

連鎖反応によって進行する重縮合の開発

(研究課題番号 07805084)

平成7年度～平成8年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))

研究成果報告書

平成9年3月

研究代表者 横澤 勉

はしがき

これまでの高分子合成において、重縮合は逐次的に反応が進行するため生成高分子の分子量規制は困難とされてきた。我々は重縮合が付加重合や開環重合と同様に連鎖的に進行すれば、アニオンまたはカチオンリビング重合のような不安定な生長種を経由しないで容易な重合操作で分子量規制された高分子が得られると考えた。このような連鎖反応で進行する重縮合の成否の鍵は、求核部位と求電子部位を持つモノマーが開始剤と反応した際にもう一方の反応部位をいかに未反応モノマーより活性化するかにある。我々はモノマーの求核部位が反応すると電子求引基が生成し、もう一方の求電子部位が活性化されることを基本戦略として連鎖重縮合可能なモノマーを設計および合成し、連鎖重縮合の概念を一般化することを目的とした。

研究組織

研究代表者：横澤 勉（神奈川大学工学部助教授）

研究分担者：なし

研究経費

平成7年度 1,400千円

平成8年度 600千円

計 2,000千円

研究発表

(1) 学会誌等

Tsutomu Yokozawa and Shin-ichi Horio, "Condensative Chain Polymerization. Chemoselectivity of Aryloxysilane toward Substituted Aromatic Acid Chlorides in a Model Reaction," *Polym. J.*, **28** (7) 633-636 (1996).

(2) 口頭発表

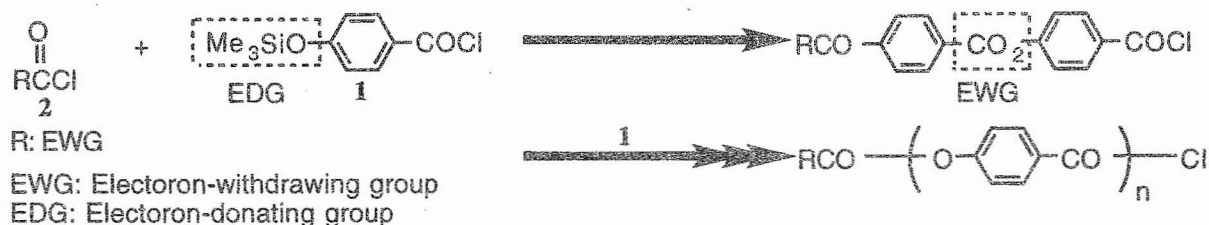
- 1) 石郷岡真吾, 堀尾真一, 横澤 勉, 「トリメチルシリル基を有する芳香族酸塩化物の塩基触媒反応によるポリケトンの合成」, 第44回高分子学会年次大会, 平成7年5月.
- 2) 志村浩一, 横澤 勉, 「CO挿入反応を経由する縮合的連鎖重合の開発. 4-置換ブロモベンゼンとフェノール類とのCO挿入反応選択性」, 第32回有機合成化学協会関東支部シンポジウム (新潟シンポジウム), 平成8年11月.
- 3) 石郷岡真吾, 横澤 勉, 「3-ニトロ-4-トリメチルシリルベンズアルデヒドのフッ化物イオンによる重合挙動」, 日本化学会第72春季年会, 平成9年3月.

研究成果

縮合的連鎖重合による芳香族ポリエステル合成として2種の重合をモデル反応から検討した。ひとつは4-トリメチルシロキシ安息香酸塩化物類のフッ化物イオン触媒による重合、もうひとつは4-ブロモフェノール類のPd触媒存在下のCO挿入重合である。詳細な結果をこの2つに分けて以下に述べる。

4-トリメチルシロキシ安息香酸塩化物類のフッ化物イオン触媒による重合 (添付資料1)

連鎖的に進行する重縮合法を達成するために、モノマーとして1を、開始剤として電子求引基を有する活性な酸塩化物2を設計した。2はカルボニル炭素に電子求引基が結合しているため、*p*位に電子供与基を有する1よりも酸塩化物が活性である。したがって、1は他の1と反応するより2と選択的に反応すると考えられる。さらに、1が2に反応してエステル結合が生成すると、末端の酸塩化物は*p*位の電子求引基のエステル結合によって1の酸塩化物より反応性が高くなり、1はこの末端と反応する。これを繰り返すことによって、連鎖的に重縮合が進行すると期待した。

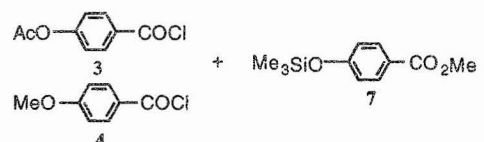


上記重縮合法の生長反応のモデル反応(Scheme 1, 2, 3)についてまず検討し、さらに種々のトリメチルシロキシ安息香酸塩化物を用いてその開始剤存在下での重合挙動を検討した。

1. 4-トリメチルシロキシ安息香酸塩化物の開始剤存在下での重合挙動およびその生長反応のモデル反応

1の開始剤添加による重合の生長反応のモデル反応は、等量の3,4に対して等量の7を種々の条件で反応させて行った。そして、7の転化率、生成物5,6の収率、および反応生成比をガスクロマトグラフィーによって分析した。まず、5,6が可溶性塩化メチレン中で触媒および反応溶液の濃度について検討した(Table 1)。その結果、フッ化物イオンを触媒とすると塩化物イオンの場合より収率および3への反応選択性は高かった。また、低濃度で反応を行うと収率は低下するが、選択性は向上した。次に、KF/18-C-6触媒にお

ける反応を種々の溶媒中で検討した(Table 2)。その結果、DMFやアセトニトリルのような極性溶媒では5の反応生成比が低下し、特にDMFでは副反応が観察された。一方、芳香族炭化水素やエーテル系溶媒では、約90%の選択性で5が生成した。さらに、収率を向上させるため1,2-ジメトキシエタン中で加熱した結果、収率は増加したが5の反応選択性は低下した。Table 1, 2の結果から収率を向上させると選択性が低下するという傾向がみられた。次に実際に1を用いて



Scheme 1

Table 1. Effect of catalyst and concentration

Cat ^{a)}	Conc (M) ^{b)}	Conv (%) ^{c)}	Yield (%) ^{c)}	5 : 6 ^{d)}
KF/18-C-6 ^{d)}	0.67	25	25	74:26
	0.33	21	20	84:16
	0.17	18	15	90:10
KCl/18-C-6 ^{d)}	0.33	12	11	83:17
BTEA-Cl ^{e)}	0.33	14	13	75:25

The reaction was carried out in $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}_2$ at r.t. for 48 h.

a) 10 mol%. b) $[\text{3}]_0=[\text{4}]_0=[\text{7}]_0$.

c) Determined by GC. d) 18-Crown-6. e) Benzyltriethylammonium chloride.

Table 2. Effect of solvent and temperature

Solvent ^{a)}	Temp (°C)	Conv (%) ^{b)}	Yield (%) ^{b)}	5 : 6 ^{b)}
Ph-CH ₃	r.t.	14	11	92:8
THF	r.t.	20	20	88:12
MeOCH ₂ CH ₂ OMe	r.t.	20	20	89:11
	60	48	44	77:23
	100	70	57	64:36
DMF	r.t.	100	31	69:31
CH ₃ CN	r.t.	15	15	80:20
CH ₂ Cl ₂	r.t.	21	20	84:16

The reaction was carried out with 10 mol% of KF/18-C-6 for 48 h.

a) $[\text{3}]_0=[\text{4}]_0=[\text{7}]_0=0.33$ M. b) Determined by GC.

アセトニトリル中室温で開始剤として塩化トリクロロアセチルを用いて重合を行った。その結果、1の転化率は88%であったが、重合中にポリマーが析出した。そこで種々の溶媒を用いて重合溶媒を検討した。しかし、どの場合にも均一系で反応が進行したものがなく、極性の高いアミド系溶媒(HMPA, DMAc, NMP 等)を用いた場合には、開始剤と反応し使用することができなかった。

2. 置換基を有するトリメチルシロキシ安息香酸塩化物の開始剤存在下での重合挙動およびその生長反応のモデル反応

次に、ベンゼン環に置換基を有するトリメチルシロキシ安息香酸塩化物の重合およびその生長反応のモデル反応について検討した。置換基を導入すれば生成するポリマーの分子間距離が長くなり溶解性が増加することが期待できる。またその置換基の及ぼす電子的効果も考えてこの反応を検討した。電子供与基であるMeO基を有するモデル化合物による反応(Scheme 2)では、Scheme 1の反応と比較して収率はわずかに向上したが反応選択性は低下した。次に、電子求引基であるCl基を有するモデル化合物を合成し、そのモデル反応を行った(Scheme 3)。この反応ではガスクロマトグラフィーで分析する際に

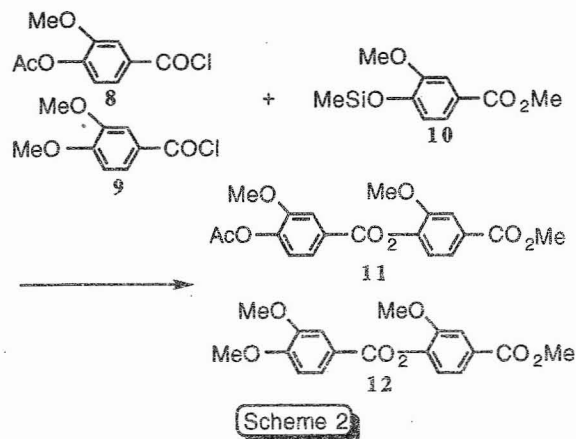


Table 3.

Solvent ^{a)}	Conv (%) ^{b)}	Yield (%) ^{b)}	11 12 ^{b)}
THF	35	29	46:54
CH ₃ CN	33	29	45:55

The reaction was carried out with 10 mol% KF/18-C-6 at r.t. for 48 h.

a) [8]₀=[9]₀=[10]₀=0.33 M. b) Determined by GC.

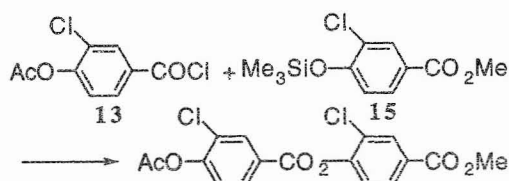


Table 4.

Solv ^{a)}	Conv (%) ^{b)}	Yield (%) ^{b)}
THF	65	64
CH ₃ CN	50	48

The reaction was carried out with 10 mol% of KF/18-C-6 at r.t. for 48h.

a) [13]₀=[15]₀=0.33 M.

b) Determined by GC.

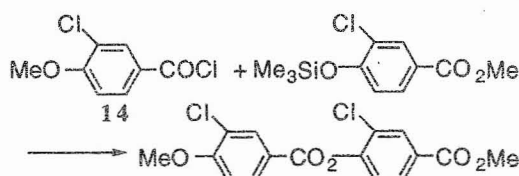


Table 5.

Solv ^{a)}	Conv (%) ^{b)}	Yield (%) ^{b)}
THF	43	42
CH ₃ CN	36	31

The reaction was carried out with 10 mol% of KF/18-C-6 at r.t. for 48 h.

a) [14]₀=[16]₀=0.33 M.

b) Determined by GC.

生成物のピークを分離することができなかったためそれぞれ別の反応を行いその収率を算出した(Table 4, 5)。その結果、それぞれの反応生成物はMeO基を有する化合物のモデル反応よりかなり高収率であった。これら2つのモデル反応から反応の律速段階は触媒によるO-Si結合の切断であり、モノマーの反応性を高めるためにはシロキシ基のo位に電子求引基を有するものが有効であることが明らかになった。また、正確な反応選択性についてはこれらの実験から明らかにできなかったが、同一時間における収率の比較では15はやはり電子求引基を持つ13と速く反応していることがわかった。

Scheme 3のモデル反応の結果が良好だったので、実際に16を用いて電子求引基または電子供与基を有する酸塩化物を開始剤に用いて重合を行い、開始剤を用いない重合と比較した(Fig 1)。重合はいずれの場合も48時間後モノマー16は全て消費した。その結果、電子供与基を有する酸塩化物を開始剤に用いた場合と開始剤を用いない場合の生成したポリマーのGPC溶出曲線は類似性を示したが電子求引基を有する酸塩化物を開始剤に用いた場合はこれらと異なりほぼ同じ大きさの二峰性を示した。これらの結果は次のようなことを示している。即ち電子供与基を有する酸塩化物を用いた重合と開始剤を用いない重合では同一GPC溶出曲線を示したことから、同じ一般的な重縮合が進行していると考えられる。一方、電子求引基を有する酸塩化物を用いた重合では開始剤を用いない重合とほぼ同一時間のピーク以外に低分子側のピークが存在するので、一般的な重縮合以外の

重合が含まれていたことを示している。すなわち、この低分子側のピークは連鎖的重縮合で進行したポリマーの可能性はある。しかし、反応は均一系で進行せずまだ連鎖重縮合の正確な評価を行うことはできなかった。

