



(10) 申请公布号 CN 118973984 A

(43) 申请公布日 2024.11.15

(21) 申请号 202380025362.3

(22) 申请日 2023.03.03

(30) 优先权数据

2022-033684 2022.03.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/008125 2023.03.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/167321 JA 2023.09.07

(71) 申请人 国立大学法人北海道大学

地址 日本国北海道札幌市北区北8条西5丁目

(72) 发明人 伊藤肇 久保田浩司

(74) 专利代理机构 北京连和连知识产权代理有限公司 11278

专利代理师 刘小峰 杨帆

(51) Int.Cl.

C07B 61/00 (2006.01)

C07B 37/04 (2006.01)

C07C 41/30 (2006.01)

C07C 43/20 (2006.01)

C07C 43/205 (2006.01)

C07C 43/21 (2006.01)

C07C 43/215 (2006.01)

C07C 45/68 (2006.01)

C07C 49/517 (2006.01)

C07C 49/84 (2006.01)

C07F 9/50 (2006.01)

C08G 65/327 (2006.01)

权利要求书5页 说明书50页 附图1页

(54) 发明名称

机械化学反应应用添加剂、机械化学方法、配位体化合物及络合物

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种机械化学反应应用添加剂,其可在空气下操作且易于合成,在机械化学反应时使用可提高机械化学反应的活性,可在温和的条件下适用于广泛的基质。作为解决方法,本发明提供一种机械化学反应应用添加剂,其特征在于,至少含有配位体化合物(Lx)或其盐,所述配位体化合物(Lx)为磷系化合物、联吡啶系化合物及N-杂环卡宾系化合物中的1种以上,所述配位体化合物(Lx)在分子中具有高分子链,所述高分子链为聚醚、聚酰胺、聚酯、聚氨酯中的1种以上。

1. 一种机械化学反应用添加剂,其特征在于,

至少含有配位体化合物(Lx)或其盐,

所述配位体化合物(Lx)为磷系化合物、联吡啶系化合物及N-杂环卡宾系化合物中的1种以上,

所述配位体化合物(Lx)在分子中具有高分子链,所述高分子链为聚醚、聚酰胺、聚酯、聚氨酯中的1种以上。

2. 根据权利要求1所述的机械化学反应用添加剂,其特征在于,进一步含有金属化合物。

3. 一种机械化学反应用添加剂,其特征在于,

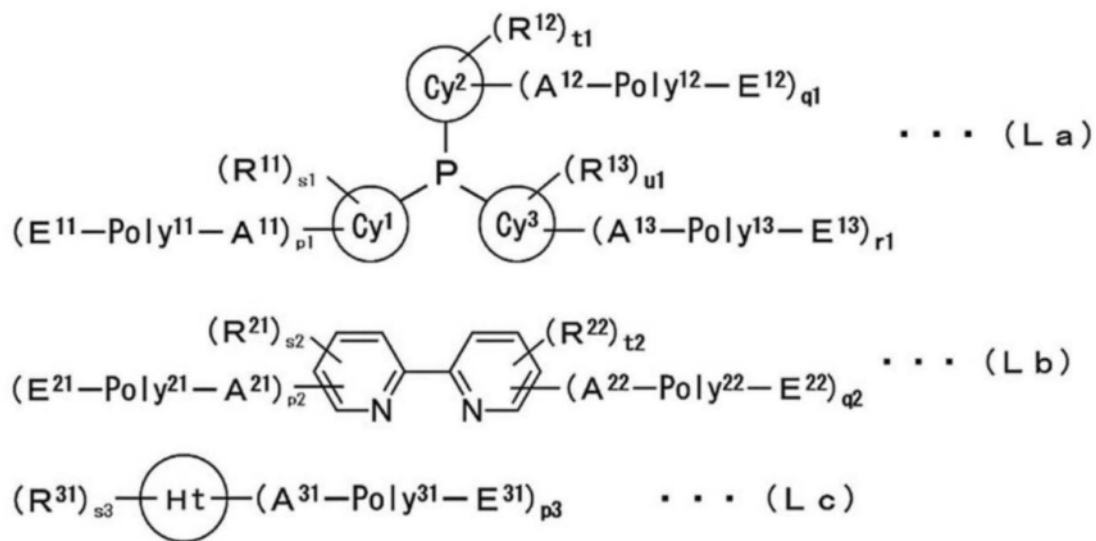
至少含有由配位体化合物(Lx)或其盐和金属原子构成的络合物,

所述配位体化合物(Lx)为磷系化合物、联吡啶系化合物及N-杂环卡宾系化合物中的1种以上,

所述配位体化合物(Lx)在分子中具有高分子链,所述高分子链为聚醚、聚酰胺、聚酯、聚氨酯中的1种以上。

4. 根据权利要求1或3所述的机械化学反应用添加剂,其特征在于,所述配位体化合物(Lx)由下述的结构(La)、(Lb)或(Lc)所表示;

[化1]

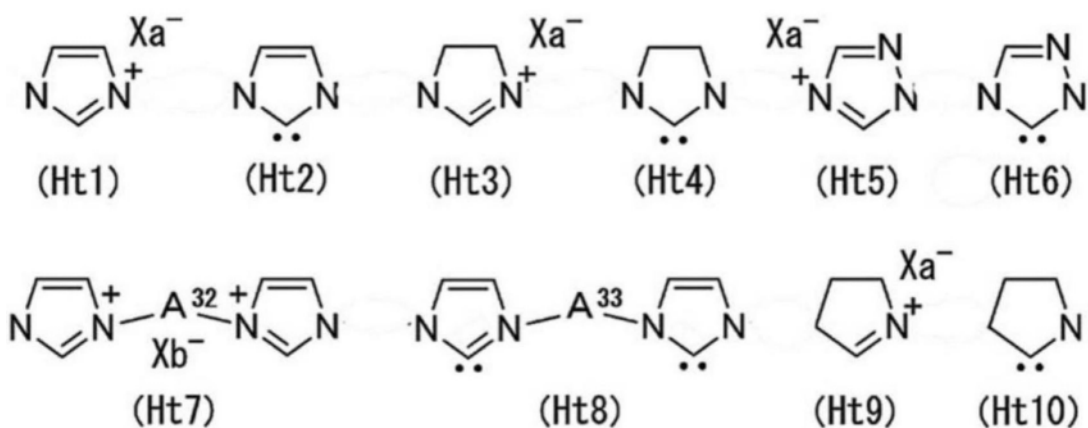


式(La)、(Lb)及(Lc)中的各基团如以下所示:

Cy¹、Cy²、Cy³各自独立地为选自碳原子数6~30的芳香族烃基、碳原子数1~20的脂肪族烃基、碳原子数3~20的脂环族烃基及碳原子数1~20的杂环基中的基团,其中碳原子数1~20的杂环基中的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上,杂原子有多个时,互相可相同也可不同;

Ht为下述式(Ht1)~(Ht10)中任一个所表示的基团;

[化2]



R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{31} 各自独立地为选自碳原子数1~24的烷基、碳原子数1~24的烷氧基、碳原子数1~24的烷硫基、碳原子数3~24的环烷基、碳原子数2~24的烯基、碳原子数2~24的炔基、碳原子数6~24的芳基、碳原子数6~24的芳氧基、碳原子数6~24的芳硫基、碳原子数3~24的杂芳基、碳原子数1~24的酰基、碳原子数0~24的氨基、卤素基、氰基、硝基、羟基、巯基及羧基中的基团,其中碳原子数3~24的杂芳基中的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上,杂原子有多个时,互相可相同也可不同, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{31} 有多个时,互相可相同也可不同;

A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 各自独立地为直接键合、选自碳原子数1~24的亚烷基、碳原子数3~24的环亚烷基、碳原子数1~24的亚烯基、碳原子数1~24的亚炔基、碳原子数6~24的亚芳基、碳原子数6~24的亚芳基氧基、碳原子数6~24的亚芳基硫醚基、碳原子数3~24的杂亚芳基、酯基,即-COO-或-OCO-、醚基、硫醚基、酰胺基、氨基甲酸酯基、碳酸酯基及碳原子数0~24的胺基中的基团,也可为2种以上键合的基团,其中碳原子数3~24的杂亚芳基的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上,杂原子有多个时,互相可相同也可不同, A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 有多个时,互相可相同也可不同;

$Poly^{11}$ 、 $Poly^{12}$ 、 $Poly^{13}$ 、 $Poly^{21}$ 、 $Poly^{22}$ 、 $Poly^{31}$ 各自独立地为选自聚醚、聚酰胺、聚酯及聚氨酯中的1种以上的高分子链, $Poly^{11}$ 、 $Poly^{12}$ 、 $Poly^{13}$ 、 $Poly^{21}$ 、 $Poly^{22}$ 、 $Poly^{31}$ 有多个时,互相可相同也可不同;

E^{11} 、 E^{12} 、 E^{13} 、 E^{21} 、 E^{22} 、 E^{31} 各自独立地为选自碳原子数1~24的烷基、碳原子数1~24的烷氧基、碳原子数1~24的烷硫基、碳原子数3~24的环烷基、碳原子数2~24的烯基、碳原子数2~24的炔基、碳原子数6~24的芳基、碳原子数6~24的芳氧基、碳原子数6~24的芳硫基、碳原子数3~24的杂芳基、碳原子数1~24的酰基、碳原子数0~24的氨基、卤素基、氰基、硝基、羟基、巯基及羧基中的基团,其中碳原子数3~24的杂芳基的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上,杂原子有多个时,互相可相同也可不同, E^{11} 、 E^{12} 、 E^{13} 、 E^{21} 、 E^{22} 、 E^{31} 有多个时,互相可相同也可不同;

Xa^- 为1价的阴离子, Xb^- 为2价的阴离子,或为2个1价的阴离子;

$p1$ 、 $q1$ 、 $r1$ 、 $s1$ 、 $t1$ 、 $u1$ 各自独立地为0或1以上的整数,且 $p1+q1+r1 \geq 1$,进一步, $p1+s1$ 为0或 Cy^1 基中可取代的位的个数以下的整数, $q1+t1$ 为0或 Cy^2 基中可取代的位的个数以下的整数, $r1+u1$ 为0或 Cy^3 基中可取代的位的个数以下的整数;

$p2$ 、 $q2$ 、 $s2$ 、 $t2$ 各自独立地为0或1以上的整数,且 $p2+q2 \geq 1$ 、 $4 \geq p2+s2 \geq 0$ 、 $4 \geq q2+t2 \geq 0$;

p3为1以上的整数,s3为0或1以上的整数,进一步,p3+s3为Ht基中的可取代的位的个数以下的整数;

就各1个以上的 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 而言,也可2个以上键合形成碳环或杂环;

就各1个以上的 R^{21} 、 R^{22} 、 A^{21} 、 A^{22} 而言,也可2个以上键合形成碳环或杂环;

就各1个以上的 R^{31} 、 A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 而言,也可2个以上键合形成碳环或杂环;

式(La)、(Lb)及(Lc)中的 Cy^1 、 Cy^2 、 Cy^3 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{31} 、 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 、 E^{11} 、 E^{12} 、 E^{13} 、 E^{21} 、 E^{22} 、 E^{31} 也可各自独立地具有取代基,各基团中的取代基为选自碳原子数1~24的烷基、碳原子数1~24的烷氧基、碳原子数1~24的烷硫基、碳原子数3~24的环烷基、碳原子数2~24的烯基、碳原子数2~24的炔基、碳原子数6~24的芳基、碳原子数6~24的芳氧基、碳原子数6~24的芳硫基、碳原子数3~24的杂芳基、碳原子数1~24的酰基、碳原子数0~24的氨基、卤素基、氰基、硝基、羟基、巯基及羧基中的基团,有多个时,互相可相同也可不同,其中碳原子数3~24的杂芳基的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上,杂原子有多个时,互相可相同也可不同。

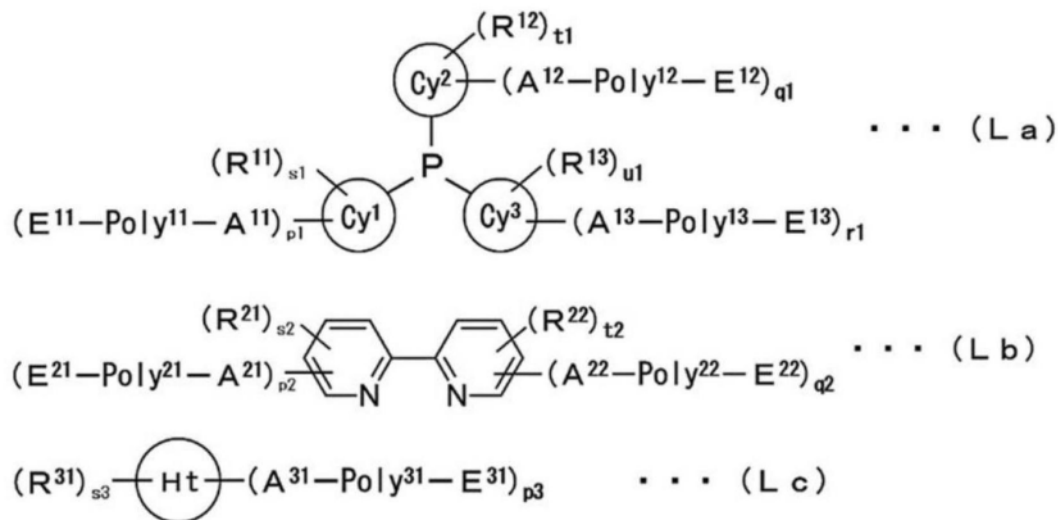
5. 根据权利要求1或3所述的机械化学反应应用添加剂,其特征在于,所述高分子链为聚亚烷基醚。

6. 根据权利要求2或3所述的机械化学反应应用添加剂,其特征在于,所述金属化合物中所含的金属原子或所述络合物中所含的金属原子为选自Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Pd、Ag、Re、Ir、Pt、Pb、Bi、Al、Sn中的1种以上。

7. 一种机械化学反应方法,其特征在于,使用权利要求1或3所述的机械化学反应应用添加剂。

8. 一种配位体化合物(Ly)或其盐,其特征在于,由下述的结构(La)、(Lb)或(Lc)所表示;

[化3]

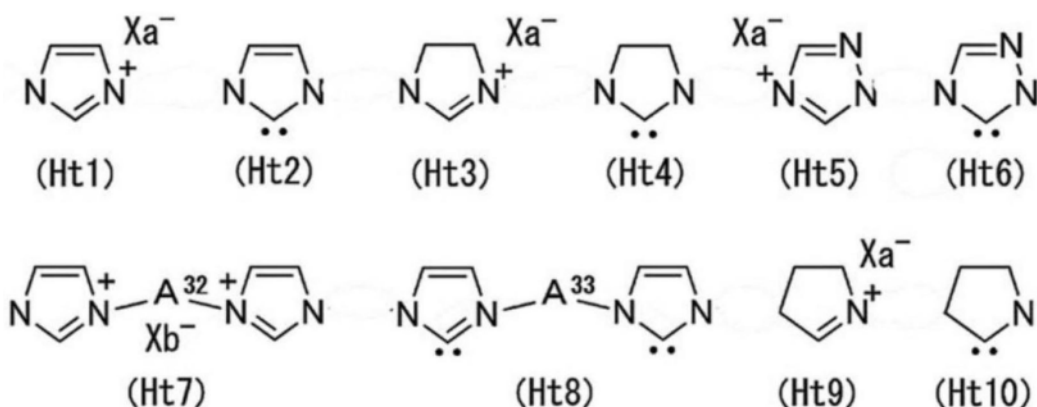


式(La)、(Lb)及(Lc)中的各基团如以下所示:

Cy^1 、 Cy^2 、 Cy^3 各自独立地为选自碳原子数6~30的芳香族烃基、碳原子数1~20的脂肪族烃基、碳原子数3~20的脂环族烃基及碳原子数1~20的杂环基中的基团,其中碳原子数1~20的杂环基的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上,杂原子有多个时,互相可相同也可不同;

Ht为下述式(Ht1)~(Ht7)中任一一个所表示的基团；

[化4]



R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{31} 各自独立地为选自碳原子数1~24的烷基、碳原子数1~24的烷氧基、碳原子数1~24的烷硫基、碳原子数3~24的环烷基、碳原子数2~24的烯基、碳原子数2~24的炔基、碳原子数6~24的芳基、碳原子数6~24的芳氧基、碳原子数6~24的芳硫基、碳原子数3~24的杂芳基、碳原子数1~24的酰基、碳原子数0~24的氨基、卤素基、氰基、硝基、羟基、巯基及羧基中的基团，其中碳原子数3~24的杂芳基的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上，杂原子有多个时，互相可相同也可不同， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{31} 有多个时，互相可相同也可不同；

A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 各自独立地为直接键合、选自碳原子数1~24的亚烷基、碳原子数3~24的环亚烷基、碳原子数1~24的亚烯基、碳原子数1~24的亚炔基、碳原子数6~24的亚芳基、碳原子数6~24的亚芳基氧基、碳原子数6~24的亚芳基硫醚基、碳原子数3~24的杂亚芳基、酯基，即-COO-或-OCO-、醚基、硫醚基、酰胺基、氨基甲酸酯基、碳酸酯基及碳原子数0~24的胺基中的基团，也可为2种以上键合的基团，其中碳原子数3~24的杂亚芳基的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上，杂原子有多个时，互相可相同也可不同， A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 有多个时，互相可相同也可不同；

$Poly^{11}$ 、 $Poly^{12}$ 、 $Poly^{13}$ 、 $Poly^{21}$ 、 $Poly^{22}$ 、 $Poly^{31}$ 各自独立地为选自聚醚、聚酰胺、聚酯及聚氨酯中的1种以上的高分子链， $Poly^{11}$ 、 $Poly^{12}$ 、 $Poly^{13}$ 、 $Poly^{21}$ 、 $Poly^{22}$ 、 $Poly^{31}$ 有多个时，互相可相同也可不同；

E^{11} 、 E^{12} 、 E^{13} 、 E^{21} 、 E^{22} 、 E^{31} 各自独立地为选自碳原子数1~24的烷基、碳原子数1~24的烷氧基、碳原子数1~24的烷硫基、碳原子数3~24的环烷基、碳原子数2~24的烯基、碳原子数2~24的炔基、碳原子数6~24的芳基、碳原子数6~24的芳氧基、碳原子数6~24的芳硫基、碳原子数3~24的杂芳基、碳原子数1~24的酰基、碳原子数0~24的氨基、卤素基、氰基、硝基、羟基、巯基及羧基中的基团，其中碳原子数3~24的杂芳基的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上，杂原子有多个时，互相可相同也可不同， E^{11} 、 E^{12} 、 E^{13} 、 E^{21} 、 E^{22} 、 E^{31} 有多个时，互相可相同也可不同；

Xa^- 为1价的阴离子， Xb^- 为2价的阴离子，或为2个1价的阴离子；

$p1$ 、 $q1$ 、 $r1$ 、 $s1$ 、 $t1$ 、 $u1$ 各自独立地为0或1以上的整数，且 $p1+q1+r1 \geq 1$ ，进一步， $p1+s1$ 为0或 Cy^1 基中可取代的位的个数以下的整数， $q1+t1$ 为0或 Cy^2 基中可取代的位的个数以下的整数， $r1+u1$ 为0或 Cy^3 基中可取代的位的个数以下的整数；

p_2, q_2, s_2, t_2 各自独立地为0或1以上的整数,且 $p_2 + q_2 \geq 1, 4 \geq p_2 + s_2 \geq 0, 4 \geq q_2 + t_2 \geq 0$;

p_3 为1以上的整数, s_3 为0或1以上的整数,进一步, $p_3 + s_3$ 为Ht基中的可取代的位的个数以下的整数;

就各1个以上的 $R^{11}, R^{12}, R^{13}, A^{11}, A^{12}, A^{13}$ 而言,也可2个以上键合形成碳环或杂环;

就各1个以上的 $R^{21}, R^{22}, A^{21}, A^{22}$ 而言,也可2个以上键合形成碳环或杂环;

就各1个以上的 $R^{31}, A^{31}, A^{32}, A^{33}$ 而言,也可2个以上键合形成碳环或杂环;

式(La)、(Lb)及(Lc)中的 $Cy^1, Cy^2, Cy^3, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{21}, R^{22}, R^{31}, A^{11}, A^{12}, A^{13}, A^{21}, A^{22}, A^{31}, A^{32}, A^{33}, E^{11}, E^{12}, E^{13}, E^{21}, E^{22}, E^{31}$ 也可各自独立地具有取代基,各基团中的取代基为选自碳原子数1~24的烷基、碳原子数1~24的烷氧基、碳原子数1~24的烷硫基、碳原子数3~24的环烷基、碳原子数2~24的烯基、碳原子数2~24的炔基、碳原子数6~24的芳基、碳原子数6~24的芳氧基、碳原子数6~24的芳硫基、碳原子数3~24的杂芳基、碳原子数1~24的酰基、碳原子数0~24的氨基、卤素基、氰基、硝基、羟基、巯基及羧基中的基团,有多个时,互相可相同也可不同,其中碳原子数3~24的杂芳基的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上,杂原子有多个时,互相可相同也可不同。

9. 一种络合物,其特征在于,至少由权利要求8所述的配位体化合物(Ly)或其盐和金属原子构成。

机械化学反应应用添加剂、机械化学方法、配位体化合物及络合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型的机械化学反应应用添加剂、新型的机械化学反应方法、新型的配位体化合物及新型的络合物。

背景技术

[0002] 作为医药、液晶化合物、有机电致发光化合物、着色材料、能量线吸收材料、信息记录材料、波长转换材料、指示材料、传感器材料、有机发光二极管(OLED)、有机半导体材料等的合成方法之一,例如已知交叉偶联反应。

[0003] 非专利文献1及2中已知使具有离去基的芳香族化合物与芳香族硼酸衍生物等在钯催化剂等金属化合物的存在下发生反应并连接来获得芳香族化合物的交叉偶联反应。且,由于其在合成化学上的重要性,2010年,对铃木章博士、根岸英一博士和Richard Heck博士的“基于钯催化剂的交叉偶联反应的开发”授予诺贝尔化学奖。

[0004] 交叉偶联反应通常需要向有机溶剂中溶解作为起始原料的化合物进行反应,因此需要较大量的有机溶剂。然而,近年来,大量使用有机溶剂可能有在操作者的操作环境及安全性、地球环境保护以及使用后有机溶剂处理时的环境负荷等方面引发问题之虞。因此,需要寻找在操作环境、安全性、地球环境保护和环境负荷等方面不易引发问题的交叉偶联反应方法。

[0005] 非专利文献3中报告了一种实质上不使用有机溶剂,而使用钯催化剂的交叉偶联反应方法。然而,反应例少,在起始原料或反应效率方面有很多需要改善的方面。

[0006] 不使用有机溶剂,直接让反应原料彼此直接接触进行的有机合成反应方法,环境负荷低,在学术和工业上也备受关注。作为这样的有机合成反应方法,机械化学反应方法得到关注。机械化学反应方法为通过磨碎、剪切、冲击、压缩等方法向固体原料施加机械能,活性化固体原料并使其发生反应的方法。

[0007] 本发明者等通过专利文献1提出了一种可实施交叉偶联反应的机械化学反应方法,其可以使用各种化合物作为起始原料,在实质上不使用有机溶剂,在温和的反应条件下,在比较短的时间内,高效地进行反应。该机械化学反应方法能够比较高效地形成选自C-N、C-B、C-C、C-O和C-S键中的化学键,并且可以高收率地获得反应生成物。然而,在该机械化学反应方法中,在基质适用范围、反应效率、反应活性、反应时间等方面仍然存在需要改善的方面。

[0008] 专利文献

专利文献1:国际公开第2020/085396号

非专利文献

非专利文献1:铃木章 有机合成协会志,2005,Vol.63, No.4, 312

非专利文献2:Ruiz-Castillo, P., Buchwald, S.L. Chem. Rev., 2016, Vol.116,

12564

非专利文献3:Howard, J.L., Cao, Q., Browne, D.L. Chem. Sci. 2018, Vol. 9, 3080.

