応液を塩化アンモニウム水溶液/アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層をろ過し、減圧下でろ液の溶媒を留去して褐色固体(粗生成物)(151mg, 粗収率220%; $M_n = 5650$, $M_w = 12690$, $M_w / M_n = 2.25$)を得た。

さらに、得られた粗生成物を THF に溶かした後に水に沈殿させて精製して上記式(6)で表される褐色固体(67.4mg, 収率45%; $M_n = 6320$, $M_w = 14420$, $M_w / M_n = 2.28$)を得た。

【 0 0 6 2】

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 7.10-4.90 (m, 2H, -Ar-H), 4.20-3.00 (m, 6H, -OCH₃)

30

【 0 0 6 3】

[実施例 7]

マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクに CsF (295mg, 1.94 mmol) を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、 Ar 置換した。このガスタイトシュレンクに、メシチル銅 (I) (9.1mg, 0.050mmol)、18-クラウン-6-エーテル(1.06g, 4.01mmol) および乾燥 THF (6.0mL) を加えて室温で5分間撹拌した。続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥 THF (6.0mL) に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4,5-ジメトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(348mg, 0.97mmol) を、シリンジを用いて一気に加えて室温で19時間撹拌した。

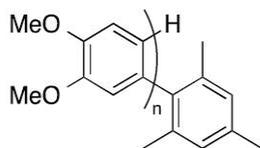
40

反応液を塩化アンモニウム水溶液/アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層をろ過し、減圧下でろ液の溶媒を留去して褐色固体(粗生成物)(191mg, 粗収率138%; $M_n = 4540$, $M_w = 8180$, $M_w / M_n = 1.80$)を得た。

さらに、得られた粗生成物をクロロホルムに溶かした後にメタノールに沈殿させて精製して下記式(7)で表される褐色固体(28.2mg, 収率20%; $M_n = 9940$, $M_w = 13190$, $M_w / M_n = 1.33$)を得た。

【 0 0 6 4】

【化 1 4】



(7)

【 0 0 6 5】

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 7.05-4.90 (m, 2H, -Ar-H), 4.20-2.75 (m, 6H, -OCH₃); (500 MHz, CD_3CN) 7.15-4.70 (m, 2H, -Ar-H), 4.10-2.65 (m, 6H, -OCH₃)

10

【 0 0 6 6】

[実施例 8]

マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクにCsF (305mg, 2.01 mmol)を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar置換した。このガスタイトシュレンクに、メチル銅 (I) (9.2mg, 0.050mmol)、18-クラウン-6-エーテル(1.06g, 4.01mmol)および乾燥アセトニトリル(6.0mL)を加えて室温で5分間攪拌した。続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥アセトニトリル(6.0mL)に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4,5-ジメトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(348mg, 0.97mmol)を、シリンジを用いて一気に加えて室温で19時間攪拌した。

反応液を塩化アンモニウム水溶液/アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層をろ過し、減圧下で液の溶媒を留去して褐色固体(粗生成物)(428mg, 粗収率310%; $M_n = 5650$, $M_w = 12690$, $M_w / M_n = 2.25$)を得た。

20

さらに、得られた粗生成物をクロロホルムに溶かした後にメタノールに沈殿させて精製して上記式(7)で表される褐色固体(44.8mg, 収率32%; $M_n = 13830$, $M_w = 20840$, $M_w / M_n = 1.50$)を得た。

【 0 0 6 7】

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 7.00-4.85 (m, 2H, -Ar-H), 4.30-2.50 (m, 6H, -OCH₃); (500 MHz, CD_3CN) 7.05-4.65 (m, 2H, -Ar-H), 4.10-2.55 (m, 6H, -OCH₃)

30

【 0 0 6 8】

[実施例 9]

マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクにCsF (301mg, 1.98 mmol)を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar置換した。このガスタイトシュレンクに、18-クラウン-6-エーテル(1.06g, 4.01mmol)および乾燥THF (6.0mL)を加えて室温で5分間攪拌した。さらに、別途調製したp-トリル銅 (I) THF懸濁液(0.050mmol, 0.30mL, 0.17M)をカニューラ管を用いてこのガスタイトシュレンクに移し、さらに5分間攪拌した。続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥THF (6.0mL)に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4,5-ジメトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(362mg, 1.01mmol)を、シリンジを用いて一気に加えて室温で19時間攪拌した。

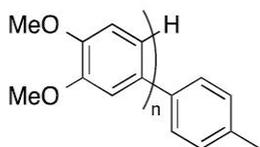
40

反応液を塩化アンモニウム水溶液/アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層をろ過し、減圧下で液の溶媒を留去して褐色固体(粗生成物)(182mg, 粗収率128%; $M_n = 4540$, $M_w = 8180$, $M_w / M_n = 1.80$)を得た。

さらに、得られた粗生成物をクロロホルムに溶かした後にヘキサンに沈殿させて精製して下記式(8)で表される褐色固体(96.0mg, 収率67%; $M_n = 3010$, $M_w = 4440$, $M_w / M_n = 1.47$)を得た。

【 0 0 6 9】

【化 1 5】



(8)

【 0 0 7 0】

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 7.45-4.60 (m, 2H, -Ar-H), 4.40-2.70 (m, 6H, - OCH_3); (500 MHz, CD_3CN) 7.15-4.75 (m, 2H, -Ar-H), 4.25-2.75 (m, 6H, - OCH_3)

10

【 0 0 7 1】

[実施例 1 0]

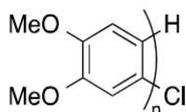
マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクにCsF (306mg, 2.00 mmol)を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar置換した。このガスタイトシュレンクに、塩化銅(I) (5.0mg, 0.050mmol)、18-クラウン-6-エーテル(1.07g, 4.05mmol)および乾燥THF (6.0mL)を加えて室温で5分間撹拌した。続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥THF (6.0mL)に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4,5-ジメトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(356mg, 1.00mmol)を、シリンジを用いて一気に加えて室温で19時間撹拌した。

20

反応液を塩化アンモニウム水溶液/アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層をろ過し、減圧下で液の溶媒を留去して下記式(9)で表される褐色固体(183mg, 粗収率134%; $M_n = 4320$, $M_w = 7520$, $M_w / M_n = 1.74$)を得た。

【 0 0 7 2】

【化 1 6】



(9)

【 0 0 7 3】

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 7.05-4.90 (m, 2H, -Ar-H), 4.40-2.90 (m, 6H, - OCH_3); (500 MHz, CD_3CN) 7.20-4.60 (m, 2H, -Ar-H), 4.30-2.65 (m, 6H, - OCH_3)

30

【 0 0 7 4】

[実施例 1 1]

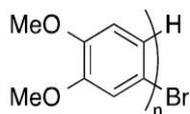
マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクにCsF (307mg, 2.02 mmol)を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar置換した。このガスタイトシュレンクに、臭化銅(I) (7.3mg, 0.051mmol)、18-クラウン-6-エーテル(1.07g, 4.05mmol)および乾燥THF (6.0mL)を加えて室温で5分間撹拌した。続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥THF (6.0mL)に溶かしたトリフルオロメ

40

タンスルホン酸4,5-ジメトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(363mg, 1.01mmol)を、シリンジを用いて一気に加えて室温で19時間撹拌した。反応液を塩化アンモニウム水溶液/アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層をろ過し、減圧下で液の溶媒を留去して下記式(10)で表される褐色固体(222mg, 粗収率160%; $M_n = 4740$, $M_w = 8330$, $M_w / M_n = 1.76$)を得た。

【 0 0 7 5】

【化 1 7】



(10)

