遷移金属触媒反応を活用する重縮合, 重付加

遷移金属触媒反応を活用する重付加, 重縮合に関する最近の進展について解説する。筆者自身が開発した有機合成反応としてのアルキンのカップリング反応やヒドロシリル化反応を利用し, 二官能性のモノマーを設計, 合成して重縮合, 重付加することにより, ポリ(アリーレンエチニレン), ポリ(アリーレンビニレンシリレン) 合成の事例を紹介する。また, 遷移金属触媒を利用する重縮合, 重付加において有機合成の新しい展開が高分子合成へと巧みに利用されている興味深い最近の事例についても解説する。

森 敦紀

Polyaddition and Polycondensation by Transition Metal Catalysis

Atsunori MORI

Dept. of Chemical Science and Engineering, Kobe University

E-mail: amori@kobe-u.ac.jp

Abstract: Synthetic organic reactions that we developed recently are applied to polymer syntheses by polycondensation and polyaddition reactions. Recent remarkable progress in this field including transition metal-catalyzed cross-coupling and hydrosilylation is also introduced.

Keywords: Polycondensation/Polyaddition/Transition Metal Catalysis/Cross Coupling/Hydrosilylation

1. はじめに

($A+B \rightarrow AB$ ならば $AA+BB \rightarrow$ ポリマー)

最近はかなり有機化学と高分子化学との間の垣根も低くなってきたと思うが, 依然として一部の有機化学者には「高分子アレルギー」なるものが根強く残っているように感じ, 高分子合成を専門とする研究者が, 自身が開拓する重合反応に活用できそうな新しい有機合成化学の流れを感じする「アンテナ」の感度は十分だろうか。

筆者は本来, 有機合成化学の新反応開発を本業としていて, 高分子合成は経験も浅く, シロウトの域を出ない程度のものである。しかし, 幸いなことに高分子科学の研究に従事している研究者と非常に近い距離で仕事をする機会に恵まれてきた。おかげで, 多くの有機化学者をもつ高分子アレルギーを多少なりとも克服できていると自負し, 自前で開発した有機合成の新反応を機会があれば高分子合成へと利用できないかという可能性を念頭におきつつ研究を進めてきた。

少々乱暴な思考で不謹慎であるが,

有機合成で $A+B \rightarrow AB$

ならば

(1)

 $AA+BB \rightarrow$ ポリマー

(2)

と安易に考え, 有望な(1)式を見つけることができた際には, (2)式を常に検討することを心がけている。

本稿では, 筆者が興味をもち研究している遷移金属触媒を利用する有機合成反応を基として, 自身が高分子合成反応へと展開したものを中心に, 遷移金属触媒反応として開発された有機合成の興味深い素反応が, 重縮合, 重付加反応へと応用されている事例を紹介する。

2. 重 縮 合

2.1 アルキンのカップリング反応

末端アルキンと有機ハロゲン化物とのカップリング反応は二置換アルキンを合成するための手段として有効である。パラジウム/銅触媒系を用いる菌頭反応は簡便かつ効率的に二置換アルキンを得ることができる有用な反応であり, 医薬, 農薬などの生理活性物質の重要な鍵中間体となるような化合物や, さまざまな有機機能材料を合成する方法として幅広く用いられている¹⁾。この菌頭反応の問題点の一つとして, アミンを溶媒または共溶媒としてかなり過剰に用いなければ反応がうまく進行しない事例が多い。環境にも決して易しくないし, 反応後の後処理や精製も結構厄介である。

筆者らは, 過剰量のアミンを用いることなく末端アルキンのカップリング反応を実現できるような, 添加剤(活性化剤)の開拓を目標として研究を行い, いくつかの新たな添加剤²⁾を開発してきた。また, 末端アルキンの代わりに, トリメチルシリル化されたアルキンを用いることで, 菌頭

神戸大学大学院工学研究科(657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1)・教授, 工学博士。1987年名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了。専門は有機合成化学, 有機金属化学。

スキーム 1 「シラ」 菌頭反応の反応機構

スキーム 2

カップリングと同様な反応が起こる「シラ」菌頭反応という新反応なども提案してきた^{2), 3)}。

すなわち、トリメチルシリルアルキンと芳香族トリフレート（トリフルオロメタンスルホネート）を、触媒としてパラジウムおよび塩化銅(I)の存在下に溶媒として *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)を用いて反応させると、カップリング反応が進行し、目的の生成物が収率良く得られることがわかった。この反応は、塩化銅とトリメチルシリルアルキンの反応でケイ素から銅へのトランスメタル化によりアルキニル銅が効率的に発生できることが重要なポイントである。この反応の反応機構はスキーム 1 に示すような形式で進行するものと考えているが、その結果、パラジウムにおいて素反応が起こりやすい脱離基のトリフレート、銅のトランスメタル化を円滑に起こす銅の塩化物を使用した結果、達成することができた触媒反応である。