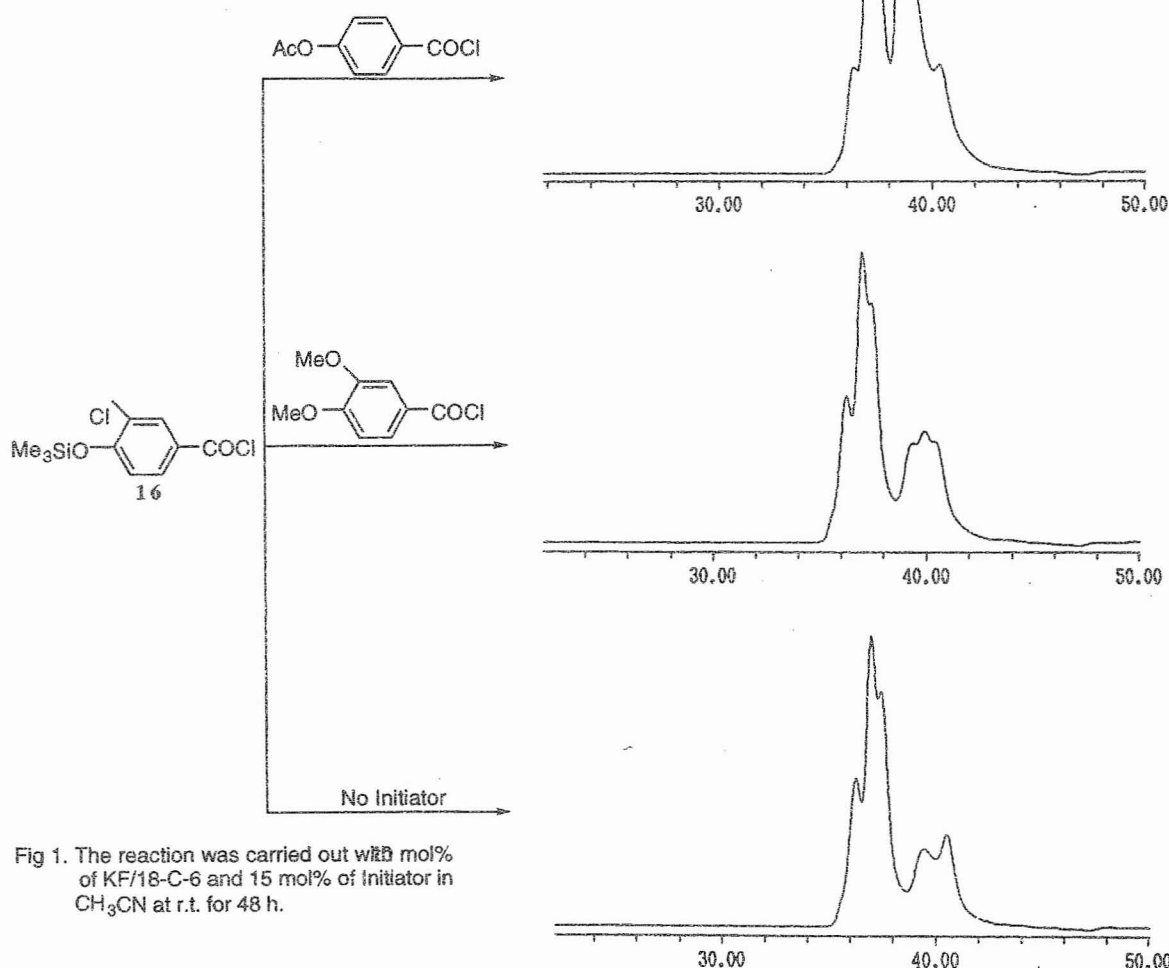
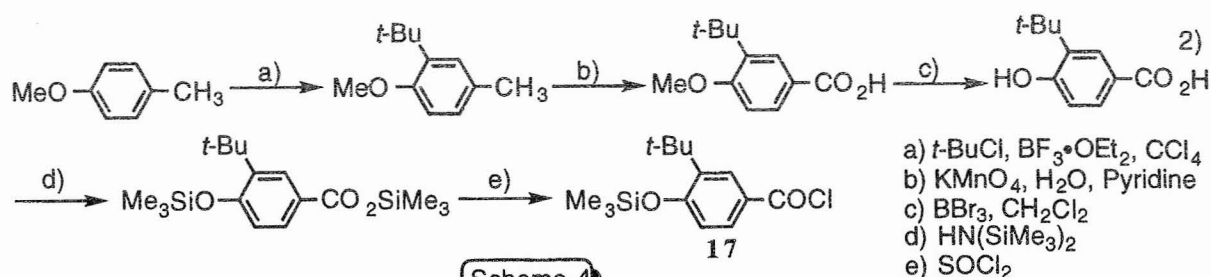


Fig 1. The reaction was carried out with mol% of KF/18-C-6 and 15 mol% of initiator in CH_3CN at r.t. for 48 h.

そこで、かさ高いアルキル基を有する3-*t*-ブチル-4-トリメチルシロキシ安息香酸塩化物**17**を合成し(Scheme 4)、THFおよび塩化メチレン中で開始剤添加による重合を検討した。その結果、どの開始剤を用いた場合にも転化率はそれぞれ40%程度であった。これは、先のモデル反応の結果からもわかるように、*t*-ブチル基の電子供与効果によってO-Si結合が切断されにくくなっていることが考えられる。また生成アニオンの反応における立体障害も理由として考えられる。しかし、反応は均一系で進行しポリマーの溶解性の問題点は解消された。

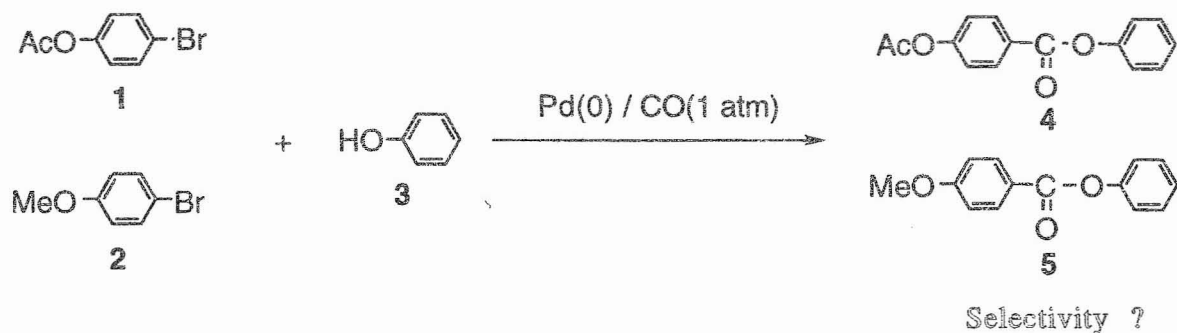


4-ブロモフェノール類のPd触媒存在下のCO挿入重合

一般的にPd錯体触媒による4-置換ブロモベンゼンとアルコールとのCO挿入反応によるエステル化において4-置換ブロモベンゼンのアルコール、アミンに対する反応性はp-位に電子求引基をもつ臭化物が供与基をもつ臭化物より高いことが知られている。しかも、この反応を用いたビスフェノール型の芳香族化合物とジブロモアリアル型の芳香族化合物との逐次重合によるポリエステルの合成は既に報告されている。この反応においてポリマーは高収率で得られており、分子量も比較的高い。

よって、この逐次重合を参考にCO挿入反応を基盤とする縮合的連鎖重合の開発を行うことにした。縮合的連鎖重合は、モノマーがいかに開始剤から生長したポリマーの生長末端と反応するか、すなわちここでは、モノマーがいかにp-位に電子求引基をもつブロモベンゼン類と反応するかが鍵となる。しかし、重合反応だけからモノマーがどの程度モノマーどうしで反応することなく、開始剤から生長したポリマーの生長末端と反応しているかを評価するのは困難である。しかし、実際にどの程度の割合で生長末端と反応しているかを数値として表すことができれば、その結果得られた最適な条件を縮合的連鎖重合に適用できると考えた。そこで、まずはじめに次のような生長反応のモデル反応を検討した(Scheme 3-1)。

Scheme 3-1. Model Reaction

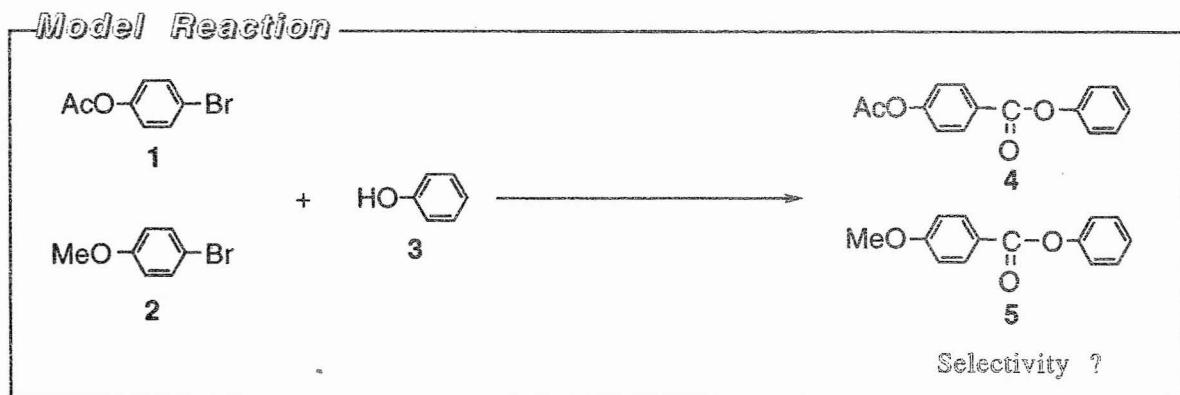
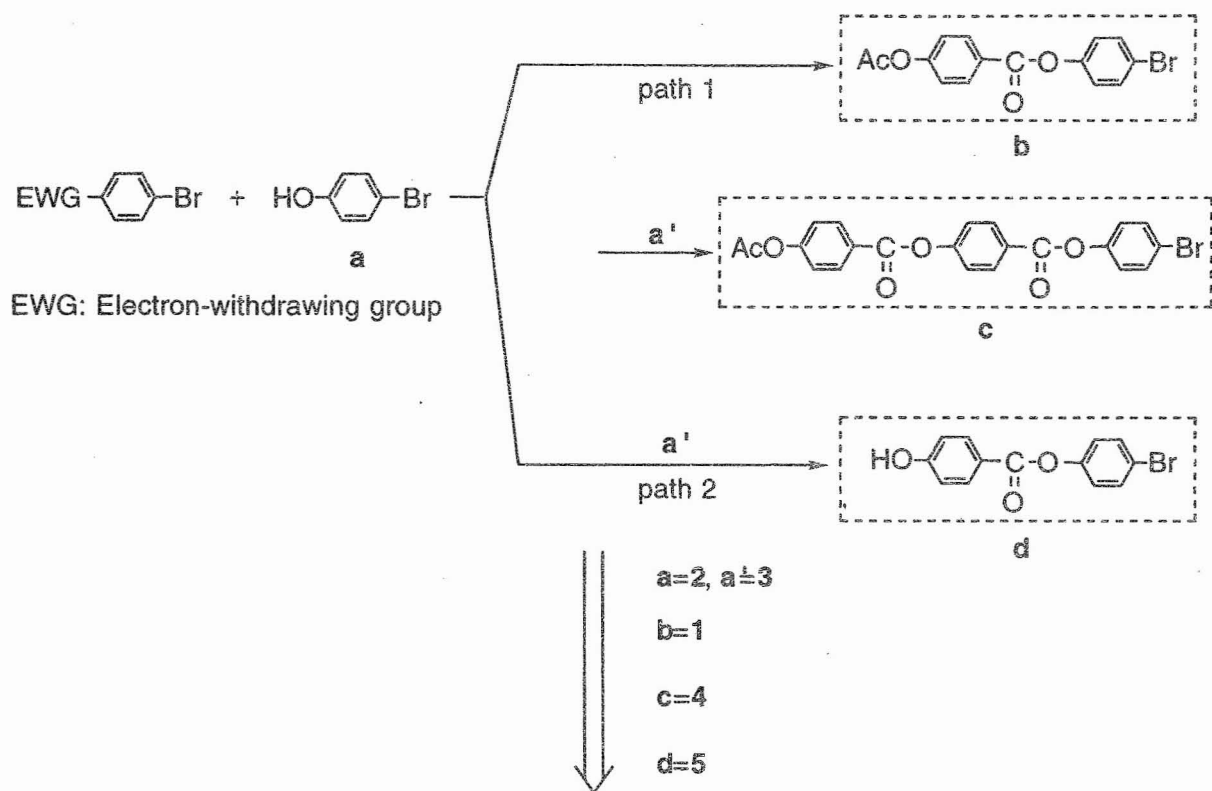


このモデル反応は重合系中に存在すると思われる化合物を簡略化したモデル化合物に置き換えて、モノマーが電子求引基を有するブロモベンゼン(ポリマーの生長末端)及び電子供与基を有するブロモベンゼン(他のモノマー)をどの程度識別して反応するかを調べるのが目的である。具体的に説明すると以下の通りである(Scheme 3-2)。

開始剤添加によるこの重合は、連鎖反応での進行(path 1)と従来の逐次反応(path 2)での進行の二通りが考えられる。path 1において、モノマー(4-ブロモフェノール)aが開始剤と反応して生成する生長種bを酢酸-4-ブロモフェニル(1)、bと反応するモノマーa'をフェノール(3)に置き換え、その反応によって生成するcを4とした。また、path 2において反応されるモノマーaを2、それと反応するモノマーa'を3とし、その反応によって生成するdを5に置き換えた。つまり、モデル反応とは、Pd触媒存在下1、2に3を反応させ、生成する

4、5からpath 1で進行しているか、path 2で進行しているか判断するためのものである。
このモデル反応によって4だけが生成すれば、我々の考えているとおりに縮合的連鎖重合が進行することが示される。

