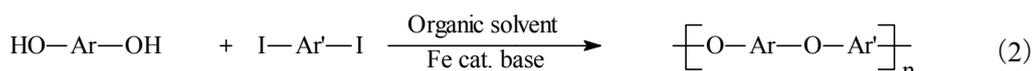
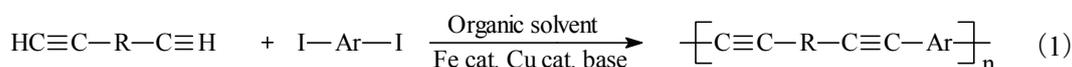


鉄触媒クロスカップリング反応による重縮合

群馬大院工 米山 賢、佐々木健斗

【要旨】 鉄触媒を用いた重縮合によるポリアルキン、ポリエーテルの合成をそれぞれ検討した。その結果、4,4'-ジアセチレンジフェニルエーテルと 1,6-ビス(4-ヨードフェノキシ)ヘキサンを用いた、あるいは、1,7-オクタジインと 1,3-ジヨードベンゼンを用いたポリアルキンの反応では、鉄触媒として Fe(acac)₃ を 10mol%用いて NMP 中 200°C で反応させる事により目的のポリアルキンを得ることができた。また、ビスフェノール A と 1,3-ジヨードベンゼンからのポリエーテルの合成では、鉄触媒として FeCl₃ を 20mol%、配位子として 2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン(TMHD) を 40mol%用いて DMF 中 170°C で反応させることで目的のポリエーテルを得ることができた。鉄触媒を用いても重縮合が起こり、ポリマーを得ることが出来ることが分かった。

【緒言】 遷移金属触媒クロスカップリング反応は有機合成において有力な合成方法の一つである。従来の反応では Pd 触媒が用いられてきたが、毒性と価格の点で問題があり、経済的で環境調和な金属触媒を用いる検討がなされている。その様な金属触媒の中で、毒性が低く価格の安い Fe 触媒が注目され、アルキンと芳香族ハロゲン化物あるいはフェノール類と芳香族ハロゲン化物とのカップリング反応が報告されている^{1,2)}。本研究では、このような Fe 触媒クロスカップリング反応を利用してポリアルキンあるいはポリエーテルの新規な合成方法について検討した (式 1, 2)。



【実験】 **ポリアルキンの合成:** 両モノマー(2mmol)、Fe(acac)₃(0.2mmol)、CuI(0.2mmol)、Cs₂CO₃ (4mmol)、NMP(5ml)を秤量し、窒素雰囲気下、140°Cで24時間反応させた。反応後、反応溶液をメタノールに投入し、析出物をメタノールで洗浄し、減圧乾燥することで目的のポリマーを得た。**ポリエーテルの合成:** 両モノマー(1mmol)、FeCl₃(0.2mmol)、TMHD(0.4mmol)、Cs₂CO₃(2mmol)、DMF(1ml)を秤量し、窒素雰囲気下で反応させた。反応後、反応溶液を酸性メタノールに投入し、析出物をメタノールで洗浄し、減圧乾燥することで目的のポリマーを得た。

【結果・考察】

ポリアルキンの合成(scheme 1): 4,4'-ジアセチレンジフェニルエーテルと 1,3-ジヨードベンゼンを用いてポリアルキンの合成を NMP 中 140°C で 24 時間行った。その結果、収率 98%でポリマーが得られたが、高い剛直性のために適当な溶媒に不溶であり、詳細

な構造確認が困難であった。そこでモノマーの片方を 1,3-ジヨードベンゼンから柔軟な脂肪族鎖を有する 1,6-ビス(4-ヨードフェノキシ)ヘキサンへ変更し同様に重合を行った。その際の反応温度を重合時間 24h で検討したところ、温度の上昇とともに得られたポリマーの収率は上昇し、140°C以上では定量的な収率となった。粘度も温度とともに上昇した。今回用いたシリコンオイルの使用限界温度が 200°Cであるために、以降の重合温度は 200°Cとせざるを得なかった。次に、用いる鉄触媒量について検討した

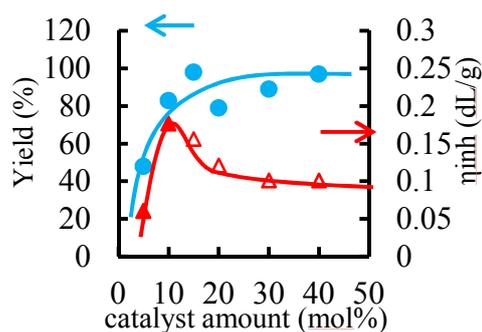


Figure 1. Effect of catalyst amount on polymerization of 1,6-bis(4-iodophenoxy)hexane and 4,4'-diacetylenediphenyl ether in NMP at 200°C for 24h under N₂.

