

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

訂正版

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014年1月9日(09.01.2014)



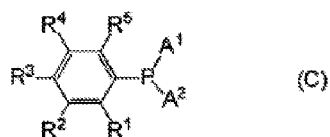
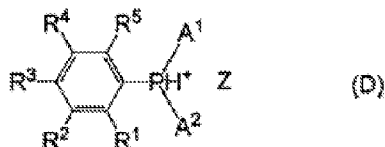
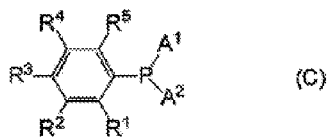
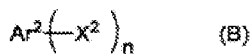
(10) 国際公開番号  
WO 2014/007405 A9

- (51) 国際特許分類: *C08G 61/10* (2006.01) *C08G 61/12* (2006.01) 三丁目1番98号住友化学株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069075 (74) 代理人: 中山 亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2013年7月5日(05.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (30) 優先権データ: 特願 2012-152169 2012年7月6日(06.07.2012) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小田 精二(ODA, Seiji); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号住友化学株式会社内 Osaka (JP). 神川 卓(KAMIKAWA, Takashi); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AROMATIC COMPOUND

(54) 発明の名称: 芳香族化合物の製造方法



(57) Abstract: This method for producing an aromatic compound is characterized by including a step in which a compound represented formula (A) and a compound represented by formula (B) are mixed in the presence of at least one type of phosphine compound selected from a group comprising a phosphine represented by formula (C) and a phosphonium salt represented by formula (D), a base, a palladium compound, and an aprotic organic solvent.

(57) 要約: 式(A)で示される化合物と、式(B)で示される化合物とを、式(C)で示されるホスフィンおよび式(D)で示されるホスホニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種のホスフィン化合物、塩基、パラジウム化合物、並びに、非プロトン性有機溶媒の存在下に混合する工程を含むことを特徴とする芳香族化合物の製造方法。

WO 2014/007405 A9



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(48) この訂正版の公開日: 2014 年 2 月 27 日

(15) 訂正情報:

2014 年 2 月 27 日 の更新情報 (Notice) を参照

## 明 細 書

## 芳香族化合物の製造方法

## 5 技術分野

[0001]

本発明は、芳香族化合物の製造方法に関する。

## 背景技術

## 10 [0002]

2以上の芳香環が $\pi$ 共役している構造を有する芳香族化合物は、例えば、有機エレクトロニクス材料に有用である。芳香族化合物の製造方法として、鈴木カップリング反応によって製造する方法が知られている。

具体的には、特許文献1に、酢酸パラジウム、トリス(2-メトキシフェニル)ホスフィン、水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液およびトルエンの存在下、9,9-ジ-*n*-オクチルフルオレン-2,7-ジボロン酸とピナコール(テトラメチルエチレングリコール)とから形成されるボロン酸エステルと、ビス(4-ブロモフェニル)[4-(2-ブチル)フェニル]アミンとを重合することにより、対応する芳香族化合物を製造する方法が記載されている。

## 20 [先行技術文献]

[特許文献]

[0003]

[特許文献1] 特開2007-126652号公報

## 25 発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]

本発明の目的は、芳香族化合物を製造する新たな方法を提供することである。

## 30 課題を解決するための手段

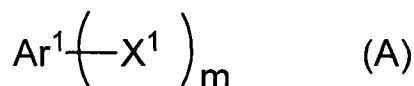
[0005]

このような状況の下、本発明者らは、芳香族化合物を製造する方法について鋭意検討した結果、本発明に至った。

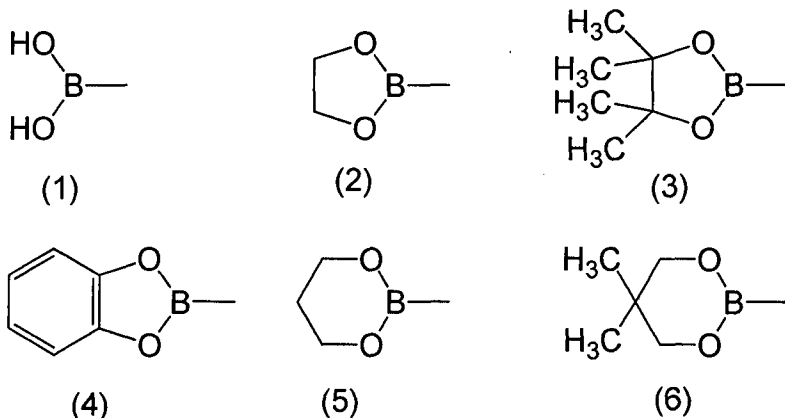
すなわち、本発明は、

## 35 [1]

式(A)



(式中、 $\text{X}^1$  は、式 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) または (6) で示される基



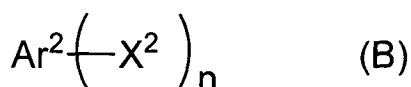
5

を表わし、 $\text{Ar}^1$  は、炭素数 6 ~ 36 の 1 価または 2 価の芳香族炭化水素基を表わし、 $m$  は、1 または 2 を表す。当該芳香族炭化水素基に含まれる炭素原子は、ヘテロ原子またはカルボニル基で置き換わっていてもよく、当該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールシクロアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいシリル基、アシル基、炭素原子-窒素原子二重結合を部分構造として有する基、酸イミド基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシシル基、シアノ基またはニトロ基で置換されていてもよい。)

10

15

で示される化合物と、  
式 (B)

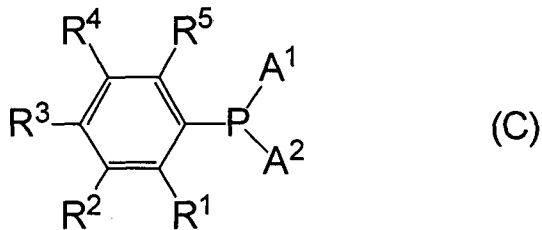


20

(式中、 $\text{X}^2$  は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキルスルホニルオキシ基、フッ素置換アルキルスルホニルオキシ基またはアリールスルホニルオキシ基を表わし、 $\text{Ar}^2$  は、炭素数 6 ~ 36 の 1 価または 2 価の芳香族炭化水素基を表わし、 $n$  は、1 または 2 を表す。当該芳香族炭化水素基に含まれる炭素原子は、ヘテロ原子またはカルボニル基で置き換わっていてもよく、当該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、アル

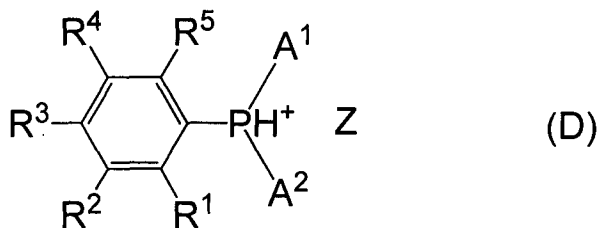
キル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールシクロアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいシリル基、アシル基、炭素原子-窒素原子二重結合を部分構造として有する基、酸イミド基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、シアノ基またはニトロ基で置換されていてもよい。

で示される化合物とを、式 (C)



(式中、 $A^1$  および  $A^2$  はそれぞれ独立に、炭素数 1~20 のアルキル基または炭素数 6~20 の飽和脂環式炭化水素基を表わす。 $R^1$  および  $R^5$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1~20 のアルコキシ基または炭素数 3~20 のシクロアルコキシ基を表わし、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 3~20 のシクロアルキル基、炭素数 1~20 のアルコキシ基、炭素数 3~20 のシクロアルコキシ基、炭素数 1~20 のフルオロアルコキシ基、炭素数 3~30 のフルオロシクロアルコキシ基、または、炭素数 6~20 のアリール基を表わす。ただし、 $R^1 \sim R^5$  のすべてが同時に水素原子を表わすことはない。また、 $R^2$  と  $R^3$  とが結合して、それらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、 $R^3$  と  $R^4$  とが結合して、それらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。)

で示されるホスフィンおよび式 (D)

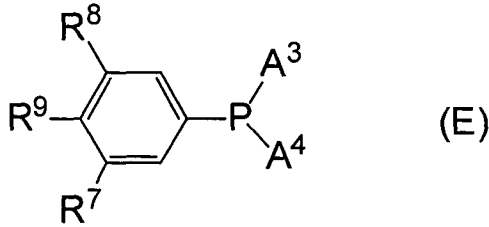


(式中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^1 \sim R^5$  は前記と同じ意味を表し、 $Z$  は陰イオン表す。)

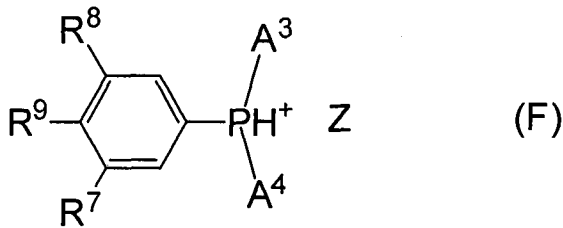
で示されるホスホニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のホスフィン化合物、塩基、パラジウム化合物、並びに、非プロトン性有機溶媒の存在下に混合する工程を含むことを特徴とする芳香族化合物の製造方法。

[2]

ホスフィン化合物が、式 (E)



- (式中、 $A^3$  および  $A^4$  はそれぞれ独立に、炭素数 1～20 のアルキル基または炭素数 6～20 の飽和脂環式炭化水素基を表わす。 $R^7$  および  $R^8$  はそれぞれ独立して、
- 5 フッ素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 3～20 のシクロアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 3～20 のシクロアルコキシ基、炭素数 1～20 のフルオロアルコキシ基または炭素数 6～20 のアリール基を表わし、 $R^9$  は、水素原子、フッ素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 3～20 のシクロアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 3～20 のシクロアルコキシ基、炭素数 1～20 のフルオロ
- 10 アルコキシ基または炭素数 6～20 のアリール基を表わす。)
- で示されるホスフィンおよび式 (F)

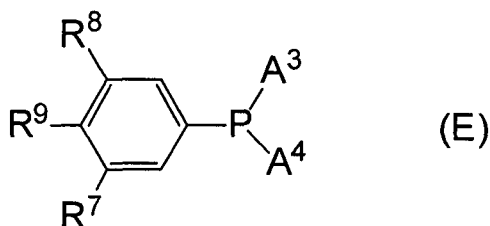


- 15 (式中、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $Z$  は前記と同じ意味を表す。)
- で示されるホスホニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である [1] に記載の芳香族化合物の製造方法。
- [3]
- 20  $R^7$  および  $R^8$  が、それぞれ独立に、フッ素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 1～6 のフルオロアルコキシ基または炭素数 6～20 のアリール基である [2] に記載の芳香族化合物の製造方法。
- [4]
- $R^9$  が水素原子である [2] または [3] に記載の芳香族化合物の製造方法。
- [5]
- 25 非プロトン性有機溶媒が、エーテル溶媒、芳香族炭化水素溶媒および脂肪族炭化水素溶媒からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である [1]～[4] のいずれかに記載の芳香族化合物の製造方法。
- [6]

パラジウム化合物が、パラジウム (0) 錯体またはパラジウム (I I) 錯体である [1] ~ [5] のいずれかに記載の芳香族化合物の製造方法。

[7]

式 (E)



5

(式中、 $A^3$  および  $A^4$  はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の飽和脂環式炭化水素基を表わす。 $R^7$  および  $R^8$  はそれぞれ独立して、  
 10 フッ素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルコキシ基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表わし、 $R^9$  は、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルコキシ基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表わす。)

15

で示されるホスフィン。

[8]

$R^7$  および  $R^8$  が、それぞれ独立に、フッ素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルコキシ基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基である [7] に記載のホスフィン。

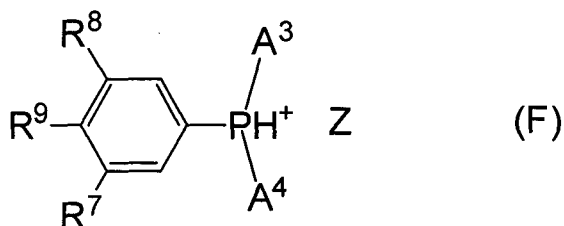
20

[9]

$R^9$  が水素原子である [7] または [8] に記載のホスフィン。

[10]

式 (F)



25

(式中、 $A^3$  および  $A^4$  はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の飽和脂環式炭化水素基を表わす。 $R^7$  および  $R^8$  はそれぞれ独立して、

フッ素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 3～20 のシクロアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 3～20 のシクロアルコキシ基、炭素数 1～20 のフルオロアルコキシ基または炭素数 6～20 のアリール基を表わし、 $R^9$  は、水素原子、フッ素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 3～20 のシクロアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 3～20 のシクロアルコキシ基、炭素数 1～20 のフルオロアルコキシ基または炭素数 6～20 のアリール基を表わす。Z は陰イオン表す。）

で示されるホスホニウム塩。

[11]

$R^7$  および  $R^8$  が、それぞれ独立に、フッ素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 1～6 のフルオロアルコキシ基または炭素数 6～20 のアリール基である [10] に記載のホスホニウム塩。

[12]

[7]～[9] のいずれかに記載のホスフィンと第 10 族遷移金属化合物とを接触させることにより得られる遷移金属錯体。

等を提供するものである。

発明の効果

[0006]

本発明の製造方法によれば、芳香族化合物を製造することができる。

発明を実施するための形態

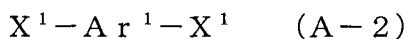
[0007]

<式 (A) で示される化合物および式 (B) で示される化合物>

本発明の製造方法に用いられる、式 (A) で示される化合物は式 (A-1)



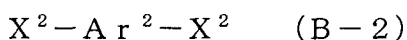
で示される化合物 (以下、化合物 (A-1) と記すことがある) および式 (A-2)



で示される化合物 (以下、化合物 (A-2) と記すことがある) を含み、式 (B) で示される化合物は、式 (B-1)



で示される化合物 (以下、化合物 (B-1) と記すことがある) および式 (B-2)



で示される化合物 (以下、化合物 (B-2) と記すことがある) を含む。

[0008]

$Ar^1$  および  $Ar^2$  はそれぞれ独立に、炭素数 6～36 の 1 価または 2 価の芳香族炭化水素基を表わす。1 価または 2 価の芳香族炭化水素基は、1 価または 2 価の単環の芳香族炭

化水素基、1価または2価の縮合芳香族炭化水素基、および、2以上の単環の芳香族炭化水素基が単結合、ヘテロ原子（酸素原子、窒素原子、硫黄原子等）またはカルボニル基（ $-CO-$ ）で連結されることにより形成される1価または2価の基を含む。具体的には、フェニル基等の1価の単環の芳香族炭化水素基、フェニレン基等の2価の単環の芳香族炭化水素基、ナフチル基、アントラセニル基、フルオレニル基等の1価の縮合芳香族炭化水素基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、フルオレンジイル基等の2価の縮合芳香族炭化水素基、ビフェニル基等の2以上の単環の芳香族炭化水素基が単結合、ヘテロ原子（酸素原子、窒素原子、硫黄原子等）またはカルボニル基で連結されることにより形成される1価の基、ビフェニレン基等の2以上の単環の芳香族炭化水素基が単結合、ヘテロ原子（酸素原子、窒素原子、硫黄原子等）またはカルボニル基で連結されることにより形成される2価の基が挙げられる。当該芳香族炭化水素基に含まれる炭素原子は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子またはカルボニル基で置換されていてもよい。

## [0009]

前記炭素数6～36の1価または2価の芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールシクロアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいシリル基、アシル基、炭素原子-窒素原子二重結合を部分構造として有する基、酸イミド基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、シアノ基またはニトロ基で置換されていてもよい。これら置換基に含まれる水素原子は、フッ素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数2～20のアシル基またはシアノ基で置換されていてもよい。

## [0010]

“アルキル基”としては、炭素数1～20のアルキル基が挙げられ、直鎖状であってもよいし、分枝鎖状であってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、2-メチルペンチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基および*n*-イコシル基が挙げられる。

## [0011]

“シクロアルキル基”としては、炭素数3～20のシクロアルキル基が挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基およ

びシクロオクチル基が挙げられる。

[0012]

”アルコキシ基”としては、炭素数1～20のアルコキシ基が挙げられ、直鎖状であ  
てもよいし、分枝鎖状であってもよい。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-ブ  
5 ポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブト  
キシ基、*n*-ペンチルオキシ基、2, 2-ジメチルプロポキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基  
*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキ  
基、*n*-ウンデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-トリデシルオキシ基、*n*-  
10 トラデシルオキシ基、*n*-ペンタデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、*n*-ヘ  
タデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基、*n*-ノナデシルオキシ基および*n*-イ  
シルオキシ基が挙げられる。

[0013]

”シクロアルコキシ基”としては、炭素数3～20のシクロアルコキシ基が挙げられ  
具体的には、シクロプロポキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基  
15 シクロヘプチルオキシ基およびシクロオクチルオキシ基が挙げられる。

[0014]

”アルキルチオ基”としては、炭素数1～20のアルキルチオ基が挙げられ、直鎖状  
あってもよいし、分枝鎖状であってもよい。具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基  
*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*sec*  
20 *tert*-ブチルチオ基、*n*-ペンチルチオ基、*n*-ヘキシルチオ基、  
*n*-ヘプチルチオ基、*n*-オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、*n*-ノニルチオ  
基、*n*-デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基および*n*-ドデシルチオ基が挙  
げられる。

[0015]

”シクロアルキルチオ基”としては、炭素数3～20のシクロアルキルチオ基が挙げ  
25 られ、具体的には、シクロプロピルチオ基、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基、  
シクロヘプチルチオ基およびシクロオクチルチオ基が挙げられる。

[0016]

”アリール基”としては、炭素数6～20のアリール基等を挙げられる。具体的には  
30 フェニル基、4-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナ  
チル基、3-フェナントリル基および2-アントリル基等が挙げられる。

[0017]

”アリールオキシ基”としては、前記炭素数6～20のアリール基に酸素原子が結合  
ることにより形成される基が挙げられる。具体的には、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、  
35 フェナントリルオキシ基およびアントリルオキシ基等が挙げられる。

[0018]

“アリアルチオ基”としては、前記炭素数6～20のアリアル基に硫黄原子が結合することにより形成される基が挙げられる。具体的には、フェニルチオ基およびナフチルチオ基が挙げられる。

[0019]

5 “アリアルアルキル基”としては、前記炭素数1～20のアルキル基の水素原子が前炭素数6～20のアリアル基で置き換わった基が挙げられ、具体的には、フェニルメチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0020]

10 “アリアルシクロアルキル基”としては、フェニルシクロヘキシル基、ナフチルシクロヘキシル基、フェニルシクロペンチル基等が挙げられる。

[0021]

15 “アリアルアルケニル基”としては、フェニルアルケニル基およびナフチルアルケニル基が挙げられる。“アルケニル基”としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、1-オクテニル基等の炭素数2～8のアルケニル基が挙げられる。

[0022]

20 “アリアルアルキニル基”としては、フェニルアルキニル基およびナフチルアルキニル基が挙げられる。“アルキニル基”としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、1-ペンチニル基、2-ペンチニル基、1-ヘキシニル基、2-ヘキシニル基、1-オクチニル基等の炭素数2～8のアルキニル基が挙げられる。

[0023]

25 “置換基を有してもよい複素環基”は、置換基を有していてもよい複素環式化合物中の一つの水素原子が結合手となった基を意味する。複素環基としては、チエニル基、アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、アルキルピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、キノリル基およびイソキノリル基が挙げられる。前記複素環基が有する置換基としては、アルキル基、具体的には前記炭素数1～20のアルキル基、が挙げられる。

[0024]

30 “置換基を有してもよいアミノ基”は、 $-N(R')_2$ で示される基を意味し、2つのR'はそれぞれ独立して、水素原子または置換基を表わす。置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基等の炭素数1～20の炭化水素基、および、置換基を有してもよい複素環基が挙げられる。好ましくは、置換基を有するアミノ基、すなわち、少なくとも一つのR'が置換基であるアミノ基である。“置換基を有してもよいアミノ基”の具体例としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、

n-プロピルアミノ基、ジ-n-プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、sec-ブチルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、n-ペンチルアミノ基、n-ヘキシルアミノ基、n-ヘプチルアミノ基、n-オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、n-ノニルアミノ基、n-デシルアミノ基、3,7-ジメチルオクチルアミノ基、n-ドデシルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ビス(トリフルオロメチル)アミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ナフチルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジニルアミノ基、ピラジニルアミノ基およびトリアジニルアミノ基が挙げられる。

[0025]