Scheme 3-2



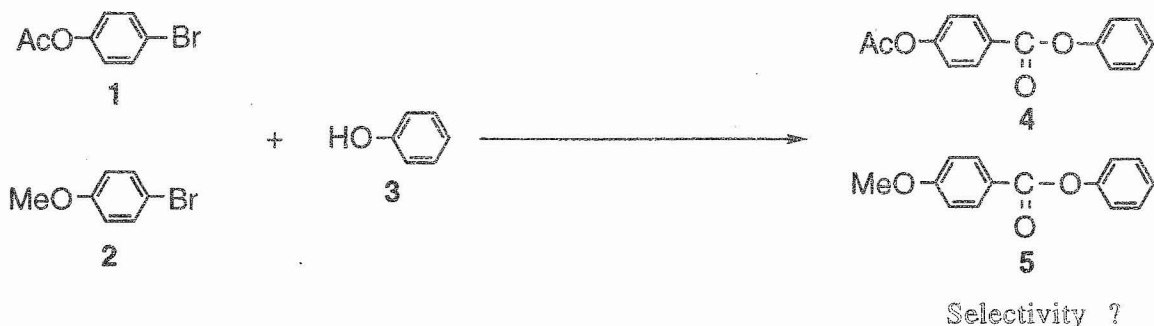
このモデル反応において重合の際にモノマーが

位に電子求引基を有するものと選択的に反応する有効な反応条件を探索し、最終的にここで見いだした最適な反応条件の下、種々のモノマーを用いて縮合的連鎖重合を検討した。

1. p-位に電子求引基をもつブロモベンゼンと供与基をもつブロモベンゼンのフェノールに対するCO挿入反応選択性

生長末端のモデルとして *p*-位に電子求引基をもつ酢酸-4-ブロモフェニル(**1**)、モノマーのモデルとして電子供与基をもつ4-ブロモアニソール(**2**)を用いてモデル反応を行い、フェノール(**3**)に対するCO挿入反応選択性を検討した。

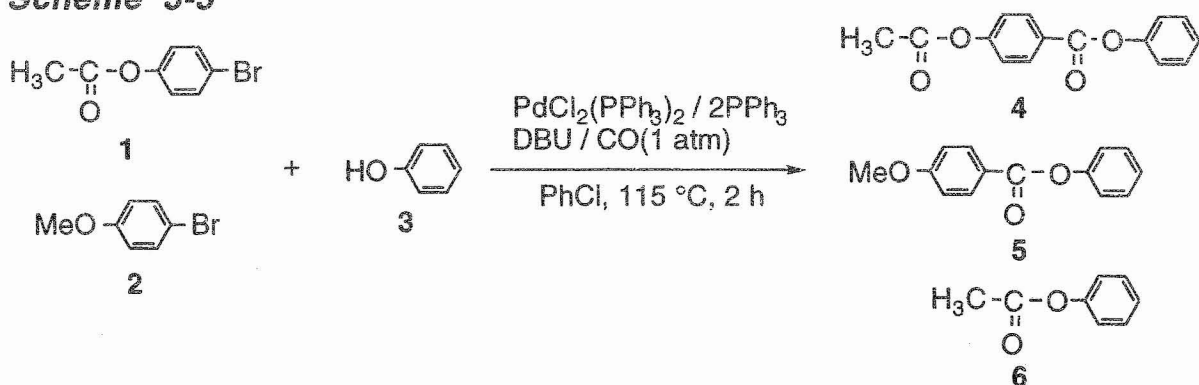
Model Reaction



反応選択性を検討するにあたりガスクロマトグラフィーで生成物の収率を測定しようと考え、まず、このモデル反応で用いる化合物**1**と生成すると予想されるモデル化合物、4-アセトキシ安息香酸フェニル(**4**)および4-メトキシ安息香酸フェニル(**5**)を合成した。

モデル反応は**1**、**2**、**3**を各1等量用いてCO雰囲気下、触媒としてビス(トリフェニルホスフィン)塩化パラジウム(II)、トリフェニルホスフィンを用い、三級アミンとして1,8-ジアザビシクロ-7-ウンデセン(DBU)を加え、クロロベンゼン中、115℃で行った。その結果、生成すると予想されたモデル化合物**4**、**5**の他に**1**と**3**がエステル交換して生成したと思われる酢酸フェニル(**6**)が副生した(Scheme 3-3)。

Scheme 3-3



Tab. 3-1 Model reaction of **3** with **1** or **2**

Conv. (%) ^{a)}	Products	Yield (%) ^{a)}
1 : 96	4	23
2 : 80	5	36
3 : 100	6	41

a) Determined by GC

Scheme 3-4. Ester Exchange Reaction

このエステル交換のためCO挿入反応の反応選択性は確認できなかった。目的とする連鎖重合においてこのエステル交換は重要な問題となる。なぜならばエステル交換が生じることによって開始剤から連鎖重合で生成したポリマー鎖がモノマーのフェノキシドによって切断され、分子量が制御できないだけでなく、交換反応の割合が高くなるにつれ、系中のモノマー濃度が上昇するため逐次重合も併発するからである。

2. エステル交換の抑制

前節では生長末端のモデルとして

p-位に電子求引基をもつ酢酸-4-プロモフェニル(**1**)、モノマーの求電子部位のモデルとして電子供与基をもつ4-プロモアニソール(**2**)を用いてモデル反応を行い、フェノール(**3**)に対するCO挿入反応選択性を検討した。しかし、**1**と**3**のエステル交換反応が生じた。そのため、この交換反応を抑制するため次のような検討を行った。

エステル交換の原因は、反応系中のフェノキシドイオンの濃度の高さに影響すると考えられる。そのため、まずフェノキシドイオンの濃度を低下させるため、DBUの代わりにDBUより塩基性の低い三級アミンを添加して同様に反応を検討した。

Scheme 3-5

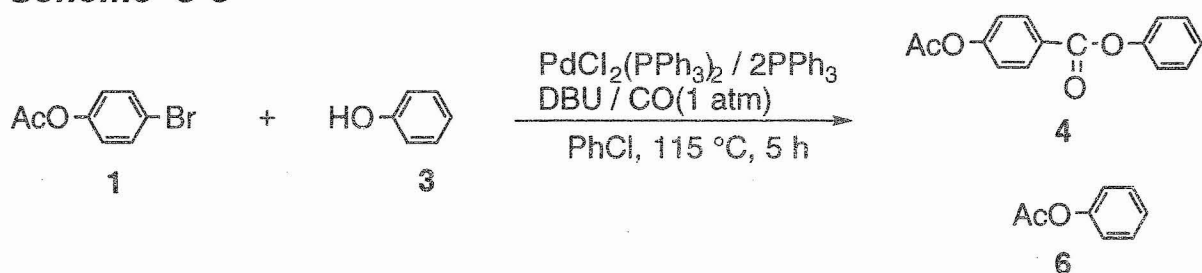


Table 3-2. Effect of amine in model reaction

Amine	Conv. (%) ^{a)}		Yield (%) ^{a)}	
	1	3	4	6
DBU	95	100	15	75
<i>n</i> -Bu ₃ N	82	100	11	43
Et ₃ N	73	85	7	47
Pyridine	20	21	trace	—
2,6-Lutidine	19	19	trace	—

a) Determined by GC

その結果、アミンの塩基性を低下させるとエステル交換の割合は減少したが、**1**、**3**の転化率は低下し、目的とする生成物**4**の収率も同様に低下した。また、トリ-*n*-ブチルアミン、トリエチルアミンを用いたときはわずかながら**4**が得られたのに対して、さらに塩基性の低いピリジン、2,6-ルチジンをを用いたときはエステル交換は抑制されたが**4**がほとんど生成しなかった。以上の結果より三級アミンの塩基性を低下させてエステル交換をある程度抑制することはできるが、それとともにCO挿入反応生成物の収率も低下することがわかった。

三級アミンの検討の結果、エステル交換の抑制が困難であったため、重合末端のモデル化合物を**1**からより重合系に近い安息香酸-4-ブロモフェニル(**7a**)に代え同様なモデル反応を検討した。しかし、この系においてもエステル交換の抑制は不可能であった(Table 3-3, Run 1)。次に反応温度を低下させてエステル交換を抑制しようと考え、反応温度をこれまでの115 °Cから90 °Cに下げて同様にモデル反応を行った。しかし、反応温度を下げてでもエステル交換反応は抑制できず、しかも目的とする生成物**10**の収率も低下した(Table 3-3, Run 2)。次に末端のモデル化合物のハロゲン化アリール部位のフェノールに対する反応性を上げてエステル交換を抑制しようと試みた。一般に臭化アリールよりヨウ化アリールのほうがフェノールに対するCO挿入反応の選択性が高いことが知られている。したがって、安息香酸-4-ヨードフェニル(**7b**)を合成し、これを**7a**の代わりに用いて同様な反応を検討

したが、この系においてもエステル交換の抑制はできず、**7a**を用いたときより**10**の収率は低下した(Table 3-3, Run 3)。そこで立体障害によるエステル交換の抑制を考え、生長末端のモデル化合物のベンゼン環上にメチル基を二つ導入した安息香酸-4-ブromo-2,6-ジメチルフェニル(**7c**)を合成し、これを用いてこれまでと同様なモデル反応を検討した。その結果、エステル交換はかなり抑制でき、**10**と**11**の生成比も向上した(Table 3-3, Run 4)。

Scheme 3-6

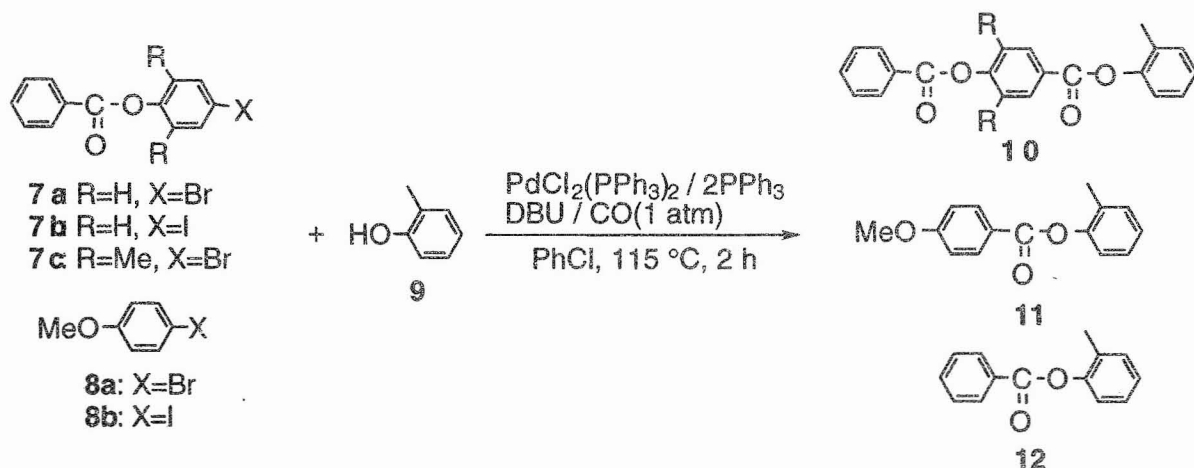


Table 3-3. Depress of ester exchange reaction

Run	Temp. (°C)	Conv. (%) ^{a)}			Yield(%) ^{a)}		
		7	8	9	10	11	12
1	115	7a 89	8a 36	100	25	12	63
2	90	7a 91	8a 36	100	16	7	64
3	115	7b 95	8b : 39	99	15	11	56
4	115	7c 87	8a : 36	100	73	21	6

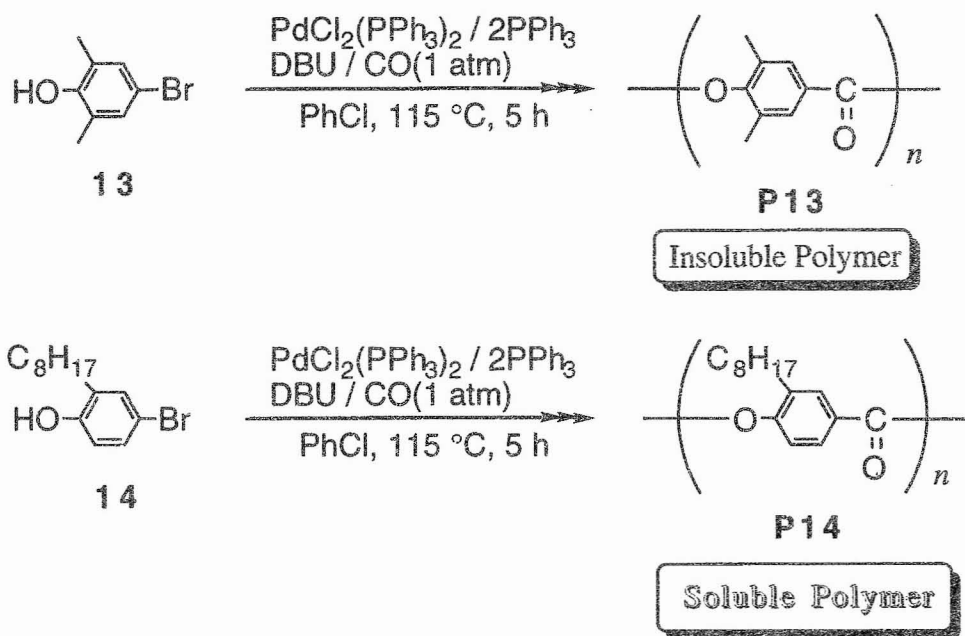
a) Determined by GC.

