

(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2008-169263

(P2008-169263A)

(43) 公開日 平成20年7月24日(2008.7.24)

(51) Int.Cl.

C08G 61/00 (2006.01)

F 1

C08G 61/00

テーマコード(参考)

4 J 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号

特願2007-2086 (P2007-2086)

(22) 出願日

平成19年1月10日 (2007.1.10)

(71) 出願人 000002093

住友化学株式会社

東京都中央区新川二丁目27番1号

(74) 代理人 100113000

弁理士 中山 亨

(72) 発明者 飛田 憲之

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号

住友化学株式会社内

(72) 発明者 春木 健二

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号

住友化学株式会社内

F ターム(参考) 4J032 CA03 CA04 CA12 CA14 CB01

CB03 CC01 CD02 CD08

(54) 【発明の名称】ポリアリーレンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】ポリアリーレンの製造方法を提供すること。

【解決手段】ハロゲン化ニッケル及び2座室素配位子と溶媒から成る混合物(以下、溶液Aと略す)と、1種以上の芳香族モノマーと亜鉛と溶媒から成る混合物(以下、溶液Bと略す)を混合して反応させることを特徴とするポリアリーレンの製造方法。

芳香族モノマーは、例えば、式(1)

 $X^1 - Ar - X^1$ (式中、Arは、アリーレン基又は2価の複素環基を表し、X¹は塩素、臭素又は沃素原子を表す。)で示される1種以上の芳香族モノマーであり、ポリアリーレンが、式(2)
-Ar-

で示される繰り返し単位を含むポリアリーレンである。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハロゲン化ニッケル及び2座窒素配位子と溶媒から成る混合物（以下、溶液Aと略す）と、1種以上の芳香族モノマーと亜鉛と溶媒から成る混合物（以下、溶液Bと略す）を混合して反応させることを特徴とするポリアリーレンの製造方法。

【請求項 2】

溶液Bに対して溶液Aを加えて反応させることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

ハロゲン化ニッケルが、塩化ニッケルである請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項 4】

2座窒素配位子が、2,2'-ビピリジルである請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

溶液が、ジメチルスルホキシドを含む溶液である請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】

溶液A及び溶液Bの温度が40～80である請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】

芳香族モノマーが、式(1)

$X^1 - Ar - X^1$

（式中、Arは、アリーレン基又は2価の複素環基を表し、X¹は塩素、臭素又は沃素原子を表す。）

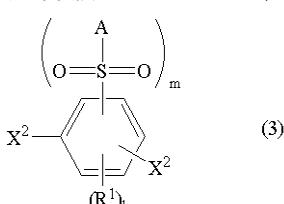
で示される1種以上の芳香族モノマーであり、ポリアリーレンが、式(2)

$- Ar -$

で示される繰り返し単位を含むポリアリーレンである請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】

芳香族モノマーが、式(3)



（式中、Aは、1つもしくは2つの炭化水素基で置換され、該炭化水素基の炭素数の合計が1～20であるアミノ基、又は炭素数1～20のアルコキシ基を表わす。ここで、前記炭化水素基及び炭素数1～20のアルコキシ基は、フッ素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数2～20のアシル基及びシアノ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基で置換されてもよい。）

R¹は、水素原子、フッ素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数2～20のアシル基又はシアノ基を表わす。ここで、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基及び炭素数2～20のアシル基は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されてもよい。また、R¹が複数の場合、R¹は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。また、隣接する2つのR¹が結合して環を形成してもよい。

10

20

30

40

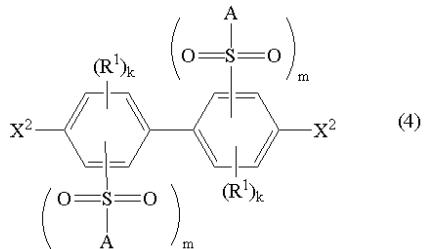
50

X^2 は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わす。 m は 1 又は 2 を表わし、 k は $4 - m$ を表わす。)

で示されるジハロゲノベンゼン化合物である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】

芳香族モノマーが、式 (4)

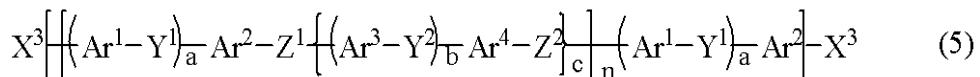


(式中、 A 、 R^1 、 k 、 m 及び X^2 は上記と同一の意味を表わす。)

で示されるジハロゲノビフェニル化合物である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】

芳香族モノマーが、請求項 8 に記載の式 (3) で示されるジハロゲノベンゼン化合物と式 (5)



(式中、 a 、 b 及び c は同一又は相異なって、 0 又は 1 を表わし、 n は 5 以上の整数を表わす。 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は同一又は相異なって、 2 倍の芳香族基を表わす。ここで、 2 倍の芳香族基は、下記の置換基で置換されていてもよい。

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基及び炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基及び炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基及び炭素数 6 ~ 10 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリール基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基及び炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基；及び、

フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基及び炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数 2 ~ 20 のアシル基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい。

Y^1 及び Y^2 は同一又は相異なって、単結合、カルボニル基、スルホニル基、2,2-イソプロピリデン基、2,2-ヘキサフルオロイソプロピリデン基又はフルオレン-9,9-ジイル基を表わす。

Z^1 及び Z^2 は同一又は相異なって、酸素原子又は硫黄原子を表わす。 X^3 は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わす。)

で示されるジハロゲノアリール化合物から成る混合物である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 11】

芳香族モノマーが、請求項 9 に記載の式 (4) で示されるジハロゲノビフェニル化合物と請求項 10 に記載の式 (5) で示される化合物ジハロゲノアリール化合物から成る混合物

である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアリーレンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ニッケル化合物存在下、ジハロゲノ芳香族モノマーを重合することによってポリアリーレンが得られる反応は、山本重合（非特許文献1）と呼ばれている。一般にこの反応は、芳香族モノマーに対して量論量の0価ニッケル化合物の存在下で反応が進行する。しかし、不安定且つ高価な0価ニッケル化合物を量論量使用することは生産性、製造コストの点で好ましくない。

10

【0003】

また、安定且つ安価な塩化ニッケルによってポリアリーレンが得られることも分かっている（非特許文献2）。この方法では、塩化ニッケル、窒素又は焼配位子及び亜鉛を溶媒中で加熱し、0価ニッケル化合物を溶液中で発生させた後にモノマーを仕込んで重合している。しかし、調製した0価ニッケル化合物は不安定であることから、取り扱いには十分な注意が必要である。

