

(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2005-60335

(P2005-60335A)

(43) 公開日 平成17年3月10日(2005.3.10)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 15/14	C07C 15/14	4C055
B01J 31/24	B01J 31/24	4G069
C07B 37/04	C07B 37/04	4H006
C07C 1/32	C07C 1/32	4H039
C07C 29/32	C07C 29/32	

審査請求 未請求 請求項の数 24 O L (全 47 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-295150 (P2003-295150)	(71) 出願人	000252300 和光純薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号
(22) 出願日	平成15年8月19日 (2003.8.19)	(71) 出願人	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
特許法第30条第1項適用申請有り		(72) 発明者	小林 修 東京都千代田区猿樂町1-6-6-702
		(72) 発明者	佐野 淳典 東京都中央区日本橋本町4-5-13 和光純薬工業株式会社東京支店
		(72) 発明者	大野 桂二 埼玉県川越市大学的場1633 和光純薬工業株式会社試薬研究所
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】パラジウム触媒組成物を用いた炭素-炭素カップリング方法

(57) 【要約】

【課題】 より簡単な操作で、効率的且つ収率良く炭素-炭素カップリング反応を行うことを可能とする方法を提供すること。

【解決手段】 パラジウム触媒が架橋型有機高分子化合物に物理的に担持された触媒組成物の存在下、アリールホウ酸化合物とハロゲン化アリール化合物とを、配位子及び塩基と共に反応させることを特徴とする炭素-炭素カップリング反応方法。

【選択図】 なし。

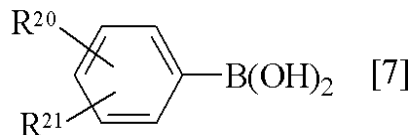
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

架橋型有機高分子化合物とパラジウム触媒とからなり、パラジウム触媒が当該架橋型有機高分子化合物に物理的に担持された触媒組成物の存在下、アリールホウ酸化合物とハロゲン化アリール化合物とを、配位子及び塩基と共に反応させることを特徴とする、炭素 - 炭素カップリング反応方法。

【請求項 2】

アリールホウ酸化合物が、一般式 [7]



10

(式中、 R^{20} 及び R^{21} は夫々独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアシル基を表す。) で示される化合物である請求項 1 に記載の炭素 - 炭素カップリング反応方法。

【請求項 3】

一般式 [7] に於ける R^{20} が水素原子又はメチル基であり、 R^{21} が水素原子である請求項 2 に記載の炭素 - 炭素カップリング反応方法。

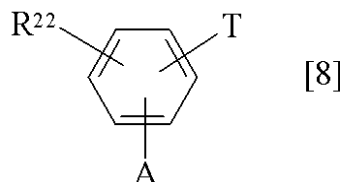
【請求項 4】

アリールホウ酸化合物が、2-トリルホウ酸又はフェニルホウ酸である請求項 1 に記載の炭素 - 炭素カップリング反応方法。

20

【請求項 5】

ハロゲン化アリール化合物が、
下記一般式 [8]



30

(式中、 R^{22} はアルキル基、アルコキシ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基又はアシル基を表し、T はハロゲン原子を表し、A は水素原子又はハロゲン原子を表す。) で示される化合物である、請求項 1 に記載の炭素 - 炭素カップリング反応方法。

【請求項 6】

一般式 [8] に於いて、T が臭素原子であり、A が水素原子である、請求項 5 に記載の炭素 - 炭素カップリング反応方法。

【請求項 7】

一般式 [8] に於いて、 R^{22} がメチル基、tert-ブチル基、メトキシ基、シアノ基、メトキシカルボニル基又はアセチル基である、請求項 5 に記載の炭素 - 炭素カップリング反応方法。

40

【請求項 8】

ハロゲン化アリール化合物が、2-ブロモトルエン、4-tert-ブチルブロモベンゼン、4-ブロモアニソール、4-ブロモベンズニトリル、4-ブロモ安息香酸メチル、2-ブロモアセトフェノン及び4-アセトフェノンからなる群より選ばれるものである請求項 1 に記載の炭素 - 炭素カップリング反応方法。

【請求項 9】

カップリング反応時に共存させる配位子が有機ホスフィン配位子である、請求項 1 に記載の炭素 - 炭素カップリング反応方法。

【請求項 10】

50

有機ホスフィン配位子がトリ(2-メトキシフェニル)ホスフィン又はジシクロヘキシルピフェニルホスフィンである、請求項1に記載の炭素-炭素カップリング反応方法。

【請求項11】

塩基が、炭酸カリウム又はリン酸カリウムである、請求項1に記載の炭素-炭素カップリング反応方法。

【請求項12】

パラジウム触媒が、Pd(0)又はPd(II)塩である請求項1に記載の炭素-炭素カップリング反応方法。

【請求項13】

パラジウム触媒が、パラジウムとトリフェニルホスフィンとの錯体である請求項1に記載の炭素-炭素カップリング反応方法。 10

【請求項14】

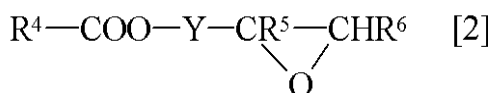
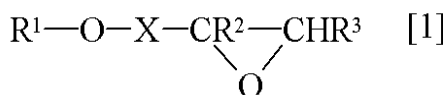
架橋型有機高分子化合物が、1)架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー2種と、2)重合性二重結合を有するモノマー1種とを共重合することにより得られるコポリマーの架橋体である請求項1に記載の炭素-炭素カップリング反応方法。

【請求項15】

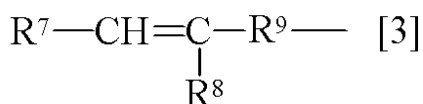
架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー由来のモノマー単位の割合が、架橋型有機高分子化合物の架橋前のコポリマー全体の1~50%である請求項14に記載の炭素-炭素カップリング反応方法。

【請求項16】

1)架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマーが、
(1)下記一般式[1]又は[2]で示されるグリシジルエーテル又はグリシジルエステルから選ばれた、架橋性官能基としてエポキシ基を含有するグリシジル化合物 20

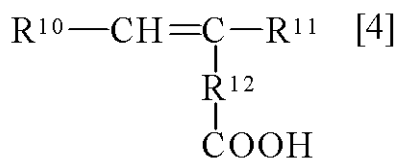


(式中、 R^2 、 R^3 、 R^5 及び R^6 は夫々独立して水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表し、 X 及び Y は夫々独立して炭素数1~6のアルキレン基を表し、 R^2 は R^3 或いは X の炭素原子と、 R^5 は R^6 或いは Y の炭素原子と夫々3~6員の環を形成していてもよい。 R^1 及び R^4 は夫々独立して下記一般式[3] 30



[式中、 R^7 は水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表し、 R^8 は水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表し、 R^9 は結合手、炭素数1~6のアルキレン基、炭素数6~9のアリーレン基、炭素数7~12のアリールアルキレン基又は炭素数7~15のアリーレンアルキレン基を表す。また、上記したアリール基又はアラルキル基に於ける芳香環は、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基及びノ又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい。]で示される基を表す。) 40

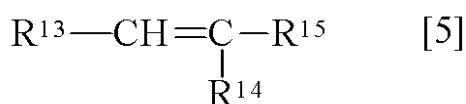
(2)架橋性官能基としてカルボキシ基を含有する、下記一般式[4]で示されるモノマー



(式中、 R^{10} は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^{11} は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表し、上記したアリール基又はアラルキル基に於ける芳香環は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基及び/又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、 R^{12} は結合手、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数6～9のアリーレン基、炭素数7～12のアリールアルキレン基又は7～15のアリーレンアルキレン基を表す。)

10

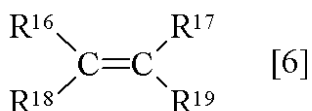
(3) 架橋性官能基としてヒドロキシル基、アシルオキシ基、イソシアネート基又はアミノ基を含有する下記一般式[5]で示されるモノマー



(式中、 R^{13} は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^{14} はヒドロキシル基、アミノ基、カルボニル基及び/又は酸素原子を含んでもよい炭素数1～50のヒドロキシアルキル基、炭素数6～10のヒドロキシアリール基、カルボニル基及び/又は酸素原子を含んでもよい炭素数7～50のヒドロキシアラルキル基、カルボニル基及び/又は酸素原子を含んでもよい炭素数7～50のヒドロキシアルキルアリール基、炭素数2～6のアシルオキシ基、炭素数7～15のアリールアシルオキシ基、炭素数2～7のイソシアネートアルキル基、炭素数7～20のイソシアネートアリール基、炭素数8～20のイソシアネートアラルキル基、炭素数8～20のイソシアネートアルキルアリール基、炭素数2～7のアミノアルキル基、炭素数7～20のアミノアリール基、炭素数8～20のアミノアラルキル基又は炭素数8～20のアミノアルキルアリール基を表し、上記したヒドロキシアリール基、ヒドロキシアラルキル基、ヒドロキシアルキルアリール基、アリールアシルオキシ基、イソシアネートアリール基、イソシアネートアラルキル基、イソシアネートアルキルアリール基、アミノアリール基、アミノアラルキル基、アミノアルキルアリール基に於ける芳香環は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基及び/又はハロゲン原子を有していてもよい。 R^{15} は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表し、これらアリール基又はアラルキル基に於ける芳香環は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基及び/又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい。)で示されるものであり、2)重合性二重結合を有するモノマーが、一般式[6]

20

30



40

(式中、 R^{16} 及び R^{17} は夫々独立して水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^{18} は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^{19} はカルボキシル基、ヒドロキシル基、炭素数2～6のアシルオキシ基、炭素数7～15のアリールアシルオキシ基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基を表し、上記したアリールアシルオキシ基、アリール基及びアラルキル基に於ける芳香環は、更に炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基及び/又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい。)で示されるものである請求項14に記載の炭素-炭素カップリング反応方法。

【請求項17】

50

架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマーの1種が、一般式[1]で示されるグリシジルエーテルであり、もう1種が、架橋性官能基としてカルボキシル基を含有する一般式[4]で示されるモノマー又は、架橋性官能基としてヒドロキシル基を含有する一般式[5]で示されるモノマーである請求項16に記載の炭素-炭素カップリング反応方法。

【請求項18】

一般式[1]、[2]、[4]及び[5]で示される架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー及び一般式[6]で示される重合性二重結合を有するモノマーの少なくとも一種以上が、芳香環を有するものである請求項16に記載の炭素-炭素カップリング反応方法。

10

【請求項19】

一般式[1]、[2]、[4]及び[5]で示される架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー及び一般式[6]で示される重合性二重結合を有するモノマー全てが、芳香環を有するものである請求項16に記載の炭素-炭素カップリング反応方法。

【請求項20】

一般式[5]で示される、架橋性官能基としてヒドロキシル基を含有するモノマーに於いて、 R^{1-4} が酸素原子を含んでいてもよい直鎖状の炭素数1~20のヒドロキシアルキル基である、請求項16に記載の炭素-炭素カップリング反応方法。

【請求項21】

架橋型有機高分子化合物に於いて、重合性二重結合由来のアルキレン鎖と、重合性二重結合由来の別のアルキレン鎖との間に存在する架橋部分の最短原子数が、1~400個である請求項14に記載の炭素-炭素カップリング反応方法。

20

【請求項22】

架橋型有機高分子化合物が、(1)エポキシ基及び重合性二重結合を有するグリシジル化合物、(2)スチレン系モノマー及び(3)アクリル酸系モノマー又は1個以上の酸素原子を含むヒドロキシアルキル基及び重合性二重結合を含有するモノマーの共重合体を架橋することにより得られるものである請求項1に記載の炭素-炭素カップリング反応方法。

【請求項23】

架橋型有機高分子化合物に於ける(3)のモノマーが、1個以上の酸素原子を含むヒドロキシアルキル基及び重合性二重結合を含有するモノマーの共重合体を架橋することにより得られるものである請求項22に記載の炭素-炭素カップリング反応方法。

30

【請求項24】

エポキシ基及び重合性二重結合を有するグリシジル化合物がビニルベンジルグリシジルエーテル又はビニルフェニルグリシジルエーテルであり、スチレン系モノマーがスチレン又はメチルスチレンであり、アクリル酸系モノマーがアクリル酸又はメタクリル酸であり、1個以上の酸素原子を含むヒドロキシアルキル基及び重合性二重結合を含有するモノマーがテトラエチレングリコールモノメタクリロイルエステル又はテトラエチレングリコールモノ-2-フェニル-2-プロベニルエーテルである請求項22に記載の炭素-炭素カップリング反応方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、架橋型有機高分子化合物に担持されたパラジウム触媒から成る触媒組成物を用いた、炭素-炭素カップリング反応方法に関する。

【背景技術】

【0002】

パラジウムは、有機合成に於いて種々の変換反応を起こすことから、有用性の高い触媒として知られており、このパラジウムを用いてアルケニルホウ素化合物とハロゲン化アルケニル化合物とをカップリング反応させる方法は、非常に有用な鈴木-宮浦カップリング反応として知られている(非特許文献1)。しかしながら、触媒として用いられるパラジ

50

ウムは、極めて反応性が高く取り扱いが困難であり、また高価であるにも拘わらず、空気との接触によりその活性が低下することから繰り返しの使用が出来ないため、これを炭素-炭素カップリング反応の触媒として使用した後は毎回反応系から煩雑な操作によって該触媒を除去しなければならず、また、カップリング反応収率にも反応基質によってばらつきが見られるといった問題点を有していた。

【0003】

【非特許文献1】Tetrahedron letter 36, 3437, (1979)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

本発明は、より簡単な操作で、効率的且つ収率良く炭素-炭素カップリング反応を行うことを可能とする方法の開発を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、架橋型有機高分子化合物とパラジウム触媒とからなり、該触媒が当該架橋型有機高分子化合物に物理的に担持された触媒組成物の存在下、アリールホウ酸化合物とハロゲン化アリール化合物とを配位子及び塩基と共に反応させることを特徴とする、炭素-炭素カップリング反応方法である。

【発明の効果】

【0006】

20

パラジウム触媒が架橋型有機高分子化合物に物理的に担持された触媒組成物の存在下、アリールホウ酸化合物とハロゲン化アリール化合物とを、配位子及び塩基と共に反応させるという本発明の方法によれば、アリールホウ酸化合物とハロゲン化アリール化合物との炭素-炭素カップリング反応を、より効率的に行うことが可能となる。また、本発明に係るパラジウム触媒を使用する本発明の方法によれば、簡単に反応液から触媒を除去することが可能となる。

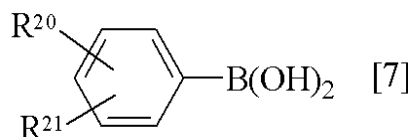
【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の炭素-炭素カップリング反応方法に使用されるアリールホウ酸化合物としては、例えば下記一般式[7]

30

【0008】



【0009】

(式中、 R^{20} 及び R^{21} は夫々独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアシル基を表す。)で示される化合物が挙げられる。

【0010】

40

一般式[7]の R^{20} 及び R^{21} で表されるアルキル基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく、通常炭素数1~6、好ましくは1~4、より好ましくは1又は2、更に好ましくは1のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基等が挙げられる。

【0011】

一般式[7]の R^{20} 及び R^{21} で表されるアルコキシ基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく通常炭素数1~6、好ましくは1~4、より好ましくは1又は2のものが挙げられ、具体的には、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基

50

、イソプロピルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、1-メチルペンチルオキシ基、1-メチルヘキシルオキシ基等が挙げられる。

【0012】

一般式[7]の R^{20} 及び R^{21} で表されるアシル基としては、脂肪族カルボン酸由来の通常炭素数2~7、好ましくは2~4、より好ましくは2のものが挙げられ、具体的には、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基等が挙げられる。

【0013】

上記一般式[7]で示されるアリールホウ酸化合物の好ましい具体例としては、例えばフェニルホウ酸、2-トリルホウ酸、3-トリルホウ酸、4-トリルホウ酸、2,6-キシリルホウ酸、2,3-キシリルホウ酸、2,4-キシリルホウ酸、2,5-キシリルホウ酸、3,4-キシリルホウ酸、3,5-キシリルホウ酸、メシチルホウ酸、2-メトキシフェニルホウ酸、3-メトキシフェニルホウ酸、4-メトキシフェニルホウ酸、2-アセチルホウ酸、3-アセチルホウ酸、4-アセチルホウ酸、2-ベンゾイルホウ酸、3-ベンゾイルホウ酸、4-ベンゾイルホウ酸等が挙げられ、中でもフェニルホウ酸、2-トリルホウ酸、3-トリルホウ酸、4-トリルホウ酸が好ましく、特にフェニルホウ酸及び2-トリルホウ酸が好ましい例として挙げられる。

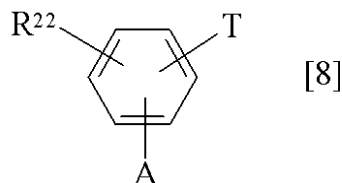
10

【0014】

ハロゲン化アリール化合物としては、例えば下記一般式[8]

20

【0015】



[8]

【0016】

(式中、 R^{22} はアルキル基、アルコキシ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基又はアシル基を表し、Tはハロゲン原子を表し、Aは水素原子又はハロゲン原子を表す。)で示される化合物が挙げられる。

30

【0017】

R^{22} で表されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数1~6、好ましくは1~4のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0018】

R^{22} で表されるアルコキシ基としては、直鎖状でも分枝状でも或いは環状でもよく通常炭素数1~6、好ましくは1~4、より好ましくは1又は2のものが挙げられ、具体的には、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、1-メチルペンチルオキシ基、1-メチルヘキシルオキシ基等が挙げられる。

