



したポリマー 2、3 を合成した。生成したポリマーの分子量、熱的性質を Table 1 に示す。触媒であるパラジウムがポリマー中に混入し、酸化触媒として働いてしまうためか、熱分解温度は全芳香族ポリエステルから予想される値よりも低い値であった。また、エンドキャップしたポリマーは、多くの有機溶媒に可溶となった (Table 2)。

**Table 1. Molecular weight and thermal analysis of hyperbranched polyesters 1, 2, 3**

Polymer	Mw <sup>a)</sup>	Mn <sup>a)</sup>	Mw / Mn	Tg (°C)	Td (°C) <sup>b)</sup>	T <sub>10</sub> (°C) <sup>c)</sup>
<b>1</b>	—	—	—	—	245	315
<b>2</b>	4760	3910	1.22	110	195	245
<b>3</b>	4050	3700	1.10	—	230	280

a) Polystyrene equivalent molecular weight.

b) Thermal decomposition point in N<sub>2</sub>.

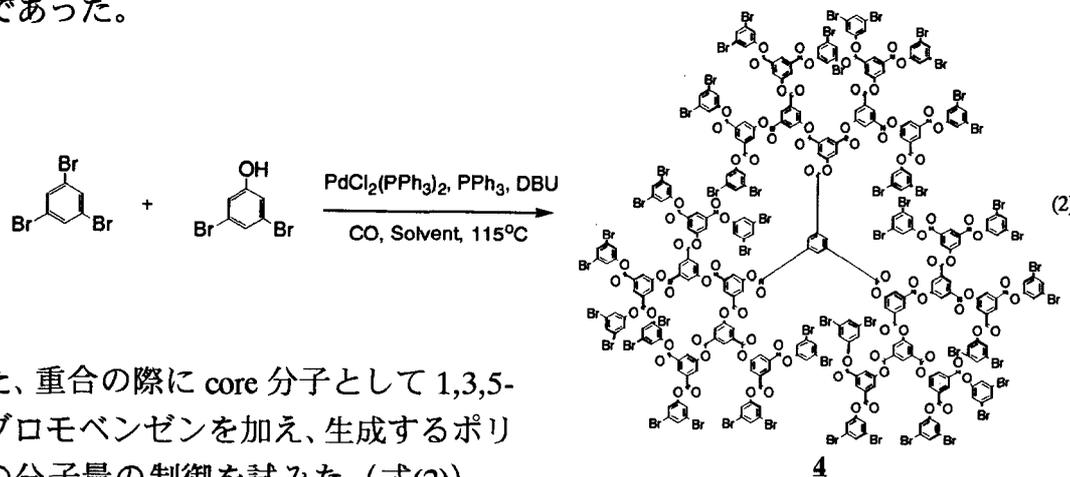
c) 10 % weight loss point in N<sub>2</sub>.

次に、ポリマー 3 の分岐度(Degree of Branching, DB)を調べた。高分枝高分子はその構造単位により dendritic unit、linear unit、terminal unit の3つに分けられる。一般的に、分岐度は以下の式により定義される。

$$DB = \frac{(\text{No. of dendritic units}) + (\text{No. of terminal units})}{(\text{total No. of units})}$$

$$\approx \frac{(\text{No. of terminal units}) \times 2}{(\text{total No. of units})}$$

今回は、従来の方法とは少し異なり、エンドキャップ基を末端基として算出しているため、分岐度を DB' とする。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルにより、末端のメチルプロトンと全体の芳香族プロトンとの積分比から計算したところ、ポリマー 3 の DB' は約 50 % であった。



また、重合の際に core 分子として 1,3,5-トリプロモベンゼンを加え、生成するポリマーの分子量の制御を試みた (式(2))。

生成したポリマー 4 は、core を加えなかったポリマー 1 に比べ、溶解性が向上した。

Table 3 に core 対 monomer のモル比とポリマーの分子量との関係を示す。モノマーの比率が小さいときには計算値の分子量と差はそれほど大きくないが、モノマーの比率が高くなると、core と結合しない部分が多くなるため、計算値との差が大きくなってしまふものと思われる。

**Table 2. Solubility of hyperbranched aromatic polyesters**

Polymer	Methanol	CHCl <sub>3</sub>	DMF	DMAc	NMP	DMSO	<i>m</i> -Cresol
<b>1</b>	—	—	±	±	+	—	+
<b>2</b>	±	±	+	+	+	+	+
<b>3</b>	±	±	+	+	+	+	+
<b>4</b>	—	—	+	+	+	+	+
<b>5</b>	+	±	+	+	+	+	+
<b>6</b>	+	±	+	+	+	+	+