【非特許文献1】Macromolecules 1992, 25, 1214

20

【非特許文献2】Macromolecules 2004, 37, 4748

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、安定且つ安価なハロゲン化ニッケルを用いて、ジハロゲノ芳香族モノマーから効率よくポリアリーレンを製造できる技術を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を続けてきた。このような状況下、ハロゲン化ニッケルとその配位子を含む溶液と、ジハロゲノ芳香族モノマーと亜鉛を含む溶液を混合することによりポリアリーレンが得られることを見出し、本発明を完成させに至った。

30

【0006】

すなわち、本発明は、

ハロゲン化ニッケル及び2座窒素配位子と溶媒から成る混合物（以下、溶液Aと略す）と、1種以上の芳香族モノマーと亜鉛と溶媒から成る混合物（以下、溶液Bと略す）を混合して反応させることを特徴とするポリアリーレンの製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、不安定な0価ニッケル化合物を別途調製する必要がなく、ポリアリーレンの簡便で効率的な製造方法を提供できる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、

芳香族モノマーとして、式（1）

$X^1 - Ar - X^1$

（式中、Arは、アリーレン基又は2価の複素環基を表し、 X^1 は塩素、臭素又は沃素原子を表す。）

で示される1種以上の芳香族モノマーが挙げられ、

ポリアリーレンとしては、式（2）

50

- Ar -

で示される繰り返し単位を含むポリアリーレンが挙げられる。

式(1)で示される芳香族モノマーにおいて、X¹は塩素、臭素又は沃素原子を表し、好みしくは塩素原子である。

【0009】

Arはアリーレン基又は2価の複素環基を表し、以下の置換基で置換されていてもよい。フッ素原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数1～20のアルコキシ基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基及び炭素数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基及び炭素数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数6～20のアリールオキシ基；及び、

フッ素原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数2～20のアシル基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数1～20のアルコキシスルホニル基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数1～20のアルコキシカルボニル基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数1～20のアリールスルホニル基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数1～20のアリールカルボニル基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数1～20のアミノスルホニル基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数1～20のアミノカルボニル基；

からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい。

【0010】

式(1)で示される芳香族モノマーの具体例としては、例えば、1,4-ジクロロベンゼン、4,4'-ジクロロビフェニル、1,4-ジクロロナフタレン、2,7-ジクロロフルオレン、2,5-ジクロロチオフェンなどが例示され、中でも1,4-ジクロロベンゼン、4,4'-ジクロロビフェニルが好ましい。また、これらの芳香族モノマーは1以上のメチル基、メトキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アセチル基、メトキシスルホニル基、メトキシカルボキシ基、フェノキシスルホニル基、フェノキシカルボニル基、ジエチルアミノオキシスルホニル基、ジエチルアミノオキシカルボニル基が置換されていても良い。

【0011】

10

20

30

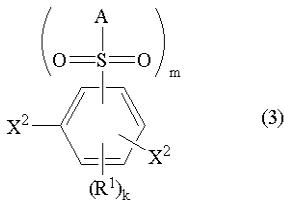
40

50

かかる芳香族モノマーは、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。なかでも、ジハロゲノベンゼン化合物又はジハロゲノビフェニル化合物が好ましく、後述の式(3)又は(4)で示されるスルホン酸のエステル又はアミドで置換された化合物が特に好ましい。

【0012】

次に、式(3)



10

(式中、Aは、1つもしくは2つの炭化水素基で置換され、該炭化水素基の炭素数の合計が1~20であるアミノ基、又は炭素数1~20のアルコキシ基を表わす。ここで、前記炭化水素基及び炭素数1~20のアルコキシ基は、フッ素原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数2~20のアシル基及びシアノ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基で置換されていてもよい。

R¹は、水素原子、フッ素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数2~20のアシル基又はシアノ基を表わす。ここで、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のアリールオキシ基及び炭素数2~20のアシル基は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい。また、R¹が複数の場合、R¹は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。また、隣接する2つのR¹が結合して環を形成していてもよい。

X²は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わす。mは1又は2を表わし、kは4-mを表わす。)

20

で示されるジハロゲノベンゼン化合物について説明する。

30

【0013】

Aは、1つもしくは2つの炭化水素基で置換され、該炭化水素基の炭素数の合計が3~20であるアミノ基、又は炭素数1~20のアルコキシ基を表わす。

【0014】

炭化水素基としては、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、2,2-ジメチルプロピル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、n-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-ペントデシル基、n-ヘキサデシル基、n-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、フェニル基、1,3-ブタジエン-1,4-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ビフェニル-2,2'-ジイル基、o-キシリレン基等の炭素数1~20の炭化水素基が挙げられる。

40

【0015】

1つもしくは2つの炭化水素基で置換され、該炭化水素基の炭素数の合計が1~20であるアミノ基としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、ジ-n-プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基、sec-ブチルアミノ基、ジ-sec-ブチルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、ジ-tert-ブチルアミノ基、n-ペンチルアミノ基、2,2-ジメチルプロピルアミノ基、n-ヘキシ

50

ルアミノ基、シクロヘキシリアミノ基、n-ヘプチルアミノ基、n-オクチルアミノ基、n-ノニルアミノ基、n-デシルアミノ基、n-ウンデシルアミノ基、n-ドデシルアミノ基、n-トリデシルアミノ基、n-テトラデシルアミノ基、n-ペンタデシルアミノ基、n-ヘキサデシルアミノ基、n-ヘプタデシルアミノ基、n-オクタデシルアミノ基、n-ノナデシルアミノ基、n-イコシリアミノ基、ピロリル基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、カルバゾリル基、ジヒドロインドリル基、ジヒドロイソインドリル基等が挙げられ、ジエチルアミノ基及びn-ドデシルアミノ基が好ましい。

【0016】

炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、2,2-ジメチルプロポキシ基、n-ヘキシリオキシ基、シクロヘキシリオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、n-ウンデシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、n-トリデシルオキシ基、n-テトラデシルオキシ基、n-ペンタデシルオキシ基、n-ヘキサデシルオキシ基、n-ヘプタデシルオキシ基、n-オクタデシルオキシ基、n-ノナデシルオキシ基、n-イコシリオキシ基等の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状の炭素数3～20のアルコキシ基が挙げられ、イソブトキシ基、2,2-ジメチルプロポキシ基及びシクロヘキシリオキシ基が好ましい。

【0017】

前記炭化水素基及び炭素数1～20のアルコキシ基は、フッ素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数2～20のアシル基及びシアノ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基で置換されていてもよい。

