

パラジウム-グラファイト不均一系触媒
を用いた縮合系高分子の合成

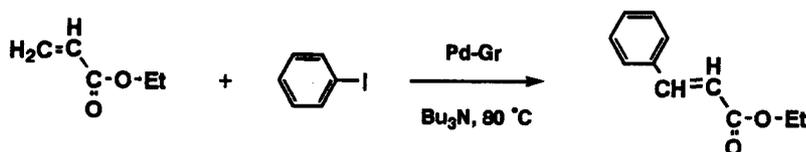
東工大・工 寺境光俊・石田雄一・柿本雅明・今井淑夫

1. 目的

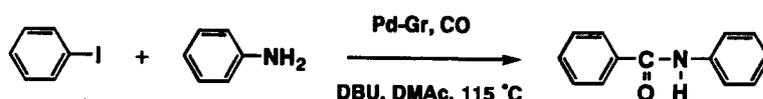
最近、高分子合成の分野でパラジウム錯体を触媒とした縮合系高分子の合成が活発に行われている。しかし、それらの重合は均一系触媒によるものであり、不均一系触媒を用いた例はない。ここでは、不均一系触媒であるパラジウム-グラファイト (Pd-Gr) を用いて、H e c k 反応によるポリシナムアミドの合成を行い、その反応条件、分子量、分子量分布などを調べた。また、Pd-Gr はCO挿入反応に対しても有効であることがわかり、低分子反応、重合反応を通して均一系触媒と比較した。

2. 実験

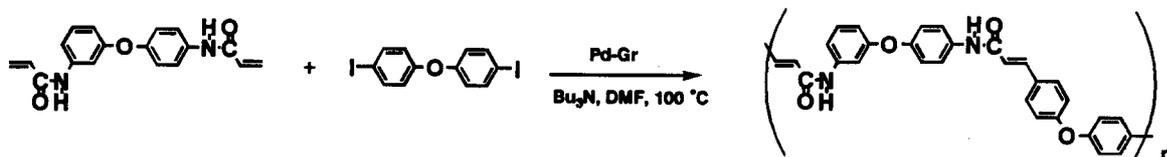
○H e c k 反応



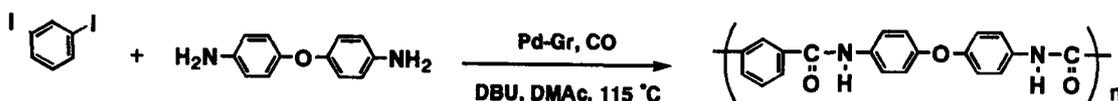
○カルボニル挿入反応



○H e c k 反応による重合



○カルボニル挿入反応による重合



3. 結果と考察

○ Heck 反応

モデル反応として Pd-Gr, Pd-C を用いてアクリル酸エチルとヨードベンゼンの縮合反応を行い, 収率は HPLC により求めた。Pd-Gr の触媒活性を Pd-C と比較したところ, 明らかに Pd-Gr の方が高活性であることがわかった (Fig. 1)。塩基はトリブチルアミン, トリプロピルアミンのような三級アミンが, 溶媒は DMF, DMAc, NMP, DMSO のような極性溶媒が適している。

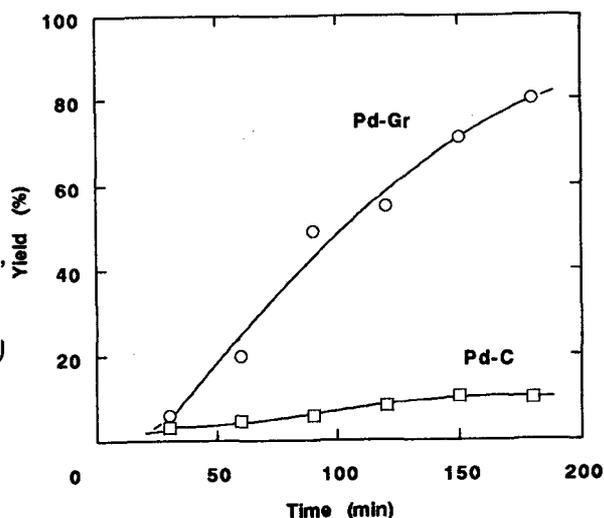


Figure 1 Formation of ethyl cinnamate by the Heck reaction of ethyl acrylate and iodobenzene.

