

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5864447号
(P5864447)

(45) 発行日 平成28年2月17日(2016.2.17)

(24) 登録日 平成28年1月8日(2016.1.8)

(51) Int.Cl.

C07F 7/21 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)

F 1

C07F 7/21
B01J 31/22C S P
Z

請求項の数 11 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2012-555376 (P2012-555376)
 (86) (22) 出願日 平成23年2月28日 (2011.2.28)
 (65) 公表番号 特表2013-521243 (P2013-521243A)
 (43) 公表日 平成25年6月10日 (2013.6.10)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2011/052885
 (87) 國際公開番号 WO2011/107417
 (87) 國際公開日 平成23年9月9日 (2011.9.9)
 審査請求日 平成25年12月12日 (2013.12.12)
 (31) 優先権主張番号 10166004.1
 (32) 優先日 平成22年6月15日 (2010.6.15)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 10155081.2
 (32) 優先日 平成22年3月1日 (2010.3.1)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 501073862
 エボニック テグサ ゲーエムベーハー
 E v o n i c k D e g u s s a G m b H
 ドイツ連邦共和国 エッセン レーリングハ
 ウザー シュトラーセ 1-11
 R e l l i n g h a u s e r S t r a s
 s e 1-11, D-45128 Es
 sen, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多面体オリゴマーシルセスキオキサン (POSS) 結合リガンド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 (I)

【化1】

$$L [(R^{1a})_{n-1}(SiO_{1.5})_n R^{2a}]_k [(R^{1b})_{n-1}SiO_{1.5})_n R^{2b}] [(R^{1c})_{n-1}SiO_{1.5})_n R^{2c}]_m \quad (I)$$

[式中、 $(R^{1a, b, c})_{n-1}(SiO_{1.5})_n$ は、 $n = 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$ 又は 18 である、多面体オリゴマーシルセスキオキサン (POSS) であり、かつ

R^{1a}, R^{1b}, R^{1c} は、それぞれ独立して、同様又は異なる分枝鎖又は直鎖の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル鎖、シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基及びアリールアルキル基からなる群から選択され、

k, l, m は、0 又は 1 (但し $k + l + m = 1$) であり、

R^{2a}, R^{2b}, R^{2c} は、多面体オリゴマーシルセスキオキサン (POSS) をリガンド L に結合するスペーサーであり、

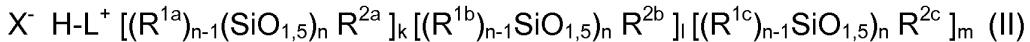
R^{2a}, R^{2b}, R^{2c} は、それぞれ独立して、直鎖 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基から選択され、かつリガンド L は、N-ヘテロ環式カルベンである]

の多面体オリゴマーシルセスキオキサン (POSS) 結合リガンド。

【請求項2】

一般式 (II)

【化2】



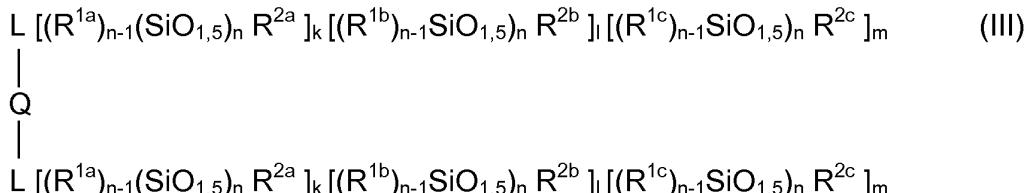
[式中、 X^- は、一価又は多価の有機又は無機アニオンであり、
 H は、水素であり、かつ L^+ は、 L のプロトン化種である]
の、請求項1に記載の多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)結合リガンドの塩。

【請求項3】

一般式(III)

【化3】

10



[式中、

Q は、 $C_1 \sim C_{20}$ の範囲の鎖長を有する分枝鎖又は直鎖の置換又は非置換のアルキル鎖であるか、又は Q は、非置換又は置換の環状アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基であり、

20

$(R^{1a, b, c})_{n-1}(SiO_{1.5})_n$ は、 $n = 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$ 又は 18 である、多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)であり、

R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} は、それぞれ独立して、同様又は異なる分枝鎖又は直鎖の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル鎖、シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基及びアリールアルキル基からなる群から選択され、

k, l, m は、 0 又は 1 (但し $k + l + m = 1$)であり、

R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{2c} は、多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)をリガンド L に結合するスペーサーであり、

R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{2c} は、それぞれ独立して、直鎖 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基から選択され、かつリガンド L は、 N -ヘテロ環式カルベンである]

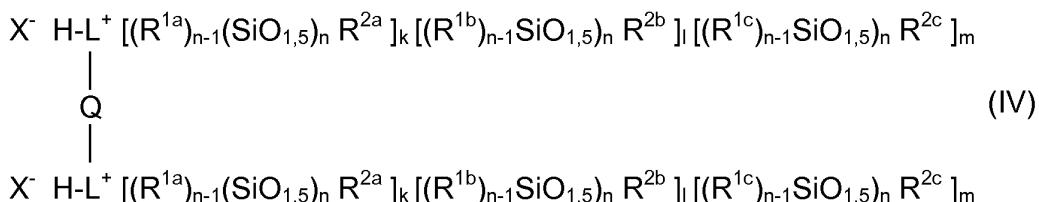
30

の、二座の多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)結合リガンド。

【請求項4】

一般式(IV)

【化4】



40

[式中、 X^- は、一価又は多価の有機又は無機アニオンであり、

H は、水素であり、かつ L^+ は、 L のプロトン化種である]

の、請求項3に記載の二座の多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)結合リガンドの塩。

【請求項5】

R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} が、非置換の分枝鎖の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル鎖であることを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項に記載の多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)結合リガンド、又はそれらの塩。

【請求項6】

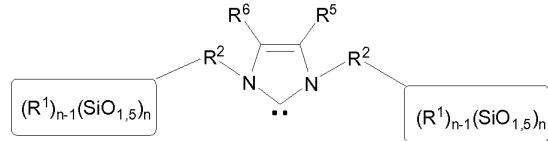
$k = 1, l = 0$ 、及び $m = 0$ であることを特徴とする、請求項1から5までのいずれか

50

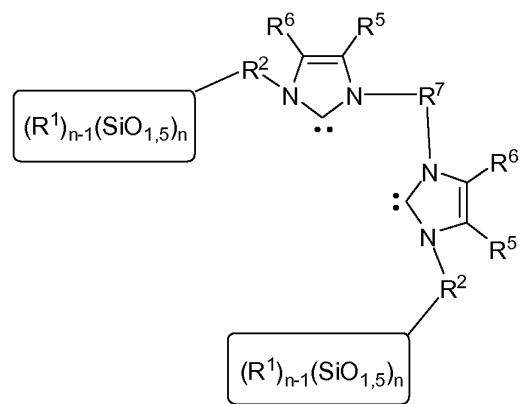
1 項に記載の多面体オリゴマーシルセスキオキサン (POSS) 結合リガンド、又はそれらの塩。

【請求項 7】

多面体オリゴマーシルセスキオキサン (POSS) 結合リガンドが、
【化 5 - 1】

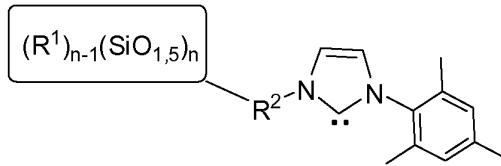


10

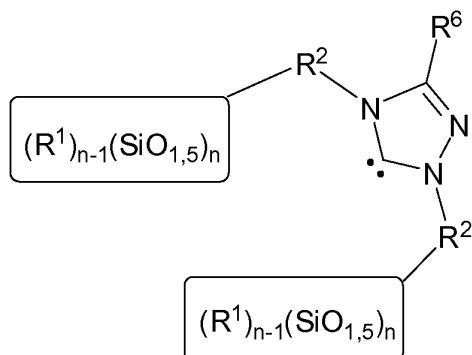


20

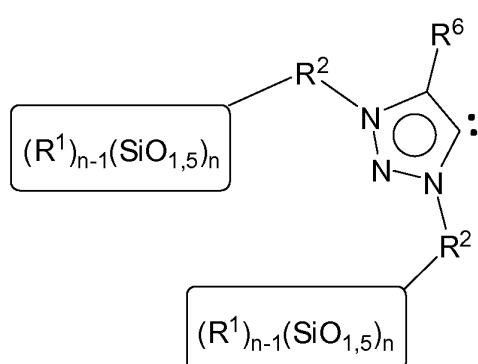
【化5-2】



10



20



30

[式中、

R¹、R²及びX⁻は、請求項1から6までのいずれか1項と同様の意味を有し、R³、R⁵、R⁶は、同様又は互いに独立して、水素、直鎖又は分枝鎖のC₁～C₂₀アルキル基、C₃～C₁₀環状アルキル基、C₁～C₂₀アルコキシ基、C₂～C₂₀アルケニル基、C₂～C₂₀アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、C₁～C₂₀アルキルチオ基、C₁～C₂₀カルボキシレート基、アリール基又はヘテロアリール基、置換されたハロゲンアリール又はヘテロアリール基、C₁～C₂₀アルキルハロゲン化物基、環形成させたアリール又はヘテロアリール基、C₃～C₁₀環状アルキル基からなる群から選択され、前記基は、それぞれヘテロ原子から選択される1つ以上の基又はアリール基でさらに置換されてよく、かつR⁷は、置換又は非置換の直鎖又は分枝鎖のC₁～C₁₀アルキル鎖である]

からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1又は3記載の多面体オリゴマーシ

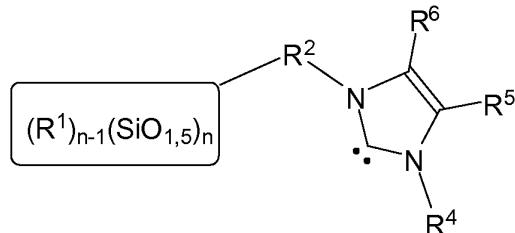
40

50

ルセスキオキサン (POSS) 結合リガンド。

【請求項 8】

多面体オリゴマーシルセスキオキサン (POSS) 結合リガンドが、
【化 6】



10

[式中、

R¹、R²及びnは、請求項1から7までのいずれか1項と同様の意味を有し、
R⁴、R⁵及びR⁶は、同様又は互いに独立して、水素、直鎖又は分枝鎖のC₁～C₂₀アルキル基、C₃～C₁₀環状アルキル基、C₁～C₂₀アルコキシ基、C₂～C₂₀アルケニル基、C₂～C₂₀アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、C₁～C₂₀アルキルチオ基、C₁～C₂₀カルボキシレート基、アリール基又はヘテロアリール基、置換されたハロゲンアリール又はヘテロアリール基、C₁～C₂₀アルキルハロゲン化物基、環形成させたアリール又はヘテロアリール基、C₃～C₁₀環状アルキル基からなる群から選択され、前記基は、それぞれヘテロ原子から選択される1つ以上の基又はアリール基でさらに置換されてよい]である、請求項1に記載の多面体オリゴマーシルセスキオキサン (POSS) 結合リガンド。

20

【請求項 9】

請求項1から8までのいずれか1項に記載の多面体オリゴマーシルセスキオキサン (POSS) 結合リガンドを含む遷移金属錯体。

【請求項 10】

C-C 及び C-N クロスカップリング反応における、請求項1、3、及び5から8までのいずれか1項に記載の多面体オリゴマーシルセスキオキサン (POSS) 結合リガンドの使用。

30

【請求項 11】

C-C 及び C-N クロスカップリング反応における請求項9に記載の遷移金属錯体の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多面体オリゴマーシルセスキオキサン (POSS) - 結合リガンド及びそれらの塩、多面体オリゴマーシルセスキオキサン (POSS) - 結合リガンドの合成、及びパラジウムを基礎とする触媒系によって例示されたクロスカップリング反応を触媒化する遷移金属におけるそれらの適用に関する。

40

【0002】

発明の背景

反応を触媒化する均一な遷移金属は、高い値の有機化合物の合成のための重要な方法によって精製されている (a) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis: The Application and Chemistry by Soluble Transition Metal Complexes*, Wiley VCH, 1992; (b) F. Diederich, P. J. Stang *Metal Catalyzed Cross-Coupling Reactions*; Wiley - VCH: Weinheim 1998. (c) M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis*; Wiley - VCH: Weinheim 1998)。これら

50

から、パラジウム触媒されたクロスカップリング反応は、産業界及び学界双方における最も重要な反応の1つとして上がっている。近年それらは、この分野における多数の寄与がある(a) J. Tsuji, Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis; Wiley: Chichester, 1995.)。

