均一系塩化銅(Ⅰ)触媒による 2,6-キシレノールの酸化カップリング反応

(昭和 43 年 2 月 22 日 受理)

米沢貞次郎・鶴谷 滋・土屋 詔二・川村 尚^{*1}

酸素気流中において、塩化銅(Ⅰ)とジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ヘキサメチルホスホルアミド(HMPA)の組合せた均一系触媒の存在のもとに、2,6-キシレノールの酸化カップリング反応に関する研究をおこなった。

DMSO または DMF を溶媒あるいは配位子として用いたときに、C-O および C-C カップリング生成物であるポリ 2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシドと 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-ジフェノキノンの収率は配位子比、触媒濃度によって、著しく変化することが明らかになった。

HMPA を用いたときには、C-O カップリング生成物であるポリマーが選択的に得られた。以上の反応における生成物は、赤外吸収スペクトル、NMR スペクトル、元素分析により確認された。

1 緒 言

塩化銅(Ⅰ)-アミン触媒の存在のもとに 2,6-ジ置換フェノールの酸化カップリング反応によるポリフェニレンオキシドの合成は新しい高分子合成としてこれまでいくつかの報告がなされてきた¹⁻⁶⁾。この反応においてはその反応条件、フェノールモノマーの置換基の変化などにより C-O カップリング、または C-C カップリングの競争的反応であることが以前に Endres ら⁴⁾の報告において示された。C-O カップリングによりポリフェニレンオキシドが、また C-C カップリングによりジフェノキノン誘導体が生成されるが、彼らの研究⁴⁾によるとフェノールとして 2,6-キシレノール、触媒系のアミンとしてピリジンを用い、また *o*-ジクロロベンゼンを溶媒として酸化カップリング反応をさせたとき、C-O または C-C カップリングの生成物収率を規定する要素としては、その配位子比(ピリジンのモル数/塩化銅(Ⅰ)のモル数)や触媒(塩化銅(Ⅰ))濃度であり、配位子比が大きいほど、また配位子比が一定のもとにおいては触媒濃度が濃いほど、C-C カップリングに比し C-O カップリング反応が主反応になってくることが明らかにされた。また Hay²⁾は、種々の 2,6-ジ置換フェノールを塩化銅(Ⅰ)-ピリジン触媒により酸化カップリング反応させ、その置換基が立体的に大きいほど、C-C カップリング反応が優先するという結果を報告している。

本研究においては、今まで報告されてきた種々のアミンの代りに、多くの遷移金属イオンに対して興味ある配位錯化合物をつくるジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ヘキサメチルホスホルアミド(HMPA)を塩化銅(Ⅰ)の溶媒ならびに配位子として用い、2,6-キシレノールの酸化カップリング

反応させたとき、アミン類と同様に C-O^{*2}、C-C カップリング生成物が得られ、この反応においてアミン以外の非プロトン化溶媒中においても有効な均一性錯化合物を形成することが見いだされたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

モノマーとしての 2,6-キシレノールは純度 99.7% のものを用いた。塩化銅(Ⅰ)は Stathis の方法⁷⁾により調製した。DMSO, DMF, HMPA, *o*-ジクロロベンゼンは通常の減圧蒸留精製したものを用いた。

2.2 2,6-キシレノールの酸化カップリング反応

実験は 30±0.2°C 恒温槽中でおこなった。塩化銅(Ⅰ)溶液の入った反応器内に酸素ガスをガスビュレットを用いず、直接 30 分間吹き込んだ後、10 分間酸素ガスの吹きこみをとめ、この間にモノマー溶液を滴下した。ついで再び酸素ガスを吹きこみはじめ(この点を反応開始とする)、さらに一定時間反応させた。反応終了後、少量の塩酸を含む約 250 ml メタノール溶液にかきまぜながら反応混合液を加えていくとポリマーが析出した。ジフェノキノンの赤色結晶が認められたときには、これをろ過後、ろ液について以上のべた後処理をおこなった。HMPA を用いたときには赤色結晶が析出されなかったが、その反応口液中にジフェノキノンが溶解していることも考えられたので反応口液の比色定量を実験番号 27, 32 についておこなったが、これら両者の 2,6-キシレノールに対するジフェノキノンの収率は 0.02% 以下であった。

