

## ギ酸を CO 源とするカップリング反応による ポリアセチルケトンの合成

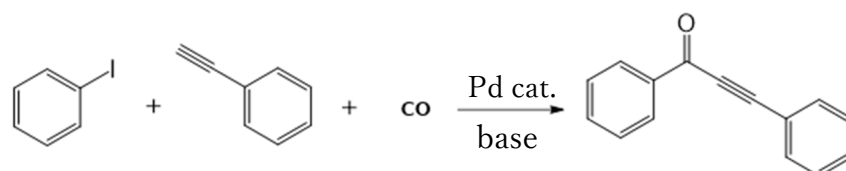
群馬大院理工 ○小泉舜、山延健、米山賢

### 要旨

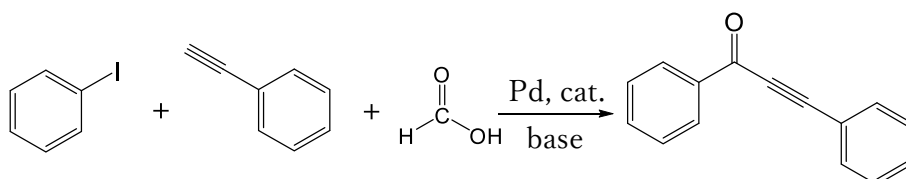
カルボニル菌頭カップリング反応は、パラジウム触媒と塩基の作用により、カルボニルを介してハロゲン化アリールと末端アルキンをカップリングさせる化学反応であり、カルボニル源としては、多くの場合、一酸化炭素が用いられている。新たなカルボニル源としてギ酸が用いられるカルボニル菌頭カップリング反応が最近報告された。本研究ではこの反応を高分子合成に活用し、ポリアセチルケトンの合成方法について検討した。その結果、1,4-ジヨードベンゼンと1,7-オクタジインとギ酸をモノマーとして、Pd(OAc)<sub>2</sub>、PPh<sub>3</sub>、Et<sub>3</sub>N、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)の存在下、トルエン中90°Cで反応させることにより目的のポリアセチルケトンが得られることが分かった。

### 1.緒言

カルボニル菌頭カップリングは、パラジウム触媒と塩基の作用により、カルボニルを介してヨウ化アリールと末端アルキンをカップリングさせる化学反応である。その際のカルボニル源としては、多くの場合、毒性の高い一酸化炭素が用いられている (Scheme 1)。最近、新たなカルボニル源としてより毒性の低いギ酸を用いるカルボニル菌頭カップリング反応が報告された (Scheme 2)。<sup>1)</sup>



Scheme 1. Carbonyl Sonogashira coupling reaction with CO



Scheme 2. Carbonyl Sonogashira coupling reaction with formic acid

本研究では、安全性のより高いカルボニル菌頭カップリング反応を高分子合成に活用するポリアセチルケトンの合成について検討した。

### 2.実験

1,4-ジヨードベンゼン(2.0 mmol)、1,7-オクタジイン(2.0 mmol)、ギ酸(4.0 mmol)、

Pd(OAc)<sub>2</sub>(0.06 mmol、3 mol%)、PPh<sub>3</sub>(0.12 mmol、6 mol%)、Et<sub>3</sub>N(4.0 mmol)、トルエン(10 ml)、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)(4.0 mmol)を用いて90 °Cで、24 h 重合を行った。反応溶液をメタノールに投入し、析出した高分子をメタノールにより3時間加熱還流し精製した。収量 0.48g (97%)。固有粘度：0.13 dLg<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30°C)

### 3.結果と考察

モノマーとして1,4-ジヨードベンゼン、1,7-オクタジイン、ギ酸とトリエチルアミンを用いて、重合温度、溶媒量、溶媒の種類、重合時間の検討を行った。その結果を以下に示す。

まず重合温度を室温から110°Cまで変え、重合を行い、得られたポリマーの収率、固有粘度をFig.1に示す。重合温度を室温から上げると、50°Cまではポリマーは得られないが、60°Cからポリマーが得られ、その収率、固有粘度は90°Cまで増加していった。しかし、90°Cよりも温度が上がると収率、固有粘度はともに減少した。これは、触媒として用いたトリエチルアミンの沸点を超えており、触媒反応が機能しなくなるためと考えられる。

反応温度を90°Cとして、溶媒であるトルエンの溶媒量(4-20 ml)の検討を行った。得られたポリマーの収率、固有粘度をFig.2に示す。溶媒量を4mlから20mlまで増加させたところ、いずれも高い収率で生成物が得られ、その粘度は大きく変わる事はなかった。溶媒量10mlの場合は較的収率が高かったため、後使用する溶媒量は10mlとした。