【0003】

N-複素環式カルベンを有するパラジウム触媒及び立体要求ホスフィンリガンドは、現在のところ最も確固としており、有効な触媒系を示す(review on Pd - complexes of N-heterocyclic carbenes for cross-coupling reactions: M. G. Organ et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2007, Vol 46, 16, 2768 - 2813, recent examples of applications of phosphine ligands: M. Beller, Adv. Synth. Catal. 2008, 350, 2437 - 2442, M. Beller, Chem. - Eur. J. 2008, 14, 3645 - 3652; S. L. Buchwald Acc. Chem. Res. 2008, Vol. 41, 11, 1461 - 1473 及び参照をもって本発明に組み込まれたものとする)。

【0004】

しかしながら、均一な遷移金属触媒の適用は、可溶性の金属汚染をもたらしうる。これらの可溶性金属は、生成物の品質及び生成物の収率を決定しうる。有効医薬成分(API)開発の場合において、金属触媒は、調整されたレベルまで取り除かれるべきである。これは、例えば化学金属捕集物質又は化学金属捕集技術によって達することができ、その際金属残分は、物理的方法、例えば抽出、蒸留又は沈澱によって取り除かれる。

【0005】

産業の観点から、1つの魅力的な物理的方法は、有機材料を濾過によって取り除き、そして金属触媒を膜球面内に残す、膜濾過技術である。

【0006】

他の化学的方法又は物理的方法によって触媒を取り除く方法は、通常、非常に複雑であり、従って高価であり、又は膜濾過の場合においては、要求された選択性で使用可能な膜がないために使用することができない。

【0007】

従って、本発明の目的は、先行技術の欠点が少なくとも低減され、かつ金属錯体及び反応溶液の単純で採算性のある濾過を可能にする均一に触媒化された反応のため、リガンド及び/又はそれらの塩、並びに該リガンドを含む金属錯体を提供することである。

【0008】

この目的は、一般式Iによる多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)結合リガンド及び一般式IIによる対応する塩、並びに一般式IIIによる二座多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)結合リガンド及び一般式IVによる対応する塩で達せられる。

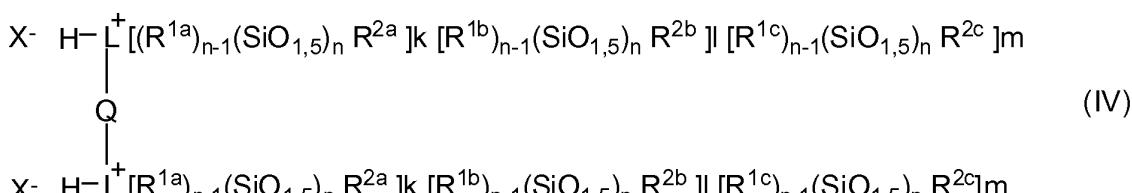
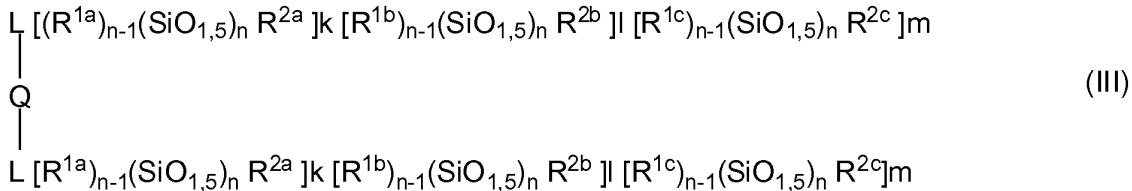
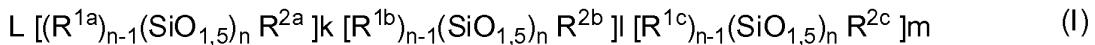
【0009】

本発明によるPOSS結合リガンドは、従って、单座である必要がない。それらは、リンク分子、例えばアルキル鎖によって連結される、二座又は三座のリガンドとしても使用されうる。二座又は三座分子中のPOSS結合リガンドは、同一であるか又は互いに異なってよい。

【0010】

金属錯体の製造のために、通常リガンドの塩が使用されるため、本発明は、POSS結合リガンドの塩も含む。該塩は、POSS連結したアルキル基を含む脱離基と対応するリガンドとの単純な反応によって得られる。脱離基は、例えばハロゲン、スルホネート、トリフラーート、アセテート又はホスフェートである。

【化1】



[式中、 $(R^{1a, b, c})_{n-1}(SiO_{1,5})_n$ は、 $n = 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$ 又は18である、多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)であり、かつ

R^{1a}, R^{1b}, R^{1c} は、それぞれ独立して、同様又は異なる分枝鎖又は直鎖の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル鎖、シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基及びアリールアルキル基からなる群から選択され、

k, l, m は、0又は1(但し $k + l + m = 1$)であり、

R^{2a}, R^{2b}, R^{2c} は、多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)をリガンドLに結合するスペーサーであり、

R^{2a}, R^{2b}, R^{2c} は、それぞれ独立して、順にヘテロ原子又はアリール基、エーテル、ポリエーテル、ポリチオエーテル、アミノ、アリール架橋アルキル鎖(アリール部分は、他の置換パターンを含んでよい)から選択される1つ以上の基でさらに置換されてよい、直鎖又は分枝鎖の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{20}$ カルボキシレート基、アリール基又はヘテロアリール基、 $C_1 \sim C_{20}$ ハロゲン化アルキル基、環形成させたアリール又はヘテロアリール基、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル基からなる群から選択され、かつ

構造I及びIIにおいて、リガンドLは、荷電していない電子ドナーである一方で、構造III及びIVにおいて、 L^+ は、Lのプロトン化種であり、

Hは水素であり、

Qは、 $C_1 \sim C_{20}$ の範囲の鎖長を有する分枝鎖又は直鎖の置換又は非置換のアルキル鎖である]。さらに、Qは、非置換又は置換のシクロアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基であってよく、その際アリール及びヘテロアリール部分は、他の置換パターンを含んでよい。X⁻は、一価又は多価の有機又は無機アニオンである。

【0011】

本記載内容において使用される"多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)"の語句は、POSS分子が、単純化された方法で、Si原子が構造の角に配置される、平面及び直線の縁を有するおよそ3次元の幾何学構造とみなされている。

【0012】

例えば、 $n = 6$ に関して、POSS分子は、構造の角に配置された6個のSi原子を有する三角プリズムの形状での五面体構造である。

10

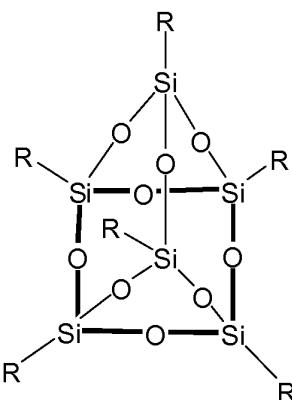
20

30

40

50

【化2】

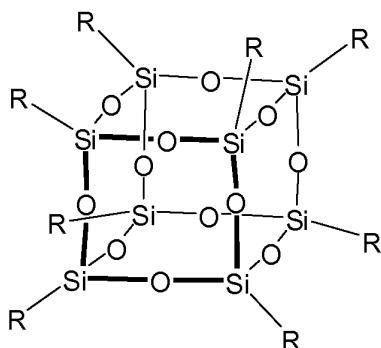


10

【0013】

他の例において、 $n = 8$ で、POSS分子は、構造の角に配置された8個のSi原子を有する球面の形状での六面体構造である。構造における置換基Rは前記を示し、次の構造においては全て同一でないことに注意すべきである。1つの置換基Rは、POSS分子をリガンドLに結合するスペーサーとして必要とされ、すなわち置換基Rの1つは、置換基 R^2 と同様である。

【化3】



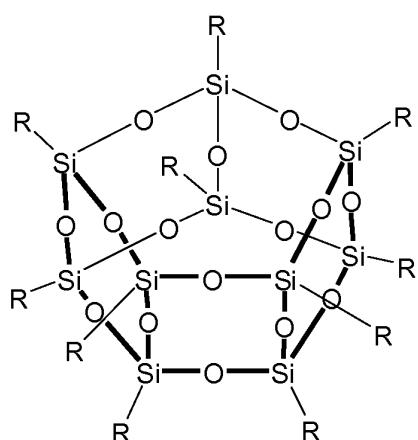
20

【0014】

30

$n = 10$ に関して、POSS分子は、構造の角に配置された10個のSi原子を有する五角プリズムの形状での七面体構造である。

【化4】



40

【0015】

POSS分子は、1995年のLichtenhan et al.による、第一の合成以来、当業者に公知である (J. D. Lichtenhan Comments. Inorg. Chem. 1995, Vol. 17, No. 2, pp. 115-130; A. M. Seifalian, Acc. Chem. Res. 2005, Vol

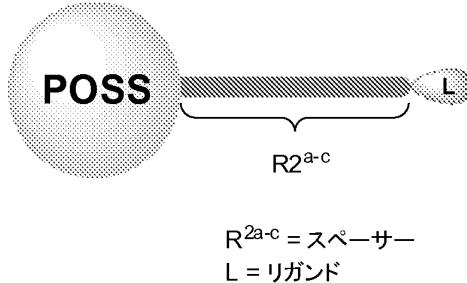
50

38, No. 1 1 879 - 884)。POSSケージとも言われるPOSS分子は、それらの短い結合からもたらされる強い骨組みによって、硬質な及び頑丈な構造を示す。

【0016】

スペーサー R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{2c} は、多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)分子に、POSS分子のSi又はO原子の上で結合する。スペーサー R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{2c} は、リガンドLに、当業者に公知の全ての結合を介して、有利にはC、O、N又はSを介して結合できる：

【化5】



10

【0017】

驚くべきことに、一般式 $((R^1)_{n-1}(SiO_{1.5})_nR^2)$ は、多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)分子をリガンドに結合することができ、従って膜濾過分離のために触媒構造を拡大するために使用できることが見出された。 R^1 、 R^2 は、前記で定義されたようなa、b、c種も含む一般的な用語である。質量依存の膜濾過方法論の1つの欠点は、使用される触媒及び物質(及び生成物)と異なるある質量が、生成物が膜を通して輸送される場合触媒の保持が可能であるように要求される。従って、ほとんどの濾過技術は、一般に使用される触媒が400~900g/molの分子量の触媒であるために、触媒よりも非常に低い分子質量を有する小さいサイズの分子に限定される。

20

【0018】

この問題を解決するために、均一な触媒系のためのPOSS拡大リガンドが、本発明において存在する。これらの触媒は、有利には、1500~3000g/molの範囲の分子量を有する。触媒の増加させた質量のために、膜濾過によって触媒及び生成物を分離するために十分である触媒と生成物との質量差に達する。非常に広い質量範囲の生成物は、従って、POSS拡大リガンドを含む均一触媒から分離されうる。増加した質量は、触媒の保持、生成物の通過、及び濾過によるより大きい分子の最終分離を可能にする。医薬品産業のための中間体及び最終生成物の製造方法に関して、これらの新しい触媒系は高い興味がある。

30

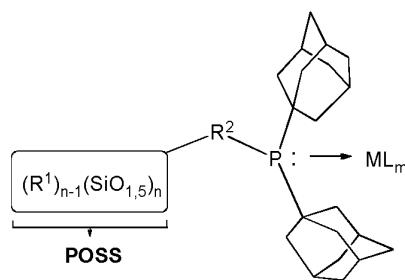
【0019】

本発明の記載内容において、リガンドは、1つ又は複数の原子を有する化学化合物である。配位結合は、リガンドの1つ又は複数の原子が、電子で充填されたそれらの電子又はそれらの軌道を他の原子に寄与する。電子を寄与するリガンドは、"ドナー"と呼ぶ一方で、ドナーの満たされた軌道からの遊離電子又は電子を受け取る原子は、"アクセプター"と呼ぶ。配位結合のための電子又は軌道を寄与するリガンド原子は、通常、低い酸化数を有するI~V族からの主族元素(例えばC、N)である。アクセプターは、これに對して、典型的に、高い酸化数を有する金属原子、例えばB、Pb(II)、Ru(II)である。未電荷のドナーの例は、(後に示す2つの点は、配位結合に関連する電子を示す)：

40

【化6】

PH₃P: , R₂N: , Ph₃As: , 又は:



10

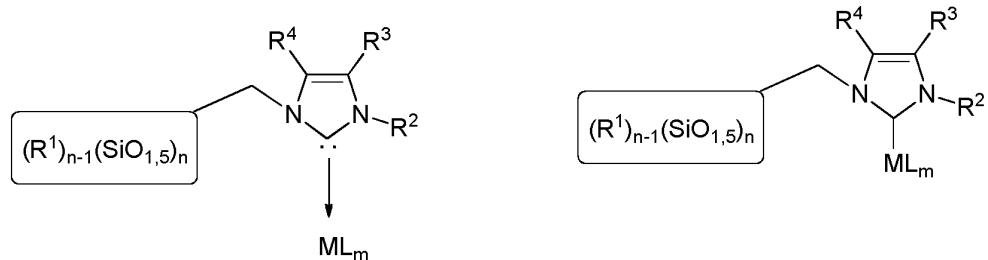
L = 他のリガンド

M = 遷移金属

【0020】

重要なことに、炭素は、未電荷の（電子）ドナーとして作用することもできる。ほとんどカルベンとして見出されるように、炭素原子は、軌道中で一対の電子を有する。これらの電子は、未電荷のシグマ結合のために金属中心を提供する。これは、通常、以下の用に描かれる構造によって示される：

【化7】



20

L = 他のリガンド

M = 遷移金属

30

【0021】

荷電した（電子）ドナーは、一方で、実効電荷を運搬し、すなわちカチオン性ドナーは、陽性の実効電荷を有し、かつアニオン性ドナーは陰性の実効電荷を有する。

【0022】

本発明による多面体オリゴマーシルセスキオキサン（POSS）結合リガンド及びそれらの塩は、それらのサイズがいくらかのナノメータの範囲にわたる事実によって、"ナノ粒子又はナノ複合材料"として考えられうる。

【0023】

さらに驚くべきことに、本発明によるPOSS結合リガンド及びそれらの塩は、一方で、均一触媒におけるそれらの使用のための前提条件である可溶性であり、かつ一方で、それらの費用効率及び反応溶液の単純な除去のための前提条件である膜濾過法による濾過が可能である。均一な遷移金属触媒のためのPOSS結合リガンド又はそれらの塩は、予期しない方法で、均一触媒の利点、すなわち、触媒の単純な除去の利点を有する高い接触性及び高い活性を有する。POSS結合リガンド又はそれらの塩は、従って、連続方法のための均一な遷移金属触媒の使用を可能にする。

【0024】

POSS結合リガンドは、特に、POSS分子に連結しない、リガンド又はそれらの塩にわたって他の利点を有する。通常の有機溶剤、例えばトルエン中での非常に低い不溶性を有するリガンド塩は、それらをPOSS分子に連結させた場合に、著しく改良された溶解性を示す。均一方法における遷移金属触媒の構成のために使用されるイミダゾリウム又

40

50

はホスホニウム塩を比較して、それらのPOSS拡大塩は、劇的に高められた溶解性を示す。高められた溶解性は、容易な反応性能によってこれらのリガンド塩で遷移金属触媒の構成を非常に容易にする。試験は、通常の適用において溶剤として広く使用されるトルエン中で、POSSを有さないイミダゾリウム及びホスホニウム塩が不溶性である一方で、POSS誘導体は非常によく溶解されたことを示した。

【0025】

好ましい実施態様において、本発明は、クロスカップリング反応でホスフィン及びN-ヘテロ環式カルベンリガンドを結合した新規のナノ粒子の適用にも関し、その際前記のようなナノメータサイズのポリシリセスキオキサンカーブ又は他の多面体の形状は、ナノアンカーとして働く。

10

【0026】

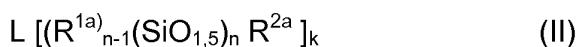
本発明による多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)結合リガンドの好ましい置換基R^{1a}、R^{1b}、R^{1c}は、非置換の分枝鎖状アルキル鎖である。これらの置換基は、種々の有機極性溶剤又は非極性溶剤中でのPOSS構成の溶解性を確実にする。従って、好ましい置換基R^{1a-c}は、例えばOH、NH又はCOOHの官能基を有さないことが重要である。さもなければ、これらの官能基と触媒又は適用の範囲内で使用される他の試薬との間の化学反応は、特に、LがN-ヘテロ環式カルベンである場合に、得られる。最終的に、該POSS置換基は、他のPOSS成分の拡大に寄与する。本発明の他の好ましい実施態様において、スペーサー分子R^{2a}、R^{2b}、R^{2c}は、直鎖C₁~C₂₀アルキル、より有利には直鎖C₃~C₁₀アルキルである。

20

【0027】

さらに他の好ましい実施態様において、多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)リガンドは、一般式(II)

【化8】



[式中、R^{1a}、n、R^{1b}は、前記と同様の意味を有し、かつk=1である]のものである。

【0028】

リガンドLは、有利には、N-ヘテロ環式カルベン、アミン、イミン、ホスフィン、スチビン、アルシン、カルボニル化合物、カルボキシリ化合物、ニトリル、アルコール、エーテル、チール又はチオエーテルからなる群から選択される。

30

【0029】

より有利には、本発明による多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)リガンドのリガンドLは、N-ヘテロ環式カルベンである。N-ヘテロ環式カルベンは、極めて、単離が非常に難しい反応性中間体である。さらに、多くの置換基は、N-ヘテロ環式カルベンを、化学反応によって破壊する。従って、驚くべきことに、オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)分子とN-ヘテロ環式カルベンリガンドとの結合が可能である。

【0030】

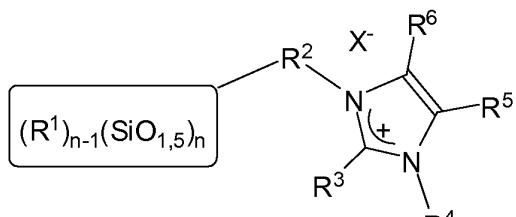
最も有利には、次の構造：

40

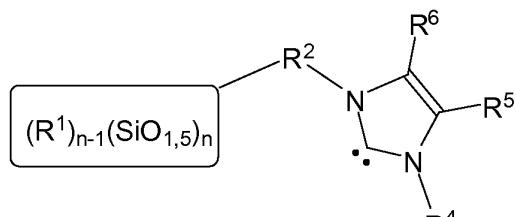
【化9】

塩

カルベン

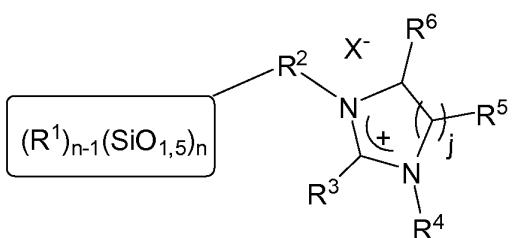


III

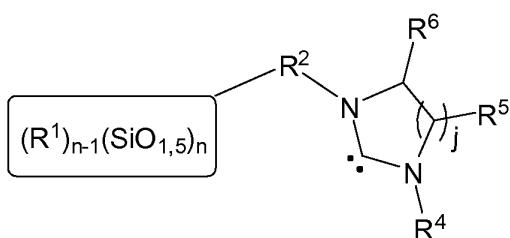


IIIa

10



IV



IVa

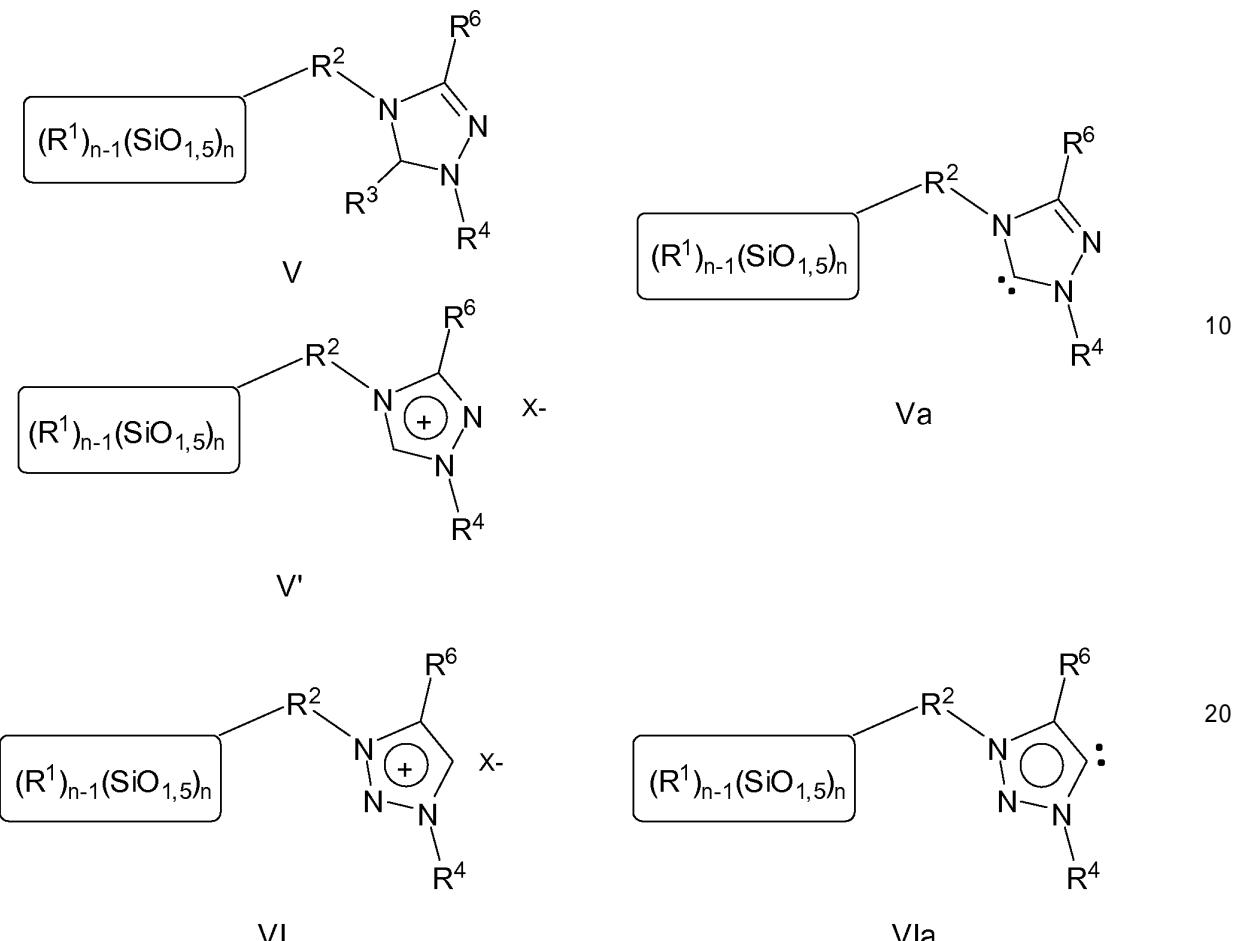
20

の、多面体オリゴマーシルセスキオキサン (POSS) 結合 N - ヘテロ環式カルベン又はそれらの塩である。

【0031】

さらに、次の構造：

【化10】



[式中、

R¹は、同様又は異なる、分枝鎖又は直鎖のC₁～C₂₀アルキル鎖、シクロアルキル基、C₁～C₂₀アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基であり、置換パターンは、同様又は異なる構造を有する他のPOSS断片も含み、R¹は、多数置換されたハロゲンアルキル、非置換又は置換されたアリール基及び置換されたアルキル基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基であってもよく、

X⁻は、一価又は多価の有機又は無機アニオンである]の、多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)結合トリアゾール-カルベン、又はそれらの塩が好ましい。

【0032】

POSS分子を結合し、かつN-ヘテロ環式カルベンのN-原子に結合するスペーサー分子R²は、C₁～C₂₀直鎖又は分枝鎖、エーテル、ポリエーテル、ポリチオエーテル、アミノ、アリール架橋アルキル鎖(その際アリール成分は他の置換パターンを含んでよい)、C₃～C₁₀シクロアルキル、C₁～C₂₀アルコキシ、C₂～C₂₀アルケニル、C₂～C₂₀アルケニルオキシ、アリールオキシ、C₁～C₂₀アルキルチオ、C₁～C₂₀カルボキシレート、アリール又はヘテロアリール、C₁～C₂₀アルキルハロゲニド、環形成させたアリール又はヘテロアリール、C₃～C₁₀シクロアルキル基からなる群から選択され、代わりに、それぞれ、ヘテロ原子から選択される1つ以上の基又はアリール基でさらに置換されてよい。さらに、アルキル鎖は、他の錯体成分、例えばホスフィン誘導体を含んでよい。

【0033】

jは、有利には5～8の範囲のヘテロ環状リガンドの環サイズを提供する1～5である。j=1の場合に、最も好ましいヘテロ環状環成分はイミダゾールである。jが2、3、4又は5である場合に、さらなる置換基は、R³、R⁴、R⁵及びR⁶と同様の意味を有する。