【0076】

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 7.05-4.90 (m, 2H, -Ar-H), 4.40-2.90 (m, 6H, -OCH₃); (500 MHz, CD_3CN) 7.20-4.60 (m, 2H, -Ar-H), 4.30-2.65 (m, 6H, -OCH₃)

【0077】

10

[実施例 1 2]

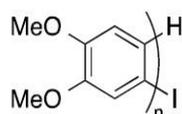
マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクに Cs F (308mg, 2.03 mmol) を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar 置換した。このガスタイトシュレンクに、ヨウ銅 (I) (9.7mg, 0.051mmol)、18-クラウン-6-エーテル(1.06g, 4.01mmol) および乾燥 THF (6.0mL) を加えて室温で5分間攪拌した。続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥 THF (6.0mL) に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4,5-ジメトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(360mg, 1.00mmol) を、シリンジを用いて一気に加えて室温で19時間攪拌した。

反応液を塩化アンモニウム水溶液 / アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層をろ過し、減圧下でろ液の溶媒を留去して下記式 (11) で表される褐色固体(290mg, 粗収率20%; $M_n = 2850$, $M_w = 4330$, $M_w / M_n = 1.52$)を得た。

20

【0078】

【化 1 8】



(11)

【0079】

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 7.05-4.90 (m, 2H, -Ar-H), 4.40-2.90 (m, 6H, -OCH₃); (500 MHz, CD_3CN) 7.20-4.60 (m, 2H, -Ar-H), 4.30-2.65 (m, 6H, -OCH₃)

30

【0080】

[実施例 1 3]

マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクに Cs F (314mg, 2.07 mmol) を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar 置換した。このガスタイトシュレンクに、シアン化銅 (I) (4.5mg, 0.050mmol)、18-クラウン-6-エーテル(1.07g, 4.05mmol) および乾燥 THF (6.0mL) を加えて室温で5分間攪拌した。

続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥 THF (6.0mL) に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4-メトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(331mg, 1.01mmol) を、シリンジを用いて一気に加えて室温で6時間攪拌した。

40

反応液を塩化アンモニウム水溶液 / アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

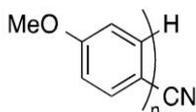
得られた有機層をろ過し、減圧下でろ液の溶媒を留去して褐色固体(粗生成物)(142mg, 粗収率13%; $M_n = 4690$, $M_w = 7940$, $M_w / M_n = 1.69$)を得た。

さらに、得られた粗生成物をクロロホルムに溶かした後にメタノールに沈殿させて精製して下記式 (12) で表される褐色固体(87.4mg, 収率81%; $M_n = 5220$, $M_w = 9920$, $M_w / M_n = 1.90$)を得た。

【0081】

50

【化19】



(12)

【0082】

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 7.40-4.80 (m, 3H, -Ar-H), 4.20-2.65 (m, 3H, -OCH₃)

【0083】

[実施例14]

マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクにCsF (306mg, 2.01 mmol)を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar置換した。このガスタイトシュレンクに、シアン化銅(I) (4.5mg, 0.050mmol)、18-クラウン-6-エーテル(1.07g, 4.05mmol)および乾燥THF (6.0mL)を加えて室温で5分間撹拌した。続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥THF (6.0mL)に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸3-メトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(325mg, 0.99mmol)を、シリンジを用いて一気に加えて室温で6時間撹拌した。

10

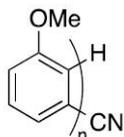
反応液を塩化アンモニウム水溶液/アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた有機層をろ過し、減圧下でろ液の溶媒を留去して褐色固体(粗生成物) (155mg, 粗収率146%; Mn = 3440, Mw = 5030, Mw/Mn = 1.46)を得た。

20

さらに、得られた粗生成物をクロロホルムに溶かした後にメタノールに沈殿させて精製して下記式(13)で表される褐色固体(75.7mg, 収率71%; Mn = 4150, Mw = 6330, Mw/Mn = 1.52)を得た。