【0018】

炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、2,2-ジメチルプロポキシ基、シクロペンチルオキシ基、n-ヘキシリオキシ基、シクロヘキシリオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、2-メチルペンチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシリオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、n-ウンデシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、n-トリデシルオキシ基、n-テトラデシルオキシ基、n-ペンタデシルオキシ基、n-ヘキサデシルオキシ基、n-ヘプタデシルオキシ基、n-オクタデシルオキシ基、n-ノナデシルオキシ基、n-イコシリオキシ基等の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状の炭素数1～20のアルコキシ基が挙げられる。

【0019】

炭素数6～20のアリール基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、3-フェナントリル基、2-アントリル基等が挙げられる。炭素数6～20のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、3-フェナントリルオキシ基、2-アントリルオキシ基等の前記炭素数6～20のアリール基と酸素原子とから構成されるものが挙げられる。

【0020】

炭素数2～20のアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基等の炭素数2～20の脂肪族もしくは芳香族アシル基が挙げられる。

【0021】

なかでも、Aとしては、炭素数3～20の無置換アルコキシ基が好ましく、イソブトキシ基、2,2-ジメチルプロポキシ基及びシクロヘキシリオキシ基がより好ましい。

【0022】

R¹は、水素原子、フッ素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数2～

10

20

30

40

50

20のアシル基又はシアノ基を表わす。

【0023】

炭素数1～20のアルキル基としては、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、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、2,2-ジメチルプロピル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、2-メチルペンチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、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-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-イコシル基等の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状の炭素数1～20のアルキル基が挙げられる。

10

【0024】

炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基及び炭素数2～20のアシル基としては、前記したものと同様のものが挙げられる。

【0025】

かかる炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基及び炭素数2～20のアシル基は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよく、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数6～20のアリールオキシ基としては、前記したものと同様のものが挙げられる。

20

【0026】

R¹が複数の場合、R¹は同一の基であってもよいし、異なる基であっていてもよい。また、隣接する2つのR¹が結合して環を形成していてもよい。

なかでも、R¹としては、水素原子が好ましい。

【0027】

X²は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わし、塩素原子、臭素原子が好ましい。mは1又は2を表わし、kは4-mを表わす。好ましくは、mは1を表わす。

【0028】

かかるジハロベンゼン化合物(3)としては、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸イソプロピル、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸イソブチル、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸(2,2-ジメチルプロピル)、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸シクロヘキシル、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸n-オクチル、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸n-ペンタデシル、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸n-イコシル、N,N-ジエチル-2,5-ジクロロベンゼンスルホンアミド、N,N-ジイソプロピル-2,5-ジクロロベンゼンスルホンアミド、N-(2,2-ジメチルプロピル)-2,5-ジクロロベンゼンスルホンアミド、N-n-ドデシル-2,5-ジクロロベンゼンスルホンアミド、N-n-イコシル-2,5-ジクロロベンゼンスルホンアミド、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸イソプロピル、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸イソブチル、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸(2,2-ジメチルプロピル)、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸シクロヘキシル、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸n-オクチル、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸n-ペンタデシル、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸n-イコシル、N,N-ジエチル-3,5-ジクロロベンゼンスルホンアミド、N,N-ジイソプロピル-3,5-ジクロロベンゼンスルホンアミド、N-(2,2-ジメチルプロピル)-3,5-ジクロロベンゼンスルホンアミド、N-n-ドデシル-3,5-ジクロロベンゼンスルホンアミド、N-n-イコシル-3,5-ジクロロベンゼンスルホンアミド、

30

40

【0029】

2,5-ジブロモベンゼンスルホン酸イソプロピル、2,5-ジブロモベンゼンスルホン酸イソブチル、2,5-ジブロモベンゼンスルホン酸(2,2-ジメチルプロピル)、2

50

，5 - ジプロモベンゼンスルホン酸シクロヘキシル、2 , 5 - ジプロモベンゼンスルホン酸n - オクチル、2 , 5 - ジプロモベンゼンスルホン酸n - ペンタデシル、2 , 5 - ジプロモベンゼンスルホン酸n - イコシル、N , N - ジエチル - 2 , 5 - ジプロモベンゼンスルホンアミド、N , N - ジイソプロピル - 2 , 5 - ジプロモベンゼンスルホンアミド、N - (2 , 2 - ジメチルプロピル) - 2 , 5 - ジプロモベンゼンスルホンアミド、N - n - ドデシル - 2 , 5 - ジプロモベンゼンスルホンアミド、N - n - イコシル - 2 , 5 - ジプロモベンゼンスルホンアミド、3 , 5 - ジプロモベンゼンスルホン酸イソプロピル、3 , 5 - ジプロモベンゼンスルホン酸イソブチル、3 , 5 - ジプロモベンゼンスルホン酸(2 , 2 - ジメチルプロピル)、3 , 5 - ジプロモベンゼンスルホン酸シクロヘキシル、3 , 5 - ジプロモベンゼンスルホン酸n - オクチル、3 , 5 - ジプロモベンゼンスルホン酸n - ペンタデシル、3 , 5 - ジプロモベンゼンスルホン酸n - イコシル、N , N - ジエチル - 3 , 5 - ジプロモベンゼンスルホンアミド、N , N - ジイソプロピル - 3 , 5 - ジプロモベンゼンスルホンアミド、N - n - ドデシル - 3 , 5 - ジプロモベンゼンスルホンアミド、N - n - イコシル - 3 , 5 - ジプロモベンゼンスルホンアミド、

【 0 0 3 0 】

2, 5-ジヨードベンゼンスルホン酸イソプロピル、2, 5-ジヨードベンゼンスルホン酸イソブチル、2, 5-ジヨードベンゼンスルホン酸(2, 2-ジメチルプロピル)、2, 5-ジヨードベンゼンスルホン酸シクロヘキシリ、2, 5-ジヨードベンゼンスルホン酸n-オクチル、2, 5-ジヨードベンゼンスルホン酸n-ペンタデシル、2, 5-ジヨードベンゼンスルホンアミド、N, N-ジイソプロピル-2, 5-ジヨードベンゼンスルホンアミド、N, N-ジイソプロピル-2, 5-ジヨードベンゼンスルホンアミド、N-n-ドデシル-2, 5-ジヨードベンゼンスルホンアミド、N-n-イコシル-2, 5-ジヨードベンゼンスルホンアミド、3, 5-ジヨードベンゼンスルホン酸イソプロピル、3, 5-ジヨードベンゼンスルホン酸イソブチル、3, 5-ジヨードベンゼンスルホン酸(2, 2-ジメチルプロピル)、3, 5-ジヨードベンゼンスルホン酸シクロヘキシリ、3, 5-ジヨードベンゼンスルホン酸n-オクチル、3, 5-ジヨードベンゼンスルホン酸n-ペンタデシル、3, 5-ジヨードベンゼンスルホン酸n-イコシル、N, N-ジエチル-3, 5-ジヨードベンゼンスルホンアミド、N-(2, 2-ジメチルプロピル)-3, 5-ジヨードベンゼンスルホンアミド、N-n-ドデシル-3, 5-ジヨードベンゼンスルホンアミド、N-n-イコシル-3, 5-ジヨードベンゼンスルホンアミド、