したがって、モノマーとして4-ブromo-2,6-ジメチルフェノールを用いて重合を検討することに決定した。

3. 4-ブromo-2,6-ジメチルフェノールの単独重合

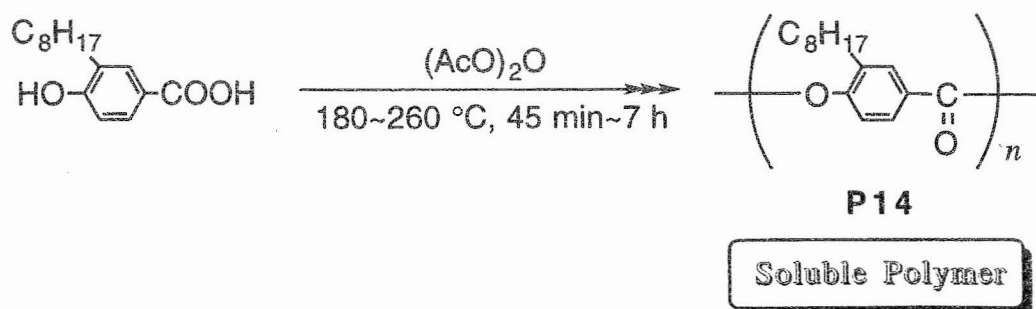
前節ではモデル反応において生じたエステル交換の抑制を行い、立体障害によってこれをほぼ抑制した。本節では4-ブromo-2,6-ジメチルフェノール(**13**)をモノマーとして用いて単独重合を行った。重合は触媒としてビス(トリフェニルホスフィン)塩化パラジウム(II)、トリフェニルホスフィンを用い、三級アミンとしてDBUを加え、クロロベンゼン中、115 °Cで行った。

Scheme 3-7



しかし、得られたポリエステル**P13**は有機溶媒(THF, DMFなど)に不溶であったためGPCによる分子量および分子量分布の測定が不可能であった。そこで、可溶性ポリマーを得るためにモノマーの基本骨格であるブロモフェノールのベンゼン環上に長鎖アルキル基である*n*-オクチル基を導入した4-ブロモ-2-*n*-オクチルフェノール(**14**)をモノマーとして用いることを考えた(Scheme 3-7)。この**14**が重合して得られるポリエステル**P14**は既に4-ヒドロキシ-2-*n*-オクチル安息香酸を用いて直接重縮合によって合成されており、有機溶媒に可溶なことが報告されているのでGPCによる分子量および分子量分布の測定が可能である(Scheme 3-8)。

Scheme 3-8

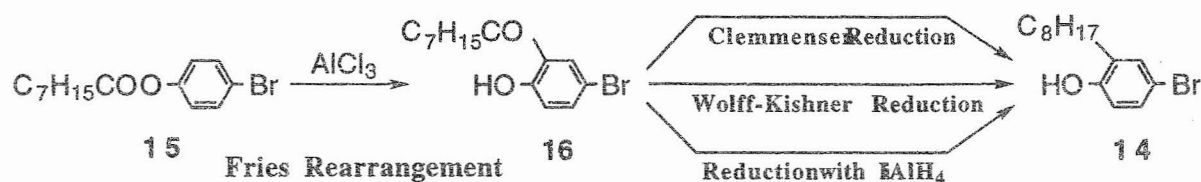


4. *n*-オクチル基をもつモノマーの合成

前節で述べたように*n*-オクチル基を導入した4-ブロモ-2-*n*-オクチルフェノール(**14**)を重

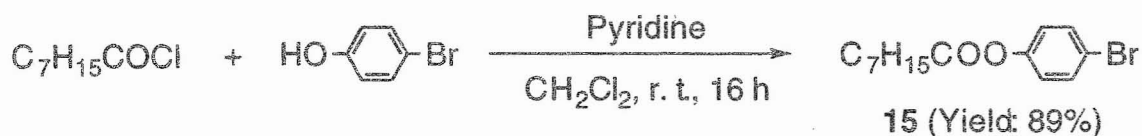
合させて得られるポリエステル**P14**は、有機溶媒に可溶なことが知られている。この**14**を重合に用いるために本節では**14**の合成を試みた。

Scheme 3-9



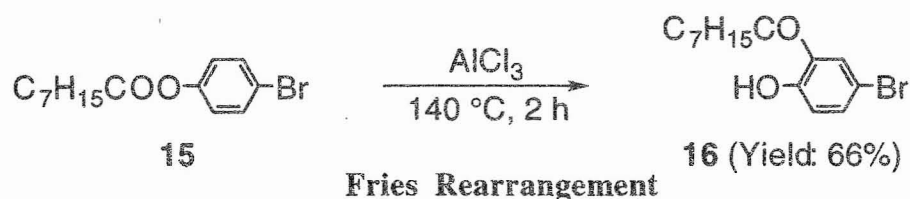
14の合成はScheme 3-9に示すように三段階で行った。まず始めに4-ブロモフェノールとカプリル酸塩化物をピリジン存在下、塩化メチレン中で反応させてカプリル酸-4-ブロモフェニル(**15**)を合成した(Scheme 3-10)。

Scheme 3-10



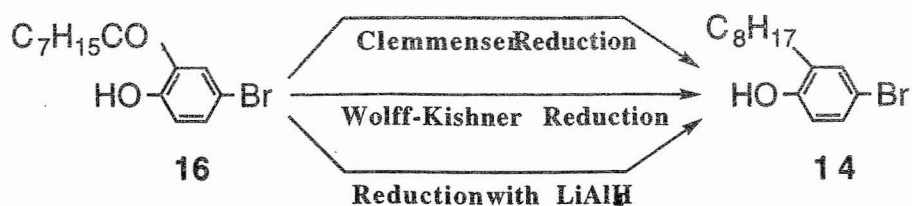
次に文献を参考にしてFries転位により4-ブロモ-2-オクタノイルフェノール(**16**)を合成した。**15**に塩化アルミニウムを加え、140℃で2時間攪拌し、得られた固体を塩酸で溶解して1~2週間放置した。生成した沈殿をろ過し、蒸留により精製して**16**を得た。

Scheme 3-11



最後に次の三種の還元法を用いて**16**から**14**を合成した。

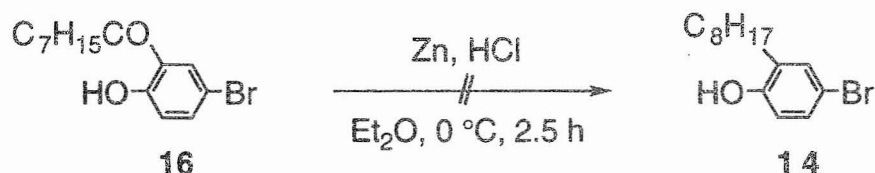
Scheme 3-11



(a) Clemmensen還元

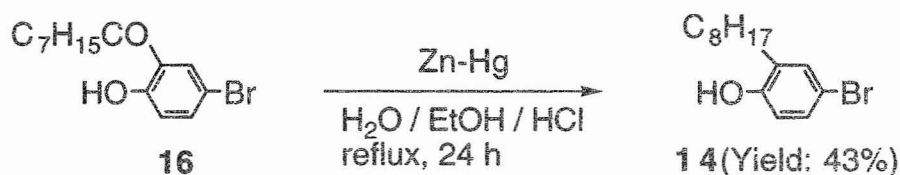
Clemmensen還元によるカルボニル基の還元にはZn-Hgアマルガムを用いる方法と活性亜鉛を用いる方法の二通りがある。Zn-Hgアマルガム合成に必要な水銀は環境や人体に対して有害であるため、まず始めに活性亜鉛を用いる方法から検討した。

Scheme 3-12



文献を参考に塩酸を飽和させたエーテルに**16**および塩酸で活性化させた亜鉛を加え、0℃で2.5時間反応させた。反応終了後、カラムクロマトグラフィーにより精製を試みたが目的とする**14**は得られず、**16**を回収した。そのため、次にZn-Hgアマルガムを用いる方法で**14**の合成を行った(Scheme 3-13)。

Scheme 3-13

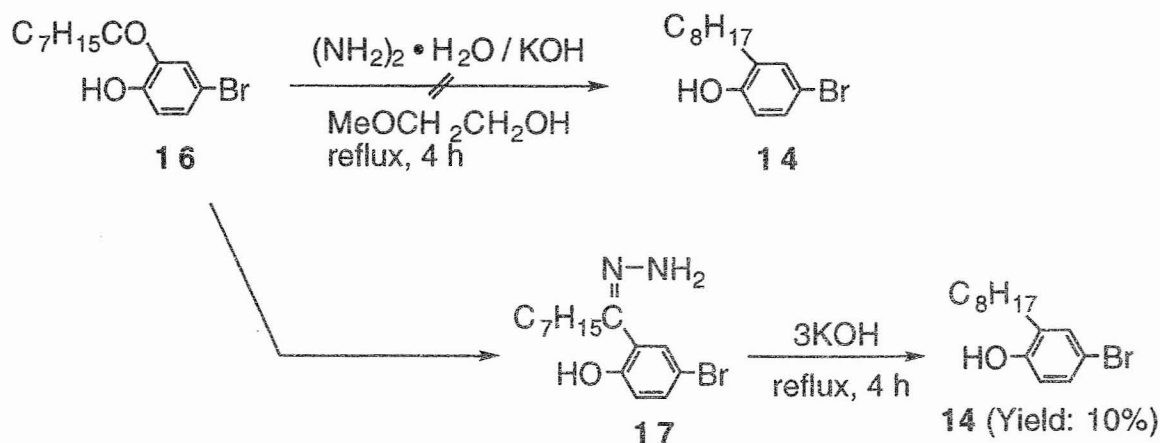


水: エタノール: 塩酸=1: 1: 2の混合溶媒に**16**を溶解し、Zn-Hgアマルガムを加えて3時間おきに塩酸1 mlを添加しながら24時間還流した。精製は減圧蒸留によって行った。その結果、収率43%で目的とするモノマー**14**が得られた。

(b) Wolff-Kishner還元

Clemmensen還元ではモノマー**14**を合成できたが水銀を使用するため、水銀を用いないWolff-Kishner還元によるモノマー**14**の合成を試みた。メチルセルソルプ中、ヒドラジン一水和物、水酸化カリウムを用いて4時間還流した。還流後、室温まで冷却し、水で希釈して1N塩酸にゆっくりと注ぎ、得られた固体を再結晶して生成物を得た。しかし、NMR、IRスペクトルを測定した結果、この生成物はモノマー**14**ではなく**16**のカルボニル部位にヒドラジンが反応したヒドラゾン**17**であることがわかった。

Scheme 3-14

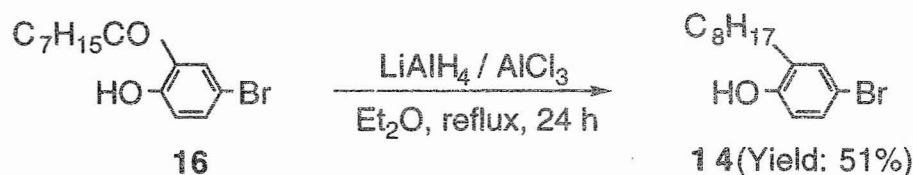


この**17**に3等量のKOHを加え、さらに4時間還流したところ、低収率ながらモノマー**14**が得られた。

(c) 水素化リチウムアルミニウム(LAH)による還元

Wolff-Kishner還元では生成物の収率が低かったため同様に水銀を用いない還元法である水素化リチウムアルミニウムを用いたカルボニル基の還元を試みた。**16**をLAH、塩化アルミニウム存在下、エーテル中で2時間還流し、**14**を合成した。

Scheme 3-15



その結果、比較的高い収率で**14**が得られた。しかし、この反応は0.01 mol/lの濃度で行わなくてはならない。そのため反応溶媒であるエーテルを大量に必要とするので大量スケールの合成には向かず効率的ではない。

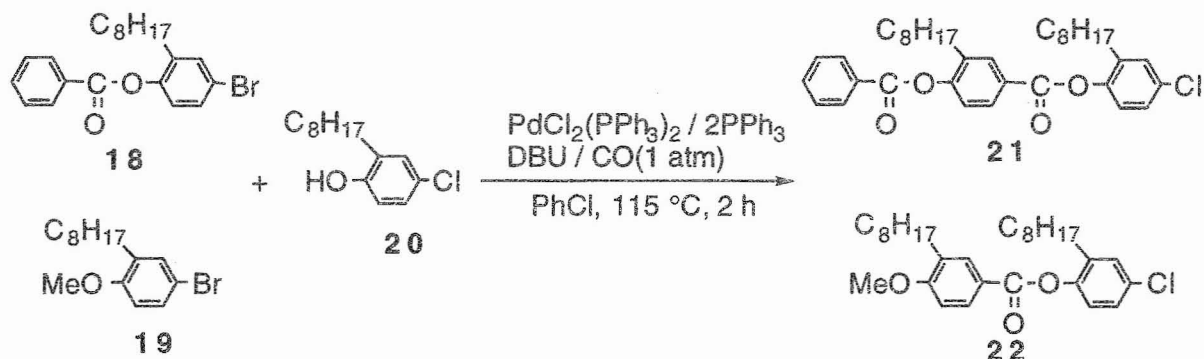
これら三種の還元法を検討した結果、Clemmensen還元、Wolff-Kishner還元、LAHによる還元ともにそれぞれ欠点はあるが比較的信率がよく、大量合成が可能であると考えられるClemmensen還元によって**14**の大量合成を行った。次節ではこの**14**を用いた系でモデル反応を行う。

5. *n*-オクチル基をもつ化合物を用いたモデル反応

本節では第1節と同様な方法で*n*-オクチル基をもつモデル化合物を用いてモデル反応を

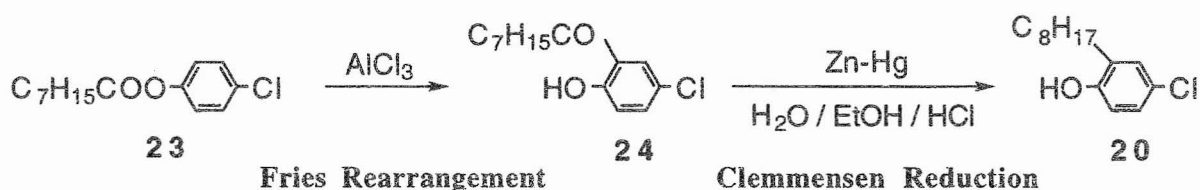
設計した(Scheme 3-16)。

Scheme 3-16



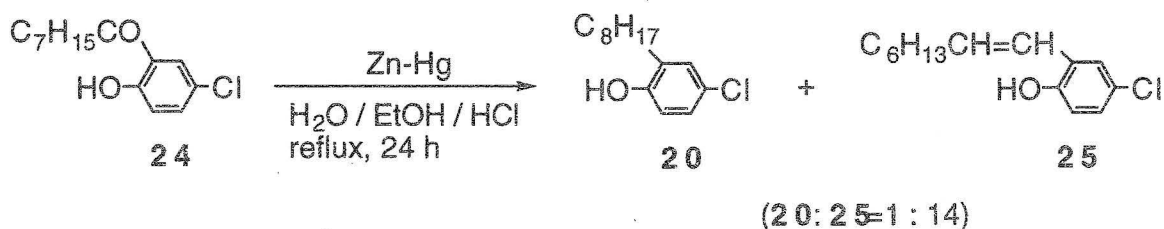
まず、このモデル反応において必要であるモデル化合物の合成について検討した。**18** はピリジン存在下、安息香酸塩化物と前節で合成したモノマー**14**を反応させて合成した。**19**の合成は炭酸ナトリウム存在下、アセトン中で**14**とヨウ化メチルを反応させて合成した。**20**の合成は**14**の合成と同様の方法で行った(Scheme 3-17)。ここでモノマーの求核部位のモデルとして2-オクチルフェノールではなく4-クロロ-2-オクチルフェノール(**26**)を用いた。2-オクチルフェノールを合成すると二段階目のFries転位の際にフェノールの水酸基からみて*p*-位に置換基が存在しないと*p*-位にオクタノイル基が転位する可能性があり、2-オクタノイルフェノールだけでなく4-オクタノイルフェノールも生成すると予想されるのでこの段階での精製が困難になると考え、4-クロロ-2-オクチルフェノール(**26**)を用いた。