この反応を利用して二官能性のビストリメチルシリルアルキンと芳香族ジトリフレートを、パラジウム/銅触媒の存在下に反応させると対応するポリマーが収率良く得られた(スキーム 2)⁴⁾。

また、末端アルキンのカップリング反応においても、溶媒や共溶媒としての過剰量のアミンの代わりとなる、新たな添加剤として、酸化銀(I)、フッ化テトラブチルアンモニウム(TBAF)、水酸化テトラブチルアンモニウム(TBAOH)、希アンモニア水などが有効に作用することを明らかにしてきた^{2), 5)}。これらの新規な添加剤を用いるカップリング反応も実際に重縮合へと応用することが可能である。実際に合成したポリマーの構造式を(スキーム 3)に示す^{4), 6)}。

2.2 その他のクロスカップリング重縮合

遷移金属触媒を用いるクロスカップリング反応による重縮合は、 π 共役系の高分子を得るには簡便かつ有効な手法であり近年、活発に研究が行われている⁷⁾。以下、近年に報告された興味深い高分子合成を 2, 3 紹介する。

辻-Trost 反応は、アリル求電子剤とパラジウム触媒から得られる π アリルパラジウム中間体への求核反応である⁸⁾。野村らは、辻-Trost 反応を利用した重縮合反応に成功している(スキーム 4)。重合機構についても検討され、重縮合反応であるにもかかわらず、高分子量のポリマーを得るためにモノマーの仕込み比を厳密に制御する必要があると述べている⁹⁾。

横澤らは、AB 型のモノマーを用いる遷移金属触媒による重縮合を報告し、その重合機構において触媒である遷移金属種がポリマー末端へと移動しながら反応が進行する、catalyst transfer polymerization という新しい概念を提案している(スキーム 5)^{10)~12)}。パラジウムやニッケルを触媒とする熊田-玉尾カップリング(マグネシウム)や鈴木-宮浦カップリング(ホウ素)を用いるものであるが、Knochel による新規なトランスメタル化の手法¹³⁾、2000 年前後を境に飛躍的に進化したかさ高いアルキルホスフィンパラジウム配位子として用いる触媒設計を巧みに利用している¹⁴⁾。

3. 重 付 加

ヒドロシリル化、不飽和結合に対して水素-ケイ素結合が遷移金属錯体などの触媒存在下に付加する反応であり、有機合成化学、有機金属化学の分野で活発に研究されている。なかでもアルキンのヒドロシリル化は、位置選択性や

スキーム 3

スキーム 4

スキーム 5

立体選択性の制御に関する問題ともからみ、多くの研究が行われている。筆者らは、末端アルキンのヒドロシリル化において触媒に $\text{RhI}(\text{PPh}_3)_3$ を用いると、同じ触媒を用いて基質や反応剤、触媒の添加順序や反応条件をわずかに変えるだけで、*E* 体および *Z* 体の立体選択性をそれぞれ、ほぼ完全に制御してつくり分けることに成功した。

たとえば、フェニルアセチレンに対してペンタメチルジシロキサンを反応させるヒドロシリル化において、触媒とケイ素反応剤を最初に混合してかくはんした後にアルキンを加え、室温で反応させると *Z* 体のアルケニルシランが、一方、アルキン、ケイ素反応剤、触媒を同時に加え 60°C に加熱すると *E* 体のアルケニルシランがほぼ完全な選択性で得られる¹⁵⁾。

この方法を利用して二官能性のアルキンと二官能性のシランをモノマーとして用い、ロジウム触媒の存在下で重付加反応を行ったところ、生成したポリマーの二重結合部位が *E* 体および *Z* 体に制御されたポリ(フェニレンビニレンシリレン) が得られた。ジアルキンとして 1,3-ジエチニルベンゼン、1,4-ジエチニルベンゼンを二官能性シランとし