(Fig. 1)。触媒量を 5mol% から 10mol% へ増加させるに従い収率が増加し、10mol%以上ではポリマーが定量的に得られた。それに対して、得られたポリマーの粘度は、触媒量が 5mol%から 10mol%へ増加すると上昇したが、10mol%を超えると反対に低下してしまっ。これは、過剰量の触媒により架橋反応が起こり、生成したポリマーが硫酸に溶解しにくくなり、見かけ上の粘度が低下したためである。このようにして得られたポリマーの構造確認を NMR により試みたが、導入した脂肪族鎖鎖長では十分な柔軟性をポリマーに付与することが難しく、得られたポリマーは適当な溶媒に溶解することが出来なかった。

そこで、1,7-オクタジインと 1,3-ジヨードベンゼンを用いて脂肪族-芳香族ポリアルキンの合成を試みた。200°Cにおける反応時間を検討したところ、目的のポリマーが 6h 以上反応させることで定量的に得られ、その粘度は 24h で最も高く 0.08dl/g となった。しかし、このポリマーも適当な有機溶媒に溶解せず、溶解性が低いものであった。

ポリエーテルの合成(scheme 2) : C-O カップリング反応によるポリエーテルの合成をビスフェノール A と 1,3-ジヨードベンゼンを用いて検討した。まず非プロトン性有機溶媒を用いて重合を行ったところ(Table 1)、NMP 以外ではポリマーが得られ、特に DMF を用いた場合には、分子量分布が狭く分子量の高いポリマーを得られた。

Table 1. Synthesis of polyether in various organic solvent ^{a)}

Solvent	Yield (%)	M _n ^{b)}	PDI ^{b)}
DMF	87	3,400	1.12
DMAc	38	900	2.62
NMP	trace	-	-
DMSO	90	1,200	3.12

a) Condition : bisphenol A (1mmol), 1,3-diiodobenzene (1mmol), FeCl₃(0.2mmol), Cs₂CO₃(2mmol), 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptanedione(TMHD) (0.4mmol) organic solvent(1ml), at 150°C, for 24h, under nitrogen.

b) The gel permeation chromatography (GPC) was performed to measure the molecular weight. Estimated by GPC calibrated on polystyrene standards.

次に、DMF を用いて Fe 触媒・塩基・配位子について検討を行った(Table 2)。3種類の塩基 (Cs_2CO_3 , K_2CO_3 , $t\text{-BuOK}$) を用いて重合したところ (Entries 1-3)、 Cs_2CO_3 が最適な塩基であることが分かった。これは、Cs イオンの半径が 1.84 \AA とカリウムイオンの半径(1.38 \AA)よりも大きく、イオンが解離しやすく反応性が高くなったためと考えられる。また $t\text{-BuOK}$ は強塩基であるために、配位子 TMHD 中の高い酸性度の α -水素と反応し配位子の構造を変化させ、必要な鉄錯体を形成できないためと考えられる。配位子を TMHD から N,N,N',N' -テトラメチルエチレンジアミン(TEMDA)に変更、または、配位子を用いないで重合を試みたが、収率・粘度ともに減少してしまった (Entries 4,5)。また、これまでに C-C/C-O カップリング反応で有効性が報告されている鉄触媒を用いたが、目的のポリマーがほとんど得られなかった (Entries 6,7)。以上より触媒として FeCl_3 、塩基として Cs_2CO_3 、配位子として TMHD を用いた場合のみ重合が進行し、目的のポリエーテルが得られることがわかった。

Table 2. Synthesis of Polyether with various Fe catalyst, base and ligand. ^{a)}

Entry	Fe cat.	Ligand	Base	Yield (%)	M_n ^{b)}
1	FeCl_3	TMHD	Cs_2CO_3	87	3,400
2	FeCl_3	TMHD	K_2CO_3	54	1,200
3	FeCl_3	TMHD	$t\text{-BuOK}$	trace	-
4	FeCl_3	TEMDA	Cs_2CO_3	31	1,500
5	FeCl_3	-	Cs_2CO_3	trace	-
6	FeCl_2	TEMDA	Cs_2CO_3	-	-
7	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	-	Cs_2CO_3	trace	-

a) Condition : bisphenol A (1mmol), 1,3-diiodobenzene (1mmol), Fe cat. (0.2mmol), base(2mmol), ligand(0.4mmol) DMF(1ml), at 150°C , for 24h, under nitrogen.

b) Estimated by gel permeation chromatography (GPC) calibrated on polystyrene standards.