机械化学反应方法利用球磨机等,通过磨碎、剪切、冲击、压缩等向反应原料施加机械能,可以在无溶剂或实质上不使用有机溶剂的条件下进行反应。因此,这种方法能够合成高附加价值的有机分子,同时减少对环境有害的来自有机溶剂的废弃物,因此受到了广泛关注。特别是利用钼等金属化合物(金属催化剂)的机械化学交叉偶联反应,作为解决以往的使用溶剂的溶液系的各种合成课题的新方法,而备受瞩目。

[0009] 然而,机械化学交叉偶联反应中使用的催化剂或配位体等,现状为挪用为溶液系中的交叉偶联反应而开发的催化剂或配位体的状况。

[0010] 本发明旨在解决的课题在于提供一种机械化学反应用添加剂,其可在空气下操作且易于合成,在机械化学反应时使用可提高机械化学反应的活性,可在温和的条件下适用于广泛的基质。

[0011] 本发明旨在解决的其他课题在于提供一种机械化学反应方法,其为无溶剂或实质上不使用有机溶剂,能够在温和的条件下适用于广泛的基质,反应活性高,可在短时间内以高收率得到反应生成物。

[0012] 本发明旨在解决的进一步的课题在于提供一种新型的结构的配位体化合物或其盐、含有该配位体化合物或其盐和金属原子的络合物,其可在空气下操作且易于合成,在机械化学反应中表现高活性,可用于可在温和的条件下适用于广泛的基质的机械化学方法。

[0013] 本发明者等为了解决所述课题进行深入研究,结果发现具有特定结构的新型配位体化合物(Lx)或其盐,可在空气下操作且易于合成,在用于机械化学反应,尤其铃木-宫浦交叉偶联反应中时表现出高活性,从而完成了本发明。该配位体化合物(Lx)或其盐,尤其配位体化合物(Ly)或其盐,与以往用于溶液系交叉偶联反应的配位体化合物相比,表现出非常高的活性。

[0014] 本发明提供以下的机械化学反应用添加剂、机械化学反应方法、新型的配位体化合物(Ly)或其盐及新型的络合物。

[0015] [项1]一种机械化学反应用添加剂,其特征在于,
至少含有配位体化合物(Lx)或其盐,
所述配位体化合物(Lx)为磷系化合物、联吡啶系化合物及N-杂环卡宾系化合物中的1种以上,

所述配位体化合物(Lx)在分子中具有高分子链,所述高分子链为聚醚、聚酰胺、聚酯、聚氨酯中的1种以上。

[0016] [项2]根据项1所述的机械化学反应用添加剂,其特征在于,进一步含有金属化合物。

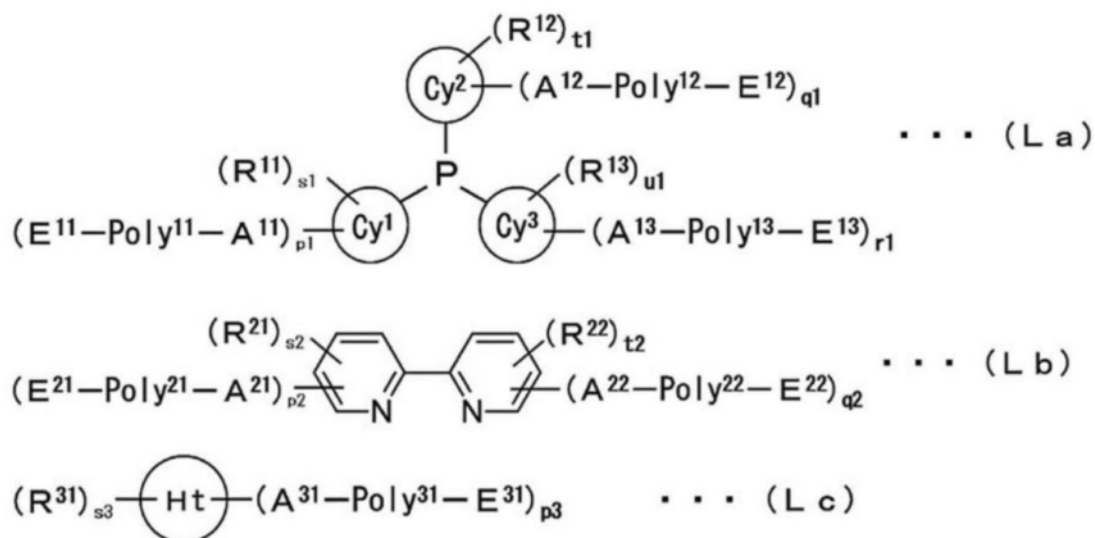
[0017] [项3]一种机械化学反应用添加剂,其特征在于,
至少含有由配位体化合物(Lx)或其盐和金属原子构成的络合物,
所述配位体化合物(Lx)为磷系化合物、联吡啶系化合物及N-杂环卡宾系化合物中的1种以上,

所述配位体化合物(Lx)在分子中具有高分子链,所述高分子链为聚醚、聚酰胺、聚酯、聚氨酯中的1种以上。

[0018] [项4]根据项1~3中任1项所述的机械化学反应用添加剂,其特征在于,所述配位体

化合物(Lx)由下述的结构(La)、(Lb)或(Lc)所表示;

[化1]

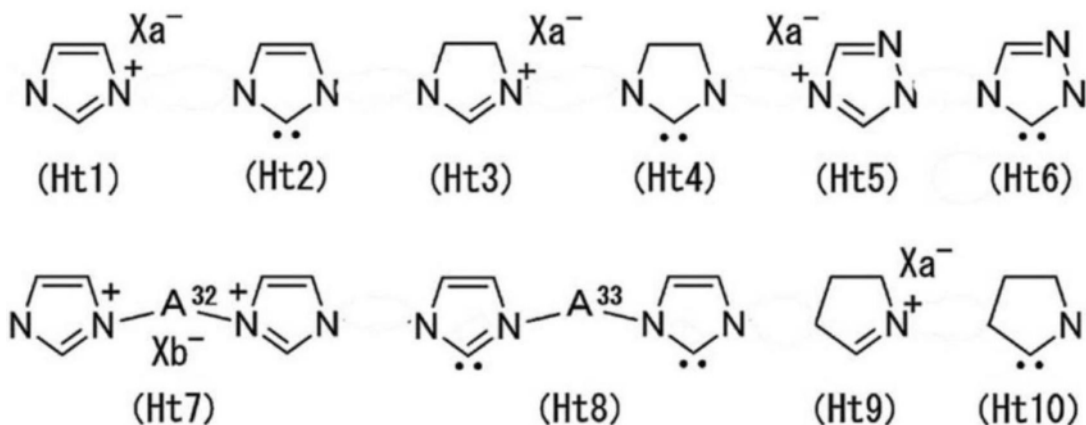


[0019] 式(La)、(Lb)及(Lc)中的各基团如以下所示:

Cy¹、Cy²、Cy³各自独立地为选自碳原子数6~30的芳香族烃基、碳原子数1~20的脂肪族烃基、碳原子数3~20的脂环族烃基及碳原子数1~20的杂环基中的基团,其中碳原子数1~20的杂环基中的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上,杂原子有多个时,互相可相同也可不同;

Ht为下述式(Ht1)~(Ht10)中任一个所表示的基团;

[化2]



[0020] R¹¹、R¹²、R¹³、R²¹、R²²、R³¹各自独立地为选自碳原子数1~24的烷基、碳原子数1~24的烷氧基、碳原子数1~24的烷硫基、碳原子数3~24的环烷基、碳原子数2~24的烯基、碳原子数2~24的炔基、碳原子数6~24的芳基、碳原子数6~24的芳氧基、碳原子数6~24的芳硫基、碳原子数3~24的杂芳基、碳原子数1~24的酰基、碳原子数0~24的氨基、卤素基、氰基、硝基、羟基、巯基及羧基中的基团,其中碳原子数3~24的杂芳基中的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上,杂原子有多个时,互相可相同也可不同,R¹¹、R¹²、R¹³、R²¹、R²²、R³¹有多个时,互相可相同也可不同;

A¹¹、A¹²、A¹³、A²¹、A²²、A³¹、A³²、A³³各自独立地为直接键合、选自碳原子数1~24的亚烷基、碳原子数3~24的环亚烷基、碳原子数1~24的亚烯基、碳原子数1~24的亚炔基、碳原子数6

~24的亚芳基、碳原子数6~24的亚芳基氧基、碳原子数6~24的亚芳基硫醚基、碳原子数3~24的杂亚芳基、酯基,即-COO-或-OCO-、醚基、硫醚基、酰胺基、氨基甲酸酯基、碳酸酯基及碳原子数0~24的胺基中的基团,也可为2种以上键合的基团,其中碳原子数3~24的杂亚芳基的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上,杂原子有多个时,互相可相同也可不同, A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 有多个时,互相可相同也可不同;

$Poly^{11}$ 、 $Poly^{12}$ 、 $Poly^{13}$ 、 $Poly^{21}$ 、 $Poly^{22}$ 、 $Poly^{31}$ 各自独立地为选自聚醚、聚酰胺、聚酯及聚氨酯中的1种以上的高分子链, $Poly^{11}$ 、 $Poly^{12}$ 、 $Poly^{13}$ 、 $Poly^{21}$ 、 $Poly^{22}$ 、 $Poly^{31}$ 有多个时,互相可相同也可不同;

E^{11} 、 E^{12} 、 E^{13} 、 E^{21} 、 E^{22} 、 E^{31} 各自独立地为选自碳原子数1~24的烷基、碳原子数1~24的烷氧基、碳原子数1~24的烷硫基、碳原子数3~24的环烷基、碳原子数2~24的烯基、碳原子数2~24的炔基、碳原子数6~24的芳基、碳原子数6~24的芳氧基、碳原子数6~24的芳硫基、碳原子数3~24的杂芳基、碳原子数1~24的酰基、碳原子数0~24的氨基、卤素基、氰基、硝基、羟基、巯基及羧基中的基团,其中碳原子数3~24的杂芳基的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上,杂原子有多个时,互相可相同也可不同, E^{11} 、 E^{12} 、 E^{13} 、 E^{21} 、 E^{22} 、 E^{31} 有多个时,互相可相同也可不同;

Xa^- 为1价的阴离子, Xb^- 为2价的阴离子,或为2个1价的阴离子;

$p1$ 、 $q1$ 、 $r1$ 、 $s1$ 、 $t1$ 、 $u1$ 各自独立地为0或1以上的整数,且 $p1+q1+r1 \geq 1$,进一步, $p1+s1$ 为0或 Cy^1 基中可取代的位的个数以下的整数, $q1+t1$ 为0或 Cy^2 基中可取代的位的个数以下的整数, $r1+u1$ 为0或 Cy^3 基中可取代的位的个数以下的整数;

$p2$ 、 $q2$ 、 $s2$ 、 $t2$ 各自独立地为0或1以上的整数,且 $p2+q2 \geq 1$ 、 $4 \geq p2+s2 \geq 0$ 、 $4 \geq q2+t2 \geq 0$;

$p3$ 为1以上的整数, $s3$ 为0或1以上的整数,进一步, $p3+s3$ 为Ht基中的可取代的位的个数以下的整数;

就各1个以上的 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 而言,也可2个以上键合形成碳环或杂环;

就各1个以上的 R^{21} 、 R^{22} 、 A^{21} 、 A^{22} 而言,也可2个以上键合形成碳环或杂环;

就各1个以上的 R^{31} 、 A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 而言,也可2个以上键合形成碳环或杂环;

式(La)、(Lb)及(Lc)中的 Cy^1 、 Cy^2 、 Cy^3 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{31} 、 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 、 E^{11} 、 E^{12} 、 E^{13} 、 E^{21} 、 E^{22} 、 E^{31} 也可各自独立地具有取代基,各基团中的取代基为选自碳原子数1~24的烷基、碳原子数1~24的烷氧基、碳原子数1~24的烷硫基、碳原子数3~24的环烷基、碳原子数2~24的烯基、碳原子数2~24的炔基、碳原子数6~24的芳基、碳原子数6~24的芳氧基、碳原子数6~24的芳硫基、碳原子数3~24的杂芳基、碳原子数1~24的酰基、碳原子数0~24的氨基、卤素基、氰基、硝基、羟基、巯基及羧基中的基团,有多个时,互相可相同也可不同,其中碳原子数3~24的杂芳基的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上,杂原子有多个时,互相可相同也可不同。

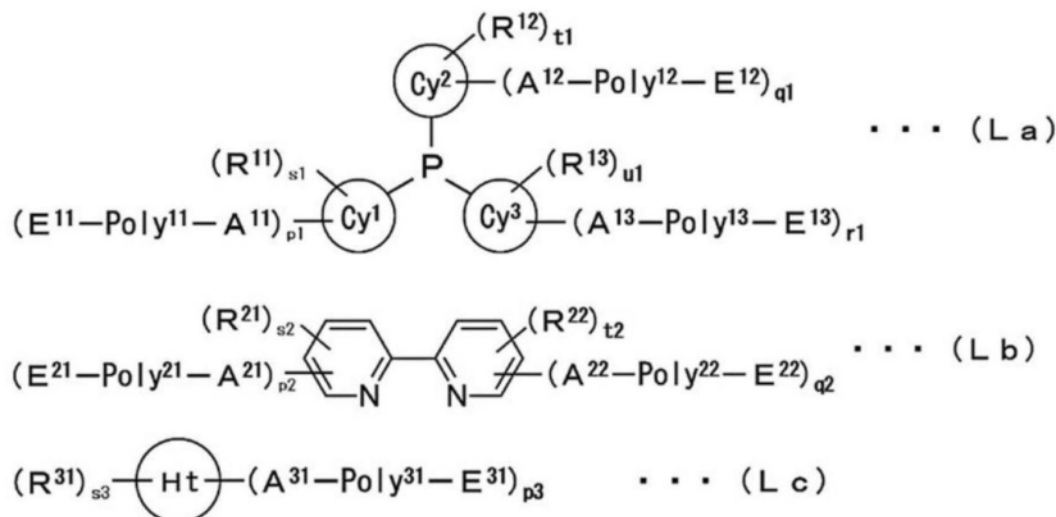
[0021] [项5]根据项1~4中任1项所述的机械化学反应应用添加剂,其特征在于,所述高分子链为聚亚烷基醚。

[0022] [项6]根据项2~5中任1项所述的机械化学反应应用添加剂,其特征在于,所述金属化合物中所含的金属原子或所述络合物中所含的金属原子为选自Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Pd、Ag、Re、Ir、Pt、Pb、Bi、Al、Sn中的1种以上。

[0023] [项7]一种机械化学反应方法,其特征在于,使用项1~6中任1项所述的机械化学反应应用添加剂。

[0024] [项8]一种配位体化合物(Ly)或其盐,其特征在于,由下述的结构(La)、(Lb)或(Lc)所表示;

[化3]

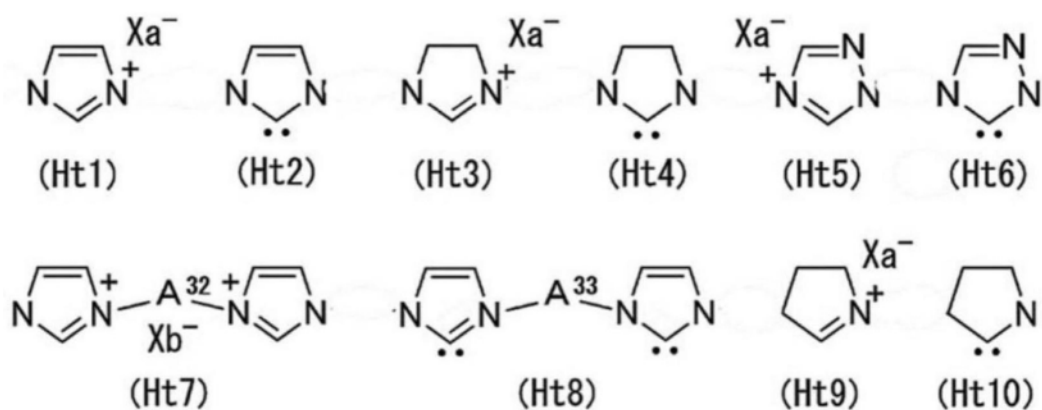


[0025] 式(La)、(Lb)及(Lc)中的各基团如以下所示:

Cy¹、Cy²、Cy³各自独立地为选自碳原子数6~30的芳香族烃基、碳原子数1~20的脂肪族烃基、碳原子数3~20的脂环族烃基及碳原子数1~20的杂环基中的基团,其中碳原子数1~20的杂环基的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上,杂原子有多个时,互相可相同也可不同;

Ht为下述式(Ht1)~(Ht7)中任一个所表示的基团;

[化4]



[0026] R¹¹、R¹²、R¹³、R²¹、R²²、R³¹各自独立地为选自碳原子数1~24的烷基、碳原子数1~24的烷氧基、碳原子数1~24的烷硫基、碳原子数3~24的环烷基、碳原子数2~24的烯基、碳原子数2~24的炔基、碳原子数6~24的芳基、碳原子数6~24的芳氧基、碳原子数6~24的芳硫基、碳原子数3~24的杂芳基、碳原子数1~24的酰基、碳原子数0~24的氨基、卤素基、氰基、硝基、羟基、巯基及羧基中的基团,其中碳原子数3~24的杂芳基的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上,杂原子有多个时,互相可相同也可不同,R¹¹、R¹²、R¹³、R²¹、R²²、R³¹有多个时,互相可相同也可

不同;

A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 各自独立地为直接键合、选自碳原子数1~24的亚烷基、碳原子数3~24的环亚烷基、碳原子数1~24的亚烯基、碳原子数1~24的亚炔基、碳原子数6~24的亚芳基、碳原子数6~24的亚芳基氧基、碳原子数6~24的亚芳基硫醚基、碳原子数3~24的杂亚芳基、酯基,即-COO-或-OCO-、醚基、硫醚基、酰胺基、氨基甲酸酯基、碳酸酯基及碳原子数0~24的胺基中的基团,也可为2种以上键合的基团,其中碳原子数3~24的杂亚芳基的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上,杂原子有多个时,互相可相同也可不同, A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 有多个时,互相可相同也可不同;

$Poly^{11}$ 、 $Poly^{12}$ 、 $Poly^{13}$ 、 $Poly^{21}$ 、 $Poly^{22}$ 、 $Poly^{31}$ 各自独立地为选自聚醚、聚酰胺、聚酯及聚氨酯中的1种以上的高分子链, $Poly^{11}$ 、 $Poly^{12}$ 、 $Poly^{13}$ 、 $Poly^{21}$ 、 $Poly^{22}$ 、 $Poly^{31}$ 有多个时,互相可相同也可不同;

E^{11} 、 E^{12} 、 E^{13} 、 E^{21} 、 E^{22} 、 E^{31} 各自独立地为选自碳原子数1~24的烷基、碳原子数1~24的烷氧基、碳原子数1~24的烷硫基、碳原子数3~24的环烷基、碳原子数2~24的烯基、碳原子数2~24的炔基、碳原子数6~24的芳基、碳原子数6~24的芳氧基、碳原子数6~24的芳硫基、碳原子数3~24的杂芳基、碳原子数1~24的酰基、碳原子数0~24的氨基、卤素基、氰基、硝基、羟基、巯基及羧基中的基团,其中碳原子数3~24的杂芳基的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上,杂原子有多个时,互相可相同也可不同, E^{11} 、 E^{12} 、 E^{13} 、 E^{21} 、 E^{22} 、 E^{31} 有多个时,互相可相同也可不同;

Xa^- 为1价的阴离子, Xb^- 为2价的阴离子,或为2个1价的阴离子;

$p1$ 、 $q1$ 、 $r1$ 、 $s1$ 、 $t1$ 、 $u1$ 各自独立地为0或1以上的整数,且 $p1+q1+r1 \geq 1$,进一步, $p1+s1$ 为0或 Cy^1 基中可取代的位的个数以下的整数, $q1+t1$ 为0或 Cy^2 基中可取代的位的个数以下的整数, $r1+u1$ 为0或 Cy^3 基中可取代的位的个数以下的整数;

$p2$ 、 $q2$ 、 $s2$ 、 $t2$ 各自独立地为0或1以上的整数,且 $p2+q2 \geq 1$ 、 $4 \geq p2+s2 \geq 0$ 、 $4 \geq q2+t2 \geq 0$;

$p3$ 为1以上的整数, $s3$ 为0或1以上的整数,进一步, $p3+s3$ 为Ht基中的可取代的位的个数以下的整数;

就各1个以上的 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 而言,也可2个以上键合形成碳环或杂环;

就各1个以上的 R^{21} 、 R^{22} 、 A^{21} 、 A^{22} 而言,也可2个以上键合形成碳环或杂环;

就各1个以上的 R^{31} 、 A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 而言,也可2个以上键合形成碳环或杂环;

式(La)、(Lb)及(Lc)中的 Cy^1 、 Cy^2 、 Cy^3 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{31} 、 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 、 A^{21} 、 A^{22} 、 A^{31} 、 A^{32} 、 A^{33} 、 E^{11} 、 E^{12} 、 E^{13} 、 E^{21} 、 E^{22} 、 E^{31} 也可各自独立地具有取代基,各基团中的取代基为选自碳原子数1~24的烷基、碳原子数1~24的烷氧基、碳原子数1~24的烷硫基、碳原子数3~24的环烷基、碳原子数2~24的烯基、碳原子数2~24的炔基、碳原子数6~24的芳基、碳原子数6~24的芳氧基、碳原子数6~24的芳硫基、碳原子数3~24的杂芳基、碳原子数1~24的酰基、碳原子数0~24的氨基、卤素基、氰基、硝基、羟基、巯基及羧基中的基团,有多个时,互相可相同也可不同,其中碳原子数3~24的杂芳基的杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上,杂原子有多个时,互相可相同也可不同。

[0027] [项9]一种络合物,其特征在于,至少由项8所述的配位体化合物(Ly)或其盐和金属原子构成。

[0028] 通过本发明可提供一种机械化学反应用添加剂,其可在空气下操作且易于合成,在机械化学反应时使用可提高机械化学反应的活性,可在温和的条件下适用于广泛的基质。

[0029] 通过本发明可提供一种机械化学反应方法,其为无溶剂或实质上不使用有机溶剂,能够在温和的条件下适用于广泛的基质,反应活性高,可在短时间内以高收率得到反应生成物。

[0030] 通过本发明可提供一种新型的结构的配位体化合物(Ly)或其盐、含有该配位体化合物(Ly)或其盐和金属原子的络合物,其可在空气下操作且易于合成,在机械化学反应中表现高活性,可用于可在温和的条件下适用于广泛的基质的机械化学方法。

附图说明

[0031] 图1为将芳基溴BrAr(1-溴-3,5-二苯基苯)和磷系配位体化合物(La111)的球磨机混合物在45°C下球磨机粉碎30分钟(振动频率30Hz)而得的样本的DSC测定图。

[0032] 图2为将芳基溴BrAr(1-溴-3,5-二苯基苯)在45°C下球磨机粉碎30分钟(振动频率30Hz)而得的样本的DSC测定图。

具体实施方式

[0033] 以下,针对本发明的机械化学反应用添加剂、机械化学反应方法、配位体化合物或其盐、络合物进行详细说明。

[0034] [机械化学反应用添加剂]

机械化学反应用添加剂为在机械化学反应方法中,在反应系内转化并使用。机械化学反应方法为向基质、催化剂等施加机械能使其反应的方法。机械能可通过磨碎、剪切、冲击、压缩等方法机械性生成。通过向基质、催化剂等施加这样的机械能,可使基质、催化剂等活化并反应。机械化学反应方法为使反应系内所含的各成分彼此直接接触并混合后进行反应的不使用有机溶剂的有机合成反应方法,环境负荷低,且反应活性高。

[0035] 本发明的一种实施方式涉及的机械化学反应用添加剂至少含有配位体化合物(Lx)或其盐。进一步,也可含有金属化合物。

[0036] 此外,本发明的一种实施方式涉及的机械化学反应用添加剂至少含有由配位体化合物(Lx)或其盐和金属原子构成的络合物。

[0037] <配位体化合物(Lx)或其盐>

就本发明涉及的机械化学反应用添加剂中所含的配位体化合物(Lx)而言,配位体化合物为磷系化合物、联吡啶系化合物及N-杂环卡宾系化合物中的1种以上,配位体化合物在分子中具有高分子链,所述高分子链为聚醚、聚酰胺、聚酯、聚氨酯中的1种以上的配位体化合物。