”置換基を有してもよいシリル基”は、 $-Si(R')_3$ で示される基を意味し、3つのR'はそれぞれ独立して、水素原子または置換基を表わす。R'としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等の炭素数1~20の炭化水素基、および、置換基を有してもよい複素環基が挙げられる。好ましくは、置換基を有するシリル基、すなわち、少なくとも一つのR'が置換基であるシリル基である。”置換基を有してもよいシリル基”の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-n-プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ジメチルイソプロピルシリル基、ジエチルイソプロピルシリル基、tert-ブチルシリルジメチルシリル基、n-ペンチルジメチルシリル基、n-ヘキシルジメチルシリル基、n-ヘプチルジメチルシリル基、n-オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、n-ノニルジメチルシリル基、n-デシルジメチルシリル基、3,7-ジメチルオクチルジメチルシリル基、n-ドデシルジメチルシリル基、フェニルアルキルシリル基、アルコキシフェニルアルキルシリル基、アルキルフェニルアルキルシリル基、ナフチルアルキルシリル基、フェニルアリルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ-p-キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、tert-ブチルジフェニルシリル基およびジメチルフェニルシリル基が挙げられる。

[0026]

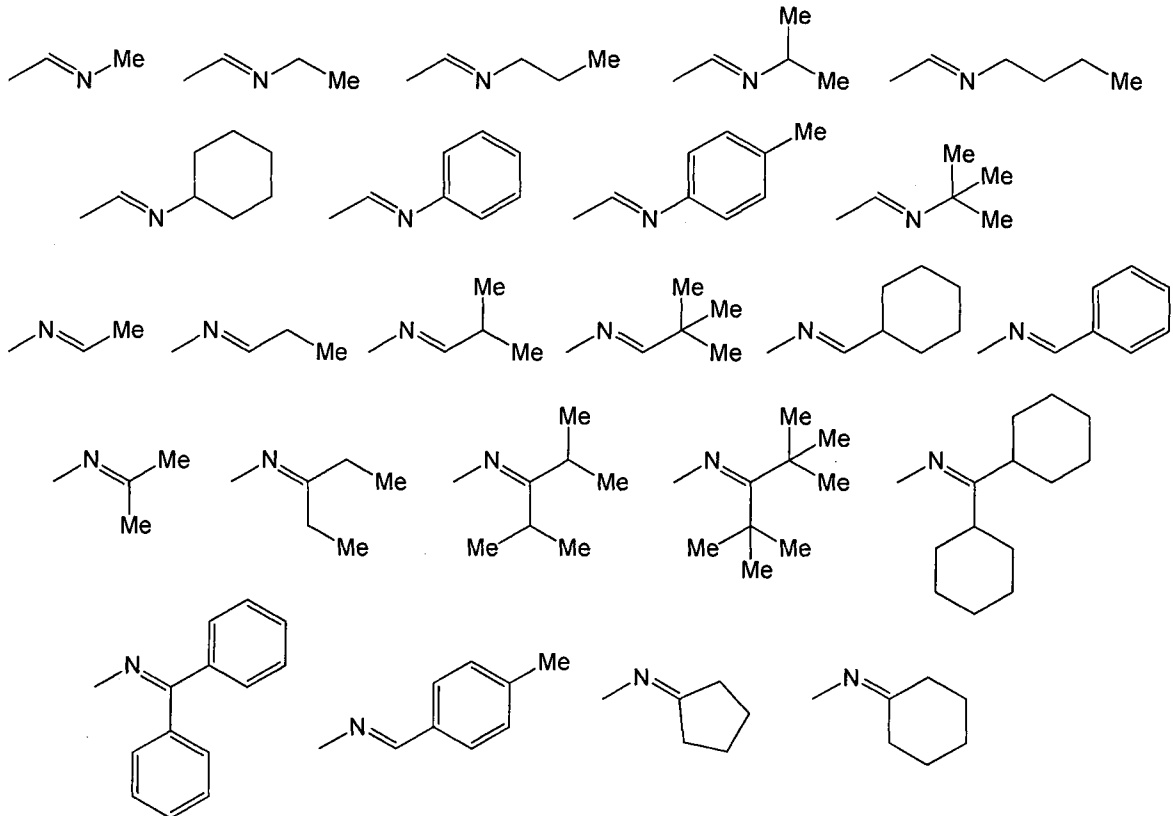
”アシル基”としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基等の脂肪族アシル基およびベンゾイル基、ナフトイル基等の芳香族アシル基が挙げられる。

[0027]

”炭素原子-窒素原子二重結合を部分構造として有する基”は、式： $H-N=C<$ および式： $-N=CH-$ の少なくとも一方で示される部分構造を有するイミン化合物から、当該部分構造中の水素原子を除くことにより形成される基（以下、イミン残基と記すこともある。）を意味し、前記の「炭素原子-窒素原子二重結合」に基づき環を形成していないものを挙げることができる。”イミン化合物”としては、アルジミン、ケチミンおよびアルジミン中の窒素原子に結合した水素原子がアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、ア

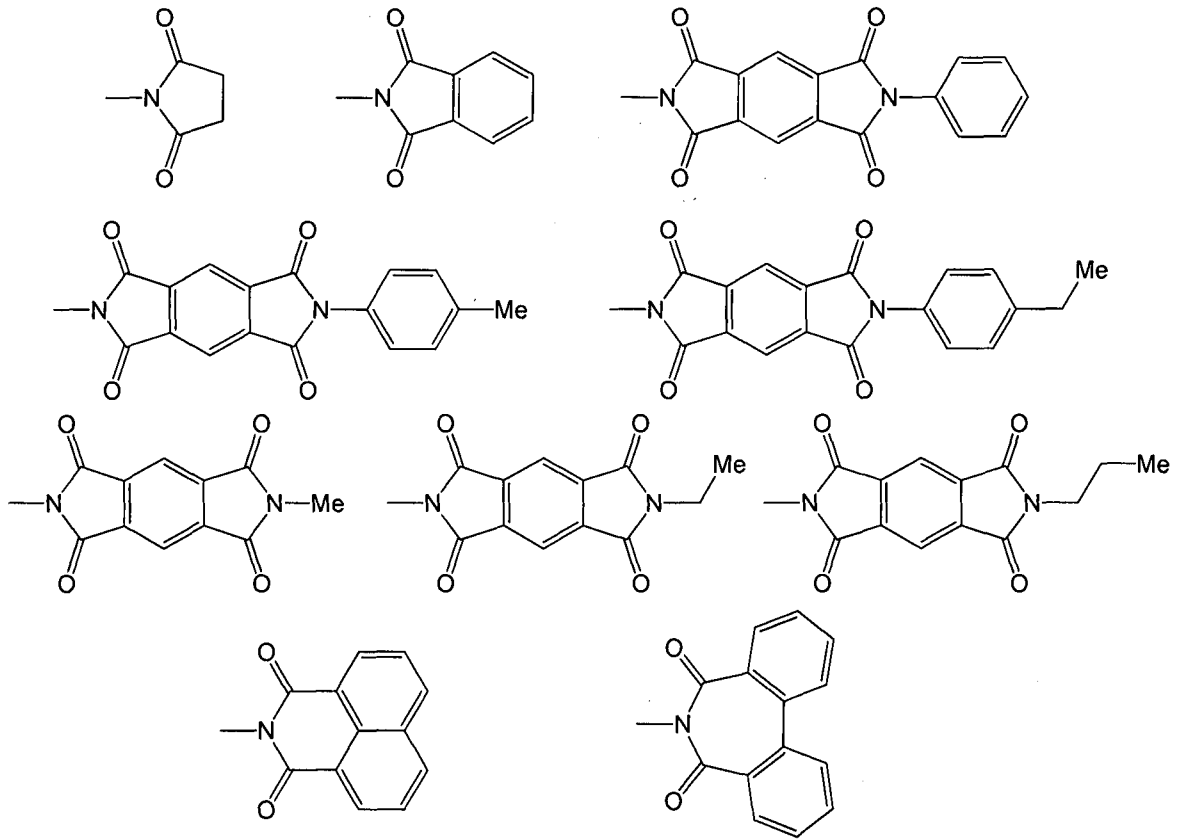
リールアルケニル基、アリールアルキニル基等の置換基で置換された化合物が挙げられる。イミン残基の炭素数は、通常2～20、好ましくは2～18、より好ましくは2～16である。

- 5 “イミン残基”としては、式： $-CR''=N-R'''$ 、および、式： $-N=C(R''')_2$ （式中、 $R''$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基またはアリールアルキニル基を表わし、 $R'''$ はそれぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールシクロアルキル基、アリールアルケニル基またはアリールアルキニル基を表わす。ただし、 $R'''$ が2個存在する場合、2個の $R'''$ は互いに結合して2価の基、具体的には、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等の炭素数2～18のアルキレン基を形成する。）で示される基が挙げられる。
- 10 “イミン残基”の具体例としては、以下に示す基が挙げられる。



[0028]

- 15 “酸イミド基”は、酸イミドに含まれる窒素原子と結合する水素原子が結合手となった残基を意味する。酸イミド基の炭素数としては、4～20が好ましく、4～18が寄り好ましく、4～16がさらに好ましい。“酸イミド基”の具体例としては、以下に示す基が挙げられる。



## [0029]

”アルコキシカルボニル基”としては、前記アルコキシ基にカルボニル基が結合することにより形成される基が挙げられる。具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ノニルオキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基、3, 7-ジメチルオクチルオキシカルボニル基、*n*-ドデシルオキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロエトキシカルボニル基、パーフルオロブトキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基およびパーフルオロオクチルオキシカルボニル基が挙げられる。

## [0030]

”シクロアルコキシカルボニル基”としては、前記シクロアルコキシ基にカルボニル基が結合することにより形成される基が挙げられる。具体的には、シクロヘキシルオキシカルボニル基が挙げられる。

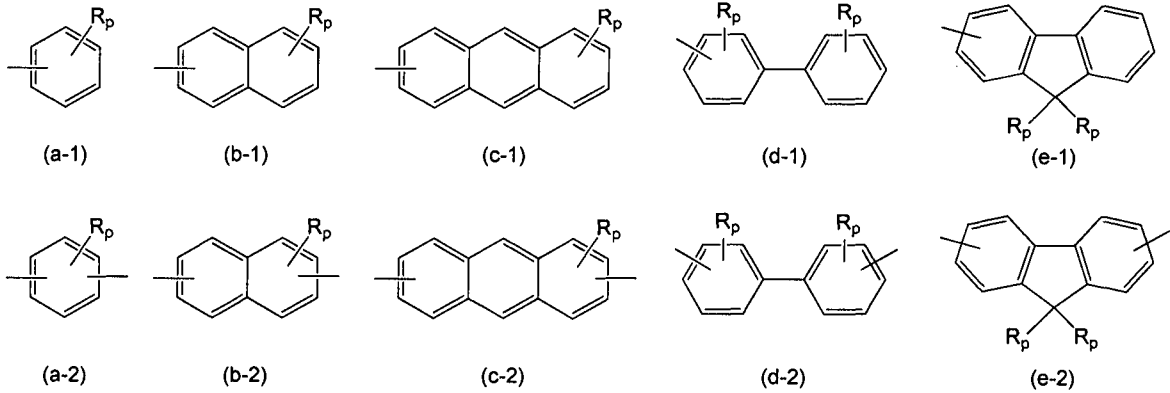
## [0031]

”アリールオキシカルボニル基”としては、前記アリールオキシ基にカルボニル基が結合

することにより形成される基が挙げられる。具体的には、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基およびピリジルオキシカルボニル基が挙げられる。

[0032]

5 芳香族炭化水素基としては、式(a-1)～(e-1)および式(a-2)～(e-2)で示される1価または2価の基が挙げられる。

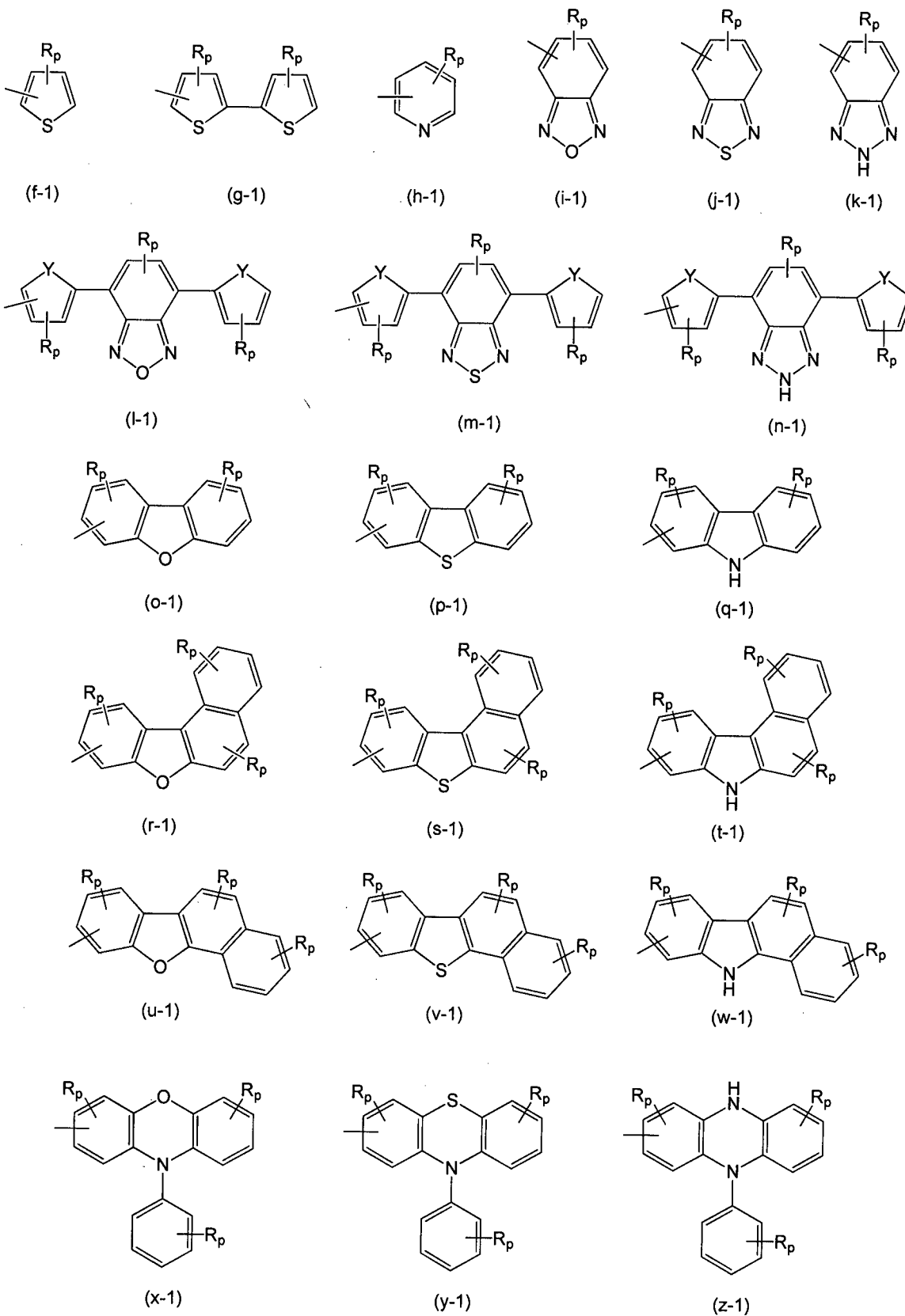


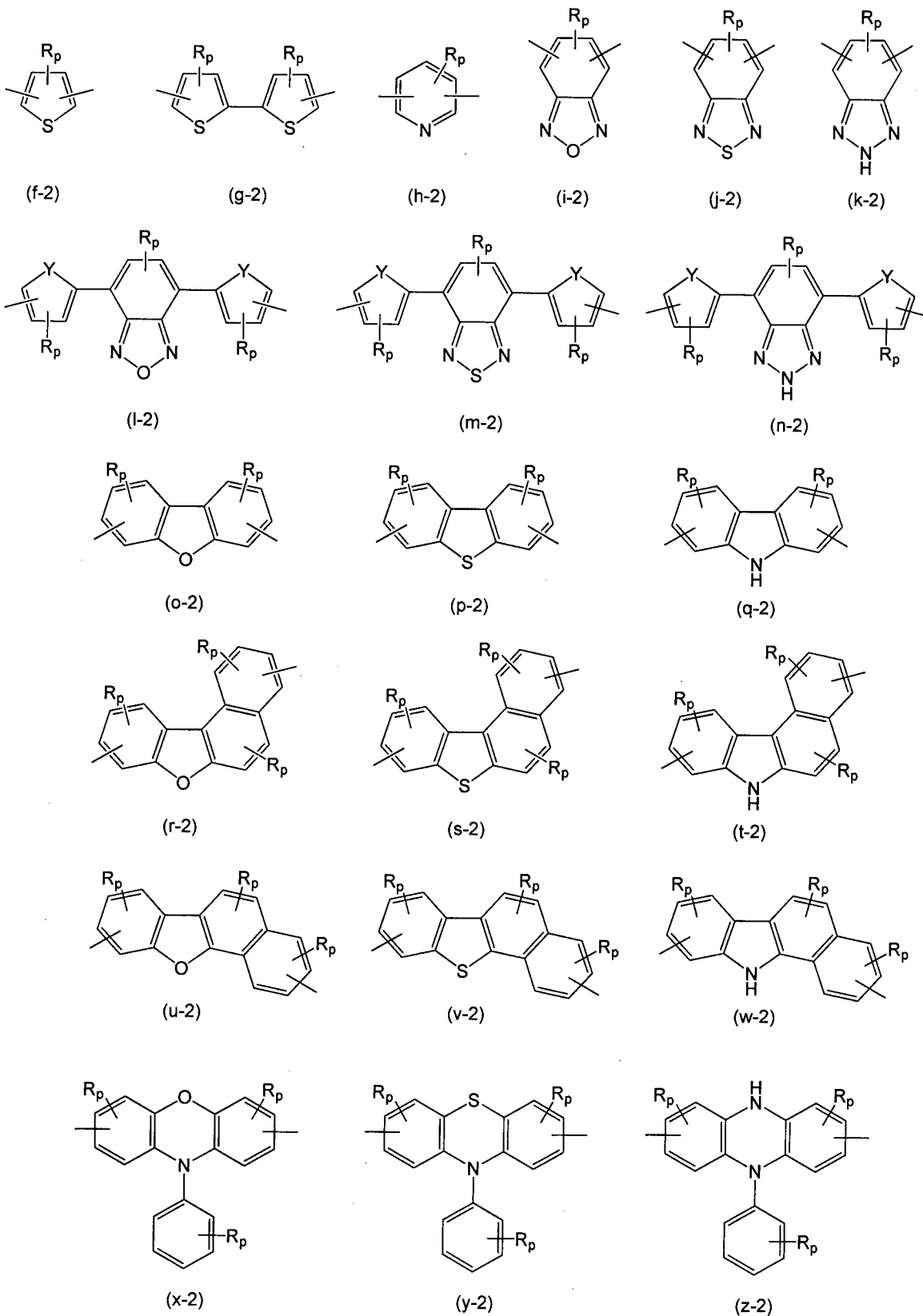
(式中、Rは置換基を表わし、pは0～4の整数を表わす。)

上記置換基としては、 $Ar^1$ および $Ar^2$ の置換基として例示したものと同様の基が挙げられる。

10 [0033]

芳香族炭化水素基に含まれる炭素原子がヘテロ原子またはカルボニル基で置換された芳香族炭化水素基としては、式(f-1)～(z-1)および式(f-2)～(z-2)で示される1価または2価の基が挙げられる。



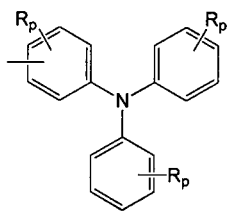


(式中、Rは置換基を表わし、pは0～4の整数を表わし、YはN、S、C=Oを表わす。)

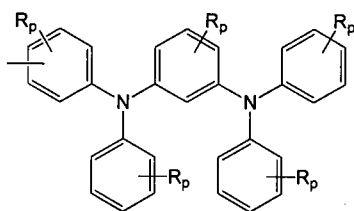
上記置換基としては、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>の置換基として例示したものと同様の基が挙げられる。

5 [0034]

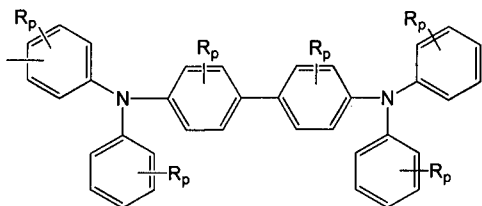
2以上の単環の芳香族炭化水素基が単結合、ヘテロ原子またはカルボニル基で連結されることにより形成される1価または2価の基としては、式(a a - 1) ~ (a e - 1) または式(a a - 2) ~ (a e - 2) で示される1価または2価の基が挙げられる。



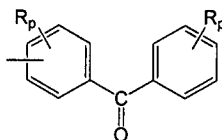
(aa-1)



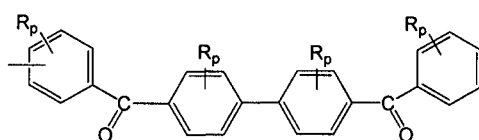
(ab-1)



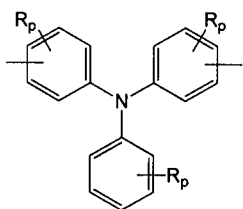
(ac-1)



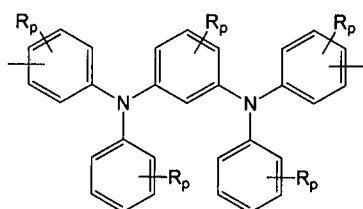
(ad-1)