40

【0019】

R^{22} で表されるアルコキシカルボニル基としては、前記した如きアルコキシ基の酸素原子にカルボニル基の炭素原子が結合したものであり、具体的には、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロピルオキシカルボニル基、イソプロピルオキシ

50

カルボニル基、シクロプロピルオキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、イソペンチルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、イソヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、1-メチルペンチルオキシカルボニル基、1-メチルヘキシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0020】

R²で表されるアシル基としては、脂肪族カルボン酸由来の通常炭素数2~7、好ましくは2~4、より好ましくは2のものが挙げられ、具体的には、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基等が挙げられる。

10

【0021】

T及びAで表されるハロゲン原子としては、例えば塩素、フッ素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、中でも臭素、塩素及びヨウ素が好ましく、臭素及び塩素がより好ましく、特に臭素が好ましい。

【0022】

また、Aはハロゲン原子であるより水素原子であることが好ましい。

【0023】

上記一般式[8]で示されるハロゲン化アリアル化合物の好ましい具体例としては、例えばクロロベンゼン、プロモベンゼン、ヨードベンゼン、ジクロロベンゼン、ジプロモベンゼン、ジヨードベンゼン等のハロゲン化ベンゼン、例えば2-クロロトルエン、3-クロロトルエン、4-クロロトルエン、2-プロモトルエン、3-プロモトルエン、4-プロモトルエン、2-ヨードトルエン、3-ヨードトルエン、4-ヨードトルエン等のハロゲン化トルエン、例えば1,2-ジメチル-3-クロロベンゼン、1,2-ジメチル-4-クロロベンゼン、1,3-ジメチル-2-クロロベンゼン、1,3-ジメチル-4-クロロベンゼン、1,3-ジメチル-5-クロロベンゼン、1,4-ジメチル-2-クロロベンゼン、1,2-ジメチル-3-プロモベンゼン、1,2-ジメチル-4-プロモベンゼン、1,3-ジメチル-2-プロモベンゼン、1,3-ジメチル-4-プロモベンゼン、1,3-ジメチル-5-プロモベンゼン、1,4-ジメチル-2-プロモベンゼン、1,2-ジメチル-3-ヨードベンゼン、1,2-ジメチル-4-ヨードベンゼン、1,3-ジメチル-2-ヨードベンゼン、1,3-ジメチル-4-ヨードベンゼン、1,3-ジメチル-5-ヨードベンゼン、1,4-ジメチル-2-ヨードベンゼン等のハロゲン化キシレン、例えばクロロメシチレン、プロモメシチレン、ヨードメシチレン等のハロゲン化メシチレン、例えばクロロクメン、プロモクメン、ヨードクメン等のハロゲン化クメン、例えば2-*tert*-ブチルクロロベンゼン、3-*tert*-ブチルクロロベンゼン、4-*tert*-ブチルクロロベンゼン、2-*tert*-ブチルプロモベンゼン、3-*tert*-ブチルプロモベンゼン、4-*tert*-ブチルプロモベンゼン、2-*tert*-ブチルヨードベンゼン、3-*tert*-ブチルヨードベンゼン、4-*tert*-ブチルヨードベンゼン等の*tert*-ブチル置換ハロゲン化ベンゼン、例えば2-クロロアニソール、3-クロロアニソール、4-クロロアニソール、2-プロモアニソール、3-プロモアニソール、4-プロモアニソール、2-ヨードアニソール、3-ヨードアニソール、4-ヨードアニソール等のハロゲン化アニソール、例えば2-クロロベンズニトリル、3-クロロベンズニトリル、4-クロロベンズニトリル、2-プロモベンズニトリル、3-プロモベンズニトリル、4-プロモベンズニトリル、2-ヨードベンズニトリル、3-ヨードベンズニトリル、4-ヨードベンズニトリル等のハロゲン化ベンズニトリル、例えば2-クロロ安息香酸メチル、3-クロロ安息香酸メチル、4-クロロ安息香酸メチル、2-プロモ安息香酸メチル、3-プロモ安息香酸メチル、4-プロモ安息香酸メチル、2-ヨード安息香酸メチル、3-ヨード安息香酸メチル、4-ヨード安息香酸メチル、2-クロロ安息香酸エチル、3-クロロ安息香酸エチル、4-クロロ安息香酸エチル、2-プロモ安息香酸エチル、3-プロモ安息香酸エチル、4-プロモ安息香酸エチル、2-ヨード安息香酸エチル、3-ヨード安息香酸エチル、4-ヨード安息香酸エチル等のハロゲン化安息香酸エステル、例えば2-クロロアセトフェノン、3-クロロアセトフェノン、4-クロロアセトフェノン、2-プロモアセトフェノン、3-プロモアセトフェノン、4-プロモアセトフェノン、2-ヨードアセトフェノン、3-ヨードアセト

20

30

40

50

フェノン、4-ヨードアセトフェノン、クロロベンゾフェノン、ブromoベンゾフェノン、ヨードベンゾフェノン等のカルボニル基含有ハロゲン化ベンゼン、例えば2-クロロフェノール、3-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2-ブromoフェノール、3-ブromoフェノール、4-ブromoフェノール、2-ヨードフェノール、3-ヨードフェノール、4-ヨードフェノール等のハロゲン化フェノール、例えば2-クロロニトロベンゼン、3-クロロニトロベンゼン、4-クロロニトロベンゼン、2-ブromoニトロベンゼン、3-クロロニトロベンゼン、4-クロロニトロベンゼン、2-ヨードニトロベンゼン、3-ヨードニトロベンゼン、4-ヨードニトロベンゼン等のニトロ基含有ハロゲン化ベンゼン等が挙げられ、中でもハロゲン化トルエン、tert-ブチル置換ハロゲン化ベンゼン、ハロゲン化アニソール、ハロゲン化ベンズニトリル、ハロゲン化安息香酸メチル、ハロゲン化アセトフェノン、ハロゲン化アセトフェノン等が好ましく、具体的には特に、2-ブromotoluen、4-tert-ブチルブromoベンゼン、4-ブromoアニソール、4-ブromoベンズニトリル、4-ブromo安息香酸メチル、2-ブromoアセトフェノン、4-アセトフェノン等が好ましい。

10

【0024】

本発明の炭素-炭素カップリング反応方法に係る配位子としては、例えばトリフェニルホスフィン、トリtert-ブチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリ(2-トリル)ホスフィン、トリ(4-トリル)ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ(4-メトキシフェニル)ホスフィン、トリ(2-ブトキシフェニル)ホスフィン、トリフェノキシホスフィン、トリ(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチルピフェニルホスフィン、2-フェナントリルフェニルジフェニルホスフィン、トリ(2,5-ジメチル-4-メトキシフェニル)ホスフィン、ジシクロヘキシルピフェニルホスフィン等の有機ホスフィン配位子等が挙げられ、中でもトリ(2-メトキシフェニル)ホスフィン、ジシクロヘキシルピフェニルホスフィンが好ましい。

20

【0025】

本発明の炭素-炭素カップリング反応方法に係る塩基としては、例えば炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸アルカリ金属、例えばリン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のリン酸アルカリ金属、例えばナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシド等のアルコールのアルカリ金属塩、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物塩、例えば1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(以下、DBUと略記することがある。)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(以下、DABCOと略記することがある)、例えばトリエチルアミン、ピリジン等のアミン化合物等が挙げられ、中でも炭酸アルカリ金属、リン酸アルカリ金属が好ましく、特に炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、リン酸カリウムが好ましい。

30

【0026】

本発明に係るパラジウム触媒とは、この分野でパラジウム触媒として用いられている物であれば全て含まれるが、Pd(0)、Pd(I)、Pd(II)由来のものが好ましく挙げられる。Pd(0)由来のものとしてはPd(0)そのもの(配位子等を有さないもの)及び配位子が配位したPd(0)錯体が含まれ、Pd(I)由来のものには、例えばジクロロ- μ -ビス[ビス(ジメチルホスフィノ)メタン]ニパラジウム($\text{Pd}_2\text{Cl}_2[(\text{CH}_3)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$)、ジクロロ- μ -ビス[ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン]ニパラジウム($\text{Pd}_2\text{Cl}_2[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2]_2$)等が挙げられ、Pd(II)由来のものとしては例えばPd(II)塩が好ましく挙げられ、これには、例えばPd(II)ハロゲン化物(塩化物、臭化物、ヨウ化物等)、Pd(II)カルボン酸塩(例えば酢酸塩およびプロピオン酸塩)等が含まれる。中でもPd(0)及びPd(II)塩が好ましく、Pd(0)がより好ましい。

40

【0027】

Pd(0)錯体の配位子としては、例えば1,5-シクロオクタジエン(COD)、ジベンジリデンアセトン(DBA)、ピピリジン(BPY)、フェナントロリン(PHE)、ベンズニトリル(PhNC)、イソシアニド(RNC)、トリエチルアルシン($\text{As}(\text{Et})_3$)、例えばジメチルフェニルホスフィン($\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$)、ジフェニルホスフィノフェロセン(dPPf)、トリメチルホスフィン($\text{P}(\text{CH}_3)_3$)、トリエチルホスフィン($\text{P}(\text{Et})_3$)、トリtert-ブチルホスフィン($\text{P}(\text{tBu})_3$)、トリシク

50

ロヘキシルホスフィン(PCy₃), トリメトキシホスフィン(P(OCH₃)₃), トリエトキシホスフィン(P(OEt)₃), トリtert-ブトキシホスフィン(P(O^tBu)₃), トリフェニルホスフィン(PPh₃), 1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン(DPPE), トリフェノキシホスフィン(P(OPh)₃)等の有機ホスフィン配位子等が挙げられ、中でも有機ホスフィン配位子が好ましく、特にトリフェニルホスフィン、トリt-ブチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン等が好ましい。中でも更にトリフェニルホスフィンが好ましい。パラジウム触媒組成物に担持されたパラジウム触媒が配位子を有するPd(0)である場合、その配位子の数は、調製の際に使用する直鎖型有機高分子化合物の種類や架橋反応条件等により異なるが、通常1~4個である。

【0028】

架橋型有機高分子化合物としては、例えば、1)架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー1種以上を重合又は共重合して得られるポリマー又はコポリマーの架橋体、或いは1)架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー1種以上と2)重合性二重結合を有するモノマー1種以上とを共重合することにより得られるコポリマーの架橋体が挙げられ、中でも1)架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー2種と、2)重合性二重結合を有するモノマー1種とを共重合することにより得られるコポリマーの架橋体が好ましい。

【0029】

架橋性官能基としては、例えば酸の添加や加熱等による脱水縮合等の縮合反応により縮合し得る基、適当な架橋剤と反応し得る基等が挙げられ、具体的には、例えばエポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、イソシアネート基、アミノ基等が挙げられる。

【0030】

上記した如き架橋型有機高分子化合物の架橋前のコポリマーを構成するモノマー単位は、架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー由来のモノマー単位若しくはこれと重合性二重結合を有するモノマー由来のモノマー単位である。

【0031】

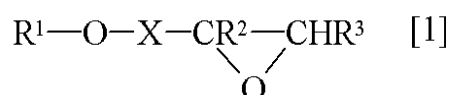
本発明に係る架橋型有機高分子化合物に於いて、架橋前のコポリマー全体に対する架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー由来のモノマー単位の割合は、通常0.1~100mol%、好ましくは1~50mol%、より好ましくは5~40mol%、更により好ましくは5~20mol%である。

【0032】

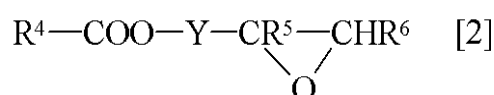
本発明に係る架橋型有機高分子化合物の架橋前のポリマー又はコポリマーは、所謂直鎖型有機高分子化合物であり、該直鎖型有機高分子化合物の構成原料となる1)架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマーとしては、例えば

(1)下記一般式[1]又は[2]で示されるグリシジルエーテル又はグリシジルエステルから選ばれた、架橋性官能基としてエポキシ基を含有するグリシジル化合物

【0033】



【0034】

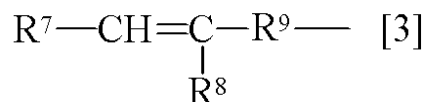


【0035】

(式中、R²、R³、R⁵及びR⁶は夫々独立して水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表し、X及びYは夫々独立して炭素数1~6のアルキレン基を表し、R²はR³或いはXの

炭素原子と、 R^5 は R^6 或いは Y の炭素原子と夫々3～6員の環を形成していてもよい。 R^1 及び R^4 は夫々独立して下記一般式[3]

【0036】



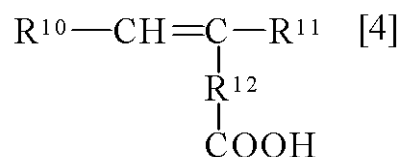
【0037】

[式中、 R^7 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^8 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^9 は結合手、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数6～9のアリーレン基、炭素数7～12のアリールアルキレン基又は炭素数7～15のアリーレンアルキレン基を表す。また、上記したアリール基又はアラルキル基に於ける芳香環は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基及びノ又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい。]で示される基を表す。)

10

(2) 架橋性官能基としてカルボキシル基を含有する、下記一般式[4]で示されるモノマー

【0038】



20

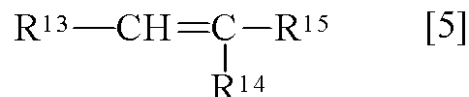
【0039】

(式中、 R^{10} は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^{11} は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～10のアリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表し、上記したアリール基又はアラルキル基に於ける芳香環は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基及びノ又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、 R^{12} は結合手、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数6～9のアリーレン基、炭素数7～12のアリールアルキレン基又は炭素数7～15のアリーレンアルキレン基を表す。)、又は

30

(3) 架橋性官能基としてヒドロキシル基、アシルオキシ基、イソシアネート基又はアミノ基を含有する下記一般式[5]で示されるモノマー

【0040】



【0041】

(式中、 R^{13} は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表し、 R^{14} はヒドロキシル基、アミノ基、カルボニル基及びノ又は酸素原子を含んでいてもよい炭素数1～50のヒドロキシアルキル基、炭素数6～10のヒドロキシアリール基、カルボニル基及びノ又は酸素原子を含んでいてもよい炭素数7～50のヒドロキシアラルキル基、カルボニル基及びノ又は酸素原子を含んでいてもよい炭素数7～50のヒドロキシアルキルアリール基、炭素数2～6のアシルオキシ基、炭素数7～15のアリールアシルオキシ基、炭素数2～7のイソシアネートアルキル基、炭素数7～20のイソシアネートアリール基、炭素数8～20のイソシアネートアラルキル基、炭素数8～20のイソシアネートアルキルアリール基、炭素数2～7のアミノアルキル基、炭素数7～20のアミノアリール基、炭素数8～20のアミノアラルキル基又は炭素数8～20のアミノアルキルアリール基を表し、上記したヒドロキシアリール基、ヒドロキシアラルキル基、ヒドロキシアルキルアリール基、アリールアシルオキシ基、イソシアネートアリール基、イソシアネートアラルキル基、イ

40

50

ソシアネートアルキルアリール基、アミノアリール基、アミノアラルキル基、アミノアルキルアリール基に於ける芳香環は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基及び / 又はハロゲン原子を有していてもよい。R¹⁵ は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基又は炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基を表し、これらアリール基又はアラルキル基に於ける芳香環は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基及び / 又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい。) 等が挙げられる。

【0042】

上記(1)のエポキシ基及び重合性二重結合を含有するグリシジル化合物である一般式 [1] 又は [2] で示されるグリシジリエーテル又はグリシジリエステルに於いて、R²、R³、R⁵ 及び R⁶ で表されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 4、更に好ましくは 1 ~ 2 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

10

【0043】

一般式 [1] に於いて、R² 及び R³ は共に水素原子であることが好ましく、また、一般式 [2] に於いて、R⁵ 及び R⁶ は共に水素原子であることが好ましい。

20

【0044】

X 及び Y で表されるアルキレン基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 4、更に好ましくは 1 ~ 2 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、メチルメチレン基、メチルエチレン基、エチルメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0045】

一般式 [3] に於ける R⁷ 及び R⁸ で表されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 4、より好ましくは 1 ~ 2 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

30

【0046】

一般式 [3] に於いて、R⁷ 及び R⁸ は共に水素原子であることが好ましい。

【0047】

R⁹ で表されるアルキレン基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 4、より好ましくは 1 ~ 2 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、メチルメチレン基、メチルエチレン基、エチルメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基が挙げられる。

40

【0048】

R⁹ で表されるアリーレン基としては、通常炭素数 6 ~ 9 のものが挙げられ、具体的には、例えば p-フェニレン基、o-フェニレン基、m-フェニレン基、2-メチルフェニレン基、2,6-ジメチルフェニレン基、2,4-ジメチルフェニレン基、2,3-ジメチルフェニレン基等が挙げられる。

【0049】

R⁹ で表されるアリールアルキレン基としては、通常炭素数 7 ~ 12 のものが挙げられ

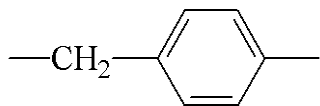
50

、具体的には、例えばフェニルメチレン基、フェニルエチレン基、1-フェニルプロピレン基、2-フェニルプロピレン基、1-フェニルブチレン基、2-フェニルブチレン基、ナフチルメチレン基、ナフチルエチレン基等が挙げられる。