[0038] 在本发明中,优选在机械化学反应时,可与金属化合物(催化剂)复合化,并且在破坏基质的结晶部分的至少一部分的同时加速反应的物质。本发明者们推测,通过使柔软且具有流动性的高分子链(固体聚合物域)与催化剂复合,可以提高催化剂附近基质的分散,从而可有效地加速反应。然而,本发明不因这样的推测而有任何限制。

[0039] 作为磷系的配位体化合物,例如可列举下述的式(La)所表示的化合物的1种以上,

作为联吡啶系的配位体化合物,例如可列举以下的式(Lb)所表示的化合物的1种以上,作为N-杂环卡宾系的配位体化合物,例如可列举以下的式(Lc)所表示的化合物的1种以上。

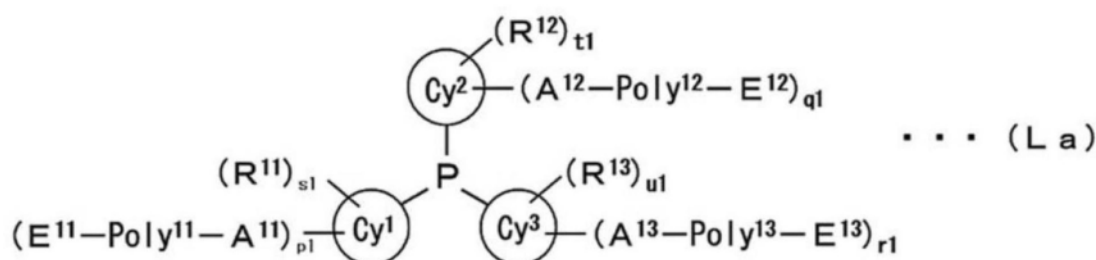
[0040] 这些化合物也可为盐。

[0041] 就配位体化合物(Lx)或其盐的含量而言,向反应系中添加机械化学反应用添加剂时,只要为能够进行机械化学反应,例如,铃木-宫浦交叉偶联反应等的量即可,并无特别限制,可考虑基质、金属化合物、根据需要而使用的碱或不饱和烃化合物、反应生成物各自的种类或各自的量、反应温度等适当决定。

[0042] 就配位体化合物(Lx)或其盐的使用量而言,例如作为配位体化合物(Lx)与金属化合物的摩尔比(配位体化合物(Lx)/金属化合物),可设为10/1~1/10,可优选设为5/1~1/5,可更优选设为3/1~1/3,可进一步优选设为2/1~1/2。

[0043] (式(La)所表示的化合物)

[化5]



[0044] 式(La)所表示的化合物,在磷原子上键合有3个环状基等基团,其中1种以上的基团上键合有选自聚醚、聚酰胺、聚酯、聚氨酯中的1种以上的高分子链。本发明中,作为式(La)所表示的化合物,也可使用其盐。

[0045] 式(La)中的Cy¹、Cy²、Cy³各自独立地表示碳原子数6~30的芳香族烃基、碳原子数1~20的脂肪族烃基、碳原子数3~20的脂环族烃基及碳原子数1~20的杂环基(杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上。有多个时,互相可相同也可不同。)的任一种。这些基团也可具有取代基。

[0046] 作为碳原子数6~30的芳香族烃基,例如可列举苯基、萘基、蒽基(或Anthracene基)、菲基(或Phenanthrene基)、联苯基、2个以上的苯基通过2价连接基键合的基团、三联苯基、芘基(或Pyrene基)、花基(或Perylene基)、三苯撑基(或三亚苯基)、芴基等。

[0047] 作为碳原子数1~20的脂肪族烃基,例如可列举1~20的烷基(例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基等);碳原子数1~24,优选为1~18,更优选为1~12,进一步优选为1~8的烯基(例如,乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、辛烯基等);碳原子数1~24,优选为1~18,更优选为1~12,进一步优选为1~8的炔基(例如,乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、辛炔基等)等。

[0048] 作为碳原子数3~20的脂环族烃基,例如可列举碳原子数3~20,优选为3~18,更优选为3~12,进一步优选为3~8的环烷基(例如,环丙基氧基、环丁基氧基、环戊基氧基、环己基氧基等)等。

[0049] 作为碳原子数1~20的杂环基(杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上。有多个时,互相可相同也可不同。),例如,包括吡啶基(或Pyridine基)、亚吡啶基(或吡啶二基)、嘧啶基(或Pyrimidine基)、吡嗪基(或Pyrazine基)、喹啉基(或Quinoline基)、异喹啉基(或

Isoquinoline基)、咪唑基(或Carbazole基)、9-苯基咪唑基、吖啶基(或Acridine基)、喹唑啉基(或Quinazoline基)、喹喔啉基(或Quinoxaline基)、1,6-萘啶基、1,8-萘啶基及卟啉基(或卟啉环)等含氮杂芳基;呋喃基(或Furan基)、苯并呋喃基(Benzofuran基)、二苯并呋喃基(Dibenzofuran基)、苯基二苯并呋喃基及二苯并呋喃苯基等含氧杂芳基;硫苯基(噻吩基或Thienyl基)、亚噻吩基(或噻吩二基)、苯并噻吩基(Benzothiophene基)、二苯并噻吩基(Dienzothiophene基)、苯基二苯并亚噻吩基及二苯并亚噻吩苯基等含硫杂芳基;苯并噻唑基(Benzothiazole基)、苯并噻二唑基等含有2种以上的杂原子(例如,氮和硫)的杂芳基。进一步可列举吡咯基、噻咯基、硼唑基、磷唑基、硒吩基、锗杂环戊二烯(Germole)基、吡啶基、茛基、苯并噻咯基、苯并硼唑基、苯并磷唑基、苯并硒吩基、苯并锗杂环戊二烯基、二苯并噻咯基、二苯并硼唑基、二苯并磷唑基、二苯并硒吩基、二苯并锗杂环戊二烯基、二苯并噻吩5-氧基、9H-苝-9-酮基、二苯并噻吩5,5-二氧基、氮杂苯并噻吩基、氮杂苯并呋喃基、氮杂吡啶基、氮杂茛基、氮杂苯并噻咯基、氮杂苯并硼唑基、氮杂苯并磷唑基、氮杂苯并硒吩基、氮杂苯并锗杂环戊二烯基、氮杂二苯并噻吩基、氮杂二苯并呋喃基、氮杂咪唑基、氮杂苝基、氮杂二苯并噻咯基、氮杂二苯并硼唑基、氮杂二苯并磷唑基、氮杂二苯并硒吩基、氮杂二苯并锗杂环戊二烯基、氮杂二苯并噻吩5-氧基、氮杂-9H-苝-9-酮基、氮杂二苯并噻吩5,5-二氧基、哒嗪基、三嗪基、菲咯啉基、吡唑基、咪唑基、三唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、噁二唑基、噻二唑基、苯并吡唑基、苯并咪唑基、苯并噁唑基、苯并噁二唑基、5,6,7,8-四氢异喹啉基、5,6,7,8-四氢喹啉基等。

[0050] 式(La)中的 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 相当于 Cy^1 、 Cy^2 、 Cy^3 的取代基。作为 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} ,可各自独立地列举选自碳原子数1~24的烷基、碳原子数1~24的烷氧基、碳原子数1~24的烷硫基、碳原子数3~24的环烷基、碳原子数2~24的烯基、碳原子数2~24的炔基、碳原子数6~24的芳基、碳原子数6~24的芳氧基、碳原子数6~24的芳硫基、碳原子数3~24的杂芳基(杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上。有多个时,互相可相同也可不同。)、碳原子数1~24的酰基、碳原子数0~24的氨基、卤素基、氰基、硝基、羟基、巯基及羧基中的基团。碳原子数0的氨基为1级氨基,碳原子数1的氨基为2级氨基,碳原子数2以上的氨基为2级氨基、3级氨基或4级氨基。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 有多个时,各自可相同也可不同。此外, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 也可具有取代基。

[0051] 作为碳原子数1~24的烷基,例如可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基等。

[0052] 作为碳原子数1~24的烷氧基,例如可列举甲氧基、乙氧基、丁氧基等。

[0053] 作为碳原子数3~24的环烷基,例如可列举环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。

[0054] 作为碳原子数2~24的烯基,例如可列举乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、辛烯基等。

[0055] 作为碳原子数2~24的炔基,例如可列举乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、辛炔基等。

[0056] 作为碳原子数6~24的芳香族烃基,例如可列举苯基、萘基、蒽基(或Anthracene基)、菲基(或Phenanthrene基)、联苯基、2个以上的苯基通过2价连接基键合的基团、三联苯基、芘基(或Pyrene基)、花基(或Perylene基)、三苯撑基(或三亚苯基)、苝基等。

[0057] 作为碳原子数3~24的杂芳基,可列举与所述 Cy^1 、 Cy^2 、 Cy^3 中的“碳原子数1~20的杂环基(杂原子为氧、氮及硫中的的1种以上。有多个时,互相可相同也可不同。)”相同的基团。

[0058] 式(La)中的 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 相当于键合与磷原子键合的 Cy^1 、 Cy^2 、 Cy^3 与聚合物链的连接基。 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 各自独立地为直接键合、选自碳原子数1~24的亚烷基、碳原子数3~24的环亚烷基、碳原子数1~24的亚烯基、碳原子数1~24的亚炔基、碳原子数6~24的亚芳基、碳原子数6~24的亚芳基氧基、碳原子数6~24的亚芳基硫醚基、碳原子数3~24的杂亚芳基(杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上。有多个时,互相可相同也可不同。)、酯基(-COO-或-OCO-)、醚基、硫醚基、酰胺基、氨基甲酸酯基、碳酸酯基、碳原子数0~24的胺基中的基团,也可有2种以上键合的基团。 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 有多个时,互相可相同也可不同。此外, A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 也可具有取代基。优选为醚基或酯基。

[0059] 式(La)中的 $Poly^{11}$ 、 $Poly^{12}$ 、 $Poly^{13}$ 各自独立地为选自聚醚、聚酰胺、聚酯及聚氨酯中的1种以上的高分子链。 $Poly^{11}$ 、 $Poly^{12}$ 、 $Poly^{13}$ 有多个时,互相可相同也可不同。

[0060] 其中,优选为选自聚醚、聚酰胺及聚酯中的1种以上的高分子链,优选为选自聚氧化烯、脂肪族聚酰胺、脂肪族聚酯中的1种以上。特别优选为选自聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧丁烯中的1种以上。最优选为聚氧乙烯。另外,具有2种以上的高分子链时,可为无规共聚、嵌段共聚、交互共聚的任一种。

[0061] 作为高分子链的重复单元数,例如可设为10以上。低于10时,有无法表现作为高分子链的特性之虞。重复单元数的上限并无特别限定,例如可设为100,000以下,优选设为10,000以下,更优选设为1,000以下。超过100,000时,有作为配位体的功能降低之虞。此外,高分子链的数均分子量,例如可设为达到200以上,优选设为达到400以上,更优选设为达到500以上的值,例如可设为达到10,000以下,优选设为达到8,000以下,更优选设为达到5,000以下的值。

[0062] 式(La)中的 E^{11} 、 E^{12} 、 E^{13} 相当于高分子链的末端基。 E^{11} 、 E^{12} 、 E^{13} 各自独立地为选自碳原子数1~24的烷基、碳原子数1~24的烷氧基、碳原子数1~24的烷硫基、碳原子数3~24的环烷基、碳原子数2~24的烯基、碳原子数2~24的炔基、碳原子数6~24的芳基、碳原子数6~24的芳氧基、碳原子数6~24的芳硫基、碳原子数3~24的杂芳基(杂原子为选自氧、氮及硫中的的1种以上。有多个时,互相可相同也可不同。)、碳原子数1~24的酰基、碳原子数1~24的氨基、卤素基、氰基、硝基、羟基、巯基及羧基中的基团。 E^{11} 、 E^{12} 、 E^{13} 有多个时,互相可相同也可不同。此外, E^{11} 、 E^{12} 、 E^{13} 也可具有取代基。作为 E^{11} 、 E^{12} 、 E^{13} 中的烷基、烷氧基、环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基等的具体例,可列举与上述 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 中列举的相同的基团。

[0063] 式(La)中的 p_1 、 q_1 、 r_1 、 s_1 、 t_1 、 u_1 各自独立地为0或1以上的整数,且 $p_1 + q_1 + r_1 \geq 1$ 。进一步, $p_1 + s_1$ 为0或 Cy^1 基中可取代的位的个数以下的整数, $q_1 + t_1$ 为0或 Cy^2 基中可取代的位的个数以下的整数, $r_1 + u_1$ 为0或 Cy^3 基中可取代的位的个数以下的整数。优选为 $2 \geq p_1 + q_1 + r_1 \geq 1$ 、 $4 \geq s_1 + t_1 + u_1 \geq 0$ 。

[0064] 式(La)中各1个以上的 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 也可2个以上键合形成碳环或杂环。例如,可2个 R^{11} 键合形成环,也可 R^{11} 与 A^{11} 键合形成环,还可 R^{11} 与 R^{12} 键合形成环。

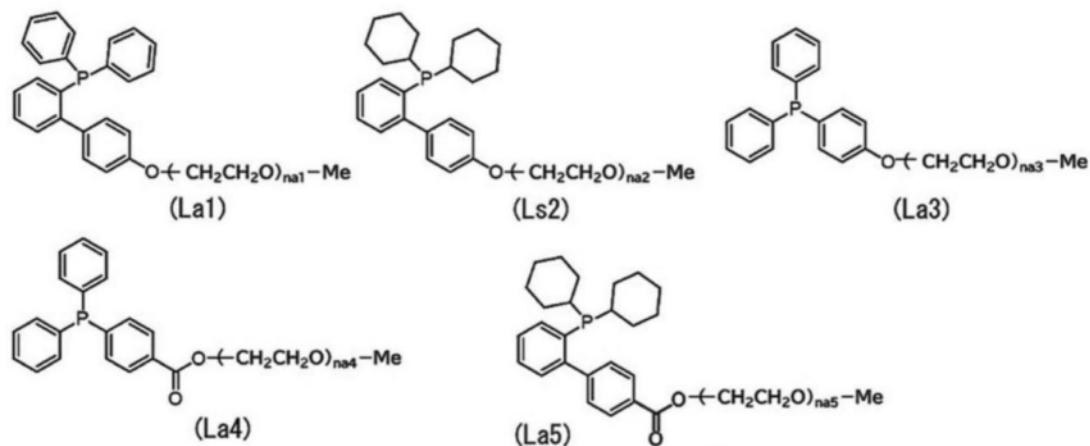
[0065] 式(La)中的各基团中的取代基为选自碳原子数1~24的烷基、碳原子数1~24的烷氧基、碳原子数1~24的烷硫基、碳原子数3~24的环烷基、碳原子数2~24的烯基、碳原子数2~24的炔基、碳原子数6~24的芳基、碳原子数6~24的芳氧基、碳原子数6~24的芳硫基、碳原子数3~24的杂芳基(杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上。有多个时,互相可相同也可不同。)、碳原子数1~24的酰基、碳原子数0~24的氨基、卤素基、氰基、硝基、羟基、巯基及羧基中的基团,

有多个时,可相同也可不同。取代基有多个时,互相可相同也可不同。此外,作为取代基中的烷基、烷氧基、环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基等的具体例,可列举与上述 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 中列举的相同的基团。

[0066] 另外,这些取代基不会降低金属化合物的机械化学反应中的催化剂活性。

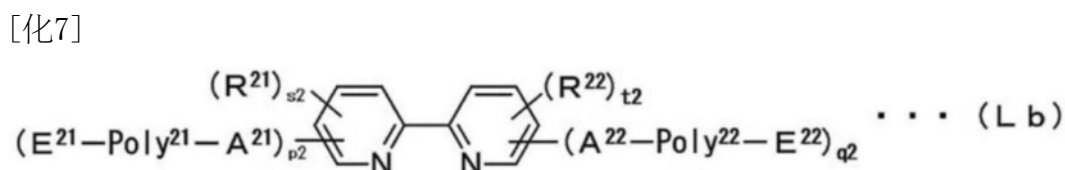
[0067] 作为式(La)所表示的化合物,例如可列举以下(La1)~(La5)所表示的化合物,在这些化合物的环上键合有1种以上碳原子数1~6的烷基的化合物。

[0068] [化6]



[0069] 在式(La1)~(La5)中, n_1 ~ n_5 各自独立地为聚氧乙烯链的重复单元数,例如为1000以下,优选为500以下,更优选为200以下,例如为10以上,优选为15以上。

[0070] (式(Lb)所表示的化合物)



[0071] 式(Lb)所表示的化合物为在联吡啶化合物的1种以上的联吡啶环上键合有选自聚醚、聚酰胺、聚酯及聚氨酯中的1种以上的高分子链的化合物。本发明中,作为式(Lb)所表示的化合物,也可使用其盐。

[0072] 式(Lb)中的 R^{21} 、 R^{22} 相当于联吡啶的取代基。 R^{21} 、 R^{22} 有多个时,互相可相同也可不同。此外, R^{21} 、 R^{22} 也可具有取代基。 R^{21} 、 R^{22} 各自独立地为与上述(式(La)所表示的化合物)中关于 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 记载的相同的基团。

[0073] 式(Lb)中的 A^{21} 、 A^{22} 相当于键合联吡啶部分与聚合物链的连接基。 A^{21} 、 A^{22} 有多个时,互相可相同也可不同。此外, A^{21} 、 A^{22} 也可具有取代基。 A^{21} 、 A^{22} 各自独立地为与上述(式(La)所表示的化合物)中关于 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 记载的相同的基团。

[0074] 式(Lb)中的 Poly^{21} 、 Poly^{22} 各自独立地为选自聚醚、聚酰胺、聚酯及聚氨酯中的1种以上的高分子链。 Poly^{21} 、 Poly^{22} 有多个时,互相可相同也可不同。 Poly^{21} 、 Poly^{22} 各自独立地为与上述(式(La)所表示的化合物)中关于 Poly^{11} 、 Poly^{12} 、 Poly^{13} 记载的相同的基团。

[0075] 式(La)中的 E^{21} 、 E^{22} 相当于高分子链的末端基。 E^{21} 、 E^{22} 有多个时,互相可相同也可不同。此外, E^{21} 、 E^{22} 也可具有取代基。 E^{21} 、 E^{22} 各自独立地为与上述(式(La)所表示的化合物)中关于 E^{11} 、 E^{12} 、 E^{13} 记载的相同的基团。

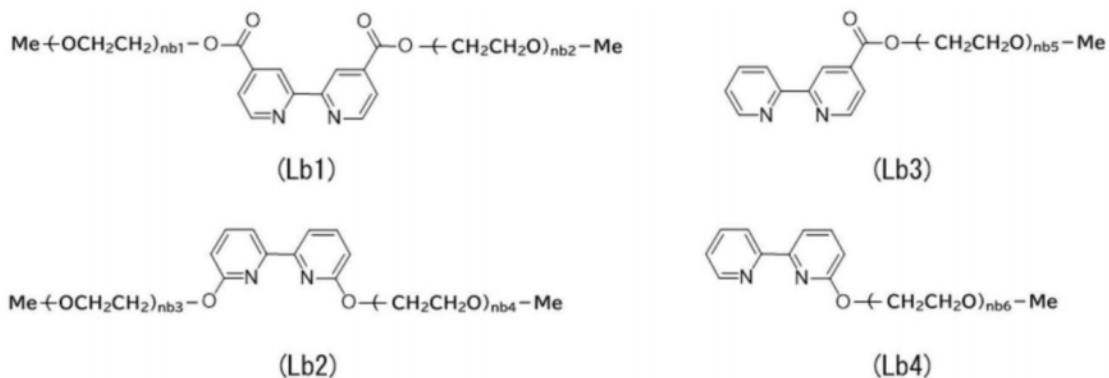
[0076] 就式(Lb)中各1个以上的 R^{21} 、 R^{22} 、 A^{21} 、 A^{22} 而言,也可2个以上键合形成碳环或杂环。例如,可2个 R^{21} 键合形成环,也可 R^{21} 与 A^{21} 键合形成环,还可 R^{21} 与 R^{22} 键合形成环。

[0077] 式(Lb)中的各基团也可具有取代基。作为取代基,与上述(式(La)所表示的化合物)中关于取代基记载的基团相同。

[0078] $p2$ 、 $q2$ 、 $s2$ 、 $t2$ 各自独立地为0或1以上的整数,且 $p2+q2 \geq 1$ 、 $4 \geq p2+s2 \geq 0$ 、 $4 \geq q2+t2 \geq 0$ 。

[0079] 作为式(Lb)所表示的化合物,例如可列举以下(Lb1)~(Lb4)所表示的化合物,在这些化合物的环上键合有1种以上的碳原子数1~6的烷基的化合物。

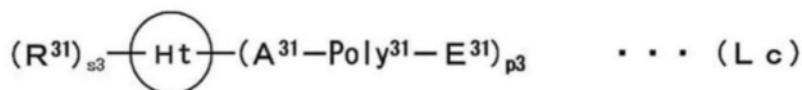
[0080] [化8]



[0081] 式(Lb1)~(Lb4)中, $nb1$ ~ $nb6$ 各自独立地为聚氧乙烯链的重复单元数,例如可设为1000以下,可优选设为500以下,可更优选设为200以下,例如可设为8以上,可优选设为10以上,可更优选设为112以上。此外, $nb1$ ~ $nb6$ 的聚氧乙烯链的数均分子量,例如可设为达到200以上,可优选设为达到400以上,可更优选设为达到500以上的值,例如可设为达到10,000以下,可优选设为达到8,000以下,可更优选设为达到5,000以下的值。

[0082] (式(Lc)所表示的化合物)

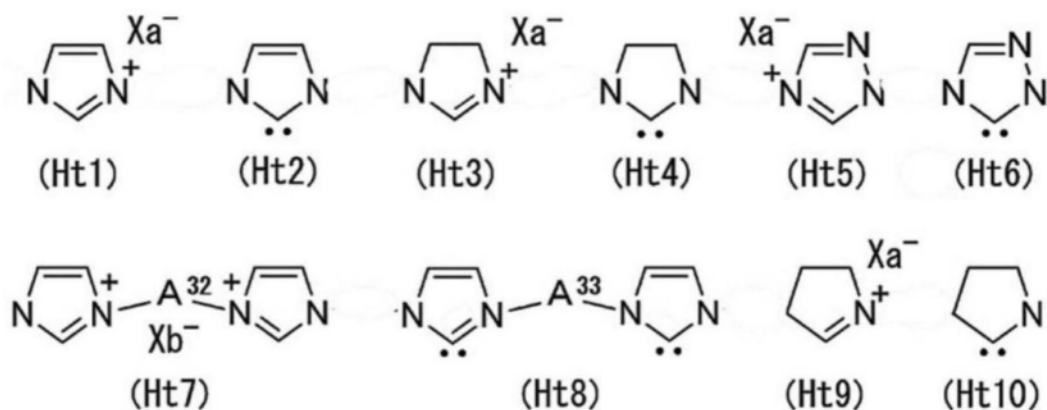
[化9]



[0083] 式(Lc)所表示的化合物为在N-杂环卡宾配位体化合物上键合有选自聚醚、聚酰胺、聚酯、聚氨酯中的1种以上的高分子链的化合物。本发明中,作为式(Lc)所表示的化合物,也可使用其盐。

[0084] 式(Lc)中的Ht为下述式(Ht1)~(Ht10)中任一个所表示的基团。

[0085] [化10]



[0086] Xa^- 为1价的阴离子, Xb^- 为2价的阴离子或2个1价的阴离子。

[0087] 作为1价的阴离子, 例如可列举 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、 OH^- 、 BF_4^- 等。作为2价的阴离子, 例如可列举 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等。含有2个1价的阴离子时, 相互可相同也可不同。

[0088] (Ht7) 中的 A^{32} 为直接键合, 或选自碳原子数1~24的亚烷基、碳原子数3~24的环亚烷基、碳原子数1~24的亚烯基、碳原子数1~24的亚炔基、碳原子数6~24的亚芳基、碳原子数2~24的亚芳基氧基、碳原子数3~24的杂亚芳基(杂原子为选自氧、氮及硫中的1种以上。有多个时, 互相可相同也可不同)、酯基(-COO-或-OCO-)、醚基、硫醚基、酰胺基、氨基甲酸酯基、碳酸酯基及碳原子数0~24的胺基中的基团, 也可为2种以上键合的基团。 A^{32} 有多个时, 互相可相同也可不同。