Scheme 3-17



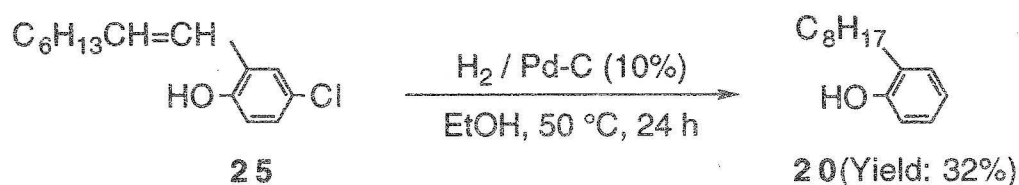
まず始めに4-クロロフェノールとカプリル酸塩化物をピリジン存在下、塩化メチレン中で反応させてカプリル酸-4-クロロフェニル(**23**)を合成した。次にFries転位によって4-クロロ-2-オクタノイルフェノール(**24**)を合成した。そして、最後にClemmensen還元によって4-クロロ-2-オクチルフェノール(**20**)の合成を試みたところ、還元が不完全な**25**が得られ、**20**はほとんど生成しなかった(Scheme 3-18)。

Scheme 3-18



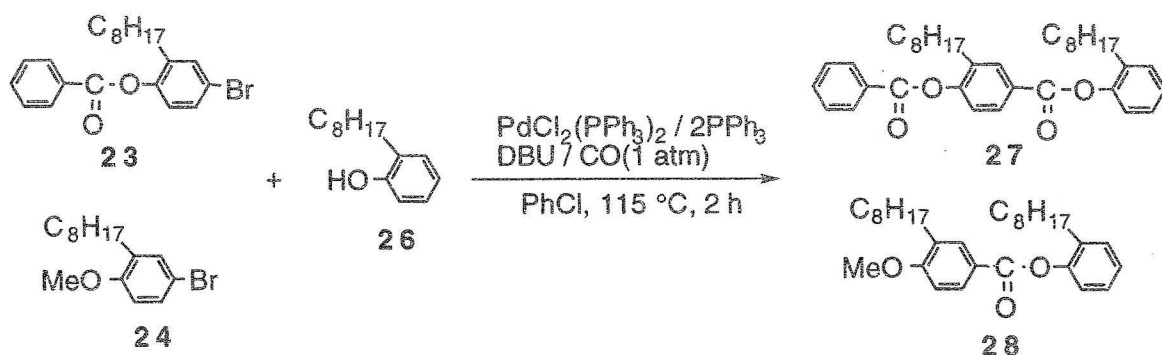
そのため、**25**の水素添加によって**20**の合成を試みた。しかし、水素添加を行った結果、オレフィン部分に水素が添加しただけではなく、フェノールからみて*p*-位に結合している塩素をも置換した2-オクチルフェノール(**26**)が得られた。

Scheme 3-19



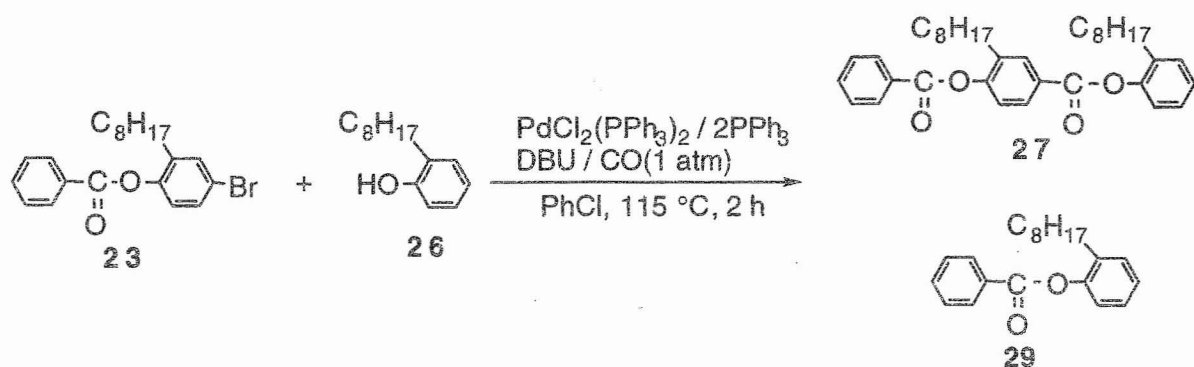
よって、この**26**を用いてモデル反応を検討することにした。

Scheme 3-20



ガスクロマトグラフィーで反応を追跡しようと考え、モデル反応において生成すると思われる化合物**27**、**28**を合成した。**23**または**24**と**26**をPd触媒によるCO挿入反応によって反応させ、対応する**27**、**28**をそれぞれ合成した。この反応において**27**を合成した際、**27**だけでなく**23**と**26**がエステル交換した安息香酸-2-オクチルフェニル(**29**)が生成した。

Scheme 3-21



よって、モデル化合物として新たに**29**も合成し、CO挿入反応の選択性のみでなく、どの程度の割合でエステル交換が起きているかをモデル反応によって検討した。結果をTable 3-4に示す。残念ながらオクチル基のような長鎖アルキル基を導入してもエステル交換した**29**がかなりの割合で生成することがわかった。また、**27**の反応選択性もかなり低かった。そのため、反応系中のフェノキシドイオンの濃度を低下させることによってエステル交換を抑制しようと考え、**23**の溶液に**24**、**26**とDBUの溶液を滴下する方法(A)および**23**と**24**の溶液に**26**とDBUの溶液を滴下する方法(B)を用いてモデル反応を行った。その結果、方法(B)を用いた際、エステル交換はほぼ抑制され、目的とする化合物**27**が最も収率よく得られた(Table 3-4)。しかも、滴下法を用いたときはいずれの場合もかなり選択的に**27**が得られた。よって、次節ではこの滴下法を用いて縮合的連鎖重合を検討した。

Scheme 3-22

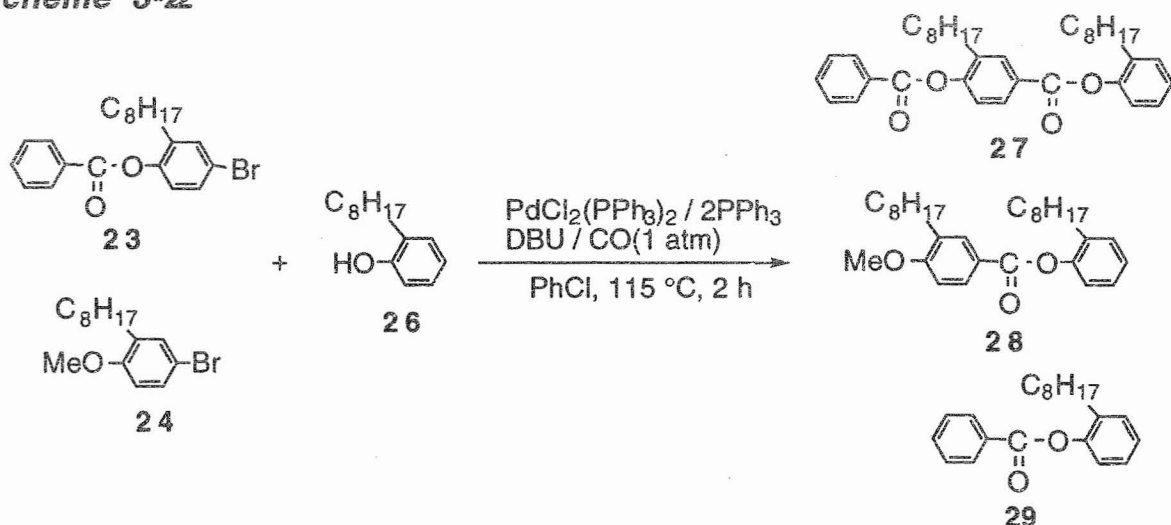


Table 3-4. Model reaction of monomer having *n*-octyl group

Temp. (°C)	Conv. (%) ^{a)}			Yield (%) ^{a)}		
	23	24	26	27	28	29
115	78	25	100	35	21	44
115 ^{b)}	82	30	100	78	14	8
115 ^{c)}	90	32	100	76	22	2

a) Determined by GC.

b) Solution of **24** and **26** and DBU was slowly added to solution of **23** [method A].

c) Solution of **23** and DBU was slowly added to solution of **24** and **26** [method B].

6. 4-ブロモ-4-*n*-オクチルフェノールを用いた縮合的連鎖重合

本節では前節で見いだした滴下法を用い、次のような縮合的連鎖重合を検討した。

6-1. 開始剤の検討

まず、開始剤の

-位の電子求引基が重合の連鎖性に及ぼす影響を検討するため開始剤として様々な置換基をもつブロモベンゼンを用いて重合を行った。重合はCO雰囲気下、ビス(トリフェニルホスフィン)塩化パラジウム(II)、トリフェニルホスフィンおよび種々の開始剤(5 mol%)のクロロベンゼン溶液中に2時間かけてモノマー**14**とDBUの溶液を滴下して行った。滴下終了から1時間後に反応を停止し、GPCにより分子量および分子量分布を測定した(Table 3-5)。

Scheme 3-23

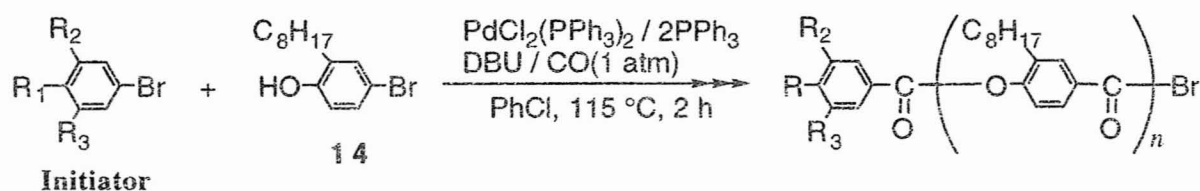


Table 3-5. Effect of initiator in condensative chain polymerization

Run	R ₁	R ₂	R ₃	Yield(%)	M _n (×10 ³) ^{a)}	M _w /M _n ^{a)}
1	PhCO ₂	C ₈ H ₁₇	H	70	1.54	1.41
2	PhCO ₂	CH ₃	CH ₃	72	1.52	1.39
3	CH ₃ O	C ₈ H ₁₇	H	71	1.51	1.30
4	CF ₃	H	H	71	2.48	1.58
5	CN	H	H	70	1.60	1.33
6	Ac	H	H	74	1.41	1.50
7	H	H	H	70	0.97	1.63

a) Determined by GPC based on PSt in THF.

b) Solution of **14** and DBU was slowly added to solution of Initiator in reactions.

その結果、トリフルオロメチル基をもつ4-ブロモベンゾトリフロリド(**30**)を用いたときのみやや分子量の高いポリマーが得られた(Run 4)。しかし、GPC溶出曲線の形状はRun 7のとき以外は全てほぼ同じ形を示し、どの場合も分子量分布はやや広く、1.3~1.5であった。Run 7の無置換のブロモベンゼンを用いたときのみGPC溶出曲線の形状が他の場合と異なり大きく二つの部分に分かれた(Fig. 3-2)。

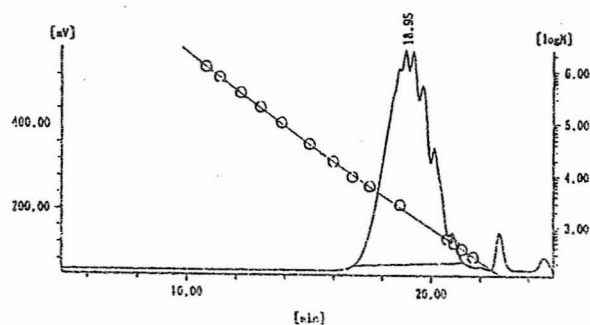


Fig. 3-1. condensative chain polymerization of **14** and other initiator.

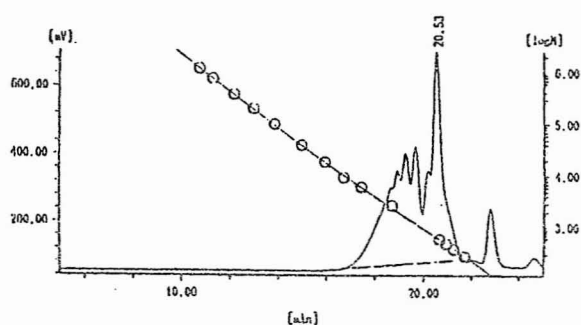


Fig. 3-2. condensative chain polymerization of **14** and bromobenzene.