【0050】

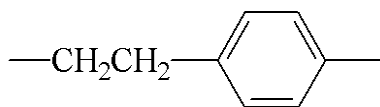
R⁹ で表されるアリーレンアルキレン基としては、通常炭素数7～15、好ましくは7～10のものが挙げられ、上記した如きアルキレン基とアリーレン基が適宜組み合わせられて成るものであり、具体的には、例えば

【0051】

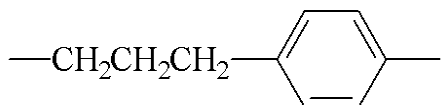


10

【0052】

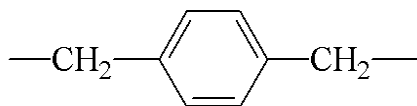


【0053】

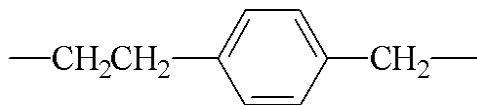


20

【0054】



【0055】



30

【0056】

等が挙げられる。

【0057】

一般式[3]で表されるR⁹がアリーレン基又はアリーレンアルキレン基であるものが好ましく、中でも特にアリーレンアルキレン基が好ましい。

【0058】

一般式[1]及び[2]に於いて、R²がR³ 或いはXの炭素原子と、R⁵がR⁶ 或いはYの炭素原子と形成していてもよい環としては、通常3～6員のもので挙げられ、具体的にはシクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環等が挙げられる。

40

【0059】

一般式[1]又は[2]で示されるグリシジル化合物のうち好ましい具体例としては、例えばビニルベンジルグリシジルエーテル、ビニルフェニルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類、例えばグリシジルベンゾエート、グリシジルフェニルアセテート等のグリシジルエステル類が挙げられる。

【0060】

本発明に係るグリシジル化合物に於いては、一般式[1]で示されるグリシジルエーテル類が特に好ましい。

50

【0061】

上記(2)のカルボキシル基及び重合性二重結合を有する一般式[4]で示されるモノマーに於いて、 R^{10} 及び R^{11} で表されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数1~6、好ましくは1~4、より好ましくは1~2のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0062】

R^{11} で表されるアリール基としては、通常炭素数6~10、好ましくは6のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

10

【0063】

R^{11} で表されるアラルキル基としては、通常炭素数7~12、好ましくは7~10のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等が挙げられる。

【0064】

R^{11} で表されるアリール基及びアラルキル基に於ける芳香環が有していてもよい置換基であるアルキル基としては、直鎖状でも分枝状でもよく、通常炭素数1~4のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、直鎖状でも分枝状でもよく、通常炭素数1~4のものが挙げられ、具体的には、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、例えば塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

20

【0065】

上記した如き置換基は、 R^{11} で表されるアリール基及びアラルキル基に於ける芳香環に通常1~5個、好ましくは1~2個置換していてもよい。

【0066】

一般式[4]に於いて R^{12} で表されるアルキレン基、アリーレン基、アリーラルキレン基、アリーレンアルキレン基は、上記一般式[3]に於ける R^9 で表されるそれらと同様のものが挙げられる。

30

【0067】

一般式[4]で示されるモノマーに於いては、 R^{12} は結合手であることが好ましく、本発明に於いてはこのようなモノマーをアクリル酸系モノマーとも呼ぶ。

【0068】

アクリル酸系モノマーのうち、より好ましいものの例としては、アクリル酸及びメタクリル酸が挙げられ、中でも特にメタクリル酸が好ましい。

【0069】

上記(3)のヒドロキシル基、アシルオキシ基、イソシアネート基又はアミノ基と、重合性二重結合を有する一般式[5]で示されるモノマーに於いて、 R^{13} で表されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6、更に好ましくは1~4、特に好ましくは1~2のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、3-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1,2-ジメチルブチル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、sec-ヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、sec-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-

40

50

ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-イコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロドデシル基、シクロウンデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプタデシル基、シクロオクタデシル基、シクロノナデシル基、シクロイコシル基等が挙げられる。

【0070】

R¹⁻⁴ で表されるカルボニル基及び/又は酸素原子を含んでいてもよいヒドロキシアルキル基のヒドロキシアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数1~50、好ましくは2~20、より好ましくは2~10のものが挙げられ、具体的には、例えばヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、2-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、3-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、2-ヒドロキシ-1-メチルエチル基、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル基、1-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、2-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、3-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、4-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、3-ヒドロキシ-2-メチルプロピル基、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル基、1-ヒドロキシ-2-メチルプロピル基、3-ヒドロキシ-1-メチルプロピル基、2-ヒドロキシ-1-メチルプロピル基、1-ヒドロキシ-1-メチルプロピル基、1-ヒドロキシペンチル基、2-ヒドロキシペンチル基、3-ヒドロキシペンチル基、4-ヒドロキシペンチル基、5-ヒドロキシペンチル基、4-ヒドロキシ-1-メチルブチル基、3-ヒドロキシ-1-エチルプロピル基、1-ヒドロキシ-1-エチルプロピル基、1-ヒドロキシ-*n*-ヘキシル基、3-ヒドロキシ-*n*-ヘキシル基、6-ヒドロキシ-*n*-ヘキシル基、5-ヒドロキシ-3-ペンチル基、4-ヒドロキシ-1,1-ジメチルブチル基、1-ヒドロキシヘプチル基、7-ヒドロキシヘプチル基、8-ヒドロキシオクチル基、9-ヒドロキシノニル基、10-ヒドロキシデシル基、11-ヒドロキシドデシル基、12-ヒドロキシウンデシル基、13-ヒドロキシトリデシル基、14-ヒドロキシテトラデシル基、15-ヒドロキシペンタデシル基、16-ヒドロキシヘキサデシル基、17-ヒドロキシヘプタデシル基、18-ヒドロキシオクタデシル基、19-ヒドロキシノナデシル基、20-ヒドロキシイコシル基、25-ヒドロキシペンタコシル基、30-ヒドロキシトリアコンチル基、40-ヒドロキシテトラコンチル基、50-ヒドロキシペンタコンチル基、1-ヒドロキシシクロプロピル基、2-ヒドロキシシクロプロピル基、1-ヒドロキシシクロペンチル基、2-ヒドロキシシクロペンチル基、3-ヒドロキシシクロペンチル基、1-ヒドロキシシクロヘキシル基、2-ヒドロキシシクロヘキシル基、3-ヒドロキシシクロヘキシル基、1-ヒドロキシシクロヘプチル基、2-ヒドロキシシクロオクチル基、3-ヒドロキシシクロノニル基、3-ヒドロキシシクロデシル基、4-ヒドロキシシクロペンタデシル基等が挙げられる。

10

20

30

【0071】

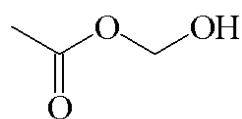
上記した如きヒドロキシアルキル基は、その鎖中或いは末端にカルボニル基が通常1~5個、好ましくは1~2個、より好ましくは1個、及び/又は酸素原子がその鎖中或いは末端に通常1~15個、好ましくは1~10個、より好ましくは3~5個含まれていてもよい。

【0072】

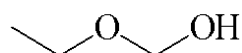
R¹⁻⁴ で表されるカルボニル基及び/又は酸素原子を含んでいるヒドロキシアルキル基の好ましい具体例としては、例えば

40

【0073】

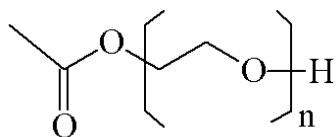


【0074】



【0075】

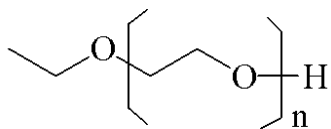
50



【0076】

(式中、nは0～6の整数を示す。)

【0077】



10

【0078】

(式中、nは前記と同じ。)等が挙げられ、中でも酸素原子のみが含まれているヒドロキシアラルキル基が好ましい。

【0079】

R¹⁻⁴で表されるヒドロキシアリール基としては、通常炭素数6～10、好ましくは6のものが挙げられ、具体的には、例えば2-ヒドロキシフェニル基、3-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基等が挙げられる。

【0080】

R¹⁻⁴で表されるカルボニル基及び/又は酸素原子を含んでいてもよいヒドロキシアラルキル基のヒドロキシアラルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数7～50、好ましくは7～30、より好ましくは8～20であり、具体的には、例えば2-ヒドロキシフェニルメチル基、3-ヒドロキシフェニルメチル基、4-ヒドロキシフェニルメチル基、ヒドロキシフェニルエチル基、ヒドロキシフェニルプロピル基、ヒドロキシフェニルブチル基、ヒドロキシフェニルヘキシル基、ヒドロキシフェニルヘプチル基、ヒドロキシフェニルオクチル基、ヒドロキシフェニルノニル基、ヒドロキシフェニルデシル基、ヒドロキシフェニルドデシル基、ヒドロキシフェニルウンデシル基、ヒドロキシフェニルトリデシル基、ヒドロキシフェニルテトラデシル基等が挙げられる。

20

【0081】

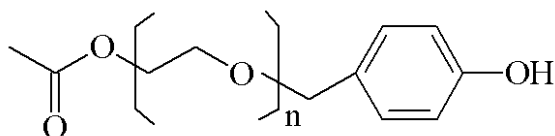
上記した如きヒドロキシアラルキル基は、その鎖中或いは末端にカルボニル基が通常1～5個、好ましくは1～2個、より好ましくは1個、及び/又は酸素原子がその鎖中或いは末端に通常1～15個、好ましくは1～10個、より好ましくは3～5個含まれていてもよい。

30

【0082】

R¹⁻⁴で表されるカルボニル基及び/又は酸素原子を含んでいるヒドロキシアラルキル基の好ましい具体例としては、例えば

【0083】

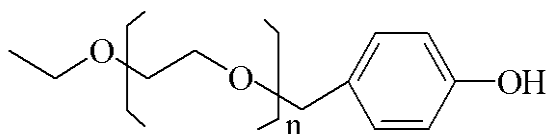


40

【0084】

(式中、nは前記と同じ。)

【0085】



50

【0086】

(式中、nは前記と同じ。)等が挙げられる。

【0087】

R¹⁻⁴で表されるカルボニル基及び/又は酸素原子を含んでいてもよいヒドロキシアルキルアリアル基のヒドロキシアルキルアリアル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状の通常炭素数7~50、好ましくは7~30、より好ましくは8~20のものが挙げられ、具体的には、例えば2-ヒドロキシメチルフェニル基、3-ヒドロキシメチルフェニル基、4-ヒドロキシメチルフェニル基、ヒドロキシエチルフェニル基、ヒドロキシプロピルフェニル基、ヒドロキシブチルフェニル基、ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル基、ヒドロキシペンチルフェニル基、ヒドロキシイソペンチルフェニル基、ヒドロキシヘキシルフェニル基、ヒドロキシヘプチルフェニル基、ヒドロキシオクチルフェニル基、ヒドロキシノニルフェニル基、ヒドロキシデシルフェニル基、ヒドロキシドデシルフェニル基、ヒドロキシウンデシルフェニル基、ヒドロキシトリデシルフェニル基、ヒドロキシテトラデシルフェニル基等が挙げられる。

10

【0088】

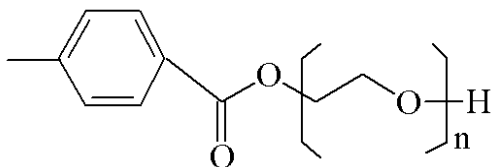
上記した如きヒドロキシアルキルアリアル基は、その鎖中或いは末端にカルボニル基が通常1~5個、好ましくは1~2個、より好ましくは1個、及び/又は酸素原子がその鎖中或いは末端に通常1~15個、好ましくは1~10個、より好ましくは3~5個含まれていてもよい。

【0089】

R¹⁻⁴で表されるカルボニル基及び/又は酸素原子を含んでいるヒドロキシアルキル基の好ましい具体例としては、例えば

20

【0090】

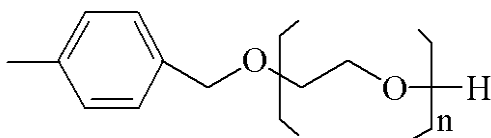


【0091】

(式中、nは前記と同じ。)

30

【0092】



【0093】

(式中、nは前記と同じ。)等が挙げられる。

【0094】

R¹⁻⁴で表されるアシルオキシ基としては、直鎖状、分枝状、或いは環状でもよく、通常炭素数2~6、好ましくは2~4のものが挙げられ、具体的には、例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基等が挙げられる。

40

【0095】

R¹⁻⁴で表されるアリアルアシルオキシ基としては、通常炭素数7~15、好ましくは7~10のものが挙げられ、具体的には、例えばベンゾイルオキシ基、ナフトイルオキシ基等が挙げられる。

【0096】

R¹⁻⁴で表されるイソシアネートアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でも

50

よく、通常炭素数 2 ~ 7、好ましくは 2 ~ 5 のものが挙げられ、具体的には、例えば 2-イソシアネートメチルフェニル基、3-イソシアネートメチルフェニル基、4-イソシアネートメチルフェニル基、イソシアネートエチルフェニル基、イソシアネートプロピルフェニル基、イソシアネートブチルフェニル基、イソシアネート tert-ブチルフェニル基、イソシアネートペンチルフェニル基、イソシアネートソペンチルフェニル基、イソシアネートヘキシルフェニル基、イソシアネートヘプチルフェニル基、イソシアネートオクチルフェニル基、イソシアネートノニルフェニル基、イソシアネートデシルフェニル基、イソシアネートドデシルフェニル基、イソシアネートウンデシルフェニル基、イソシアネートトリデシルフェニル基、イソシアネートテトラデシルフェニル基等が挙げられる。

【0097】

R¹⁻⁴ で表されるイソシアネートアリール基としては、通常炭素数 7 ~ 20、好ましくは 7 ~ 15 のものが挙げられ、具体的には、例えばイソシアネートフェニル基、イソシアネートナフチル基、イソシアネートアントリル基等が挙げられる。

10

【0098】

R¹⁻⁴ で表されるイソシアネートアラルキル基としては、直鎖状、分枝状、或いは環状でもよく、通常炭素数 8 ~ 20、好ましくは 8 ~ 15 のものが挙げられ、具体的には、例えば 2-イソシアネートフェニルメチル基、3-イソシアネートフェニルメチル基、4-イソシアネートフェニルメチル基、イソシアネートフェニルエチル基、イソシアネートフェニルプロピル基、イソシアネートフェニルブチル基、イソシアネートフェニルヘキシル基、イソシアネートフェニルヘプチル基、イソシアネートフェニルオクチル基、イソシアネートフェニルノニル基、イソシアネートフェニルデシル基、イソシアネートフェニルドデシル基、イソシアネートフェニルウンデシル基、イソシアネートフェニルトリデシル基、イソシアネートフェニルテトラデシル基等が挙げられる。

20

【0099】

R¹⁻⁴ で表されるイソシアネートアルキルアリール基としては、直鎖状、分枝状、或いは環状でもよく、通常炭素数 8 ~ 20、好ましくは 8 ~ 15 のものが挙げられ、具体的には、例えば 2-イソシアネートメチルフェニル基、3-イソシアネートメチルフェニル基、4-イソシアネートメチルフェニル基、イソシアネートエチルフェニル基、イソシアネートプロピルフェニル基、イソシアネートブチルフェニル基、イソシアネート tert-ブチルフェニル基、イソシアネートペンチルフェニル基、イソシアネートソペンチルフェニル基、イソシアネートヘキシルフェニル基、イソシアネートヘプチルフェニル基、イソシアネートオクチルフェニル基、イソシアネートノニルフェニル基、イソシアネートデシルフェニル基、イソシアネートドデシルフェニル基、イソシアネートウンデシルフェニル基、イソシアネートトリデシルフェニル基、イソシアネートテトラデシルフェニル基等が挙げられる。

30

【0100】

R¹⁻⁴ で表されるアミノアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数 2 ~ 7、好ましくは 2 ~ 5 のものが挙げられ、具体的には、例えば 2-アミノメチルフェニル基、3-アミノメチルフェニル基、4-アミノメチルフェニル基、アミノエチルフェニル基、アミノプロピルフェニル基、アミノブチルフェニル基、アミノ tert-ブチルフェニル基、アミノペンチルフェニル基、アミノソペンチルフェニル基、アミノヘキシルフェニル基、アミノヘプチルフェニル基、アミノオクチルフェニル基、アミノノニルフェニル基、アミノデシルフェニル基、アミノドデシルフェニル基、アミノウンデシルフェニル基、アミノトリデシルフェニル基、アミノテトラデシルフェニル基等が挙げられる。

40

【0101】

R¹⁻⁴ で表されるアミノアリール基としては、通常炭素数 7 ~ 20、好ましくは 7 ~ 15 のものが挙げられ、具体的には、例えばアミノフェニル基、アミノナフチル基、アミノアントリル基等が挙げられる。

【0102】

R¹⁻⁴ で表されるアミノアラルキル基としては、直鎖状、分枝状、或いは環状でもよく

50

、通常炭素数 8 ~ 20、好ましくは 8 ~ 15 のものが挙げられ、具体的には、例えば 2-アミノフェニルメチル基、3-アミノフェニルメチル基、4-アミノフェニルメチル基、アミノフェニルエチル基、アミノフェニルプロピル基、アミノフェニルブチル基、アミノフェニルヘキシル基、アミノフェニルヘプチル基、アミノフェニルオクチル基、アミノフェニルノニル基、アミノフェニルデシル基、アミノフェニルドデシル基、アミノフェニルウンデシル基、アミノフェニルトリデシル基、アミノフェニルテトラデシル基等が挙げられる。