[0089] 式(Lc) 中的 R^{31} 相当于N-杂环卡宾的取代基。 R^{31} 有多个时, 互相可相同也可不同。此外, R^{31} 也可具有取代基。 R^{31} 各自独立地为与上述(式(La))所表示的化合物中关于 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 记载的相同的基团。

[0090] 式(Lc) 中的 A^{31} 相当于键合N-杂环状卡宾部分与聚合物链的连接基。 A^{31} 有多个时, 互相可相同也可不同。此外, A^{31} 也可具有取代基。

[0091] 式(Lc) 中的 A^{31} 为与上述(式(La))所表示的化合物中关于 A^{11} 、 A^{12} 、 A^{13} 记载的相同的基团。

[0092] 式(Lc) 中的 $Poly^{31}$ 各自独立地为选自聚醚、聚酰胺、聚酯及聚氨酯中的1种以上的高分子链。 $Poly^{31}$ 有多个时, 互相可相同也可不同。 $Poly^{31}$ 与上述(式(La))所表示的化合物中关于 $Poly^{11}$ 、 $Poly^{12}$ 、 $Poly^{13}$ 的记载相同。

[0093] 式(Lc) 中的 E^{31} 相当于高分子链的末端基。 E^{31} 有多个时, 互相可相同也可不同。此外, E^{31} 也可具有取代基。 E^{31} 为与上述(式(La))所表示的化合物中关于 E^{11} 、 E^{12} 、 E^{13} 记载的相同的基团。

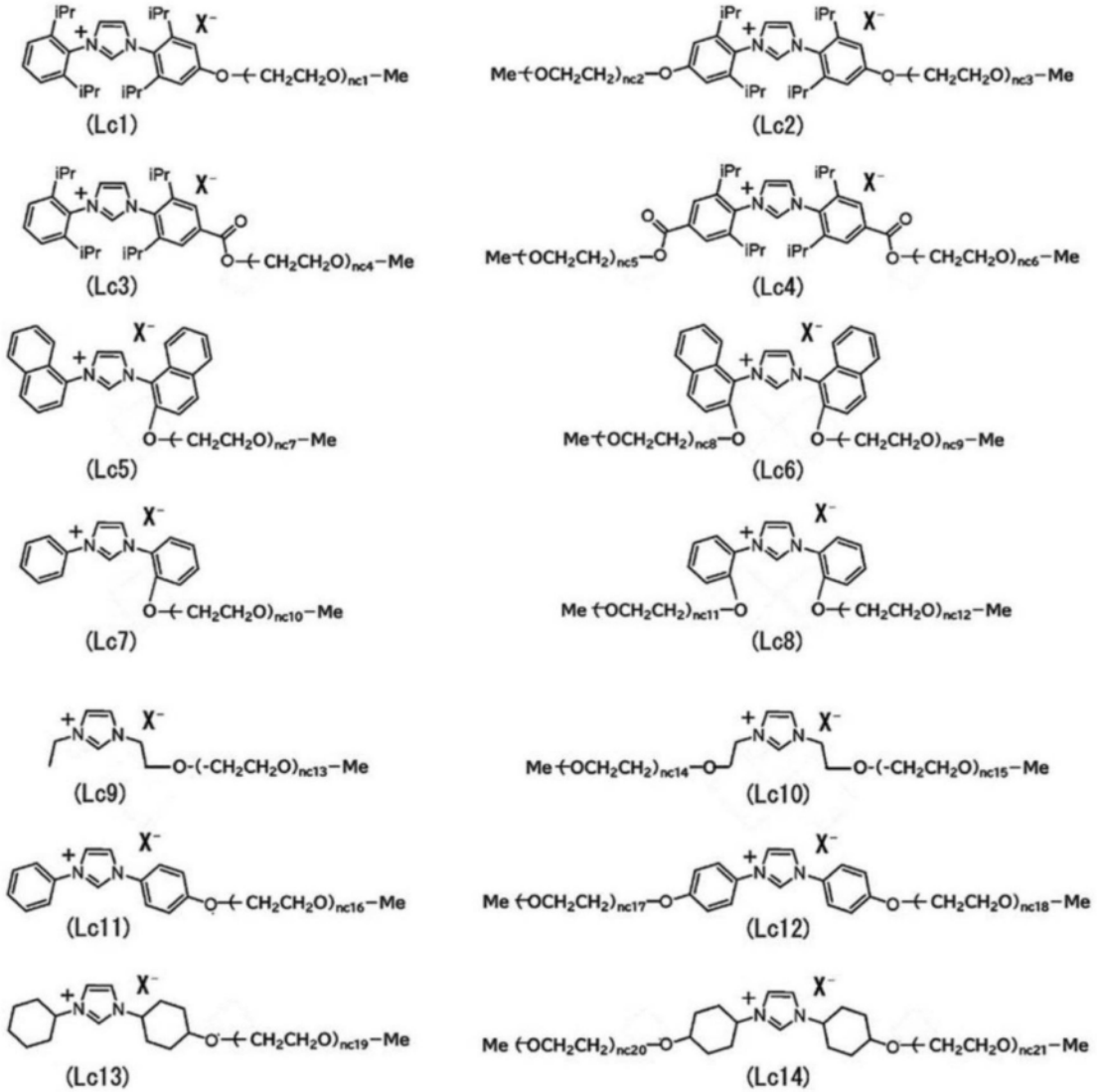
[0094] 就式(Lc) 中各1个以上的 R^{31} 、 A^{31} 而言, 也可2个以上键合形成碳环或杂环。例如, 可2个 R^{31} 键合形成环, 也可 R^{31} 与 A^{31} 键合形成环, 还可2个 A^{31} 键合形成环。

[0095] 式(Lc) 中的各基团也可具有取代基。作为取代基, 与上述(式(La))所表示的化合物中关于取代基的记载相同。

[0096] 式(Lc) 中的 p_3 为1以上的整数, s_3 为0或1以上的整数。进一步, $p_3 + s_3$ 为Ht基中可取代的位的个数以下的整数。

[0097] 作为式(Lc) 所表示的化合物, 例如可列举以下(Lc1)~(Lc14)所示的化合物, 在这些化合物的环上键合有1种以上碳原子数1~6的烷基的化合物。

[0098] [化11]



[0099] [化12]

金等中的1种以上,更优选选自钯、镍、铁、钇、铂、铈、铟、钴等中的1种以上,更优选选自钯、镍、铁、铜中的1种以上。

[0107] 金属化合物可使用各种形态的化合物,例如可列举选自以下(1)~(4)等中的1种以上。

[0108] (1)粉状或多孔质形状的金属单体

(2)将金属单体或金属化合物负载在氧化铝、碳、二氧化硅、沸石等载体上而得的物质

(3)金属的盐(氯化物、溴化物、碘化物、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、草酸盐、乙酸盐、氧化物等)

(4)金属与配体(烯烃配体、膦配体、胺配体、氨配体或乙酰丙酮配体等)的配位化合物

本发明中,作为金属化合物,特别优选使用钯化合物(钯催化剂)。

[0109] 作为钯化合物(钯催化剂),例如可列举选自乙酸钯(II)、氯化钯(II)、溴化钯(II)、碘化钯(II)、乙酰丙酮钯(II)、二氯双(苄腈)钯(II)、双(二亚苄基丙酮)钯、二氯双(乙腈)钯(II)、二氯双(三苯基膦)钯(II)、二氯四氨钯(II)、二氯(环辛-1,5-二烯)钯(II)、二氯双(三环己基膦)钯(II)、钯三氟乙酸盐(II)等2价钯化合物;三(二亚苄基丙酮)二钯(0)、三(二亚苄基丙酮)二钯氯仿络合物(0)、四(三苯基膦)钯(0)等0价钯化合物;等中的1种以上。

[0110] 金属化合物可单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0111] 金属化合物可直接使用市售品或纯化后使用。

[0112] 就金属化合物的含量而言,向反应系中添加机械化学反应用添加剂时,只要为能够进行机械化学反应,例如,铃木-宫浦交叉偶联反应等的使用量即可,并无特别限制,可考虑上述配位体化合物(Lx)或其盐、上述金属化合物、基质、根据需要而使用的碱或不饱和烃化合物、反应生成物等各自的种类或各自的量、反应温度等适当决定。

[0113] 金属化合物的使用量,例如,以基质中具有离去基的化合物(H)的摩尔量上乘以价数而得的摩尔数为基准(100%),可设为0.05摩尔%以上,可优选设为0.1摩尔%以上,可更优选设为0.5摩尔%以上,可进一步优选设为1.0摩尔%以上,上限值并无特别限定,可设为25摩尔%以下,可优选设为20摩尔%以下,可更优选设为15摩尔%以下,可进一步优选设为10摩尔%以下。

[0114] <络合物>

本发明的机械化学反应用添加剂中所含的络合物,例如,铃木-宫浦交叉偶联反应中使用的机械化学反应用添加剂中所含的络合物,为至少含有由配位体化合物(Lx)或其盐和金属原子构成的络合物,所述配位体化合物(Lx)为磷系化合物、联吡啶系化合物及N-杂环卡宾系化合物中的1种以上,所述配位体化合物(Lx)在分子中具有高分子链,所述高分子链为聚醚、聚酰胺、聚酯、聚氨酯中的1种以上的络合物。

[0115] 作为构成络合物的配位体化合物(Lx)或其盐,可列举上述[机械化学反应用添加剂]的<配位体化合物(Lx)或其盐>中记载的配位体化合物(Lx)或其盐。优选为式(La)、(Lb)或(Lc)所表示的配位体化合物。

[0116] 作为构成络合物的金属原子,可列举构成上述[机械化学反应用添加剂]的<金属

化合物>中记载的金属化合物的金属原子。优选过渡金属原子,优选为钯、银、铜、金、钇、铁、镍,特别优选钯、银、铜、金、钇。

[0117] 络合物通过至少使配位体化合物(Lx)或其盐和提供金属原子的金属化合物混合来发生反应而得。反应时,根据需要可进行加热等。

[0118] 配位体化合物(Lx)或其盐与金属化合物的反应量比,并无特别限定。可根据络合物中的金属原子的价数调整配位体化合物(Lx)或其盐的反应量比。

[0119] <其他成分>

本发明涉及的机械化学反应用添加剂,也可含有上述配位体化合物(Lx)或其盐、根据需要而含有的金属化合物及由配位体化合物(Lx)或其盐和金属原子构成的络合物以外的成分,即“其他成分”。

[0120] 作为其他成分,可列举上述配位体化合物(Lx)或其盐以外的配位体化合物或其盐、由上述配位体化合物(Lx)或其盐以外的配位体化合物或其盐与金属原子构成的络合物、碱、不饱和烃化合物、反应促进剂、溶剂等。

[0121] 作为上述配位体化合物(Lx)以外的配位体化合物或其盐,例如可列举选自三苯基膦、三(o-甲苯基)膦、三(均三甲苯基)膦等芳基膦;三(环己基)膦、三(异丙基)膦、三(叔丁基)膦等烷基膦;2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯(SPhos)、2-二环己基膦基-2'-(N,N-二甲氨基)联苯(DavePhos)、2-(二-叔丁基膦基)-2',4',6'-三异丙基-3,6-二甲氧基-1,1'-联苯(tBuBrettPhos)、2-二环己基膦基-2',6'-二异丙氧基联苯、2-二环己基膦基-2'-甲基联苯、2-二环己基膦基-2',4',6'-三异丙基联苯、2-(二-叔丁基膦基)-2',4',6'-三异丙基联苯、2-二环己基膦基-3,6-二甲氧基-2',4',6'-三异丙基联苯、2-(二环己基膦基)联苯、2-(二-叔丁基膦基)-2'-(N,N-二甲氨基)联苯等Buchwald膦配位体;1,2-双(二苯基膦基)乙烷、1,2-双(二苯基膦基)丙烷、1,2-双(二环己基膦基)乙烷、1,2-双(二苯基膦基)丁烷、1,2-双(二苯基膦基)二茂铁等双齿膦;1,3-双(2,6-二异丙基苯基)-4,5-二氢-1H-咪唑鎓氯化物、1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑鎓氯化物、1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-4,5-二氢-1H-咪唑鎓氯化物等N-杂卡宾系配位体;t-Bu₃P·HBF₄(三-叔丁基膦四氟硼酸盐)等的三烷基膦四氟硼酸盐等中的1种以上。

[0122] 作为由上述配位体化合物(Lx)或其盐以外的配位体化合物或其盐与金属原子构成的络合物,可列举由上述配位体化合物(Lx)或其盐以外的配位体化合物或其盐与上述金属原子构成的络合物。

[0123] 此外,关于碱、不饱和烃化合物、反应促进剂及溶剂,为例如后述[机械化学反应方法]的<碱>、<不饱和烃化合物>、<反应促进剂>及<溶剂>中分别记载的化合物等及使用量。

[0124] [机械化学反应方法]

本发明涉及的机械化学反应方法为至少使用所述[机械化学反应用添加剂]使基质反应的方法。在本发明的机械化学反应方法中,可并用反应促进剂等。

[0125] <机械化学反应用添加剂>

本发明的机械化学反应方法中使用的机械化学反应用添加剂至少含有配位体化合物(Lx)或其盐,进一步含有金属化合物。

[0126] 此外,本发明的机械化学反应方法中使用的机械化学反应用添加剂至少含有由配

位体或盐与金属原子构成的络合物。

[0127] 作为本发明的机械化学反应方法中使用的机械化学反应用添加剂,可使用上述[机械化学反应用添加剂]中记载的物质。

[0128] 作为机械化学反应用添加剂中所含的配位体化合物(Lx)或其盐,可列举上述[机械化学反应用添加剂]的<配位体化合物(Lx)或其盐>中记载的配位体化合物(Lx)或其盐。优选为式(La)、(Lb)或(Lc)所表示的配位体化合物。

[0129] 作为机械化学反应用添加剂中所含的金属化合物,可列举上述[机械化学反应用添加剂]的<金属化合物>中记载的金属化合物。优选为过渡金属化合物,优选为钯化合物。

[0130] 作为机械化学反应用添加剂中所含的络合物,优选由上述[机械化学反应用添加剂]的<配位体化合物(Lx)或其盐>中记载的式(La)、(Lb)或(Lc)所表示的配位体化合物与过渡金属原子构成的络合物。作为过渡金属原子,优选钯、银、铜、金、钇、铁、镍,特别优选钯、银、铜、金、钇。

[0131] 就机械化学反应用添加剂的使用量而言,机械化学反应用添加剂中的配位体化合物(Lx)或络合物中的配位体化合物(Lx)的量为能够进行机械化学反应,例如,铃木-宫浦交叉偶联反应等的量即可,并无特别限制。可考虑基质、金属化合物、根据需要使用的碱或不饱和烃化合物、反应生成物各自的种类或各自的量、反应温度等适当决定。

[0132] 就机械化学反应用添加剂的使用量而言,例如,反应系中的配位体化合物(Lx)的使用量,作为配位体化合物(Lx)与金属化合物的摩尔比(配位体化合物(Lx)/金属化合物),可设为达到10/1~1/10,可优选设为达到5/1~1/5,可更优选设为达到3/1~1/3,可进一步优选设为达到2/1~1/2的量。

[0133] <金属化合物>

在本发明的机械化学反应方法,例如铃木-宫浦交叉偶联反应方法中,可使用可催化或促进基质的反应的金属化合物。金属化合物与所述配位体化合物(Lx)或其盐同时发挥作为金属催化剂的功能。

[0134] 作为金属化合物,可使用与上述[机械化学反应用添加剂]的<金属化合物>中记载的同样的金属化合物。

[0135] 本发明的机械化学反应方法中,作为金属化合物,特别优选使用钯化合物(钯催化剂)。

[0136] 金属化合物可含于机械化学反应用添加剂中,也可与机械化学反应用添加剂分开使用。

[0137] 金属化合物与配位体化合物(Lx)或其盐,可分别添加至反应系内来实施机械化学反应。此外,也可预先将两者混合使其反应。作为配位体化合物(Lx)或其盐,使用N-杂环卡宾系配位体化合物或其盐时,优选预先与金属化合物混合使其反应。

[0138] 就金属化合物的使用量而言,为能够进行机械化学反应,例如,铃木-宫浦交叉偶联反应等的使用量即可,并无特别限制,可考虑所述配位体化合物(Lx)或其盐、所述金属化合物、基质、根据需要使用的碱或不饱和烃化合物、反应生成物等各自的种类或各自的量、反应温度等适当决定。

[0139] 金属化合物的使用量,例如,以基质中具有离去基的化合物的摩尔量上乘以价数

而得的摩尔数为基准(100%),可设为0.05摩尔%以上,可优选设为0.1摩尔%以上,可更优选设为0.5摩尔%以上,可进一步优选设为1.0摩尔%以上,上限值并无特别限定,可设为25摩尔%以下,可优选设为20摩尔%以下,可更优选设为15摩尔%以下,可进一步优选设为10摩尔%以下。

[0140] <基质>

本发明的机械化学反应方法中使用的基质,为具有离去基的化合物(H),和与具有离去基的有机化合物反应的化合物(B)。化合物(H)及化合物(B)在室温(25℃)下均为固体的有机化合物,其熔点为30℃以上,优选为40℃以上,更优选为50℃以上,进一步优选为60℃以上,最优选为80℃以上。

[0141] 化合物(H)及化合物(B)各自具有规定的熔点,为互相反应的物质即可,并无特别限定。作为化合物(H)及化合物(B),例如,可分别列举后述的化合物。此外,化合物(H)与化合物(B)可为相同物质。

[0142] 化合物(B)的使用量考虑与化合物(H)的当量比,适当调整。化合物(H)与化合物(B)的当量比(化合物(H)/化合物(B))只要为反应能够进行的当量比即可,并无特别限制。例如为10/1~1/10,优选为5/1~1/5,更优选为3/1~1/3,进一步优选为2/1~1/2。

[0143] (化合物(H))

作为本发明的机械化学反应方法中使用的化合物(H),可列举下述式(H1)所表示的化合物。

[0144] $A^{400}-X_m$ (H1)

(式中, A^{400} 表示可具有取代基的m价的芳香族烃基、可具有取代基的m价的芳香族杂环基、可具有取代基的m价的脂肪族烃基或可具有取代基的m价的不饱和脂肪族烃基的任一种。

[0145] X各自独立地表示离去基。

[0146] m为X的数且表示1以上的整数。)

化合物(H)只要与化合物(B)反应生成反应生成物(例如,进行交叉偶联反应,形成C-B键、C-C键、C-N键、C-O键及C-S键的任意1种以上的交叉偶联反应生成物等)即可并无特别限定。

[0147] 化合物(H)可单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0148] 化合物(H)可直接使用市售品或纯化后使用。

[0149] {式(H)中的 A^{400} 基}

A^{400} 中的可具有取代基的m价的芳香族烃基的碳原子数并无特别限定,例如为6~60,优选为6~40,更优选为6~30。

[0150] 在m价的芳香族烃基中,m为1以上的整数,例如为1~10,优选为1~6,更优选为1~4。

[0151] 在 A^{400} 中的可具有取代基的m价的芳香族烃基中,作为m=1的1价的芳香族烃基,例如可列举苯基、萘基、蒽基(或Anthracene基)、菲基(或Phenanthrene基)、联苯基、三联苯基、芘基(或Pyrene基)、花基(或Perylene基)、三苯撑基(或三亚苯基)、苐基等。

[0152] 此外,在 A^{400} 中的可具有取代基的m价的芳香族烃基中,作为m为2以上的整数的m价的芳香族烃基,例如可列举从所述1价的芳香族烃基中的芳香环上去除m-1个氢而得的基团。

[0153] A^{400} 中的可具有取代基的m价的芳香族杂环基的碳原子数并无特别限定,例如为4~60,优选为4~40,更优选为4~30。

[0154] 在 A^{400} 中的m价的芳香族杂环基中,m为1以上的整数,例如为1~10,优选为1~6,更优选为1~4。

[0155] 在 A^{400} 中的可具有取代基的m价的芳香族杂环基中,作为 $m=1$ 时的1价的芳香族杂环基,例如包含硫苯基(噻吩基或Thienyl基)、亚噻吩基(或噻吩二基)、苯并噻吩基(Benzothiophene基)、二苯并噻吩基(Dienzothiophene基)、苯基二苯并亚噻吩基及二苯并亚噻吩苯基等含硫杂芳基;呋喃基(或Furan基)、苯并呋喃基(Benzofuran基)、二苯并呋喃基(Dibenzofuran基)、苯基二苯并呋喃基及二苯并呋喃苯基等含氧杂芳基;吡啶基(或Pyridine基)、亚吡啶基(或吡啶二基)、嘧啶基(或Pyrimidine基)、吡嗪基(或Pyrazine基)、喹啉基(或Quinoline基)、异喹啉基(或Isoquinoline基)、咔唑基(或Carbazole基)、9-苯基咔唑基、吡啶基(或Acridine基)、喹唑啉基(或Quinazoline基)、喹喔啉基(或Quinoxaline基)、1,6-萘啶基、1,8-萘啶基及卟啉基(或卟啉环)等含氮杂芳基;苯并噻唑基(Benzothiazole基)、苯并噻二唑基等含有2种以上的杂原子(例如,氮和硫)的杂芳基。进一步可列举吡咯基、噻咯基、硼唑基、磷唑基、硒吩基、锗杂环戊二烯基、吡啶基、茛基、苯并噻咯基、苯并硼唑基、苯并磷唑基、苯并硒吩基、苯并锗杂环戊二烯基、二苯并噻咯基、二苯并硼唑基、二苯并磷唑基、二苯并硒吩基、二苯并锗杂环戊二烯基、二苯并噻吩5-氧基、9H-苝-9-酮基、二苯并噻吩5,5-二氧基、氮杂苯并噻吩基、氮杂苯并呋喃基、氮杂吡啶基、氮杂茛基、氮杂苯并噻咯基、氮杂苯并硼唑基、氮杂苯并磷唑基、氮杂苯并硒吩基、氮杂苯并锗杂环戊二烯基、氮杂二苯并噻吩基、氮杂二苯并呋喃基、氮杂咔唑基、氮杂苝基、氮杂二苯并噻咯基、氮杂二苯并硼唑基、氮杂二苯并磷唑基、氮杂二苯并硒吩基、氮杂二苯并锗杂环戊二烯基、氮杂二苯并噻吩5-氧基、氮杂-9H-苝-9-酮基、氮杂二苯并噻吩5,5-二氧基、哒嗪基、三嗪基、菲咯啉基、吡唑基、咪唑基、三唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、噁二唑基、噻二唑基、苯并吡唑基、苯并咪唑基、苯并噁唑基、苯并噁二唑基、5,6,7,8-四氢异喹啉基、5,6,7,8-四氢喹啉基等。

[0156] 此外,在 A^{400} 中的可具有取代基的m价的芳香族杂环基中,作为m为2以上的整数的m价的芳香族杂环基,例如可列举从所述1价的芳香族杂环基中的芳香环上去除m-1个氢而得的基团。此外可列举苯并[1,2-c:4,5-c']双[1,2,5]噻二唑骨架(苯并双噻二唑基)等。

[0157] A^{400} 中的可具有取代基的m价的脂肪族烃基的碳原子数并无特别限定,例如为2~60,优选为3~40,更优选为5~30。

[0158] 在 A^{400} 中的m价的脂肪族烃基中,m为1以上的整数,例如为1~10,优选为1~6,更优选为1~4。

[0159] A^{400} 中的可具有取代基的m价的脂肪族烃基中,作为 $m=1$ 的1价的脂肪族烃基,例如可列举烷基、环烯烃基等饱和脂肪族烃基。

[0160] 此外,在 A^{400} 中的可具有取代基的m价的脂肪族烃基中,作为m为2以上的整数的m价的脂肪族烃基,例如可列举从所述1价的脂肪族烃基上去除m-1个氢而得的基团。

