

〈一般研究課題〉 副生成物ゼロの環境低負荷型触媒反応による
合成繊維の新規創製プロセスの開発
助成研究者 名古屋工業大学 松岡 真一



副生成物ゼロの環境低負荷型触媒反応による合成繊維の 新規創製プロセスの開発

松岡 真一
(名古屋工業大学)

Development of new synthetic route to synthetic fibers by the
environmentally benign catalytic process without byproduct

Shin-ichi Matsuoka
(Nagoya Institute of Technology)

Abstract :

The development of new reaction process without byproduct is very important for the green sustainable chemistry. The dimerizations of functionalized vinyl monomers are promising procedure for the environmentally benign synthesis of bifunctional monomers for polycondensation. Previously, we have reported organocatalytic procedure using an N-heterocyclic carbene catalyst for the tail-to-tail dimerization of methacrylates. We now report the dimerization of a wide variety of substrates, ranging from low electrophilic vinyl pyridines and an activated styrene to highly reactive acrylonitrile and eight types of acrylates. The activity of the dimerization of acrylates and methacrylonitrile was enhanced by the addition of alcohols, leading to the turnover number (TON) of up to 18, because the alcohol additives assisted the intermolecular proton transfers.

1. はじめに(研究目的)

化学繊維は20世紀後半から我々の生活空間に必要不可欠な材料となってきた。現在でもその生産量は増加の一途を辿っており、より安価により高機能な製品を大量に生産すべく化学工業が発展してきた。しかし新興国を中心に、有害な副生成物を放出するなど環境への配慮が行われなまま生産される事例も多い。今世紀の産業技術を発達させるには、人間生活環境を維持し、限られた資源を有効利用し、環境に最大限配慮した化学合成に基づく生産プロセスを構築する必要がある。

2. 結果と考察

我々はこれまで、NHC触媒によりメタクリル酸エステル類の二量化反応が進行することを見出し⁴、その律速段階やプロトン移動機構などの反応機構も明らかにしてきた⁵。また、NHC触媒によるアクリル酸エステル類の環化四量化反応についても報告している⁶。

今回、NHCであるTPTもしくはTPT-MeOH触媒を用いて、Figure 1に示す基質の二量化反応を検討した。これらのほとんどの基質は金属触媒でも二量化させることができないものである。これらの実験を通して、NHC触媒による二量化反応が、より一般性ある方法論であることを提唱する。

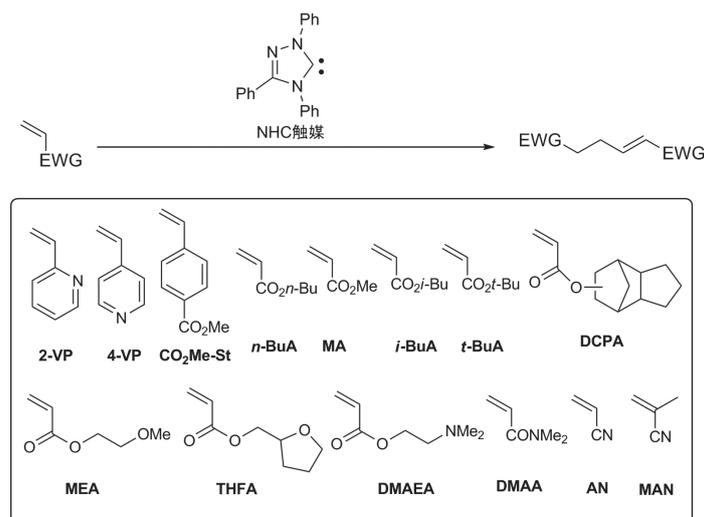


Figure 1. 各種ビニル化合物の二量化反応

2-1. スチレン誘導体などの低反応性基質の二量化反応⁷

まず比較的求電子性が低い2-ビニルピリジン(2-VP)の二量化反応を、TPTもしくはTPT-MeOH触媒を用いて検討した。TPT-MeOHは80℃以上で加熱することによりMeOHが脱離し活性なTPTが生成する。無溶媒条件下、100℃では二量化反応が進行しなかった(Table 1, entry 1)が、150℃まで反応温度を上昇させることで、10分で反応は完結し76%の収率でトランス選択的な二量体が得られた(entry 2)。この条件を4-ビニルピリジン(4-VP)とエステル置換のスチレン誘導体(CO₂Me-St)に適用したところ、対応するトランス選択的な二量体が得られた(entries 3, 4)。一方、スチレン(St)や*p*-クロロスチレン(Cl-St)は二量体を得ることができなかった(entries 5, 6)。本手法による低反応性基質の限界であると考えられる。