【 0 0 3 1 】

2, 4-ジクロロベンゼンスルホン酸(2, 2-ジメチルプロピル)、2, 4-ジブロベンゼンスルホン酸(2, 2-ジメチルプロピル)、2, 4-ジヨードベンゼンスルホン酸(2, 2-ジメチルプロピル)、2, 4-ジクロロ-5-メチルベンゼンスルホン酸(2, 2-ジメチルプロピル)、2, 5-ジクロロ-4-メチルベンゼンスルホン酸(2, 2-ジメチルプロピル)、2, 4-ジブロモ-5-メチルベンゼンスルホン酸(2, 2-ジメチルプロピル)、2, 5-ジブロモ-4-メチルベンゼンスルホン酸(2, 2-ジメチルプロピル)、2, 4-ジヨード-5-メチルベンゼンスルホン酸(2, 2-ジメチルプロピル)、2, 5-ジヨード-4-メチルベンゼンスルホン酸(2, 2-ジメチルプロピル)、2, 4-ジクロロ-5-メトキシベンゼンスルホン酸(2, 2-ジメチルプロピル)、2, 5-ジクロロ-4-メトキシベンゼンスルホン酸(2, 2-ジメチルプロピル)、2, 4-ジブロモ-5-メトキシベンゼンスルホン酸(2, 2-ジメチルプロピル)、2, 5-ジブロモ-4-メトキシベンゼンスルホン酸(2, 2-ジメチルプロピル)、2, 4-ジヨード-5-メトキシベンゼンスルホン酸(2, 2-ジメチルプロピル)、2, 5-ジヨード-4-メトキシベンゼンスルホン酸(2, 2-ジメチルプロピル)、1-(2, 5-ジクロロベンゼンスルホニル)ピロリジン等が挙げられる。

(0 0 3 2)

10

20

30

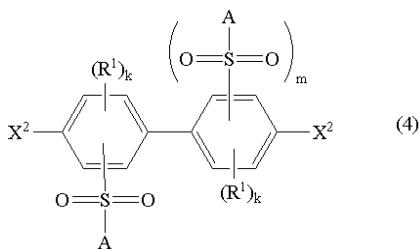
40

50

なかでも、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸(2,2-ジメチルプロピル)、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸イソブチル、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸シクロヘキシル、N,N-ジエチル-2,5-ジクロロベンゼンスルホンアミド及びN-n-ドデシル-2,5-ジクロロベンゼンスルホンアミド、2,5-ジプロモベンゼンスルホン酸(2,2-ジメチルプロピル)、2,5-ジプロモベンゼンスルホン酸イソブチル、2,5-ジプロモベンゼンスルホン酸シクロヘキシル、N,N-ジエチル-2,5-ジプロモベンゼンスルホンアミド、N-n-ドデシル-2,5-ジプロモベンゼンスルホンアミドが好ましい。

【0033】

次に、式(4)



(式中、A、R¹、k、m及びX²は上記と同一の意味を表わす。)

で示されるジハロゲノビフェニル化合物としては、

例えば、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジメチル、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジエチル、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n-プロピル)、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n-ブチル)、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジイソブチル、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル)、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジシクロヘキシル、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n-オクチル)、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n-ペンタデシル)、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n-イコシル)、

【0034】

N,N-ジメチル-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N,N-ジエチル-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N,N-ジ(n-プロピル)-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N,N-ジイソブチル-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N,N-ジ(n-ブチル)-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N-ジ(2,2-ジメチルプロピル)-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N-ジ(n-オクチル)-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N-ジ(n-ドデシル)-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N-ジ(n-イコシル)-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N,N-ジフェニル-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、

【0035】

3,3'-ジメチル-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル)、5,5'-ジメチル-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル)、6,6'-ジメチル-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル)、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル)、5,5'-ジメトキシ-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル)、6,6'-ジメトキシ-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル)、

10

20

30

40

50

クロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル)、3,3'-ジフェニル-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル)、3,3'-ジアセチル-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル)、5,5'-ジアセチル-4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル)、

【0036】

4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジメチル、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジエチル、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジイソプロピル、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n - プロピル)、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジイソブチル、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジイソブチル、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル)、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジシクロヘキシル、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n - オクチル)、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n - ペンタデシル)、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(n - イコシル)、

【0037】

N,N-ジメチル-4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N,N-ジエチル-4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N,N-ジ(n - プロピル)-4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N,N-ジイソプロピル-4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N,N-ジ(n - ブチル)-4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N,N-ジイソブチル-4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N,N-ジ(2,2-ジメチルプロピル)-4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N-ジ(n - オクチル)-4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N-ジ(n - ドデシル)-4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N-ジ(n - イコシル)-4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド、N,N-ジフェニル-4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホンアミド等が挙げられる。

【0038】

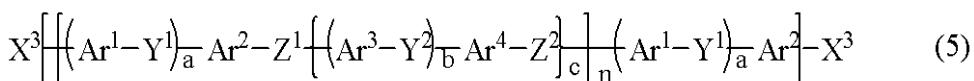
なかでも、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジイソプロピル、4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル)、4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジイソプロピル及び4,4'-ジブロモビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル)が好ましい。

【0039】

ジハロベンゼン化合物(3)及びジハロゲノビフェニル化合物(4)は、通常、対応する酸クロライドとアルコールを塩基存在下で反応させることにより得られる。酸クロライドは市販されているものを用いてもよいし、例えば、B u l l . S o c . C h i m . F r . , 4,49(1931), 1047-1049等に記載の公知の方法に準じて製造したものを用いてもよい。

【0040】

前記式(1)又は式(3)又は式(4)で示されるモノマーには、式(5)



(式中、a、b及びcは同一又は相異なって、0又は1を表わし、nは5以上の整数を表わす。Ar¹、Ar²、Ar³及びAr⁴は同一又は相異なって、2価の芳香族基を表わす。ここで、2価の芳香族基は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基及び炭素数6~20のアリールオキシ基からなる群から選