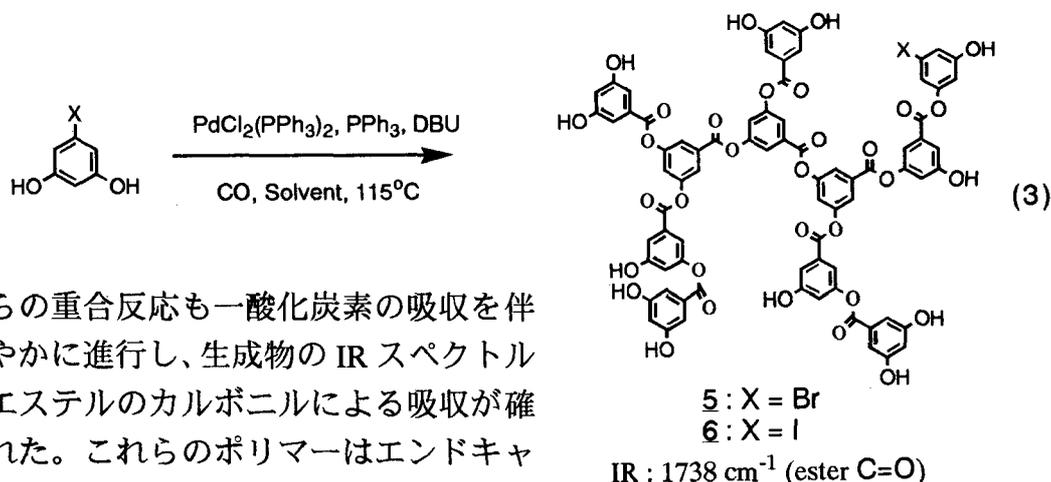
+: soluble ±: partially soluble —: insoluble

**Table 3. Molecular weight of hyperbranched polyesters 4**

Entry	molar ratio (core : monomer)	Mw <sup>a)</sup>	Mn <sup>a)</sup>	Mw/Mn
I	1 : 21	2290	1760	1.30
II	1 : 31	4350	3180	1.37
III	1 : 45	4840	2970	1.63
IV	1 : 93	5100	3300	1.55

a) Polystyrene equivalent molecular weight.

次に、A<sub>2</sub>B 型モノマーとして、5-プロモレゾルシノールおよび 5-ヨードレゾルシノールの重合を行った (式(3))。



これらの重合反応も一酸化炭素の吸収を伴い速やかに進行し、生成物の IR スペクトルからエステルのカルボニルによる吸収が確認された。これらのポリマーはエンドキャップすることなしに、多くの溶媒に可溶であった。また、生成したポリマーの分子量を Table 4 に示す。臭化物、ヨウ化物とも

臭化物、ヨウ化物とも

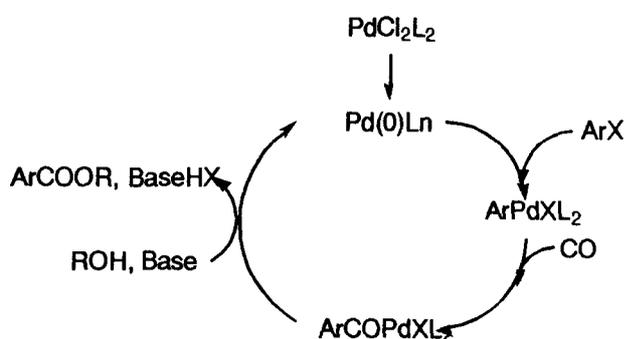
Mw が 1100 前後とあまり大きなポリマーは得られなかった。しかし、モノマーを反応溶液にゆっくりと加えることにより、Mw が約 2000 と、多少分子量が大きくなった。これは、分子内環化を起こしてその分子自体の反応点がなくなったとしても、モノマーをゆっくり加えることにより、分子の外側から新しい反応点を持ったモノマーが結合できるため、one-pot でのランダム重合に比べて分子量が大きくなるものと考えられる。

**Table 4. Molecular weight of hyperbranched polyesters 5, 6**

Polymer	Mw <sup>a)</sup>	Mn <sup>a)</sup>	Mw / Mn
5-1	1110	800	1.39
5-2 <sup>b)</sup>	2270	1360	1.67
6-1	1100	900	1.22
6-2 <sup>b)</sup>	1835	1400	1.31

a) Polystyrene equivalent molecular weight.

b) Slow addition of monomer.



ここで CO 挿入反応の反応機構を Scheme 1 に示す。まず芳香族ハロゲン化物にパラジウムが酸化的付加し、これに一酸化炭素が挿入してパラジウムアシル錯体を形成する。これが求核剤であるフェノール類と反応してエステルとなる。このため、AB<sub>2</sub> 型モノマーではプロモ基が重合体末端に多く存在

Scheme 1. Reaction mechanism of CO insertion reaction し、これがパラジウムの酸化的付加からビアリールカップリング、ハライドの還元などの副反応を起こす可能性がある。一方、A<sub>2</sub>B 型モノマーでは、末端基が水酸基になるため、副反応が起こりにくく、溶解性の高いポリマーが得られるものと考えられる。しかし、分子内環化は AB<sub>2</sub> 型よりも起こりやすく、このために分子量があまり大きくなりえないものと思われる。

1) M. Yoneyama, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules*, **1989**, 22, 2593

### Synthesis of Hyperbranched Aromatic Polyesters Prepared by Pd-Catalyzed CO Insertion Reaction

Yuichi Ishida, Mitsutoshi Jikei, and Masa-aki Kakimoto

Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology,

Meguro-ku, Tokyo 152, JAPAN Tel: 03-5734-2429 FAX: 03-5734-2875

e-mail: ishida@o.cc.titech.ac.jp