○ CO 挿入反応

Pd-Gr を用いてモデル反応としてヨードベンゼン, アニリンと一酸化炭素からベンズアニリドの合成を行ったところ, 反応は定量的に進行した。Heck 反応と同様に, Pd-Gr は Pd-C よりも高活性であった。Pd-Gr を 3mol% 以上用いたときと均一系の $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ を用いたときの反応速度の差はほとんど見られなかった。また, 配位子として PPh_3 を加えると, Heck 反応ではほとんど影響がなかったが, カルボニル挿入反応では反応が加速された。ヨードベンゼンのかわりにプロモベンゼンを用いると, 均一系触媒では反応は進行するが, Pd-Gr では反応は進行しなかった。

○ Heck 反応による重合

Pd-Gr を触媒とした $N,N'-(3,4\text{-オキジフェニル})$ ビス(アクリルアミド)とビス(4-ヨードフェニル)エチルの重合の結果を Table. 1 に示す。重合はトリブチルアミンの存在下, 配位子なしで容易に進行する。不均一系触媒である Pd-Gr は分離, 回収が容易で, 1 回目の重合でポリマーの固有粘度が 0.90 であったのに対し, 回収後の Pd-Gr を用いた重合では固有粘度 0.67 のポリマーが得られた。得られたポリマーは均一系触媒からのポリマーより白色で, ポリマー中に混入するパラジウムの量が少なかった。溶媒は DMF, DMAc のような極性の高い溶媒を用いたときが高分子量のポリマーが得られた。DMSO ではポリマーの溶解性が劣るために低分子量体となった。また, Pd-Gr を用いた重合では反応は均一系に比べてゆっくりと進行し, 約 20 時間で反応が終了した。Pd-C, 酢酸パラジウムを用いたときの結果を Table. 2 に示す。Pd-Gr は Pd-C に比べてやや活性が高く, 酢酸パラジウムと同程度の高分子量ポリマーが得られた。Pd-Gr を用いたときの配位子の影響はほ

とんどみられなかった。

Table 1. Synthesis of Polycinnamamide Catalyzed by Pd-Gr through the Heck Reaction^a

Run	Base	Solvent	Time (h)	Yield(%)	$\eta_{inh}(dL\ g^{-1})^b$
1	tributylamine	DMF	4	90	0.25
2	tributylamine	DMF	20	95	0.90
3	tributylamine	DMF	40	95	0.95
4 ^c	tributylamine	DMF	20	95	0.67
5	triethylamine	DMF	20	85	0.30
6	BDMAN ^d	DMF	20	96	0.45
7	DBU ^e	DMF	20	0	-
8	CH ₃ COONa	DMF	20	0	-
9	Na ₂ CO ₃	DMF	20	0	-
10	tributylamine	DMAc	20	94	0.95
11	tributylamine	NMP	20	97	0.68
12	tributylamine	DMSO	20	86	0.25

^a Polymerization was carried out with 1.25 mmol of the bisacrylamide and 1.25 mmol of the diiodobenzene, 3.25 mmol of base, and 6.87×10^{-3} mmol/Pd of Pd-Gr at 100 °C in 20 mL of the solvent. ^b Measured at a concentration of 0.5 g dL⁻¹ in DMF at 30 °C. ^c Polymerization catalyzed by recovered Pd-Gr after Run 2. ^d BDMAN: 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene. ^e DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene.