反応温度90°C、溶媒量を10mlにして、溶媒の種類を検討した。得られたポリマーの収率と固有粘度をTable1に示す。トルエンを用いて重合すると良好な収率で生成物が得られた。NMPで重合した際にも良好な収率で生成物を得ることができたが、その粘度は低かった。これは、得られたポリマーが固有粘度測定用の溶媒である濃硫酸へ溶けにくく、固有粘度の値が低くなったと考えられる。DMF、THF、

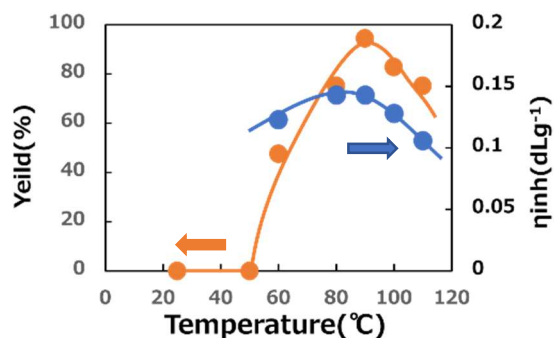


Figure.1 Effect of temperatures on the polymerization of 1,4-diiodobenzene (2.0mmol), 1,7-octadiyne (2.0mmol), and formic acid (4.0mmol)

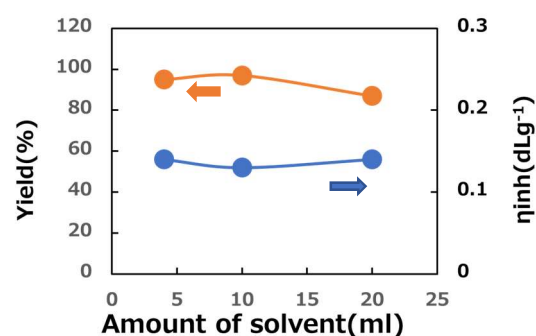


Figure.2 Effect of amount of toluene on the polymerization of 1,4-diiodobenzene (2.0mmol), 1,7-octadiyne (2.0mmol), and formic acid (4.0mmol)

Table 1. Polymerization in various solvents<sup>a)</sup>

| Solvent | Yield(%) | Viscosity(dLg <sup>-1</sup> ) <sup>b)</sup> |
|---------|----------|---------------------------------------------|
| Toluene | 94       | 0.14                                        |
| DMAc    | 34       | 0.04                                        |
| DMF     | 83       | -c)                                         |
| NMP     | 89       | 0.08                                        |
| THF     | 67       | -c)                                         |
| Dioxane | 81       | -c)                                         |

a) Reaction condition : monomer (2.0mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (3mol%), PPh<sub>3</sub> (6mol%), Et<sub>3</sub>N (4.0mmol), HCOOH (4.0mmol), DCC (4.0mmol), solvent (4ml) under N<sub>2</sub> at 90 °C for 24 h. b) Measured at a concentration of 0.5gdL<sup>-1</sup> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 30°C. c) Insoluble in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Dioxaneでは、不溶性のポリマーが生じた。そのため溶媒にはトルエンを選択した。

反応温度90°C、トルエン10mlを使用し、反応時間(24-96h)の検討を行った。得られたポリマーの収率、固有粘度をFig.3に示す。24時間での重合において生成物は収率が高く、72、96時間での収率は100%を超えてしまった。また、固有粘度については、一定の値(0.13dLg<sup>-1</sup>)を示して大きく変わる事はなかった。48時間よりも長い反応時間で収率が100%を超えてしまったのは、重合終盤でギ酸が少なくなり、1,4-ジヨードベンゼン、1,7-オクタジインのみの反応がおこってしまったためと考えられる。

そこで、得られた生成物の構造を確認するため、FT-IR測定を行った(Fig.4)。いずれのIRスペクトルでも、1,4-ジヨードベンゼンに由来するC-I結合(500-600cm<sup>-1</sup>付近)のピークや1,7-オクタジインに由来するC≡C結合(600-700、3270-3340、2100-2260cm<sup>-1</sup>付近)のピークが消失しているが、ケトン基由来のC=O結合(1690-1740cm<sup>-1</sup>付近)のピークも観察されなかった。これは、ギ酸の不足が原因であると考えられ、ギ酸量(4.0-32.0mmol)の検討を行うこととした。その際に得られた生成物のFT-IR測定を行い、そのスペクトルをFig.5に示す。併せてテレフタル酸クロリドと1,7-オクタジインをモノマーとして別途合成したポリアセチルケトンのIRスペクトルも示す。ギ酸を8.0mmol用いて重合して得られた生成物のIRスペクトルでは、ケトン基由来のC=O結合(1690-1740cm<sup>-1</sup>付近)のピークが観察されたが、それ以外の重合ではC=O結合(1690-1740cm<sup>-1</sup>付近)のピークが観察されなかった。このことから、ギ酸を8.0mmol用いて重合した場合のみ目的のポリアセチルケトンが得られていた(収率70.4%、粘度0.05dLg<sup>-1</sup>)。