2.3 反応生成物の確認

得られたポリマーの赤外吸収スペクトルは塩化銅(Ⅰ)-ピリジン-酸素系によるポリフェニレンオキシドのそれ²⁾と一致した。このポリマーの炭素、水素元素分析はポリ-2,6-ジメチルフェニレンオキシドの計算値と良い一致を示した^{*3}。またポリマーの NMR スペクトルは τ 値: 7.96, τ 値: 3.63 に吸収を示し、その積分比は 3:1 であり、前者はメチルプロトンに後者はリングプロトンにそれぞれ帰属される。反応条件により析出した赤色結

*1 Teijiro YONEZAWA, Shigeru TSURUYA, Shoji TSUCHIYA, Takashi KAWAMURA 京都大学工学部石油化学教室: 京都市左京区吉田本町。

- 1) A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres, J. W. Eustance, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6335 (1959).
- 2) A. S. Hay, *J. Polymer Sci.*, **58**, 585 (1962).
- 3) G. F. Endres, J. Kwiatak, *J. Polymer Sci.*, **58**, 593 (1962).
- 4) G. F. Endres, A. S. Hay, J. W. Eustance, *J. Org. Chem.*, **28**, 1300 (1963).
- 5) G. D. Cooper, H. S. Blanchard, G. F. Endres, H. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3996 (1965).
- 6) H. Finkbeiner, A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres, *J. Org. Chem.*, **31**, 549 (1966).

*2 メタノール中において沈殿したポリマー (以後もこれと同じ意味で用いる)。

*3 分析値: 炭素 80.01%, 水素 6.92%, 計算値: 炭素 79.97%, 水素 6.71%。

7) E. C. Stathis, *Chem. Ind. (London)*, 633 (1958).

品の炭素、水素元素分析値は 3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジフェノキノンの値と良い一致を示し^{*4}、この赤外吸収スペクトルは 1640 cm⁻¹ にキノン骨格の吸収を示した。また NMR スペクトルは τ 値: 7.90 と τ 値: 2.38 に吸収を示し、その積分強度比は 3:1 であった。前者はこのジフェノキノンのメチルプロトンに、後者はリングプロトンにそれぞれ帰属される。

2.4 ポリマーの固有粘度測定

ポリマーの固有粘度は 25°C クロロホルム中においてウベローデ型粘度計を用いて測定した。

また固有粘度 0.12 dl/g のポリマーの分子量をタカラ双子型 L-4 エブリオメーターによりベンゼン溶媒中で測定した結果約 3200 であった。

3 結果と考察

3.1 塩化銅(I)-ジメチルスルホキシド系触媒による 2,6-キシレノールの酸化カップリング反応

ジメチルスルホキシドを溶媒とし、塩化銅(I)の濃度を変化させたときの、2,6-キシレノールの酸化カップリング反応の結果を表 1 に示す。

表 1 塩化銅(I)-DMSO 系による 2,6-キシレノールの酸化カップリング反応: 塩化銅(I)の濃度変化^{a)}

実験番号	CuCl 濃度 (mol/l)	ポリマー収率 (%)	$[\eta]$ ^{b)} (dl/g)	ジフェノキノン収率 (%)
1	0.028	0	—	0
2	0.056	43	0.12	0
3	0.072	74	0.12	0
4	0.094	84	0.13	0
5	0.14	79	0.14	0
6	0.28	76	0.12	0
7	0.56	81	0.14	微量
8	1.42	80	0.15	0.2

a) 2,6-キシレノール: 0.2 mol/l, 溶媒: DMSO, 反応時間: 30 min, 反応温度: 30°C.

b) 25°C クロロホルム中の測定値 (以後の表における $[\eta]$ も同一条件で測定).