10

20

30

40

50

ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基；フッ素原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数1～20のアルコキシ基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基及び炭素数6～10のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基；

フッ素原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基及び炭素数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数6～20のアリールオキシ基；及び、

フッ素原子、シアノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基及び炭素数6～20のアリールオキシ基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい炭素数2～20のアシル基からなる群から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換されていてもよい。

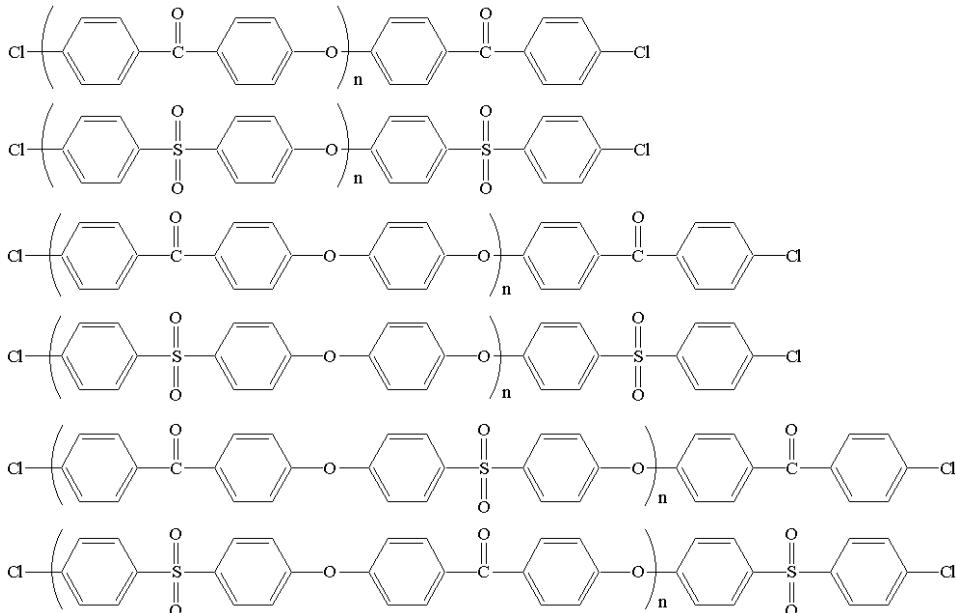
Y¹及びY²は同一又は相異なって、単結合、カルボニル基、スルホニル基、2,2-イソプロピリデン基、2,2-ヘキサフルオロイソプロピリデン基又はフルオレン-9,9-ジイル基を表わす。

Z¹及びZ²は同一又は相異なって、酸素原子又は硫黄原子を表わす。X³は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わす。)

で示されるジハロゲノアリール化合物を混合して用いても良い。

【0041】

かかるジハロゲノアリール化合物(5)としては、例えば、下記に示す化合物及び下記に示す化合物の両末端の塩素原子が臭素原子に代わった化合物等が挙げられる。



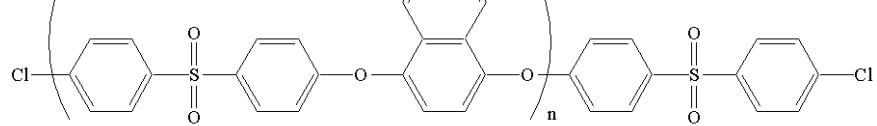
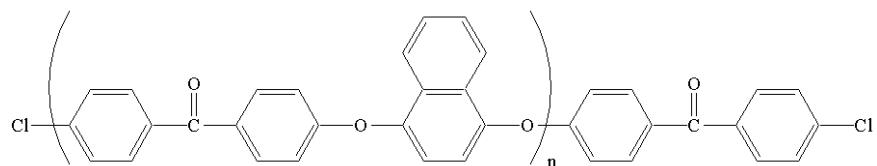
【0042】

10

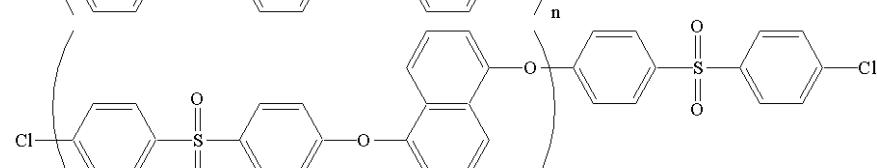
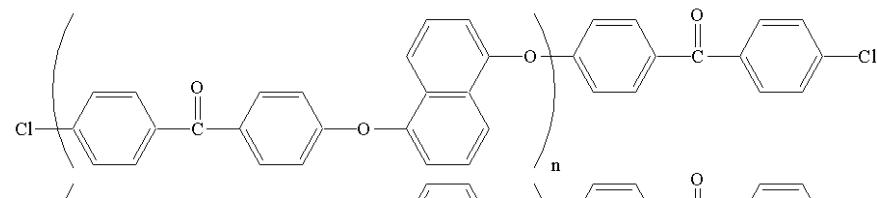
20

30

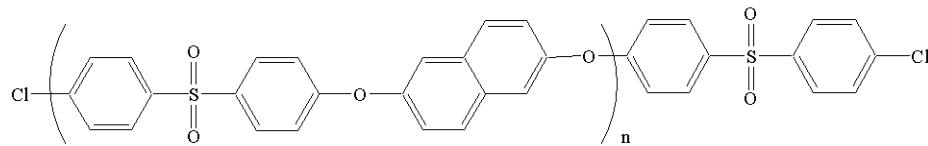
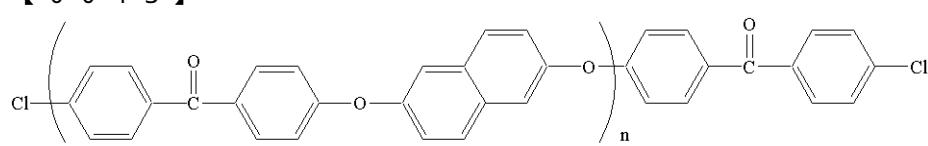
40