【0084】

【化20】



(13)

30

【0085】

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 7.75-5.90 (m, 3H, -Ar-H), 4.15-2.50 (m, 3H, -OCH₃)

【0086】

[実施例15]

マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクにCsF (318mg, 2.09 mmol)を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar置換した。このガスタイトシュレンクに、シアン化銅(I) (4.5mg, 0.050mmol)、18-クラウン-6-エーテル(1.06g, 4.01mmol)および乾燥THF (6.0mL)を加えて室温で5分間撹拌した。続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥THF (6.0mL)に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4-メチル-2-(トリメチルシリル)フェニル(316mg, 1.01mmol)を、シリンジを用いて一気に加えて室温で6時間撹拌した。

40

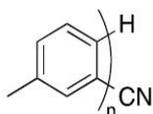
反応液を塩化アンモニウム水溶液/アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して、ろ取を行うと難溶性の白色固体(51mg, 56%)が得られた。ろ液は無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下でろ液の溶媒を留去して黄白色固体(粗生成物) (128mg, 粗収率139%)を得た。

さらに、得られた粗生成物をクロロホルムに溶かした後にメタノールに沈殿させて精製して下記式(14)で表される褐色固体(75.7mg, 収率71%; Mn = 4150, Mw = 6330, Mw/Mn = 1.52)を得た。

【0087】

50

【化21】



(14)

【0088】

[実施例16]

マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクにCsF (308mg, 2.03 mmol)を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar置換した。このガスタイトシュレンクに、シアン化銅(I) (4.5mg, 0.050mmol)、18-クラウン-6-エーテル(1.07g, 4.05mmol)および乾燥THF (6.0mL)を加えて室温で5分間撹拌した。続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥THF (6.0mL)に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4,5-ジメトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(240mg, 0.67mmol)及びトリフルオロメタンスルホン酸3-(トリメチルシリル)-2-ナフチル(118mg, 0.34mmol)を、シリンジを用いて一気に加えて室温で6時間撹拌した。

10

反応液を塩化アンモニウム水溶液/アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

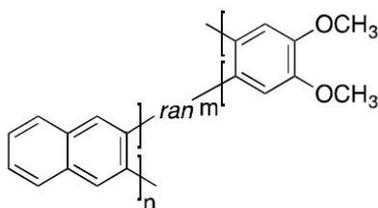
得られた有機層をろ過し、減圧下でろ液の溶媒を留去して褐色固体(粗生成物)(169mg, 粗収率125%; Mn = 2910, Mw = 4260, Mw/Mn = 1.46)を得た。

さらに、得られた粗生成物をHPLC(移動相:クロロホルム)で精製して下記式(15)で表される褐色固体(98.7mg, 収率79%; Mn = 3020, Mw = 4220, Mw/Mn = 1.40)を得た。

20

【0089】

【化22】



(15)

30

【0090】

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 8.05-4.85 (m, 10/3H, -Ar-H), 4.25-2.85 (m, 4H, -OCH₃)

【0091】

[実施例17]

マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクにCsF (305mg, 2.01 mmol)を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar置換した。このガスタイトシュレンクに、臭化銅(II) (11.6mg, 0.050mmol)と18-クラウン-6-エーテル(1.06g, 4.01mmol)および乾燥THF (6.0mL)を加えて室温で5分間撹拌した。続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥THF (6.0mL)に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4,5-ジメトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(358mg, 1.00mmol)を、シリンジを用いて一気に加えて室温で19時間撹拌した。

40

反応液を塩化アンモニウム水溶液/アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

得られた有機層をろ過し、減圧下でろ液の溶媒を留去して上記式(10)で表される褐色固体(183mg, 粗収率131%; Mn = 2310, Mw = 6040, Mw/Mn = 2.62)を得た。

【0092】

[実施例18]

マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクにCsF (303mg, 1.99 mmol)を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar

50

置換した。このガスタイトシュレンクに、シアン化カリウム(3.3mg, 0.051mmol)と18-クラウン-6-エーテル(1.06g, 4.01mmol)および乾燥THF(6.0mL)を加えて室温で5分間撹拌した。続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥THF(6.0mL)に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4,5-ジメトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(360mg, 1.00mmol)を、シリンジを用いて一気に加えて室温で24時間撹拌した。

反応液を塩化アンモニウム水溶液/アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

得られた有機層をろ過し、減圧下でろ液の溶媒を留去して上記式(4)で表される褐色固体(371.mg, 粗収率 272 % ; $M_n = 3240$, $M_w = 8840$, $M_w / M_n = 2.73$)を得た。

【0093】

10

[実施例19]

マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクにCsF(307mg, 2.02mmol)を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar置換した。このガスタイトシュレンクに、シアン化亜鉛(5.9mg, 0.050mmol)と18-クラウン-6-エーテル(1.06g, 4.01mmol)および乾燥THF(6.0mL)を加えて室温で5分間撹拌した。続いて、このガスタイトシュレンクに、乾燥THF(6.0mL)に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4,5-ジメトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(358mg, 1.00mmol)を、シリンジを用いて一気に加えて室温で24時間撹拌した。

反応液を塩化アンモニウム水溶液/アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

20

得られた有機層をろ過し、減圧下でろ液の溶媒を留去して上記式(4)で表される褐色固体(149mg, 粗収率107% ; $M_n = 2470$, $M_w = 5620$, $M_w / M_n = 2.28$)を得た。

【0094】

[実施例20]

マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクにCsF(152mg, 1.00mmol)を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar置換した。このガスタイトシュレンクに、塩化金(I)(5.8mg, 0.025mmol)と18-クラウン-6-エーテル(532mg, 2.02mmol)および乾燥THF(3.0mL)を加えて室温で5分間撹拌した。乾燥THF(3.0mL)に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4,5-ジメトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(179mg, 0.50mmol)を、シリンジを用いて一気に加えて室温で16時間撹拌した。

30

反応液を塩化アンモニウム水溶液/アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

得られた有機層をろ過し、減圧下でろ液の溶媒を留去して上記式(9)で表される暗褐色固体(79.4mg, 粗収率115% ; $M_n = 1100$, $M_w = 1350$, $M_w / M_n = 1.23$)を得た。

【0095】

[実施例21]

マグネチックスターラーを備えた20mLガスタイトシュレンクにCsF(151mg, 1.00mmol)を加え、減圧下でヒートガンを用いてガスタイトシュレンク内を加熱乾燥し、Ar置換した。このガスタイトシュレンクに、クロロ(ジメチルスルフィド)金(I)(7.4mg, 0.025mmol)と18-クラウン-6-エーテル(531mg, 2.02mmol)および乾燥THF(3.0mL)を加えて室温で5分間撹拌した。続いて、乾燥THF(3.0mL)に溶かしたトリフルオロメタンスルホン酸4,5-ジメトキシ-2-(トリメチルシリル)フェニル(179mg, 0.50mmol)を、シリンジを用いて一気に加えて室温で16時間撹拌した。

40

反応液を塩化アンモニウム水溶液/アンモニア水(9/1)にあけてクロロホルムで抽出し、集めた有機層を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

得られた有機層をろ過し、減圧下でろ液の溶媒を留去して上記式(9)で表される褐色固体(82.0mg, 粗収率 119% ; $M_n = 1860$, $M_w = 4190$, $M_w / M_n = 2.26$)を得た。

【産業上の利用可能性】

【0096】

50

本発明により得られるポリオルトアレーンは、導電性材料として有機EL等の電子デバイス等に有用な新規な化合物として期待される。

フロントページの続き

【要約の続き】

で表されるポリオルトアレーンの製造方法。

【選択図】なし