この結果から、塩化銅(I)の濃度がある限界以下になると、ポリマーの収率が著しく減少してくることがわかる。すなわちこの実験条件においては約 0.08 mol/l 以上の塩化銅(I)濃度のとき、良好なポリマー収率を得る。これらのポリマーの固有粘度は表 1 に示した。また塩化銅(I)が約 0.6 mol/l 以上の濃度になるとわずかながら C-C カップリング生成物であるジフェノキノンが生成してくる。0.028 mol/l 濃度の塩化銅(I)を用いたとき、表 1 から明らかなように反応時間が 30 分では、ポリマーが得られなかったが、この反応混合物を一夜室温で放置しておくと、37% の収率でポリマーが得られた。この結果から、塩化銅(I)の濃度がある限界以下になると、この系における酸化カップリング反応の反応速度が急激に減少するということが推論される。

つぎに配位子比効果^{*5}を調べるために、塩化銅(I)の量を一定にし、配位子としての DMSO の量を変化させて 2,6-キシレノールの酸化カップリング反応させた結果を表 2 に示す。表 2 からわかるように配位子比が増加するにつれて C-O カップリング生成物であるポリマーの収率が増してくるという傾向は、塩化銅(I)-ビリジン系⁴⁾と同様にこの塩化銅(I)-DMSO 系においてもみ

表 2 塩化銅(I)-DMSO 系による 2,6-キシレノールの酸化カップリング反応: 配位子比変化^{a)}

(DMSO のモル数/CuCl のモル数)

実験番号	DMSO (mol/l)	配位子比	ポリマー収率 (%)	$[\eta]$ (dl/g)	ジフェノキノン収率 (%)
9 ^{b)}	0.05	0.5	0	—	0
10 ^{b)}	0.1	1	0	—	0
11 ^{b)}	0.5	5	0	—	0
12	1.0	10	0	—	5.4
13	2.5	25	微量	c)	0.6
14	4.0	40	11	0.08	0
15	7.0	70	55	0.10	0
16	10.0	100	67	0.10	0
17 ^{d)}	14.2	142	78	0.12	0

a) 2,6-キシレノール: 0.2 mol/l, CuCl: 0.1 mol/l, 溶媒: o-ジクロロベンゼン, 反応時間: 30 min, 反応温度: 30°C.

b) 塩化銅(I)が完全に溶解せず不均一系であった。

c) 試料が少ないため測定できなかった。

d) DMSO 溶媒。

とめられた。なお生成ポリマーの固有粘度は表 2 に記載したとおりである。配位子比が 25 付近になるとわずかではあるが C-C カップリング生成物であるジフェノキノンが析出しポリマーは生成されない。この酸化カップリング反応が、C-O カップリングと C-C カップリングの競争的の反応と考えると、現在の反応条件においては配位子比が 25 付近において、C-C カップリングの反応速度が C-O カップリング反応のそれよりも大きくなるか、または Endres ら⁴⁾が塩化銅(I)-ビリジン系において推論しているように、C-C カップリング反応により効果的な錯化合物を形成しているのではないかと考えられる。

塩化銅(I)の代わりに直接塩化銅(II)を用いたときには、この塩化銅(II)は酸化カップリング反応の触媒とはならないことがビリジン系のときにみとめられている⁹⁾が、DMSO 溶媒中における塩化銅(II)の触媒活性を調べるために塩化銅(II)-DMSO 錯体である テトラキス-ジメチルスルホキシド-銅(II)-テトラクロロ銅(II): $\{Cu[OS(CH_3)_2]_4\}[CuCl_4]$ を Meek ら⁸⁾の方法により単離し、この銅(II)錯体を DMSO 溶媒中で 2,6-キシレノールの酸化カップリング反応をさせたが、生成物は得られず、この銅(II)錯体は酸化カップリング反応に対する触媒として作用しないことが明らかになった。このように DMSO を配位子とする場合においても、ビリジンのときと同様直接塩化銅(II)を用いると触媒とはなり得ず、塩化銅(I)に酸素を吹き込んだ系のみが触媒活性を示すことがみとめられた。

3.2 塩化銅(I)-ジメチルホルムアミド系触媒による 2,6-キシレノールの酸化カップリング反応

Hay はその特許⁹⁾中で、塩化銅(I)と $RCONR'_2$ の一般式をもつ化合物 (R: アルキル基, アルケニル基, アリル基, R': アルキル基) を用いて種々の 2,6-ジ置換フェノールの酸化カップリング反応をさせ、C-C カップリング生成物であるジフェノキノンが選択的に得られるという結果を報告している。