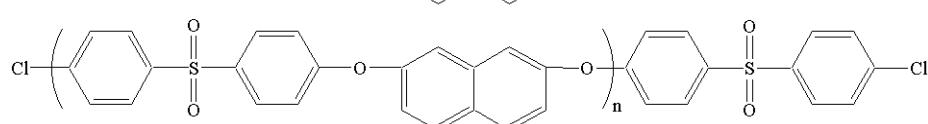
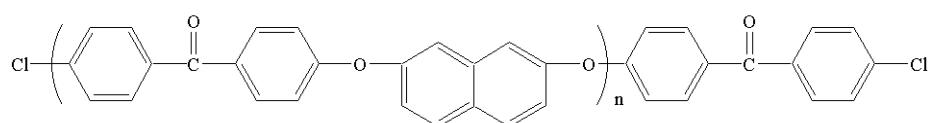
10



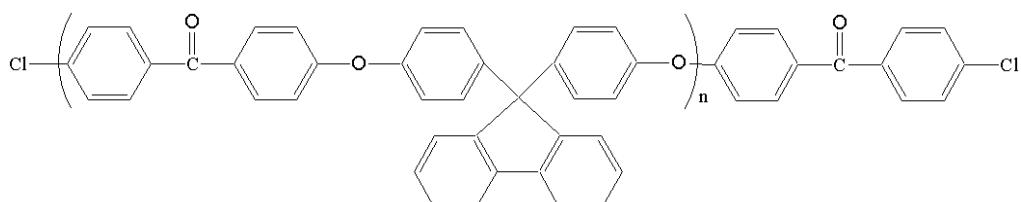
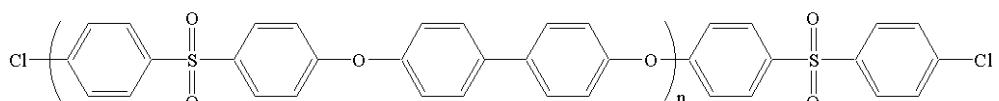
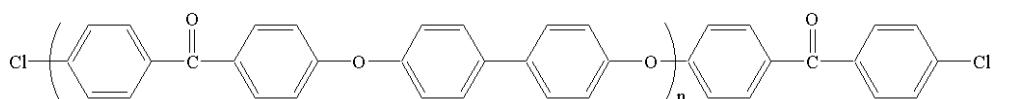
20



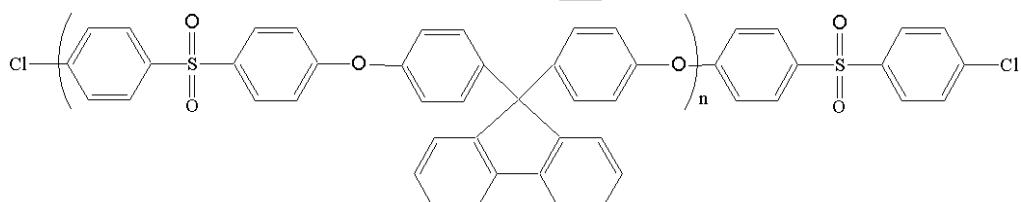
30



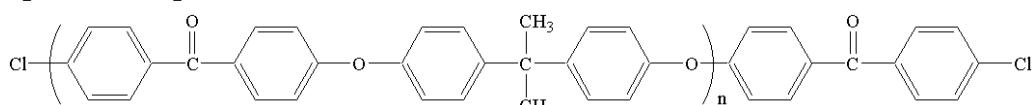
【 0 0 4 3 】



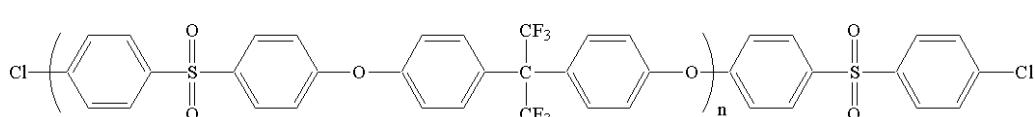
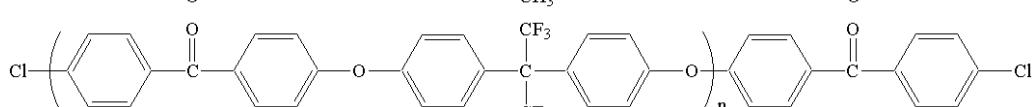
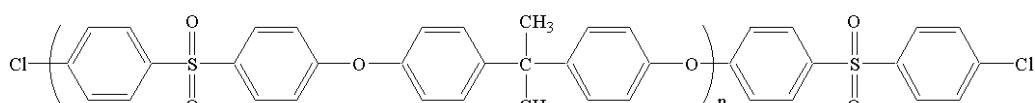
10



【 0 0 4 5 】

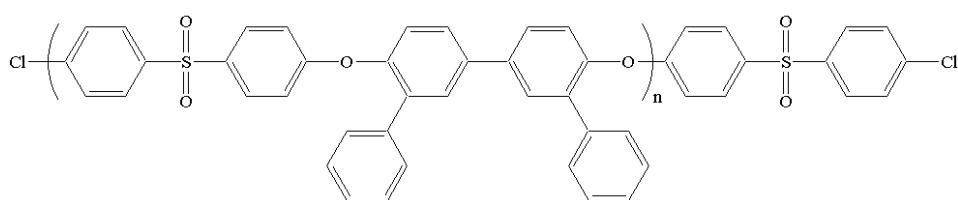
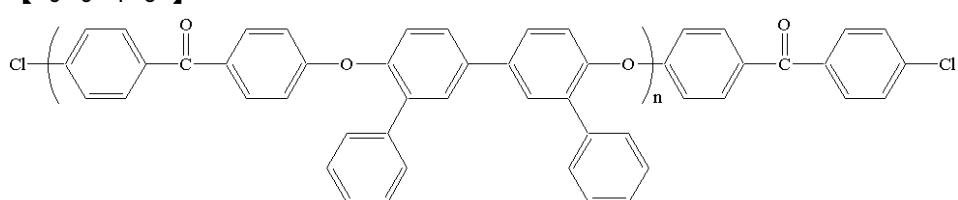


20



30

【 0 0 4 6 】



40

【 0 0 4 7 】

かかるジハロゲノアリール化合物(5)は、例えば、日本特許第2745727号公報等の公知の方法に準じて製造したもの用いてもよいし、市販されているものを用いてもよい。市販されているものとしては、例えば、住友化学株式会社製スミカエクセルPES等が挙げられる。

ジハロゲノアリール化合物(5)としては、ポリスチレン換算の重量平均分子量が2,000以上のものを用いることが好ましく、3,000以上であるものがより好ましい。

50

【0048】

次に、重合物であるポリアリーレンの製造方法について説明する。

まず、ハロゲン化ニッケル及び2座室素配位子と溶媒から成る混合物（以下、溶液Aと略す）の調製方法について述べる。

ハロゲン化ニッケルとしては、フッ化ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル等の2価ニッケル化合物が挙げられ、塩化ニッケルが好ましい。