【0103】

R^{1-4} で表されるアミノアルキルアリアル基としては、直鎖状、分枝状、或いは環状でもよく、通常炭素数 8 ~ 20、好ましくは 8 ~ 15 のものが挙げられ、具体的には、例えば 2-アミノメチルフェニル基、3-アミノメチルフェニル基、4-アミノメチルフェニル基、アミノエチルフェニル基、アミノプロピルフェニル基、アミノブチルフェニル基、アミノ tert-ブチルフェニル基、アミノペンチルフェニル基、アミノソペンチルフェニル基、アミノヘキシルフェニル基、アミノヘプチルフェニル基、アミノクチルフェニル基、アミノノニルフェニル基、アミノデシルフェニル基、アミノドデシルフェニル基、アミノウンデシルフェニル基、アミノトリデシルフェニル基、アミノテトラデシルフェニル基等が挙げられる。

10

【0104】

上記した如きヒドロキシアリアル基、ヒドロキシアラルキル基、ヒドロキシアアルキルアリアル基、アリアルアシルオキシ基、イソシアネートアリアル基、イソシアネートアラルキル基、イソシアネートアルキルアリアル基、アミノアリアル基、アミノアラルキル基、アミノアルキルアリアル基に於ける芳香環が有していてもよい置換基であるアルキル基としては、直鎖状でも分枝状でもよく、通常炭素数 1 ~ 4 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、直鎖状でも分枝状でもよく、通常炭素数 1 ~ 4 のものが挙げられ、具体的には、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、例えば塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

20

【0105】

上記した如き置換基は、 R^{1-4} で表されるヒドロキシアリアル基、ヒドロキシアラルキル基、ヒドロキシアアルキルアリアル基、アリアルアシルオキシ基、イソシアネートアリアル基、イソシアネートアラルキル基、イソシアネートアルキルアリアル基、アミノアリアル基、アミノアラルキル基、アミノアルキルアリアル基に於ける芳香環に通常 1 ~ 5 個、好ましくは 1 ~ 2 個置換していてもよい。

30

【0106】

一般式 [5] で示されるモノマーに於いては、 R^{1-4} がカルボニル基又はノ及び酸素原子を含んでいてもよいヒドロキシアアルキル基であることが好ましく、酸素原子を含む場合は酸素原子の数が通常 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 10 個、より好ましくは 3 ~ 5 個をそのアルキル鎖中に含んでいるものが好ましい。

【0107】

一般式 [5] に於いて、 R^{1-5} で表されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 4、より好ましくは 1 ~ 2 のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

40

【0108】

R^{1-5} で表されるアリアル基としては、通常炭素数 6 ~ 10、好ましくは 6 のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

50

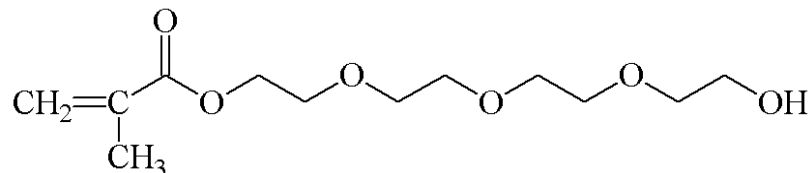
【0109】

R¹⁵ で表されるアラルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数7~12、好ましくは7~10のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等が挙げられる。

【0110】

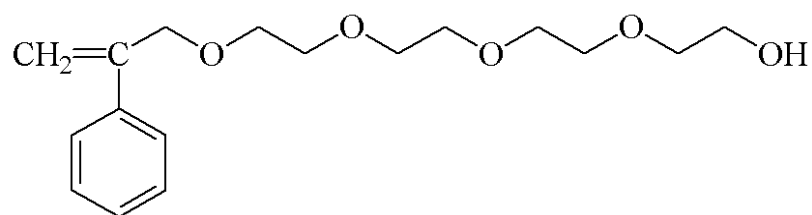
一般式[5]で示されるモノマーのうち、好ましい具体例としては、例えば、

【0111】



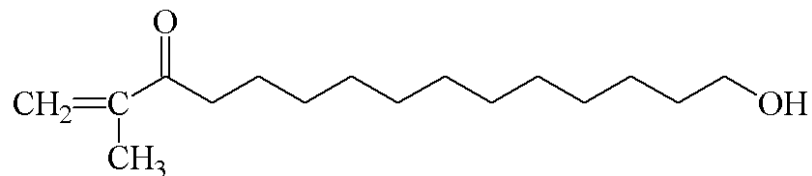
10

【0112】

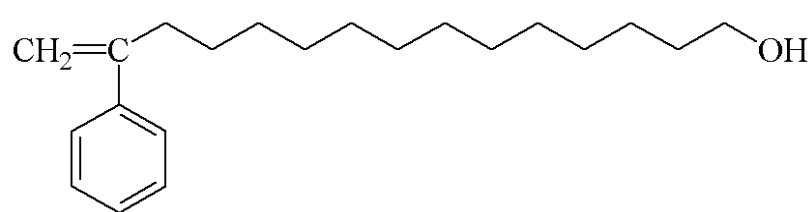


20

【0113】



【0114】

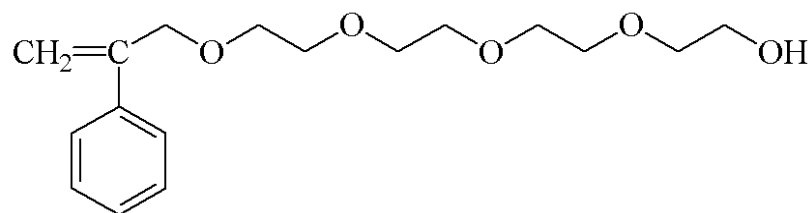


30

【0115】

等が挙げられ、中でも特に

【0116】



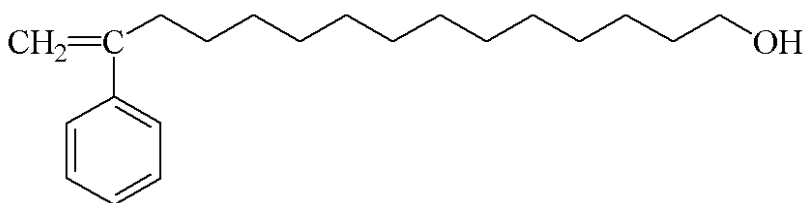
40

【0117】

及び

【0118】

50



【0119】

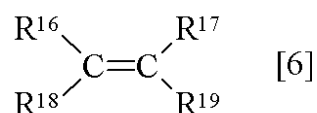
が好ましい。

【0120】

本発明に係る架橋型有機高分子化合物の架橋前のコポリマーである直鎖型有機高分子化合物の合成原料となる、2)重合性二重結合を有するモノマーとしては、例えば下記一般式

[6]

【0121】



【0122】

(式中、 R^{16} 及び R^{17} は夫々独立して水素原子又はアルキル基を表し、 R^{19} は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表し、 R^{18} はカルボキシ基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アリールアシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、上記したアリールアシルオキシ基、アリール基及びアラルキル基に於ける芳香環は、更にアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい。)で示されるものが挙げられる。

【0123】

一般式[6]に於いて、 $R^{16} \sim R^{19}$ で表されるアルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数1~6、好ましくは1~4、より好ましくは1~2のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*tert*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0124】

R^{19} で表されるハロゲン原子としては、例えば塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0125】

R^{18} で表されるアシルオキシ基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数2~6、好ましくは2~4のものが挙げられ、具体的には、例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、イソバレリルオキシ基、ピバロイルオキシ基等が挙げられる。

【0126】

R^{18} で表されるアリールアシルオキシ基としては、通常炭素数7~15、好ましくは7~10のものが挙げられ、具体的には、例えばベンゾイルオキシ基、ナフトイルオキシ基等が挙げられる。

【0127】

R^{18} で表されるアルコキシカルボニル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数2~6、好ましくは2~4のものが挙げられ、具体的には、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブチルオキシカルボニル基、*sec*-ブチルオキシカ

10

20

30

40

50

ルボニル基、tert-ブチルオキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、イソペンチルオキシカルボニル基、sec-ペンチルオキシカルボニル基、tert-ペンチルオキシカルボニル基、シクロプロピルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0128】

R¹⁻⁸ で表されるアリール基としては、通常炭素数6～10、好ましくは6のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0129】

R¹⁻⁸ で表されるアラルキル基としては、直鎖状、分枝状或いは環状でもよく、通常炭素数7～12、好ましくは7～10のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等が挙げられる。

10

【0130】

上記した如きR¹⁻⁸ で表されるアリールアシルオキシ基、アリール基及びアラルキル基に於ける芳香環が有していてもよい置換基であるアルキル基としては、直鎖状でも分枝状でもよく、通常炭素数1～4のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、直鎖状でも分枝状でもよく、通常炭素数1～4のものが挙げられ、具体的には、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、例えば塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

20

【0131】

上記した如き置換基は、R¹⁻⁸ で表されるヒドロキシアリール基、ヒドロキシアラルキル基及びヒドロキシアラルキル基に於ける芳香環に通常1～5個、好ましくは1～2個置換していてもよい。

【0132】

一般式[6]で示されるモノマーに於いては、R¹⁻⁸ がアリール基、より好ましくはフェニル基であることが好ましく、本発明に於いてはこのようなモノマーをスチレン系モノマーとも呼ぶ。

30

【0133】

スチレン系モノマーの好ましい具体例としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン等が挙げられ、中でもスチレン及び*o*-メチルスチレンが好ましく、特にスチレンが好ましい。

【0134】

上記した如き1)架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマーである一般式[1]、[2]、[4]及び[5]で示されるモノマー及び2)重合性二重結合を有するモノマーである一般式[6]で示されるモノマーの少なくとも一種以上が、その分子中に芳香環を有するものであることが好ましく、中でも一般式[6]で示されるモノマー中に芳香環があることが望ましく、更には全てのモノマー中に芳香環があることが望ましい。

40

【0135】

本発明に係る架橋型有機高分子化合物としては、(1)エポキシ基及び重合性二重結合を有するグリシジル化合物、(2)スチレン系モノマー及び(3)アクリル酸系モノマー又は1個以上の酸素原子を含むヒドロキシアラルキル基及び重合性二重結合を有するモノマーの共重合体を架橋することにより得られるものが好ましく、中でも(3)のモノマー成分が、1個以上の酸素原子を含むヒドロキシアラルキル基及び重合性二重結合を有するモノマーであるものが好ましく、更には(1)芳香環、エポキシ基及び重合性二重結合を有するグリシジル化合物、(2)スチレン系モノマー及び(3)芳香環、1個以上の酸素原子を含むヒドロキシアラルキル基及び重合性二重結合を有するモノマーの共重合体を架橋する

50

ことにより得られるものが更に好ましい。即ち、各モノマー単位は芳香環を有するものが望ましいが、全モノマー単位の通常50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは100%が芳香環を有していればよい。

【0136】

また、上で述べた1)架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー1種以上を重合又は共重合して得られるポリマー又はコポリマー、或いは1)架橋性官能基及び重合性二重結合を有するモノマー1種以上と2)重合性二重結合を有するモノマー1種以上とを共重合することにより得られるコポリマーを、直鎖型有機高分子化合物と略記することがある。

【0137】

架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物を得る際には、上記した如き各種モノマーを適当な溶媒に溶解或いは懸濁させ、適当な重合開始剤を加えた後加熱しながら攪拌反応させるとい、公知の方法に従って重合すればよい。

【0138】

即ち、例えば上記した如き各種ポリマーを上記した如き比率となるように混合し、モノマーに対して1~10倍容量の適当な溶媒、例えばトルエン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、イソプロパノール、メチルエチルケトン等に溶解し、窒素気流下でモノマーに対して0.1~30重量%の重合開始剤、例えばアゾイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の存在下、50~150で1~20時間反応させ、反応後は高分子取得の常法に従って処理することにより目的の直鎖型有機高分子化合物が得られる。

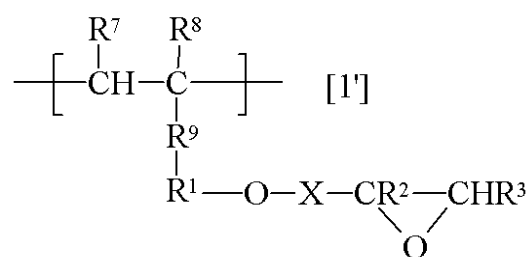
【0139】

本発明に係る直鎖型有機高分子化合物の重量平均分子量(Mw)は、適当な溶媒に溶解する物であれば特に限定されないが通常2,000~3,000,000、好ましくは10,000~100,000である。

【0140】

上記した如き直鎖型有機高分子化合物を構成するモノマー単位は、上記一般式[1]で示されるモノマー由来の下記一般式[1']

【0141】



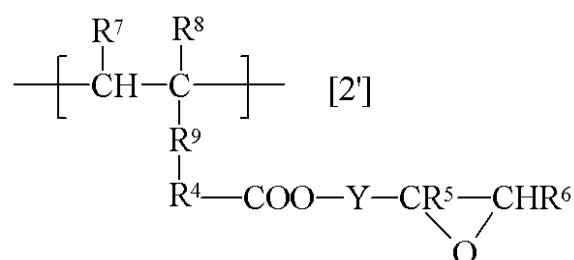
30

【0142】

(式中、R¹~R³及びR⁷~R⁹は前記と同じ。)で示されるモノマー単位、上記一般式[2]で示されるモノマー由来の下記一般式[2']

40

【0143】

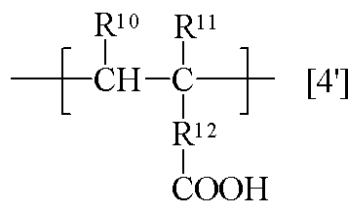


【0144】

50

(式中、 $R^4 \sim R^9$ は前記と同じ。)で示されるモノマー単位、上記一般式 [4] で示されるモノマー由来の下記一般式 [4']

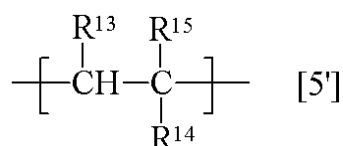
【 0 1 4 5 】



【 0 1 4 6 】

(式中、 $R^{10} \sim R^{12}$ は前記と同じ。)で示されるモノマー単位、上記一般式 [5] で示されるモノマー由来の下記一般式 [5']

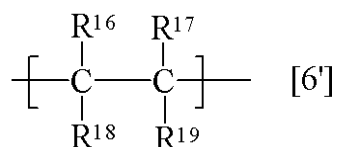
【 0 1 4 7 】



【 0 1 4 8 】

(式中、 $R^{13} \sim R^{15}$ は前記と同じ。)で示されるモノマー単位及び上記一般式 [6] で示されるモノマー由来の下記一般式 [6']

【 0 1 4 9 】



【 0 1 5 0 】

(式中、 $R^{16} \sim R^{19}$ は前記と同じ。)で示されるモノマー単位等が挙げられる。

【 0 1 5 1 】

本発明に係る直鎖型有機高分子化合物を構成する各種モノマー単位の組み合わせが、例えば (1) エポキシ基及び重合性二重結合を有するグリシジル化合物由来のモノマー単位、(2) スチレン系モノマー由来のモノマー単位及び(3) アクリル酸系モノマー由来のモノマー単位である場合には、それらに対応する一般式 [1'] 又は [2']、一般式 [6'] 及び一般式 [4'] の内、一般式 [1'] 又は [2']、及び一般式 [4'] で示されるモノマー単位が架橋性官能基を有するものであるから、これらが上記した如き比率、即ち架橋前のコポリマー全体に対するこれらモノマー単位の割合が通常0.1~100mol%、好ましくは1~50mol%、より好ましくは5~40mol%、更に好ましくは5~20mol%となるように直鎖型有機高分子化合物が合成される。

【 0 1 5 2 】

また、本発明に係る直鎖型有機高分子化合物を構成する各種モノマー単位の組み合わせが、(1) エポキシ基及び重合性二重結合を有するグリシジル化合物由来のモノマー単位、(2) スチレン系モノマー由来のモノマー単位及び(3) 1個以上の酸素原子を含むヒドロキシアルキル基及び重合性二重結合を有するモノマーである場合には、前記と同様に一般式 [1'] 又は [2']、及び一般式 [5'] で示されるモノマー単位が上記した如き比率、即ち、前記と同様、架橋前のコポリマー全体に対するこれらモノマー単位の割合が通常0.1~100mol%、好ましくは1~50mol%、より好ましくは5~40mol%、更に好ましくは5~20mol%となるように直鎖型有機高分子化合物が合成される。尚、(1) エポキシ基及び重合性二重結合を有するグリシジル化合物、(2) スチレン系モノマー及び(3) 1個以上の酸素原子を含むヒドロキシアルキル基及び重合性二重結合を有するモノマーの