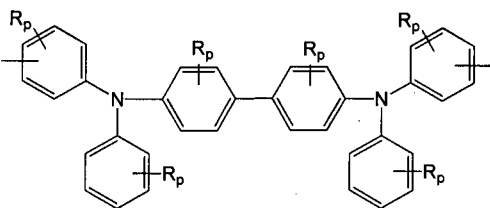
(ae-1)



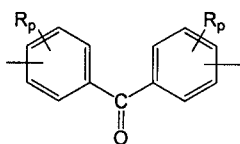
(aa-2)



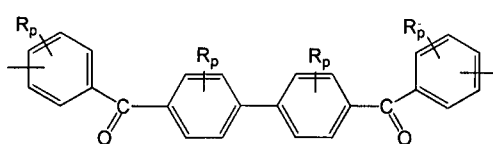
(ab-2)



(ac-2)



(ad-2)



(ae-2)

(式中、Rは置換基を表わし、pは0～4の整数を表わす。)

上記置換基としては、 $Ar^1$ および $Ar^2$ の置換基として例示したものと同様の基が挙げられる。

[0035]

前記式 (A) における $Ar^1$ と、前記式 (B) における $Ar^2$ とは、同一であってもよし、

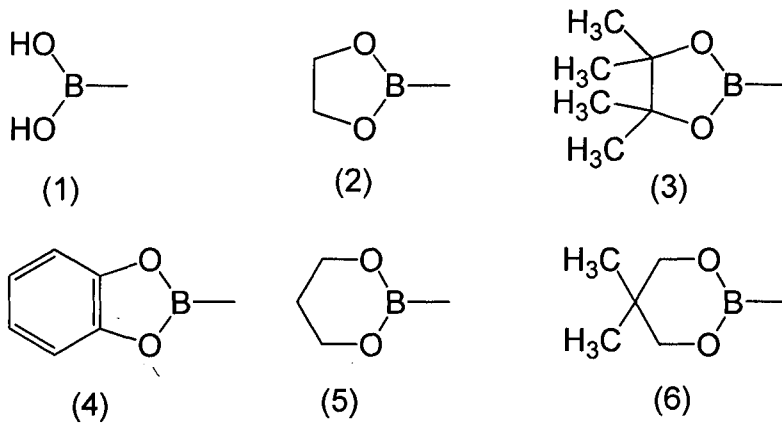
5

異なってもよい。  
好ましい $Ar^1$ および $Ar^2$ としては、例えば、式 (a-1)、(a-2)、(b-1)、(b-2)、(c-1)、(c-2)、(d-1)、(d-2)、(e-1)、(e-2)、(m-1)、(m-2) ((m-1)および(m-2)中のYはSが好ましい)、(y-1)、(y-2)、(aa-1)または(aa-2)で表される基である。

10

[0036]

前記式 (A) の $X^1$ は、式 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) または (6)



15 示される基を表わす。

好ましい $X^1$ は、式 (1)、(2)、(3) または (5) で示される基である。

[0037]

前記式 (A-1) で示される化合物としては、フェニルボロン酸、*o*-トリルボロン酸、*m*-トリルボロン酸、*p*-トリルボロン酸、2,3-ジメチルフェニルボロン酸、2,4-ジメチルフェニルボロン酸、2,5-ジメチルフェニルボロン酸、2,6-ジメチルフェニルボロン酸、2,4,6-トリメチルフェニルボロン酸、2,3,5,6-テトラメチルフェニルボロン酸、2-エチルフェニルボロン酸、4-*n*-プロピルフェニルボロン酸、4-イソプロピルフェニルボロン酸、4-*n*-ブチルフェニルボロン酸、4-*tert*-ブチルフェニルボロン酸、1-ナフチルボロン酸、2-ナフチルボロン酸、2-ビフェニルボロン酸、3-ビフェニルボロン酸、4-ビフェニルボロン酸、2-フルオロ-4-ビフェニルボロン酸、2-フルオレニルボロン酸、9-フェナンスレニルボロン酸、9-アントラセニルボロン酸、1-ピレニルボロン酸、2-トリフルオロメチルフェニルボロン酸、3-トリフルオロメチルフェニルボロン酸、4-トリフルオロメチルフェニルボ

20

25

ロン酸、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、2-メトキシフェニル  
 ボロン酸、3-メトキシフェニルボロン酸、4-メトキシフェニルボロン酸、2, 4-ジ  
 メトキシフェニルボロン酸、2, 5-ジメトキシフェニルボロン酸、2, 6-ジメトキシ  
 フェニルボロン酸、3, 4-ジメトキシフェニルボロン酸、2-エトキシフェニルボロン  
 5 酸、3-エトキシフェニルボロン酸、4-エトキシフェニルボロン酸、2-(ベンジルオ  
 キシ)フェニルボロン酸、2-フェノキシフェニルボロン酸、4-フェノキシフェニルボ  
 ロン酸、3, 4-メチレンジオキシフェニルボロン酸、2-フルオロフェニルボロン酸、  
 3-フルオロフェニルボロン酸、4-フルオロフェニルボロン酸、2, 4-ジフルオロフ  
 ェニルボロン酸、2, 5-ジフルオロフェニルボロン酸、2, 6-ジフルオロフェニルボ  
 10 ロン酸、3, 4-ジフルオロフェニルボロン酸、3, 5-ジフルオロフェニルボロン酸、  
 2-ホルミルフェニルボロン酸、3-ホルミルフェニルボロン酸、4-ホルミルフェニル  
 ボロン酸、3-ホルミル-4-メトキシフェニルボロン酸、2-シアノフェニルボロン酸、  
 3-シアノフェニルボロン酸、4-シアノフェニルボロン酸、2-アセチルフェニルボロ  
 15 ン酸、3-アセチルフェニルボロン酸、4-アセチルフェニルボロン酸、4-ビニルフェ  
 ニルボロン酸、3-カルボキシフェニルボロン酸、4-カルボキシフェニルボロン酸、3  
 -アミノフェニルボロン酸、2-(N, N-ジメチルアミノ)フェニルボロン酸、3-(N,  
 N-ジメチルアミノ)フェニルボロン酸、4-(N, N-ジメチルアミノ)フェニルボロ  
 20 ン酸、2-(N, N-ジエチルアミノ)フェニルボロン酸、3-(N, N-ジエチルアミ  
 ノ)フェニルボロン酸、4-(N, N-ジエチルアミノ)フェニルボロン酸、2-(N,  
 N-ジエチルアミノメチル)フェニルボロン酸、フラン-2-ボロン酸、フラン-3-ボ  
 ロン酸、5-ホルミルフラン-2-ボロン酸、3-ホルミルフラン-2-ボロン酸、ベン  
 ゾフラン-2-ボロン酸、ジベンゾフラン-4-ボロン酸、チオフェン-2-ボロン酸、  
 チオフェン-3-ボロン酸、4-メチルチオフェン-2-ボロン酸、5-メチルチオフェ  
 25 ン-2-ボロン酸、5-クロロチオフェン-2-ボロン酸、2-アセチルチオフェン-5  
 -ボロン酸、3-ホルミルチオフェン-2-ボロン酸、ベンゾチオフェン-2-ボロン酸、  
 ジベンゾチオフェン-4-ボロン酸、ピラゾール-4-ボロン酸、3-メチルピラゾール  
 -4-ボロン酸、3, 5-ジメチルピラゾール-4-ボロン酸、チアゾール-2-ボロン  
 酸、ピリジン-3-ボロン酸、ピリジン-4-ボロン酸、ピリミジン-5-ボロン酸、キ  
 ノリン-8-ボロン酸、イソキノリン-4-ボロン酸、1, 4-ベンゼンジボロン酸、4,  
 30 4'-ビフェニルジボロン酸、ビニルボロン酸、3-メチル-2-ブテン-2-イルボロン  
 酸等が挙げられる。

前記式(A-2)で示される化合物としては、2, 2'-(9, 9-ジヘキシル-9H-フル  
 オレン-2, 7-ジイル)ビス(1, 3, 2-ジオキサボロラン)、2, 2'-(9, 9-ジ  
 ヘキシル-9H-フルオレン-2, 7-ジイル)ビス(1, 3, 2-ジオキサボリナン)、  
 35 2, 2'-(9, 9-ジヘキシル-9H-フルオレン-2, 7-ジイル)ビス(4, 4, 5,  
 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン)、2, 2'-(9, 9-ジヘキシル-9

H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(5,5-ジメチル-1,3,2-ジオキサボリナン)、2,2'- (9,9-ジオクチル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(1,3,2-ジオキサボロラン)、2,2'- (9,9-ジオクチル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(1,3,2-ジオキサボリナン)、2,2'- (9,9-ジオクチル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン)、2,2'- (9,9-ジオクチル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(5,5-ジメチル-1,3,2-ジオキサボリナン)、2,2'- (9,9-ジドデシル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(1,3,2-ジオキサボロラン)、2,2'- (9,9-ジドデシル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(1,3,2-ジオキサボリナン)、2,2'- (9,9-ジドデシル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン)、2,2'- (9,9-ジドデシル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(5,5-ジメチル-1,3,2-ジオキサボリナン)、2,2'- (3,5-ジメトキシ-9,9-ジヘキシル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン)、2,2'- (9-オクチル-9H-カルバゾール-3,6-ジイル)ビス(1,3,2-ジオキサボロラン)、2,2'- (1,4-フェニレン)ビス(5,5-ジメチル-1,3,2-ジオキサボリナン)、2,2'- (2,5-ジメチル-1,4-フェニレン)ビス(1,3,2-ジオキサボロラン)、2,2'- (2-メチル-5-オクチル-1,4-フェニレン)ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン)、2,2'- (2,5-ジブチル-1,4-フェニレン)ビス(5,5-ジメチル-1,3,2-ジオキサボリナン)、2,2'- [2,5-ビス(ヘキシルオキシ)-1,4-フェニレン]ビス(5,5-ジメチル-1,3,2-ジオキサボリナン)、2,5-ビス(1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフェン、2,5-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)チオフェン、2,5-ビス(1,3,2-ジオキサボリナン-2-イル)チオフェン、2,5-ビス(5,5-ジメチル-1,3,2-ジオキサボリナン-2-イル)チオフェン、1,1'-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-4,4'-ビフェニル、1,1'-ビス(1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-4,4'-ビフェニル、1,1'-ビス(1,3,2-ジオキサボリナン-2-イル)-4,4'-ビフェニル、および、5,5'-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-2,2'-バイチオフェンが挙げられる。

[0038]

なかでも、2,2'- (9,9-ジヘキシル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン)、2,2'- (9,9-ジオクチル-9H-フルオレン-2,7-ジイル)ビス(4,4,5,5-テトラメチル-

1, 3, 2-ジオキサボロラン)、2, 2'- (9, 9-ジドデシル-9H-フルオレン-2, 7-ジイル) ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン)、2, 2'- (3, 5-ジメトキシ-9, 9-ジヘキシル-9H-フルオレン-2, 7-ジイル) ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン)、2, 2'- (2-メチル-5-オクチル-1, 4-フェニレン) ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン)、2, 5-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル) チオフェン、1, 1'-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル) -4, 4'-ビフェニル、および、5, 5'-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン-2-イル) -2, 2'-バイチオフェンが好ましい。

[0039]

本発明の製造方法には、二種以上の式 (A) で示される化合物を組み合わせて用いてもよい。

[0040]

前記式 (B) の  $X^2$  としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキルスルホニルオキシ基、フッ素置換アルキルスルホニルオキシ基またはアールスルホニルオキシ基が挙げられる。かかる  $X^2$  は、1価または2価の芳香族炭化水素基に結合する。

[0041]

"アルキルスルホニルオキシ基"としては、メタンスルホニルオキシ基等が挙げられる。

[0042]

"フッ素置換アルキルスルホニルオキシ基"としては、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基等が挙げられる。

[0043]

"アールスルホニルオキシ基"としては、p-トルエンスルホニルオキシ基等が挙げられる。

[0044]

式 (B-1) で示される化合物としては、フェニルブロミド、o-トリルブロミド、m-トリルブロミド、p-トリルブロミド、4-tert-ブチルフェニルブロミド、2, 6-ジメチルフェニルブロミド、2, 4-ジメチルフェニルブロミド、3, 5-ジメチルフェニルブロミド、2-(2-ヒドロキシエチル) フェニルブロミド、4-シクロヘキシルフェニルブロミド、3-プロモベンゾトリフルオリド、3-プロモ-4-クロロベンゾトリフルオリド、2-ナフチルブロミド、9-プロモアントラセン、9, 10-ジプロモアントラセン、m-メトキシフェニルブロミド、4-プロモベンズアルデヒド、2-プロモフェニル酢酸メチル、3-プロモフェニル酢酸メチル、4-プロモフェニル酢酸エチル、3-プロモけい皮酸メチル、5-プロモサリチル酸メチル、4-プロモベンズアミド、4-プロモベンゾニトリル、9-プロモフェナントレン、2-プロモフルオレン、5-プロ

モインダノン、6-ブロモ-2-ナフトール、2-ピリジルブロミド、2-ブロモフラン、  
3-ブロモフラン、2-ブロモチオフェン、4-ブロモピラゾール、2-ブロモチアゾール、  
2-メチル-5-ブロモベンゾチアゾール、5-ブロモウラシル、8-ブロモキノリン、  
4-ブロモイソキノリン、1-ベンジル-5-ブロモテトラゾール、フェニルクロリ  
5 ド、*o*-トリルクロリド、4-*tert*-ブチルフェニルクロリド、3-クロロトルエン、  
4-クロロトルエン、2, 6-ジメチルフェニルクロリド、3, 5-ジメチルフェニルク  
ロリド、4-シクロヘキシルクロリド、2-クロロアセトフェノン、4-クロロアセトフ  
ェノン、2-クロロ-4-フルオロトルエン、2-クロロフェニル酢酸メチル、3-クロ  
ロフェニル酢酸メチル、4-クロロフェニル酢酸エチル、3-クロロベンゾフェノン、4  
10 -クロロ-1-ナフトール、4-クロロ-N, N-ジメチルアニリン、4-クロロ-N,  
N-ジフェニルアニリン、5-クロロ-N, N-ジメチルアニリン、5-クロロ-2-メ  
トキシアニリン、2-クロロ安息香酸メチル、4-クロロ安息香酸エチル、2-クロロ安  
息香酸フェニル、N-(2-クロロフェニル)アセトアミド、N-(4-クロロフェニル)  
アセトアミド、2-クロロベンジルシアニド、1-ナフチルクロリド、2-ナフチルクロ  
15 リド、9-クロロアントラセン、2-メトキシフェニルクロリド、3-メトキシフェニル  
クロリド、4-メトキシフェニルクロリド、3, 5-ジメトキシ-2-クロロトルエン、  
3-クロロベンゾニトリル、2-クロロ-3-モルホリノー1, 4-ナフトキノン、3-  
クロロベンズアルデヒド、2-ピリジルクロリド、2-クロロ-6-トリフルオロピリジ  
ン、2-クロロ-3-ピコリン、1-(3-クロロフェニル)-3-メチル-2-ピラゾ  
20 リン-5-オン、3-クロロチオフェン、2-クロロ-3-メチルチオフェン、5-クロ  
ロ-1-メチルイミダゾール、5-クロロ-1-メチルベンゾトリアゾール、5-クロロ  
-1-フェニル-1H-テトラゾール、4-クロロ-1-メチルインドール、2-クロロ  
ベンゾイミダゾール、8-クロロ-5-メトキシキノリン、2-クロロベンゾオキサゾ  
ール、2-メチル-5-クロロベンゾオキサゾール、2-クロロベンゾチアゾール、2-メ  
25 チル-5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロ-9-メチル-9H-プリン、2-クロ  
ロピラジン、フェニルヨージド、*o*-トリルヨージド、4-*tert*-ブチルフェニルヨ  
ージド、2, 6-ジメチルフェニルヨージド、3, 5-ジメチルフェニルヨージド、4-  
ヨードアセトフェノン、2-ヨード安息香酸エチル、2-ナフチルヨージド、9-ヨード  
アントラセン、3-メトキシフェニルヨージド、N-*tert*-ブトキシカルボニル-4  
30 -ヨードフェニルアラニンメチルエステル、2-メチル-5-ヨードベンゾオキサゾール、  
2-メチル-5-ヨードベンゾチアゾール、2-ピリジルヨージド、2-メチル-5-(*p*-  
トルエンスルホニルオキシ)ベンゾオキサゾール、フェニルトリフルオロメタン  
スルホネート、4-メチルフェニルトリフルオロメタンスルホネート、2, 6-ジメチル  
フェニルトリフルオロメタンスルホネート、2-メタンスルホネート、2-メチル-5-  
35 (トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゾチアゾール等が挙げられる。

[0045]

式 (B-2) で示される化合物としては、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジヘキシル-9H-フルオレン、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジオクチル-9H-フルオレン、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジドデシル-9H-フルオレン、2, 7-ジクロロ-9, 9-ジヘキシル-9H-フルオレン、2, 7-ジクロロ-9, 9-ジオクチル-9H-フルオレン、  
 5 2, 7-ジクロロ-9, 9-ジドデシル-9H-フルオレン、2-ブロモ-7-クロロ-9, 9-ジヘキシル-9H-フルオレン、2-ブロモ-7-クロロ-9, 9-ジオクチル-9H-フルオレン、2-ブロモ-7-クロロ-9, 9-ジドデシル-9H-フルオレン、  
 1, 4-ジブロモベンゼン、1, 3-ジブロモベンゼン、1, 4-ジブロモ-2-エチルベンゼン、1, 4-ジブロモ-2-メトキシベンゼン、ジメチル 2, 5-ジブロモテレフ  
 10 タレート、1, 4-ジブロモナフタレン、3, 5-ジブロモピリジン、1, 1'-ジブロモ-4, 4'-ビフェニル、2, 5-ジブロモピリジン、1, 4-ジブロモ-2, 5-ジヘキシルオキシベンゼン、1-ブロモ-4-クロロベンゼン、1-ブロモ-4-クロロトルエン、1-ブロモ-4-クロロ-2-プロピルベンゼン、2, 5-ジブロモ-4'-フェノキシベンゾフェノン、2, 5-ジブロモ-3-ヘキシルチオフェン、2, 5-ジブロモ-3,  
 15 2, 5-ジブロモ-3-オクチルチオフェン-ドデシルチオフェン、2, 5-ジクロロ-3-ヘキシルチオフェン、5, 5'-ジブロモ-2, 2'-バイチオフェン、5, 5'-ジブロモ-3, 3'-ジヘキシル-2, 2'-バイチオフェン、ビス(4-ブロモフェニル)-4-(4-t-ブチル)ベンゼンアミン、ビス(4-ブロモフェニル)-4-(1-メチルプロピル)ベンゼンアミン、ビス(4-ブロモフェニル)-4-ベンゼンアミン、N, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N, N'-ビス(4-n-ブチルフェニル)-1, 4-ベンゼンジアミン、N, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-ビスクロ[4, 2, 0]オクター  
 20 1, 3, 5-トリエン-3-アミン、N, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N, N'-ビス(4-ブチルフェニル)-1, 4-ベンゼンジアミン、N, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N, N'-ビス[4-(1, 1-ジメチルエチル)-2, 6-ジメチルフェニル]-1,  
 25 4-ベンゼンジアミン、4, 7-ジブロモ-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール、4, 7-ジブロモ-2, 1, 3-ベンゾセレナジアゾール、4, 7-ビス(5-ブロモ-2-チエニル)-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール、4, 7-ビス(5-ブロモ-4-メチル-2-チエニル)-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール、4, 7-ビス(5-ブロモ-3-メチル-2-チエニル)-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール、3, 7-ジブロモ-1  
 30 0-(4-n-ブチルフェニル)-10H-フェノチアジン、3, 7-ジブロモ-10-(4-n-ブチルフェニル)-10H-フェノキシアジン、3, 3'-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジイルビス[[4-ブロモフェニル]イミノ]]ビスベンゾイックアシッドジエチルエステル、および、4, 4'-ビス[(4-ブロモフェニル)フェニルアミノ]ビフェニルが挙げられる。

35 [0046]

なかでも、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジヘキシル-9H-フルオレン、2, 7-ジブ

ロモー9, 9-ジオクチル-9H-フルオレン、2, 7-ジブロモー9, 9-ジドデシル-9H-フルオレン、1, 4-ジブロモベンゼン、1, 3-ジブロモベンゼン、2, 5-ジブロモー3-ヘキシルチオフェン、および、ビス(4-ブロモフェニル)-4-ベンゼンアミンが好ましい。

5 [0047]

本発明の製造方法には、二種以上の式(B)で示される化合物を組み合わせ用いてもよい。

[0048]

10 式(B)で示される化合物の使用量は、式(A)で示される化合物1モルに対して、通常0.8モル~1.2モルの範囲であり、好ましくは、0.9モル~1.1モルの範囲である。

[0049]

<塩基>

塩基としては、無機塩基および有機塩基が挙げられる。

15 [0050]