[0161] A^{400} 中的可具有取代基的m价的不饱和脂肪族烃基的碳原子数并无特别限定,例如为2~60,优选为3~40,更优选为5~30。

[0162] 在 A^{400} 中的m价的不饱和脂肪族烃基中,m为1以上的整数,例如为1~10,优选为1~6,

更优选为1~4。

[0163] 在 A^{400} 中的可具有取代基的m价的不饱和脂肪族烃基中,作为 $m=1$ 的1价的芳香族烃基,例如可列举烯基、炔基等。

[0164] 此外,在 A^{400} 中的可具有取代基的m价的不饱和脂肪族烃基中,作为m为2以上的整数的m价的不饱和脂肪族烃基,例如可列举从所述1价的不饱和脂肪族烃基上去除 $m-1$ 个氢而得的基团。

[0165] 作为化合物(H)中的式(H1)中的 A^{400} ,具体而言,例如可例示下述基团。

[0166] 可列举萘基、芳基(例如苯基等)萘基、具有亚烷基(例如亚乙基等)桥的萘基、具有亚芳基(例如亚苯基等)桥的萘基等萘基;

菲基;

蒽基、芳基(例如苯基等)蒽基、二芳基(例如,二萘基等)蒽基、二芳基氧硼基(例如,双(三烷基苯基)氧硼基等)蒽基等的蒽基;

茈基、烷基(例如叔丁基等)茈基等的茈基;

联苯基、具有亚烷基(例如,丙烯、异丙烯等)桥的联苯基等联苯基;

三联苯基、四芳基(例如,四苯基等)三联苯基等三联苯基;

三苯撑基;

2-芳基(例如,苯基等)乙烯基苯基、1,2,2-三芳基(例如,三苯基等)乙烯基苯基、2-芳基(例如,苯基等)乙炔基苯基、苯基、烷基(例如,甲基)苯基、二烷基(例如,二甲基)苯基、烷氧基(例如,甲氧基)苯基、二烷基氨基(例如,二甲基氨基)苯基、二芳基(例如,二苯基)氨基苯基、全氟烷基(例如,三氟甲基)苯基、烷基(例如,乙基)氧羰基苯基、链烷酰基(例如,酰基)苯基等苯基;

芳基(例如,苯基等)取代咪唑基;

蒽-9.10-二酮基;

芳基(例如,苯基等)取代噻吩、噻吩基、苯并噻二唑基;

噻吩基、苯并噻二唑基、

亚苯基、芳基(例如,双(3,5-甲基苯基)等)卟啉环、茈-四基、苯并[1,2-c:4,5-c']双[1,2,5]噻二唑骨架(苯并双噻二唑基);等具有2价以上的价数的基团。

[0167] A^{400} 中的可具有取代基的m价的芳香族烃基、可具有取代基的m价的芳香族杂环基、可具有取代基的m价的脂肪族烃基或可具有取代基的m价的不饱和脂肪族烃基所具有的取代基,只要在可进行本发明的目标反应(例如交叉偶联反应等)的范围内即无特别限制。

[0168] 作为取代基,例如可列举选自碳原子数1~24,优选为1~18,更优选为1~12,进一步优选为1~8的烷基(例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基等);碳原子数1~24,优选为1~18,更优选为1~12,进一步优选为1~8的烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、辛氧基等);碳原子数3~24,优选为3~18,更优选为3~12,进一步优选为3~8的环烷基(例如环丙基氧基、环丁基氧基、环戊基氧基、环己基氧基等);碳原子数1~24,优选为1~18,更优选为1~12,进一步优选为1~8的烯基(例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、辛烯基等);碳原子数1~24,优选为1~18,更优选为1~12,进一步优选为1~8的炔基(例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、辛炔基等);碳原子数5~24,优选为5~18,更优选为5~12,进一步优选为5

~8的芳基(例如苯基、萘基、联苯基等);碳原子数7~24,优选为7~19,更优选为7~13,进一步优选为7~9的芳基烷基(例如,单苯基甲基、单苯基丙基、三苯基甲基等);碳原子数5~24,优选为5~18,更优选为5~12,进一步优选为5~8的芳氧基(例如苯氧基、萘基氧基、联苯基氧基等);碳原子数4~24,优选为4~18,更优选为4~12,进一步优选为4~8的杂芳基(例如硫苯基、呋喃基、咪唑基、苯并硫苯基、苯并呋喃基、吡啶基、吡咯基、吡啶基等);碳原子数1~24,优选为1~18,更优选为1~12,进一步优选为1~8的酰基(例如,乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、庚酰基及该酰基中所含的羰基被酯基或酰胺基取代而得的基团等);碳原子数1~24,优选为1~18,更优选为1~12,进一步优选为1~8的氨基(例如,二苯基氨基、二甲基氨基等);氟、碳原子数1~30,优选为1~12的含氟烃基等含氟基团;氰基、硝基等中的1种以上。

[0169] 取代基彼此之间可相互交联,也可取代基整体形成环状结构(芳香族基)。取代基也可进一步具有取代基。

[0170] {式(H1)中的离去基}

本发明的反应方法中使用的化合物(H)的离去基,为化学反应(例如,交叉偶联反应等)中通常利用的离去基,只要为可实施本发明所期待的反应(例如,交叉偶联反应等)的离去基即可,并无特别限制。

[0171] 离去基可列举例如选自氯、溴、碘、重氮盐、三氟甲磺酸酯及羧酸衍生物等中的基团。优选为选自氯、溴、碘、重氮盐及三氟甲磺酸酯中的基团,更优选为选自氯、溴、碘中的基团。

[0172] 化合物(I)可具有多个离去基。此时,多个离去基可相同也可不同。

[0173] 本发明中,离去基的数m为整数,且为可进行反应(例如,交叉偶联反应等)的范围即可,并无特别限制。例如可设为1~10,可优选设为1~8,可更优选设为1~6,可进一步优选设为1~4。

[0174] {化合物(H)的具体例}

作为本发明的机械化学反应方法,例如,铃木-宫浦交叉偶联反应方法等中使用的化合物(H)的具体例,例如可列举选自实施例201~234中使用的化合物(H1)~(H13)等芳香族卤化物中的1种以上。

[0175] (化合物(B))

作为本发明的机械化学反应方法中使用的化合物(B),可列举下述式(B1)及/或(B2)所表示的化合物。

[0176] {化合物(B1)}

化合物(B1)由下式所示。

[0177] $A^{500}-Y_n$ (B1)

(式中, A^{500} 表示可具有取代基的n价的芳香族烃基、可具有取代基的n价的芳香族杂环基、可具有取代基的n价的脂肪族烃基或可具有取代基的n价的不饱和脂肪族烃基。

[0178] n表示Y的数且为1以上的整数。

[0179] Y各自独立地表示:

-B(OR⁵⁰¹)(OR⁵⁰²)

-NHR⁵⁰³

-R⁵⁰⁴-OH

-R⁵⁰⁵-SH。

[0180] R⁵⁰¹及R⁵⁰²各自独立地表示氢、可具有取代基的1价的芳香族烃基、可具有取代基的1价的脂肪族烃基。R⁵⁰¹与R⁵⁰²也可相互键合。

[0181] R⁵⁰³各自独立地表示氢、可具有取代基的1价的芳香族烃基、可具有取代基的1价的芳香族杂环基、可具有取代基的1价的脂肪族烃基或可具有取代基的1价的不饱和脂肪族烃基。R⁵⁰⁴及R⁵⁰⁵各自独立地表示单键、可具有取代基的2价的芳香族烃基、可具有取代基的2价的脂肪族烃基。)

所表示的化合物只要与化合物(H)反应生成反应生成物(例如,进行交叉偶联反应,形成C-B键、C-C键、C-N键、C-O键及C-S键的任意1种以上的交叉偶联反应生成物等)即可并无特别限定。

[0182] -式(B1)中的A⁵⁰⁰基-

作为式(B1)中的A⁵⁰⁰基中的可具有取代基的n价的芳香族烃基、可具有取代基的n价的芳香族杂环基、可具有取代基的n价的脂肪族烃基或可具有取代基的n价的不饱和脂肪族烃基,分别可采用与化合物(H)涉及的式(H1)中的A⁴⁰⁰基中的可具有取代基的m价的芳香族烃基、可具有取代基的m价的芳香族杂环基、可具有取代基的m价的脂肪族烃基或可具有取代基的m价的不饱和脂肪族烃基同样的基团。

[0183] 此外,式(B1)中的A⁵⁰⁰基中的取代基可采用与化合物(H)涉及的式(H1)中的A⁴⁰⁰基中的取代基相同的基团。

[0184] 另外,式(B1)中的A⁵⁰⁰基与化合物(H)涉及的式(H1)中的A⁴⁰⁰基各自独立地为任意结构的基团,可相同也可不同。

[0185] -作为Y具有-B(OR⁵⁰¹)(OR⁵⁰²)的式(B1)所表示的化合物-

作为具有-B(OR⁵⁰¹)(OR⁵⁰²)作为Y的式(B1)所表示的化合物,可列举芳香族硼酸或芳香族硼酸酯。芳香族硼酸或芳香族硼酸酯只要可与化合物(H)反应(例如,交叉偶联反应等)提供形成C-C键的反应生成物即可,并无特别限制。

[0186] 芳香族硼酸酯包括芳香族硼酸烷基酯、芳香族硼酸亚烷基二醇酯、芳香族硼酸芳基酯、芳香族硼酸亚芳基二醇酯。

[0187] 式(B1)中的-B(OR⁵⁰¹)(OR⁵⁰²)基中的R⁵⁰¹及R⁵⁰²各自独立地表示氢、可具有取代基的1价的芳香族烃基、可具有取代基的1价的脂肪族烃基。R⁵⁰¹与R⁵⁰²也可相互键合。

[0188] 于是,可具有取代基的1价的芳香族烃基、可具有取代基的1价的脂肪族烃基可采用与化合物(H)涉及的式(H1)中的A⁴⁰⁰基中的可具有取代基的m价的芳香族烃基、可具有取代基的m价的脂肪族烃基同样的基团。

[0189] 另外,式(B1)中的-B(OR⁵⁰¹)(OR⁵⁰²)基中的R⁵⁰¹及R⁵⁰²与化合物(H)涉及的式(H1)中的A⁴⁰⁰为各自独立的基团,可相同也可不同。

[0190] 作为R⁵⁰¹与R⁵⁰²相互键合而得的基团,为R⁵⁰¹与R⁵⁰²一起形成环状结构的基团。为芳香族基时,例如可列举1,2-亚苯基等。此外,为烃基时,例如可列举乙烯基、1,1,2,2-四甲基乙烯基(频那醇基)、新戊二醇基、丙烯基等。

[0191] 作为式(B1)所表示的化合物的芳香族硼酸或芳香族硼酸酯可单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0192] 作为式(B1)所表示的化合物的芳香族硼酸或芳香族硼酸酯可直接使用市售品或

纯化后使用。

[0193] -作为Y具有 $-NHR^{503}$ 的式(B1)所表示的化合物-

作为具有 $-NHR^{503}$ 作为Y的式(B1)所表示的化合物,可列举芳香族氨基化合物。芳香族氨基化合物只要可与化合物(I)反应(例如,交叉偶联反应等)提供形成C-N键的生成物即可,并无特别限制。

[0194] 作为式(B1)中的 $-NHR^{503}$ 基中的 R^{503} 基,各自独立的表示氢、可具有取代基的1价的芳香族烃基、可具有取代基的1价的芳香族杂环基、可具有取代基的1价的脂肪族烃基或可具有取代基的1价的不饱和脂肪族烃基。

[0195] 此处,可具有取代基的1价的芳香族烃基、可具有取代基的1价的芳香族杂环基、可具有取代基的1价的脂肪族烃基或可具有取代基的1价的不饱和脂肪族烃基可采用与化合物(I)涉及的式(I)中的 A^{400} 基中的可具有取代基的m价的芳香族烃基、可具有取代基的m价的芳香族杂环基、可具有取代基的m价的脂肪族烃基或可具有取代基的m价的不饱和脂肪族烃基相同的基团。

[0196] 作为式(B1)所表示的化合物的芳香族氨基化合物可单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0197] 作为式(B1)所表示的化合物的芳香族氨基化合物可直接使用市售品或纯化后使用。

[0198] -作为Y具有 $-R^{504}-OH$ 的式(B1)所表示的化合物-

本发明中,作为具有 $-R^{504}-OH$ 作为Y的式(B1)所表示的化合物,可列举具有羟基的芳香族化合物。具有羟基的芳香族化合物只要可与化合物(H)反应(例如,交叉偶联反应等)提供形成C-O键的生成物即可,并无特别限制。

[0199] 作为式(B1)中的 $-R^{504}-OH$ 基中的 R^{504} 基,各自独立地表示单键、可具有取代基的2价的芳香族烃基或可具有取代基的2价的脂肪族烃基。另外, R^{504} 为单键时,羟基与 A^{500} 直接键合。

[0200] 此处,可具有取代基的2价的芳香族烃基或可具有取代基的2价的脂肪族烃基可采用与化合物(H)涉及的式(H1)中的 A^{400} 基中的可具有取代基的m价的芳香族烃基或可具有取代基的m价的脂肪族烃基中的2价基相同的基团。

[0201] 另外,式(B1)中的 $-R^{504}-OH$ 基中的 R^{504} 基与式(B1)中的 A^{500} 基为各自独立的基团,可相同也可不同。

[0202] 作为式(B1)所表示的化合物的具有羟基的芳香族化合物可单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0203] 作为式(B1)所表示的化合物的具有羟基的芳香族化合物可直接使用市售品或纯化后使用。

[0204] -作为Y具有 $-R^{505}-SH$ 的式(B1)所表示的化合物-

本发明中,作为具有 $-R^{505}-SH$ 作为Y的式(B1)所表示的化合物,可列举具有巯基的芳香族化合物。具有巯基的芳香族化合物只要可与化合物(H)反应(例如,交叉偶联反应等)提供形成C-S键的生成物即可,并无特别限制。

[0205] 作为式(B1)中的 $-R^{505}-SH$ 基中的 R^{505} 基,各自独立地表示单键、可具有取代基的2价的芳香族烃基或可具有取代基的2价的脂肪族烃基。另外, R^{505} 为单键时,巯基与 A^{500} 直接键

合。

[0206] 此处,可具有取代基的2价的芳香族烃基或可具有取代基的2价的脂肪族烃基可采用与化合物(H)涉及的式(H1)中的 A^{400} 基中的可具有取代基的m价的芳香族烃基或可具有取代基的m价的脂肪族烃基中的2价的基团相同的基团。

[0207] 另外,式(B1)中的 $-R^{504}-SH$ 基中的 R^{505} 基与式(B1)中的 A^{500} 基为各自独立地基,可相同也可不同。

[0208] 作为式(B1)所表示的化合物的具有巯基的芳香族化合物可单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0209] 作为式(B1)所表示的化合物的具有巯基的芳香族化合物可直接使用市售品或纯化后使用。

[0210] {化合物(B2)}

化合物(B2)如下式所示。

[0211] $(R^{601}O)(R^{602}O)B-B(OR^{603})(OR^{604})(B2)$

(式中, $R^{601}\sim R^{604}$ 各自独立地表示氢、可具有取代基的1价的芳香族烃基、可具有取代基的1价的脂肪族烃基。 R^{601} 与 R^{602} 也可相互键合, R^{603} 与 R^{604} 也可相互键合。)

化合物(B2)与上述化合物(H)反应(例如,交叉偶联反应等),生成形成C-B键的反应生成物即可,并无特别限定。

[0212] 作为式(B2)所表示的化合物,可列举选自二硼酸酯(二硼酸四酯、二硼酸三酯、二硼酸二酯或二硼酸单酯)及二硼酸中的1种以上。

[0213] 作为二硼酸酯,例如可列举选自二硼酸烷基酯、二硼酸亚烷基二醇酯、二硼酸芳基酯、二硼酸亚芳基二醇酯等中的1种以上。作为二硼酸,例如可列举四羟基二硼(Tetrahydroxydiborane)等。

[0214] 就作为式(B2)中的 $R^{601}\sim R^{604}$ 的可具有取代基的1价的芳香族烃基而言,例如各自独立,可列举选自苯基、萘基、联苯基等中的1种以上的基团。

[0215] 就作为式(B2)中的 $R^{601}\sim R^{604}$ 的可具有取代基的1价的脂肪族烃基而言,例如各自独立,可列举选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基等中的1种以上。

[0216] 此外,式(B2)中的 $R^{601}\sim R^{604}$ 为可具有取代基的1价的脂肪族烃基时, R^{601} 与 R^{602} 及 R^{603} 与 R^{604} 也可相互键合。例如, $R^{601}-R^{602}$ 及 $R^{603}-R^{604}$ 可各自独立地为例如选自乙烯基、1,1,2,2-四甲基乙烯基、2,2-二甲基丙烯基、己烯基(或1,1,3-三甲基丙烯基)等中的基团的1种以上。

[0217] 所述 $R^{601}\sim R^{604}$ 中的,就芳香族烃基及脂肪族烃基可具有的取代基及其数量而言,只要不会阻碍反应(例如,交叉偶联反应等)即可,并无特别限定。作为取代基,例如,可各自独立地列举选自烷基、芳基、烷氧基、芳氧基等中的1种以上的基团,这些取代基可具有1种以上。此外,取代基彼此之间也可相互交联,进一步也可具有取代基。

[0218] 在式(B2)所表示的化合物中,作为二硼酸酯类,更具体而言,例如可列举选自以下等中的1种以上:

双(频那醇合)二硼(Bis(pinacolato)diboron)、

双(新戊基乙二醇)二硼(Bis(neopentylglycolate)diboron)、

双(己烯基甘醇酸)二硼(Bis(hexylene glycolate)diboron)、双(邻苯二酚)二硼

酸酯(Bis(catecholato)diboron)。

[0219] 式(B2)所表示的化合物可单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0220] 式(B2)所表示的化合物可直接使用市售品或纯化后使用。

[0221] (化合物(B)的使用量等)

化合物(B)的使用量考虑与化合物(H)的当量比进行适当调整。化合物(H)与化合物(B)的当量比(化合物(H)/化合物(B))只要为能够进行反应(例如,交叉偶联反应等)的当量比即可,并无特别限制。例如为10/1~1/10,优选为5/1~1/5,更优选为3/1~1/3,进一步优选为2/1~1/2。

[0222] 本发明中,化合物(B)可单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0223] 例如,式(B1)所表示的化合物的可单独使用1种或将2种以上组合使用。此外,也可将式(B1)所表示的化合物的1种以上和式(B2)所表示的化合物的1种以上组合使用。

[0224] 化合物(B)可直接使用市售品或纯化后使用。

[0225] <碱>

本发明的机械化学反应方法中,除了所述配位体化合物(Lx)或其盐、所述金属化合物、所述基质(所述化合物(H)及所述化合物(B))以外,根据需要可使用碱。

[0226] 碱只要可促进机械化学反应(例如,铃木-宫浦交叉偶联反应等)即可,并无特别限制。

[0227] 碱不含有相当于所述配位体化合物(Lx)或其盐、所述金属化合物、所述基质(所述化合物(H)及所述化合物(B))的化合物。

[0228] 作为碱,例如可列举选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸铷、碳酸铯、磷酸钾、磷酸钠、氟化钾、氟化铯等无机碱;氢化钠、氢化钾等氢化碱金属;甲醇钠、乙醇钠、甲醇钾、乙醇钾、叔丁醇锂、叔丁醇钠、叔丁醇钾等碱金属醇盐;三乙基胺、三丁基胺、二甲基丙基胺、二甲基丁基胺、二甲基环己基胺、二甲基苄基胺、二异丙基甲基胺、二异丙基乙基胺、吡啶、二氮杂二环十一碳烯(1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯)、二氮杂二环壬烯(1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯)、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷、N-乙基吗啉、N,N',N''-四甲基乙烯二胺、N,N',N''-四甲基丙烯二胺、N,N',N''-四甲基己烷二胺、双(二甲基氨基乙基)醚、N,N',N''-三甲基氨基乙基哌嗪、N,N',N'',N'''-五甲基二乙烯三胺等三级胺碱等有机碱;等中的1种以上。

[0229] 碱可单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0230] 碱可直接使用市售品或纯化后使用。

[0231] 碱的使用量只要为能够进行机械化学反应(例如,铃木-宫浦交叉偶联反应等)的使用量即可,并无特别限制,可考虑所述配位体化合物(Lx)或其盐、所述金属化合物、所述基质(所述化合物(H)及所述化合物(B))、碱、根据需要使用的不饱和烃化合物、反应生成物等各自的种类或各自的量、反应温度等适当决定。

[0232] 碱的使用量,例如,相对于化合物(H)1当量,可设为0.5当量以上,可优选设为0.8当量以上,可更优选设为1.0当量以上,可进一步优选设为1.2当量以上,可最优选设为1.4当量以上。碱的使用量的上限并无特别限定,例如可设为10.0当量以下,可优选设为5.0当量以下,可更优选设为4.0当量以下,可进一步优选设为3.0当量以下。

[0233] <不饱和烃化合物>

在本发明的机械化学反应方法中,除所述配位体化合物(Lx)或其盐、所述金属化合物、所述基质(所述化合物(H)及所述化合物(B))及碱以外,根据需要也可使用不饱和烃化合物。不饱和烃化合物为分子中至少具有1种碳-碳不饱和双键或至少具有1种碳-碳不饱和三键的链状及/或环状的化合物。

[0234] 不饱和烃化合物只要可促进机械化学反应(例如,铃木-宫浦交叉偶联反应等)即可,并无特别限制。

[0235] 不饱和烃化合物不包含例如苯和萘等芳香族化合物。此外,不饱和烃化合物不包含相当于所述配位体化合物(Lx)或其盐、所述金属化合物、所述基质及所述碱的化合物。

[0236] 不饱和烃化合物的碳原子数例如为5~24,优选为5~18,更优选为5~12,进一步优选为6~10,最优选为6~8。

[0237] 作为具有1个碳-碳不饱和双键的不饱和烃化合物,例如可列举选自己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯等中的1种以上。

[0238] 作为具有1个碳-碳不饱和双键的不饱和烃化合物,例如可列举选自环己烯、环庚烯、环辛烯、环癸烯等中的1种以上。

[0239] 作为具有2个碳-碳不饱和双键的不饱和烃化合物,例如可列举选自己二烯、庚二烯、辛二烯、壬二烯、癸二烯等中的1种以上。

[0240] 作为具有2个碳-碳不饱和双键的不饱和烃化合物,例如可列举选自环己二烯、环庚二烯、环辛二烯、环癸二烯等中的1种以上。

[0241] 作为具有1个碳-碳不饱和三键的不饱和烃化合物,例如可列举选自己炔、庚炔、辛炔、癸炔等中的1种以上。

[0242] 作为具有1个碳-碳不饱和三重键的环状化合物(4),例如可列举选自环辛炔、环癸炔等中的1种以上。

[0243] 不饱和烃化合物可单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0244] 不饱和烃化合物可直接使用市售品或纯化后使用。

[0245] 使用不饱和烃化合物时的使用量,只要为能够进行机械化学反应(例如,铃木-宫浦交叉偶联反应等)的使用量即可,并无特别限制。可考虑所述配位体化合物(Lx)或其盐、所述金属化合物、所述基质(所述化合物(H)及所述化合物(B))、所述碱、所述不饱和烃化合物、反应生成物等各自的种类或各自的量、反应温度等适当决定。

[0246] 使用不饱和烃化合物时的使用量,以用于实施机械化学反应(例如,铃木-宫浦交叉偶联反应等)而添加所有原料(例如,所述配位体化合物(Lx)或其盐、所述金属化合物、所述化合物(H)、所述化合物(B)、所述碱等)的质量的总和为基准,例如可为0.01 μ L/mg以上,优选为0.05 μ L/mg以上,更优选为0.10 μ L/mg以上,例如可设为3.0 μ L/mg以下,可优选设为1.0 μ L/mg以下,可更优选设为0.50 μ L/mg以下。

[0247] 本发明的反应方法中,使用不饱和烃化合物时,虽然依赖配位体化合物(Lx)或其盐、金属化合物、基质(化合物(H)及化合物(B))的种类或使用量,但与不使用时相比,可显著提高反应活性。

[0248] 关于该点本发明者等有如下推测。

[0249] 在实质上无溶剂的条件下,通过机械化学反应进行固相反应(例如,铃木-宫浦交叉偶联反应)时,所述配位体化合物(Lx)或其盐、所述金属化合物、所述基质(所述化合物