【0034】

R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同様又は互いに独立して、かつ水素、直鎖又は分枝鎖の C_1 ～ C_{20} アルキル、 C_3 ～ C_{10} シクロアルキル、 C_1 ～ C_{20} アルコキシ、 C_2 ～ C_{20} アルケニル、 C_2 ～ C_{20} アルケニルオキシ、アリールオキシ、 C_1 ～ C_{20} アルキルチオ、 C_1 ～ C_{20} カルボキシレート、アリール又はヘテロアリール、多数置換されたハロゲンアリール又はヘテロアリール、 C_1 ～ C_{20} アルキルハロゲニド、多数置換されたハロゲンアルキル、環形成させたアリール又はヘテロアリール、 C_3 ～ C_{10} シクロアルキル基からなる群から選択され、代わりに、それぞれヘテロ原子から選択される1つ以上の基又はアリール基でさらに置換されてよい。

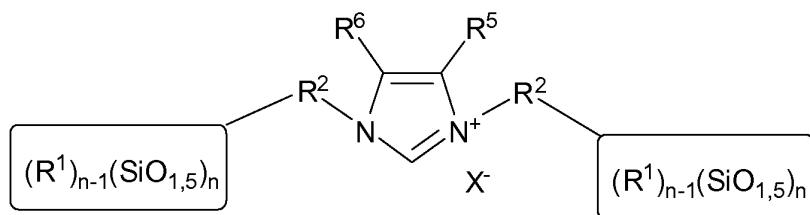
【0035】

さらに、 R^5 又は R^6 は、スペーサー分子 R^2 によって、前記構造のN-ヘテロ環状カルベン又はそれらの塩の炭素原子に連結された構造 $(R^1)_{n-1}(SiO_{1,5})_n$ を有するPOSS分子も示してよい。 10

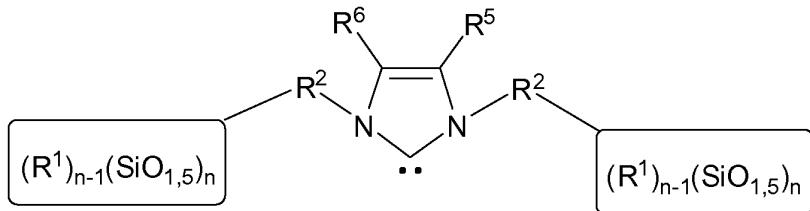
【0036】

有利には、N-ヘテロ環状カルベンは、式VII及VIIa：

【化11】



VII



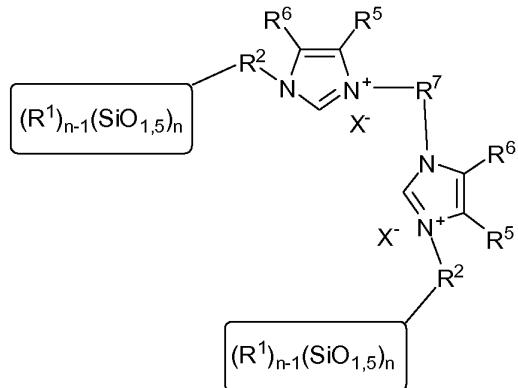
VIIa

[式中、 R^2 は有利にはアルキル鎖である]において示されるような構造の2つのPOSS分子を有するN-ヘテロ環状カルベンを導く、追加の C_1 ～ C_{20} アルキル鎖を結合するPOSS成分を含む。双方の R^2 アルキルの鎖長は、独立して又は同様であってよく、双方の R^2 は、分枝鎖及び直鎖の C_1 ～ C_{20} ($n = 1$ ～ 20)アルキル鎖を含む。

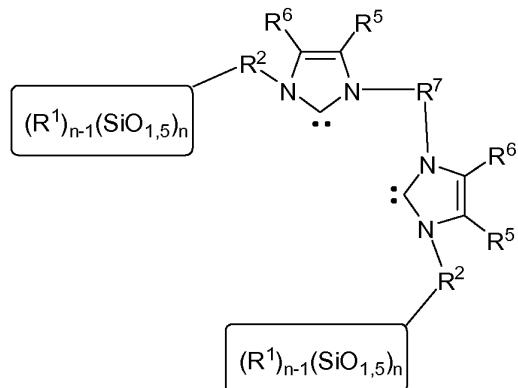
【0037】

さらに、POSS結合N-ヘテロ環状カルベンは、アルキル鎖 R^7 によって、他のPOSS結合N-ヘテロカルベン、例えばPOSS結合イミダゾールに連結されてよく、従つて、式VII及VIIa 40

【化12】



VIII



VIIa

10

[式中、R⁷は、置換又は非置換の直鎖又は分枝鎖のC₁～C₁₀アルキル鎖である]において示されるような二量体構造を導く。

【0038】

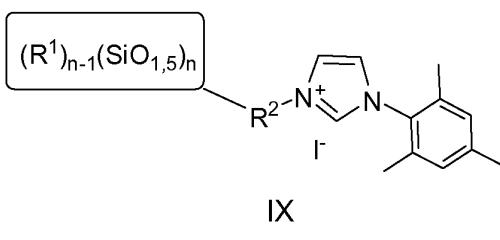
さらに、あらゆるリガンド置換基R³～R⁶は、さらに1つ以上の官能基を含んでよい。適した官能基の例は、制限されることなく、ヒドロキシル、アミン、アミド、ニトリル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、イミン、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート及びハロゲンを含む。

20

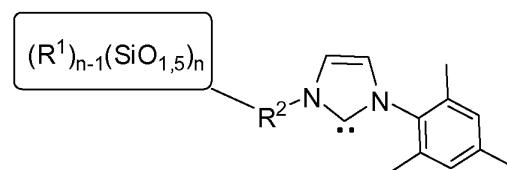
【0039】

さらに好ましい実施態様は、次の構造：

【化13】



IX



IXa

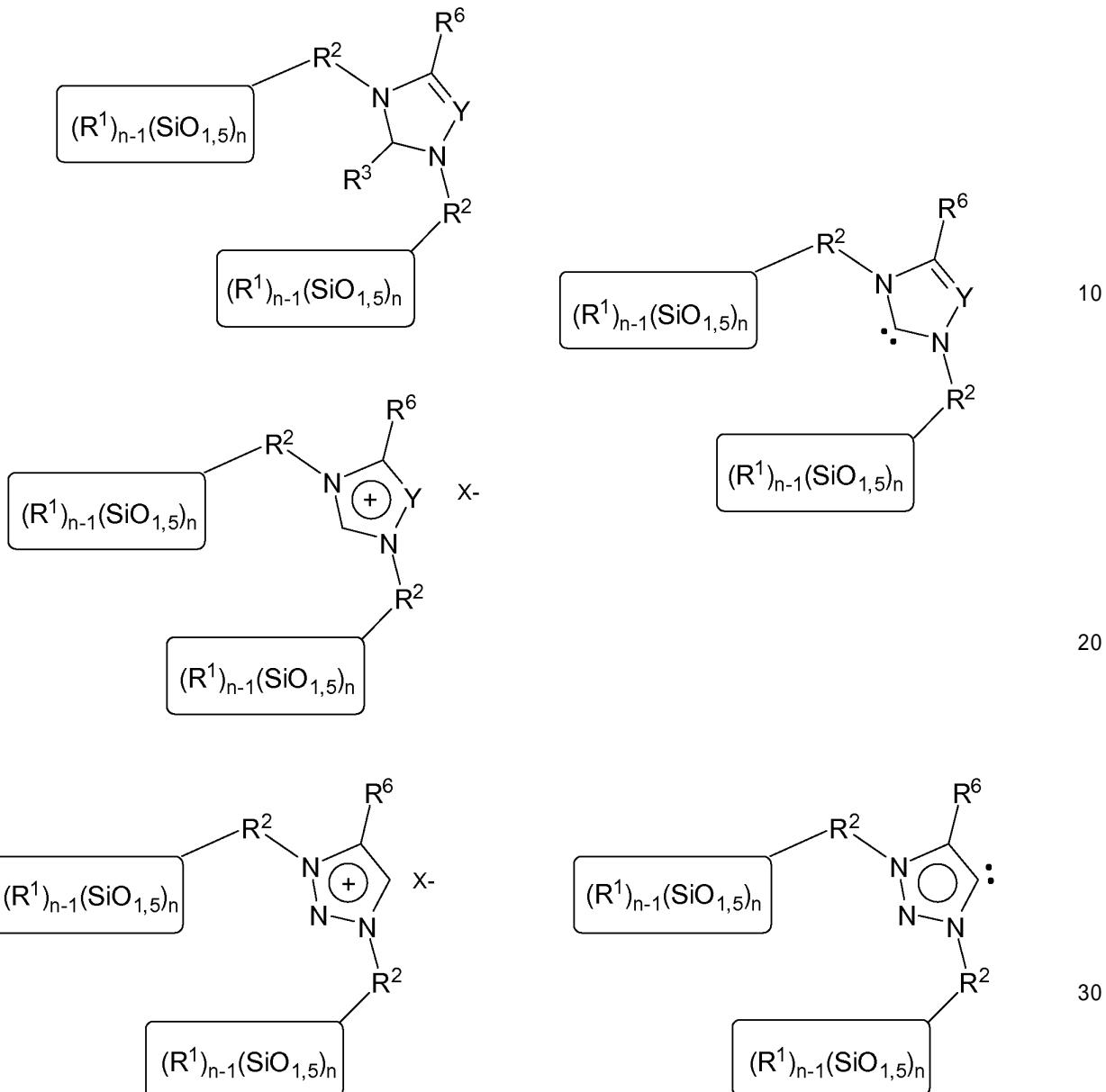
30

を含む。非対称置換されたN-ヘテロ環状カルベン及びそれらの対応する塩は、1つのN原子上に1つのC₁～C₂₀アルキル鎖結合したPOSS成分及びイミダゾール成分の他のN原子上に2, 4, 6-トリメチルベンゼン(メシチル)置換基を含む(式IX及びIXa)。

【0040】

POSS結合トリアゾールリガンドの好ましい実施態様は、以下の構造である：

【化14】



【0041】

本発明による多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)結合リガンドの他の好み深い実施態様において、リガンドLは、ホスフィン又はそれらの塩である。

【0042】

本明細書において開示されているホスフィンを基礎とするリガンド又はそれらの塩は、有利には、一般式：

【化15】



[式中、

R¹は、同様又は異なる分枝鎖又は直鎖のC₁～C₂₀アルキル鎖、シクロアルキル、C₁～C₂₀アルコキシ、アリール、アリールオキシ、アリールアルキル基であり、置換パターンは、同様又は異なる構造を有する他のPOSS断片も含む。

R^1 は、多数置換されたハロゲンアルキル、非置換又は置換されたアリール基及び置換されたアルキル基、アリールオキシ、ヘテロアリールオキシ基であってもよい。

X^- は、一価又は多価の有機又はハロゲン化アニオン性イオンである。

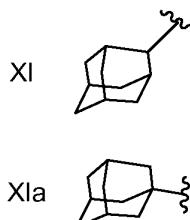
R^8 及び R^9 は、同様又は異なる分枝鎖又は直鎖の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル鎖、シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、アリール、アリールオキシ、アリールアルキル基である]である。

【0043】

最も有利には、 R^8 及び R^9 は、アダマンチル基 $X\text{ I}$ 又は $X\text{ I a}$ であり、その際 $X\text{ I}$ 中のリン原子は、2位で結合し、 $X\text{ I a}$ は1位で結合する。

【化16】

10



【0044】

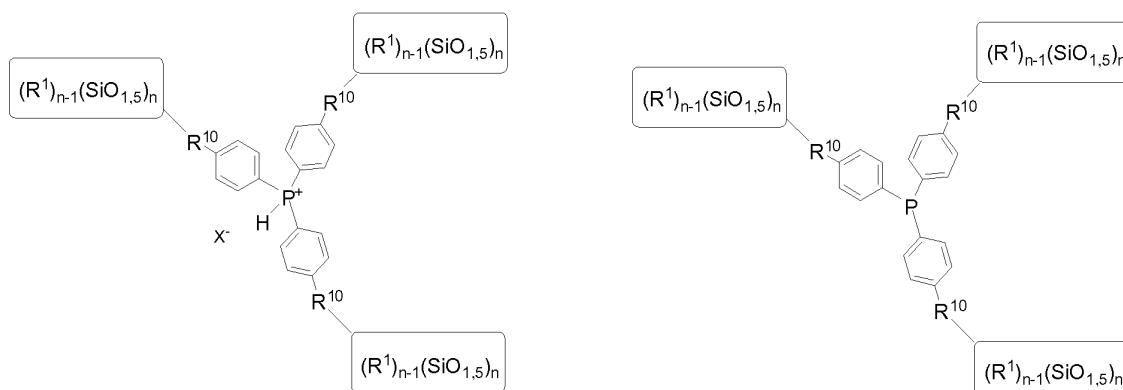
POSS 分子と付着しているリンとの間のスペーサー R^2 は、 $C_1 \sim C_{20}$ 直鎖又は分枝鎖状アルキル鎖、エーテル、ポリエーテル、ポリチオエーテル、アミノ、アリール架橋アルキル鎖（その際アリール成分は他の置換パターンを含むことができる）からなる群から選択される。

