

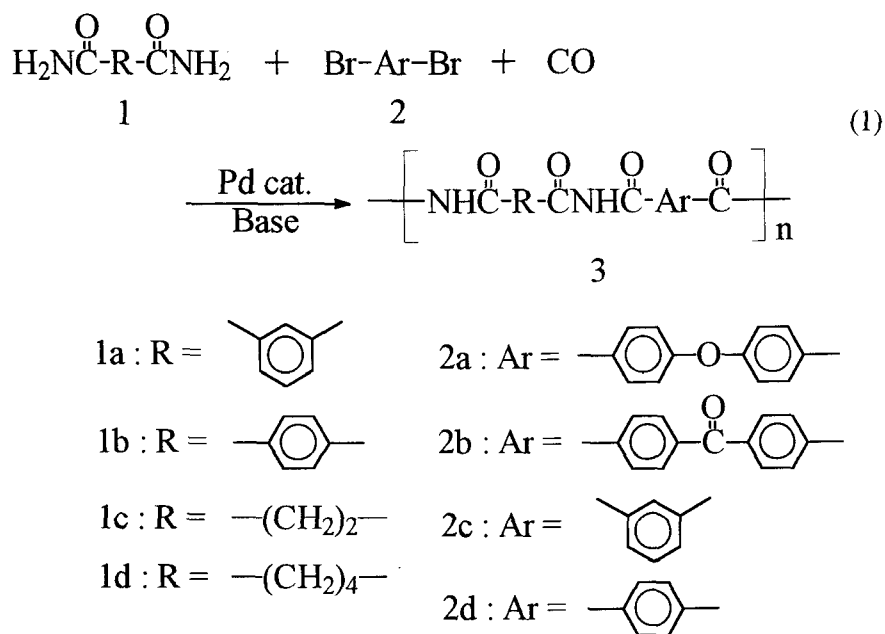
## 1. 緒言

全芳香族ポリイミドは、耐熱性、力学的・電気特性、化学的安定性に優れていることから、電子電気産業や航空宇宙産業などの分野に広く使われている。<sup>1)</sup> 多くのポリイミドは、環状イミド構造を有しており、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとから二段階で容易に合成できる。しかし、線状イミド構造を有するポリイミドの報告例は少ない。<sup>2-5)</sup> これは、線状イミド構造が定量的に合成できにくいためである。

ところで、パラジウム錯体を触媒として用い、一酸化炭素をカルボニル源とする反応は、アミドやエステルを合成する有力な方法である。<sup>6, 7)</sup> この反応は、 $\alpha$ -ケトアミド、 $\alpha$ -ケトエステル、ラクタム、ラクトン、フタルイミド、ベンズオキサゾール、ベンズイミダゾールの合成にも応用されている。<sup>8-16)</sup> また、高分子合成にも用いられており、ジカルボン酸誘導体を用いることなしに、芳香族二ハロゲン化物とジアミンあるいはビスフェノールと一酸化炭素とからポリアミドやポリエステルが合成されている。<sup>17-19)</sup>

さらに、芳香族四ヨウ化物と芳香族ジアミンと一酸化炭素とから直接ポリイミドが合成されている。<sup>20)</sup> この重合では、中間体として生成したアミドがさらに反応して、イミドが生成してくるものと考えられる。このことより、アミド自身も一酸化炭素をカルボニル源とする反応で十分求核種として働くものと期待できる。

今回、アミドのカルボニル化反応での反応性を検討し、さらに、ジアミドと芳香族二臭化物と一酸化炭素とからの直鎖状ポリイミドの合成について詳細に検討した(式1)。



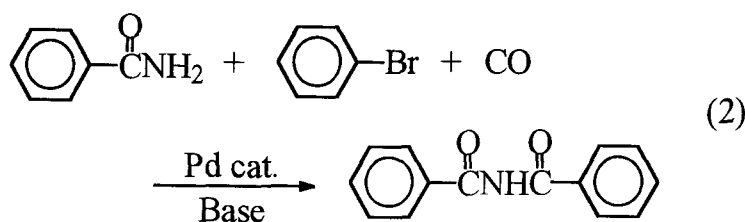
## 2. 実験

冷却管、一酸化炭素導入管、ゴムセラムの付いた三ッロフラスコに、0.2052 g (1.25mmol) のイソフタルアミド 1 a、0.4100 g (1.25mmol) の4,4'-ジブロモジフェニルエーテル 2 a、0.0526 g (0.075mmol) のジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム ( $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、0.5901