Table 2. Synthesis of Polycinnamamide with Various Palladium Catalysts^a

Run	Catalyst	Ligand	Time(h)	Yield(%)	$\eta_{inh}(dL\ g^{-1})^b$
2	Pd-Gr	-	20	95	0.90
13	Pd-Gr	PTol ₃ ^c	20	96	0.81
14	Pd-C	-	20	94	0.69
15	Pd(OAc) ₂	PTol ₃ ^c	4	95	1.11

^a Polymerization was carried out with 1.25 mmol of the bisacrylamide and 1.25 mmol of the diiodobenzene, 3.25 mmol of tributylamine, and 6.87×10^{-3} mmol of Pd (No. 2, 13) or 1.25×10^{-2} mmol of Pd (No. 14, 15) at 100 °C in DMF. ^b Measured at a concentration of 0.5 g dL⁻¹ in DMF at 30 °C. ^c PTol₃: tritolyphosphine (5.0×10^{-2} mmol).

○カルボニル挿入反応による重合

m-ジヨートベンゼンと4,4'-ジアミノフェニルエーテルの重合を行ったところ、C Oの吸収を伴い速やかに反応が進行した。Pd-Grを6mol%以上用いたときは、均一系のビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムクロライド PdCl₂(PPh₃)₂を用いたときとのC O吸

Table 3. Synthesis of Polyamide through Carbonyl Insertion Reaction with Palladium Catalysts^a

Run	Catalyst	Feed Amount (mol%)	PPh ₃ ^b (equiv.)	CO Consumption (min)	Reaction Time (h)	Yield (%)	η_{inh}^c (dL g ⁻¹)
16	Pd-Gr	1	0	135	4	100	0.19
17	Pd-Gr	1	2	100	4	99	0.35
18	Pd-Gr	1	4	90	4	90	0.34
19	Pd-Gr	2	0	70	3	91	0.24
20	Pd-Gr	2	4	45	3	99	0.35
21	Pd-Gr	6	0	35	2	92	0.30
22	Pd-Gr	6	4	25	2	98	0.34
23	Pd-C	6	0	60	2	92	0.24
24	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	6	2	35	1	99	0.45

^a Polymerization was carried out with 1.25 mmol of monomers, 3.0 mmol of DBU, 3.75 mL of DMAc at 115 °C.

^b Calculated against the palladium catalyst. ^c Measured at a concentration of 0.5 g dL⁻¹ in NMP at 30 °C.

収速度の差がほとんどみられなかった。得られたポリマーは均一系触媒からのポリマーと同一構造であることが確認された。Table. 3に重合の結果を示す。Pd-Gr 1mol%では反応はゆっくりと進行し、モデル反応と同様に触媒量を増加させると反応速度も加速された。また、トリフェニルホスフィンを加えると反応は加速された。Pd-Cでも重合反応は進行するが、Pd-Grに比べると活性は低い。また、Pd-Grから得られたポリマーの固有粘度は均一系触媒からのポリマーの固有粘度に比べやや小さい値となった。

4. 結論

不均一系触媒であるPd-Grを用いて、Heck反応およびカルボニル挿入反応によりそれぞれポリシンナムアミドと芳香族ポリアミドを合成した。Pd-Grは均一系触媒に比べ分離、回収が容易である。さらに、ポリシンナムアミドの場合、得られたポリマーは均一系からのポリマーに比べ白色で、ポリマー中へのパラジウム金属の混入が少ない。カルボニル挿入反応では均一系触媒との反応速度の差はほとんどみられなかった。また、パラジウム粒子がより細かく分散しているPd-Grの方がPd-Cに比べいずれの反応でも活性が高いことが示された。

Synthesis of Condensation Polymers Catalyzed by Palladium-Graphite
Mitsutoshi Jikei, Yuichi Ishida, Masa-aki Kakimoto, and Yoshio Imai
(Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of
Technology, Meguro-ku, Tokyo, 152) Tel:03-5734-2429 FAX:03-5734-2875