10

20

30

40

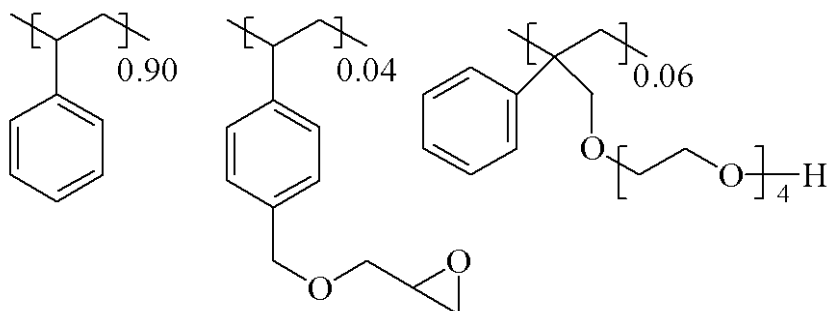
50

構成比率は、好ましくは(1):(2):(3)=3~12:78~92:5~10である。

【0153】

本発明のアリールホウ酸化合物とハロゲン化アリール化合物との炭素-炭素カップリング反応に使用される、架橋型有機高分子化合物に担持されたパラジウム触媒を構成する当該架橋型有機高分子化合物として最も好ましい具体例としては、

【0154】



10

【0155】

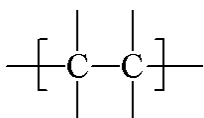
で示されるものが挙げられる。

【0156】

上記一般式[1']、[2']、[4']、[5']及び/又は[6']で示されるモノマー単位から構成されているコポリマーが架橋された後の所謂本発明に係る架橋型有機高分子化合物は、モノマー単位に存在する

20

【0157】



【0158】

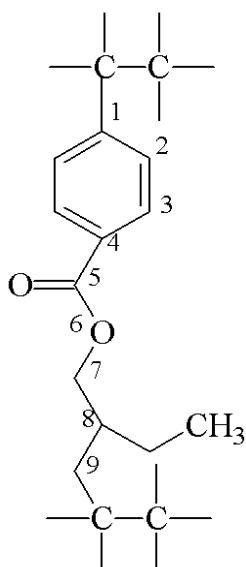
で示される構造を重合性二重結合由来のアルキレン鎖とすると、重合性二重結合由来のアルキレン鎖と、重合性二重結合由来の別のアルキレン鎖との間に架橋部分が存在し、本発明に於ける当該架橋部分の最短原子数は、通常1個以上、下限が順に好ましく2、3、5、8、10、11、15、18、19であり、上限が順に好ましく400、200、100、80、70、60、50、45、40、35、30、28である。

30

【0159】

上記の架橋部分の最短原子数とは、例えば、高分子化合物の架橋部分が下記

【0160】



10

【0161】

で示される構造を有する場合には、構造式中に数字で示したように最短原子数は9個ということになる。

【0162】

パラジウム触媒が上記した如き架橋型有機高分子化合物に物理的に担持された触媒組成物は、例えば架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物と、パラジウム触媒とを、当該直鎖型有機高分子化合物を溶解する溶媒中で均一化させ、次いで生じた組成物を析出させ、当該析出物中の架橋性官能基を縮合反応させる架橋反応に付すことにより製造し得る。尚、この際にパラジウム触媒は溶媒に溶解している必要はなく、均一に懸濁されていればよく、このような状態からも目的のパラジウム触媒組成物を調製することは可能である。

20

【0163】

尚、パラジウム触媒組成物を製造するに当たり、パラジウム触媒として配位子に配位されたPd(0) (以下、配位Pd(0)と略記する場合がある。)を用い、且つ最終的な架橋部分の最短原子数が10~35、好ましくは15~30となるように適当な架橋性官能基を組み合わせて架橋反応を行わせた場合、パラジウム触媒組成物に担持されるパラジウム触媒は配位子が配位していないPd(0)そのものとなることが判った。従来Pd(0)そのものは極めて不安定であり安定な形では取り出せないと考えられていたが、特定のパラジウム触媒(配位Pd(0))と、上記した如き特定の架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物とを組み合わせて実施することによりPd(0)そのものを物理的に担持した触媒組成物が容易に(例えば還元処理等することなく)得られるのである。このような目的で用いられる好ましい反応性官能基の組み合わせとしては、例えば一般式[1]又は[2]で示されるモノマーに於けるエポキシ基を有するグリシジル基と、一般式[5]で示されるモノマーに於けるR¹⁻⁴で示されるカルボニル基又はノ及び酸素原子を含んでいてもよいヒドロキシルキル基との組み合わせ等が好ましく挙げられる。また、上記のような目的に用いられる配位子としては、例えば1,5-シクロオクタジエン(COD)、ジベンジリデンアセトン(DBA)、ピピリジン(BPY)、フェナントロリン(PHE)、ベンゾニトリル(PhNC)、イソシアニド(RNC)、トリエチルアルシン(As(Et)₃)、例えばジメチルフェニルホスフィン(P(CH₃)₂Ph)、ジフェニルホスフィノフェロセン(dPPf)、トリメチルホスフィン(P(CH₃)₃)、トリエチルホスフィン(P(Et)₃)、トリtert-ブチルホスフィン(P(^tBu)₃)、トリシクロヘキシルホスフィン(PCy₃)、トリメトキシホスフィン(P(OCH₃)₃)、トリエトキシホスフィン(P(OEt)₃)、トリtert-ブトキシホスフィン(P(O^tBu)₃)、トリフェニルホスフィン(PPh₃)、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン(DPPE)、トリフェノキシホスフィン(P(OPh)₃)等の有機ホスフィン配位子等が挙げられ、中でも有機ホスフィン配位子が好ましく、特にトリフェニルホスフィン、トリt-ブチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン等

30

40

50

が好ましい。中でも更にトリフェニルホスフィンが好ましい。尚、何故このような現象が起こるのかについては明確ではないが、上記した如き特定の架橋性官能基を架橋させることにより、立体的な障害が起こり配位Pd(0)から配位子が脱離されるためではないかと考えている。

【0164】

担持させるパラジウム触媒の量は、架橋型高分子化合物 1 g に対して通常0.00001~0.01mol、好ましくは0.00005~0.005molであり、架橋型高分子化合物に担持されるパラジウム金属の量は、架橋型高分子化合物に対して通常0.00001~50重量%、好ましくは0.0001~30重量%、より好ましくは0.001~15重量%、更に好ましくは0.01~10重量%である。

【0165】

上記した如き架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物を溶解する溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン等のエーテル類、例えばシクロヘキサン、n-ヘキサン等の炭化水素類、例えば塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。

【0166】

また、架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物を上記溶媒に溶解する際の溶媒の温度は、通常-78~200、好ましくは-20~100、より好ましくは0~50である。

【0167】

架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物と、パラジウム触媒とを上記溶媒中で均一化させることによって、パラジウム触媒が架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物に物理的に担持される。

【0168】

尚、上記した如き物理的な担持とは、所謂イオン結合、共有結合等の化学結合による担持とは異なり、パラジウム触媒が直鎖型有機高分子化合物の分子鎖に挟まれた状態や包まれた状態等、それらが単に固定化(担持)されていることを示す。

【0169】

溶媒中に析出した、パラジウム触媒が架橋性官能基を有する直鎖型有機高分子化合物に物理的に担持された組成物を濾取し、当該組成物を、例えば溶媒を用いることなく加熱する方法等により当該析出物中の架橋性官能基を架橋反応させることにより、当該組成物が有する各種架橋性官能基が架橋反応し、架橋が起こる。この結果生じる架橋の程度は目的の触媒作用に支障を来さない範囲であれば特に限定されないが、架橋されたモノマー単位が全モノマー単位の0.1~10%、好ましくは0.5~5%、より好ましくは0.5~3%程度が望ましい。

【0170】

尚、架橋反応は、上記した如き加熱による方法以外にも、使用する直鎖型有機高分子化合物を架橋するための従来公知の方法である、例えば架橋剤を用いる方法、縮合剤を用いる方法、過酸化物やアゾ化合物等のラジカル重合触媒を用いる方法、酸を添加して加熱する方法、例えばカルボジイミド類のような脱水縮合剤と適当な架橋試薬を組み合わせる方法等に従っても行うことができる。

【0171】

尚、パラジウム触媒の物理的担持状態は、担体である高分子が架橋されることにより網目構造になるため、先に述べた金属触媒の直鎖型高分子化合物への物理的担持に比べて、より強固に固定化(担持)され、その結果パラジウム触媒の漏れ出しが生じ難くなることとなる。

【0172】

架橋性官能基を加熱により架橋させる際の温度は、通常50~300、好ましくは70~200、より好ましくは100~180である。

【0173】

加熱架橋反応させる際の反応時間は、通常0.1~100時間、好ましくは1~50時間、より好ましくは3~10時間である。

【0174】

10

20

30

40

50

架橋剤を用いて架橋させる場合の架橋剤としては、架橋性官能基としてエポキシ基を有するポリマーには、例えばヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン等のポリアミン化合物、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等のポリオール、例えばマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸等のポリカルボン酸及びそれらの無水物等の架橋剤、架橋性官能基としてカルボキシル基を有するポリマーには、例えばエチレングリコール、グリセリン等のポリヒドロキシ化合物、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイド化合物等の架橋剤、架橋性官能基としてヒドロキシル基及びノ又はアシルオキシ基を有するポリマーには、例えばマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸等のポリカルボン酸及びそれらの無水物、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイド化合物、例えばヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン等のポリアミン化合物等の架橋剤、架橋性官能基としてイソシアネート基を有するモノマー由来のモノマー単位を有するポリマーには、例えば水、例えばエチレングリコール、グリセリン等のポリヒドロキシ化合物、例えばマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸等のポリカルボン酸及びそれらの無水物、例えばヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン等のポリアミン化合物等の架橋剤、架橋性官能基としてアミノ基を有するポリマーには、例えばマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸等のポリカルボン酸及びそれらの無水物、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイド化合物等の架橋剤が挙げられる。

10

20

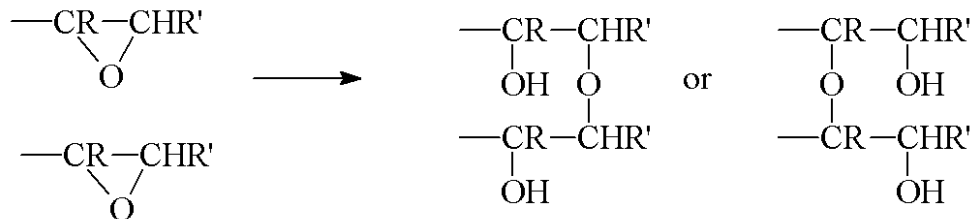
【0175】

縮合剤を用いて架橋させる際に使用する縮合剤としては、例えば架橋性官能基としてカルボキシル基を有するポリマーの場合には例えばジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド類等の脱水剤が挙げられる。

【0176】

上記した如き架橋反応により生じる架橋の部分構造の種類としては、例えば架橋性官能基であるエポキシ基同士を加熱架橋した結果生じる

【0177】

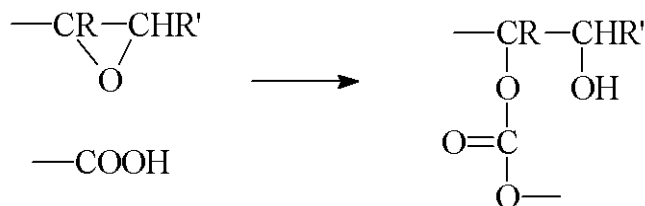


30

【0178】

(式中、Rは前記R²又はR⁵を表し、R'は前記R³又はR⁶を夫々表す。)、例えば縮合官能基であるエポキシ基とカルボキシル基とを加熱架橋した結果生じる

【0179】



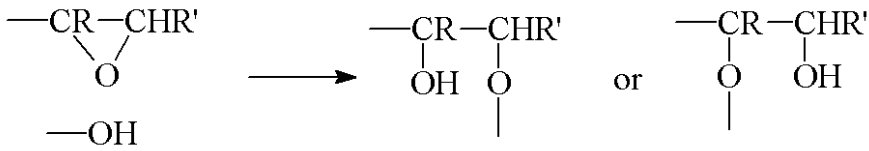
40

【0180】

(式中、Rは前記R²又はR⁵を表し、R'は前記R³又はR⁶を夫々表す。)、例えば縮合官能基であるエポキシ基とヒドロキシル基とを加熱架橋した結果生じる

【0181】

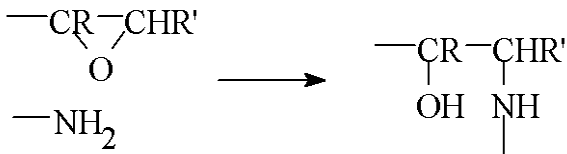
50



【0182】

(式中、Rは前記R²又はR⁵を表し、R'は前記R³又はR⁶を夫々表す。)、例えば縮合官能基であるエポキシ基とアミノ基とを加熱架橋した結果生じる

【0183】

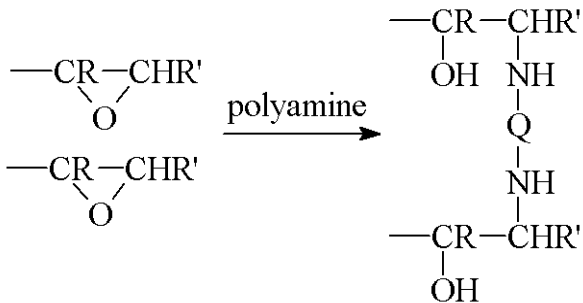


10

【0184】

(式中、Rは前記R²又はR⁵を表し、R'は前記R³又はR⁶を夫々表す。)、例えば縮合官能基であるエポキシ基とポリアミン架橋剤アミノ基とを架橋した結果生じる

【0185】



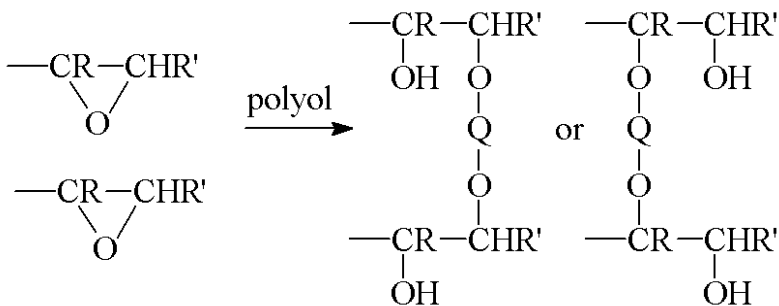
20

【0186】

(式中、Rは前記R²又はR⁵を表し、R'は前記R³又はR⁶を夫々表し、-NH-Q-NH- = ポリアミン由来の基である。)、例えば架橋性官能基であるエポキシ基同士を、ポリオール架橋剤を用いて架橋した結果生じる

30

【0187】

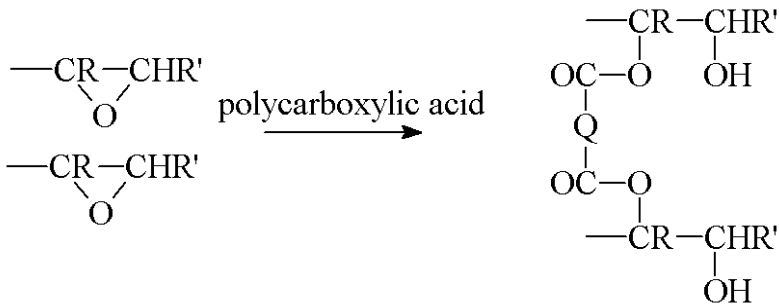


40

【0188】

(式中、Rは前記R²又はR⁵を表し、R'は前記R³又はR⁶を夫々表し、-O-Q-O-はジオール由来の基を表す。)、例えば、架橋性官能基であるエポキシ基同士を、ポリカルボン酸架橋剤を用いて架橋した結果生じる

【0189】

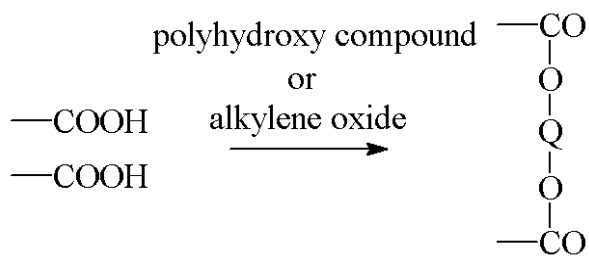


【0190】

(式中、Rは前記R²又はR⁵を表し、R'は前記R³又はR⁶を夫々表し、-O-OC-Q-CO-O-はポリカルボン酸由来の基を表す。)、例えば、架橋性官能基であるカルボキシル基同士を、ポリヒドロキシ化合物架橋剤又はアルキレンオキサイド架橋剤を用いて架橋した結果生じる

10

【0191】

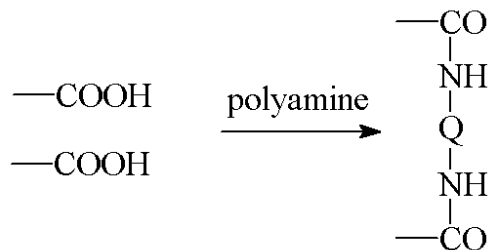


20

【0192】

(式中、-O-Q-O-はポリヒドロキシル化合物又はアルキレンオキサイド由来の基を表す。)、例えば、架橋性官能基であるカルボキシル基同士を、ポリアミン化合物架橋剤を用いて架橋した結果生じる