20

【0045】

他の好ましい実施態様において、 R^2 、 R^8 及び R^9 は、アリール基を含み、その際アリール基は、P原子に結合され、かつ POSS 成分は、式 $X\text{ II}$ において示されたようなアリール基に連結されるアルキル鎖 R^{10} を介して付着される。アリール基に連結されるアルキル鎖 R^{10} は、従って、スペーサー R^2 に対応する。

【化17】



30

XII

40

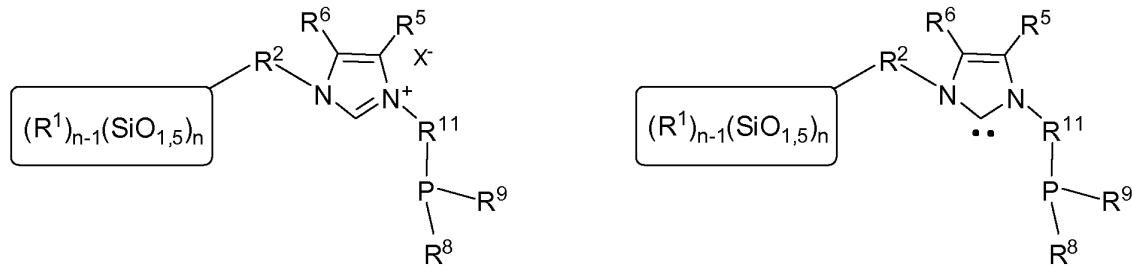
式中、

R^{10} は、同様又は異なる分枝鎖又は直鎖 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル鎖、シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、アリール、アリールオキシ、アリールアルキル基であり、置換パターンは、同様又は異なる構造を有する他の POSS 断片も含む。 R^{10} は、多数置換されたハロゲンアルキル、非置換又は置換されたアリール基及び置換されたアルキル基、アリールオキシ、ヘテロアリールオキシ基であってもよい。

【0046】

さらに、アルキル鎖は、他の錯体成分、例えばイミダゾール誘導体（式 $X\text{ III}$ ）：

【化18】



XII

10

を含んでよい。

【0047】

それらのサイズによって、本発明による POSS 結合リガンドは、ナノ粒子で固定されたリガンドであると考えられうる。それらは、ナノ濾過技術と組み合わせて反応を触媒化する金属において使用されうる。触媒を結合するナノメートルサイズの POSS 分子は、反応生成物及び他の化合物の特定の濾過を可能にし、その際ナノ固定した触媒は、膜球面に残っている。最も重要なことには、高分子量のそれらリガンドは、より大きなサイズの分子の合成及び濾過を可能にする 1500 ~ 3000 の範囲の分子量を有する対応する遷移金属触媒を導く。

【0048】

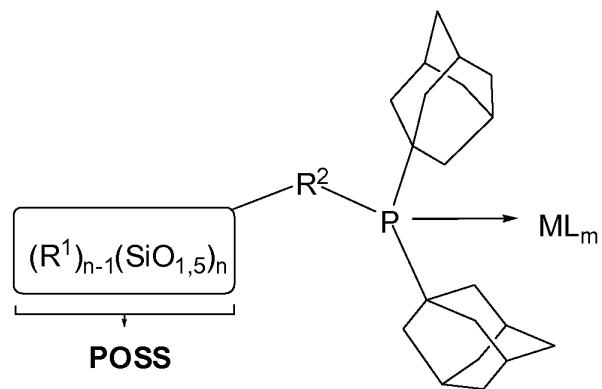
20

この方法論は、有機成分から金属触媒の単純な分離のみを可能にしない。さらに、繰り返される複数のサイクルの方法及びもちろん連続方法は、同様に実行可能である。

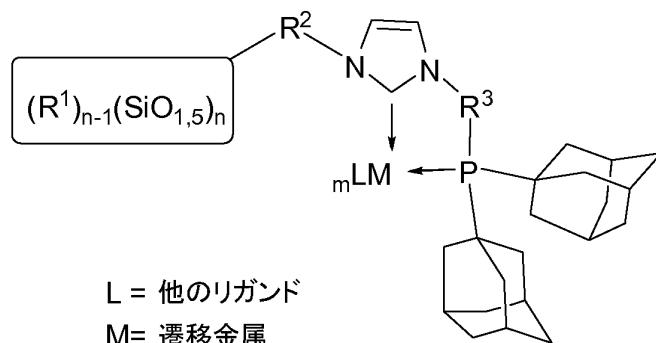
【0049】

異なる POSS 結合リガンドを有する遷移金属錯体の好ましい例は、以下である：

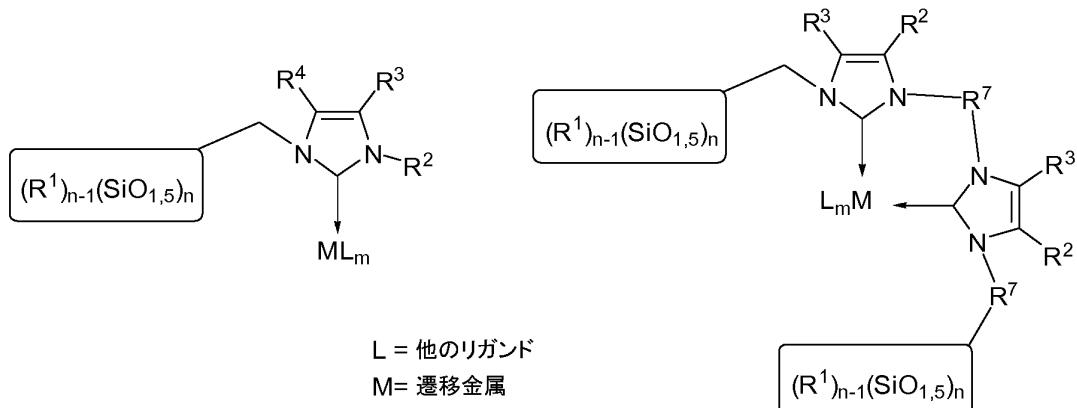
【化19】



L = 他のリガンド
 M = 遷移金属



L = 他のリガンド
 M = 遷移金属



L = 他のリガンド
 M = 遷移金属

【0050】

対応する遷移金属錯体、有利にはパラジウム錯体は、2つの方法でのクロスカップリング反応で得られ、かつ使用されうる：1. それらをホスホニウム又はイミダゾリウム塩と塩基との反応、及び続く特定のパラジウム源添加後に分離させ、2. 活性触媒種は、双方の触媒化合物及びクロスカップリング反応パートナーを含む反応混合物中で、*in situ* でクロスカップリング反応中に得られ、塩基は、例えばパラジウム前触媒を活性するため、又は例えば反応に必要な活性触媒種を Suzuki-Miyaura反応で生じるために使用される。

【0051】

POSS結合ホスフィンリガンド及び又はそれらの塩の合成例

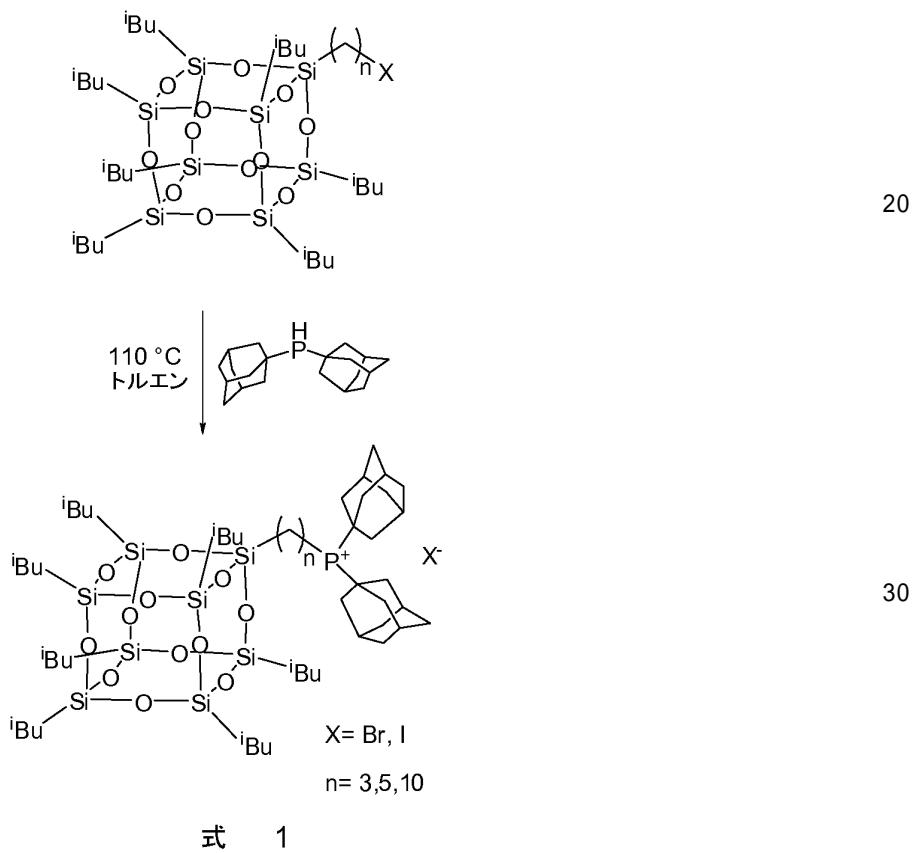
ほとんどのアルカリ置換した遊離ホスフィンが、空気にさらされる場合に酸化する傾向

があるために、それらのホスホニウム塩としてそれらの化合物を貯蔵することが好ましい。ホスホニウム塩は、非常に長い時間貯蔵することが可能な湿分及び空気に非常な安定な化合物である。リガンド塩の合成は、ハロゲン化ポリシリセスキオキサン及び対応するイミダゾール及びホスフィン基材との単純な反応により簡単である。

【0052】

POSS結合ホスホニウム塩は、ホスフィンを有する異なる鎖長(式1)を有する種々のハロゲン化POSSの単純な転化によって得られる。この特定の例において、好ましいビスマスアダマンチル置換されたホスフィンを、このホスフィン置換パターンが、基準点で特定のマニホールドパラジウム触媒クロスカップリング反応において優れたリガンドであるべきと証明されている、catatCXiumA(登録商標)を見出されるために、使用される。POSSカーブとビスマスアダマンチルホスフィンとの、分枝鎖でないアルキル鎖による連結は、catatCXiumA(登録商標)において見出されるのと非常に近いリガンド構造を導く。

【化20】



【0053】

この連続した順方向合成は、リン原子とPOSSカーブとの間の双方の鎖長、及びP原子上の湿分で、単純な変更が可能である。

【0054】

イミダゾールを基礎とするNHCリガンド又はそれらの塩の合成例

イミダゾールを基礎とするNHCタイプのリガンドの群から、塩を、ハロゲン化POSS及び対応するイミダゾールから出発する単純な反応を得ることができる(式2、左側)。単一なイミダゾールで置換されたPOSS誘導体の合成のために、ハロゲン化POSSを、10~30倍の過剰なイミダゾールの溶融物をゆっくり2回添加した。水中での粗生成物の単純な取り出し及びエーテルでの抽出は、優れた収率及び高純度で生成物を得た。

【0055】

対照的なビスマスPOSS官能化イミダゾリウム塩の合成を、モノPOSS置換したイミダゾールの合成のための実施としての方法論のわずかな改変によって達成した。イミダゾー