これは、ギ酸の活性化剤であるN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)の量が大

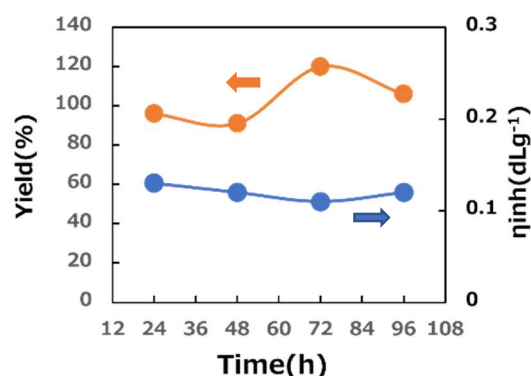


Figure.3 Effect of time on the polymerization of 1,4-diiodobenzene (2.0mmol), 1,7-octadiyne (2.0mmol), and formic acid (4.0mmol)

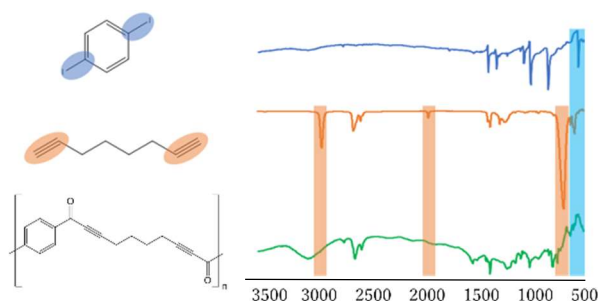


Figure.4 IR spectra of 1,4-diiodobenzene, 1,7-octadiyne, polymer synthesized from 1,4-diiodobenzene(2.0mmol), 1,7-octadiyne(2.0mmol)

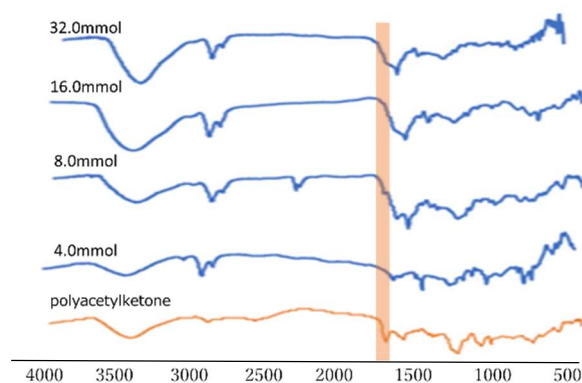


Figure.5 IR spectra of polymers synthesized from 1,4-diiodobenzene (2.0mmol), 1,7-octadiyne (2.0mmol), formic acid (4.0, 8.0, 16.0, and 32.0mmol), polyacetylketone was synthesized by terephthaloyl chloride (2.0mmol) and 1,7-octadiyne (2.0mmol)

きく関係していると考え、ギ酸とDCCの量（1:1モル量で固定）を同時に変化させて重合を検討した（4.0、8.0、32.0mmol）。得られた生成物のIRスペクトルをFig.6に示す。いずれの生成物でもケトン基由来のC=O結合（1690-1740 $\text{cm}^{-1}$ 付近）のピークが観察されなかった。この原因については現在のところ不明である。

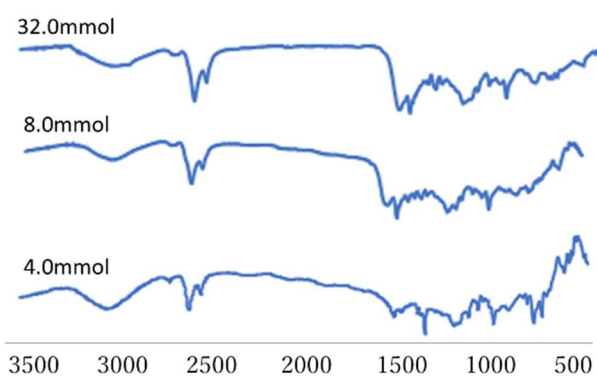


Figure.6 IR spectra of polymers synthesized from 1,4-diiodobenzene (2.0mmol), 1,7-octadiyne (2.0mmol), formic acid:DCC=1:1 (4.0,8.0,and 32.0mmol)

#### 4.結論

1,4-ジヨードベンゼン(2.0mmol)、1,7-オクタジイン(2.0mmol)を用いて様々な重合条件を検討したところ、重合温度：90℃、トルエン：10ml、重合時間：24時間、ギ酸量：8.0mmol、DCC量：4.0mmolで重合することで目的のポリアセチルケトンが得られた。

#### 5.参考文献

1)Peng, Jin-Bao, et al, Org. Lett., 5.17, 3057-3060(2003)