【0193】

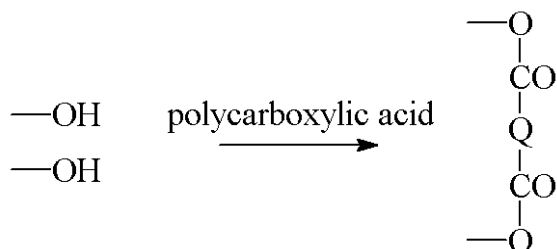


30

【0194】

(式中、-HN-Q-NH-はポリアミン由来の基を表す。)例えば、架橋性官能基であるヒドロキシル基同士を、ポリカルボン酸架橋剤を用いて架橋した結果生じる

【0195】



40

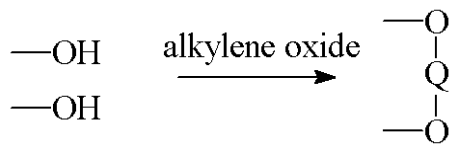
【0196】

(式中、-OOC-Q-COO-はポリカルボン酸由来の基を表す。)、例えば、架橋性官能基であ

50

るヒドロキシル基同士を、アルキレンオキサイド架橋剤を用いて架橋した結果生じる

【0197】

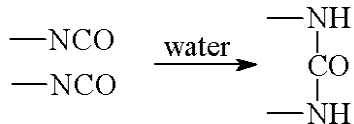


【0198】

(式中、-O-Q-O-はアルキレンオキサイド由来の基を表す。)、例えば、架橋性官能基であるイソシアネート基同士を、水を用いて架橋した結果生じる

10

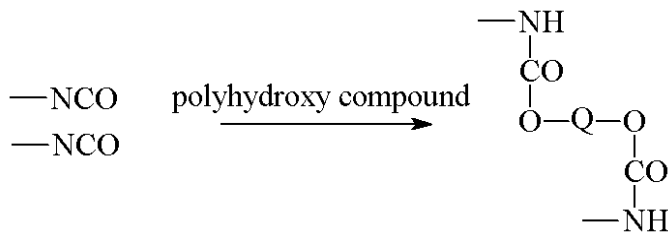
【0199】



【0200】

、例えば、架橋性官能基であるイソシアネート基同士を、ポリヒドロキシ化合物架橋剤を用いて架橋した結果生じる

【0201】



20

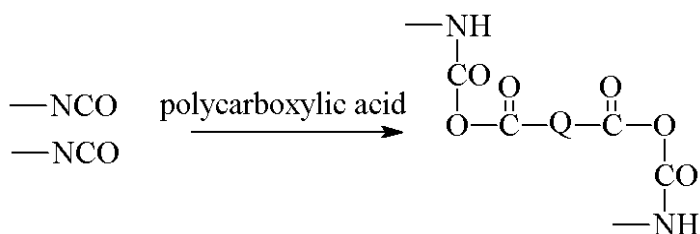
【0202】

(式中、-O-Q-O-はジヒドロキシ化合物由来の基を表す。)、

例えば、架橋性官能基であるイソシアネート基同士を、ポリカルボン酸架橋剤を用いて架橋した結果生じる

30

【0203】

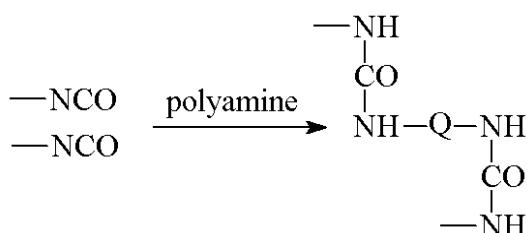


【0204】

(式中、-O-CO-Q-OC-O-はジカルボン酸由来の基を表す。)、例えば、架橋性官能基であるイソシアネート基同士を、ポリアミン架橋剤を用いて架橋した結果生じる

40

【0205】

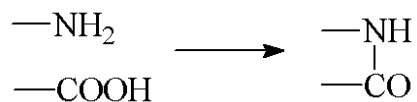


【0206】

50

(式中、-HN-Q-NH- はポリアミン由来の基を表す。)、例えば、架橋性官能基であるアミノ基とカルボキシル基とを脱水剤を用いて架橋した結果生じる

【0207】

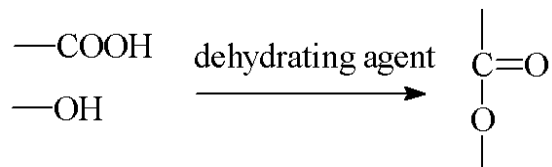


【0208】

、例えば、架橋性官能基であるヒドロキシル基とカルボキシル基とを脱水剤を用いて架橋した結果生じる

10

【0209】



【0210】

等が挙げられる。

【0211】

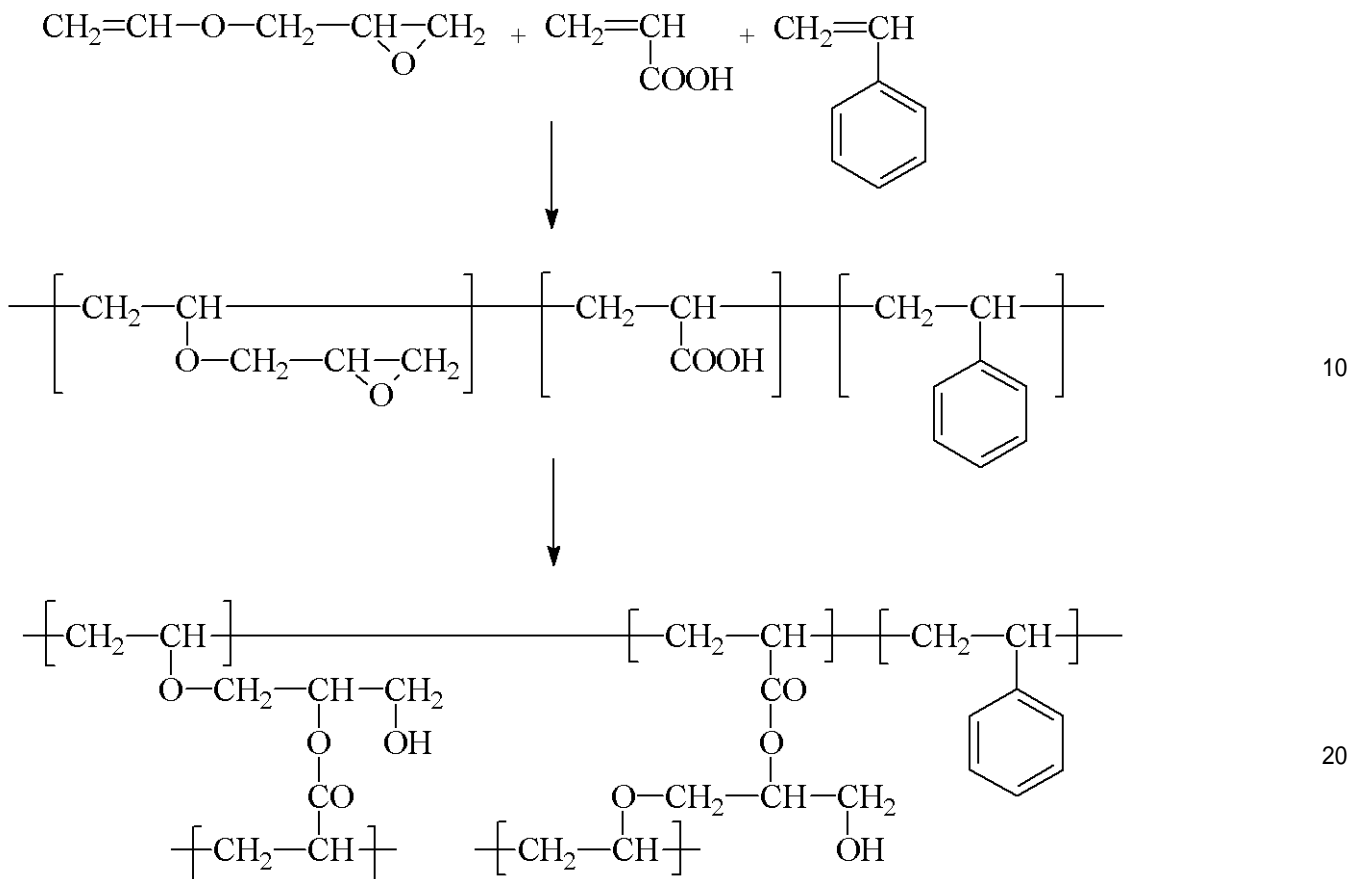
また、未架橋状態の高分子化合物として重合性二重結合を有する第2の高分子化合物を用いて架橋型有機高分子化合物を調製しても良い。その方法としては、例えば無水マレイン酸等の重合性二重結合を有するモノマーの存在下又は不存在下に例えば過酸化ベンゾイル等の過酸化剤、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等の触媒を作用させることによって架橋反応を行う等が挙げられる。

20

【0212】

ビニルグリシジルエーテル、アクリル酸及びスチレンを原料モノマーとして用いた場合を例に取り、それらを重合して未架橋高分子化合物を製造し、得られた高分子化合物を架橋して架橋高分子化合物を製造する反応の一例を以下に示す。

【0213】



10

20

【0214】

斯くして得られるパラジウム触媒組成物は、パラジウム触媒が架橋型有機高分子化合物に物理的に担持されている。このことにより、架橋型有機高分子化合物担体中の芳香環、特にスチレン系モノマー単位中の芳香環により電子を供与され、従来のパラジウム触媒に比べ触媒活性が向上していると考えられる。

【0215】

また、パラジウム触媒組成物は、耐溶剤性に優れ、繰り返しの使用によっても架橋型有機高分子化合物に担持された金属触媒の漏れが少なく、且つその活性が低下せず、取り扱いが容易であるため、各種反応の触媒として非常に有用性が高い。

30

【0216】

更に、0価のパラジウム触媒、特に配位されていないPd(0)は、空气中で自然発火するものも存在するほか、一般に空气中で活性の低下が起こる等、従来はそれ自体の取り扱いが容易ではなかったが、上記パラジウム触媒組成物の如く、架橋型有機高分子化合物にパラジウム触媒を物理的に担持させることによって、触媒としての活性が従来のものより高くなるというだけでなく、これを長期間安定に保存することや安全に使用することが可能となる。

40

【0217】

上記した如き優れた特徴を有することから、上記パラジウム触媒組成物は、特に炭素-炭素カップリング用の触媒としても工業的に有利に使用することが出来る。

【0218】

即ち、上記パラジウム触媒組成物の存在下、アリールホウ酸化合物とハロゲン化アリール化合物とを、配位子及び塩基と共に反応させることにより、当該アリールホウ酸化合物とハロゲン化アリール化合物の炭素-炭素カップリング反応が起こる。

【0219】

前記の如き本発明のカップリング反応方法によって、アリールホウ酸化合物のホウ酸残基及びハロゲン化アリール化合物のハロゲン原子が夫々脱離し、次いでそれらの基が結合していた炭素同士が結合した化合物が得られる。

50

【0220】

本発明の炭素 - 炭素カップリング反応方法に於いて、上記した如きアリールホウ酸化合物の使用量は、反応させるハロゲン化アリール化合物に対して、通常0.01~100倍mol、好ましくは0.1~10倍mol、より好ましくは1~2倍molである。

【0221】

パラジウム触媒組成物の使用量は、本発明に係るアリールホウ酸化合物及びハロゲン化アリール化合物の合計に対して、通常 1.0×10^{-6} ~50wt%、好ましくは 1.0×10^{-5} ~20wt%、より好ましくは 1.0×10^{-3} ~10wt%となる量である。

【0222】

配位子の使用量は、パラジウム触媒組成物のパラジウム量に対して通常0.01~1000倍mol、好ましくは0.1~100倍mol、より好ましくは1~10倍molである。

【0223】

塩基の使用量は、ハロゲン化アリール化合物に対して通常0.01~1000倍mol、好ましくは0.1~100倍mol、より好ましくは1~10倍molである。

【0224】

本発明の炭素 - 炭素カップリング反応は、適当な溶媒を用いても或いは無溶媒で反応を行ってもよい。

【0225】

溶媒を用いる場合の溶媒としては、反応温度で液体であれば如何なるものでよく、その具体例としては、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、イコサン、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の脂肪族炭化水素類、例えばベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ヘキシルベンゼン等のアルキル置換芳香族炭化水素類、例えばビフェニル、ターフェニル等のビフェニル類、例えばフルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン、テトラフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、テトラクロロベンゼン、ペンタクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、プロモベンゼン、ジプロモベンゼン、トリプロモベンゼン、テトラプロモベンゼン、ペンタプロモベンゼン、ヘキサプロモベンゼン、ヨードプロモベンゼン、ジヨードベンゼン、トリヨードベンゼン、テトラヨードベンゼン、ペンタヨードベンゼン、ヘキサヨードベンゼン、クロロナフタレン、ジクロロナフタレン、フルオロトルエン、クロロトルエン、プロモトルエン、ヨードトルエン等のハロゲン置換芳香族炭化水素類、例えばアニソール、エトキシベンゼン、プロピルオキシベンゼン、ブトキシベンゼン、ペンチルオキシベンゼン、ヘキシルオキシベンゼン等のアルコキシ置換芳香族炭化水素類等、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、例えばフェノール、カテコール、レゾルシノール、クレゾール等のフェノール類、例えば蟻酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、ラク酸エチル、吉草酸エチル、ヘキサン酸エチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、コハク酸ジメチルコハク酸ジエチル、アジピン酸ジメチル、ピメリン酸ジエチル、アセト酢酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、例えば安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル等の芳香族カルボン酸、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ヘキサノン、シクロヘキシルアセトン、アセトフェノン、プロピオフェノン、アセトイン等のケトン類、例えばジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*

- ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサ
ン、シクロペンチルフェニルエーテル等のエーテル類、例えばホルムアルデヒド、アセト
アルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレ
ルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アニスアルデヒド、ニコチン
アルデヒド、グリセルアルデヒド、グリコールアルデヒド、マロンアルデヒド、スクシン
アルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド、フタルアルデヒド、イソフタル
アルデヒド、テレフタルアルデヒド、グリオキサール、アミノアセトアルデヒド、アミノ
ブチルアルデヒド、アスパラギンアルデヒド等のアルデヒド類、例えばアンモニア、メチル
アミン、エチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチル
アミン、1-エチルブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ナフチルアミン、ベンゾフラン
アミン等のアミン類等の有機溶媒等が挙げられる。これら溶媒は、反応基質の種類、反応
温度或いは目的とする反応時間等によって適宜選択され、単独で用いても二種以上適宜組
み合わせて用いてもよい。

10

【0226】

また、上記溶媒に反応基質が完全に溶解しなくとも、懸濁状態で反応を行うことが出来
る。

【0227】

溶媒を用いない場合には、反応基質を溶融して反応を行ってもよく、また気相中で基質
を反応させてもよい。

【0228】

反応温度は、通常-78~300、好ましくは-20~200、より好ましくは20~150であ
る。

20

【0229】

反応時間は、通常0.1~200時間、好ましくは0.2~24時間、より好ましくは1~12時間
である。

【0230】

反応圧力は、通常常圧~100MPa、好ましくは常圧~10MPa、より好ましくは常圧~1MPa
である。

【0231】

尚、上記以外の反応条件は、自体公知の炭素-炭素カップリング反応に準じて行えばよ
い。

30

【0232】

炭素-炭素カップリング反応の終了後、本発明に係るパラジウム触媒組成物は、反応液
を濾過することにより容易に除去し得る。

【0233】

また、濾取した本発明に係るパラジウム触媒組成物は、テトラヒドロフラン等の適当な
溶媒で洗浄し乾燥することにより、繰り返し種々の触媒として利用し得る。

【0234】

以下に、実施例及び参考例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに
よって何等限定されるものではない。

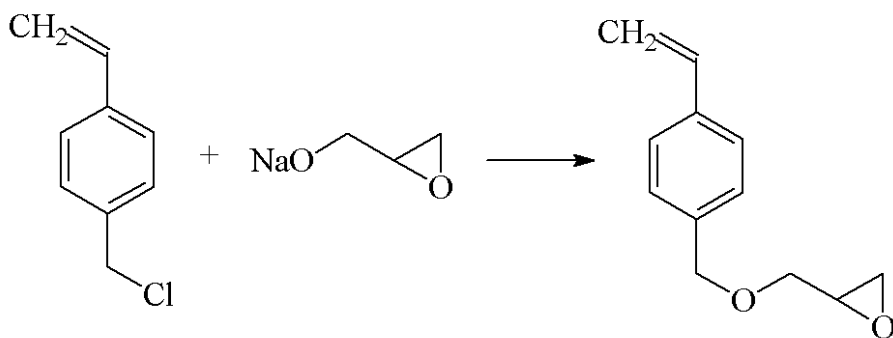
40

【実施例】

【0235】

参考例1. グリシジル化合物の合成

【0236】



10

【0237】

水素化ナトリウム（純度60%）4.00gを石油エーテルで洗浄した後、減圧乾燥し、そこにジメチルホルムアミド200mLを加え、氷浴にて冷却した。次いで、グリシドール6.6mLを攪拌しながら系中に加え、反応液を室温下にて1時間攪拌反応させた。反応終了後、反応液に4-ビニルベンジルクロリド7mL及びヨウ化テトラ-n-ブチルアンモニウム1.84gを加え、更に5時間攪拌反応させた。反応終了後、反応液を氷冷し、ジエチルエーテルで希釈した後、これに飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させた。溶液の有機層を分離した後、水層をジエチルエーテルで抽出し、分離した有機層と合わせて、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。乾燥後、これを濾過し、減圧濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、4-ビニルベンジルグリシジルエーテル6.86gを得た（収率73%）。得られた4-ビニルベンジルグリシジルエーテルを¹H-NMR及び¹³C-NMRにより測定した結果を以下に示す。