無機塩基としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ土類金属カルボン酸塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ土類金属炭酸水素塩、アルカリ金属リン酸塩、およびアルカリ土類金属リン酸塩が挙げられ、アルカリ金属炭酸塩およびアルカリ金属リン酸塩が好ましい。

20 [0051]

無機塩基としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、ギ酸カルシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウムおよびリン酸カリウムが挙げられ、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、リン酸ナトリウムおよびリン酸カリウムが好ましい。

[0052]

30 有機塩基としては、アルキルアンモニウム水酸化物、アルキルアンモニウム炭酸塩、アルキルアンモニウム重炭酸塩、アルキルアンモニウムボロン酸塩、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナー5-エン(DBN)、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセー7-エン(DBU)、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン(DABCO)、ジメチルアミノピリジン(DMAP)、ピリジン、トリアルキルアミン、および、テトラアルキルアンモニウムフルオリド等のアルキルアンモニウムフルオリドが挙げられる。なかでも、テトラメチルアンモニウム水酸化物、テトラエチルアンモニウム水酸化物、テトラ-*n*-プロピルアンモニウム水酸化物等のテトラアルキルアンモニウム水酸化物が好まし

い。

[0053]

塩基の使用量は、通常0.5当量～20当量の範囲が挙げられ、0.5当量～6当量の範囲が好ましい。ここで、当量とは、式(B)で示される化合物に含まれる $X^2$ の合計物質質量と等しい水素イオンを中和するために必要な塩基の理論物質質量の、式(B)で示される化合物に含まれる $X^2$ の合計物質質量に対する比を表わす。

[0054]

<相関移動触媒>

本発明の製造方法において、塩基として無機塩基を用いる場合、相関移動触媒を併用してもよい。相関移動触媒としては、テトラアルキルハロゲン化アンモニウム、テトラアルキル硫酸水素アンモニウムおよびテトラアルキル水酸化アンモニウムが挙げられる。好ましくは、トリカプリルメチル塩化アンモニウム(Sigma-Aldrich社からAliquat(登録商標)336として入手可能)等のテトラアルキルハロゲン化アンモニウムである。

[0055]

相関移動触媒の使用量は、通常0.001当量～1当量の範囲であり、0.01当量～0.5当量の範囲が好ましい。ここで、当量とは、式(B)で示される化合物に含まれる $X^2$ の合計物質質量に対する比を表わす。

[0056]

<非プロトン性有機溶媒>

”非プロトン性有機溶媒”は、分子内に、水酸基(-OH)、アミノ基、カルボキシル基(-COOH)等の活性水素を有する基を有さず、かつ、式(A)で示される化合物および式(B)で示される化合物を溶解し得る有機溶媒を意味する。

[0057]

非プロトン性有機溶媒としては、非環状エーテル溶媒、環状エーテル溶媒等のエーテル溶媒、非プロトン性極性溶媒、芳香族炭化水素溶媒および脂肪族炭化水素溶媒が挙げられ、エーテル溶媒、芳香族炭化水素溶媒および脂肪族炭化水素溶媒が好ましい。非プロトン性極性溶媒としては、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドおよびアセトニトリルが挙げられる。非環状エーテル溶媒としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルおよびジエチレングリコールジメチルエーテルが挙げられる。環状エーテル溶媒としては、1,4-ジオキサンおよびテトラヒドロフランが挙げられる。芳香族炭化水素溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびメシチレンが挙げられる。脂肪族炭化水素溶媒としては、ヘキサン、ヘプタンおよびシクロヘキサンが挙げられる。

[0058]

式(A)で示される化合物および式(B)で示される化合物の溶解度の観点から、トル

エン、キシレン、メシチレン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1, 4-ジオキサンおよびテトラヒドロフランが好ましい。必要に応じて、2種以上の非プロトン性有機溶媒を組み合わせて用いてもよく、具体的には、テトラヒドロフランとトルエンとの混合溶媒およびエチレングリコールジメチルエーテルとトルエンとの混合溶媒が挙げられる。

[0059]

<パラジウム化合物>

パラジウム化合物とは、パラジウムにパラジウム以外の原子が結合した化合物であり、好ましくはパラジウム(0)錯体およびパラジウム(II)錯体が挙げられる。

[0060]

パラジウム(0)錯体としては、ジベンジリデンアセトンが0価パラジウムに配位した錯体、いわゆる、ジベンジリデンアセトン-パラジウム(0)錯体が挙げられる。具体的には、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)クロロホルム付加体およびビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)が挙げられる。

[0061]

パラジウム(II)錯体としては、酢酸パラジウム(II)、トリフルオロ酢酸パラジウム(II)、パラジウム(II)アセチルアセトナート等のパラジウムカルボン酸塩、塩化パラジウム(II)、臭化パラジウム(II)、ヨウ化パラジウム(II)等のハロゲン化パラジウム、および、アリルパラジウム(II)クロリドダイマー、ビス2-メチルアリルパラジウム(II)クロリドダイマー、ジクロロ(1, 5-シクロオクタジエン)パラジウム(II)、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)等のハロゲン化パラジウム錯体が挙げられる。なかでも、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)、塩化パラジウム(II)、臭化パラジウム(II)および酢酸パラジウム(II)が好ましい。

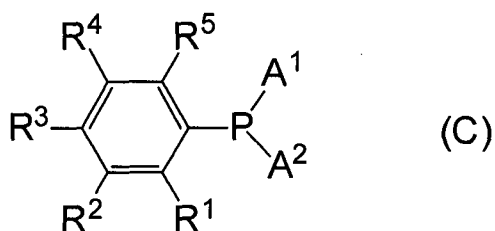
[0062]

パラジウム化合物の使用量は、(B)で示される化合物1モルに対して、通常0.00001モル~0.8モルの範囲であり、0.00002モル~0.2モルの範囲が好ましい。

[0063]

<式(C)で示されるホスフィン>

式(C)で示されるホスフィンは、下記式(C)



で示される。

[0064]

- 5 式 (C) 中、 $A^1$  および  $A^2$  はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の飽和脂環式炭化水素基を表わす。

[0065]

$A^1$  と  $A^2$  は同じであってもよいし、異なってもよい。好ましくは、 $A^1$  と  $A^2$  は同じである。

- 10 [0066]

炭素数 1 ~ 20 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2, 2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、2-メチルペンチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基および *n*-イコシル基が挙げられ、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましく、*tert*-ブチル基がより好ましい。炭素数 6 ~ 20 の飽和脂環式炭化水素基としては、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基および 1-アダマンチル基が挙げられ、炭素数 6 ~ 8 のシクロアルキル基が好ましく、シクロヘキシル基がより好ましい。

[0067]

式 (C) 中、 $R^1$  および  $R^5$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基または炭素数 3 ~ 20 のシクロアルコキシ基を表わす。

- 25 炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、2, 2-ジメチルプロポキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-トリデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ペンタデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、*n*-ヘプタデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基、*n*-ノナデシルオキシ基および *n*-イコシルオキシ基が挙げられ、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基が好ましい。
- 30

炭素数3～20のシクロアルコキシ基としては、シクロペンチルオキシ基およびシクロヘキシルオキシ基が挙げられ、炭素数3～8のシクロアルコキシ基が好ましい。

R<sup>1</sup>およびR<sup>5</sup>がそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1～6のアルコキシ基であることが好ましい。R<sup>1</sup>およびR<sup>5</sup>がともに、水素原子であることがより好ましい。

5 [0068]

式(C)中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数3～20のシクロアルコキシ基、炭素数1～20のフルオロアルコキシ基、炭素数3～30のフルオロシクロアルコキシ基、または、炭素数6～20のアリール基を表わす。

10

炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、2-メチルペンチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基および*n*-イコシル基が挙げられ、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。

15

炭素数3～20のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基およびシクロヘキシル基が挙げられる。

20

炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、2,2-ジメチルプロポキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-トリデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ペンタデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、*n*-ヘプタデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基、*n*-ノナデシルオキシ基および*n*-イコシルオキシ基が挙げられ、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましい。

25

炭素数3～20のシクロアルコキシ基としては、シクロペンチルオキシ基およびシクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

30

炭素数1～20のフルオロアルコキシ基としては、モノフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2,2,2-トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロ-*n*-プロポキシ基およびパーフルオロイソプロピキシ基が挙げられ、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基が好ましい。

炭素数3～30のフルオロシクロアルコキシ基としては、4-フルオロシクロヘキシルオキシ基および4,4-ジシクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

35

炭素数6～20のアリール基としては、フェニル基、4-メチルフェニル基、2-メチ

ルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、3-フェナントリル基および2-アントリル基が挙げられる。

[0069]

5 R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>がそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のフルオロアルコキシ基または炭素数6~20のアリール基であることが好ましく、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>がそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~6のフルオロアルコキシ基または炭素数6~20のアリール基であることがより好ましい。R<sup>3</sup>は水素原子であることが好ましく、R<sup>2</sup>およびR<sup>4</sup>が、水素原子、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~6のフルオロアルコキシ基または炭素数6~20のアリール基であることが好ましい。R<sup>3</sup>が水素原子であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>4</sup>が、水素原子、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~6のフルオロアルコキシ基または炭素数6~20のアリール基であることがより好ましい。

15 [0070]

ただし、式(C)において、R<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>のすべてが同時に水素原子を表わすことはない。また、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とが結合して、それらが結合する炭素原子と共に環(例えばベンゼン環)を形成してもよく、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>とが結合して、それらの結合炭素原子と共に環(例えばベンゼン環)を形成してもよい。

20 [0071]

式(C)で示されるホスフィンとしては、

A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>が、炭素数1~6のアルキル基である式(C)で示されるホスフィン、  
 A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>が、tert-ブチル基である式(C)で示されるホスフィン、  
 A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>が、炭素数6~8のシクロアルキル基である式(C)で示されるホスフィン、  
 25 A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>が、シクロヘキシル基である式(C)で示されるホスフィン、  
 R<sup>2</sup>およびR<sup>4</sup>がフッ素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~6のフルオロアルコキシ基または炭素数6~20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、  
 A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>が、炭素数1~6のアルキル基であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>5</sup>が水素原子である式(C)  
 30 で示されるホスフィン、  
 A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>が、tert-ブチル基であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>5</sup>が水素原子である式(C)で示されるホスフィン、  
 A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>が、炭素数6~8のシクロアルキル基であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>5</sup>が水素原子である式(C)で示されるホスフィン、  
 35 A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>が、シクロヘキシル基であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>5</sup>が水素原子である式(C)で示されるホスフィン、

$A^1$ と $A^2$ が、炭素数1～6のアルキル基であり、 $R^1$ が水素原子であり、 $R^5$ が炭素数1～6のアルコキシ基である式(C)で示されるホスフィン、

$A^1$ と $A^2$ が、tert-ブチル基であり、 $R^1$ が水素原子であり、 $R^5$ が炭素数1～6のアルコキシ基である式(C)で示されるホスフィン、

5  $A^1$ と $A^2$ が、炭素数6～8のシクロアルキル基であり、 $R^1$ が水素原子であり、 $R^5$ が炭素数1～6のアルコキシ基である式(C)で示されるホスフィン、

$A^1$ と $A^2$ が、シクロヘキシル基であり、 $R^1$ が水素原子であり、 $R^5$ が炭素数1～6のアルコキシ基である式(C)で示されるホスフィン、

10  $A^1$ と $A^2$ が、炭素数1～6のアルキル基であり、 $R^2$ および $R^4$ が水素原子であり、 $R^3$ がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

15  $A^1$ と $A^2$ が、tert-ブチル基であり、 $R^2$ および $R^4$ が水素原子であり、 $R^3$ がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

$A^1$ と $A^2$ が、炭素数6～8のシクロアルキル基であり、 $R^2$ および $R^4$ が水素原子であり、 $R^3$ がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

20  $A^1$ と $A^2$ が、シクロヘキシル基であり、 $R^2$ および $R^4$ が水素原子であり、 $R^3$ がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

25  $A^1$ と $A^2$ が、炭素数1～6のアルキル基であり、 $R^3$ が水素原子であり、 $R^2$ および $R^4$ がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

$A^1$ と $A^2$ が、tert-ブチル基であり、 $R^3$ が水素原子であり、 $R^2$ および $R^4$ がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

30  $A^1$ と $A^2$ が、炭素数6～8のシクロアルキル基であり、 $R^3$ が水素原子であり、 $R^2$ および $R^4$ がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

35  $A^1$ と $A^2$ が、シクロヘキシル基であり、 $R^3$ が水素原子であり、 $R^2$ および $R^4$ がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

$A^1$ と $A^2$ が、炭素数1～6のアルキル基であり、 $R^1$ が水素原子であり、 $R^5$ が炭素数1～6のアルコキシ基であり、 $R^2$ および $R^4$ が水素原子であり、 $R^3$ がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

5  $A^1$ と $A^2$ が、tert-ブチル基であり、 $R^1$ が水素原子であり、 $R^5$ が炭素数1～6のアルコキシ基であり、 $R^2$ および $R^4$ が水素原子であり、 $R^3$ がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

10  $A^1$ と $A^2$ が、炭素数6～8のシクロアルキル基であり、 $R^1$ が水素原子であり、 $R^5$ が炭素数1～6のアルコキシ基であり、 $R^2$ および $R^4$ が水素原子であり、 $R^3$ がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

15  $A^1$ と $A^2$ が、シクロヘキシル基であり、 $R^1$ が水素原子であり、 $R^5$ が炭素数1～6のアルコキシ基であり、 $R^2$ および $R^4$ が水素原子であり、 $R^3$ がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

20  $A^1$ と $A^2$ が、炭素数1～6のアルキル基であり、 $R^1$ および $R^5$ が水素原子であり、 $R^3$ が水素原子であり、 $R^2$ および $R^4$ がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

$A^1$ と $A^2$ が、tert-ブチル基であり、 $R^1$ および $R^5$ が水素原子であり、 $R^3$ が水素原子であり、 $R^2$ および $R^4$ がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

25  $A^1$ と $A^2$ が、炭素数6～8のシクロアルキル基であり、 $R^1$ および $R^5$ が水素原子であり、 $R^3$ が水素原子であり、 $R^2$ および $R^4$ がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

30  $A^1$ と $A^2$ が、シクロヘキシル基であり、 $R^1$ および $R^5$ が水素原子であり、 $R^3$ が水素原子であり、 $R^2$ および $R^4$ がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

35  $A^1$ と $A^2$ が、炭素数1～6のアルキル基であり、 $R^1$ が水素原子であり、 $R^5$ が炭素数1～6のアルコキシ基であり、 $R^3$ が水素原子であり、 $R^2$ および $R^4$ がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>が、tert-ブチル基であり、R<sup>1</sup>が水素原子であり、R<sup>5</sup>が炭素数1～6のアルコキシ基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>4</sup>が水素原子であり、R<sup>3</sup>が水素原子であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>4</sup>がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

5

A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>が、炭素数6～8のシクロアルキル基であり、R<sup>1</sup>が水素原子であり、R<sup>5</sup>が炭素数1～6のアルコキシ基であり、R<sup>3</sup>が水素原子であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>4</sup>がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

10

A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>が、シクロヘキシル基であり、R<sup>1</sup>が水素原子であり、R<sup>5</sup>が炭素数1～6のアルコキシ基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>4</sup>が水素原子であり、R<sup>3</sup>が水素原子であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>4</sup>がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(C)で示されるホスフィン、

15

A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>が、炭素数1～6のアルキル基であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>5</sup>が水素原子であり、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とが結合して、それらが結合する炭素原子と共にベンゼン環を形成し、R<sup>4</sup>が水素原子である式(C)で示されるホスフィン、

A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>が、tert-ブチル基であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>5</sup>が水素原子であり、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とが結合して、それらが結合する炭素原子と共にベンゼン環を形成し、R<sup>4</sup>が水素原子である式(C)で示されるホスフィン、

20

A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>が、炭素数6～8のシクロアルキル基であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>5</sup>が水素原子であり、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とが結合して、それらが結合する炭素原子と共にベンゼン環を形成し、R<sup>4</sup>が水素原子である式(C)で示されるホスフィン、および、

A<sup>1</sup>とA<sup>2</sup>が、シクロヘキシル基であり、R<sup>1</sup>およびR<sup>5</sup>が水素原子であり、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とが結合して、それらが結合する炭素原子と共にベンゼン環を形成し、R<sup>4</sup>が水素原子である式(C)で示されるホスフィンが挙げられる。

25

[0072]

式(C)で示されるホスフィンの具体例としては、ジ-tert-ブチル(4-フルオロフェニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチル(3-フルオロフェニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチル(4-メチルフェニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチル(3-メチルフェニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチル(4-エチルフェニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチル(3-エチルフェニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチル(4-イソプロピルフェニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチル(3-イソプロピルフェニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチル(4-tert-ブチルフェニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチル(3-tert-ブチルフェニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチル(4-メトキシフェニル)ホスフィン、ジ-tert-

30

35

- ブチル) (3-メトキシフェニル) ホスフィン、ジ- (tert-ブチル) (4-エトキシ  
 フェニル) ホスフィン、ジ- (tert-ブチル) (3-エトキシフェニル) ホスフィン、  
 ジ- (tert-ブチル) (2-メトキシフェニル) ホスフィン、ジ- (tert-ブチル)  
 (2-エトキシフェニル) ホスフィン、ジ- (tert-ブチル) (4-トリフルオロメト  
 5 キシフェニル) ホスフィン、ジ- (tert-ブチル) (3-トリフルオロメトキシフェニル)  
 ホスフィン、ジ- (tert-ブチル) (4-ペンタフルオロエトキシフェニル) ホス  
 フィン、ジ- (tert-ブチル) (3-ペンタフルオロエトキシフェニル) ホスフィン、  
 ジ- (tert-ブチル) ([1, 1'-ビフェニル] -4-イル) ホスフィン、ジ- (te  
 10 rt-ブチル) ([1, 1'-ビフェニル] -3-イル) ホスフィン、ジ- (tert-ブチル)  
 (2-ナフチル) ホスフィン、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジフルオロフェニル)  
 ホスフィン、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジメチルフェニル) ホスフィン、ジ-  
 (tert-ブチル) (3, 5-ジエチルフェニル) ホスフィン、ジ- (tert-ブチル)  
 (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスフィン、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-  
 15 ジ- (tert-ブチル) フェニル) ホスフィン、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-  
 ジメトキシフェニル) ホスフィン、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジエトキシフェニ  
 ル) ホスフィン、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロメトキシ) フェ  
 ニル) ホスフィン、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロエトキシ) フェ  
 ニル) ホスフィン、ジ- (tert-ブチル) ((1, 1': 3', 1''-テルフェニル)  
 -5'-イル) ホスフィン、  
 20 [0073]  
 ジシクロヘキシル (4-フルオロフェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (3-フルオ  
 ロフェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (4-メチルフェニル) ホスフィン、ジシク  
 ロヘキシル (3-メチルフェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (4-エチルフェニル)  
 ホスフィン、ジシクロヘキシル (3-エチルフェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (4  
 25 -イソプロピルフェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (3-イソプロピルフェニル)  
 ホスフィン、ジシクロヘキシル (4-tert-ブチルフェニル) ホスフィン、ジシクロ  
 ヘキシル (3-tert-ブチルフェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (4-メトキシ  
 フェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (3-メトキシフェニル) ホスフィン、ジシ  
 クロヘキシル (4-エトキシフェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (3-エトキシフ  
 30 ェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (2-メトキシフェニル) ホスフィン、ジシク  
 ロヘキシル (2-エトキシフェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (4-トリフルオロメ  
 トキシフェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (3-トリフルオロメトキシフェニル)  
 ホスフィン、ジシクロヘキシル (4-ペンタフルオロエトキシフェニル) ホスフィン、ジ  
 シクロヘキシル (3-ペンタフルオロエトキシフェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル  
 35 ([1, 1'-ビフェニル] -4-イル) ホスフィン、ジシクロヘキシル ([1, 1'-ビフェ  
 ニル] -3-イル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (2-ナフチル) ホスフィン、ジシク

ロヘキシル (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (3, 5-ジメチルフェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (3, 5-ジエチルフェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (3, 5-ジ-トリフルオロメトキシフェニル) ホスフィン、ジシクロヘキシル (3, 5-ジ-トリフルオロエトキシフェニル) ホスフィン、および、ジシクロヘキシル ((1, 1': 3', 1''-テルフェニル) -5'-イル) ホスフィンが挙げられ、

[0074]