これは溶出時間から推測すると右側のシャープなピークが開始剤から進行した二量体であり、左側のやや幅広いピーク群はモノマーが逐次重合したものを示していると思われる。この結果から無置換のプロモベンゼンを用いると開始剤が一つのモノマーと反応した後、その次のエステル結合を形成するより速くエステル交換によりエステル結合が切断され、この際生成したフェノキシドが逐次重合したと考えられる。

これらの重合において、どの開始剤を用いた場合も開始剤5 mol%を用いると連鎖的に重合が進行すれば理論的には20量体が生成し平均分子量が4600前後になるはずである。しかし、どの開始剤を用いた場合も平均分子量はこの値に達しなかった。また、開始剤の検討において得られたGPC溶出曲線の形状にほとんど差は見られず、重合の連鎖性は確認できなかった。したがって、この時点では重合が縮合的連鎖重合で進行しているか否かはわからなかった。

6-2. 開始剤量の検討

次に開始剤量を変えることによってGPC溶出曲線の形状および平均分子量に影響があるか否かを検討した。前項、開始剤の検討において最も高い分子量を示した開始剤である4-ブロモベンゾトリフロリド(**30**)を用いて開始剤量を5 mol%から20 mol%に変更し、前項と同様な操作で重合を行った。しかし、驚くべきことにGPC溶出曲線の形状に変化は見られず、平均分子量にも大きな変化はなかった(Fig. 3-3, 3-4)。よって、開始剤量の検討においても重合が縮合的連鎖重合で進行していることは確認できなかった。

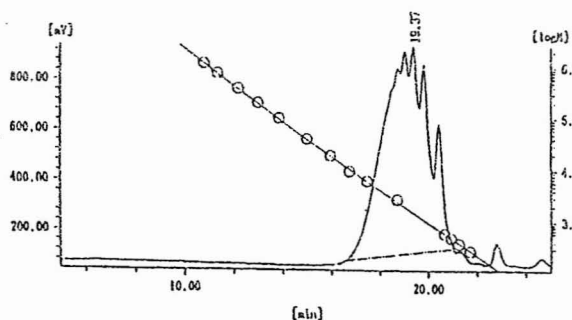


Fig. 3-3. condensative chain polymerization of **14** and 5 mol% of **20**.

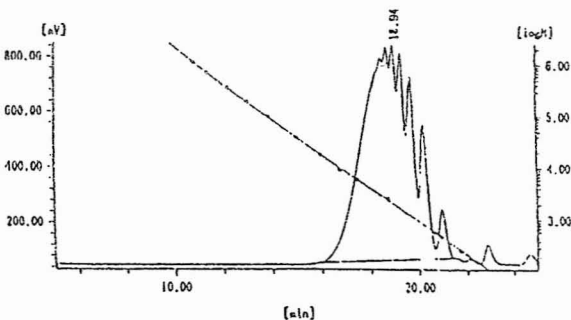


Fig. 3-4. condensative chain polymerization of **14** and 20 mol% of **20**.

6-3. 滴下時間の検討

次に滴下時間のGPC溶出曲線の形状および平均分子量に与える影響について検討した。7-1と同様な操作で**30**の溶液にモノマー**14**とDBUの混合溶液の滴下時間を変えて重合を行い、滴下終了後、重合を停止した。滴下時間を2時間から20分、4時間、24時間と変化させて重合を検討した結果、24時間かけて滴下したときのみ平均分子量が低く、分子量分布が狭いものが得られた(Fig. 3-5)。

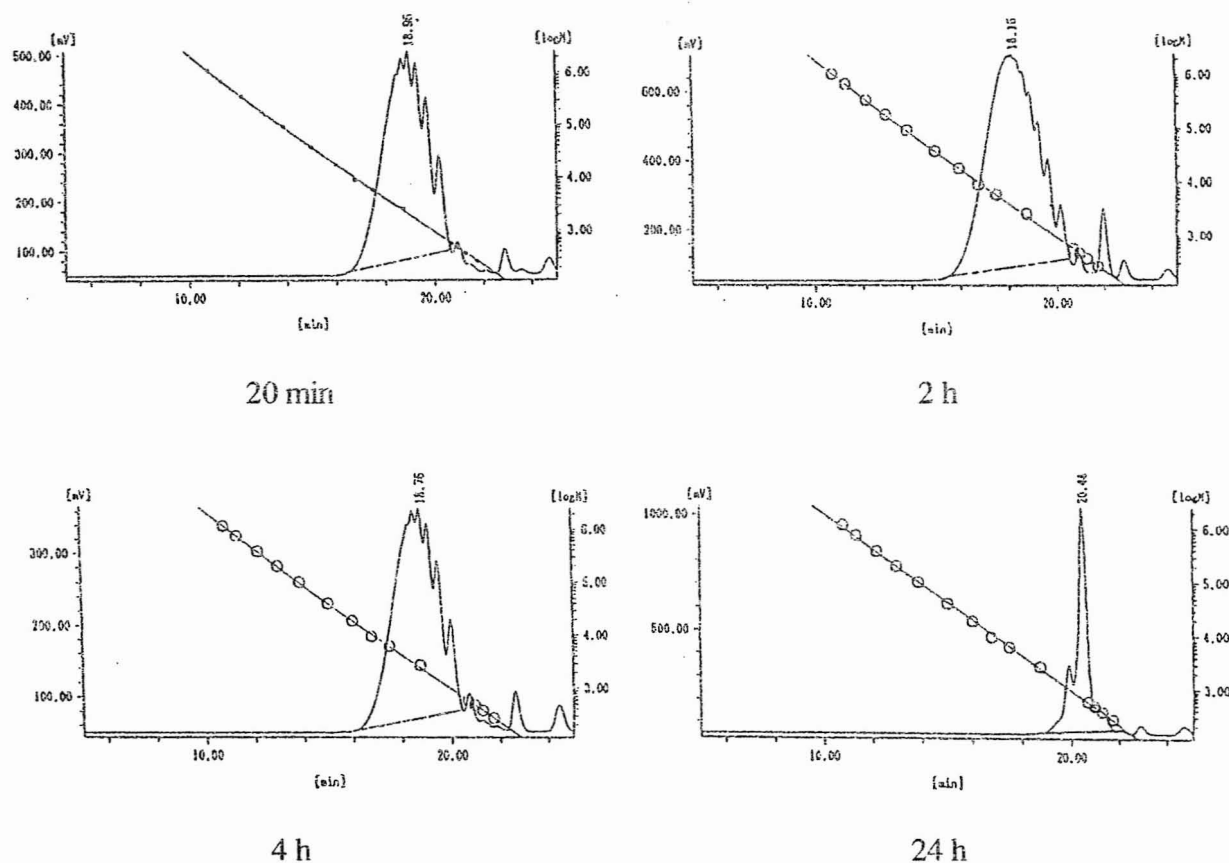


Fig. 3-5. Effect of drop time in condensative chain polymerization

予想に反して最もゆっくり滴下した24時間滴下系において平均分子量の低い化合物が得られたのは重合途中でエステル交換が生じ、次々とポリマー鎖のエステル結合が切断されたためであると考えられる。

6-4. 重合挙動の検討

ここまでの検討結果から重合における最大の問題点はエステル交換であることがいえる。そこで、これまで生成したポリマーの分子量が高いという理由で開始剤として用いてきた**30**の代わりにモデル反応においてエステル交換の抑制できた安息香酸-4-ブロモ-2,6-ジメチルフェニル**7c**を開始剤として用いて重合を再検討した。重合は7-1と同様な操作で行い、まず、逐次重合を行ったところ30分後にモノマー**14**がほぼ消費した。そのため、連鎖重

合においてはモノマー滴下時間を1時間として検討した。そして重合挙動を詳細に検討するために逐次重合、連鎖重合の両方についてTime-Mnプロットを作成し(Fig. 3-6: (a) 0-5 h (b) 0-24 h, Fig. 3-7: (a) 0-5 h (b) 0-24 h)、さらにGPC溶出曲線を比較した(Fig. 3-8)。

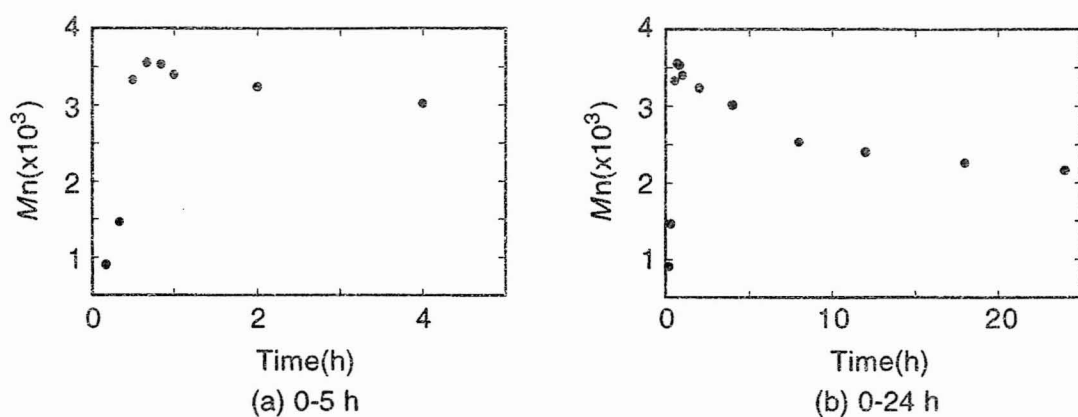


Fig. 3-6 Time-Mn plot in step polymerization of **14**

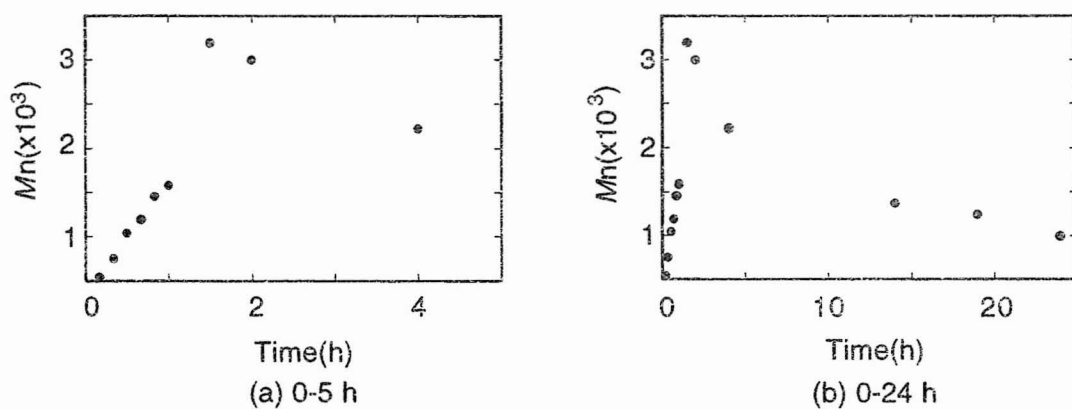
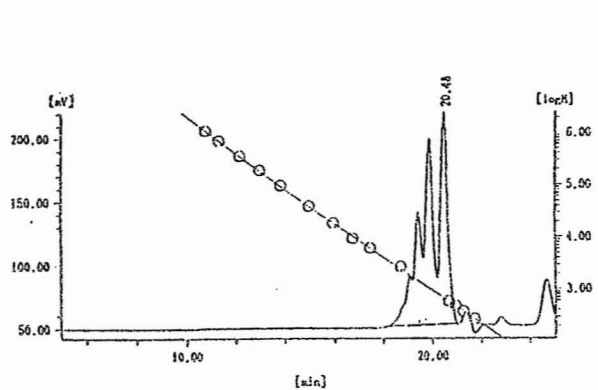
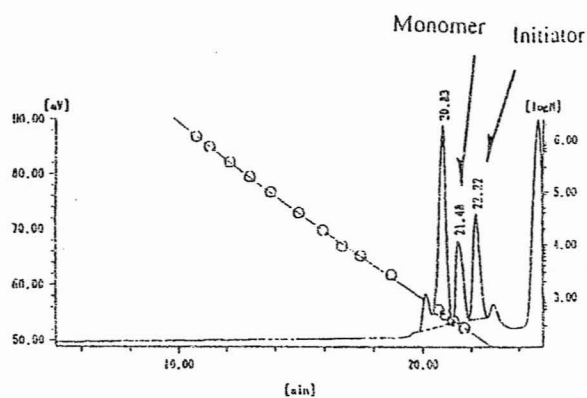


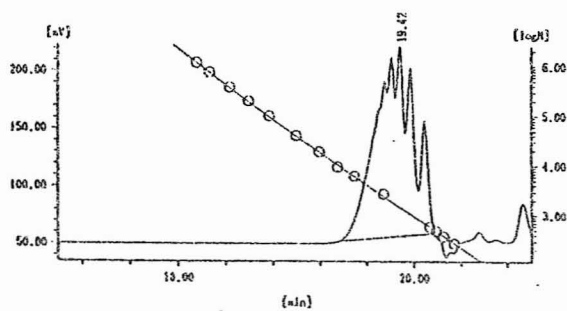
Fig. 3-7 Time-Mn plot (4 h) in condensative chain polymerization of **14** and **7c** (5 mol%) with Pd (4 mol%)



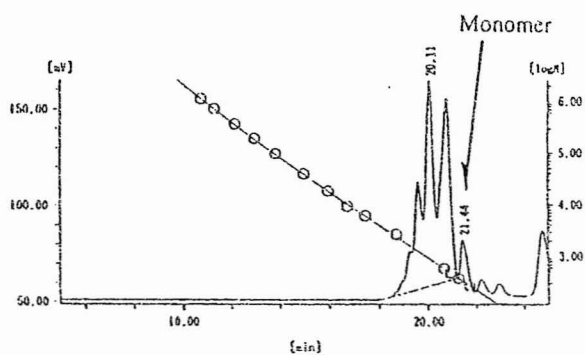
10 min (Step polymerization)