(H)及所述化合物(B))、所述碱及反应生成物的扩散,尤其金属化合物的扩散多难以有效进行,有难以进行交叉偶联反应之虞。

[0250] 本发明者等使用透射型电子显微镜观察反应后的金属化合物时发现,通过使用不饱和烃化合物,可抑制金属化合物的凝集,可有效地进行金属化合物的扩散。

[0251] 一般认为不饱和烃化合物有助于抑制金属化合物的凝集同时有助于提高反应活性,本发明者们推测本发明的反应方法(例如,交叉偶联反应方法等)发挥优异的效果。然而,本发明并不因这样的推测而有任何限定。

[0252] <反应促进剂>

在本发明的机械化学反应方法中,除所述配位体化合物(Lx)或其盐、所述金属化合物、所述基质(所述化合物(H)及所述化合物(B))、碱及所述不饱和烃化合物以外,根据需要可使用反应促进剂。

[0253] 作为反应促进剂,可使用作为以机械化学反应方法实施的各种反应(例如,铃木-宫浦交叉偶联反应等)的反应促进剂已知的成分。此外,反应促进剂不含相当于所述配位体化合物(Lx)或其盐、所述金属化合物、所述基质、所述碱及不饱和烃化合物的化合物。

[0254] 其中,优选使用水(纯水、离子交换水等)及/或有机溶剂。另外,有机溶剂的使用量,每合计1mmol的化合物(H)及化合物(B)为低于0.7mL。

[0255] 反应促进剂的使用量只要为能够进行机械化学反应(例如,交叉偶联反应等)的使用量即可,并无特别限制。例如,可考虑所述配位体化合物(Lx)或其盐、所述金属化合物、所述基质(所述化合物(H)及所述化合物(B))、所述碱、所述不饱和烃化合物、反应生成物等各自的种类或各自的量、反应温度等适当设定。促进剂的使用量,例如以化合物(1)的当量为基准,可设为20.0当量以下,可优选设为10.0当量以下,可更优选设为9.0当量以下。使用量的下限并无特别限制,例如可设为0.5当量以上,可优选设为0.8当量以上,可更优选设为1.0当量以上,可进一步优选设为1.2当量以上,可最优选设为1.4当量以上。

[0256] <溶剂>

在本发明的机械化学反应方法中,除所述配位体化合物(Lx)或其盐、所述金属化合物、所述基质(所述化合物(H)及所述化合物(B))、所述碱、所述不饱和烃化合物及所述反应促进剂以外,也可使用溶剂。本发明的机械化学反应方法(例如,铃木-宫浦交叉偶联反应方法等)中,就有机溶剂的存在量而言,每合计1mmol的化合物(H)及化合物(B)为0.7mL以下。这样的条件可称为实质上不使用有机溶剂的条件。另外,本发明中,所谓实质上不使用有机溶剂的条件,表示完全不使用有机溶剂的方式、积极地不使用溶剂的方式及虽然使用有机溶剂但仅使用微量的不会发挥溶剂效果的程度的方式的任一种。

[0257] 本发明中,就有机溶剂的存在量而言,每合计1mmol基质(所述化合物(H)及化合物(B))为0.7mL以下。通常为0.5mL以下,优选为0.2mL以下,更优选为0.1mL以下,进一步优选为0.05mL以下,最优选为0.02mL以下,最大限优选为0mL(不使用有机溶剂)。

[0258] 例如,在一般交叉偶联反应中,每合计1mmol反应原料,使用1~2mL的有机溶剂。本发明的有机溶剂的使用量少,因此反应原料通常在反应开始时,基质至少有一部分不会溶解于有机溶剂等中。根据情况整体都不会溶解于有机溶剂等中,可以固体状态存在。

[0259] 本发明中,作为每合计1mmol基质(所述化合物(H)与所述化合物(B))的也可存在0.7mL以下的有机溶剂,可列举反应(例如,交叉偶联反应等)中使用的有机溶剂。

[0260] 例如,优选选自苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、均四甲苯、十氢萘等芳香族系溶剂;二乙基醚、二异丙基醚、二丁基醚、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、1,4-二氧六环、环戊基甲基醚等醚系溶剂;甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇、1-丁醇、1,1-二甲基乙醇、叔丁醇、2-甲氧基乙醇、乙二醇等醇系溶剂;二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯苯、1,2-二氯苯等卤化烃系溶剂;乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜等极性溶剂等;丙酮、甲基乙基酮等酮系溶剂;吡啶、乙酸等中的1种以上。特优选选自苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二乙基醚、二丁基醚、环戊基甲基醚、四氢呋喃、1,4-二氧六环、二氯甲烷、氯仿、丙酮、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇、2-丙醇、叔丁醇、二甲基亚砜等中的1种以上。

[0261] <其他成分>

本发明的机械化学反应方法在所述配位体化合物(Lx)或其盐、所述金属化合物、所述基质(所述化合物(H)及所述化合物(B))、所述反应促进剂、所述碱、所述不饱和烃化合物、所述溶剂以外,可使用各种成分。例如,可列举不含规定的高分子链的配位体化合物等。这样的配位体化合物也可与式(La)、(Lb)及(Lc)的1种以上并用。作为所述配位体化合物(Lx)以外的配位体化合物,例如可列举选自三苯基膦、三(o-甲苯基)膦、三(均三甲苯基)膦等芳基膦;三(环己基)膦、三(异丙基)膦、三(叔丁基)膦等烷基膦;2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯(SPhos)、2-二环己基膦基-2'-(N,N-二甲基氨基)联苯(DavePhos)、2-(二叔丁基膦基)-2',4',6'-三异丙基-3,6-二甲氧基-1,1'-联苯(tBuBrettPhos)、2-二环己基膦基-2',6'-二异丙氧基联苯、2-二环己基膦基-2'-甲基联苯、2-二环己基膦基-2',4',6'-三异丙基联苯、2-(二叔丁基膦基)-2',4',6'-三异丙基联苯、2-二环己基膦基-3,6-二甲氧基-2',4',6'-三异丙基联苯、2-(二环己基膦基)联苯、2-(二叔丁基膦基)-2'-(N,N-二甲基氨基)联苯等Buchwald膦配位体;1,2-双(二苯基膦基)乙烷、1,2-双(二苯基膦基)丙烷、1,2-双(二环己基膦基)乙烷、1,2-双(二苯基膦基)丁烷、1,2-双(二苯基膦基)二茂铁等双齿膦;1,3-双(2,6-二异丙基苯基)-4,5-二氢-1H-咪唑鎓氯化物、1,3-双(2,6-二异丙基苯基)咪唑鎓氯化物、1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-4,5-二氢-1H-咪唑鎓氯化物等N-杂卡宾系配位体;t-Bu3P·HBF4(三叔丁基膦四氟硼酸盐)等的三烷基膦四氟硼酸盐等中的1种以上。

[0262] <机械化学反应方法的用途>

本发明的机械化学反应方法可适用于选自偶联反应、烷化反应、卤化反应、水解反应、氧化反应、还原反应、金属化反应、自由基反应、烯烃复分解反应、环化加成反应中的1种以上的反应。其中,作为偶联反应,例如可列举自偶联反应、交叉偶联反应,例如可列举形成选自C-N键、C-B键、C-C键、C-O键及C-S键中的1种以上的化学键的交叉偶联反应。特别优选用于铃木-宫浦交叉偶联反应。

[0263] <反应条件>

本发明的机械化学反应方法为,使各成分彼此直接接触混合使其反应的不使用有机溶剂的有机合成反应方法,环境负荷低,且反应活性高。例如,为通过混合、磨碎、剪切、冲击、压缩等方法向各成分施加机械能,活性化原料并使其发生反应的方法。

[0264] 反应条件可根据反应种类适当设定。作为机械化学反应,可列举选自偶联反应、烷化反应、卤化反应、水解反应、氧化反应、还原反应、金属化反应、自由基反应、烯烃复分解反应、环化加成反应中的1种以上的反应。

[0265] (反应装置)

本发明在进行机械化学反应时,使用反应装置向各成分施加机械能。向各成分施加机械能的方法并无特别限定,可列举振动、摩擦、按压、分散、混炼、碎解等方法。作为进行本发明的机械化学反应时使用的装置,例如可列举选自以下等中的1种以上:

球磨机、棒磨机、喷射磨机、SAG磨机等粉碎机;

旋转式石臼、研磨机等粉碎机;

水平圆筒型、V型、双锥型、正方立方体型、S型及连续V型等(水平轴旋转)容器旋转型混合装置;

水平圆筒型、V型、双锥型及球磨型等(带阻挡叶片)容器旋转型混合装置;

摇摆及交叉旋转型等(旋转振动)容器旋转型混合装置;

带状、桨叶型、单轴转子型及混合机型等(水平轴旋转)固定容器型混合装置;

螺带型、螺旋型、行星型、涡轮型、高速流动型、旋转圆盘型及研杵型等(垂直轴旋转)固定容器型混合装置;

振动磨型及筛子等(振动)固定容器型混合装置;

不均匀流动层、旋转流动层、带上升管型及喷射泵型等(流动化)流体运动型混合装置;

重力型及静态混合器等(重力)流体运动型混合装置。

[0266] 本发明中,只要交叉偶联反应进行,其方法及使用的装置并无特别限制。例如,可使用进行机械混合处理的装置。

[0267] 可优选使用混合装置。作为混合装置,例如,可参考坂下在“粉体混合过程技术”,色材,77(2),75-85(2004)的表5和图9等中记载的粉体混合装置。具体而言,可使用球磨机、双轴混炼机、行星球磨机、SPEX混合磨、双轴球磨机等。

[0268] 本发明的机械化学反应方法所使用的反应装置,还可进一步具备各种可在化合物反应装置上具备的各种方法,如计量方法、减压或加压方法、气氛调节方法(气体导入或排出方法)、各种成分的投入方法、各种成分及反应产物的取出方法、纯化方法、分析方法等。

[0269] 进行本发明的机械化学反应方法而使用混合装置时,混合速度并无特别限定,可考虑基质(所述化合物(H)及化合物(B)等)、配位体化合物(Lx)或其盐、金属化合物、根据需要而使用的碱或不饱和烃化合物等化合物、反应生成物各自种类或各自的量、反应温度等适当决定。

[0270] 例如,在机械化学反应方法中,通过球磨机对各成分进行混合时,可以振动频率为5Hz以上,优选为10Hz以上,更优选为20Hz以上进行振动。

[0271] (反应温度)

在本发明的机械化学反应方法,例如铃木-宫浦交叉偶联反应方法等中,反应温度(反应容器内部温度)并无特别限定。作为反应温度,为基质、配位体化合物(Lx)或其盐等所使用的各化合物不会发生热分解的温度以下,例如为20°C以上500°C以下,更优选为35°C以上500°C以下。反应温度低于20°C时,有反应效率降低之虞。

[0272] 控制反应温度的方法并无特别限定,可使用在进行化学反应时所使用的温度控制方法。例如可列举使用温风来控制反应容器内的温度的方法、用规定温度的热媒体对反应容器进行覆盖来控制反应容器内的温度的方法、设置发热体来控制反应容器内部温度的方法等。

[0273] 本发明中,例如,使热风枪产生的温风吹至反应容器上来控制反应容器内的温度的方法从安全性或温度控制操作的容易性的角度等出发优选。

[0274] (反应气氛)

在本发明的机械化学反应方法,例如铃木-宫浦交叉偶联反应方法等中,反应气氛(反应容器内的气氛)并无特别限定。可考虑所述配位体化合物(Lx)或其盐、所述金属化合物、所述基质(所述化合物(H)及所述化合物(B))、根据需要使用的不饱和烃化合物或碱、反应生成物等各自的种类或各自的量、反应温度等适当决定。

[0275] 例如,可不特别进行气氛调整而在大气气氛下进行。此外,可在氮气、氦气、氖气、氩气等惰性气体气氛下进行。

[0276] (反应时间)

在本发明的机械化学反应方法,例如铃木-宫浦交叉偶联反应方法等中,反应时间(实施基于机械方法的处理的时间)并无特别限定。可考虑所述配位体化合物(Lx)或其盐、所述金属化合物、所述基质(所述化合物(H)及所述化合物(B))、根据需要使用的不饱和烃化合物或碱、反应生成物等各自的种类或各自的量、反应温度等适当决定。

[0277] 例如,可设为1分钟以上,可优选设为3分钟以上,可更优选设为5分钟以上。反应时间的上限并无特别限定,例如可设为48小时以下,可优选设为10小时以下,可更优选设为5小时以下,可进一步优选设为3小时以下。

[0278] <反应后的处理等>

在本发明的机械化学反应方法,例如铃木-宫浦交叉偶联反应方法等中,根据需要可对所得反应生成物进行纯化。反应生成物的纯化方法并无特别限制,例如可使用再结晶、柱层析法、基于溶剂的清洗等方法。

[0279] [配位体化合物(Ly)或其盐]

本发明涉及的配位体化合物(Ly)或其盐为式(La)、(Lb)或(Lc)所表示的配位体化合物或其盐。

[0280] 这些配位体化合物(Ly)相当于上述[机械化学反应用添加剂]的<配位体化合物(Lx)或其盐>中记载的式(La)、(Lb)或(Lc)所表示的配位体化合物。

[0281] 配位体化合物(Ly)的制造方法并无特别限定。例如可列举使具有反应性基团的高分子化合物与具有与反应性基团反应的官能团的配位体化合物反应的方法、在具有官能团的配位体化合物的存在下,合成高分子化合物的方法等。

[0282] 作为具有聚醚作为高分子链的化合物,可列举使在单末端具有反应性基团的聚醚(例如聚氧化烯)与具有与聚醚中的反应性基团反应的官能团的配位体化合物反应的方法,或使环状醚与具有与环状醚反应的官能团的配位体化合物反应的方法等。

[0283] 作为具有聚酰胺作为高分子链的化合物,可列举使在单末端具有反应性基团的聚酰胺,与具有与聚酰胺中的反应性基团反应的官能团的配位体化合物反应的方法,或使己内酰胺等环状酰胺与具有与环状酰胺反应的官能团的配位体化合物反应的方法等。

[0284] 作为具有聚酯作为高分子链的化合物,可列举使在单末端具有反应性基团的聚酯,与具有与聚酯中的反应性基团反应的官能团的配位体化合物反应的方法,或使环状酯与具有与环状酯反应的官能团的配位体化合物反应的方法等。

[0285] 作为具有聚氨酯作为高分子链的化合物,可列举使在单末端具有反应性基团的聚

氨酯,与具有与聚氨酯中的反应性基团反应的官能团的配位体化合物反应的方法等。

[0286] 本发明的配位体化合物(Ly)可变换成所期望的盐的形态。作为变换成盐的形态的方法,并无特别限定,可基于有机化学领域中周知的技术等来实施。作为盐的优选例,例如可列举盐酸盐、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐等无机酸盐类、乙酸盐、富马酸盐、马来酸盐、草酸盐、甲基磺酸盐、苯磺酸盐、对甲苯磺酸盐等有机酸盐、钠、钾、锂、钙、镁等无机盐、与三羟甲基氨基甲烷、精氨酸、赖氨酸、二乙醇胺、三乙醇胺、三甲胺等有机碱的盐等。

[0287] [由配位体化合物(Ly)或其盐与金属原子构成的络合物]

本发明涉及的由配位体化合物(Ly)或其盐与金属原子构成的络合物中,配位体化合物(Ly)为上述[机械化学反应用添加剂]的<配位体化合物(Lx)或其盐>中记载的式(La)、(Lb)或(Lc)所表示的配位体化合物或其盐。

[0288] 此外,本发明涉及的由配位体化合物(Ly)或其盐与金属原子构成的络合物中,金属原子与上述[机械化学反应用添加剂]的<络合物>中记载的金属原子相同。

[0289] 进一步,本发明涉及的由配位体化合物(Ly)或其盐与金属原子构成的络合物中,制造方法与上述[机械化学反应用添加剂]的<络合物>中记载的络合物的制造方法相同。

[0290] 实施例

以下,通过实施例及比较例来详细地说明本发明。这些实施例仅为本发明的一种方式。本发明不因这些示例而有任何限定。

[0291] 本实施例中使用的化合物若无特殊说明,不进行纯化而直接使用市售品。

[0292] 另外,在实施例及比较例中,Me表示甲基,Et表示乙基,iPr表示异丙基,tBu或t-Bu表示叔丁基。

[0293] 在实施例及比较例中,使用球磨机进行反应时,向不锈钢制球磨机罐中投入各试剂,使用弗尔德科学仪器公司(Verder Scientific Co.,Ltd.(前Retsch公司)制的球磨机MM400型。

[0294] 使用球磨机进行反应时的加热,用热风枪(Takagi公司制,HG-1450B)将球磨机罐的外侧加热至规定的温度。

[0295] 使用Thermographic image对热风枪的设定温度与球磨机罐内部的温度(反应系的温度)的关系进行确认,如下所示。

[0296] [表1]

热风枪温度	球磨机罐内部温度
250°C	120°C
200°C	100°C
150°C	80°C
130°C	70°C
70°C	40°C
无加热	32°C

[0297] [磷系配位体化合物(La)的合成]

<实施例1>

(磷系配位体化合物(La101)的制造)

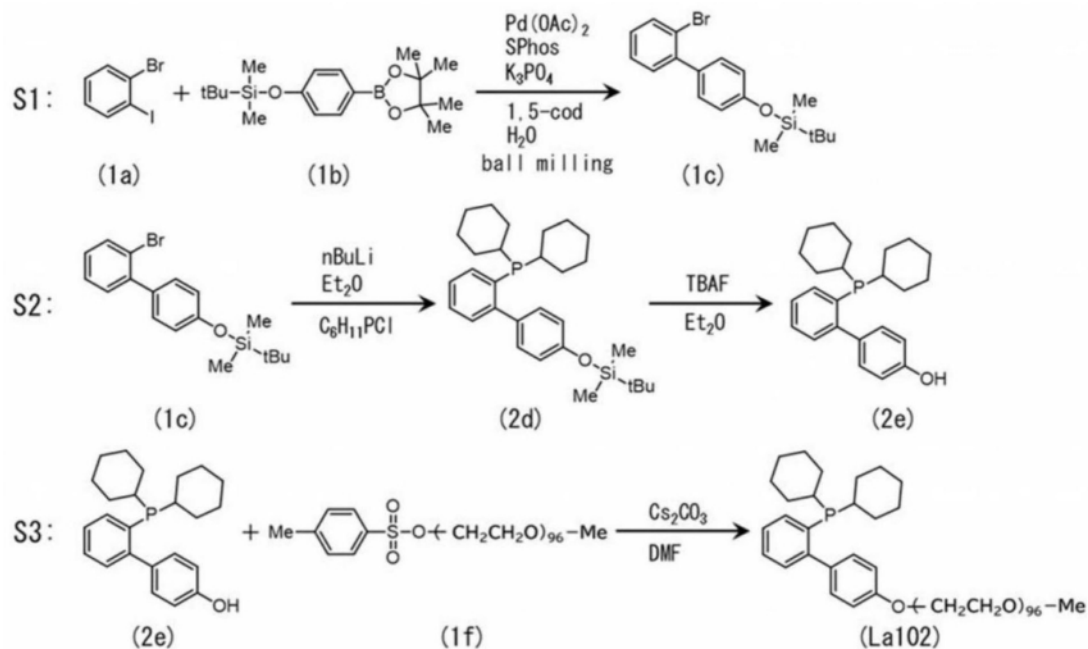
0.02M (0.02mol/L) 的量的N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 于100℃下搅拌24小时进行反应, 获得配位体化合物 (L1)。磷系配位体化合物 (La101) 通过再结晶进行分离, 分离收率为89%。

[0303] <实施例2>

(磷系化合物 (La102) 的制造)

根据下述反应方案S1~S3, 制造磷系配位体化合物 (La102)。

[0304] [化14]



[0305] S1中, 与实施例1同样, 获得化合物 (1c)。

[0306] S2中, 除了代替二苯基氯化磷 (Ph_2PCl) 使用氯环己基磷 ($(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PCl}$) 外, 与实施例1同样, 获得化合物 (2d)。化合物 (2d) 的分离收率为86%。

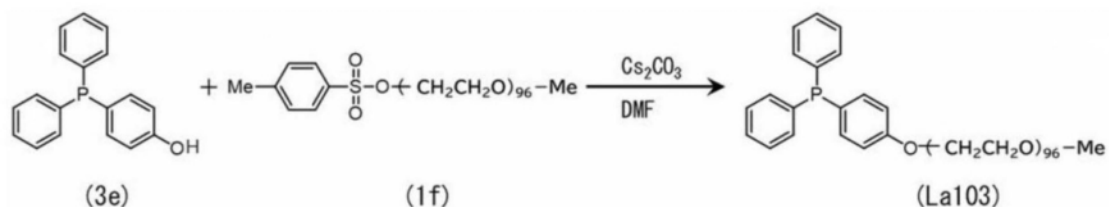
[0307] 此外, 除了代替化合物 (1d) 使用化合物 (2d) 外, 与实施例1同样, 获得化合物 (2e)。化合物 (2e) 的分离收率为99%。

[0308] S3中, 除了代替化合物 (1e) 使用化合物 (2e) 外, 与实施例1同样, 获得磷系配位体化合物 (La102)。磷系配位体化合物 (La102) 的分离收率为92%。

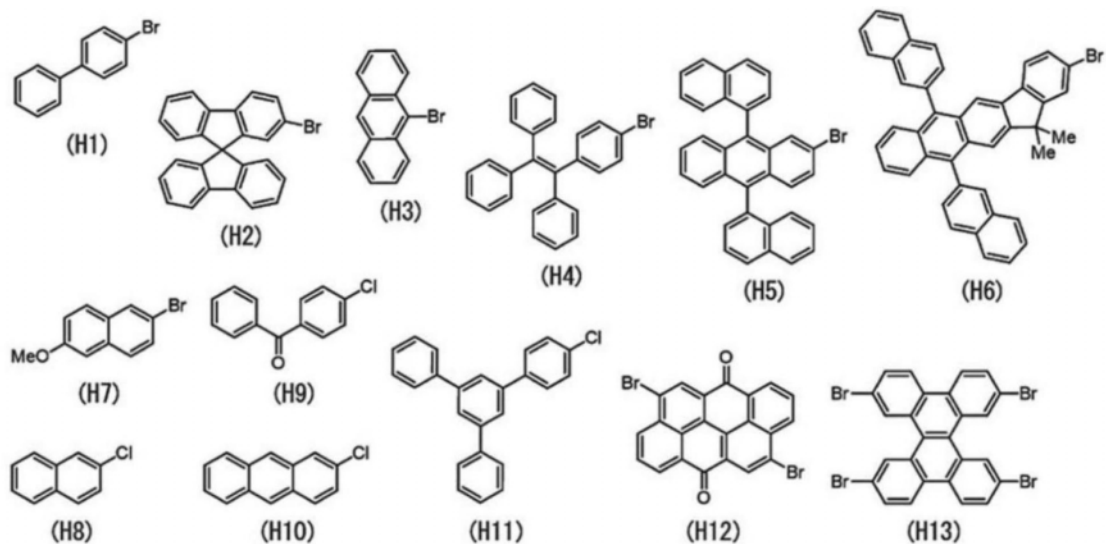
[0309] <实施例3>

(磷系配位体化合物 (La103) 的制造)

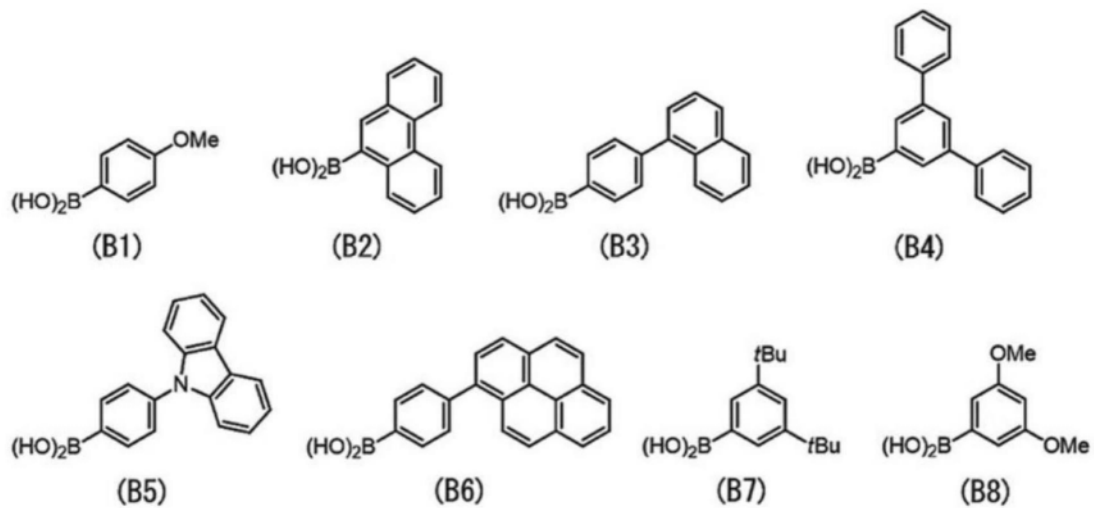
[化15]