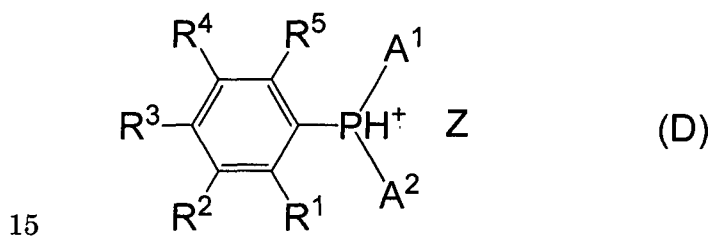
ジ-tert-ブチル (4-フルオロフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (3-フルオロフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (4-メチルフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (3-メチルフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (4-エチルフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (3-エチルフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (4-イソプロピルフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (3-イソプロピルフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (4-tert-ブチルフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (3-tert-ブチルフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (4-メトキシフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (3-メトキシフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (4-エトキシフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (3-エトキシフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (4-トリフルオロメトキシフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (3-トリフルオロメトキシフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (4-ペンタフルオロエトキシフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (3-ペンタフルオロエトキシフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル ([1, 1'-ビフェニル] -4-イル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル ([1, 1'-ビフェニル] -3-イル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (2-ナフチル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (3, 5-ジメチルフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (3, 5-ジエチルフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (3, 5-ジ-トリフルオロメトキシフェニル) ホスフィン、ジ-tert-ブチル (3, 5-ジ-トリフルオロエトキシフェニル) ホスフィン、および、ジ-tert-ブチル ((1, 1': 3', 1''-テルフェニル) -5'-イル) ホスフィンが好ましく、

5 ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィン、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジメチルフェニル) ホスフィン、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジエチルフェニル) ホスフィン、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスフィン、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジー (tert-ブチル) フェニル) ホスフィン、  
 10 ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスフィン、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスフィン、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジー (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスフィン、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジー (トリフルオロエトキシ) フェニル) ホスフィン、および、ジー (tert-ブチル) ((1, 1': 3', 1''-テルフェニル) -5'-イル) ホスフィン  
 がより好ましい。

[0075]

<式 (D) で示されるホスホニウム塩>

式 (D) で示されるホスホニウム塩は、下記式 (D)

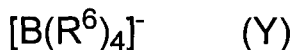


で示される。

式 (D) 中、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>は前記と同じ意味を表す。Zは陰イオンを表す。

[0076]

20 Zで表される陰イオンとしては、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>及びI<sup>-</sup>等のハロゲンイオン、過塩素酸イオン、硫酸水素イオン、ヘキサフルオロリン酸イオンおよび式 (Y)



25 (式中、R<sup>6</sup>は置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい1価の芳香族複素環基またはハロゲン原子を表す。)

で示される陰イオン等が挙げられ、好ましくは式 (Y) で示される陰イオンである。

[0077]

30 R<sup>6</sup>で表される置換基を有していてもよいアリール基としては、フェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等が挙げられ、好ましく

はフェニル基、4-メチルフェニル基、4-フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基が挙げられ、より好ましくはフェニル基が挙げられる。

R<sup>6</sup>で表される置換基を有していてもよい1価の芳香族複素環基としては、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、4-tert-ブチル-2-ピリジル基、2-チオフェニル基等が挙げられ、好ましくは2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基が挙げられ、より好ましくは4-ピリジル基が挙げられる。

R<sup>6</sup>で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子が挙げられる。

R<sup>6</sup>としては、上記の中で特にフェニル基、フッ素原子が好ましく、フッ素原子が最も好ましい。

[0078]

式(D)で示されるホスホニウム塩の具体例としては、ジ-tert-ブチル(4-フルオロフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(3-フルオロフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(4-メチルフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(3-メチルフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(4-エチルフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(3-エチルフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(4-イソプロピルフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(3-イソプロピルフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(4-tert-ブチルフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(3-tert-ブチルフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(4-メトキシフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(3-メトキシフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(4-エトキシフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(3-エトキシフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(2-メトキシフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(2-エトキシフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(4-トリフルオロメトキシフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(3-トリフルオロメトキシフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(4-ペンタフルオロエトキシフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル(3-ペンタフルオロエトキシフェニル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル([1,1'-ビフェニル]-4-イル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-ブチル([1,1'-ビフェニル]-3-イル)ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ-tert-

ーブチル) (2-ナフチル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (tert-ブチル) フェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロエトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) ((1, 1': 3', 1''-テルフェニル) -5'-イル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、

[0079]

15 ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (tert-ブチル) フェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロエトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) ((1, 1': 3', 1''-テルフェニル) -5'-イル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、

[0080]

30 ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (tert-ブチル) フェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、

ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジー (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジー (トリフルオロエトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジー (tert-ブチル) ((1, 1': 3', 1''-テルフェニル) -5'-イル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、

[0081]

ジシクロヘキシル (4-フルオロフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3-フルオロフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (4-メチルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3-メチルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (4-エチルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3-エチルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (4-イソプロピルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3-イソプロピルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (4-tert-ブチルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3-tert-ブチルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (4-メトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3-メトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (4-エトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3-エトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (2-メトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (2-エトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (4-トリフルオロメトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3-トリフルオロメトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (4-ペンタフルオロエトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3-ペンタフルオロエトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル ([1, 1'-ビフェニル] -4-イル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル ([1, 1'-ビフェニル] -3-イル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (2-ナフチルホスホニウム) テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジー (tert-ブチル) フェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキ

シル (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロ  
 ヘキシル (3, 5-ジ- (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフル  
 オロボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジ- (トリフルオロエトキシ) フェニル) ホ  
 スホニウム テトラフルオロボレート、および、ジシクロヘキシル ((1, 1': 3', 1''  
 5 -テルフェニル) -5' -イル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、

[0082]

ジシクロヘキシル (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレー  
 ト、ジシクロヘキシル (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレー  
 ト、ジシクロヘキシル (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボ  
 10 レート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスホニウム テトラフ  
 ェニルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジ- (tert-ブチル) フェニル) ホス  
 ホニウム テトラフェニルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジメトキシフェニル)  
 ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジエトキシフェニ  
 15 ル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジ- (トリフ  
 ルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジシクロヘキシル  
 (3, 5-ジ- (トリフルオロエトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレー  
 ト、および、ジシクロヘキシル ((1, 1': 3', 1'' -テルフェニル) -5' -イル)  
 ホスホニウム テトラフェニルボレート、

[0083]

ジシクロヘキシル (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレー  
 ト、ジシクロヘキシル (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレー  
 ト、ジシクロヘキシル (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボ  
 レート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスホニウム テトラメ  
 シチルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジ- (tert-ブチル) フェニル) ホス  
 25 ホニウム テトラメシチルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジメトキシフェニル)  
 ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジエトキシフェニ  
 ル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジ- (トリフ  
 ルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジシクロヘキシル  
 (3, 5-ジ- (トリフルオロエトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレー  
 30 ト、および、ジシクロヘキシル ((1, 1': 3', 1'' -テルフェニル) -5' -イル)  
 ホスホニウム テトラメシチルボレートが挙げられ、

ジ- (tert-ブチル) (4-フルオロフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボ  
 レート、ジ- (tert-ブチル) (3-フルオロフェニル) ホスホニウム テトラフルオロ  
 ボレート、ジ- (tert-ブチル) (4-メチルフェニル) ホスホニウム テトラフルオ  
 35 ロボレート、ジ- (tert-ブチル) (3-メチルフェニル) ホスホニウム テトラフル  
 オロボレート、ジ- (tert-ブチル) (4-エチルフェニル) ホスホニウム テトラフ



フェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム  
 テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジイソプロピルフェニル)  
 ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (tert-  
 5 ブチル) フェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブ  
 チル) (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (t  
 ert-ブチル) (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、  
 ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウ  
 ム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロエ  
 トキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル)  
 10 ((1, 1': 3', 1''-テルフェニル) -5'-イル) ホスホニウム テトラフェニル  
 ボレート、

[0085]

ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラメシ  
 チルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テ  
 15 トラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニ  
 ウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジイソプロピルフェ  
 ニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ-  
 (tert-ブチル) フェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (ter  
 t-ブチル) (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ  
 20 - (tert-ブチル) (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボ  
 レート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホ  
 スホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフ  
 ルオロエトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-  
 ブチル) ((1, 1': 3', 1''-テルフェニル) -5'-イル) ホスホニウム テトラメ  
 25 シチルボレートが好ましく、

[0086]

ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラフルオロ  
 ボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テトラ  
 フルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム  
 30 テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジイソプロピルフェニル)  
 ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (tert-  
 ブチル) フェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブ  
 チル) (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (t  
 ert-ブチル) (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、  
 35 ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウ  
 ム テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロエ

トキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) ((1, 1': 3', 1'' -テルフェニル) -5' -イル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、

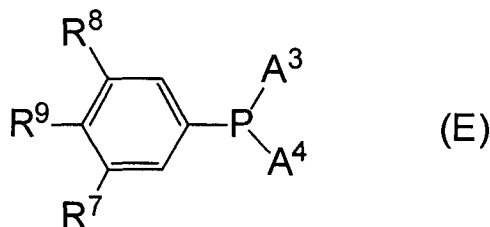
[0087]

- 5 ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (tert-ブチル) フェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロエトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (tert-ブチル) ((1, 1': 3', 1'' -テルフェニル) -5' -イル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、
- 10 ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (tert-ブチル) フェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロエトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (tert-ブチル) ((1, 1': 3', 1'' -テルフェニル) -5' -イル) ホスホニウム テトラメシチルボレートがより好ましい。
- 15
- 20
- 25
- 30

[0088]

<式 (E) で示されるホスフィン>

式 (C) で示されるホスフィン、好ましくは式 (E)



で示されるホスフィンである。

5 [0089]

式 (E) 中、 $A^3$  および  $A^4$  はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 の飽和脂環式炭化水素基を表わす。

[0090]

10  $A^3$  と  $A^4$  は同一であってもよいし、異なってもよい。好ましくは、 $A^3$  と  $A^4$  は同一である。

[0091]

炭素数 1 ~ 20 のアルキル基としては、前記と同じものが挙げられる。

[0092]

15 式 (E) 中、 $R^7$  および  $R^8$  はそれぞれ独立に、フッ素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルコキシ基、炭素数 3 ~ 30 のフルオロシクロアルコキシ基、または、炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表わし、 $R^9$  は、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルコキシ基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表わす。

20 炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルコキシ基、炭素数 3 ~ 30 のフルオロシクロアルコキシ基、および、炭素数 6 ~ 20 のアリール基としては、前記と同じものが挙げられる。

25 [0093]

30  $R^7$  および  $R^8$  がそれぞれ独立に、フッ素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のフルオロアルコキシ基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基であることが好ましく、 $R^7$  および  $R^8$  がそれぞれ独立に、フッ素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルコキシ基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基であることがより好ましく、 $R^7$  および  $R^8$  がそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素数 6 ~ 20 のアリール基であることが最も好ましい。

R<sup>9</sup>が、水素原子、フッ素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基であることが好ましく、R<sup>9</sup>が、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基であることがより好ましく、R<sup>9</sup>が、水素原子であることが最も好ましい。

[0094]

式(E)で示されるホスフィンとしては、

- A<sup>3</sup>とA<sup>4</sup>が、炭素数1～6のアルキル基である式(E)で示されるホスフィン、
- 10 A<sup>3</sup>とA<sup>4</sup>が、tert-ブチル基である式(E)で示されるホスフィン、
- A<sup>3</sup>とA<sup>4</sup>が、炭素数6～8のシクロアルキル基である式(E)で示されるホスフィン、A<sup>3</sup>とA<sup>4</sup>が、シクロヘキシル基である式(E)で示されるホスフィン、
- R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(E)
- 15 で示されるホスフィン、
- R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>が、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～20のアリール基である式(E)で示されるホスフィン、
- R<sup>9</sup>が、水素原子である式(E)で示されるホスフィン、A<sup>3</sup>とA<sup>4</sup>が、炭素数1～6のアルキル基であり、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6
- 20 のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(E)で示されるホスフィン、
- A<sup>3</sup>とA<sup>4</sup>が、炭素数1～6のアルキル基であり、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>が、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～20のアリール基である式(E)で示されるホスフィン、
- A<sup>3</sup>とA<sup>4</sup>が、炭素数1～6のアルキル基であり、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>が、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、R<sup>9</sup>が、水素原子である式(E)で示されるホスフィン、
- 25 A<sup>3</sup>とA<sup>4</sup>が、tert-ブチル基であり、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である式(E)で示されるホスフィン、
- A<sup>3</sup>とA<sup>4</sup>が、tert-ブチル基であり、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>が、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～20のアリール基である式(E)で示されるホスフィン、
- A<sup>3</sup>とA<sup>4</sup>が、tert-ブチル基であり、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>が、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、R<sup>9</sup>が、水素原子である式(E)で示されるホスフィン、
- 30 A<sup>3</sup>とA<sup>4</sup>が、炭素数6～8のシクロアルキル基であり、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>がフッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ

シ基または炭素数6～20のアリール基である式(E)で示されるホスフィン、  
 $A^3$ と $A^4$ が、炭素数6～8のシクロアルキル基であり、 $R^7$ および $R^8$ が、炭素数1～6の  
 アルキル基または炭素数6～20のアリール基である式(E)で示されるホスフィン、  
 5 アルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、 $R^9$ が、水素原子である式(E)  
 で示されるホスフィン、

$A^3$ と $A^4$ が、シクロヘキシル基であり、 $R^7$ および $R^8$ がフッ素原子、炭素数1～6のアル  
 キル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素  
 数6～20のアリール基である式(E)で示されるホスフィン、

10  $A^3$ と $A^4$ が、シクロヘキシル基であり、 $R^7$ および $R^8$ が、炭素数1～6のアルキル基また  
 は炭素数6～20のアリール基である式(E)で示されるホスフィン、および、  
 $A^3$ と $A^4$ が、シクロヘキシル基であり、 $R^7$ および $R^8$ が、炭素数1～6のアルキル基また  
 は炭素数6～20のアリール基であり、 $R^9$ が、水素原子である式(E)で示されるホス  
 フィンが挙げられる。

15 [0095]

式(E)で示されるホスフィンの具体例としては、ジ-tert-ブチル(3,5-  
 ジフルオロフェニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチル(3,5-ジメチルフェニル)  
 ホスフィン、ジ-tert-ブチル(3,5-ジエチルフェニル)ホスフィン、ジ-tert-  
 20 tert-ブチル(3,5-ジイソプロピルフェニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチ  
 ル(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチル  
 (3,5-ジメトキシフェニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチル(3,5-ジエト  
 キシフェニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-トリフルオロメト  
 キシ)フェニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-トリフルオロエ  
 トキシ)フェニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチル((1,1':3',1''-テル  
 25 フェニル)-5'-イル)ホスフィン、

[0096]

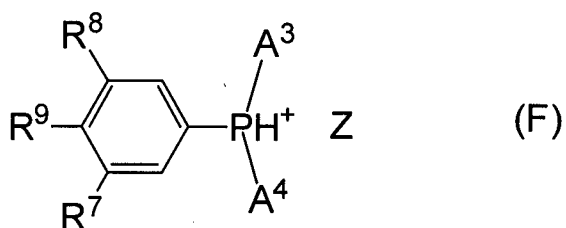
ジシクロヘキシル(3,5-ジフルオロフェニル)ホスフィン、ジシクロヘキシル(3,  
 5-ジメチルフェニル)ホスフィン、ジシクロヘキシル(3,5-ジエチルフェニル)ホ  
 スフィン、ジシクロヘキシル(3,5-ジイソプロピルフェニル)ホスフィン、ジシクロ  
 30 へキシル(3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフィン、ジシクロへキシル  
 (3,5-ジメトキシフェニル)ホスフィン、ジシクロへキシル(3,5-ジエトキシフ  
 ェニル)ホスフィン、ジシクロへキシル(3,5-ジ-トリフルオロメトキシ)フェニ  
 ル)ホスフィン、ジシクロへキシル(3,5-ジ-トリフルオロエトキシ)フェニル)  
 ホスフィン、および、ジシクロへキシル((1,1':3',1''-テルフェニル)-5'  
 35 -イル)ホスフィンが挙げられ、

[0097]

ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィン、ジー (tert-  
 ブチル) (3, 5-ジメチルフェニル) ホスフィン、ジー (tert-ブチル) (3, 5-  
 ジエチルフェニル) ホスフィン、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジイソプロピルフェ  
 ニル) ホスフィン、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジー (tert-ブチル) フェニ  
 5 ル) ホスフィン、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスフィン、  
 ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスフィン、ジー (tert-  
 ブチル) (3, 5-ジー (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスフィン、ジー (tert-  
 ブチル) (3, 5-ジー (トリフルオロエトキシ) フェニル) ホスフィン、ジー (ter  
 t-ブチル) ((1, 1': 3', 1''-テルフェニル) -5'-イル) ホスフィンが好まし  
 10 い。

[0098]

式 (D) で示されるホスホニウム塩は、好ましくは式 (F)



15

で示されるホスホニウム塩である。

式 (F) 中、A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>およびZは前記と同じ意味を表す。

[0099]

式 (F) で示されるホスホニウム塩の具体例としては、ジー (tert-ブチル) (3,  
 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジー (tert-ブ  
 20 チル) (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジー (te  
 rt-ブチル) (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ  
 ー (tert-ブチル) (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスホニウム テトラフルオ  
 ロボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジー (tert-ブチル) フェニル) ホ  
 スホニウム テトラフルオロボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジメトキシフ  
 25 エニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジ  
 エトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジー (tert-ブチル)  
 (3, 5-ジー (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレ  
 ート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジー (トリフルオロエトキシ) フェニル) ホス  
 30 ホニウム テトラフルオロボレート、ジー (tert-ブチル) ((1, 1': 3', 1''-  
 テルフェニル) -5'-イル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、

[0100]

ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラフェニル  
 ボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テトラ  
 フェニルボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム  
 テトラフェニルボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジイソプロピルフェニル)  
 5 ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジー (te  
 rt-ブチル) フェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジー (tert-ブ  
 チル) (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジー (t  
 ert-ブチル) (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、  
 ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジー (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウ  
 10 ム テトラフェニルボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジー (トリフルオロエ  
 トキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジー (tert-ブチル)  
 ((1, 1' : 3', 1'' -テルフェニル) -5' -イル) ホスホニウム テトラフェニル  
 ボレート、

## [0101]

15 ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラメシチル  
 ボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テトラ  
 メシチルボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム  
 テトラメシチルボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジイソプロピルフェニル)  
 ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジー (te  
 20 rt-ブチル) フェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジー (tert-ブ  
 チル) (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジー (t  
 ert-ブチル) (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、  
 ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジー (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウ  
 ム テトラメシチルボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジー (トリフルオロエ  
 25 トキシ) フェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジー (tert-ブチル)  
 ((1, 1' : 3', 1'' -テルフェニル) -5' -イル) ホスホニウム テトラメシチル  
 ボレート、

## [0102]

30 ジシクロヘキシル (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレー  
 ト、ジシクロヘキシル (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレー  
 ト、ジシクロヘキシル (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボ  
 レート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスホニウム テトラフ  
 ルオロボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジー (tert-ブチル) フェニル) ホス  
 ホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジメトキシフェニル)  
 35 ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジエトキシフェニ  
 ル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジー (トリフ

ルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジ- (トリフルオロエトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、および、ジシクロヘキシル ((1, 1': 3', 1''-テルフェニル) -5'-イル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、

## 5 [0103]

ジシクロヘキシル (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジ- (tert-ブチル) フェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジ- (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジ- (トリフルオロエトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、および、ジシクロヘキシル ((1, 1': 3', 1''-テルフェニル) -5'-イル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、

## 15 [0104]

ジシクロヘキシル (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジ- (tert-ブチル) フェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジ- (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジシクロヘキシル (3, 5-ジ- (トリフルオロエトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、および、ジシクロヘキシル ((1, 1': 3', 1''-テルフェニル) -5'-イル) ホスホニウム テトラメシチルボレートが挙げられ、

## 30 [0105]

ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (tert-ブチル) (3, 5-ジ- (te

r t-ブチル) フェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウム  
 5 ム テトラフルオロボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロエトキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジ- (t e r t-ブチル) ((1, 1' : 3', 1'' -テルフェニル) -5' -イル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、

[0106]

10 ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム  
 15 テトラフェニルボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジ- (t e r t-ブチル) フェニル) ホスホニウム  
 20 テトラフェニルボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスホニウム テトラフェニルボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスホニウム  
 テトラフェニルボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウム  
 テトラフェニルボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロエトキシ) フェニル) ホスホニウム  
 テトラフェニルボレート、ジ- (t e r t-ブチル) ((1, 1' : 3', 1'' -テルフェニル) -5' -イル) ホスホニウム  
 テトラフェニルボレート、

[0107]

25 ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラメシチルボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム  
 テトラメシチルボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム  
 テトラメシチルボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジイソプロピルフェニル) ホスホニウム  
 テトラメシチルボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジ- (t e r t-ブチル) フェニル) ホスホニウム  
 30 テトラメシチルボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスホニウム  
 テトラメシチルボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスホニウム  
 テトラメシチルボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウム  
 35 テトラメシチルボレート、ジ- (t e r t-ブチル) (3, 5-ジ- (トリフルオロエトキシ) フェニル) ホスホニウム  
 テトラメシチルボレート、ジ- (t e r t-ブチル) ((1, 1' : 3', 1'' -テルフェニル) -5' -イル) ホスホニウム  
 テトラメシチルボレートが好ましく、