10

20

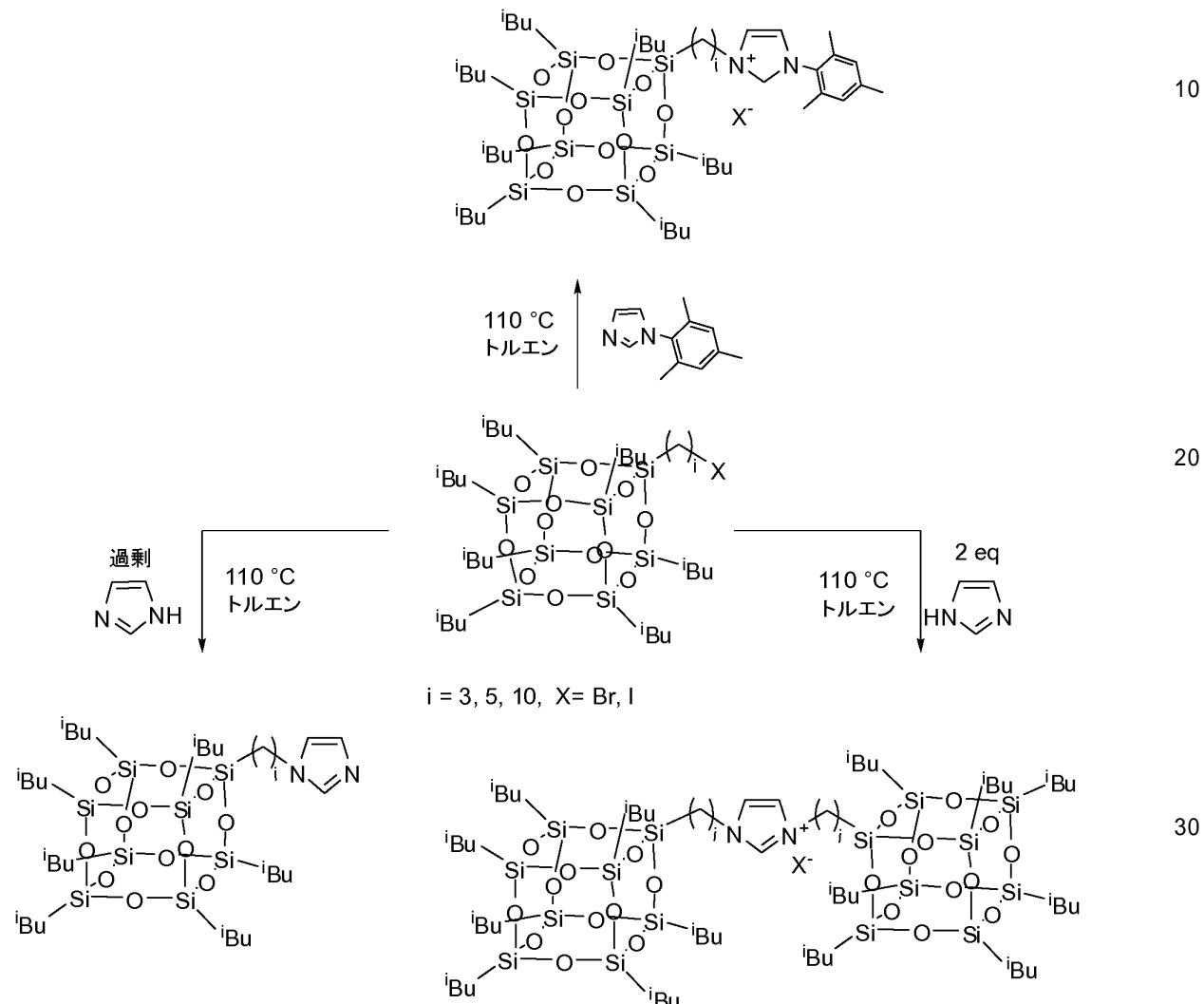
30

40

50

ルとハロゲン化 POSS アルキルとの 2 当量のみの反応は、対応するイミダゾリウム塩の明確な形成を導く（式 2、右側）。少なくとも 2 当量のイミダゾールの添加は、イミダゾールの 1 当量の第一反応から得られる酸 H X が、緩衝されることを必要とするために要求される一方で、不完全反応が生じうる。最終的に、N - ヘテロ環式カルベン源としての非対称なメチル置換した POSS 拡大イミダゾリウム塩は、同様に単純な方法によって得られる（式 2、上部）。

【化 2 1】



式 2

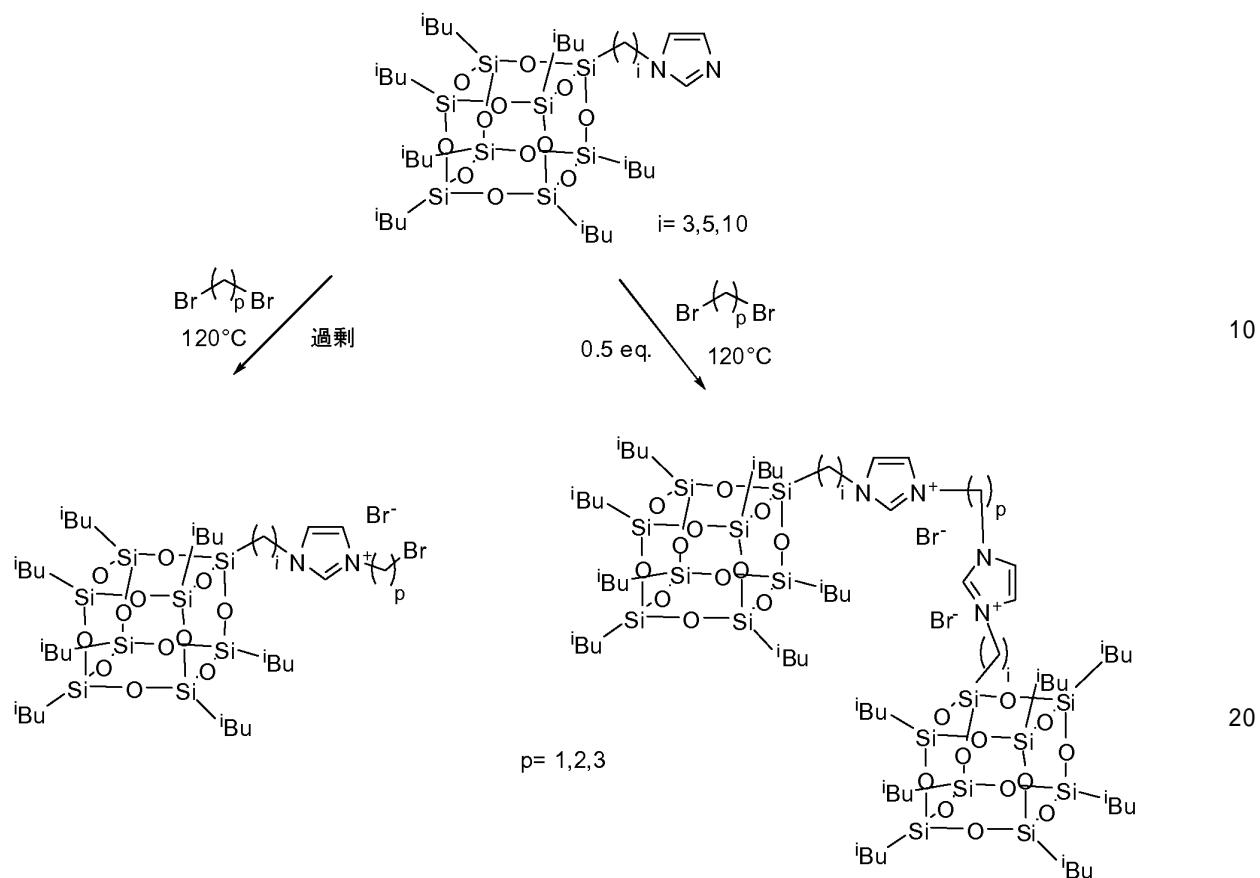
【0056】

（式 2 からの）モノ POSS 拡大イミダゾールに関して、他の POSS 置換したイミダゾール成分を有する種々のリガンド又はさらに混合したホスフィン - NHC リガンドの合成が実現された。従って、モノ POSS 置換したイミダゾール誘導体から出発する、第一工程における、アルキル結合性分を導入した（式 3、左側）。副生成物の形成を避けるために、最初に、アルキル化剤（1,2 - ジブロモエタン、1,3 - ジブロモプロパン）の過剰量を、120 に加熱し、そして対応する POSS 置換したイミダゾール誘導体を、段階的に、イミダゾリウム塩を生じるために添加した。

【0057】

一方で、アルキル化剤の 0.5 当量の、溶融した POSS 置換イミダゾール誘導体への添加は、非常に良好な収率でのアルキル化今日したダイマーの形成を導く（式 3、右側）。

【化22】

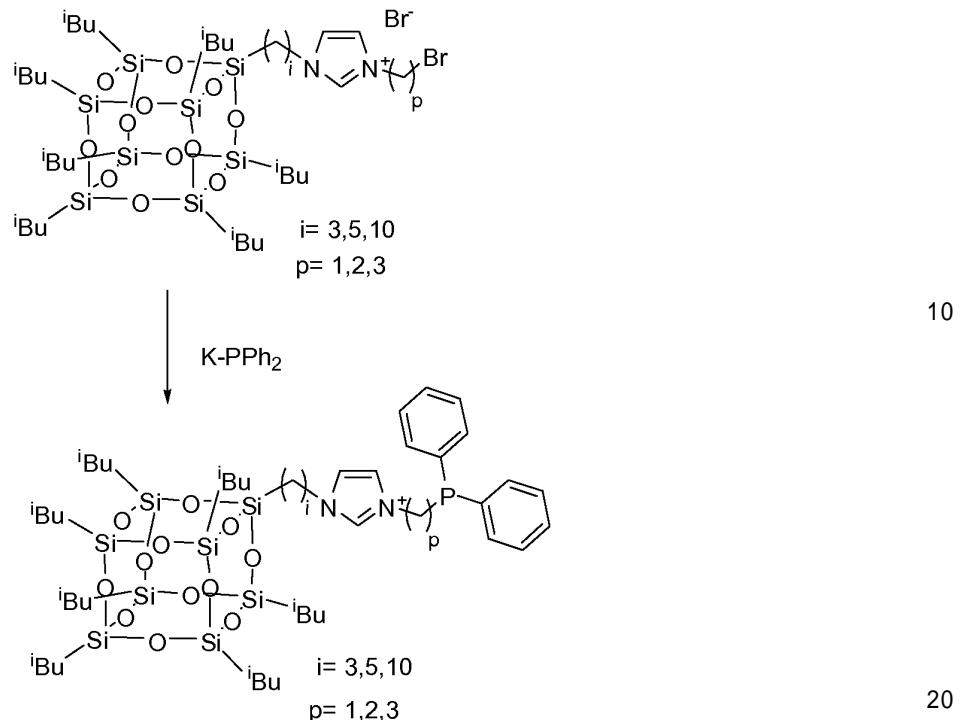


【0058】

リガンドの混合したホスフィン-イミダゾリウムを基礎とするNHCタイプは、POSSを含有する単一なアルキル化イミダゾリウム塩の、ホスフィン又はそれらの鉱物塩でそれぞれ処理することにより転化することにより得られる。

30

【化 2 3】



式 4

【0059】

対称的な POSS 置換したビスイミダゾリウム塩は、対応するビス - NH₂ - 遷移金属錯体に、塩基での処理、及び続く適した金属源の転化によって転化することができる。一般的の産業適用のための興味深い候補として、パラジウムを、種々のカルベン及びホスフィン錯体の合成及び C - C - 及び C - N - カップリング反応におけるそれらの使用のために選択の金属として使用された。

【0060】

30

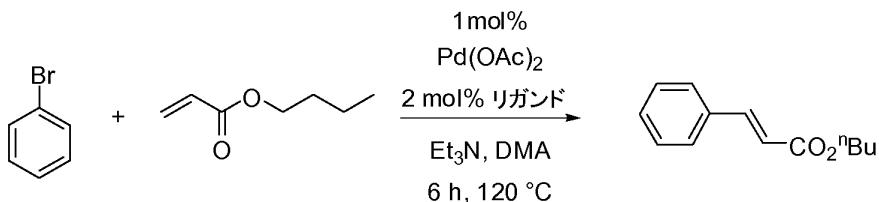
さらに、新たに有効な及び簡単な合成方法を、それらのリガンドの製造のために確立し、新たな遷移金属触媒を設計した。

【0061】

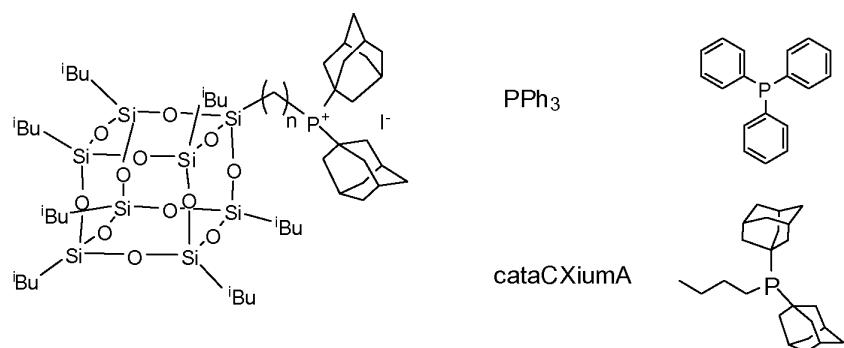
リガンド及び触媒の、C - C - 及び C - N - カップリング反応の適用