【0049】

ハロゲン化ニッケルの使用量が少ないと、分子量の小さいポリアリーレンが得られやすく、また、使用量が多いと、分子量の大きいポリアリーレンが得られやすいため、目的とするポリアリーレンの分子量に応じて、ニッケル化合物の使用量を決めればよい。ニッケル化合物の使用量は、通常、芳香族モノマー1モルに対して、0.4～5モルである。

10

【0050】

含窒素二座配位子としては、2,2'-ビピリジン、1,10-フェナントロリン、メチレンビスオキサゾリン、N,N'-テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられ、2,2'-ビピリジンが好ましい。含窒素二座配位子を用いる場合のその使用量は、ニッケル化合物1モルに対して、通常0.2～2モル、好ましくは1～1.5モルである。

【0051】

溶液Aは、ハロゲン化ニッケル又は2座室素配位子が溶媒に溶解し難い場合はスラリー状であっても良いし、均一溶液であっても良い。

20

【0052】

溶液Aの溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル溶媒；ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。かかる溶媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。なかでも、非プロトン性極性溶媒が好ましく、ジメチルスルホキシドがより好ましい。溶媒の使用量は、特に制限はないが、モノマー組成物中のモノマーに対して、通常1～100重量倍、好ましくは3～50重量倍である。

【0053】

次に、芳香族モノマーと亜鉛と溶媒から成る混合物（以下、溶液Bと略す）の調製方法について述べる。

30

亜鉛は、通常粉末状のものが用いられる。亜鉛の使用量は、芳香族モノマー1モルに対して、通常1モル以上であり、その上限は特に制限されないが、多すぎると、重合反応後の後処理が面倒になり、また経済的にも不利になるため、実用的には10モル以下、好ましくは5モル以下である。

【0054】

溶液Bは、亜鉛が溶解し難いためにスラリー状であるが、芳香族モノマーは溶解した状態が好ましい。

【0055】

溶液Bの溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル溶媒；ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド等の非プロトン性極性溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素溶媒等が挙げられる。かかる溶媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。なかでも、エーテル溶媒及び非プロトン性極性溶媒が好ましく、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン及びN,N-ジメチルアセトアミドがより好ましい。溶媒の使用量は、多すぎると、分子量の小さなポリアリーレンが得られやすく、少なすぎると、反応混合物の性状が悪くなりやすいため、モノマー組成物中のモノマーに対して、通常1～100重量倍、好ましくは3～50重量倍である。

40

【0056】

50

溶液A及び溶液Bの温度は通常0～250の範囲であるが、温度が低すぎると反応が開始しにくい傾向にあり、温度が高すぎると反応開始直後の発熱が大きく温度制御が困難になるため、30～100が好ましく、40～80が特に好ましい。

【0057】

溶液Aと溶液Bの混合順序は問わないが、溶液Bに対して溶液Aを混合する方が好ましい。この時、混合に要する時間は10分以内が好ましく、5分以内が特に好ましい。

【0058】

混合後の重合温度は、通常0～250であり、好ましくは30～100である。重合時間は、通常0.5～48時間である。

【0059】

重合反応終了後、例えば、生成したポリアリーレンを溶解しにくい溶媒と反応混合物を混合してポリアリーレンを析出させ、析出したポリアリーレンを濾過により、反応混合物から分離することにより、ポリアリーレンを取り出すことができる。生成したポリアリーレンを溶解しない溶媒もしくは溶解しにくい溶媒と反応混合物を混合した後、塩酸等の酸の水溶液を加え、析出したポリアリーレンを濾過により、反応混合物から分離してもよい。得られたポリアリーレンの分子量や構造は、ゲル浸透クロマトグラフィ、NMR等の通常の分析手段により分析することができる。生成したポリアリーレンを溶解しない溶媒もしくは溶解しにくい溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、アセトニトリル等が挙げられ、水及びメタノールが好ましい。

10

【実施例】

20

【0060】

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。得られたポリアリーレンを、ゲル浸透クロマトグラフィにより分析(分析条件は下記のとおり)し、分析結果からポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)を算出した。

<分析条件>

測定装置: CTO-10A(株式会社島津製作所製)

カラム: TSK-GEL(東ソー株式会社製)

カラム温度: 40

移動相: 臭化リチウム含有N,N-ジメチルアセトアミド(臭化リチウム濃度: 1.0 mol/dm³)

30

流量: 0.5 mL/分

30

検出波長: 300 nm

【0061】

【実施例1】

無水塩化ニッケル0.162gとジメチルスルホキシド1.5mLとを混合し、内温70に調整した。これに、2,2'-ビピリジン0.215gを加え、同温度で10分攪拌し、溶液Aを調製した。

N,N-ジエチル-2,5-ジクロロ安息香酸メチル0.103gをジメチルスルホキシド0.5mLに溶解させて得られた溶液に、亜鉛粉末0.123gを加え、70に調整し、溶液Bを調製した。これに、前記溶液Aを注ぎ込み、70で4時間重合反応を行った。以上の方針により得られたポリマーの分子量は9,400g/molのMw及び5,000g/molのMnを示した。

40

【0062】

【実施例2】

無水塩化ニッケル0.162gとジメチルスルホキシド1.5mLとを混合し、内温70に調整した。これに、2,2'-ビピリジン0.215gを加え、同温度で10分攪拌し、溶液Aを調製した。

2,5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン0.172gをジメチルスルホキシド0.5mLに溶解させて得られた溶液に、亜鉛粉末0.123gを加え、70に調

50

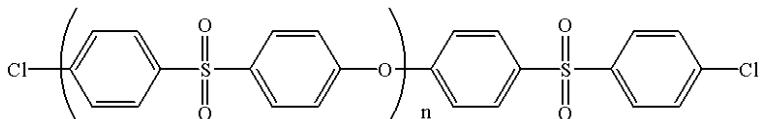
整し、溶液Bを調製した。これに、前記溶液Aを注ぎ込み、70で4時間重合反応を行った。以上のように得られたポリマーの分子量は28,100g/molのMw及び9,100g/molのMnを示した。

【0063】

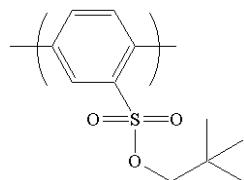
[実施例3]

無水塩化ニッケル1.62gとジメチルスルホキシド15mLとを混合し、内温70に調整した。これに、2,2'-ビピリジン2.15gを加え、同温度で10分攪拌し、ニッケル含有溶液を調製した。