## [0108]

ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスホニウム テトラフルオロ  
ボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジメチルフェニル) ホスホニウム テトラ  
フルオロボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジエチルフェニル) ホスホニウム  
5 テトラフルオロボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジイソプロピルフェニル)  
ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジー (te  
rt-ブチル) フェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジー (tert-ブ  
チル) (3, 5-ジメトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジー (t  
ert-ブチル) (3, 5-ジエトキシフェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、  
10 ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジー (トリフルオロメトキシ) フェニル) ホスホニウ  
ム テトラフルオロボレート、ジー (tert-ブチル) (3, 5-ジー (トリフルオロエ  
トキシ) フェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート、ジー (tert-ブチル)  
((1, 1' : 3', 1''-テルフェニル) - 5'-イル) ホスホニウム テトラフルオロ  
ボレートがより好ましい。

## 15 [0109]

式 (C) で示されるホスフィンおよび式 (D) で示されるホスホニウム塩からなる群か  
ら選ばれる少なくとも1種のホスフィン化合物は、好ましくは式 (C) で示されるホスフ  
インである。

## [0110]

20 前記ホスフィン化合物の使用量は、パラジウム化合物1モルに対して、通常0.1モル  
~10モルの範囲であり、0.5モル~5モルの範囲が好ましい。

## [0111]

式 (C) で示されるホスフィンは、Journal of Molecular Ca  
talysis A: Chemical 2003, 200, 81-94. 等の公知の  
25 方法に準じて合成することができる。また、市販の式 (C) で示されるホスフィンを用い  
ることもできる。

## [0112]

式 (D) で示されるホスホニウム塩は、Organic Letters 2001, V  
ol. 3, No. 26, 4295-4298. の公知の方法に準じて、対応するホスフィ  
ンから合成することができる。  
30

## [0113]

式 (E) で示されるホスフィンまたは式 (F) で示されるホスホニウム塩は、例えば、  
Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions  
Second, Completely Revised and Enlarged  
Edition Volume 1, 2 (de Meijere Armin, Diederich  
35 Francois編、2004年、Wiley-VCH発行) に記載されるカ

カップリング反応の配位子としても用いることができる。カップリング反応の具体例としては、Stilleカップリング、Heckカップリング、Hiyamaカップリング、Sonogashiraカップリング、Kumadaカップリング、および、Buchwald-Hartwigカップリングが挙げられる。

5 [0114]

<遷移金属錯体>

式(E)で示されるホスフィンと、第10族遷移金属化合物とを接触させることにより、遷移金属錯体を製造することができる。ここで、「第10族遷移金属化合物」としては、例えば、ニッケル化合物、パラジウム化合物、白金化合物等を挙げることができる。好ましくは、パラジウム化合物等が挙げられる。ここで、「パラジウム化合物」としては、例えば、

10 前記の<パラジウム化合物>の説明欄で述べられたパラジウム化合物等が挙げられる。

前記ホスフィン化合物または式(E)で示されるホスフィンと、パラジウム化合物とからなる遷移金属錯体は、例えば、第5版実験化学講座(日本化学会編纂、丸善(株)発行)21有機遷移金属錯体・超分子錯体p308-327(9.2有機パラジウム錯体)等の

15 公知の方法に準じて製造することができる。

[0115]

<反応工程>

本発明の製造方法は、式(A)で示される化合物と式(B)で示される化合物とを、塩基、パラジウム化合物、式(C)で示されるホスフィンおよび式(D)で示されるホスホニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種のホスフィン化合物、並びに、非プロトン性有機溶媒の存在下に混合する工程を含み、式(A)で示される化合物と式(B)で示される化合物との反応によって、芳香族化合物が生成する。これらの混合順序は制限されず、例えば、パラジウム化合物、前記ホスフィン化合物、塩基、式(A)で示される化合物、式(B)で示される化合物および非プロトン性有機溶媒を同時に混合してもよい。また、塩基、式(A)で示される化合物、式(B)で示される化合物および非プロトン性有機溶媒を混合した後、得られる混合物と、非プロトン性有機溶媒と、パラジウム化合物と、前記ホスフィン化合物とを混合してもよい。また、予め、前記ホスフィン化合物とパラジウム化合物とを接触させて遷移金属錯体を得てから、塩基、式(A)で示される化合物、式(B)で示される化合物および非プロトン性有機溶媒を混合することで得られる混合物と、前記遷移金属錯体とを混合してもよい。

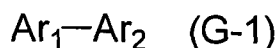
20

25

30

[0116]

化合物(A-1)と化合物(B-1)を反応させると、下記式(G-1)で示される芳香族化合物が得られる。



化合物 (A-1) と化合物 (B-2) を反応させると、下記式 (G-2) で示される芳香族化合物が得られる。

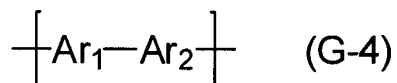


5

化合物 (A-2) と化合物 (B-1) を反応させると、下記式 (G-3) で示される芳香族化合物が得られる。



10 化合物 (A-2) と化合物 (B-2) を反応させると、下記式 (G-4) で示される繰り返し構造単位を有する芳香族化合物が得られる (式中、 $\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  は、上記と同一の意味を表わす)。



[0117]

15 反応温度は、通常  $0^\circ\text{C}$  ~  $180^\circ\text{C}$  の範囲であり、好ましくは  $30^\circ\text{C}$  ~  $100^\circ\text{C}$  の範囲である。反応時間は、通常 1 時間 ~ 96 時間の範囲であり、好ましくは 3 時間 ~ 48 時間の範囲である。

[0118]

20 反応の終了後、芳香族化合物を含む反応混合物が得られる。得られた芳香族化合物は、クロマトグラフィによる分別等の精製処理により取り出すことができる。また、芳香族化合物が前記式 (G-4) で示される繰り返し単位を有する芳香族化合物である場合、例えば、該反応混合物と貧溶媒とを混合する方法により、目的とする芳香族化合物を析出させ、濾過等の通常分離手段により、芳香族化合物を取り出すことができる。パラジウム等の不純物を取り除くために、塩酸等の酸性溶液で該反応混合物を洗浄した後、目的とする芳香族化合物を取り出してもよい。

25 [実施例]

[0119]

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

30 得られた芳香族化合物が前記式 (G-1) ~ 式 (G-3) で示される芳香族化合物である場合には、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することにより、収率を求めた。得られた芳香族化合物が前記式 (G-4) で示される繰り返し単位を有する芳香族

化合物の場合には、ゲル浸透クロマトグラフィー（以下、GPCと略記する。）により分析し（分析条件は下記のとおり）、分析結果からポリスチレン換算の重量平均分子量（ $M_w$ ）及び数平均分子量（ $M_n$ ）を算出した。

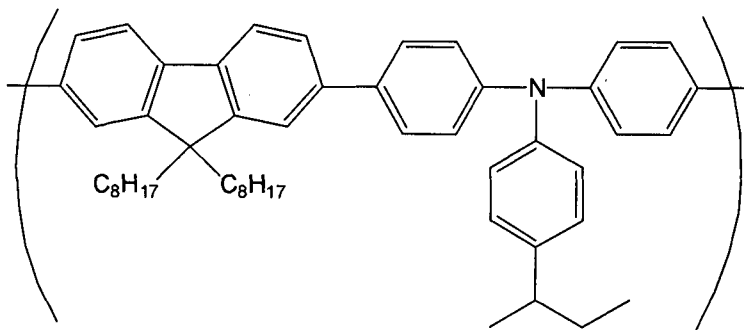
<GPCの分析条件>

- 5 ・GPC測定装置：CTO-20A（株式会社島津製作所製カラムオープン）、SPD-20A（株式会社島津製作所製検出器）
- ・カラム：PLgel 10 $\mu$ m MIXED-B 300 $\times$ 7.5mm（ポリマーラボラトリーズ株式会社製）
- ・カラム温度：40 $^{\circ}$ C
- 10 ・移動相：テトラヒドロフラン
- ・流量：2mL/分
- ・検出：UV検出（波長：228nm）

[0120]

実施例1

- 15 窒素雰囲気下、室温で、冷却装置を備えたガラス製反応容器に、9,9-ジ $n$ -オクチルフルオレン-2,7-ジボロン酸とピナコールとからなるボロン酸エステル体5.98mmol、ビス（4-ブロモフェニル）[4-（メチルプロピル）フェニル]アミン6.00mmol、20重量%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液20mlおよびトルエン110mlを加えた。得られた混合物を攪拌しながら、バス温100 $^{\circ}$ Cで加熱した。該
- 20 混合物に、ビス（ジ-tert-ブチル（4-tert-ブチルフェニル）ホスフィン）ジクロロパラジウム（II）3 $\mu$ molとトルエン12mlとを加えた。得られた混合物を攪拌しながら、バス温度100 $^{\circ}$ Cで加熱し、4時間反応を行い、下記繰り返し構造単位からなる芳香族化合物を含む反応混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量をGPC分析したところ、分子量（ $M_w$ ）は $5.0 \times 10^5$ であった。



25

[0121]

実施例2

- 30 実施例1において、ビス（ジ-tert-ブチル（4-tert-ブチルフェニル）ホスフィン）ジクロロパラジウム（II）に代えて、ビス（ジ-tert-ブチル（4-メ

チルフェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (I I) を用いた以外は実施例1と同様に実施し、芳香族化合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量 (Mw) は  $4.5 \times 10^5$  であった。

[0122]

5 実施例3

実施例1において、ビス (ジ-tert-ブチル (4-tert-ブチルフェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (I I) に代えて、ビス (ジ-tert-ブチル (2-ナフチル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (I I) を用いた以外は実施例1と同様に実施し、芳香族化合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量 (Mw) は  $4.3 \times 10^5$  であった。

10

[0123]

実施例4

実施例1において、ビス (ジ-tert-ブチル (4-tert-ブチルフェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (I I) に代えて、ビス (ジ-tert-ブチル (4-フルオロフェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (I I) を用いた以外は実施例1と同様に実施し、芳香族化合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量 (Mw) は  $3.0 \times 10^5$  であった。

15

[0124]

実施例5

実施例1において、ビス (ジ-tert-ブチル (4-tert-ブチルフェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (I I) に代えて、ビス (ジ-tert-ブチル (4-トリフルオロメトキシフェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (I I) を用いた以外は実施例1と同様に実施し、芳香族化合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量 (Mw) は  $3.1 \times 10^5$  であった。

20

[0125]

実施例6

実施例1において、ビス (ジ-tert-ブチル (4-tert-ブチルフェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (I I) に代えて、ビス (ジ-tert-ブチル (2-メトキシフェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (I I) を用いた以外は実施例1と同様に実施し、芳香族化合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量 (Mw) は  $7.4 \times 10^4$  であった。

30

[0126]

実施例7

実施例1において、ビス (ジ-tert-ブチル (4-tert-ブチルフェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (I I) に代えて、ビス (ジシクロヘキシル (2-メトキシフェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (I I) を用いた以外は実施例1と同様に

35

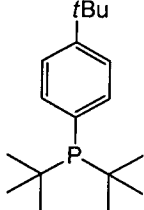
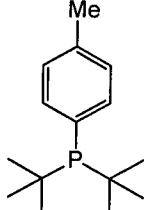
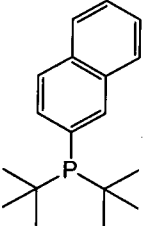
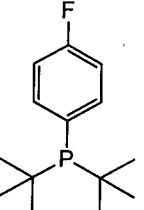
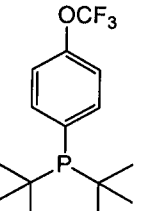
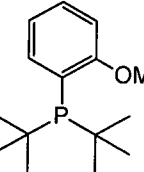
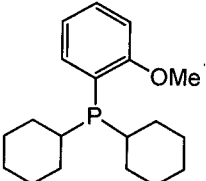
実施し、芳香族化合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量 ( $M_w$ ) は  $1.5 \times 10^5$  であった。

[0127]

5 下記表 1 に実施例 1～7 で用いたホスフィン化合物の構造式と得られた芳香族化合物の分子量 ( $M_w$ ) を示す。

[0128]

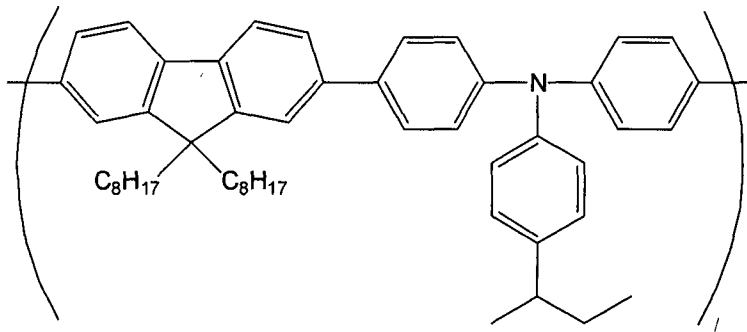
[表 1]

実施例	ホスフィン化合物の構造式	芳香族化合物の分子量 (Mw)
1		$5.0 \times 10^5$
2		$4.5 \times 10^5$
3		$4.3 \times 10^5$
4		$3.0 \times 10^5$
5		$3.1 \times 10^5$
6		$7.4 \times 10^4$
7		$1.5 \times 10^5$

[0129]

実施例 8

5 窒素雰囲気下、室温で、冷却装置を備えたガラス製反応容器に、9, 9-ジ-*n*-オクチルフルオレン-2, 7-ジボロン酸とピナコールとからなるボロン酸エステル体 5. 9 mmol、ビス(4-ブロモフェニル) [4-(メチルプロピル)フェニル] アミン 6. 00 mmol、20 重量%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液 20 ml およびトルエン 110 ml を加えた。得られた混合物を攪拌しながら、バス温 100°C で加熱した。該混合物に、ビス(ジシクロヘキシル(4-*tert*-ブチルフェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II) 3 μmol とトルエン 12 ml とを加えた。得られた混合物を攪拌しながら、バス温度 100°C で加熱し、4 時間反応を行い、下記繰り返し構造単位からなる芳香族化合物を含む反応混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量を GPC 分析したところ、分子量 (Mw) は  $2.2 \times 10^5$  であった。



[0130]

15 下記表 2 に実施例 8 で用いたホスフィン化合物の構造式と得られた芳香族化合物の分子量 (Mw) を示す。

[表 2]

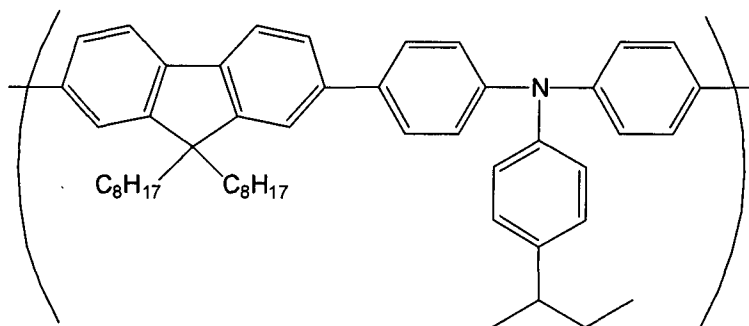
実施例	ホスフィン化合物の構造式	芳香族化合物の分子量 (Mw)
8		$2.2 \times 10^5$

[0131]

20 実施例 9

窒素雰囲気下、室温で、冷却装置を備えたガラス製反応容器に、9, 9-ジ-*n*-オクチルフルオレン-2, 7-ジボロン酸とピナコールとからなるボロン酸エステル体 5. 9 mmol、ビス(4-ブロモフェニル) [4-(メチルプロピル)フェニル] アミン 6.

0.0 mmol、20重量%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液20 mlおよびトルエン110 mlを加えた。得られた混合物を攪拌しながら、バス温100℃で加熱した。該混合物に、ビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II) 3 μmolとトルエン12 mlを加えた。得られた混合物を攪拌しながら、バス温度100℃で3時間反応を行い、下記繰り返し構造単位からなる芳香族化合物を含む反応混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量をGPC分析したところ、分子量(Mw)は $3.2 \times 10^5$ であった。



[0132]

## 10 実施例10

実施例9において、ビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)に代えて、ビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジエチルフェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)を用いた以外は実施例9と同様に実施し、芳香族化合物を含む混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量(Mw)は $2.3 \times 10^5$ であった。

[0133]

## 15 実施例11

実施例9において、ビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)に代えて、ビス(ジ-tert-ブチル((1,1':3',1''-テルフェニル)-5'-イル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)を用いた以外は実施例9と同様に実施し、芳香族化合物を含む混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量(Mw)は $2.3 \times 10^5$ であった。

[0134]

## 20 実施例12

実施例9において、ビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)に代えて、ビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジメトキシフェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)を用いた以外は実施例9と同様に実施し、芳香族化合物を含む混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量(Mw)は $2.6 \times 10^5$ であった。

30 [0135]

## 実施例 13

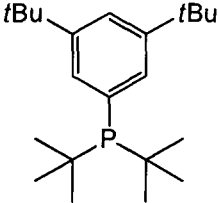
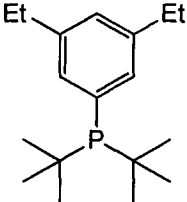
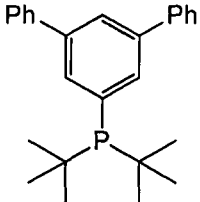
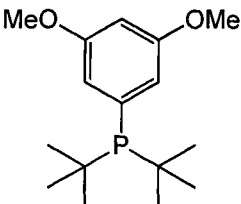
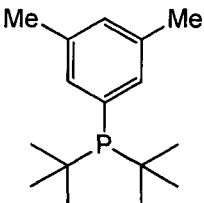
5 実施例9において、ビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)に代えて、ビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)を用いた以外は実施例9と同様に実施し、芳香族化合物を含む混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量(Mw)は $2.8 \times 10^5$ であった。

[0136]

下記表3に実施例9~13で用いたホスフィン化合物の構造式と得られた芳香族化合物の分子量(Mw)を示す。

10 [0137]

[表 3]

実施例	ホスフィン化合物の構造式	芳香族化合物の分子量 (Mw)
9		$3.2 \times 10^5$
10		$2.3 \times 10^5$
11		$2.3 \times 10^5$
12		$2.6 \times 10^5$
13		$2.8 \times 10^5$

[0138]

## 実施例 14

- 5 実施例 1 において、ビス (ジ-tert-ブチル (3, 5-ジ-tert-ブチル) フェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (II) に代えて、ビス (ジ-tert-ブチル (3-(tert-ブチル) フェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (II) を用いた以外は実施例 9 と同様に 2 時間反応を行い、芳香族化合物を含む混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量 (Mw) は  $2.7 \times 10^5$  であった。

10

[0139]

## 実施例 15

実施例 9 において、ビス (ジ-tert-ブチル (3, 5-ジ-tert-ブチル) フェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (II) に代えて、ビス (ジ-tert-ブチル (4-(メトキシ) フェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (II) を用いた以外は実施例 9 と同様に 4 時間反応を行い、芳香族化合物を含む混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量 (Mw) は  $2.6 \times 10^5$  であった。

[0140]

## 実施例 16

実施例 9 において、ビス (ジ-tert-ブチル (3, 5-ジ-tert-ブチル) フェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (II) に代えて、ビス (ジ-tert-ブチル (4-(tert-ブチル) フェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (II) を用いた以外は実施例 9 と同様に 4 時間反応を行い、芳香族化合物を含む混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量 (Mw) は  $2.5 \times 10^5$  であった。

[0141]

## 15 実施例 17

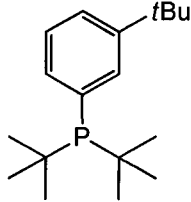
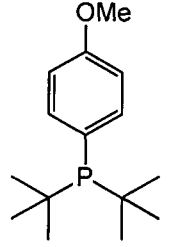
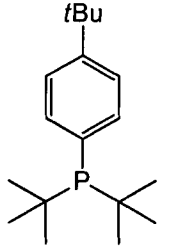
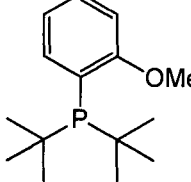
実施例 9 において、ビス (ジ-tert-ブチル (3, 5-ジ-tert-ブチル) フェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (II) に代えて、ビス (ジ-tert-ブチル (2-(メトキシ) フェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (II) を用いた以外は実施例 9 と同様に 3 時間反応を行い、芳香族化合物を含む混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量 (Mw) は  $6.0 \times 10^4$  であった。

[0142]

下記表 4 に実施例 14 ~ 17 で用いたホスフィン化合物の構造式と得られた芳香族化合物の分子量 (Mw) を示す。

[0143]

[表 4]

実施例	ホスフィン化合物の構造式	芳香族化合物の分子量 (Mw)
14		$2.7 \times 10^5$
15		$2.6 \times 10^5$
16		$2.5 \times 10^5$
17		$6.0 \times 10^4$

[0144]