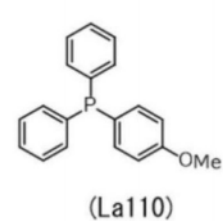
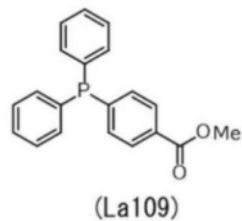
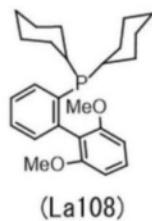
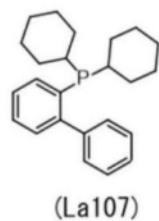
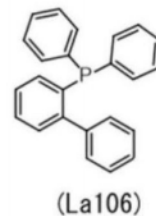
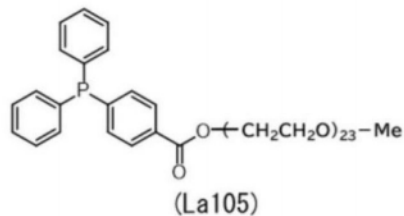
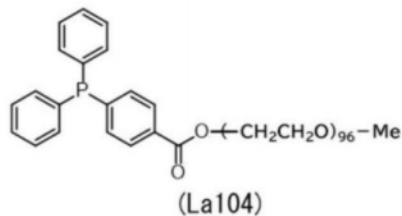
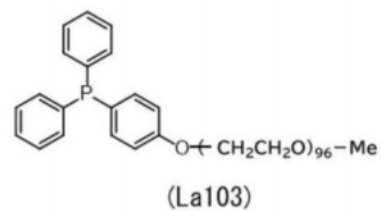
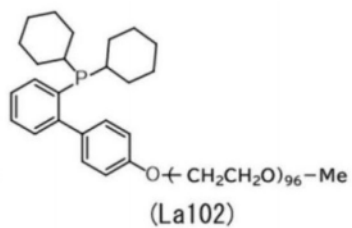
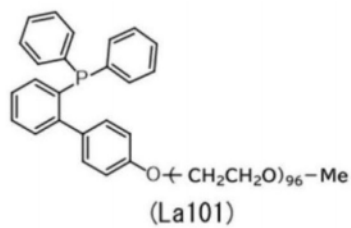
[0310] 向反应容器中, 加入0.69mmol (3.0当量) 的化合物 (3e)、1.0当量 (相对于化合物 (3e)) 的化合物 (1f)、8.0当量 (相对于化合物 (1f)) 的碳酸铯 (Cs_2CO_3) 及使化合物 (1f) 达到0.05M (0.05mol/L) 的量的N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 于100℃下搅拌12小时进行反应, 获得磷系配位体化合物 (La103)。磷系配位体化合物 (La103) 通过再结晶进行分离, 分离收率为



[0317] (化合物(B))
[化19]

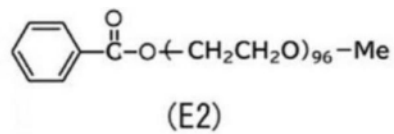
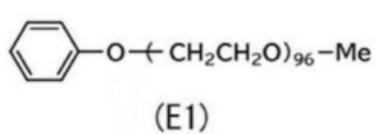


[0318] (磷系配位体化合物)
[化20]



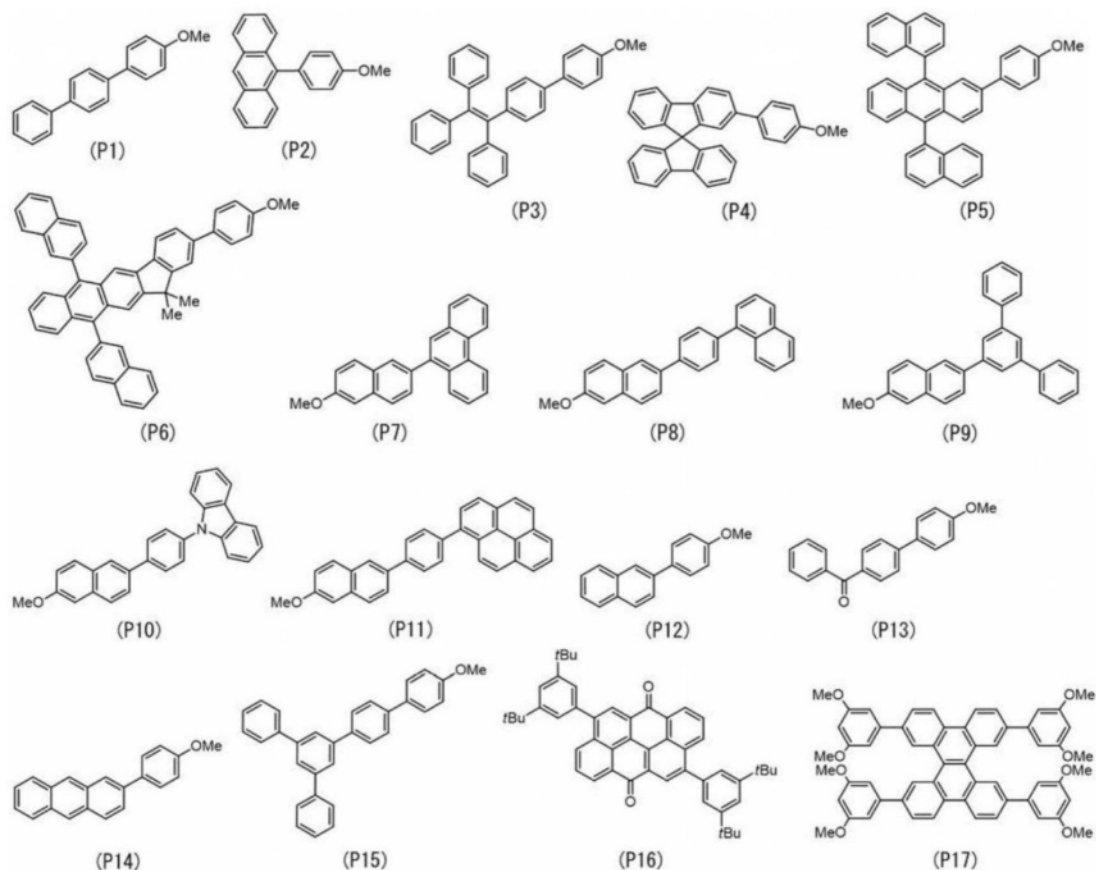
[0319] (聚醚系化合物(E))

[化21]



[0320] (反应生成物(P))

[化22]



[0321] [磷系配位体化合物的机械化学偶联反应的加速效果]

<实施例201>

在空气下,向装有直径5mm的不锈钢制球的1.5mL不锈钢制球磨机罐中,加入0.3mmol(1.0当量)的(H1)作为化合物(H)、1.2当量(相对于化合物(H))的(B1)作为化合物(B)、3.0mol%(相对于化合物(H))的乙酸钯(II)(Pd(OAc)₂)作为金属化合物、6.0mol%(相对于化合物(H))的磷系配位体化合物(La101)作为配位体化合物(La)、3.0当量(相对于化合物(H))的氟化铯(CsF)、3.7当量(相对于化合物(H))的水及达到0.2 μ L/mg的量的1,5-环辛二烯(1,5-cod)。关紧球磨机罐的盖子,安装至球磨机,一边以球磨机罐内部温度达到45 $^{\circ}$ C的方式用热风枪从外部对罐进行加热,一边搅拌20分钟(30Hz)来实施交叉偶联反应。对应的反应生成物(P1)的NMR收率为99%。结果示于表2。

[0322] <实施例202~210、比较例201~204>

除了作为磷系配位体化合物(La)使用表2所示物质,将反应时间(搅拌时间)设为表2所示时间外,与实施例201同样,实施交叉偶联反应,获得反应生成物(P1)。反应生成物(P1)的NMR收率一并示于表2。

[0323] <比较例205~208>

除了作为配位体化合物(La)使用表2所示物质,同时作为聚醚系化合物(E)使用6.0mol%(相对于化合物(H))的(E1),将反应时间(搅拌时间)设为表2所示时间外,与实施例201同样,实施交叉偶联反应,获得反应生成物(P1)。反应生成物(P1)的NMR收率一并示于表2。

[0324] [表2]

实施例 / 比较例	化合物 (H)	化合物 (B)	配位体 化合物 (L)	反应 成生物 (P)	反应 时间 (分钟)	NMR 收率 (%)
实施例201	H1	B1	La101	P1	20	99
实施例202	H1	B1	La101	P1	10	88
实施例203	H1	B1	La102	P1	20	99
实施例204	H1	B1	La102	P1	10	90
实施例205	H1	B1	La103	P1	20	99
实施例206	H1	B1	La103	P1	10	62
实施例207	H1	B1	La104	P1	60	99
实施例208	H1	B1	La104	P1	30	99
实施例209	H1	B1	La104	P1	20	99
实施例210	H1	B1	La104	P1	10	75
比较例201	H1	B1	La106	P1	20	15
比较例202	H1	B1	La106	P1	10	2
比较例203	H1	B1	La107	P1	20	99
比较例204	H1	B1	La107	P1	10	51
比较例205	H1	B1	La106 (+E1)	P1	20	38
比较例206	H1	B1	La106 (+E1)	P1	10	11
比较例207	H1	B1	La107 (+E1)	P1	20	64
比较例208	H1	B1	La107 (+E1)	P1	10	39

[0325] <实施例211~217、比较例209~212>

除了作为磷系配位体化合物(La)使用4.5mol%(相对于化合物(H))的表2所示的物质,将反应时间(搅拌时间)设为表2所示时间外,与实施例201同样,实施交叉偶联反应,获得反应生成物(P1)。反应生成物(P1)的NMR收率一并示于表3。

[0326] <比较例213>

除了作为磷系配位体化合物(La)使用4.5mol%(相对于化合物(H))的La9,将反应时间(搅拌时间)设为60分钟,作为聚醚系化合物(E)使用6.0mol%(相对于化合物(H))的(E1)外,与实施例201同样,实施交叉偶联反应,获得反应生成物(P1)。反应生成物(P1)的NMR收率为48%。结果一并示于表3。

[0327] [表3]

实施例 / 比较例	化合物 (H)	化合物 (B)	配位体化合物 (L)	反应成生物 (P)	反应时间 (分钟)	NMR 收率 (%)
实施例211	H1	B1	La104	P1	60	95
实施例212	H1	B1	La104	P1	30	90
实施例213	H1	B1	La104	P1	20	90
实施例214	H1	B1	La105	P1	60	64
实施例215	H1	B1	La105	P1	40	62
实施例216	H1	B1	La105	P1	30	36
实施例217	H1	B1	La105	P1	20	13
比较例209	H1	B1	La109	P1	60	23
比较例210	H1	B1	La109	P1	30	20
比较例211	H1	B1	La109	P1	20	8
比较例212	H1	B1	La110	P1	20	10
比较例213	H1	B1	La109 (+E2)	P1	60	48

[0328] [向有机溶剂系下的偶联反应中的应用]

<比较例214~216>

向反应容器中加入0.3mmol (1.0当量)的(H1)作为化合物(H)、1.2当量(相对于化合物(H))的(B1)作为化合物(B)、3.0mol%(相对于化合物(H))的乙酸钯(II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)作为金属化合物、4.5mol%(相对于化合物(H))的表4所示化合物作为磷系配位体化合物(La)、3.0当量(相对于化合物(H))的氟化铯(CsF)、3.7当量(相对于化合物(H))的水及使化合物(H)达到0.1M(0.1mol/L)的量的甲苯。一边以使反应容器内部温度达到50℃的方式加热,一边搅拌180分钟实施交叉偶联反应。对应的反应生成物(P1)的NMR收率示于表4。

[0329] [表4]

实施例 / 比较例	化合物 (H)	化合物 (B)	配位体化合物 (L)	反应成生物 (P)	反应时间 (分钟)	NMR 收率 (%)
比较例214	H1	B1	La109	P1	180	35
比较例215	H1	B1	La105	P1	180	14
比较例216	H1	B1	La104	P1	180	21

[0330] [各种的卤化有机化合物的反应]

<实施例218>

在空气下,向装有直径5mm的不锈钢制球的1.5mL不锈钢制球磨机罐中,加入76.1mg (0.2mmol)的(H2) (2-溴-9,9'-螺二芴)作为化合物(H)、1.3mg (0.006mmol)的乙酸钯(II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)作为金属化合物、91.1mg (0.6mmol)的氟化铯(CsF)、13 μL (相对于化合物(H)为3.7当量)的水、52 μL (0.2 $\mu\text{L}/\text{mg}$)的1,5-环辛二烯(1,5-cod)、55.3mg (0.012mmol)的(La101)作为磷系配位体化合物(La)及36.5mg (0.24mmol)的(B2) (4-甲氧基苯硼酸)作为化合物(B)。然后关紧球磨机罐的盖子,安装至球磨机,一边用热风枪进行加热(设置温度:70℃)(球磨机罐内部温度45℃),一边搅拌30分钟(30Hz)进行反应。对应的反应生成物(P4)的NMR收率为99%。结果示于表5。

[0331] 反应结束后,将反应混合物溶解至二氯甲烷中,过滤后用旋转蒸发仪去除二氯甲

烷。用硅胶柱层析法对粗生成物进行纯化,获得77.7mg(分离收率92%)的目的物(P4)。

[0332] <实施例219~227、比较例217~236>

除了作为化合物(H)、化合物(B)及磷系配位体化合物(La),分别使用表5所示物质,将反应时间(搅拌时间)设为表5所示时间外,与实施例218同样实施交叉偶联反应,获得表5所示反应生成物(P)。反应生成物(P)的NMR收率一并示于表5。另外,当未能通过¹H-NMR确认反应生成物(P)的生成时,将NMR收率作为0%(n.r.;No Reaction)。

[0333] <比较例237>

除了作为化合物(H)使用(H5),作为化合物(B)使用(B1),作为磷系配位体化合物(La)使用(La106),并且作为聚醚系化合物(E)使用6.0mol%(相对于化合物(H))的(E1),将反应时间(搅拌时间)设为90分钟外,与实施例218同样实施交叉偶联反应,获得反应生成物(P5)。反应生成物(P5)的NMR收率一并示于表5。

[0334] [表5]

实施例 / 比较例	化合物 (H)	化合物 (B)	配位体化合物 (L)	反应生成物 (P)	反应时间 (分钟)	NMR收率 (%)
实施例218	H2	B1	La101	P4	30	99
实施例219	H3	B1	La101	P2	20	99
实施例220	H4	B1	La101	P3	30	99
实施例221	H5	B1	La101	P5	90	85
实施例222	H6	B1	La101	P6	90	99
实施例223	H7	B2	La101	P7	30	99
实施例224	H7	B3	La101	P8	30	87
实施例225	H7	B4	La101	P9	30	99
实施例226	H7	B5	La101	P10	30	96
实施例227	H7	B6	La101	P11	30	79
比较例217	H2	B1	La106	P4	30	3
比较例218	H3	B1	La106	P2	20	n.r.
比较例219	H4	B1	La106	P3	30	4
比较例220	H5	B1	La106	P5	90	24
比较例221	H6	B1	La106	P6	90	18
比较例222	H7	B2	La106	P7	30	n.r.
比较例223	H7	B3	La106	P8	30	12
比较例224	H7	B4	La106	P9	30	3
比较例225	H7	B5	La106	P10	30	n.r.
比较例226	H7	B6	La106	P11	30	n.r.
比较例227	H2	B1	La108	P4	30	24
比较例228	H3	B1	La108	P2	20	30
比较例229	H4	B1	La108	P3	30	7
比较例230	H5	B1	La108	P5	90	52
比较例231	H6	B1	La108	P6	90	29
比较例232	H7	B2	La108	P7	30	90
比较例233	H7	B3	La108	P8	30	72
比较例234	H7	B4	La108	P9	30	29
比较例235	H7	B5	La108	P10	30	20
比较例236	H7	B6	La108	P11	30	18
比较例237	H5	B1	La106	P5	90	43

[0335] [与有机氯化物的反应]

<实施例228>

在空气下,向装有直径5mm的不锈钢制球的1.5mL不锈钢制球磨机罐中,加入0.3mmol (1.0当量)的(H8)作为化合物(H)、1.2当量(相对于化合物(H))的(B1)作为化合物(B)、3.0mol%(相对于化合物(H))的乙酸钯(II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)作为金属化合物、6.0mol%(相对于化合物(H))的(La102)作为磷系配位体化合物(La)、3.0当量(相对于化合物(H))的氟化铯(CsF)、3.7当量(相对于化合物(H))的水及达到0.2 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 的量的1,5-环辛二烯(1,5-cod)。关紧球磨机罐的盖子,安装至球磨机,一边以球磨机罐内部温度达到45 $^{\circ}\text{C}$ 的方式用热风枪从外部对罐进行加热,一边搅拌30分钟(30Hz)来实施交叉偶联反应。对应的反应生成物(P12)的NMR收率为99%。结果示于表6。

[0336] <实施例229~231、比较例238~245>

除了作为化合物(H)及磷系配位体化合物(La),分别使用表6所示物质外,与实施例228同样,实施交叉偶联反应,获得表6所示反应生成物(P)。反应生成物(P)的NMR收率一并示于表5。另外,当未能通过 $^1\text{H-NMR}$ 确认反应生成物(P)的生成时,将NMR收率作为0%(n.r.;No Reaction)。

[0337] [表6]

实施例 / 比较例	化合物 (H)	化合物 (B)	配位体化合物 (L)	反应生成物 (P)	反应时间 (分钟)	NMR收率 (%)
实施例228	H8	B1	La102	P12	30	99
实施例229	H9	B1	La102	P13	30	99
实施例230	H10	B1	La102	P14	30	64
实施例231	H11	B1	La102	P15	30	99
比较例238	H8	B1	La107	P12	30	75
比较例239	H9	B1	La107	P13	30	31
比较例240	H10	B1	La107	P14	30	n.r.
比较例241	H11	B1	La107	P15	30	n.r.
比较例242	H8	B1	La108	P12	30	99
比较例243	H9	B1	La108	P13	30	82
比较例244	H10	B1	La108	P14	30	2
比较例245	H11	B1	La108	P15	30	n.r.

[0338] [有机溶剂难溶性的有机颜料的反应]

<实施例232>

在空气下,向装有直径5mm的不锈钢制球的1.5mL不锈钢制球磨机罐中,加入0.1mmol (1.0当量)的(H12)作为化合物(H)、2.4当量(相对于化合物(H))的(B7)作为化合物(B)、10.0mol%(相对于化合物(H))的乙酸钯(II) ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)作为金属化合物、20.0mol%(相对于化合物(H))的(La101)作为磷系配位体化合物(La)、6.0当量(相对于化合物(H))的氟化铯(CsF)、7.2当量(相对于化合物(H))的水及达到0.2 $\mu\text{L}/\text{mg}$ 的量的1,5-环辛二烯(1,5-cod)。关紧球磨机罐的盖子,安装至球磨机,一边以球磨机罐内部温度达到80 $^{\circ}\text{C}$ 的方式用热风枪从外部对罐进行加热,一边搅拌90分钟(30Hz)来实施交叉偶联反应。对应的反应生成物(P16)的NMR收率为88%。结果示于表7。

[0339] <实施例233、比较例246>

除了作为化合物(H)、化合物(B)及磷系配位体化合物(La)分别使用表7所示的物质外,与实施例232同样,实施交叉偶联反应,获得表7所示反应生成物(P)。反应生成物(P)的NMR收率一并示于表7。

[0340] <实施例234>

在空气下,向装有直径5mm的不锈钢制球的1.5mL不锈钢制球磨机罐中,加入0.05mmol(1.0当量)的(H13)作为化合物(H)、4.8当量(相对于化合物(H))的(B8)作为化合物(B)、10.0mol%(相对于化合物(H))的乙酸钯(II)(Pd(OAc)₂)作为金属化合物、20.0mol%(相对于化合物(H))的(La102)作为磷系配位体化合物(La)、12.0当量(相对于化合物(H))的氟化铯(CsF)、7.2当量(相对于化合物(H))的水及达到0.2μL/mg的量的1,5-环辛二烯(1,5-cod)。关紧球磨机罐的盖子,安装至球磨机,一边以球磨机罐内部温度达到80℃的方式用热风枪从外部对罐进行加热,一边搅拌90分钟(30Hz)来实施交叉偶联反应。对应的反应生成物(P17)的NMR收率为84%。结果示于表7。

[0341] <比较例247>

除了作为化合物(H)、化合物(B)及磷系配位体化合物(La)分别使用表7所示的物质外,与实施例234同样,实施交叉偶联反应,获得表7所示反应生成物(P17)。反应生成物(P17)的NMR收率一并示于表7。

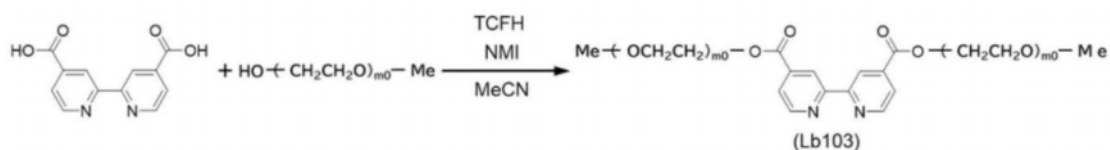
[0342] [表7]

实施例 / 比较例	化合物 (H)	化合物 (B)	配位体化合物 (L)	反应生成物 (P)	反应时间 (分钟)	NMR收率 (%)
实施例232	H12	B7	La101	P16	90	88
实施例233	H12	B7	La102	P16	90	87
实施例234	H13	B8	La102	P17	90	84
比较例246	H12	B7	La108	P16	90	69
比较例247	H13	B8	La108	P17	90	56

[0343] [联吡啶系配位体化合物(Lb)的合成]

<实施例301>

[化23]



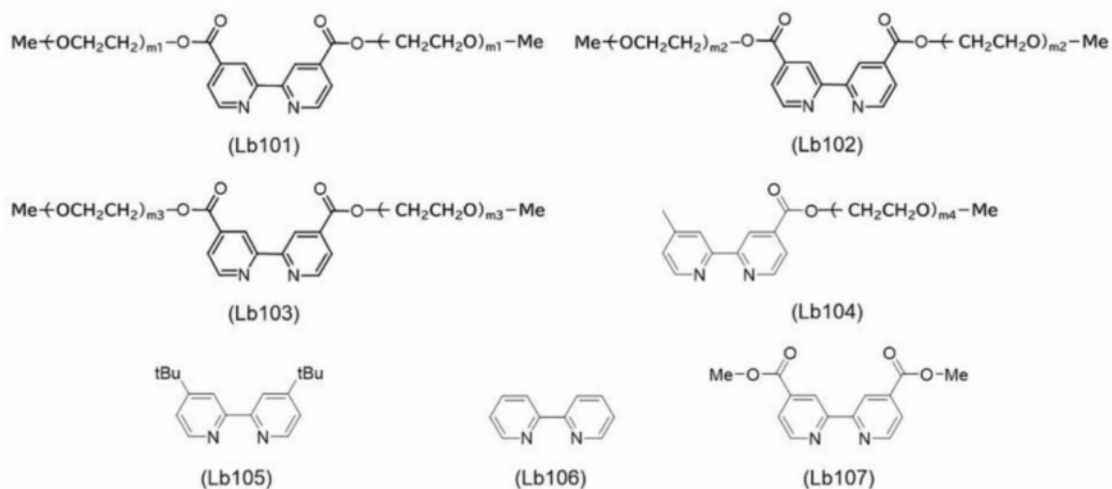
[0344] 在氮气气氛下,将0.5mmol(122.1mg)的2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸、2.05当量(相对于2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸)的PEG-2000单甲醚(数均分子量为2000的聚乙二醇单甲醚)、341.2mg的N,N,N,N-四甲基氯甲脒六氟磷酸盐(TCFH)、280μL的N-甲基咪唑(NMI)及55mL的乙腈(MeCN)加入到双口圆底烧瓶中,在室温(25℃)下搅拌24小时。然后,用旋转蒸发器去除溶剂,并通过从二乙基醚/二氯甲烷溶液中再沉淀进行纯化,得到1.699g的联吡啶系配位体化合物(Lb103)。分离收率为70%。