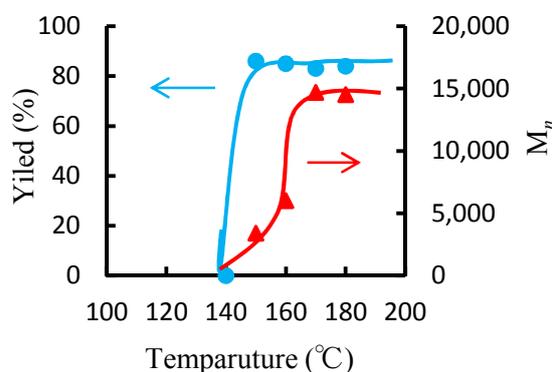


Figure 2. Effect of temperature on polymerization of bisphenol A and 1,3-diiodobenzene in DMF for 24h under N_2 .

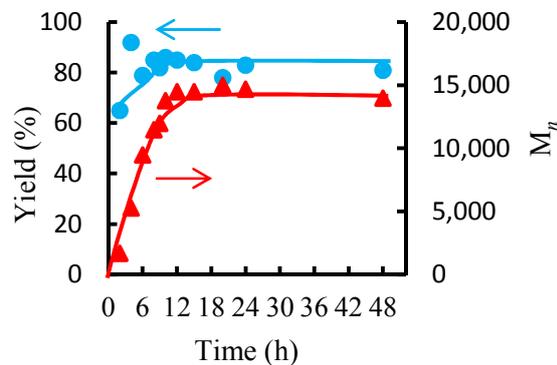


Figure 3 Effect of reaction time on polymerization of bisphenol A and 1,3-diiodobenzene in DMF at 170°C under

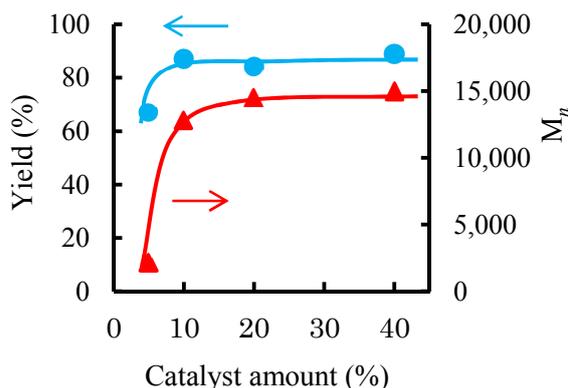


Figure 4. Effect of catalyst amount on polymerization of bisphenol A and 1,3-diiodobenzene in DMF at 170°C for 12h under N₂.

Table 3. Optimum conditions for the polymerization of bisphenol A and 1,3-diiodobenzene.

Reaction condition	
Solvent	DMF
Catalyst	FeCl ₃
Base	Cs ₂ CO ₃
Reaction temperature	170°C
Reaction time	12h
Catalyst amount	20mol%

Fig.2 に示すように、オイルバスが 150°C 以上でほぼ定量的にポリマーが得られた。その際に得られたポリマーの数平均分子量は 150°C から 170°C へ変化させると上昇し、それ以降は一定となった。そこでオイルバスの温度を 170°C とし、他の重合条件を検討することとした。Fig.3 に異なる反応時間で反応させた際に得られるポリマーの収率と分子量を示す。得られたポリマーの収率は重合時間が 2h では低い、それ以降は 80% 程度であった。数平均分子量は 2h から段々と上昇し、12h で 15,000 程度となった。そのためこの重合に必要な反応時間としては 12h である事が分かった。

最後に、この重合系において触媒量について検討した(Fig.4)。得られるポリマーの収率は、触媒量が 5mol% では中程度(67%)であったが、10mol% 以降ではほぼ定量的にポリマーが得られた。得られるポリマーの数平均分子量は 5mol% ~ 20mol% にかけて上昇し、20mol% 以降は一定であった。以上のように、この系では触媒量が 20mol% で反応が十分に進行することが分かった。

以上の様々な重合条件を検討した結果、ポリエーテルの合成では、触媒や塩基、重合温度、重合時間の影響を強く受けることがわかった。この際得られた最適重合条件を Table 3 にまとめる。この条件で、数平均分子量約 15,000 のポリエーテルがほぼ定量的に得られた。

【結論】 Fe 触媒によるカップリング反応を用いて 2 種類のポリマーの合成について検討した。その結果、ポリアルキンの合成では、目的の反応は進行したが、ジアルキンと二ハロゲン化物とから得られたポリマーは剛直であり、詳細な構造の検討が困難であった。それに対して、ポリエーテルの合成では、反応温度、反応時間、触媒等に制限があるものの、目的の反応が進行して分子量 15,000 程度のポリエーテルが得られた。

参考文献

- 1) C. M. R. Volla and P. Vogel, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 5961
- 2) O. Bistri, A. Correa, and C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 586.