Table 1. Tail-to-Tail Dimerization of Vinyl Monomers Catalyzed by NHC^a

entry	substrate	cat		additive	temp ^b °C	solvent	time h	yield (%)		TON	<i>trans/cis</i> ^c
		type	mol%					isolated	NMR		
1	2-VP	TPT-MeOH	10	-	100	-	2		trace	-	-
2	2-VP	TPT-MeOH	10	-	150	-	10 min		76	3.8	>99/1
3	4-VP	TPT-MeOH	10	-	150	-	2	50		2.5	>99/1
4	CO ₂ Me-St	TPT-MeOH	10	-	150	-	2	14		0.7	>99/1
5	Cl-St	TPT-MeOH	10	-	150	-	2		0	-	-
6	St	TPT-MeOH	10	-	150	-	2		0	-	-
7	<i>n</i> -BuA	TPT	10	-	80	1,4-DOX	2	0		-	-
8	<i>n</i> -BuA	TPT-MeOH	10	-	140	1,4-DOX	2	69		3.5	87/13
9	<i>n</i> -BuA	TPT-MeOH	2	-	140	1,4-DOX	2	9		2.3	97/3
10	<i>n</i> -BuA	TPT-MeOH	2	<i>n</i> -BuOH	140	1,4-DOX	2	46		12	93/7
11	MA	TPT-MeOH	10	-	140	1,4-DOX	2	41		2.1	90/10
12	<i>i</i> -BuA	TPT-MeOH	10	-	140	1,4-DOX	2	55		2.8	89/11
13	<i>t</i> -BuA	TPT-MeOH	10	-	140	1,4-DOX	2	63		3.2	95/5
14	<i>t</i> -BuA	TPT-MeOH	2	-	140	1,4-DOX	2	28		7.0	98/2
15	<i>t</i> -BuA	TPT-MeOH	2	<i>t</i> -BuOH	140	1,4-DOX	2	72		18.0	98/2
16	DCPA	TPT-MeOH	10	-	140	1,4-DOX	2	36		1.8	93/7
17	MEA	TPT-MeOH	10	-	140	1,4-DOX	2	10	57	2.9	75/25
18	THFA	TPT-MeOH	10	-	140	1,4-DOX	2	22		1.1	98/2
19	DMAEA	TPT-MeOH	10	-	140	1,4-DOX	2	21		1.1	87/13
20	DMAA	TPT-MeOH	10	-	140	1,4-DOX	2	78		3.9	95/5
21	AN	TPT	10	-	140	1,4-DOX	2	7		0.4	23/77
22	AN	TPT-MeOH	10	-	160	1,4-DOX	2	14		0.7	18/82
23	MAN	TPT	5	-	100	-	2	9		0.9	24/76 ^d
24	MAN	TPT-MeOH	5	-	100	-	2	26		2.6	24/76 ^d
25	MAN	TPT	5	<i>n</i> -BuOH	100	-	2	58		5.8	24/76 ^d

^a Reaction conditions: TPT-MeOH (0.30 or 0.060 mmol), substrate (3.0 mmol), alcohol additive (6.0 mmol), base additive (0.33 mmol), solvent (1.2 mL), ^b Under microwave irradiation. ^c Estimated by GC for the dimer of DMAA or by ¹H NMR for the other dimers. ^d *E/Z* ratio.