[0345] [联吡啶系配位体化合物(Lb)在机械化学合成中的应用]

实施例401~411及参考例401~403中使用的联吡啶系配位体化合物(Ligand(Lb))

分别如下所示。

[0346] [化24]



[0347] 联吡啶系配位体化合物(Lb101)中,式中的 m_1 在为聚氧乙烯时为相当于数均分子量550的重复单元数(约12)。

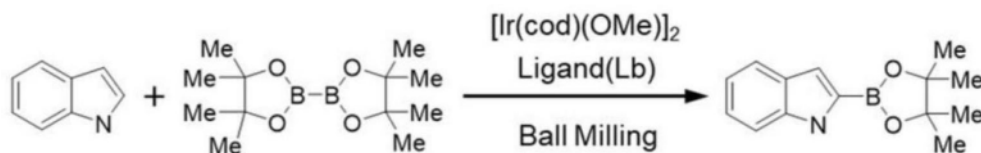
[0348] 联吡啶系配位体化合物(Lb102)中,式中的 m_2 在为聚氧乙烯时为相当于数均分子量1,000的重复单元数(约22)。

[0349] 联吡啶系配位体化合物(Lb103)中,式中的 m_3 在为聚氧乙烯时为相当于数均分子量2,000的重复单元数(约45)。

[0350] 联吡啶系配位体化合物(Lb104)中,式中的 m_4 在为聚氧乙烯时为相当于数均分子量2,000的重复单元数(约45)。

[0351] <实施例401~404、参考例401>

[化25]

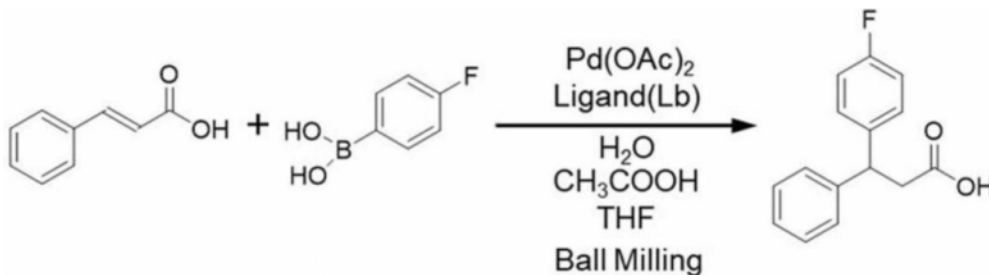


[0352] 在空气下,向装有直径10mm的不锈钢制球的5mL不锈钢制球磨机罐中,加入1.0mmol(1.0当量)的1H-吲哚、0.6当量(相对于1H-吲哚)的双(频那醇合)二硼、0.75mol% (相对于1H-吲哚)的(1,5-环辛二烯)甲氧基铱(I)二聚体($[\text{Ir}(\text{cod})(\text{OMe})_2]$)作为金属化合物、1.5mol%(相对于1H-吲哚)的表8所示化合物作为联吡啶系配位体化合物(Ligand(Lb))。关紧球磨机罐的盖子,安装至球磨机,一边以球磨机罐内部温度达到40°C的方式用热风枪从外部对罐进行加热,一边以振动频率30Hz振动并搅拌60分钟来实施反应。对应的反应生成物的NMR收率如表8所示。

[0353] [表8]

	配位体 (Lb)	NMR收率
实施例401	Lb101	81%
实施例402	Lb102	91%
实施例403	Lb103	97%
实施例404	Lb104	81%
参考例401	Lb105	81%

[0354] <实施例405~407、参考例402~404>
[化26]



[0355] 在空气下,向装有直径10mm的不锈钢制球的5mL不锈钢制球磨机罐中,加入0.3mmol(1.0当量)的反式-3-苯基丙烯酸、2.0当量(相对于反式-3-苯基丙烯酸)的4-氟苯基硼酸、5mol%(相对于反式-3-苯基丙烯酸)的乙酸钯(II)(Pd(OAc)₂)作为金属化合物、10mol%(相对于反式-3-苯基丙烯酸)的表9所示化合物作为联吡啶系配位体化合物(Ligand(Lb))、各3.0当量(相对于反式-3-苯基丙烯酸)的水及乙酸以及0.2μL/mg(相对于反应系总量)的四氢呋喃(THF)。关紧球磨机罐的盖子,安装至球磨机,一边以球磨机罐内部温度达到表9所示温度的方式用热风枪从外部对罐进行加热,一边以表9所示振动频率振动并搅拌60分钟来实施反应。对应的反应生成物的NMR收率如表9所示。

[0356] <实施例408>

除了作为金属化合物使用2.5mol%(相对于反式-3-苯基丙烯酸)的乙酸钯(II)(Pd(OAc)₂),作为联吡啶系配位体化合物(Ligand(Lb))使用5mol%(相对于反式-3-苯基丙烯酸)的联吡啶系配位体化合物(Lb103)外,与实施例405同样实施反应,获得反应生成物。对应的反应生成物的NMR收率如表9所示。

[0357] <参考例405>

除了作为联吡啶系配位体化合物(Ligand(Lb))使用联吡啶系配位体化合物(Lb107),同时添加145.6mg的聚乙二醇(数均分子量2,000)外,与实施例405同样实施反应,获得反应生成物。对应的反应生成物的NMR收率如表9所示。

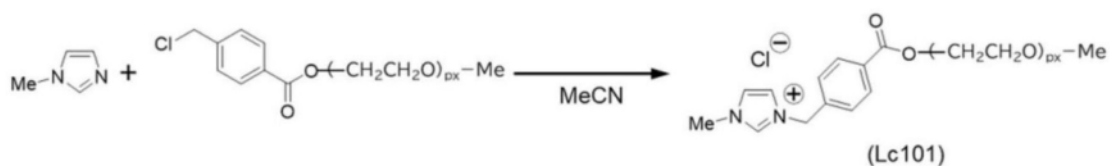
[0358] [表9]

	配位体 (Lb)	球磨机罐 内部温度 (°C)	振动频率 (Hz)	转化率	NMR收率
实施例405	Lb103	80	25	>99%	>99%
实施例406	Lb103	80	20	>99%	89%
实施例407	Lb103	70	25	65%	65%
实施例408	Lb103	80	25	36%	19%
参考例402	Lb106	80	25	>99%	70%
参考例403	Lb106	80	20	77%	70%
参考例404	Lb107	80	20	53%	47%
参考例405	Lb107	80	20	40%	18%

[0359] [N-杂环卡宾系化合物(Lc)的合成]

<实施例501>

[化27]



[0360] (式中的px在为聚氧乙烯时为相当于数均分子量4000的重复单元数(约91)。)

将458.5mg (0.1mmol, 1.0当量)的基质(4-(2-氯乙基)苯甲酸和PEG-4000单甲醚的酯化物)加入到螺口试管中,并进行三次氮气置换。然后,加入1mL (0.1M)的乙腈和40 μ L (0.5mmol, 5.0当量)的1-甲基咪唑,在80°C下加热24小时。24小时后,恢复至室温(25°C),用旋转蒸发器去除溶剂。加入10mL的二乙基醚使固体析出,然后通过抽吸过滤回收固体,获得414.7mg (0.089mmol)的N-杂环卡宾类化合物(Lc101)。分离收率为89%。

[0361] <实施例502>

除了作为基质使用0.1mmol (1.0当量)的下述式所表示的化合物(PEG-4000-甲基-2-氯乙基醚)外,与实施例501同样,获得N-杂环卡宾系化合物(Lc102)。分离收率为95%。

[0362] Cl-CH₂CH₂-(-OCH₂CH₂-)_{px}-OCH₃

(式中的px在为聚氧乙烯时为相当于数均分子量4000的重复单元数(约91)。)

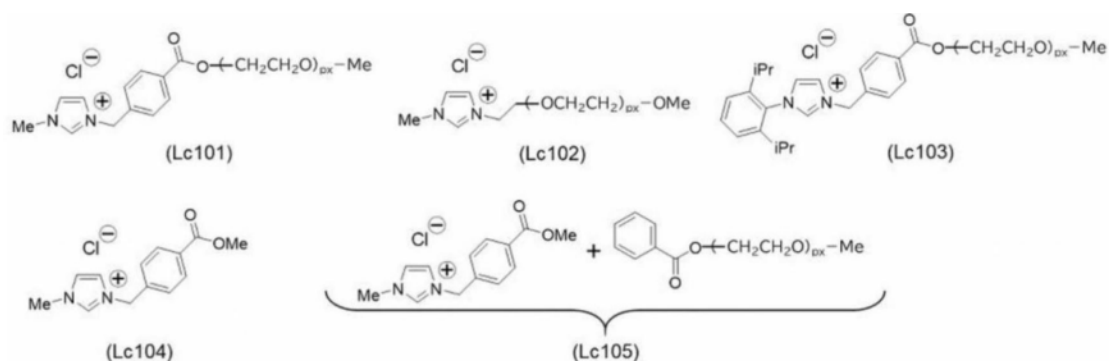
<实施例503>

除了代替1-甲基咪唑,使用0.5mmol (5.0当量)的1-(2,6-二异丙基苯基)咪唑外,与实施例501同样,获得N-杂环卡宾系化合物(Lc103)。分离收率为84%。

[0363] [N-杂环卡宾系化合物(Lc)在机械化学合成中的应用]

在实施例601~603及参考例601、602中使用的N-杂环卡宾系化合物(Ligand(Lc))分别如下所示。另外,Lc105为Lc101与PEG-4000甲基醚与安息香酸的酯化物的混合物。

[0364] [化28]



[0365] 在N-杂环卡宾系化合物(Lc101)~(Lc103)、(Lc105)中,式中的px在为聚氧乙烯时为相当于数均分子量4000的重复单元数(约91)。

[0366] <实施例601~603、参考例601、602>

[化29]



[0367] 在空气下,向装有直径5mm的不锈钢制球的1.5mL不锈钢制球磨机罐中,加入46.6mg(0.2mmol、1.0当量)的4-溴联苯、36.5mg(0.24mmol、1.2当量(相对于4-溴联苯))的4-甲氧基苯基硼酸、1.3mg(0.006mmol、3mol%(相对于4-溴联苯))的乙酸钯作为金属化合物、0.012mmol(Lc101的情况下为56.0mg;6mol%(相对于4-溴联苯))的表10所示化合物作为N-杂环卡宾系化合物(Ligand(Lc))、82.9mg(0.6mmol、3.0当量(相对于4-溴联苯))的碳酸钾、45 μ L(以4-溴联苯、4-甲氧基苯基硼酸、碳酸钾、乙酸钯及N-杂环卡宾系化合物的合计质量为基准为0.2 μ L/mg)的四氢呋喃、13 μ L(3.7当量(相对于4-溴联苯))的水。关紧球磨机罐的盖子,安装至球磨机,一边使用设定为100 $^{\circ}$ C的热风枪从外部对球磨机罐进行加热,一边以振动频率30Hz振动并搅拌60分钟来实施反应(铃木-宫浦交叉偶联(碳-碳偶联)反应)。反应结束后,对于反应混合物,用乙酸乙酯/二氯甲烷(1:1,v:v)通过短柱硅胶柱层析去除催化剂及无机盐。使用旋转蒸发仪去除溶剂后,测定NMR收率,对应的反应产物的NMR收率如表10所示。

[0368] <实施例604、605、参考例603>

作为N-杂环卡宾系化合物(Ligand(Lc))使用表10所示化合物,除了将反应时间设为30分钟以外,与实施例601~603同样实施反应,获得反应生成物。对应的反应生成物的NMR收率如表10所示。

[0369] [表10]

	配位体 (Lb)	NMR收率
实施例601	Lc101	>99%
实施例602	Lc102	>99%
实施例603	Lc103	37%
实施例604	Lc101	>99%
实施例605	Lc102	>99%
参考例601	Lc104	80%
参考例602	Lc105	65%
参考例603	Lc104	70%

[0370] 由实施例1~5可知,本发明涉及的新型的磷系配位体化合物(La101)~(La105)可在空气下操作且易于合成。此外,由实施例201~234可知,本发明涉及的新型的磷系配位体化合物(La101)~(La105),在机械化学反应中表现高活性,可构成可在温和的条件下适用于广泛的基质的机械化学反应用添加剂及机械化学反应方法。

[0371] 实施例201~210、比较例201~208为表现磷系配位体化合物(La)中是否有高分子链对机械化学反应的影响的示例。

[0372] 可知磷系配位体化合物(La)中具有高分子链时(实施例201~210),相较于磷系配位体化合物(La)中不含高分子链时(比较例201~208),可在短时间内获得高收率。此外,可知磷系配位体化合物(La101)、(La102)等联苯类型的配位体化合物,可使反应更为活性化。

[0373] 实施例207~217、比较例209~213为表现磷系配位体化合物(La)中的高分子链的长度(重复单元数)、磷系配位体化合物(La)的使用量对机械化学反应的影响的示例。

[0374] 可知磷系配位体化合物(La)中具有高分子链时(实施例207~217),相较于磷系配位体化合物(La)中无高分子链时(比较例209~213),可在短时间内获得高收率。

[0375] 另外,添加了与导入到磷系配位体化合物(La)中的高分子链具有相同结构的高分子化合物的比较例213,其收率较低,并且未能提高机械化学反应的活性。因此,可知向磷系配位体化合物(La)中导入高分子链是磷系配位体化合物(La)在机械化学反应中的高性能化的关键。

[0376] 可知磷系配位体化合物(La)中的高分子链长时(实施例211~213),相较于高分子链的长度短时(实施例214~217),可在短时间内获得高收率。

[0377] 可知磷系配位体化合物(La)的使用量多时(实施例207~210),相较于磷系配位体化合物(La)的使用量少时(实施例211~213),可在短时间内获得高收率。

[0378] 比较例214为使用分子中不含高分子链的磷系配位体化合物(La),比较例215、216为使用分子中具有高分子的配位体化合物(Lx),在溶液系中实施交叉偶联反应的示例。由比较例214~216可知,分子中具有高分子链的配位体化合物(Lx)在溶液系的反应中,仅表现出与不含高分子链的磷系配位体化合物(La)同等的活性。由此可知,本发明涉及的分子中具有高分子链的配位体化合物(Lx)为专门用于机械化学反应方法的配位体化合物。

[0379] 实施例218~227、比较例217~237为使用各种化合物作为基质的示例。本发明涉及的机械化学反应方法与使用以往公知的配位体的机械化学反应方法相比,在收率、反应时间等方面得到大幅改善。例如,可知即使在使用反应性低的多环式芳香族硼酸(实施例227、比较例226、236)作为基质的情况下,也可有效进行反应。由此可知本发明涉及的机械化学

反应用添加剂及机械化学反应方法中使用的配位体化合物(Lx)、本发明涉及的配位体化合物(Ly)表现出超越至今为止在机械化学反应中最优的配位体化合物的活性。

[0380] 实施例228~231、比较例238~245为使用反应性低的芳基氯作为基质的示例。可知本发明涉及的机械化学反应方法与使用以往公知的配位体的机械化学反应方法相比,收率得到大幅改善,对于广泛的基质有用。

[0381] 实施例232~234、比较例246、247为使用不溶解于有机溶剂的化合物(化合物(H12)及(H13))作为基质的示例。可知本发明涉及的机械化学反应方法与使用以往公知的配位体的机械化学反应方法相比,收率得到大幅改善,对于广泛的基质有用。由此可知,本发明的机械化学反应应用添加剂、机械化学反应方法、配位体化合物(Ly),例如可使有机颜料等有机溶剂难溶性的化合物作为基质,在温和条件下进行机械化学反应,即使使用在有机溶剂中无法进行反应的基质时,也可获得反应生成物。因此可知对于各种功能性材料的合成有用。

[0382] 由实施例301、401~408可知,本发明涉及的新型的联吡啶系配位体化合物(Lb101)~(Lb104)可在空气下操作,在机械化学反应中表现出高活性,可构成可在温和的条件下适用于广泛的基质的机械化学反应应用添加剂及机械化学反应方法。

[0383] 由实施例501~503、601~605可知,本发明涉及的新型的N-杂环卡宾系配位体化合物(Lc101)~(Lc103)可在空气下操作,在机械化学反应中表现出高活性,可构成可在温和的条件下适用于广泛的基质的机械化学反应应用添加剂及机械化学反应方法。

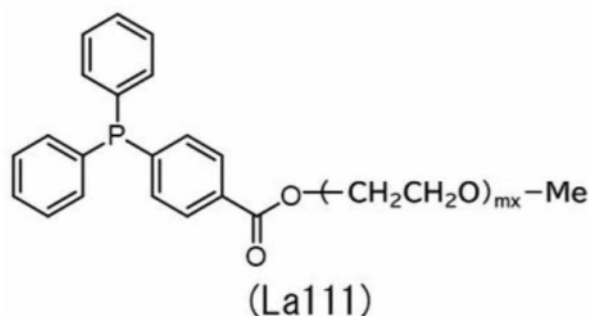
[0384] [配位体化合物的作用机制]

<参考例701>

于45°C对芳基溴BrAr(1-溴-3,5-二苯基苯)与下述磷系配位体化合物(La111)的球磨机混合物通过球磨机粉碎(振动频率30Hz)30分钟获得样本,并对其实施DSC分析。结果示于图1。

[0385] 图1中,可分别观察到55.5°C与104.7°C的峰,因此推测芳基溴BrAr(1-溴-3,5-二苯基苯)与磷系配位体化合物(La111)两者发生相同溶解。

[0386] [化30]



[0387] 磷系配位体化合物(La111)中,式中的mx,在为聚氧乙烯时为相当于数均分子量2,000的重复单元数(约45)。

[0388] <参考例702>

在不存在磷系配位体化合物(La111)的情况下,于45°C下通过球磨机粉碎(振动频率30Hz)30分钟获得样本,并对其实施DSC分析。结果示于图2。

[0389] 图2中,作为111.9°C的峰,观察到经球磨机处理的芳基溴BrAr(1-溴-3,5-二苯基苯)的熔点。

[0390] 由参考例701及702可知,在芳基溴BrAr(1-溴-3,5-二苯基苯)与磷系配体化合物(La111)的混合物中,芳基溴BrAr(1-溴-3,5-二苯基苯)的熔点变为104.7℃,且其熔点峰大幅度展宽,因此表明聚乙二醇链与芳基溴BrAr(1-溴-3,5-二苯基苯)相互作用,在相分离结构的表面上部分形成了包含芳基溴的非晶质相。

[0391] 通过参考例701及702中的热分析验证了金属催化剂的配体化合物(Lx)分子中具有聚醚等高分子链,在机械化学条件下,固态反应基质的晶相部分转变为非晶相,并形成了相分离结构。此时,推测形成非晶相在作为反应中心的金属催化剂附近很重要,由此可提高反应活性,从而实现高效的反应。

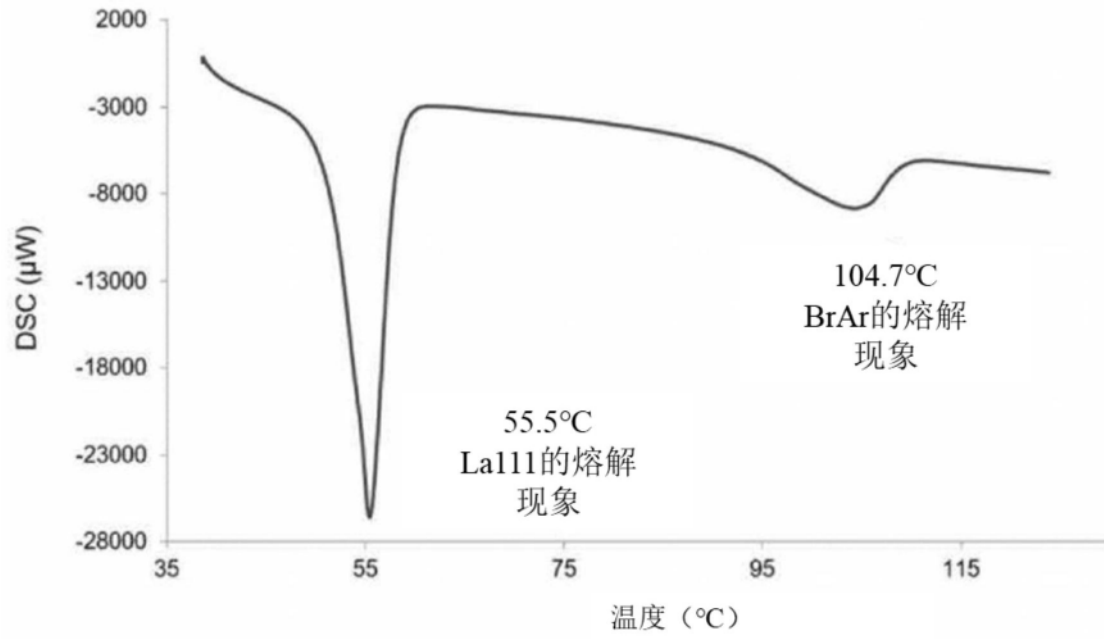


图1

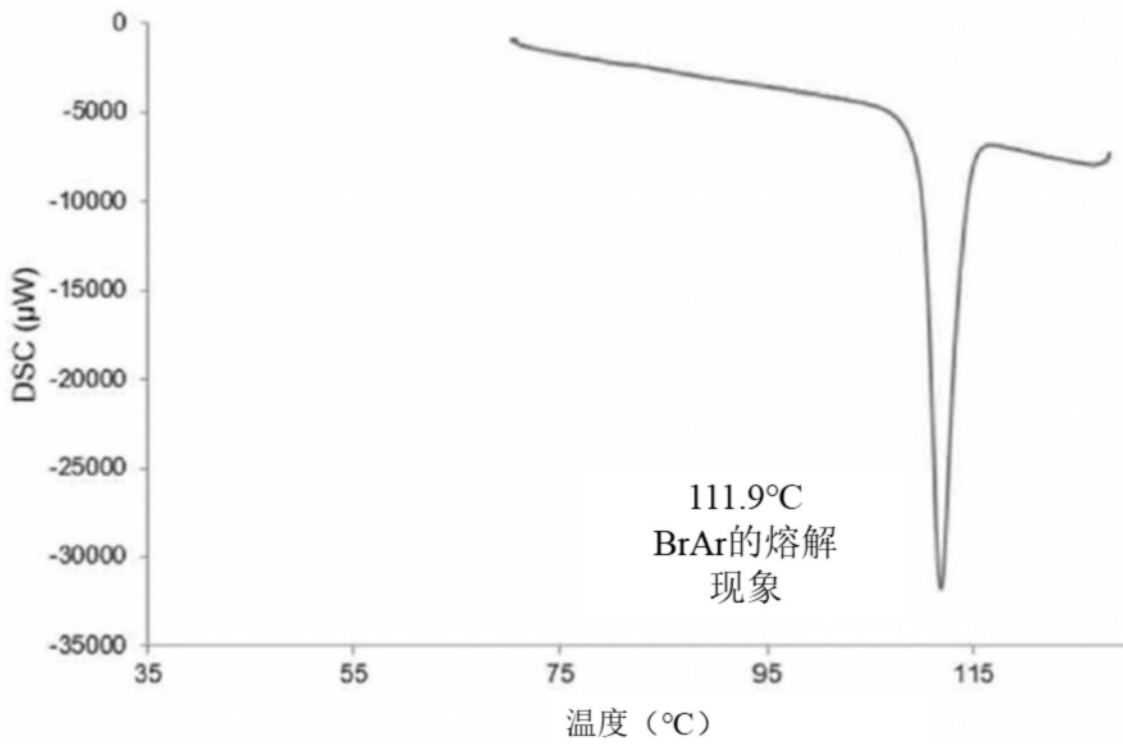


图2