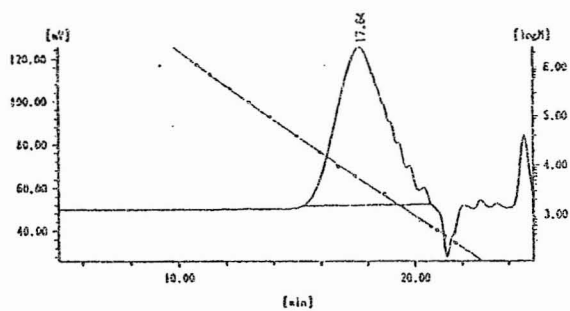
10 min (Chain polymerization)



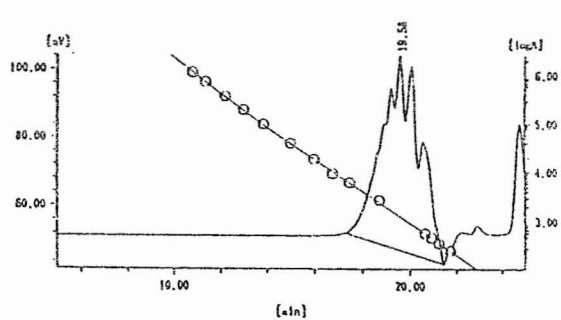
20 min (Step polymerization)



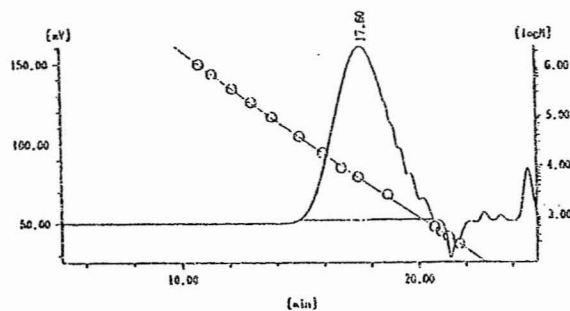
20 min (Chain polymerization)



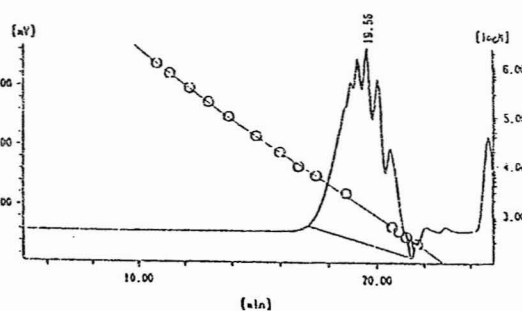
30 min (Step polymerization)



30 min (Chain polymerization)

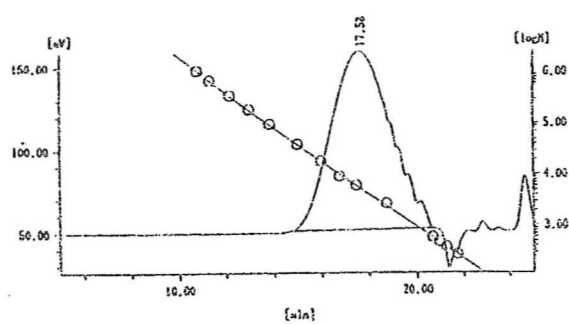


40 min (Step polymerization)

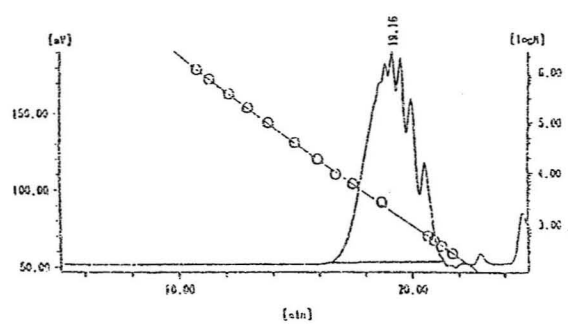


40 min (Chain polymerization)

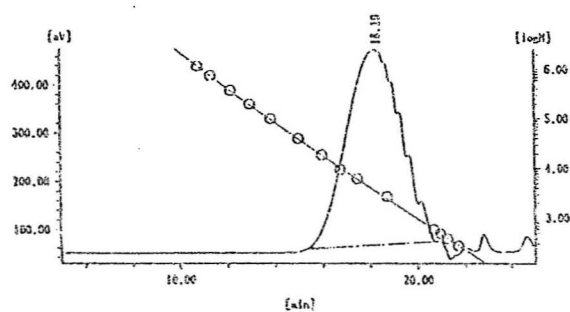
Fig. 3-8(1) GPC curve of polymerization with Pd(4 mol%)



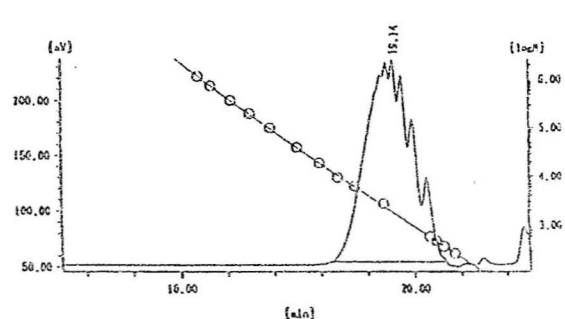
50 min (Step polymerization)



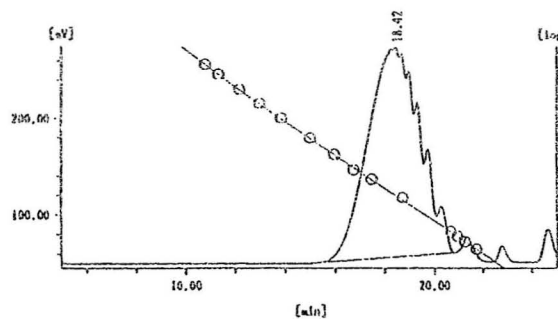
50 min (Chain polymerization)



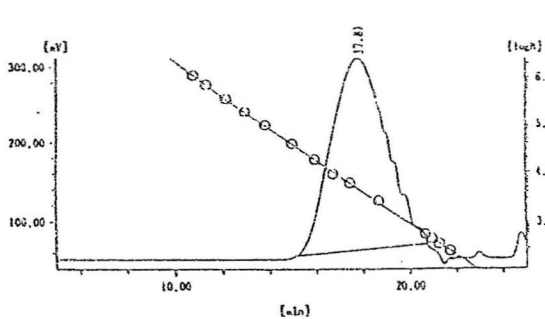
1 h (Step polymerization)



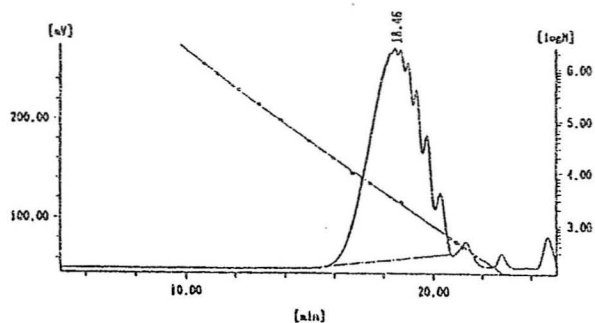
1 h (Chain polymerization)



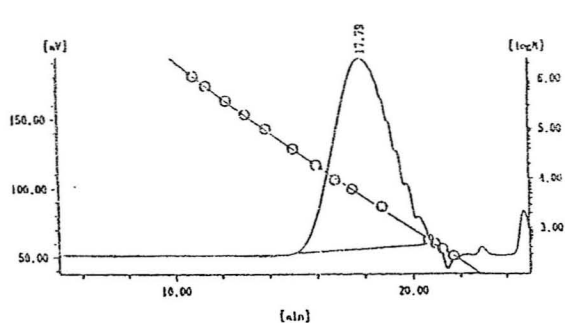
1.5 h (Step polymerization)



1.5 h (Chain polymerization)



2 h (Step polymerization)



2 h (Chain polymerization)

Fig. 3-8(2) GPC curve of polymerization with Pd(4 mol%)

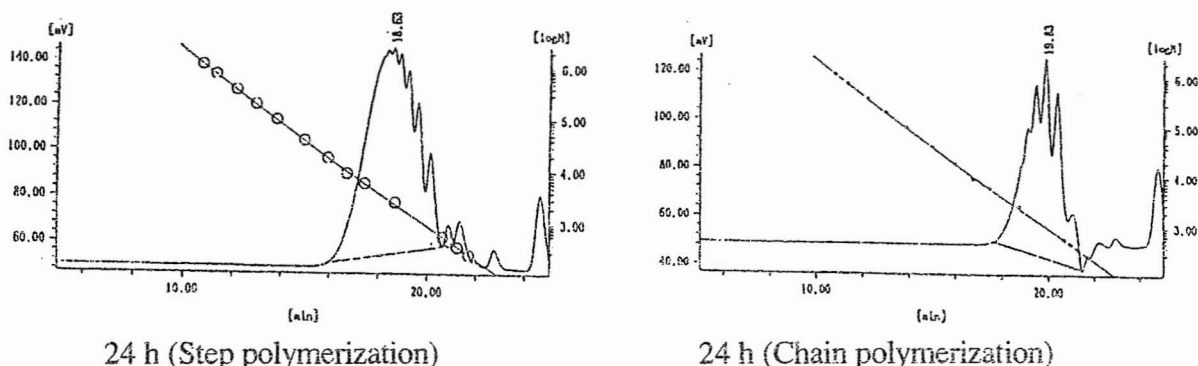


Fig. 3-8(3) GPC curve of polymerization with Pd(4 mol%)

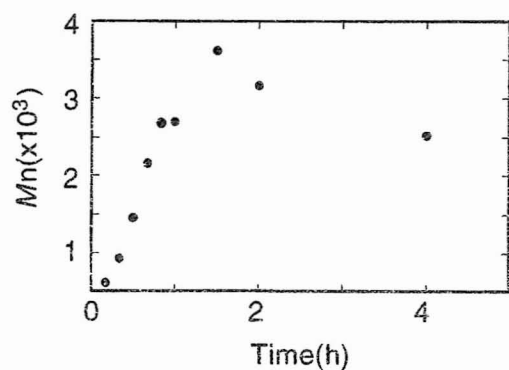
その結果、Time- M_n プロットは、逐次重合においては重合初期に分子量は急増し、ある時点で分子量が一定になり、更に時間を進めていくとゆっくりと分子量が低下し、24時間後において $M_n=1930$ に達した。一方、連鎖重合においては1時間以内までは分子量が時間に対して直線的に増加し、ある時点で分子量が一定になる点は同じだが更に時間を進めていくと分子量が逐次重合のときより大きく低下し、24時間後において $M_n=990$ に達した。これはエステル交換によってポリマー鎖のエステル結合が切断されるためと思われる。また、GPC溶出曲線を比較すると10分後の曲線がかなり異なり溶出時間および分子量の値から逐次系では2(20.48)、3(19.88)、4(19.43)、5(19.09)量体が生成したと思われるのに対して連鎖系ではほぼ2量体(20.83)のみが生成したと思われる。ここで連鎖系において溶出された2量体のピーク(20.83)が逐次系において溶出された2量体のピーク(20.48)と溶出時間の異なることから連鎖系において明らかに開始剤から重合が進行していることが示された。20分後のGPC溶出曲線を比較すると逐次系の曲線は分子量の急激な上昇を示し、やや幅広いピークを示したのに対し、連鎖系の曲線は2量体が減少して3量体(20.11)が増加したことを示しておりピークもかなりシャープであった。同様に30分後のGPC溶出曲線を比較すると逐次系はほぼ一つの幅広いピークを示したが連鎖系はピークの先端が幾つかに分かれたものを示した。しかし、連鎖系において明らかに3量体が減少して4量体(19.58)が増加したことが確認された。さら40分後の曲線は4量体が減少して5量体(19.18)が増加したことが確認できた。また連鎖系と逐次系の2, 3, 4, 5量体の溶出時間を比較すると全て時間が異なり、少なくとも連鎖系の5量体までは全て開始剤から開始した重合体であり逐次系の重合体が混入してないことがわかる(Table. 3-6)。連鎖系はこの形状がこのまま1時間後まで続き、1.5時間後に一つの幅広いピークになった。その後、前述の通り徐々に分子量は低下し、24時間後においてはピークの先端が幾つかに分かれた。逐次系は多少分子量は低下するが30分後の溶出曲線は24時間までいずれもあまり変化しなかった。

Table. 3-6 Retention time of polymerization.

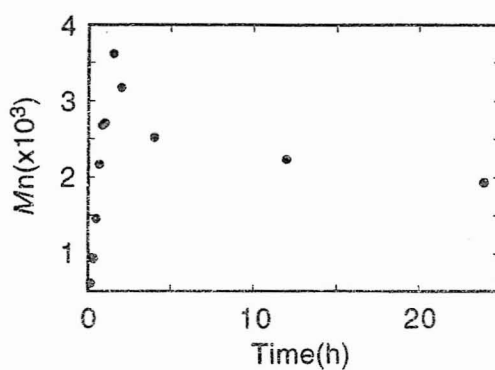
n	Retention time (min)	
	Step	Chain
2	20.48	20.83
3	19.88	20.11
4	19.43	19.58
5	19.09	19.18

(a) Determined by GPC based on PSt in THF.