## 5 実施例18

実施例9において、ビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)に代えて、ビス(ジシクロヘキシル(3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)を用いた以外は実施例9と同様に6時間反応を行い、芳香族化合物を含む混合物を得た。

10 得られた芳香族化合物の分子量(Mw)は $1.0 \times 10^5$ であった。

[0145]

## 実施例19

実施例9において、ビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)に代えて、ビス(ジシクロヘキシル

15 (4-(メトキシ)フェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)を用いた以外は

実施例 9 と同様に 4 時間反応を行い、芳香族化合物を含む混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量 (Mw) は  $1.5 \times 10^5$  であった。

[0146]

実施例 20

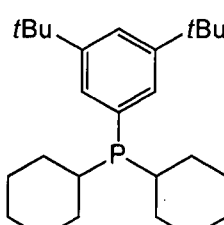
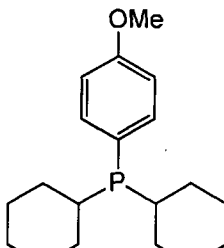
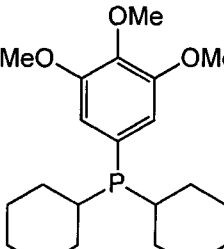
- 5 実施例 9 において、ビス (ジ-tert-ブチル (3, 5-ジ-tert-ブチル) フェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (II) に代えて、ビス (ジシクロヘキシル (3, 4, 5-トリ-メトキシ) フェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (II) を用いた以外は実施例 9 と同様に 4 時間反応を行い、芳香族化合物を含む混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量 (Mw) は  $1.1 \times 10^5$  であった。

10 [0147]

下記表 5 に実施例 18 ~ 20 で用いたホスフィン化合物の構造式と得られた芳香族化合物の分子量 (Mw) を示す。

[0148]

[表 5]

実施例	ホスフィン化合物の構造式	芳香族化合物の分子量 (Mw)
18		$1.0 \times 10^5$
19		$1.5 \times 10^5$
20		$1.1 \times 10^5$

15

[0149]

実施例 21

実施例9において、ビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)に代えて、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)1.5 $\mu\text{mol}$ および3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスホニウムテトラフルオロボレート6 $\mu\text{mol}$ を用いた以外は実施例9と同様に3時間反応を行い、芳香族化合物を含む混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量(Mw)は3.4 $\times 10^5$ であった。

[0150]

#### 比較例1

実施例9において、ビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)に代えて、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)1.5 $\mu\text{mol}$ およびトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート6 $\mu\text{mol}$ を用いた以外は実施例9と同様に6時間反応を行い、芳香族化合物を含む混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量(Mw)は2.8 $\times 10^4$ であった。

[0151]

#### 実施例22

実施例9において、ビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)に代えて、酢酸パラジウム3 $\mu\text{mol}$ および3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスホニウムテトラフルオロボレート6 $\mu\text{mol}$ を用いた以外は実施例9と同様に5時間反応を行い、芳香族化合物を含む混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量(Mw)は3.2 $\times 10^5$ であった。

[0152]

#### 比較例2

実施例9において、ビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)に代えて、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)1.5 $\mu\text{mol}$ および2-ジシクロヘキシルホスフィノー2',6'-ジメトキシビフェニル6 $\mu\text{mol}$ を用いた以外は実施例9と同様に6時間反応を行い、芳香族化合物を含む混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量(Mw)は1.2 $\times 10^4$ であった。

[0153]

下記表5に実施例21~22および比較例1、2で用いたホスフィン化合物の構造式と得られた芳香族化合物の分子量(Mw)を示す。

[0154]

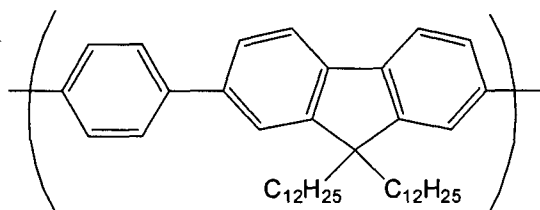
[表6]

実施例	パラジウム化合物	ホスフィン化合物の構造式	芳香族化合物の分子量(Mw)
2 1	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$		$3.4 \times 10^5$
比較例 1	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$		$2.8 \times 10^4$
2 2	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$		$3.2 \times 10^5$
比較例 2	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$		$1.2 \times 10^4$

[0155]

実施例 2 3

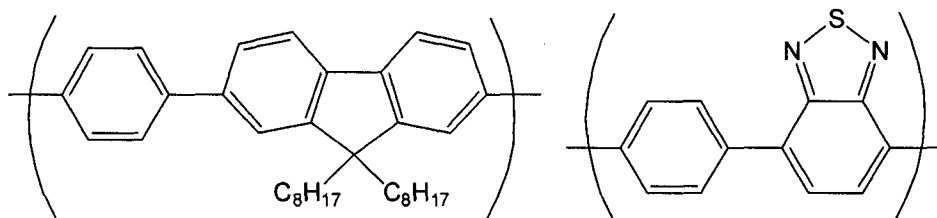
- 5 窒素雰囲気下、室温で、冷却装置を備えたガラス製反応容器に、ベンゼン-1,4-ジボロン酸とピナコールとからなるボロン酸エステル体  $5.97 \text{ mmol}$ 、2,7-ジブromo-9,9-ジ-n-ドデシルフルオレン  $6.00 \text{ mmol}$ 、20重量%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液  $20 \text{ ml}$  およびトルエン  $110 \text{ ml}$  を加えた。得られた混合物を攪拌しながら、バス温  $100^\circ\text{C}$  で加熱した。該混合物に、ビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-(tert-ブチル)フェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)  $3 \mu\text{mol}$  とトルエン  $12 \text{ ml}$  とを加えた。得られた混合物を攪拌しながら、バス温度  $100^\circ\text{C}$  で8時間反応を行い、下記繰り返し構造単位からなる芳香族化合物を含む反応混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量をGPC分析したところ、分子量(Mw)は  $3.5 \times 10^5$  であった。



[0156]

## 実施例 24

- 5 窒素雰囲気下、室温で、冷却装置を備えたガラス製反応容器に、ベンゼン-1,4-ジ  
 ボロン酸とピナコールとからなるボロン酸エステル体 6.00 mmol、2,7-ジブロ  
 モ-9,9-ジ-n-オクチルフルオレン 4.50 mmol、4,7-ジブロモ-2,1,  
 3-ベンゾチアジアゾール 1.50 mmol、20 重量%水酸化テトラエチルアンモニウ  
 ム水溶液 20 ml およびトルエン 110 ml を加えた。得られた混合物を攪拌しながら、  
 10 バス温 100℃で加熱した。該混合物に、ビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II) 3 μmol とトル  
 エン 12 ml とを加えた。得られた混合物を攪拌しながら、バス温度 100℃で 5 時間反  
 応を行い、下記繰り返し構造単位からなる芳香族化合物を含む反応混合物を得た。得られ  
 15 た芳香族化合物の分子量を GPC 分析したところ、分子量 (Mw) は  $2.3 \times 10^5$  であつた。

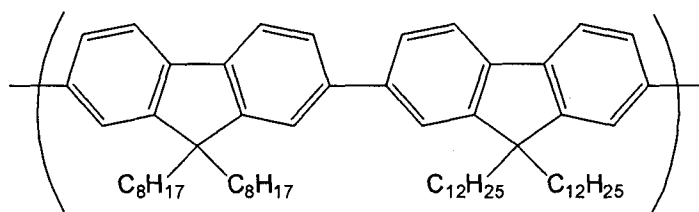


[0157]

## 実施例 25

- 20 窒素雰囲気下、室温で、冷却装置を備えたガラス製反応容器に、9,9-ジ-n-オク  
 チルフルオレン-2,7-ジボロン酸と 1,3-プロパンジオールとからなるボロン酸エ  
 ステル体 5.98 mmol、2,7-ジブロモ-9,9-ジ-n-ドデシルフルオレン 6.  
 00 mmol、Aliquat (登録商標) 336 (Sigma-Aldrich 社製)  
 1.2 mmol、3 mol/L の濃度の炭酸ナトリウム水溶液 12 ml およびトルエン 1  
 10 ml を加えた。得られた混合物を攪拌しながら、バス温 100℃で加熱した。該混  
 25 合物に、ビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II) 3 μmol とトルエン 12 ml とを加えた。得られ  
 た混合物を攪拌しながら、バス温度 100℃で 2 時間反応を行い、下記繰り返し構造単位  
 からなる芳香族化合物を含む反応混合物を得た。得られた芳香族化合物の分子量を GPC

分析したところ、分子量 (Mw) は  $2.3 \times 10^5$  であった。



[0158]

合成例 1 (実施例 1 および 16 で使用した触媒の合成法)

- 5 窒素雰囲気下、滴下ロートを取り付けた反応容器に、1-ブromo-4-tert-ブチルベンゼン (ブロミド化合物) 5.5 mmol およびジエチルエーテル 20 ml を加えた。得られた溶液を  $-10^{\circ}\text{C}$  に冷却した後、n-ブチルリチウム (1.65 M/ヘキサン溶液) 3.4 ml を滴下した。得られた混合物を同温度で 2 時間攪拌した後、ジ-tert-ブチルクロロホスフィン 5.5 mmol をジエチルエーテル 13 ml に溶解させることにより得られた溶液を  $-10^{\circ}\text{C}$  で滴下した。得られた混合物を室温で 3 時間攪拌した。得られた反応混合物を濃縮し、ジ-tert-ブチル (tert-ブチルフェニル) ホスフィンを含む混合物を得た。

- 15 窒素雰囲気下、反応容器に、上記ジ-tert-ブチル (tert-ブチルフェニル) ホスフィンを含む混合物、ジクロロビス (アセトニトリル) パラジウム (II) 0.5 g およびエタノール 30 ml を加えた。得られた混合物を室温で 24 時間攪拌した。得られた反応混合物中に析出した固体をろ過により取り出し、エタノール 12 ml で 3 回洗浄した。得られた固体を  $50^{\circ}\text{C}$  で 3 時間減圧乾燥し、淡黄色固体状のビス (ジ-tert-ブチル (4-tert-ブチルフェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (II) 0.54 g を得た。

- 20  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ : ppm,  $\text{CDCl}_3$  溶媒、TMS 基準)

7.8 (m, 2H), 7.3 (m, 2H), 1.6 (m, 18H), 1.3 (s, 9H)

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\delta$ : ppm,  $\text{CDCl}_3$  溶媒)

52.0

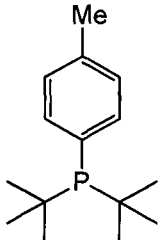
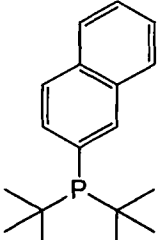
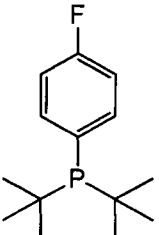
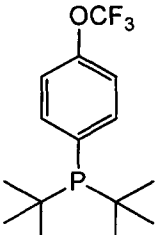
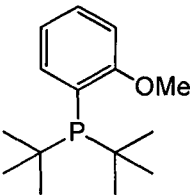
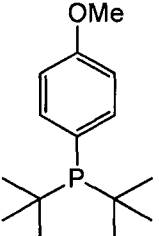
[0159]

- 25 合成例 2~7 (実施例 2~6 および 15、17 で使用した触媒の合成法)

実施例 2~6 および 15~17 で用いたホスフィン化合物に対応するブロミド化合物を原料に使用した以外は実施例 26 と同様に実験を行い、目的とする塩化パラジウム錯体を合成した。得られた錯体の  $^1\text{H}$  および  $^{31}\text{P-NMR}$  を表 7 に示す。

[0160]

[表 7]

合成例	ホスフィン化合物の構造式	$^1\text{H}$ および $^{31}\text{P}$ -NMRデータ
2		$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 7.8(m, 2H), 7.2(m, 2H), 2.3(s, 3H), 1.6(m, 18H) $^{31}\text{P-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 53.0
3		$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 8.4(m, 1H), 8.0(m, 1H), 7.8(m, 3H), 7.5(m, 2H), 1.7(m, 18H) $^{31}\text{P-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 52.0
4		$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 7.8(m, 2H), 7.0(m, 2H), 1.6(m, 18H) $^{31}\text{P-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 53.0
5		$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 7.9(m, 2H), 7.2(m, 2H), 1.6(m, 18H) $^{31}\text{P-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 53.4
6		$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 7.8(m, 1H), 7.3(m, 1H), 6.9(m, 2H), 3.9(s, 3H), 1.6(m, 18H) $^{31}\text{P-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 38.7
7		$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 7.8(m, 2H), 6.9(m, 2H), 3.8(s, 3H), 1.6(m, 18H) $^{31}\text{P-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 51.9

[0161]

合成例8 (実施例7の触媒の合成法)

窒素雰囲気下、滴下ロートを取り付けた反応容器に、2-ブロモアニソール (ブロミド化合物) 4.3 mmol およびジエチルエーテル 15 ml を加えた。得られた溶液を -10°C に冷却した後、n-ブチルリチウム (1.65 M/ヘキサン溶液) 2.6 ml を滴下した。得られた混合物を同温度で3時間攪拌した後、クロロジシクロヘキシルホスフィン 4.3 mmol をジエチルエーテル 13 ml に溶解させることにより得られた溶液を -10°C で滴下した。得られた混合物を室温で3時間攪拌した。得られた反応混合物を濃縮し、ジシクロヘキシル (2-メトキシフェニル) ホスフィンを含む混合物を得た。

窒素雰囲気下、反応容器に、上記ジシクロヘキシル (2-メトキシフェニル) ホスフィンを含む混合物、ジクロロビス (アセトニトリル) パラジウム (II) 0.4 g およびエタノール 30 ml を加えた。得られた混合物を室温で24時間攪拌した。得られた反応混合物中に析出した固体をろ過により取り出し、エタノール 12 ml で3回洗浄した。得られた固体を 50°C で3時間減圧乾燥し、淡黄色固体状のビス (ジシクロヘキシル (2-メトキシフェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (II) 0.74 g を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (δ: ppm, CDCl<sub>3</sub> 溶媒, TMS 基準)

7.5 (m, 1H), 7.4 (m, 1H), 7.0 (m, 1H), 3.9 (s, 3H), 2.6 (m, 2H), 2.1 (m, 2H), 1.1-1.9 (m, 18H)

<sup>31</sup>P-NMR (δ: ppm, CDCl<sub>3</sub> 溶媒)

23.0

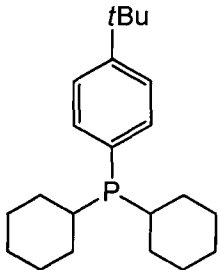
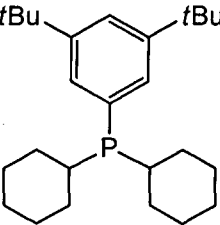
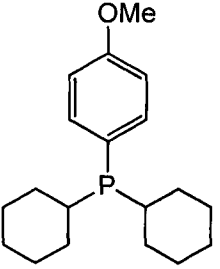
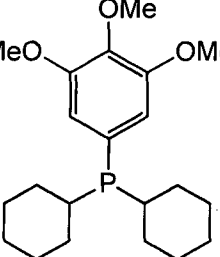
[0162]

合成例9、合成例10、実施例26、実施例27 (実施例8および18~20の触媒の合成法)

実施例8および18~20で用いたホスフィン化合物に対応するブロミド化合物を原料に使用した以外は実施例33と同様に実験を行い、目的とする塩化パラジウム錯体を合成した。得られた錯体の <sup>1</sup>H および <sup>31</sup>P-NMR を表8に示す。

[0163]

[表8]

合成例	ホスフィン化合物の構造式	$^1\text{H}$ および $^{31}\text{P}$ -NMRデータ
9		$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 7.5(m, 2H), 7.4(m, 2H), 2.6(m, 2H), 2.1(m, 2H), 1.6-1.9(m, 8H), 1.1-1.5(m, 10H), 1.3(s, 9H) $^{31}\text{P-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 27.0
実施例 26		$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 7.5(m, 2H), 7.4(s, 1H), 2.6(m, 2H), 2.1(m, 2H), 1.6-1.9(m, 8H), 1.6(s, 3H), 1.1-1.1(m, 10H), 1.3(s, 9H) $^{31}\text{P-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 29.6
合成例 10		$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 7.5(m, 2H), 6.9(m, 2H), 3.8(s, 3H), 2.4(m, 2H), 2.2(m, 2H), 1.6-1.9(m, 8H), 1.6(s, 3H), 1.2-1.9(m, 18H) $^{31}\text{P-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 50.3
実施例 27		$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 6.9(m, 2H), 3.90(s, 3H), 3.88(s, 6H), 2.6(m, 2H), 2.1(m, 2H), 1.6-1.9(m, 8H), 1.1-1.9(m, 10H) $^{31}\text{P-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 31.4

[0164]

実施例 28 (実施例 9 の触媒の合成法)

窒素雰囲気下、滴下ロートを取り付けた反応容器に、1-ブロモ-3, 5-ジ-tert-ブチルベンゼン (ブロミド化合物) 5.5 mmol およびテトラヒドロフラン 20 ml を加えた。得られた溶液を  $-70^\circ\text{C}$  に冷却した後、n-ブチルリチウム (1.65 M/ヘキサン溶液) 3.4 ml を滴下した。得られた混合物を同温度で 1 時間攪拌した後、ジ-tert-ブチルクロロホスフィン 5.5 mmol をテトラヒドロフラン 13 ml に溶解させることにより得られた溶液を  $-70^\circ\text{C}$  で滴下した。得られた混合物を室温で 4 時間攪拌した。得られた反応混合物を濃縮し、ジ-tert-ブチル (3, 5-ジ-tert-ブチル) フェニル) ホスフィンを含む混合物を得た。

窒素雰囲気下、反応容器に、上記ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスフィンを含む混合物、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(I I) 0.6 gおよびエタノール40 mlを加えた。得られた混合物を室温で24時間攪拌した。得られた反応混合物中に析出した固体をろ過により取り出し、エタノール12 mlで3回洗浄した。得られた固体を50°Cで3時間減圧乾燥し、淡黄色固体状のビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(I I) 1.23 gを得た。

<sup>1</sup>H-NMR (δ: ppm, CDCl<sub>3</sub>溶媒、TMS基準)

7.7 (m, 2H), 7.3 (s, 1H), 1.6 (m, 18H), 1.3 (s, 18H)

<sup>31</sup>P-NMR (δ: ppm, CDCl<sub>3</sub>溶媒)

55.0

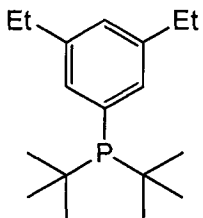
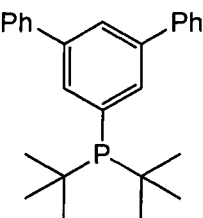
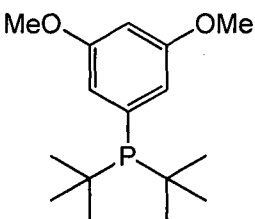
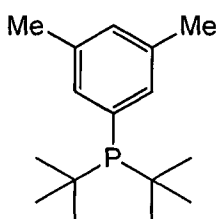
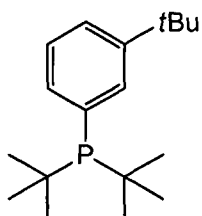
[0165]

実施例29~32、合成例11(実施例10~14の触媒の合成法)

実施例10~14で用いたホスフィン化合物に対応するプロミド化合物を原料に使用した以外は実施例38と同様に実験を行い、目的とする塩化パラジウム錯体を合成した。得られた錯体の<sup>1</sup>Hおよび<sup>31</sup>P-NMRを表9に示す。

[0166]

[表9]

実施例	ホスフィン化合物の構造式	$^1\text{H}$ および $^{31}\text{P}$ -NMRデータ
29		$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 7.5(m, 2H), 7.0(s, 1H), 2.6(quartet, 2H), 1.6(m, 18H), 1.2(t, 3H) $^{31}\text{P-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 53.3
30		$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 8.1(m, 2H), 7.8(m, 1H), 7.7(m, 2H), 7.6(m, 2H), 7.4(m, 4H), 7.3(m, 2H), 1.7(m, 18H) $^{31}\text{P-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 55.3
31		$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 7.0(m, 2H), 7.4(m, 1H), 3.8(s, 3H), 1.6(m, 18H) $^{31}\text{P-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 56.0
32		$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 7.5(m, 2H), 7.0(m, 1H), 2.6(quartet, 2H), 2.3(s, 3H), 1.6(m, 18H) $^{31}\text{P-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 52.6
合成例 11		$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 8.0(m, 1H), 7.6(m, 1H), 7.4(m, 1H), 7.2(m, 1H), 1.6(m, 18H), 1.3(s, 9H) $^{31}\text{P-NMR}$ ( $\delta$ :ppm, $\text{CDCl}_3$ 溶媒, TMS基準): 54.3

[0167]

5 実施例33 (実施例21および22で使用した3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスホニウムテトラフルオロボレータの合成法)