化合物 $RCONR'_2$ の置換基 R が水素原子, R' がメチル基であるジメチルホルムアミドを溶媒として用いて、2,6-キシレノールの酸化カップリング反応させた結果を表 3 に示す。この反応条件においては塩化銅(I)の濃度が 0.13 mol/l 以上になると C-C カップリング生成物のほかに C-O カップリング生成物であるポリ

*4 分析値: 炭素 79.95%, 水素 6.91%, 計算値: 炭素 79.97%, 水素 6.71%.

*5 引用文献 4) 中における配位子比と同様の意味を示す (以後においても同様の意味で用いた)。

8) D. W. Meek, D. K. Straub, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 6013 (1960).

9) A. S. Hay, F. P., 1325480.

表 3 塩化銅 (I)-DMF 系による 2,6-キシレノールの酸化カップリング反応^{a)}

実験番号	CuCl 濃度 (mol/l)	ポリマー収率 (%)	$[\eta]$ (dl/g)	ジフェノキノン収率 (%)
18	0.066	0	—	6
19	0.10	0	—	13
20	0.13	微量	b)	17
21	0.16	3.3	b)	19
22	0.20	6.2	b)	17
23	0.28	17	0.07	19
24	0.36	26	0.17	20

a) 2,6-キシレノール: 0.2 mol/l, 溶媒: DMF, 反応温度: 30°C, 反応時間: 30 min.

b) 試料が少なため測定できなかった。

マーが生成されはじめ, その後も塩化銅 (I) の濃度が増加するに従いポリマーの収率もそれに比例して増加することがわかった。ポリマーの固有粘度は表 3 に記載したとおりである。

一方, C-C カップリング生成物の収率は塩化銅 (I) の濃度が約 0.14 mol/l までは, その濃度とともに増加するがそれ以上塩化銅 (I) の濃度が増加しても, 増加する傾向はみられずほぼ一定となる。以上の結果から塩化銅 (I) の濃度が小さいときには C-C カップリングに対し触媒活性を有し, また濃度が大きくなると C-C カップリング反応に対する活性は持続するが, それに加えてさらに C-O カップリング反応に対して触媒活性をもつようになると考えられ, 塩化銅 (I) の濃度変化が生成物の種類と収率に影響をおよぼすことがみとめられた。

反応時間が 30 分のときには, 表 3 から明らかなように, 塩化銅 (I) の濃度が 0.13 mol/l のとき, ポリマーは微量しか得られなかったが, 他の反応条件を同一にしてこの反応時間を 3 時間にさせたときポリマーの収率は 23% に, またジフェノキノンの収率は 20% にそれぞれ増加した。この結果から DMF が C-C カップリング反応にのみ有効な触媒系でありうるとは結論できない。

3.3 塩化銅 (I)-ヘキサメチルホスホルアミド系触媒による 2,6-キシレノールの酸化カップリング反応

ヘキサメチルホスホルアミドは最近種々の錯体形成に対する配位子として^{10), 11)}, また重合その他の反応における溶媒として¹²⁾興味を集めている。

このヘキサメチルホスホルアミドを溶媒および配位子として用い, 2,6-キシレノールの酸化カップリング反応をさせた。塩化銅 (I) の濃度とポリマー収率との関係を表 4 に示す。塩化銅 (I)-ヘキサメチルホスホルアミド系においては, ジメチルスルホキシド系の場合と同様に, 塩化銅 (I) の濃度の増加とともに, ポリマ

表 4 塩化銅 (I)-HMPA 系による 2,6-キシレノールの酸化カップリング反応: 塩化銅 (I) の濃度変化^{a)}

実験番号	CuCl 濃度 (mol/l)	ポリマー収率 (%)	$[\eta]$ (dl/g)
25	0.072	0.5	b)
26	0.10	22	0.07
27	0.14	61	0.08
28	0.17	93	0.13
29	0.20	91	0.18
30	0.24	91	0.19

a) 2,6-キシレノール: 0.2 mol/l, 溶媒: HMPA, 反応時間: 30 min, 反応温度: 30°C.