20

【0238】

¹H-NMR(CDCl₃) δ=2.60(d, 1H, J=2.5, 5.1 Hz), 2.57(d, 1H, J=4.2, 5.1 Hz), 3.17(ddd, 1H, J=2.7, 2.9, 5.1, 5.7 Hz), 3.41(dd, 1H, J=5.7, 11.3 Hz), 3.75(dd, 1H, J=2.9, 11.3 Hz), 4.56(dd, 2H, J=12.1, 22.8 Hz), 5.23(d, 1H, J=11.0 Hz), 5.74(d, 1H, J=17.6 Hz), 6.70(dd, 1H, J=11.0, 17.6 Hz), 7.30(d, 1H, J=8.3 Hz), 7.38(d, 1H, J=8.3 Hz)

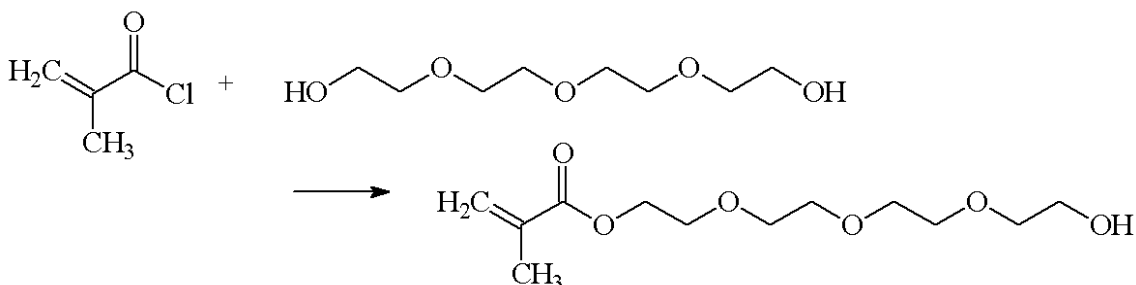
¹³C-NMR(CDCl₃) δ=40.2, 50.7, 70.7, 72.9, 113.8, 126.2, 127.9, 136.4, 137.0, 137.4

30

【0239】

参考例2. 酸素原子を含むヒドロキシアシル基及び重合性二重結合を含有するモノマーの合成

【0240】



40

【0241】

塩化メチレン200mLにトリエチルアミン7.0mL及びテトラエチレングリコール9.71gを添加した後、0℃に冷却し、そこにメタクリロイルクロリド4.9mLを加えた。反応混合物を室温下で12時間攪拌反応させた後、溶媒を減圧留去し、残渣にジエチルエーテルを加え、トリエチルアミンの塩酸塩を濾別した。濾液を再び減圧濃縮し、残渣に塩化メチレンを加え、水、飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶液を乾燥後、これを濾過し、減圧濃縮して生成物10.3gを得た（収率78%）。該生成物を¹H-NMRで測定したところ、テトラエチレングリコールモノメタクリロイルエステルであることが確認さ

50

れた。

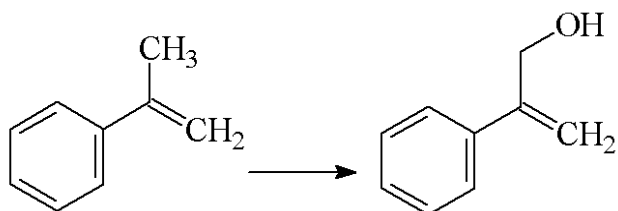
【0242】

参考例3．酸素原子を含むヒドロキシアルキル基及び重合性二重結合を含有するモノマーの合成

【0243】

(1) 3-ヒドロキシ-2-フェニルプロペンの合成

【0244】



10

【0245】

過tert-ブチルアルコールの5~6mol/Lデカン溶液12.5mLを塩化メチレン50mLで希釈し、そこに二酸化セレン111mg及び酢酸90.1mgを加え、室温下で30分攪拌反応させた。次いで反応液に2-フェニルプロペン6.5mLを加えて72時間攪拌反応させた後、反応液を減圧濃縮し、生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して3-ヒドロキシ-2-フェニルプロペン3.98gを得た(収率59%)。得られた3-ヒドロキシ-2-フェニルプロペンを¹H-NMR及び¹³C-NMRにより測定した結果を以下に示す。

20

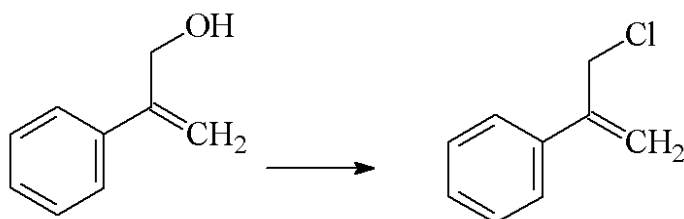
【0246】

¹H-NMR(CDCl₃) d=1.27(s, 1H), 4.55(s, 2H), 5.36(s, 1H), 5.48(s, 1H), 7.28-7.40(m, 3H), 7.42-7.50(m, 2H)

¹³C-NMR(CDCl₃) d=65.0, 112.6, 126.0, 127.9, 128.5, 138.4, 147.2

【0247】

(2) 3-クロロ-2-フェニルプロペンの合成



30

【0248】

得られた3-ヒドロキシ-2-フェニルプロペン3.94gにs-コリジン3.84g及び塩化リチウム1.245gを含有するジメチルホルムアミド溶液10mLを加え、0℃に冷却した。得られた懸濁液にメタンスルホニルクロリド2.45mLを滴下した。反応液を室温まで8時間かけて昇温した後、ジエチルエーテルで希釈し、水を加えて反応を停止させた。反応液の有機層を分離し、水層をジエチルエーテルで二度抽出した後、分離した有機層を合わせ、これを水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。乾燥後、これを濾過、減圧濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製して、3-クロロ-2-フェニルプロペン3.53gを得た(収率79%)。得られた3-クロロ-2-フェニルプロペンを¹H-NMR及び¹³C-NMRにより測定した結果を以下に示す。

40

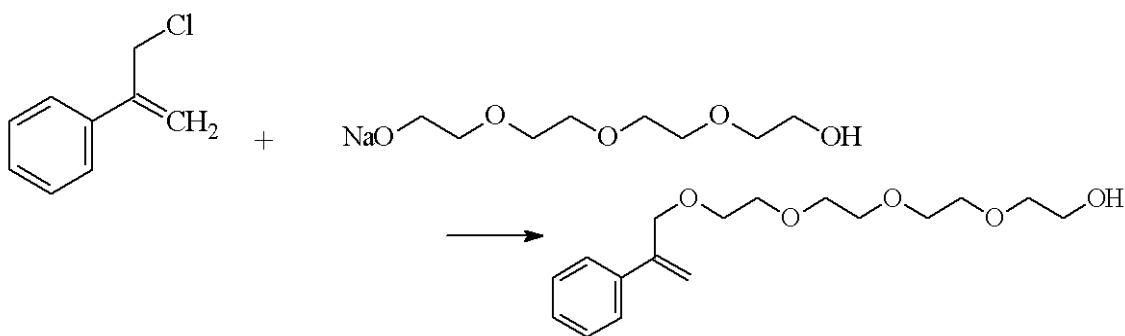
【0249】

¹H-NMR(CDCl₃) d=4.50(s, 2H), 5.49(s, 1H), 5.60(s, 1H), 7.30-7.60(m, 5H)

¹³C-NMR(CDCl₃) d=46.5, 116.7, 126.1, 128.2, 128.5, 137.6, 143.9

【0250】

(3) テトラエチレングリコールモノ-2-フェニル-2-プロペニルエーテルの合成



10

【0251】

水素化ナトリウム（純度60%）1.82gを石油エーテルにて洗浄した後、減圧乾燥を行い、そこにテトラヒドロフラン70mLを加え、氷浴にて冷却した。次いで、テトラヒドロフラン10mLにテトラエチレングリコール8.81gを溶解した溶液を攪拌しながら系中に加えた。反応溶液を室温下にて1時間攪拌反応させた後、上で得た3-クロロ-2-フェニルプロペン3.46gをテトラヒドロフラン10mLに溶解した溶液を加え、更に12時間攪拌させた。反応終了後、反応液を氷冷し、ジエチルエーテルで希釈した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて反応を停止させた。反応液の有機層を分離した後、水層をジエチルエーテルで抽出し、これを分離した有機層に加え、得られた溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。乾燥後、これを濾過し、次いで減圧濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、テトラエチレングリコールモノ-2-フェニル-2-プロペニルエーテル4.52gを得た（収率64%）。得られたテトラエチレングリコールモノ-2-フェニル-2-プロペニルエーテルを¹H-NMR及び¹³C-NMRにより測定した結果を以下に示す。

20

【0252】

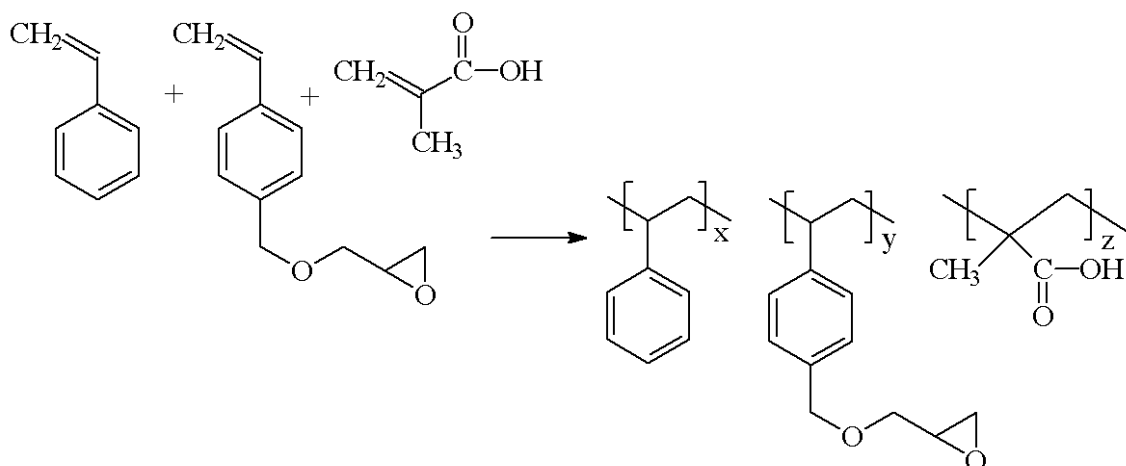
¹H-NMR(CDCl₃) d=2.72(s, 1H), 3.58-3.74(m, 16H), 4.42(s, 2H), 5.34(d, 1H, J=1.2 Hz), 5.53(d, 1H, J=0.5 Hz), 7.25-7.36(m, 3H), 7.44-7.52(m, 2H)

¹³C-NMR(CDCl₃) d=61.7, 69.2, 70.3, 70.53, 70.58, 72.4, 73.1, 114.4, 126.1, 127.7, 128.3, 138.7, 144.0

30

【0253】

参考例4．直鎖型高分子化合物の合成 - 1



40

【0254】

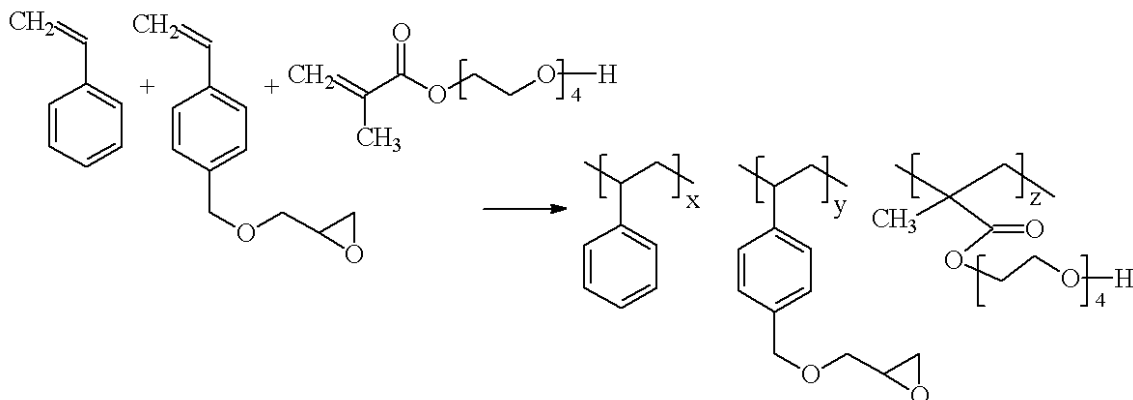
トルエン50mLにスチレン37.4g、参考例1で得られた4-ビニルベンジルグリシジルエーテル3.8g、メタクリル酸1.7g及び2,2'-アゾビス(2,4-メチルパレロニトリル)1gを加え、70~80 で8時間加熱還流して反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却した後、これを氷冷したヘキサン500mL中へ滴下し、ポリマーを固化させた。固化させたポリマーを濾取し、これをTHF50mlに溶解しヘキサン500mlを注入して再沈殿した。この操作を繰り返す。

50

返し減圧乾燥してポリマー11.8gを得た（収率65%）。¹H-NMRの測定により、得られたポリマー（スチレン/4-ビニルベンジルグリシジルエーテル/メタクリル酸）の各モノマー単位の比（X:Y:Z）= 61:28:11であった。得られたポリマーの重量平均分子量MW=19504であった。

【0255】

参考例5．直鎖型高分子化合物の合成 - 2



10

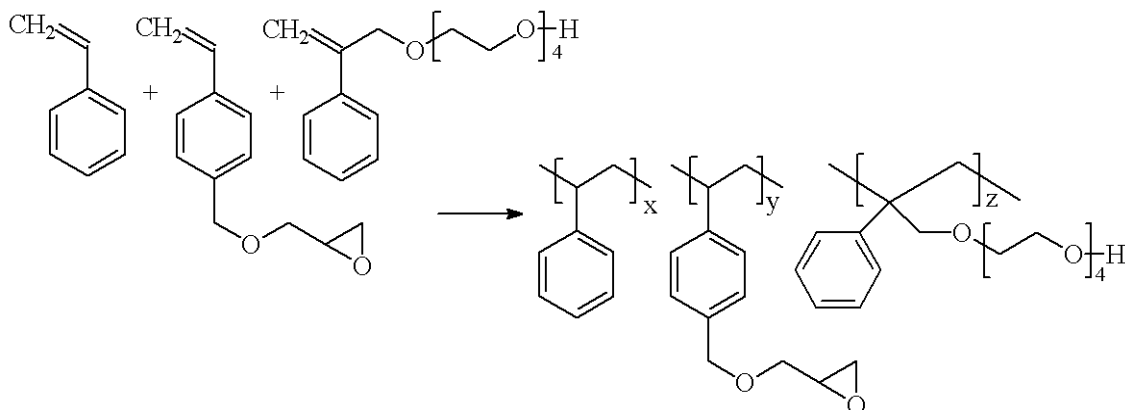
【0256】

クロロホルム100mLにスチレン23.3g、参考例1で得られた4-ビニルベンジルグリシジルエーテル5.33g、参考例2で得られたテトラエチレングリコールモノメタクリロイルエステル7.74g及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル328.4mgを加え、80℃で48時間加熱還流して反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却した後、これを氷冷したメタノール500mL中へ滴下し、ポリマーを固化させた。固化させたポリマーを濾取し、メタノールにて洗浄後、減圧乾燥してポリマー23.03gを得た（収率65%）。¹H-NMRの測定により、得られたポリマー（スチレン/4-ビニルベンジルグリシジルエーテル/テトラエチレングリコールモノメタクリロイルエステル）の各モノマー単位の比（X:Y:Z）= 82:10:8であった。得られたポリマーの重量平均分子量Mwは22087、数平均分子量Mnは12473であり、Mw/Mnは1.771であった。

20

【0257】

参考例6．直鎖型高分子化合物の合成 - 3



30

40

【0258】

クロロホルム100mLにスチレン23.3g、参考例1で得られた4-ビニルベンジルグリシジルエーテル5.33g、参考例3で得られたテトラエチレングリコールモノ-2-フェニル-2-プロペニルエーテル9.08g及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル328.4mgを加え、80℃で48時間加熱還流して反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却した後、これを氷冷したメタノール500mL中へ滴下し、ポリマーを固化させた。固化させたポリマーを濾取し、メタノールにて洗浄後、減圧乾燥してポリマー23.0gを得た（収率68%）。¹H-NMRの測定により、得られたポリマーの比は（スチレン/4-ビニルベンジルグリシジルエーテル/テトラ

50

エチレングリコールモノ-2-フェニル-2-プロペニルエーテル)の各モノマー単位の比(x:y:z)=90:4:6であった。また、得られたポリマーの重量平均分子量Mwは69985、数平均分子量Mnは12098であり、Mw/Mnは5.785であった。

【0259】

参考例7.パラジウム触媒組成物の合成(MSVポリマー担持)

テトラヒドロフラン20mLに参考例4で得られた直鎖型高分子化合物1.0gを溶解し、そこにテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム200mgを加え室温下で24時間攪拌反応させた。反応終了後、反応液にその貧溶媒であるヘキサンを加え、ポリマーを固化させた後、12時間静置した。ヘキサン層をデカンテーションした後、ポリマーを減圧下にて乾燥した。得られたポリマーを粉碎した後、無溶媒条件下、120℃にて2時間攪拌し、ポリマーを室温まで冷却した後、そこにテトラヒドロフランを加えて攪拌し、その後テトラヒドロフランを用いて濾取及び洗浄を行い、減圧下乾燥して、パラジウム触媒組成物750mgを得た。

10

【0260】

濾液からはトリフェニルホスフィンが、使用したテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムに対応する全量分回収された。また、パラジウム金属の高分子担体への導入率は93%であり、パラジウム触媒組成物1g中に含まれるパラジウム金属は0.215mmolであった。