POSSを基礎とするホスフィンリガンドを、C - C クロスカップリング反応 (Heck - Mizoroki 反応、式 5) で試験した。

【化 2 4】



リガンド	収率 [%]	
PPh_3	78	10
cataCXiumA	98	
POSS {		
n= 5	96	
n= 10	90	



式 5

【0062】

これらの結果は、基礎リガンド *cataCXiumA* (登録商標) の POSS 拡大類似物が、クロスカップリング反応における顕著な性能も示すことを証明する。

【0063】

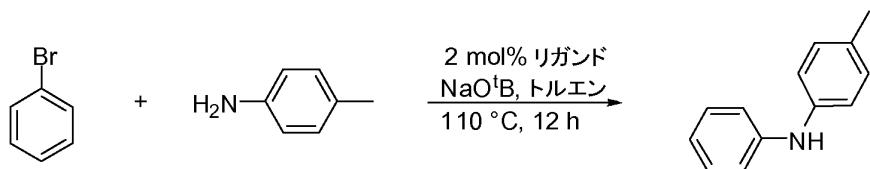
POSS 拡大されている記載されたイミダゾール誘導 N - ヘテロ環式カルベンリガンドのいくつかは、種々のパラジウム触媒に転化された。これらから、ヨード μ - 結合二量体触媒は、POSS 拡大 *cataCXiumA* リガンドとの組合せで、及び他の基礎ホスフインリガンドと比較して、C - N クロスカップリング反応 (Buchwald - Hartwig 反応) における最も高い活性を示した (式 6)。

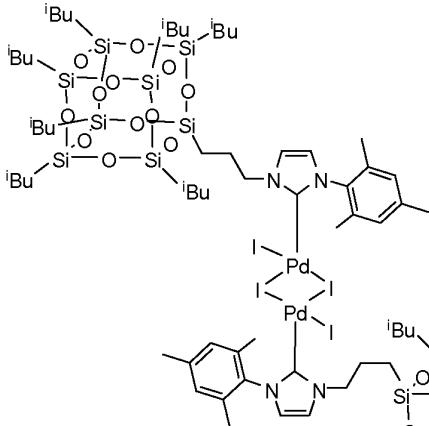
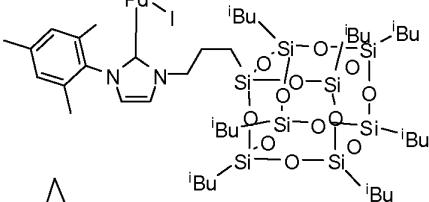
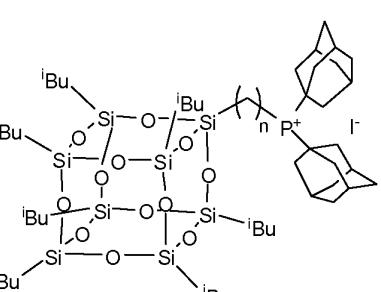
10

20

30

【化 25】



リガンド	収率 [%]
$\text{PPh}_3,$	10
cataCXiumA	49
POSS $\left\{ \begin{array}{l} n=3 \\ n=5 \\ n=10 \end{array} \right.$	99
	96
	98
	89
	
20	
	
30	
	
40	

式 6

【0064】

重要なことに、最も高い触媒活性は、拡大された触媒系を、POSS拡大されたcataCXiumA(登録商標)リガンドと共に使用した場合に観察された。

【0065】

結論として、POSSを基礎とするホスフィンリガンド及びイミダゾールを基礎とするNHCパラジウム触媒の拡大された構造特性は、膜濾過技術に関連するクロスカップリング反応における適用のために設定された全ての要求を満たす。

【0066】

実施例 - POSS 拡大リガンドの合成

概説。³¹P-及び¹H-NMRスペクトルを、Bruker DRX 500 (500 MHz) 分光計で測定した。¹H-NMRスペクトルに関して、化学シフトを、内部標準(0.00 ppm)又は溶剤残留ピーク(CDCl₃: 7.26 ppm, CD₂Cl₂: 5.26 ppm)としてテトラメチルシランからの ppm で得た。³¹P共鳴の化学シフトを、内部標準(0.00 ppm)としてホスホン酸(H₃PO₄)と比較して測定した。ピークを、s:一重、d:二重、t:三重、q,r:四重、q,n:五重、s,e,p:七重、m:多重として略記した。全ての溶剤及び化学物質を購入して使用した。試薬及び溶剤は、Aldrich 社から購入した。全ての POSS 出発材料を、Hybrid Catalysts 社から購入した。ジ-(1-アダマンチル)ホスフィンは、EVONIK-DEGUS SA GmbH の工場内にある。

【0067】

POSS - ホスホニウム塩の合成のための一般的な方法: POSS 出発材料のわずかな過剰量(ホスフィンに対して 1.1 当量)を、トルエン(又はキシレン)中で、攪拌バーを備えた丸底フラスコ中で、110 (キシレンに関して 130 、反応温度もある)での油浴中で加熱することによって、溶解した。反応混合物を、2~4 時間攪拌し、そこで生成物は、固体として沈澱した。続いて、その固体を、濾過によって単離し、そしてヘキサンで洗浄した。その生成物は、純白の固体であるが、ヨード塩は、長い貯蔵後に黄色くなる。

【0068】

実施例 1 :

イソブチル - POSS - プロピル - 3 - ジ - (1 - アダマンチル) - ホスホニウムヨード

プロピルヨードイソブチル POSS 8.61 g (8.7 mmol) を、一般的な方法によってキシレン 80 mL 中で溶解した。そして、ジ(1-アダマンチル)ホスフィン 2.40 g (7.9 mmol) を添加した。12 時間の反応時間後に、その反応を完了した。粗生成物を、記載したように精製した。純白の生成物 7.5 g (73%) を得た。

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ= 19.08 ppm.

【0069】

実施例 2

イソブチル - POSS - ペンチル - 5 - ジ - (1 - アダマンチル) - ホスホニウムヨード

ペンチルヨードイソブチル POSS 5.21 g (5 mmol) を、一般的な方法によってトルエン 60 mL 中で溶解した。そして、ジ(1-アダマンチル)ホスフィン 1.46 g (4.8 mmol) を添加した。12 時間の反応時間後に、その反応を完了した。粗生成物の精製は、純白の生成物 5.86 g (92%) をもたらした。

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ= 22.93 ppm.

【0070】

実施例 3

イソブチル - POSS - デシル - 10 - ジ - (1 - アダマンチル) - ホスホニウムヨード

デシルヨードイソブチル POSS 1.02 g (0.94 mmol) を、130 でキシレン中で溶解し、そしてジ(1-アダマンチル)ホスフィン 278 mg (0.92 mmol) を添加した。12 時間の反応時間後に、その反応を完了した。粗生成物の精製は、純白~わずかに黄色い生成物 600 mg (49%) をもたらした。

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ= 21.21 ppm.

【0071】

10

20

30

40

50

POSSイミダゾリウム塩の合成のための一般的な方法：前記と同様である。変法のみ：溶剤としてトルエンを使用し、その反応温度を、110である。反応混合物は、12～16時間攪拌し、その結果固体として生成物が沈澱する。続いて、トルエンを、反応混合物を液体及び流動的に維持するために要求されるために、添加した。粗生成物の精製を、シリカゲルカラム（溶剤：ヘキサン-エチルアセトン10:1の混合物）、そしてメタノールで実施する。

【0072】

実施例4

イソブチル-POSS-プロピル-3-(1-メチル)-イミダゾリウムヨード

プロピルヨードイソブチルPOSS 5.00g (5.1mmol)を、一般的な方法によってトルエン60ml中で110で溶解した。そして1-メチルイミダゾール860mg (4.6mmol)を添加した。4時間後に反応を完了した。一般的な方法による後処理及び精製は、白い固体として純粋な生成物4.58g (78%)の単離をもたらした。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.61, (m, 16 H, Si-CH₂- 及び 7x POSS-Si-CH₂-), 0.96 (m, 7x (CH₃)₂CH), 1.85 (m, 7 H, 7x Si-CH₂-CH-), 2.07 (m, 2 H, Si-CH₂-CH₂-CH₂-), 2.11 (s, 6 H, 2 o-CH₃-Ph), 2.35 (s, 3 H, p-CH₃-Ph), 4.76 (bt, 2 H, -CH₂-N^{l/m}), 7.03 (s, 2 H, 2 m-Ph-H), 7.18 (s, 1 H, 5-H^{l/m}), 7.51 (s, 1 H, 4-H^{l/m}), 10.18 (s, 1 H, 2-H^{l/m}).

10

20

【0073】

実施例5

イソブチル-POSS-ペンチル-5-(1-メチル)-イミダゾリウムヨード

プロピルプロモイソブチルPOSS 2.00g (2.1mmol)を、一般的な方法によってトルエン60ml中で110で溶解した。そして1-メチルイミダゾール367mg (1.9mmol)を添加した。16時間後に反応を完了した。一般的な方法による後処理及び精製は、白い固体として純粋な生成物3.05g (67%)の単離をもたらした。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.58-0.61, (m, 16 H, Si-CH₂- 及び 7x POSS-Si-CH₂-), 0.96, (m, 42 H 7x (CH₃)₂CH), 1.43 (m, 4 H, 2 -CH₂-), 1.85 (m, 7 H, 7x CH), 1.95 (m, 2 H, -CH₂-), 2.08 (s, 6 H, 2 o-CH₃-Ph), 2.35 (s, 3 H, 2 m-Ph-H), 4.66 (t, J= 7.0 Hz, 2 H, -CH₂-N), 7.01 (s, 2 H, 2 m-Ph-H), 6.48 (s, 1 H, 5-H^{l/m}), 7.26 (m, 1 H, 5-H^{l/m}), 7.70 (m, 1 H, 4-H^{l/m}) 10.06 (s, 1 H, 2-H^{l/m}).

30

【0074】

実施例6

イソブチル-POSS-デシル-10-(1-メチル)-イミダゾリウムヨード

デシル風呂もイソブチルPOSS 5.00g (4.8mmol)を、一般的な方法によってトルエン60ml中で110で溶解した。そして1-メチルイミダゾール816mg (4.4mmol)を添加した。1時間後に反応を完了した。一般的な方法による後処理及び精製は、白い固体として純粋な生成物4.94g (92%)の単離をもたらした。

40

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.57-0.61, (m, 16 H, Si-CH₂- 及び 7x POSS-Si-CH₂-), 0.96, (m, 42 H 7x (CH₃)₂CH), 1.25 (m, 8 H, 4 -CH₂-), 1.37 (m, 6 H, 3 -CH₂-), 1.86 (sep, J = 6.7 Hz, 7 H, 7x POSS-CH), 1.99 (m, 2 H, -CH₂-), 2.08 (s, 6 H, 2 o-CH₃-Ph), 2.35 (s, 3 H, 2 m-Ph-H), 4.66 (t, J= 7.0 Hz, 2 H, -CH₂-N), 7.00 (s, 2 H, 2 m-Ph-H), 6.48 (s, 1 H, 5-H^{l/m}), 7.19 (m, 1 H, 5-H^{l/m}), 7.72 (m, 1 H, 4-H^{l/m}) 10.50 (s, 1 H, 2-H^{l/m}).

50

【0075】

P O S S イミダゾール誘導体の合成のための一般的方法

10 ~ 40 倍過剰なイミダゾールを、トルエン中で、丸底フラスコ中で、110 で溶解した。この溶液に、P O S S 化合物を添加した。その反応混合物を、4 時間 ~ 24 時間、この温度で攪拌した。過剰なイミダゾールを、水での抽出によって取り除き、そしてその生成物を、ジエチルエーテルで抽出した。短いシリカゲルカラム濾過（酢酸エチル）後に、その生成物を、ビス - P O S S イミダゾール副生成物から単離した。

【0076】

実施例 7

イソブチル - P O S S - プロピル - 3 - イミダゾール

10

イミダゾール 14.6 g (214 mmol) を、トルエン 250 ml 中で溶解し、そしてイソブチル - P O S S - プロピル - 3 - ヨード 5.77 g (5.85 mmol) を、段階的に溶液に添加した。後処理は、純粋な純白の生成物 5.27 g (97%) を提供した。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.60 (m, 16 H, Si-CH₂- 及び 7x POSS-Si-CH₂-), 0.95, (m, 42 H 7x (CH₃)₂CH), 1.85 (m, 9 H, 7x POSS-CH, CH₂), 3.91 (t, J= 7.1 Hz, 2 H, CH₂), 6.87, 7.06, 7.44 (3 m, 1H それぞれ, イミダゾール-H).