2-2. アクリル酸エステルなど高反応基質の二量化反応⁷

次に、高反応性基質の代表例としてアクリル酸*n*-ブチル(*n*-BuA)を選択し反応を検討した。まずメタクリル酸エステルの二量化反応に最適な条件である80°Cで反応を行ったが、生成物は得られなかった(entry 7)。反応温度を100°C以上に上昇させることで、反応が進行した。溶媒と温度の条件探索を行ったところ、140°C、1,4-ジオキサン溶媒中が最適であった(entry 8)。高反応性基質に対してより高温条件で反応を行うことが必要であることが分かった。この条件を各種アクリル酸エステルに適用した。メチルエステルに加えて、かさ高い置換基を持つアクリル酸*i*-ブチル(*i*-BuA)、*t*-ブチル(*t*-BuA)、テトラヒドロジシクロペンタンジエニル(DCPA)、さらにエーテルやトリアルキルアミン含有のアクリル酸 2-メトキシエチル(MEA)、テトラヒドロフルフリル(THFA)、ジメチルアミノエチル(DMAEA)、さらに比較的低反応性の*N,N*-ジメチルアクリルアミド(DMAA)の二量化反応も可能となった(entries 11~20)。以上の基質に関しては、トランス体80~95%の二量体が得られた。反応性の非常に高いアクリロニトリル(AN)は難しい基質であったが、やはり高温条件で反応を行うことで、最大14%の収率で二量体へと変換されることが分かった(entries 21, 22)。

次に、高効率触媒系の確立を目指し最適化を行ったところ、*n*-BuAの二量化反応に*n*-BuOHを添加することで、収率が大きく向上することを見出した(entries 9 and 10)。このアルコールの添加効果は、2-VP、AN、DMAAには効果がなかったが、他のアクリル酸エステル類には有効であった。その中でも、*t*-BuAの系においては、触媒回転数(TON)が18まで増加した(entry 15)。このアルコールの添加効果を考察するために、CD₃ODを添加し*n*-BuAの二量化反応を行ったところ、重水素が

C-2, 3, 5位に導入された生成物が得られた。このことは、触媒サイクル中で分子間でのH/D交換反応が起こっていることを示している。すなわち添加したアルコールは分子間でのプロトン移動を促進していることが分かった。

反応機構をFigure 2に示した。TPTがマイケル受容体のβ炭素に求核攻撃し、プロトン移動の後、鍵となる極性転換中間体IIを与える。この時β炭素が求核炭素となっているため、もう一分子のマイケル受容体と反応し、β炭素間でのC-C結合を生成することができる。二量体生成までには、三つのプロトン移動(I→II, III→IV, and IV→V)があるが、これらの段階でH/D交換反応が進行したとすると、重水素がC-2, 3, 5位に導入されることになる。この結果は、CD₃ODを添加した実験と一致を示した。

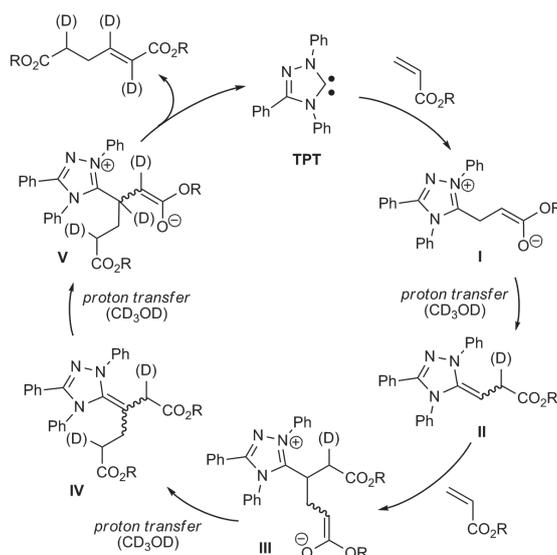
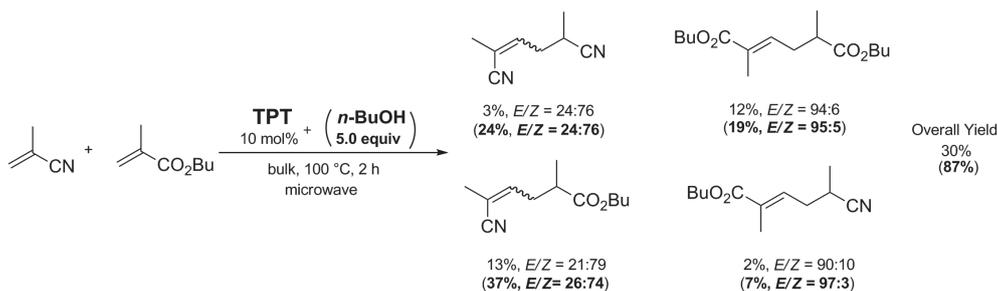