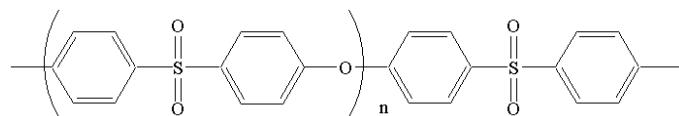
2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸(2,2-ジメチルプロピル)1.49gと下記式



で示されるスミカエクセルPES 5200P(住友化学株式会社製; Mw = 94,000、Mn = 40,000:上記分析条件で測定)0.50gとをジメチルスルホキシド5mLに溶解させて得られた溶液に、亜鉛粉末1.23gを加え、70に調整した。これに、前記ニッケル含有溶液を注ぎ込み、70で4時間重合反応を行った。反応混合物をメタノール60mL中に加え、次いで、6mol/L塩酸60mLを加え、1時間攪拌した。析出した固体を濾過により分離し、乾燥し、灰白色の下記



で示される繰り返し単位と下記



で示されるセグメントとを含むポリアリーレン1.62gを得た。収率: 99%。

Mw = 191,000、Mn = 69,000。

¹H-NMR(CDCl₃, (ppm)): 0.80-1.05(br), 3.80-3.89(br), 7.25(d), 7.97(d), 7.00-8.50(c)

【0064】

[実施例4]

無水塩化ニッケル3.89gとジメチルスルホキシド36mLとを混合し、内温70に調整した。これに、2,2'-ビピリジン5.15gを加え、同温度で10分攪拌し、ニッケル含有溶液を調製した。

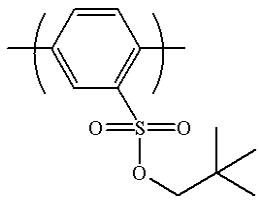
2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸(2,2-ジメチルプロピル)3.57gをジメチルスルホキシド12mLに溶解させて得られた溶液に、亜鉛粉末2.94gを加え、70に調整した。これに、前記ニッケル含有溶液を注ぎ込み、70で4時間重合反応を行った。反応混合物をメタノール120mL中に加え、次いで、6mol/L塩酸120mLを加え、1時間攪拌した。析出した固体を濾過により分離した。分離した固体を乾燥し、灰白色の下記

10

20

30

40



で示される繰り返し単位のみからなるポリアリーレン 2.7 g を得た。収率: 99%。

$M_w = 201,000$ 、 $M_n = 59,000$

1H -NMR ((CD₃)₂SO, (ppm)) : 0.80 - 1.05 (br), 3.80 - 3.89 (br), 7.00 - 8.50 (c)

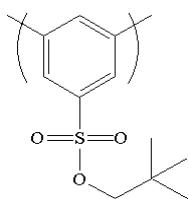
10

【0065】

【実施例 5】

無水塩化ニッケル 0.16 g とジメチルスルホキシド 1.5 mL とを混合し、内温 70 に調整した。これに、2,2'-ビピリジン 0.22 g を加え、同温度で 10 分攪拌し、ニッケル含有溶液を調製した。

3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸 (2,2-ジメチルプロピル) 0.15 g をジメチルスルホキシド 0.5 mL に溶解させて得られた溶液に、亜鉛粉末 0.12 g を加え、70 に調整した。これに、前記ニッケル含有溶液を注ぎ込み、70 で 4 時間重合反応を行い、下記



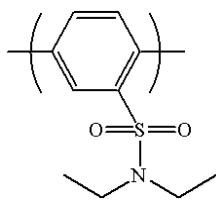
20

で示される繰り返し単位のみからなるポリアリーレンを含む反応混合物を得た。ポリアリーレンの M_w は 199,000、 M_n は 93,000 であった。

【0066】

【実施例 6】

実施例 5 において、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸 (2,2-ジメチルプロピル) 0.15 g に代えて、N,N-ジエチル-2,5-ジクロロベンゼンスルホンアミド 0.14 g を用いた以外は実施例 5 と同様に実施して、下記



30

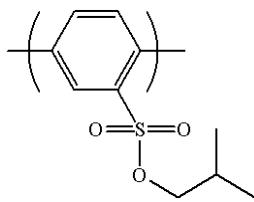
で示される繰り返し単位のみからなるポリアリーレンを含む反応混合物を得た。ポリアリーレンの M_w は 7,200、 M_n は 2,700 であった。

【0067】

【実施例 7】

実施例 5 において、3,5-ジクロロベンゼンスルホン酸 (2,2-ジメチルプロピル) 0.15 g に代えて、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸イソブチル 0.14 g を用いた以外は実施例 5 と同様に実施して、下記

40



で示される繰り返し単位のみからなるポリアリーレンを含む反応混合物を得た。ポリアリーレンの M_w は 7,400、 M_n は 4,500 であった。

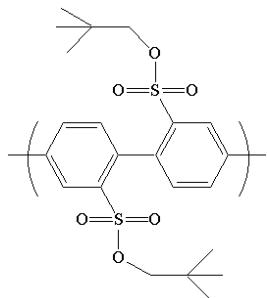
【0068】

[実施例 8]

10

無水塩化ニッケル 6.5 mg とジメチルスルホキシド 0.8 mL とを混合し、内温 60 に調整した。これに、2,2'-ビピリジン 8.6 mg を加え、同温度で 10 分攪拌し、ニッケル含有溶液を調製した。

4,4'-ジクロロビフェニル-2,2'-ジスルホン酸ジ(2,2-ジメチルプロピル) 10.5 mg をジメチルスルホキシド 0.8 mL に溶解させて得られた溶液に、亜鉛粉末 4.9 mg を加え、60 に調整した。これに、前記ニッケル含有溶液を注ぎ込み、70 で 4 時間重合反応を行い、下記



20

で示される繰り返し単位のみからなるポリアリーレンを含む反応混合物を得た。ポリアリーレンの M_w は、217,000、 M_n は 49,000 であった。

【0069】

[比較例 1]

無水塩化ニッケル 0.77 g と 2,2'-ビピリジン 1.02 g と亜鉛粉末 0.58 g をジメチルスルホキシド 7.0 mL に混合し、内温 70 に調整した(溶液 1)。

30

2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸(2,2-ジメチルプロピル) 0.70 g をジメチルスルホキシド 3.5 mL に溶解させて得られた溶液を 70 に調整し、溶液 1 に注ぎ込み、70 で 4 時間重合反応を行った。以上の方法により得られたポリマーの分子量は 4,200 g/mol の M_w 及び 3,700 g/mol の M_n を示した。