【0261】

尚、パラジウム金属の導入率は、濾液に存在するパラジウム金属を、蛍光X線分析装置を用いて定量し、反応に用いた金属量との比較により決定した(以下同じ。)

20

【0262】

参考例8.パラジウム触媒組成物の合成

テトラヒドロフラン20mLに参考例6で得られた直鎖型高分子化合物1.0gを溶解し、そこにテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム100mgを加え、室温下で24時間攪拌反応させた。反応終了後、反応液にその貧溶媒であるヘキサンを加え、ポリマーを固化させた後、12時間静置した。ヘキサン層をデカンテーションした後、ポリマーを減圧下にて乾燥した。得られたポリマーを粉碎した後、無溶媒条件下、120℃にて2時間攪拌し、ポリマーを室温まで冷却した後、そこにテトラヒドロフランを加えて攪拌し、その後テトラヒドロフランを用いて濾取及び洗浄を行い、減圧下乾燥して、パラジウム触媒組成物790mgを得た。濾液からはトリフェニルホスフィンが、使用したテトラキス(トリフェニルホスフィン)に対応する全量分回収された。また、パラジウム金属の高分子担体への導入率は97%であり、パラジウム触媒組成物1g中に含まれるパラジウム金属は0.108mmolであった。

30

【0263】

参考例9.パラジウム触媒組成物の合成

高分子担体として参考例6で得られた直鎖型高分子化合物の代わりに参考例5で得られた直鎖型高分子化合物を用いた以外は実施例2と同様にしてパラジウム触媒組成物792mgを得た。濾液からはトリフェニルホスフィンが、使用したテトラキス(トリフェニルホスフィン)に対応する全量分回収された。また、パラジウム金属の高分子担体への導入率は97%であり、パラジウム触媒組成物1g中に含まれるパラジウム金属は0.108mmolであった。

40

【0264】

実施例1.2-メチルピフェニルの合成

2-プロモトルエン85.5mg、フェニルホウ酸91.4mg(2-プロモトルエンに対して1.5倍モル)、トリス(o-メトキシフェニル)ホスフィン8.8mg(2-プロモトルエンに対して5mol%となる量)、参考例8で得られたパラジウム触媒組成物160.3mg(2-プロモトルエンに対して5mol%となる量)とリン酸カリウム222.3mg(2-プロモトルエンに対して2倍モル)とを5mLのトルエン-水(4/1)溶媒に混合した。これを還流下で2時間攪拌した後、ヘキサンを加えて反応を終了させた。反応液からパラジウム触媒組成物を濾去し、濾液を減圧下で濃縮した後、プレパラティブTLCにて分離精製することにより2-メチルピフェニル74.0mgを得た(収率88%)。結果を表1に示す。また、濾去したパラジウム触媒組成物をテトラヒド

50

ロフラン、水、メタノールで洗浄した後乾燥して回収した。尚、反応終了後にパラジウム触媒組成物を濾去した後の反応液を X-ray fluorescence分析 (XRF分析) したところ、パラジウム触媒組成物からのパラジウムの漏れは検出されなかった。

【0265】

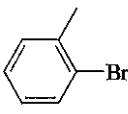
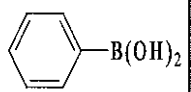
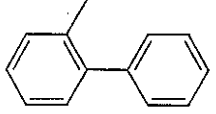
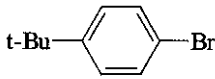
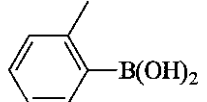
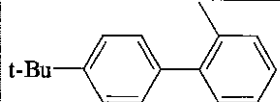
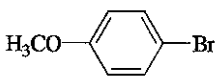
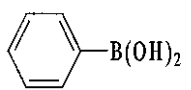
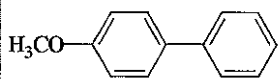
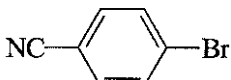
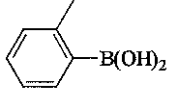
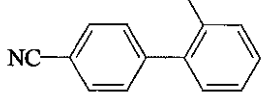
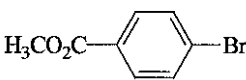
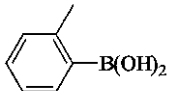
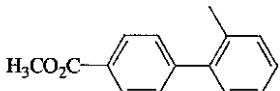
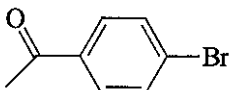
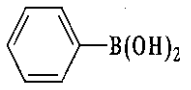
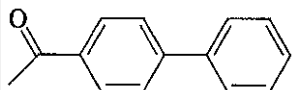
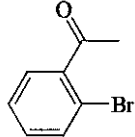
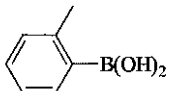
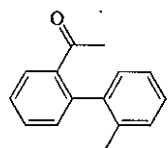
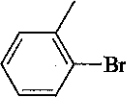
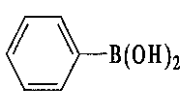
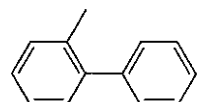
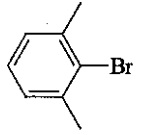
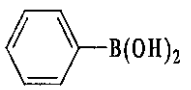
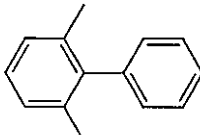
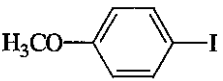
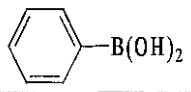
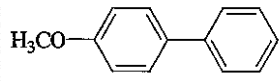
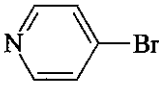
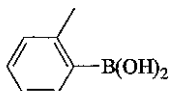
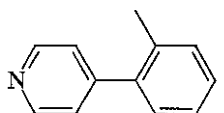
実施例 2 ~ 16 .

2-ブロモトルエン及びフェニルホウ酸の代わりに、表 1 及び 2 に示した所定のハロゲン化アリール化合物、アリールホウ酸化合物 (ハロゲン化アリール化合物に対して1.5倍モル) を用いた以外は実施例 1 と同様にして反応を行った。得られた化合物とその収率を表 1 に併せて示す。尚、実施例 1 と同様に、表 1 及び 2 に示した全ての実施例に於いて、反応終了後にパラジウム触媒組成物を濾去した後の反応液を XRF分析したところ、パラジウム触媒組成物からのパラジウムの漏れは検出されなかった。

10

【0266】

【表 1】

	ハロゲン化アリール 化合物	アリールホウ 酸化合物	得られた化合物	収率(%)
実施例 1				88
実施例 2				97
実施例 3				85
実施例 4				92
実施例 5				quant
実施例 6				99
実施例 7				59
実施例 8				94
実施例 9				83
実施例 10				89
実施例 11				88

10

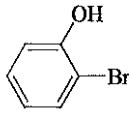
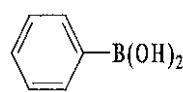
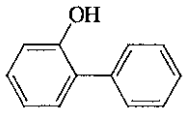
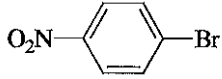
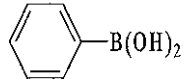
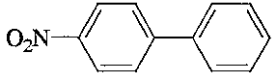
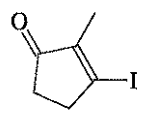
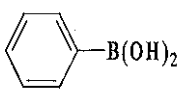
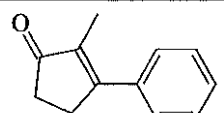
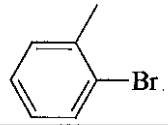
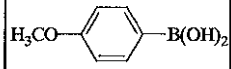
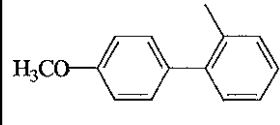
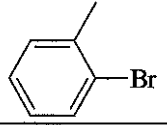
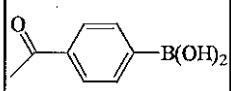
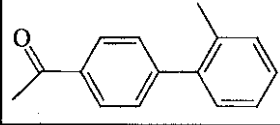
20

30

40

【 0 2 6 7 】

【表 2】

	ハロゲン化アリール 化合物	アリールホウ 酸化合物	得られた化合物	収率(%)
実施例 12				92
実施例 13				86
実施例 14				98
実施例 15				75
実施例 16				92

10

20

【0268】

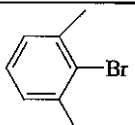
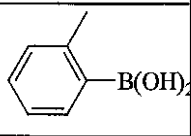
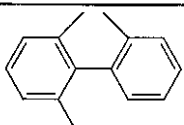
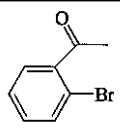
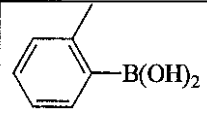
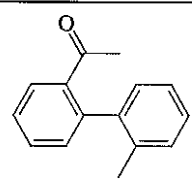
実施例 17 ~ 18 .

2-プロモトルエン及びフェニルホウ酸の代わりに、表 3 に示した所定のハロゲン化アリール化合物、アリールホウ酸化合物（ハロゲン化アリール化合物に対して1.5倍モル）を用い、配位子として2-(ジシクロヘキシルホスフィノ)ピフェニルをハロゲン化アリール化合物に対して5 mol%となる量用いた以外は実施例 1 ~ 16 と同様にして反応を行った。尚、反応終了後にパラジウム触媒組成物を濾去した後の反応液をXRF分析したところ、

30

【0269】

【表 3】

	ハロゲン化アリール 化合物	アリールホウ 酸化合物	得られた化合物	収率(%)
実施例 17				71
実施例 18				quant

40

【0270】

実施例 19 ~ 29 .

2-プロモトルエン85.5mg、フェニルホウ酸91.4mg(2-プロモトルエンに対して1.5倍モル)、表 4 に示した所定の配位子が2-プロモトルエンに対して5mol%となる量、参考例 8 で得

50

られたパラジウム触媒組成物160.3mg(2-プロモトルエンに対して5mol%となる量)とリン酸カリウム222.3mg(2-プロモトルエンに対して2倍モル)を5m lのテトラヒドロフランに混合した。この混合液を還流下で2時間攪拌した。混合液にヘキサンを加えて反応を終了させた後、参考例8で得られたパラジウム触媒組成物を濾去し、濾液を減圧下、濃縮した後、プレパラティブTLCにて分離精製することにより2-メチルピフェニルを得た。濾去したパラジウム触媒組成物をテトラヒドロフラン、水、メタノールの順番に洗浄した後、乾燥して回収した。各配位子を用いた反応に於ける、得られた化合物の収率を表4に併せて示す。

【0271】

【表4】

	配位子	収率 (%)
実施例19	トリフェニルホスフィン	21
実施例20	トリ(o-トリル)ホスフィン	68
実施例21	トリ(p-トリル)ホスフィン	64
実施例22	トリシクロヘキシルホスフィン	31
実施例23	トリ(p-メトキシフェニル)ホスフィン	88
実施例24	トリ(o-メトキシフェニル)ホスフィン	97
実施例25	トリフェノキシホスフィン	11
実施例26	トリ(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフィン	3
実施例27	ジ(4-フルオロフェニル)ホスフィン	79
実施例28	2-(9-フェナントリル)フェニルジフェニルホスフィン	49
実施例29	トリ(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン	93

10

20

【0272】

実施例30～35. 塩基と溶媒の効果

2-プロモトルエン93.5mg、フェニルホウ酸91.4mg、トリ(o-メトキシフェニル)ホスフィン8.8mg、参考例8で得られたパラジウム触媒組成物160.3mg及び表5に記載の所定の塩基(使用するフェニルホウ酸に対して2倍モル)を表5に記載の所定の溶媒5mLに混合し、これを還流下で2時間攪拌した。ヘキサンを加えて反応を終了させた後、パラジウム触媒組成物を濾去し、濾液を減圧下で濃縮した後、プレパラティブTLCにて分離精製して2-メチルピフェニル78.3mgを得た(収率85%)。また、濾去したパラジウム触媒組成物を、反応で使用した溶媒、水、メタノールの順番に洗浄した後、乾燥して回収した。各塩基及び溶媒の組合せで行った反応により得られた2-メチルピフェニルの収率を表5に示す。尚、各反応終了後にパラジウム触媒組成物を濾去した後の反応液をXRF分析したところ、実施例30～35全ての実施例に於いて、パラジウム触媒組成物からのパラジウムの漏れは検出されなかった。

30

【0273】

【表5】

	塩基	溶媒(体積比率)	収率 (%)
実施例30	ナトリウムメトキシド	トルエン	40
実施例31	炭酸カリウム	トルエン/水(4/1)	83
実施例32	リン酸カリウム	トルエン/水(4/1)	88
実施例33	炭酸ナトリウム	トルエン/水(4/1)	48
実施例34	炭酸カリウム	トルエン/エタノール(4/1)	86
実施例35	リン酸カリウム	トルエン/エタノール(4/1)	54

40

【0274】

実施例36.

50

4-プロモ安息香酸メチル5.38g、2-トリルホウ酸5.10g、トリス(o-メトキシフェニル)ホスフィン0.09mg、参考例8で得られたパラジウム触媒組成物8.00g及びリン酸カリウム11.11gを、250mlのトルエン/水(4/1)の溶媒に混合し、これを還流下で2時間撹拌した。反応液にヘキサンを加えて反応を終了させた後、パラジウム触媒組成物を濾去した。濾液を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下で濃縮した後、シリカゲルカラムにて分離精製することにより4-カルボメトキシ-2'-メチルピフェニル5.61gを得た(収率quant)。また、濾去したパラジウム触媒組成物を、ヘキサン、酢酸エチルの順番に洗浄した後、乾燥して回収した。この結果からパラジウム触媒組成物の触媒能を示すターンオーバー数(以下、TONと略記する場合がある。)は20であることが分かった。尚、4-プロモアセトフェノンに対するパラジウム触媒組成物の使用量、反応時間、得られた化合物の収率及びTONを表6に示す。

10

【0275】

実施例37~40.

実施例36で使用したパラジウム触媒組成物を表6に示した所定量使用し、表6に示した所定時間で反応を行った以外は実施例9と同様の条件で反応を行った。得られた4-カルボメトキシ-2'-メチルピフェニルの収率及びパラジウム触媒組成物のターンオーバー数を表6に併せて示す。

【0276】

【表6】

	パラジウム触媒組成物の使用量(mol%)	反応時間(時間)	収率(%)	TON
実施例36	5	2	Quant	20
実施例37	0.1	2	Quant	1000
実施例38	0.01	24	Quant	10000
実施例39	0.002	72	80	40080
実施例40	0.001	72	54	53600

20

【0277】

表6から明らか如く、本発明の炭素-炭素カップリング反応方法では、少量の触媒で非常に効率的に反応させることが可能であることが分かる。

30

【0278】

実施例41.

2-プロモトルエン85.5mg、フェニルホウ酸91.4mg、トリ(o-メトキシフェニル)ホスフィン8.8mg、参考例8で得られたパラジウム触媒組成物160.3mg及び炭酸カリウム138.21mgを5mlのトルエン-水(4/1)溶媒に混合し、これを還流下で2時間撹拌した。反応液にヘキサンを加えて反応を終了させた後、パラジウム触媒組成物を濾去し、濾液を減圧下で濃縮した後、プレパラティブTLCにて分離精製することにより2-メチルピフェニル69.8mgを得た(収率83%)。また、濾去したパラジウム触媒組成物をテトラヒドロフラン、水、メタノールの順番に洗浄した後、乾燥して回収した。回収したパラジウム触媒組成物を、前記と同様の反応に使用し、再び回収した。同様に数回繰り返し同様の反応を行い、各反応に於いて生成した2-メチルピフェニルの収率を表7に併せて示す。尚、各反応終了後、パラジウム触媒組成物濾去後の反応液をXRF分析したところ、何れの反応に於いてもパラジウム触媒組成物からのパラジウムの漏れは全く検出されなかった。

40

【0279】

【表 7】

パラジウム触媒組成物の 使用回数	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目	5 回目
生成物の収率 (%)	8.3	8.8	8.5	8.5	8.3

【0280】

表 7 から明らかな如く、パラジウム触媒組成物を繰り返し使用して本発明の炭素 - 炭素カップリング反応を行っても、触媒活性は落ちることなく反応が良好に進行することが分かる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 39/15	C 0 7 C 39/15	
C 0 7 C 41/30	C 0 7 C 41/30	
C 0 7 C 43/205	C 0 7 C 43/205	D
C 0 7 C 45/68	C 0 7 C 45/68	
C 0 7 C 49/683	C 0 7 C 49/683	
C 0 7 C 49/782	C 0 7 C 49/782	
C 0 7 C 67/343	C 0 7 C 67/343	
C 0 7 C 69/76	C 0 7 C 69/76	A
C 0 7 C 201/12	C 0 7 C 201/12	
C 0 7 C 205/06	C 0 7 C 205/06	
C 0 7 C 253/30	C 0 7 C 253/30	
C 0 7 C 255/50	C 0 7 C 255/50	
C 0 7 D 213/16	C 0 7 D 213/16	
// C 0 7 B 61/00	C 0 7 B 61/00	3 0 0

Fターム(参考) 4C055 AA01 BA01 CA01 DA05 DA08 FA03 FA31 FA34 FA37
 4G069 AA03 AA06 AA08 BA22A BA22B BA27A BA27B BC72A BC72B BE05A
 BE05B CB25
 4H006 AA02 AC24 BA25 BA48 BA55 BB11 BB31 BE90 BJ50 FC52
 FE13 GP03
 4H039 CA41 CD20