Figure 2. アクリル酸エステルの二量化反応の機構

2.3 メタクリロニトリルの二量化反応⁸

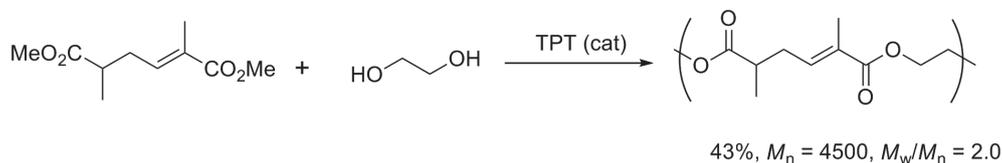
次にビニリデン型の基質であるメタクリロニトリル(MAN)の二量化反応を検討した。100℃、TPT触媒のみでは反応はほとんど進行しなかったが(entry 23)、TPT-MeOHからは収率26%で二量体得られた(entry 24)。このことから、TPT-MeOHから脱離したMeOHが反応を加速していることが推察された。そこで、*n*-BuOHを添加すると、収率は58%まで向上した(entry 25)。反応系中にCD₃ODを添加して、反応を行ったところ、二量体のC-3, 4, 5位に重水素が置換したことが分かった。このことは分子間でH/D交換反応が進行し、かつ、反応途中に異性化反応が進行していることが分かった。またMANと*n*-BuMAとの共二量化反応を行ったところ、単独二量体の生成とともに、交差二量体も生成することが分かった(Scheme 3)。



Scheme 3. MANと*n*-BuMAとの共二量化反応

2.4 二量体をモノマーとして用いたポリエステル合成

得られたMMAの二量体とエチレングリコールから重縮合反応によるポリエステル合成を行った。各種分子触媒を検討したところ、TPT、Sc(OTf)₃、Sn(OTf)₂、TsOHからポリエステルが生成することが分かった。TPT触媒を用いたところ、43%の収率で $M_n = 4500$, $M_w/M_n = 2.0$ のポリエステルが得られた(Scheme 4)。



Scheme 4. MMA二量体をモノマーとして用いたポリエステルの合成

3. 結論

極性ビニルモノマーの二量化反応は、縮合系高分子の原料となる二官能性物質を合成することができる。NHC触媒を用い100℃以上の高温条件下において、アクリル酸エステルやアクリロニトリルなど高反応性基質から、ビニルピリジンやスチレン誘導体など低反応性基質まで非常に広範な基質の二量化反応を達成することができた。特にアクリル酸エステルの二量化反応は、アルコールを添加することで触媒回転数が18まで増加し、副生成物を生成することない高効率な反応系を構築することができた。

4. 参考文献

- 1) S. Van de Vyver and Y. Román-Leshkov *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, *3*, 1465.
- 2) Hirano, M.; Sakate, Y.; Komine, N.; Komiya, S.; Bennett, M. A. *Organometallics* **2009**, *28*, 4902.
- 3) DiRenzo G. M.; White, P. S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6225.
- 4) S. Matsuoka, Y. Ota, A. Washio, A. Katada, K. Ichioka, K. Takagi, M. Suzuki *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3722.
- 5) T. Kato, Y. Ota, S. Matsuoka, K. Takagi, M. Suzuki *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 8739.
- 6) S. Matsuoka, S. Namera, A. Washio, K. Takagi, M. Suzuki *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5916.
- 7) S. Matsuoka, M. Nakazawa, M. Suzuki *Bull. Chem. Soc. Jpn.* In press DOI: 10.1246/bcsj.20150048
- 8) T. Kato, S. Matsuoka, M. Suzuki *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4484.