スキーム 6

スキーム 7

スキーム 8

スキーム 9

て 1,3-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンを用いて、4 種類の組み合わせのそれぞれ *E* 体、*Z* 体で総計 8 種類のポリマーを立体選択的に合成することに成功した。得られたポリマーの紫外・可視吸収スペクトル、蛍光スペクトルを測定した結果、当初期待していたケイ素原子を介した π 共役系の拡張は認められなかったものの、芳香環上の置換パターンや二重結合部位の立体化学により、吸収スペクトルの波長や、蛍光の波長、強度などの物性が異なることがわかった^{16), 17)}。

増田らは、同じロジウム触媒を用いて同一分子内にアルキンとシラン部位をもつ AB 型のモノマーを設計、合成してヒドロシリル化による重付加を報告している。フェニレ

ン基のほかにも種々の π 共役系が拡張したアリーレン基を用いる反応も検討し、得られたポリマーの蛍光スペクトルなどの測定や、電界発光デバイスへの応用なども行っている¹⁸⁾。

最近、小澤らは新規なリン配位子としてジホスフィニデンシクロブテンを設計し、ルテニウム錯体の合成に成功した。この錯体を用いてアルキンのヒドロシリル化を行うことによりZ体選択的なアルケニルシランの合成が可能であると述べている。二官能性のアルキンから二官能性のケイ素化合物を立体選択的に合成し、クロスカップリング重合反応などに利用することでall-*cis*型のポリ(アリーレンビニレン)を合成している¹⁹⁾。

3. おわりに

重縮合、重付加による高分子合成において、遷移金属触媒を利用する有機合成反応として近年開発されたものを利用する例をあげた。筆者らが有機合成の新反応として開発し、自らが実際に高分子合成へと利用した例とともに、有機合成の新しい潮流を有機合成化学者、高分子合成化学者が巧みにキャッチして高分子合成へと活用した興味深い研究を紹介した。このような研究がさらなる発展を遂げるには、有機(合成)化学、高分子科学に携わる研究者双方の風通しがよくなり情報が伝達することが肝要だろう。本稿が、そのきっかけとなれば幸いである。

文 献

- 1) K. Sonogashira: *J. Organomet. Chem.*, **653**, 46 (2002)
- 2) 森 敦紀: 有機合成化学協会誌, **62**, 355 (2004)
- 3) Y. Nishihara, K. Ikegashira, K. Hirabayashi, J. Ando, A. Mori, T. Hiyama: *J. Org. Chem.*, **65**, 1780 (2000)
- 4) Y. Nishihara, J. Ando, T. Kato, A. Mori, T. Hiyama: *Macromolecules*, **33**, 2779 (2000)
- 5) M. S. Mohamed Ahmed, A. Sekiguchi, K. Masui, A. Mori: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 160 (2005)
- 6) A. Mori, T. Kondo, T. Kato, Y. Nishihara: *Chem. Lett.*, 286 (2001)
- 7) A. Mori, M. S. Mohamed Ahmed: "Comprehensive Organometallic Chemistry III," Vol. 11, Elsevier, 2007
- 8) J. Tsuji: *Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, 1995
- 9) N. Nomura, K. Tsurugi, T. V. Rajanbabu, T. Kondo: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5354 (2004)
- 10) R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17542 (2005)
- 11) A. Yokoyama, H. Suzuki, Y. Kubota, K. Ohuchi, H. Higashimura, T. Yokozawa: *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7236 (2007)
- 12) A. Yokoyama, T. Yokozawa: *Macromolecules*, **40**, 4093 (2007)
- 13) L. Boymond, M. Rottländer, G. Cahiez, P. Knochel: *Angew. Chem., Ind. Ed.*, **37**, 1701 (1998)
- 14) 辻 二郎: 有機合成化学協会誌, **59**, 607 (2001)
- 15) A. Mori, E. Takahisa, H. Kajiro, K. Hirabayashi, Y. Nishihara, T. Hiyama: *Chem. Lett.*, 443 (1998)
- 16) A. Mori, E. Takahisa, H. Kajiro, Y. Nishihara, T. Hiyama: *Macromolecules*, **33**, 1115 (2000)
- 17) A. Mori, E. Takahisa, Y. Yamamura, T. Kato, A. P. Mudalige, H. Kajiro, K. Hirabayashi, Y. Nishihara, T. Hiyama: *Organometallics*, **23**, 1755 (2004)
- 18) G. Kwak, K. Sumiya, F. Sanda, T. Masuda: *J. Polym. Sci., Part A; Polym. Chem.*, **41**, 3615 (2003)
- 19) H. Katayama, M. Nagao, T. Nishimura, Y. Matsui, Y. Fukuse, M. Wakioka, F. Ozawa: *Macromolecules*, **39**, 2039 (2006)