窒素雰囲気下、滴下ロートを取り付けた反応容器に、1-ブロモ-3, 5-ジ-tert-ブチルベンゼン5.5mmolおよびテトラヒドロフラン20mlを加えた。得られ

た溶液を $-70^{\circ}\text{C}$ に冷却した後、*n*-ブチルリチウム (1.65M/ヘキサン溶液) 3.4 ml を滴下した。得られた混合物を同温度で1時間攪拌した後、ジ-tert-ブチルクロロホスフィン 5.5 mmol をテトラヒドロフラン 13 ml に溶解させることにより得られた溶液を $-70^{\circ}\text{C}$ で滴下した。得られた混合物を室温で4時間攪拌した。得られた  
5 反応混合物を濃縮し、ジ-tert-ブチル (3,5-ジ-tert-ブチル) フェニル) ホスフィンを含む混合物を得た。

窒素雰囲気下、反応容器に、上記ジ-tert-ブチル (3,5-ジ-tert-ブチル) フェニル) ホスフィンを含む混合物およびジエチルエーテル 10 ml を加えた。室温でテトラフルオロホウ酸ジエチルエーテル錯体 6.6 mmol を加えて激しく30分攪拌  
10 した。析出した固体をろ過により取り出し、ジエチルエーテル 10 ml で3回洗浄した。得られた固体を $50^{\circ}\text{C}$ で3時間減圧乾燥し、白色固体状の3,5-ジ-tert-ブチル) フェニル) ホスホニウム テトラフルオロボレート 1.53 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ : ppm,  $\text{CDCl}_3$  溶媒, TMS 基準)

7.8 (m, 3H), 7.3 (d, 1H), 1.55 (s, 9H), 1.50 (s, 9H),  
15 1.4 (s, 18H)

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\delta$ : ppm,  $\text{CDCl}_3$  溶媒)

42.5

[0168]

#### 実施例 34

冷却装置を取り付けたガラス製反応容器に、ビス (ジ-tert-ブチル (3,5-ジ-tert-ブチル) フェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (II) 0.0042  
20 mmol、4-ブロモ-*m*-キシレン 1.5 mmol、*o*-トリルボロン酸 1.65 mmol、リン酸カリウム 3.0 mmol、トルエン 6 mL および水 1.5 mL を加えた。得られた混合物を $100^{\circ}\text{C}$ で3時間加熱攪拌した。得られた反応混合物を室温まで冷却し、  
25 水 20 mL を加え、ジエチルエーテル 20 mL で2回抽出した。得られた有機層を混合し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、溶液を得た。この溶液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで、収率 96% で2,4,2'-トリメチルビフェニルを得た。

[0169]

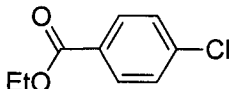
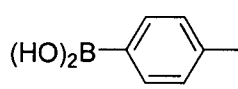
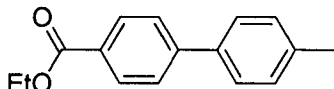
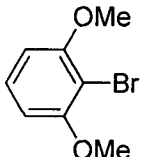
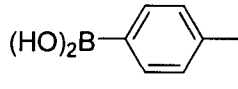
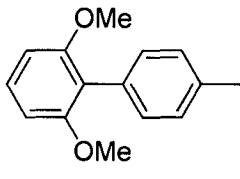
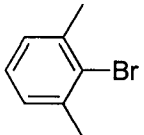
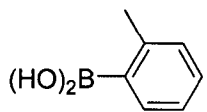
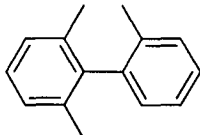
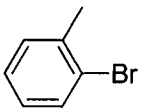
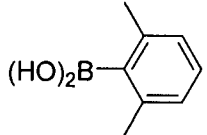
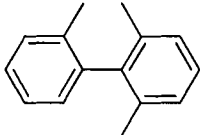
#### 実施例 35~38

冷却装置を取り付けたガラス製反応容器に、ビス (ジ-tert-ブチル (3,5-ジ-tert-ブチル) フェニル) ホスフィン) ジクロロパラジウム (II) 0.0015  
30 mmol、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド 0.3 mmol、表 10 に示す化合物 (1) 1.5 mmol、表 10 に示す化合物 (2) 1.65 mmol、炭酸ナトリウム 3.0 mmol、トルエン 6 mL および水 1.5 mL を加えた。得られた混合物を $100^{\circ}\text{C}$   
35 で3時間加熱攪拌した。得られた反応混合物を室温まで冷却し、水 20 mL を加え、ジエチ

ルエーテル20mLで2回抽出した。得られた有機層を混合し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、目的とする化合物(3)を含む溶液を得た。化合物(3)の収率は、得られた溶液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することにより求めた。結果を表10に示す。

5 [0170]

[表10]

実施例	化合物(1)	化合物(2)	化合物(3)	収率 (%)
35				67
36				98
37				91
38				100

[0171]

実施例3-9

10 冷却装置を取り付けたガラス製反応容器に、酢酸パラジウム 0.0015mmol、3,5-ジー(tert-ブチル)フェニル)ホスホニウムテトラフルオロボレート0.0030mmol、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド0.3mmol、オートリルプロミド 1.5mmol、2,6-ジメチルフェニルboron酸 1.65mmol、炭酸ナトリウム3.0mmol、トルエン6mLおよび水1.5mLを加えた。得られた混合物を100℃で3時間加熱攪拌した。得られた反応混合物を室温まで冷却し、水20mLを加え、ジエチルエーテル20mLで2回抽出した。得られた有機層を混合し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、溶液を得た。この溶液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで、2,4,2'-トリメチルビフェニルを収率91%で得た。

[0172]

20 比較例3

実施例50において、3, 5-ジ-tert-ブチルフェニルホスホニウムテトラフルオロボレートに代えて、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 6'-ジメトキシビフェニル0.3mmolを用いた以外は、実施例50と同様に実施し、2, 4, 2'-トリメチルビフェニルを収率47%で得た。

5 [0173]

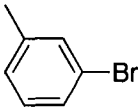
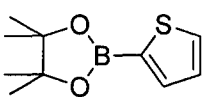
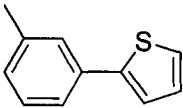
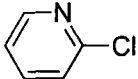
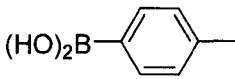
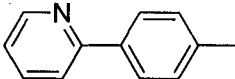
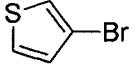
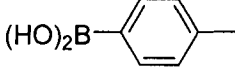
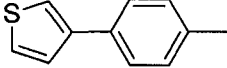
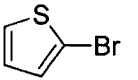
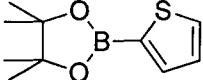
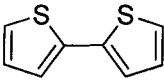
実施例40~43

冷却装置を取り付けたガラス製反応容器に、ビス(tert-ブチル(3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)0.0075mmol、表11に示す化合物(1)1.5mmol、表11に示す化合物(2)1.65mmol、リン酸カリウム3.0mmol、トルエン6mLおよび水1.5mLを加えた。得られた混合物を100°Cで3時間加熱攪拌した。得られた反応混合物を室温まで冷却し、水20mLを加え、ジエチルエーテル20mLで2回抽出した。得られた有機層を混合し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、目的とする化合物(3)を含む溶液を得た。化合物(3)の収率は、得られた溶液を濃縮し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することにより求めた。結果を表11に示す。

15

[0174]

[表11]

実施例	化合物(1)	化合物(2)	化合物(3)	収率 (%)
40				98
41				94
42				95
43				89

[0175]

実施例44

20 冷却装置を取り付けたガラス製反応容器に、ビス(tert-ブチル(3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)0.015mmol、3-プロモピリジン1.5mmol、2-チオフェンボロン酸ピナコールエステル2.25mmol、リン酸カリウム3.0mmol、トルエン6mLおよび水1.5mLを加えた。得られた混合物を100°Cで3時間加熱攪拌した。得られた反応混合物を室

温まで冷却し、水20mLを加え、ジエチルエーテル20mLで2回抽出した。得られた有機層を混合し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、溶液を得た。この溶液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで、3-(2-チエニル)ーピリジンを収率96%で得た。

5 [0176]

#### 実施例45

冷却装置を取り付けたガラス製反応容器に、ビス(ジ-tert-ブチル(3,5-ジ-tert-ブチル)フェニル)ホスフィン)ジクロロパラジウム(II)0.015mmol、3-ブロモチオフェン1.5mmol、3-ピリジンボロン酸2.25mmol、リン酸カリウム3.0mmol、n-ブタノール4mLを加えた。得られた混合物を100°Cで4時間加熱攪拌した。得られた反応混合物を室温まで冷却し、水20mLを加え、ジエチルエーテル20mLで2回抽出した。得られた有機層を混合し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、溶液を得た。この溶液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで、3-(3-チエニル)ーピリジンを収率100%で得た。

15

#### 産業上の利用可能性

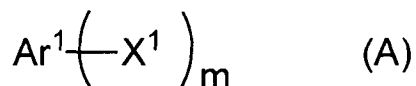
[0177]

本発明によれば、芳香族化合物を製造することが可能である。

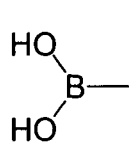
請求の範囲

[請求項1]

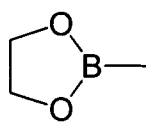
5 式(A)



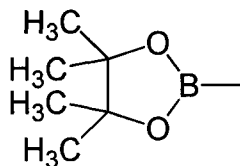
(式中、X<sup>1</sup> は、式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)または(6)で示される基



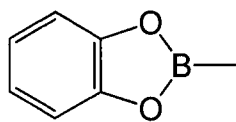
(1)



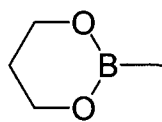
(2)



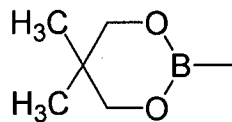
(3)



(4)



(5)



(6)

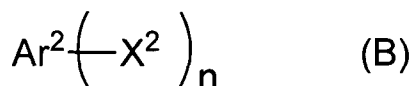
10

15

20

を表わし、Ar<sup>1</sup> は、炭素数6～36の1価または2価の芳香族炭化水素基を表わし、m は、1または2を表す。当該芳香族炭化水素基に含まれる炭素原子は、ヘテロ原子またはカルボニル基で置き換わっていてもよく、当該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールシクロアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいシリル基、アシル基、炭素原子-窒素原子二重結合を部分構造として有する基、酸イミド基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシ基、シアノ基またはニトロ基で置換されていてもよい。)で示される化合物と、

式(B)

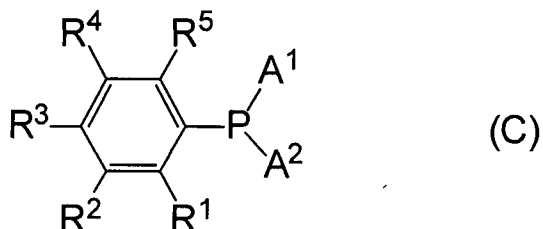


25

(式中、X<sup>2</sup> は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキルスルホニルオキシ基、フッ

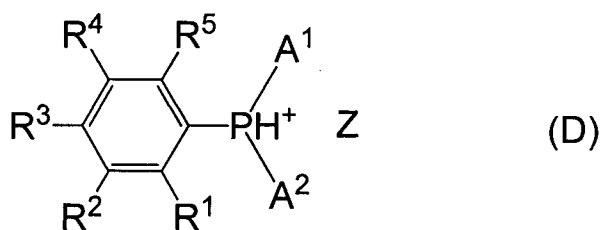
素置換アルキルスルホニルオキシ基またはアリールスルホニルオキシ基を表わし、 $A r^2$  は、炭素数6～36の1価または2価の芳香族炭化水素基を表わし、 $n$ は、1または2を表す。当該芳香族炭化水素基に含まれる炭素原子は、ヘテロ原子またはカルボニル基で置き換わっていてもよく、当該芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、フッ素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールシクロアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいシリル基、アシル基、炭素原子-窒素原子二重結合を部分構造として有する基、酸イミド基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、シアノ基またはニトロ基で置換されていてもよい。）

で示される化合物とを、式 (C)



(式中、 $A^1$  および  $A^2$  はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～20の飽和脂環式炭化水素基を表わす。 $R^1$  および  $R^5$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基または炭素数3～20のシクロアルコキシ基を表わし、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数3～20のシクロアルコキシ基、炭素数1～20のフルオロアルコキシ基、炭素数3～30のフルオロシクロアルコキシ基、または、炭素数6～20のアリール基を表わす。ただし、 $R^1 \sim R^5$  のすべてが同時に水素原子を表わすことはない。また、 $R^2$ と $R^3$ とが結合して、それらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、 $R^3$ と $R^4$ とが結合して、それらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。)

で示されるホスフィンおよび式 (D)



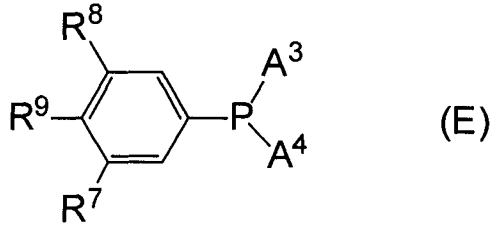
(式中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^1 \sim R^5$ は前記と同じ意味を表し、 $Z$ は陰イオン表す。)

で示されるホスホニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種のホスフィン化合物、塩基、パラジウム化合物、並びに、非プロトン性有機溶媒の存在下に混合する工程を含む

ことを特徴とする芳香族化合物の製造方法。

[請求項 2]

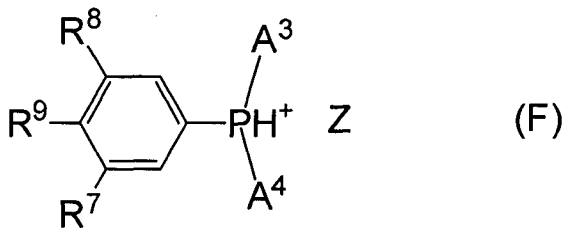
ホスフィン化合物が、式 (E)



(式中、 $A^3$  および  $A^4$  はそれぞれ独立に、炭素数 1～20 のアルキル基または炭素数 6～20 の飽和脂環式炭化水素基を表わす。 $R^7$  および  $R^8$  はそれぞれ独立して、フッ素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 3～20 のシクロアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 3～20 のシクロアルコキシ基、炭素数 1～20 のフル

10 オロアルコキシ基または炭素数 6～20 のアリール基を表わし、 $R^9$  は、水素原子、フッ素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 3～20 のシクロアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 3～20 のシクロアルコキシ基、炭素数 1～20 のフルオロアルコキシ基または炭素数 6～20 のアリール基を表わす。)

15 で示されるホスフィンおよび式 (F)



(式中、 $A^3$ 、 $A^4$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $Z$  は前記と同じ意味を表す。)

20 で示されるホスホニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の芳香族化合物の製造方法。

[請求項 3]

$R^7$  および  $R^8$  が、それぞれ独立に、フッ素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 1～6 のフルオロアルコキシ基または炭素数 6～20 のアリール基である請求項 2 に記載の芳香族化合物の製造方法。

25

[請求項 4]

$R^9$  が水素原子である請求項 2 または 3 に記載の芳香族化合物の製造方法。

[請求項 5]

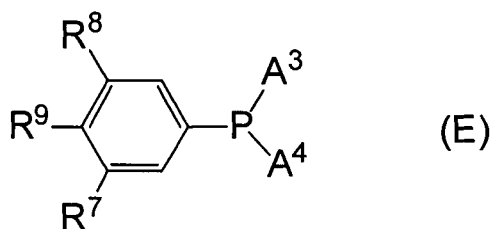
非プロトン性有機溶媒が、エーテル溶媒、芳香族炭化水素溶媒および脂肪族炭化水素溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～4のいずれかに記載の芳香族化合物の製造方法。

[請求項6]

- 5     パラジウム化合物が、パラジウム(0)錯体またはパラジウム(II)錯体である請求項1～5のいずれかに記載の芳香族化合物の製造方法。

[請求項7]

式(E)



10

(式中、A<sup>3</sup>およびA<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基または炭素数6～20の飽和脂環式炭化水素基を表わす。R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>はそれぞれ独立して、フッ素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数3～20のシクロアルコキシ基、炭素数1～20のフル

15     オロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基を表わし、R<sup>9</sup>は、水素原子、フッ素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数3～20のシクロアルコキシ基、炭素数1～20のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基を表わす。)

20

で示されるホスフィン。

[請求項8]

R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>が、それぞれ独立に、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のフルオロアルコキシ基または炭素数6～20のアリール基である請求項7に記載のホスフィン。

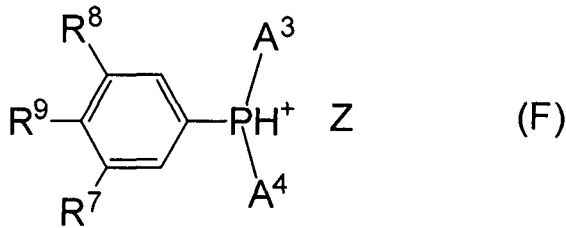
25

[請求項9]

R<sup>9</sup>が水素原子である請求項7または8に記載のホスフィン。

[請求項10]

式(F)



(式中、 $A^3$  および  $A^4$  はそれぞれ独立に、炭素数 1～20 のアルキル基または炭素数 6～20 の飽和脂環式炭化水素基を表わす。 $R^7$  および  $R^8$  はそれぞれ独立して、  
 5 フッ素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 3～20 のシクロアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 3～20 のシクロアルコキシ基、炭素数 1～20 のフル  
 オロアルコキシ基または炭素数 6～20 のアリアル基を表わし、 $R^9$  は、水素原子、フッ  
 素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 3～20 のシクロアルキル基、炭素数 1～  
 10 アルコキシ基または炭素数 6～20 のアリアル基を表わす。 $Z$  は陰イオン表す。)   
 で示されるホスホニウム塩。

[請求項 1 1]

$R^7$  および  $R^8$  が、それぞれ独立に、フッ素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭  
 素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 1～6 のフルオロアルコキシ基または炭素数 6～20  
 15 のアリアル基である請求項 1 0 に記載のホスホニウム塩。

[請求項 1 2]

$R^9$  が水素原子である請求項 1 0 または 1 1 に記載のホスホニウム塩。

[請求項 1 3]

請求項 7～9 のいずれかに記載のホスフィンと第 1 0 族遷移金属化合物とを接触させる  
 20 ことにより得られる遷移金属錯体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069075

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G61/10(2006.01) i, C08G61/12(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G61/10-61/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Bo Lu et al., Application of Dicyclohexyl-(S)-trimethoxyphenyl Phosphine·HBF <sub>4</sub> Salt for the Highly Selective Suzuki Coupling of the C-Cl Bond in $\beta$ -Chlorobutenolides Over the More Reactive Allylic C-O Bond, Chemistry - A European Journal, 2010, pages 6434 to 6437	1, 5-6 2-4, 7-12
X A	Arnald Grabulosa et al., Palladium complexes of bulky ortho-trifluoromethylphenyl-substituted phosphines: Unusually regioselective catalysts for the hydroxycarbonylation and alkoxy carbonylation of alkenes, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, pages 18 to 25	1, 5-6 2-4, 7-12

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 July, 2013 (26.07.13)Date of mailing of the international search report  
06 August, 2013 (06.08.13)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069075

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-277534 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 October 2007 (25.10.2007), entire text & US 2009/0048413 A1 & EP 1997844 A1 & WO 2007/105807 A1 & CA 2644373 A & KR 10-2008-0105107 A & TW 200804452 A	1-12
A	JP 2007-119709 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 May 2007 (17.05.2007), entire text & US 2010/0144999 A1 & EP 1854833 A1 & WO 2006/088217 A1 & CA 2597532 A & KR 10-2007-0108399 A & CN 101160345 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C08G61/10(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C08G61/10-61/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）  
 CAplus/REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	Bo Lu et al., Application of Dicyclohexyl-(S)-trimethoxyphenyl Phosphine·HBF <sub>4</sub> Salt for the Highly Selective Suzuki Coupling of the C-Cl Bond in β-Chlorobutenolides Over the More Reactive Allylic C-O Bond, Chemistry - A European Journal, 2010, 6434-6437 頁	1, 5-6 2-4, 7-12
X A	Arnald Grabulosa et al., Palladium complexes of bulky ortho-trifluoromethylphenyl-substituted phosphines: Unusually regioselective catalysts for the hydroxycarbonylation and	1, 5-6 2-4, 7-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー  
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 26.07.2013	国際調査報告の発送日 06.08.2013
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 松本 淳	4 J	5 0 8 0
	電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	alkoxycarbonylation of alkenes, Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, 2010, 18-25 頁	
A	JP 2007-277534 A (住友化学株式会社) 2007.10.25, 全文 & US 2009/0048413 A1 & EP 1997844 A1 & WO 2007/105807 A1 & CA 2644373 A & KR 10-2008-0105107 A & TW 200804452 A	1-12
A	JP 2007-119709 A (住友化学株式会社) 2007.05.17, 全文 & US 2010/0144999 A1 & EP 1854833 A1 & WO 2006/088217 A1 & CA 2597532 A & KR 10-2007-0108399 A & CN 101160345 A	1-12