【0077】

20

実施例 8

イソブチル - P O S S - ペンチル - 5 - イミダゾール

イミダゾール 5.37 g (79 mmol) を、トルエン 60 ml 中で与えられた温度で溶解した。この溶液に、イソブチル - P O S S - ペンチル - 5 - ヨード 2.0 g (3.95 mmol) を添加した。後処理は、白い固体として生成物 3.26 g (87%) を提供した。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.60 (m, 16 H, Si-CH₂- 及び 7x POSS-Si-CH₂-), 0.95, (m, 42 H 7x (CH₃)₂CH), 1.34 (m, 2 H, CH₂), 1.44 (m, 2 H, CH₂), 1.77 (m, 2 H, CH₂), 1.85 (sep, J = 6.7 Hz, 7x POSS-CH), 3.91 (t, J= 7.3 Hz, 2 H, CH₂), 6.89, 7.05, 7.46 (3 m, 1H それぞれ, イミダゾール-H).

30

【0078】

実施例 9

イソブチル - P O S S - デシル - 10 - イミダゾール

イミダゾール 10.6 (157 mmol) を、トルエン 200 ml 中で、与えられた温度で溶解し、そしてイソブチル - P O S S - デシル - 10 - ヨード 8.5 g (7.85 mmol) で処理した。後処理を、12 時間の反応時間後に実施し、そして白い固体 5.56 g (61% 収率) を得た。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.60 (m, 16 H, Si-CH₂- 及び 7x POSS-Si-CH₂-), 0.96, (m, 42 H 7x (CH₃)₂CH), 1.25-1.30 (m, 12 H, CH₂), 1.38 (m, 2 H, CH₂), 1.77 (m, 2 H, CH₂), 1.85 (sep, J = 6.7 Hz, 7x POSS-CH), 3.91 (t, J= 7.2 Hz, 2 H, CH₂), 6.89, 7.05, 7.46 (3 m, 1H それぞれ, イミダゾール-H).

40

【0079】

実施例 10

1, 3 - ビス (イソブチル - P O S S - ペンチル) - イミダゾリウムヨード

イソブチル - P O S S - ペンチル - 5 - ヨード 6.0 g (5.92 mmol) を、トルエン 70 ml 中で 110 で攪拌しながら溶解した。そして、熱いトルエン 3 ml 中で溶

50

解したイミダゾール 2 当量 (806 mg, 18.4 mmol) を添加した。12時間の攪拌後に、反応を完了した。その粗生成物を、水 - ジエチルエーテルで処理した。水性相を引き抜き、そして有機相を、硫酸マグネシウムを使用して乾燥した。溶剤の除去後に、黄色い固体 5.17 g (81% 収率) を単離した。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.60 (m, 32 H, 2x Si-CH₂- 及び 14x POSS-Si-CH₂-), 0.95, (m, 84 H, 14x (CH₃)₂CH), 1.31-1.45 (m, 8 H, 4x CH₂), 1.75-1.93 (m, 18 H, 2 CH₂ 及び 14x POSS-CH), 3.91 (t, J= 7.2 Hz, 2 H, CH₂), 4.33 (t, J= 7.5 Hz, 2 H, 2 CH₂), 6.89, 7.05, 10.57 (3 m, 1H それぞれ, イミダゾール-H).

10

【0080】

実施例 1 1

1 - (イソブチル - POSS - プロピル) - 3 - (プロモエチル) イミダゾリウムプロミド

ジプロモエタン 8.59 g (46 mmol) を 120 まで加熱し、そして、イソブチル - POSS - ペンチル - 3 - イミダゾール 2.18 g (2.3 mmol) を攪拌しながら段階的に添加した。2時間の反応時間後に、その粗反応混合物を、一般的な方法によって精製し、そして、生成物として白い固体 1.09 g (42% 収率) を単離した。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.59

(m, 16 H, Si-CH₂- 及び 7x POSS-Si-CH₂-), 0.95, (m, 42 H 7x (CH₃)₂CH), 1.35, 1.44 (2 m, 2 H それぞれ, 2 CH₂), 1.85 (m, 9 H, -CH₂-, 7x (CH₃)₂CH), 3.90 (t, J= 5.9 Hz, 2 H, -CH₂-), 4.21 (m, 2 H, -CH₂-), 4.71 (t, J= 5.8 Hz, 2 H, -CH₂-), 7.66, 7.87, 9.58 (3 m, 1 H それぞれ, イミダゾール-H).

20

【0081】

実施例 1 2

1 - (イソブチル - POSS - プロピル) - 3 - (3 - プロモプロピル) イミダゾリウムプロミド

1, 3 - ジプロモプロパン 13.4 g (86 mmol) を 120 に加熱した。そして、イソブチル - POSS - プロピル - 3 - イミダゾール 3.1 g (3.3 mmol) を、1時間にわたって段階的に添加した。6時間の反応時間後に、その粗反応混合物を、シリカゲルを使用するカラムクロマトグラフィー (溶剤: ヘキサン - 酢酸エチル 10:1、そしてメタノール) によって精製した。その精製物を、白い固体として得た (2.75 g, 74% 収率)。

30

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.61 (m, 16 H, -Si-CH₂, 7x POSS-Si-CH₂-), 0.95, (m, 42 H 7x (CH₃)₂CH), 1.85 (sep, J = 6.7 Hz, 7x POSS-CH 2.04 (m, 2 H, CH₂, 7x POSS-CH), 2.63 (m, 2 H, CH₂), 3.54 (t, J= 6.0 Hz, 2 H, CH₂), 4.36 (t, J= 7.1 Hz, 2 H, CH₂), 7.17, 7.46, 10.88 (3 m, 1H それぞれ, イミダゾール-H).

40

【0082】

実施例 1 3

1 - (イソブチル - POSS - ペンチル) - 3 - (3 - プロモプロピル) イミダゾリウムプロミド

1, 3 - ジプロモプロパン 6.0 g (30 mmol) を 120 に加熱した。そして、イソブチル - POSS - ペンチル - 3 - イミダゾール 1.56 g (1.63 mmol) を添加した。6時間の反応時間後に、その粗反応混合物を、シリカゲルを使用するカラムクロマトグラフィー (溶剤: ヘキサン - 酢酸エチル 10:1、そしてメタノール) によって精製した。その精製物を、白い固体として得た (1.70 g, 90% 収率)。

50

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.60 (m, 16 H, -Si-CH₂, 7x POSS-Si-CH₂-), 0.95, (m, 42 H 7x (CH₃)₂CH), 1.40-1.46 (m, 4 H, 2 CH₂), 1.82-1.92 (m, 9 H, CH₂, 7x POSS-CH), 2.62 (m, 2 H, CH₂), 3.48 (m, 2 H, CH₂), 4.30 (m, 2 H, CH₂), 4.65 (m, 2 H, CH₂), 7.21, 7.41, 10.81 (3 m, 1H それぞれ ,イミダゾール-H).

【 0 0 8 3 】

実施例 1 4

1 , 2 - ビス [(3 - イソブチル - P O S S - ペンチル] イミドザロイル - エタン イソブチル - P O S S - ペンチル - 5 - イミダゾール 1 . 6 3 g (1 . 7 1 m m o l , 10 1 . 5 当量) を、 1 3 0 で 3 m l トルエンの補助で溶融した。この溶融物に、トルエン 0 . 5 m l 中で溶解した 1 , 2 - プロモエタン 2 2 7 m g (1 . 2 1 m m o l) を、ピペットによって添加した。1 , 2 - プロモエタンの過剰量と共にその溶剤を、真空中で取り除き、そして純粋な生成物 1 . 5 1 g (7 7 % 収率) を、白い固体として得た。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.61 (m, 16 H, -Si-CH₂, 7x POSS-Si-CH₂-), 0.96, (m, 42 H 7x (CH₃)₂CH), 1.32-1.47 (m, 4 H, 2 CH₂), 1.78-1.91 (m, 9 H, CH₂, 7x POSS-CH), 3.96 (m, 2 H, CH₂), 4.14 (m, 2 H, bridge-CH₂), 6.93, 7.69, 10.81 (3 m, 1H それぞれ ,イミダゾール-H).

20

【 0 0 8 4 】

実施例 1 5

1 , 3 - ビス [(3 - イソブチル - P O S S - ペンチル] イミドザロイル - プロパン イソブチル - P O S S - ペンチル - 5 - イミダゾール 2 . 0 g (2 . 1 3 m m o l) を、 1 3 0 で、 3 m l トルエンの補助で溶融した。この溶融物に、 1 , 3 - プロモプロパン 2 1 5 m g (1 . 0 6 5 m m o l) のトルエン溶液を、ピペットによって添加した。その混合物を、2時間この温度で攪拌した。反応を、その溶融物が延性になった場合に完了する。その溶剤を、真空中で取り除き、そして純粋な生成物 2 . 0 g (8 1 % 収率) を白い固体として単離する。

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 0.61 (m, 16 H, -Si-CH₂, 7x POSS-Si-CH₂-), 0.96, (m, 42 H 7x (CH₃)₂CH), 1.38-1.45 (m, 8 H, 4 CH₂), 1.82-1.89 (m, 18 H, 2x CH₂, 14x POSS-CH), 2.93 (m, 2 H, bridge-CH₂), 4.13 (m, 4 H, CH₂), 4.21 (m, 4 H, 2x CH₂), 4.77 (m, 4 H, 2 bridge-CH₂), 7.14, 8.23, 10.25 (3 m, 1H それぞれ ,イミダゾール-H).

30

フロントページの続き

(72)発明者 チェンギズ アザブ
ドイツ連邦共和国 フランクフルト アルクメーネシュトラーセ 41

(72)発明者 ドーリト ヴォルフ
ドイツ連邦共和国 オーバーウアゼル キャンプ - キング - アレー 8

(72)発明者 ヘンドリクス コーネリス ルイス アッベンハイス
オランダ国 エルモンド ユリアナラーン 40

(72)発明者 ヘイスペアト ヘリツエン
オランダ国 エイントホーフェン スヌーケストラート 9

(72)発明者 カロル グレラ
ポーランド国 ワルシャワ ウリツア ペルチインスキエゴ 22ビー エム. 45

(72)発明者 ヨース ベー. エム. ヴィルティング
オランダ国 エイントホーフェン ヤン スライタースヴェーフ 40

(72)発明者 キンガ レシュチンスカ
ポーランド国 ワルシャワ ウリツア ティルジカ 7 / 133

(72)発明者 ユスティナ チャバン
ポーランド国 ボイエヴツトフォ ポドラシェ ミハロヴォ ウリツア ゴルナ 6

(72)発明者 アンナ ヴォイタシエヴィチ
ポーランド国 ワルシャワ ウリツア キノヴァ 25 / 285

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特表2005-509042 (JP, A)
中国特許出願公開第101619073 (CN, A)
独国特許出願公開第102004042522 (DE, A1)
特表2008-505773 (JP, A)
特表2010-500430 (JP, A)
特開2008-156337 (JP, A)
国際公開第00/076634 (WO, A1)
国際公開第2004/078767 (WO, A1)
中国特許出願公開第1648130 (CN, A)
特表2007-510788 (JP, A)
特表2013-521246 (JP, A)
Chemical Communications, 2008年, p.1178-1180
Applied Organometallic Chemistry, 1999年, Vol.13, p.287-294
Angewandte Chemie, International Edition, 2001年, Vol.40, No.5, p.955-958
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004年, Vol.220, p.37-42
Chemistry -A European Journal, 2000年, Vol.6, No.1, p.25-32
Chemistry -A European Journal, 1997年, Vol.3, No.6, p.900-903
The Journal of Physical Chemistry C, 2009年, Vol.113, p.19424-19431
European Journal of Inorganic Chemistry, 1998年, p.813-817
Dalton Transactions, 2008年, p.2407-2413
Langmuir, 2006年, Vol.22, p.5982-5, Supporting Information p.1-3
Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials, 2003年, p.425-428
Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2009年, p.5947-5953
Advanced Synthesis & Catalysis, 2009年, Vol.351, p.2675-2682
JUNPEI MIYAKE, AMPHIPHILIC HYBRID -CONJUGATED POLYMERS CONTAINING POLYHEDRAL OLIGOMICR SILSESQUIOXANES, MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS, ドイツ, WILEY VCH VERLAG, 2009年 9月17日, V30 N18, P1559-1563

Langmuir, 2007年, Vol. 23, 7707-7714

Journal of Physical Chemistry B, 2010年, 114(1), 207-214

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002年, 182-183, 99-105

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C A p l u s (S T N)

R E G I S T R Y (S T N)