b) 試料が少なくて測定できなかった。

ーの収率が増し, 一定値に達することがわかる。しかしジメチルスルホキシドの場合, 塩化銅 (I) の濃度が約 0.09 mol/l のときポリマー収率がその限界に達していたが, ヘキサメチルホスホルアミド溶媒中においては, その濃度が約 0.16 mol/l 以上になるとポリマーの収率が一定値に達し, この反応条件においてはジメチルスルホキシド溶媒の場合の約 2 倍量多く用いることにより高収率でポリマーが得られる。これらのポリマーの固有粘度は表 4 に記載してあるとおりである。

ヘキサメチルホスホルアミドをこの酸化カップリング反応に対する溶媒として用いたときには, C-C カップリング生成物がほとんど生ぜず, C-O カップリング生成物が選択的に得られたことは興味ある事実と考えられる。

つぎに塩化銅 (I) の濃度を 0.17 mol/l と一定にしその配位子比のポリマー収率におよぼす効果を表 5 に示す。

表 5 塩化銅 (I)-HMPA 系による 2,6-キシレノールの酸化カップリング反応: 配位子比変化^{a)}

実験番号	HMPA 濃度 (mol/l)	配位子比	ポリマー収率 (%)	$[\eta]$ (dl/g)
31	0.68	4	0	—
32	0.86	5	5.7	0.08
33	1.2	7	36	0.09
34	1.7	10	63	0.10
35	3.5	20	70	0.11
36	4.6	27	79	0.12
37 ^{b)}	5.6	33	93	0.13

a) 2,6-キシレノール: 0.2 mol/l, CuCl: 0.17 mol/l, 溶媒: *o*-ジクロルベンゼン, 反応時間: 30 min, 反応温度: 30°C.

b) HMPA 溶媒。

DMSO 系におけると同様に, この HMPA 系においても配位子比が増加するにつれてポリマーの収率も増加する傾向がみられる。しかし DMSO 系に比べて配位子比がかなり小さいところですでにポリマーの収率が大きくなっている。これらのポリマーの固有粘度は表 5 に示したとおりである。

またこの系で配位子比が減少すると C-C カップリング生成物が生じてくることが期待されたが, この反応条件においてはジフェノキノンは生成されなかった。

反応時間を長くすると表 6 の結果から明らかなようにいずれの反応条件においてもポリマーの収率および固有粘度は増加したが, C-C カップリング生成物は生じなかった。

表 6 塩化銅 (I)-HMPA 系による 2,6-キシレノールの酸化カップリング反応: 反応時間の変化

実験番号	反応時間 (hr)	ポリマー収率 (%)	$[\eta]$ (dl/g)
38 ^{a)}	0.5	22	0.07
39 ^{a)}	6.5	86	0.36
40 ^{b)}	0.5	36	0.09
41 ^{b)}	6.5	78	0.20

a) 2,6-キシレノール: 0.2 mol/l, CuCl: 0.10 mol/l, 溶媒: HMPA, 反応温度: 30°C.

b) 2,6-キシレノール: 0.2 mol/l, 配位子比: 7, 溶媒: *o*-ジクロルベンゼン, 反応温度: 30°C.

以上の結果は, HMPA 系においてはピリジン系, DMSO 系の挙動と異なり, C-O カップリングを優先して生ぜしめる錯体触媒の形成が考えられる。この錯体触媒については, 目下検討中であるので後報する予定である。

(昭和 42 年 4 月, 日本化学会第 20 年会一部発表)

最後に, 本研究にあたり 2,6-キシレノールを御提供下さいました三井石油化学株式会社に対し深甚の謝意を表します。

10) J. Normant, *Bull. Soc. Chim. France*, 1963, 1868.11) H. Normont, T. Cuvigny, *Bull. Soc. Chim. France*, 1965, 1866.12) たとえば, A. H. Frager, F. T. Wallenberger, *J. Polymer Sci., A*, 2, 1137 (1964).