このように逐次重合は急激に分子量が上昇し、ゆっくり低下した。一方、連鎖重合は分子量が徐々に上昇し逐次重合のときよりは比較的速く低下した。このような挙動を示す理由は結合が二つの方向に伸びていく逐次重合よりも一つの方向に伸びていく連鎖重合のほうがエステル交換によってポリマー鎖のエステル結合が切断されたときに分子量の低下が著しいためと思われる。この平均分子量低下速度の違いから縮合的連鎖重合において重合が連鎖的に進行していることが明らかになったといえる。また、時間とともに分子量の伸びるはずである逐次重合においても分子量が低下していることから時間とともに触媒活性が低下してる可能性もあるのではないかと考えられる。そのため、エステル交換の速度よりも重合速度を高めるため、縮合的連鎖重合において触媒量を4 mol%から10 mol%に増やして重合を行い、同様にTime-M_nプロットを作成し(Fig. 3-9, 3-10)、GPC溶出曲線を比較した(Fig. 3-11)。

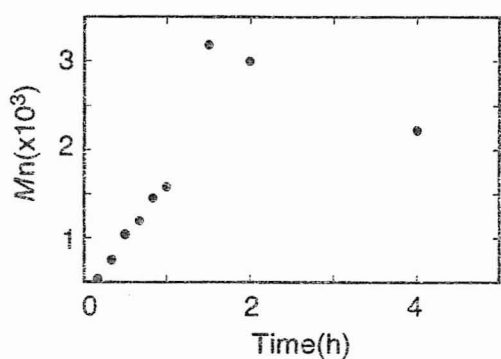


(a) 0-5 h

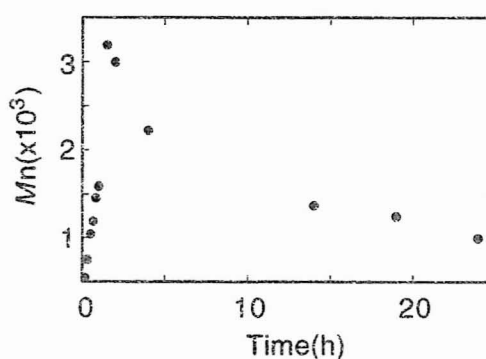


(b) 0-24 h

Fig. 3-9 Time-Mn prot in condensative chain polymerization of **14** and **7c** (5 mol%) with Pd (10 mol%)

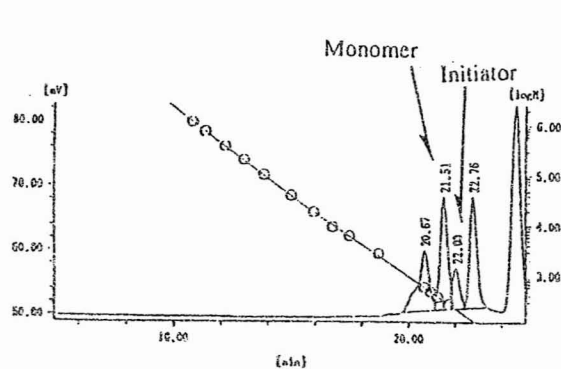


(a) 0-5 h

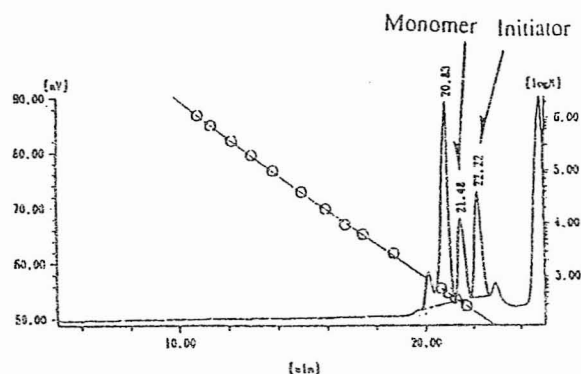


(b) 0-24 h

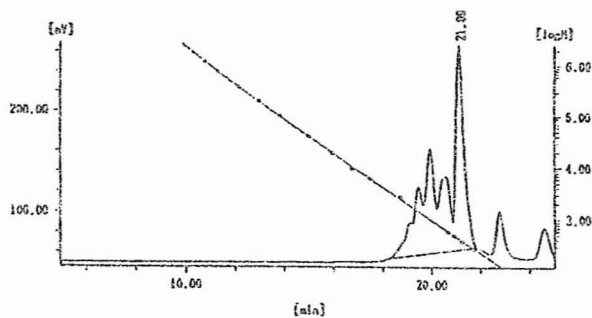
Fig. 3-10 Time-Mn prot in condensative chain polymerization of **14** and **7c** (5 mol%) with Pd (4 mol%)



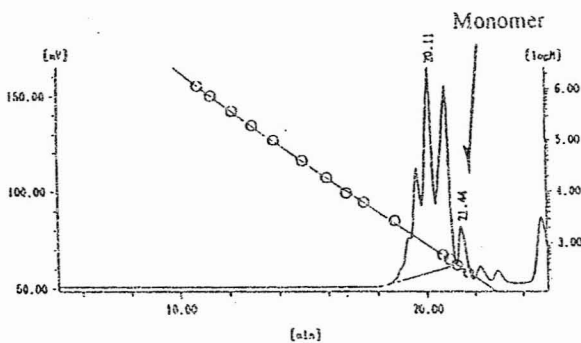
10 min (Pd: 10 mol%)



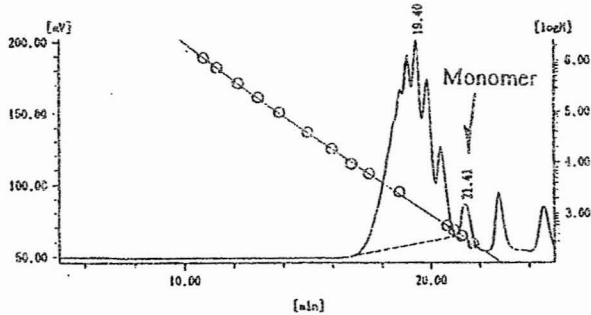
10 min (Pd: 4 mol%)



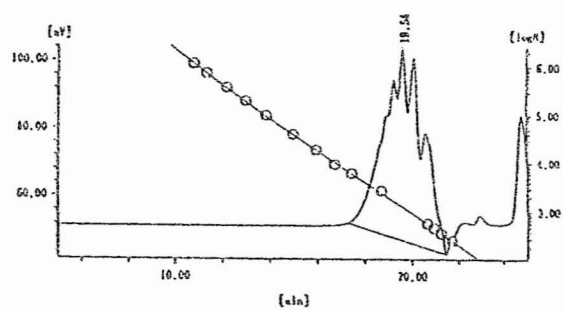
20 min (Pd: 10 mol%)



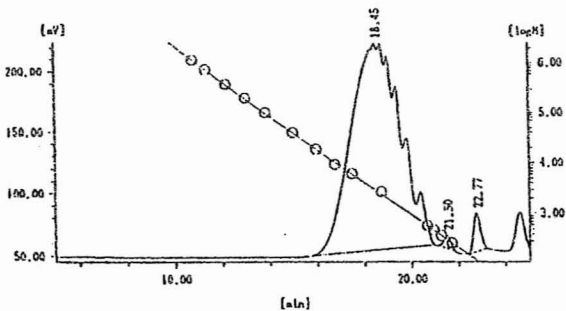
20 min (Pd: 4 mol%)



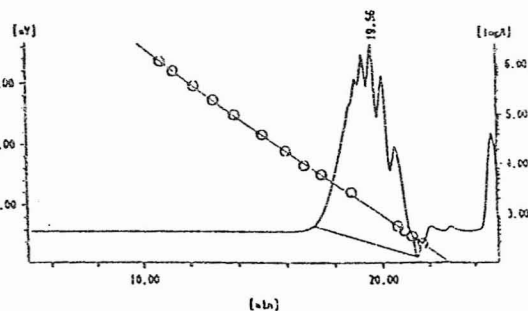
30 min (Pd: 10 mol%)



30 min (Pd: 4 mol%)

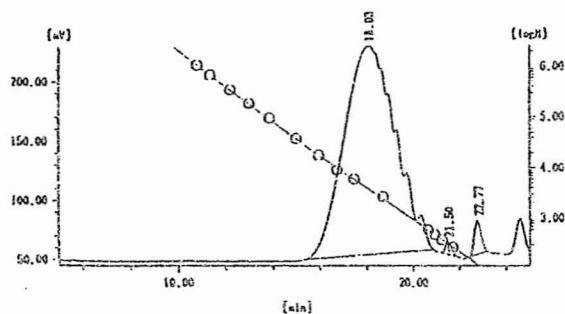


40 min (Pd: 10 mol%)

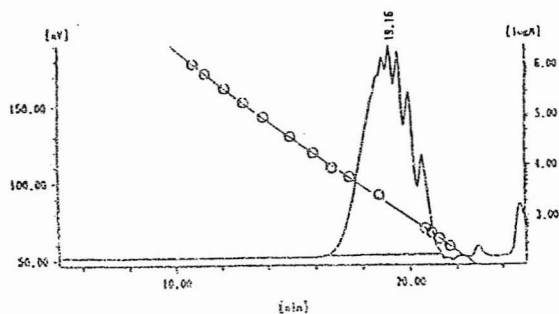


40 min (Pd: 4 mol%)

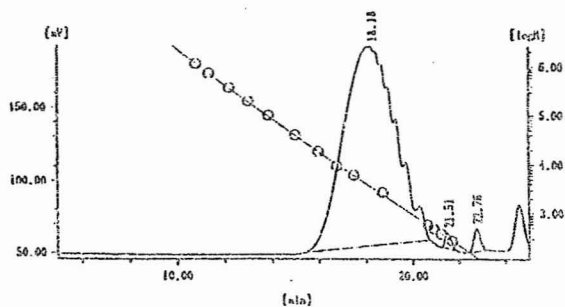
Fig. 3-11(1) GPC curve of condensative chainpolymerization with Pd



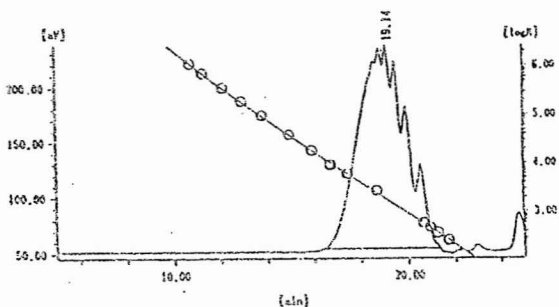
50 min (Pd: 10 mol%)



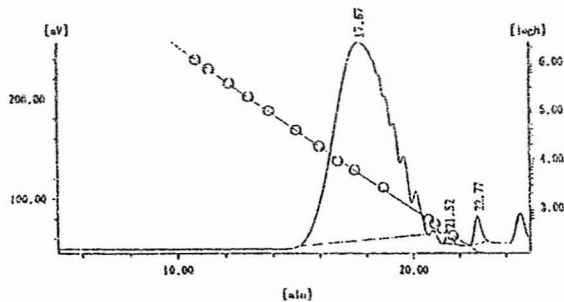
50 min (Pd: 4 mol%)



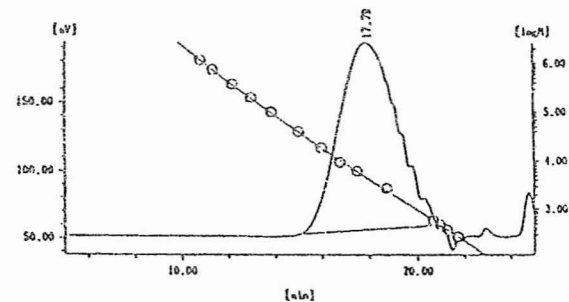
1 h (Pd: 10 mol%)



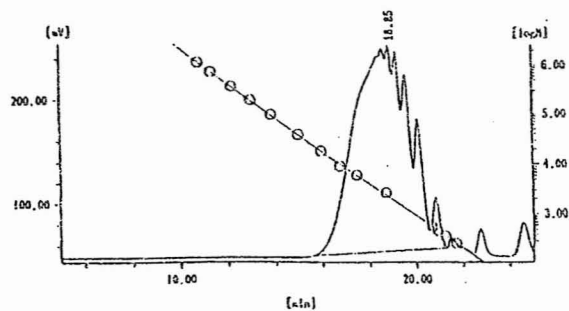
1 h (Pd: 4 mol%)



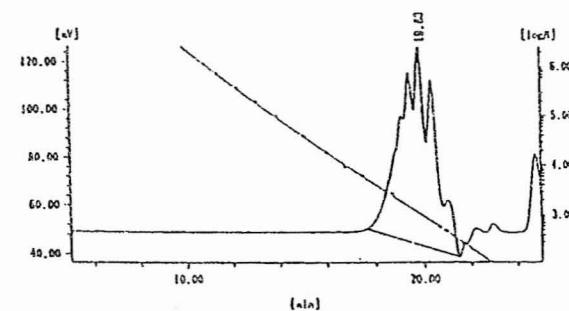
2 h (Pd: 10 mol%)



2 h (Pd: 4 mol%)



24 h (Pd: 10 mol%)



24 h (Pd: 4 mol%)

Fig. 3-11(2) GPC curve of condensative chainpolymerization with Pd

縮合的連鎖重合において触媒量を検討した結果、触媒量10 mol%で重合を行ったときは触媒量4 mol%のときと比較して分子量が一定になってからも分子量の低下は小さく、24時間後のGPC溶出曲線は触媒量4 mol%のときよりも幅広い一つのピークを示し、分子量も高かった。これは触媒量を増やしたために反応系全体の触媒活性の低下速度が遅くなりエステル交換によって切断されたモノマーまたはオリゴマーユニットがそれぞれで重合したためであると思われる。しかし、触媒量10 mol%における10分後の曲線はモノマーが多量に残存していることを示しており開始剤から進行したと思われる2量体のピーク(21.09)はほとんど見られず、モノマーどうしが反応したと思われる2量体のピーク(21.67)が見られた。それに対して、20分後の曲線は開始剤から進行したと思われる2量体のピーク(21.09)が大きく現れている。30分後の曲線はモノマーが反応系中に累積し、そのため逐次重合の割合が増加し分子量の増加速度が速くなり、分子量が高くなったと考えられる。40分後以降のGPC溶出曲線の形状はほぼ同じであった。

これらのことから触媒量を増加することにより逐次重合の反応速度は上昇し、平均分子量の低下速度は遅くなることがわかった。このように触媒量の増加は逐次重合の重合速度を高めるため縮合的連鎖重合においては逆効果であることが明らかになった。したがって、これらの縮合的連鎖重合を達成するには最終的にエステル交換が最大の問題点であり、これを完全に抑制しない限り完全な連鎖性は確立できないでことが明らかになった。