g (2.25mmol) のトリフェニルホスフィン (PPh<sub>3</sub>)、7.5mL の DMAc を秤量し、フラスコ内を一酸化炭素雰囲気下とした後、130°Cに加熱した。ここへ、0.43mL の 7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ [4.4.0] -5-デセン (MTBD) をゴムセラムを通して注射器で加えることにより、反応を開始した。重合は一酸化炭素の消費が停止するまで行い、反応終了後、重合溶液を大量のメタノールに投入して、生成したポリマーを沈殿させた。得られたポリマーは、ろ過後、室温で減圧乾燥した。収量：0.2627 g (68%)。固有粘度：0.13dL/g (濃度 0.5g/dL、DMAc 中、30°C)。IR：1734cm<sup>-1</sup>。元素分析 [(C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>]：計算値 C, 68.39%; H, 3.65%; N, 7.25%。分析値 C, 65.23%; H, 4.26%; N, 6.31%。

### 3. 結果と考察

重合に先立ち、ベンズアミドとブロモベンゼンを用いて、アミドのカルボニル化反応での反応性について検討した (式2)。



この反応では、副生する臭化水素を捕捉し、パラジウム触媒を再生するために塩基が重要である。そのために、様々な塩基を用いて反応を行った (表1)。なお、ここでは、PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を 6mol%、PPh<sub>3</sub> を 12mol%、塩基を 1 当量である 2.5mmol 用い、115°Cで2時間反応した。その結果、水素化ナトリウムと MTBD を用いた場合に、最も高収率でジベンゾイルアミンが得られた。ただし、反応途中でパラジウムブラックが析出してしまった。パラジウムに対して 6 倍モル量の PPh<sub>3</sub> を用いたところ、パラジウムブラックの析出が観察されず、収率も 72%に増加した。

Table 1 Synthesis of Dibenzoylamine from Benzamide, Bromobenzene, and Carbon Monoxide with Various Bases<sup>a</sup>

| Base  | Yield (%) |
|---|-----------|
| 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane                     | 0         |
| 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN)            | 19        |
| 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)          | 53        |
| 7-Methyl-1,5,7-triazacyclo[4.4.0]dec-5-ene (MTBD) | 61        |
| NaH   | 61        |

<sup>a</sup> Reaction was carried out with benzamide (2.5 mmol) and bromobenzene (2.5 mmol) in DMAc (7.5 mL) in the presence of PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.075 mmol), PPh<sub>3</sub> (0.75 mmol), and base (2.5 mmol) at 115°C under carbon monoxide

以上より、アミド自身もカルボニル化反応の求核種となることか明らかとなった。次に、高分子合成への展開を検討した。用いるモノマーとしては、イソフタルアミド 1 a と 4,4'-ジブロモジフェニルエーテル 2 a を選択した。

まず、塩基について検討した結果を表2に示す。モデル反応と異なり、水素化ナトリウムを用

いた場合には全くポリマーが得られず、MTBD が有効であった。その量について検討したのが、図 1 である。理論的に必要とする 2 当量よりも多少過剰利用した場合に、最も粘度の高いポリマーが得られた。しかし、3 当量の MTBD を用いると、全くポリマーは得られなくなってしまった。

Table 2 Synthesis of Linear Polyimide with Various Bases <sup>a</sup>

| Base | Yield(%) | $\eta$ inh(dL/g) <sup>b</sup> |
|------|----------|-------------------------------|
| DBU  | 10       | 0.11                          |
| DBU  | 26       | 0.09                          |
| MTBD | 59       | 0.11                          |
| NaH  | 0        | —                             |

<sup>a</sup> Polymerization was carried out with diamide (1.25 mmol) and dibromide (1.25 mmol) in DMAc (7.5 mL) in the presence of PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.075 mmol), PPh<sub>3</sub> (0.75mmol), and base (3.0 mmol) at 130°C under carbon monoxide.

<sup>b</sup> Inherent viscosity was measured at a polymer concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 30°C.

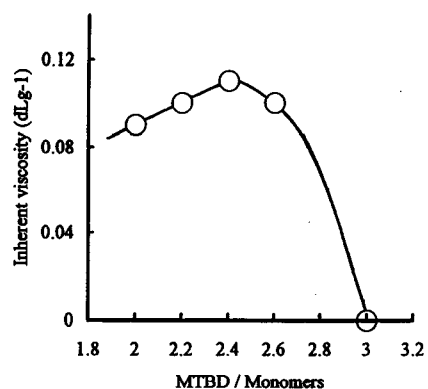


Fig.1 Effect of amount of MTBD on inherent viscosity of linear polyimide

次に、用いるパラジウム錯体の種類について検討した (表 3)。PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> と PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> を用いた場合のみ、目的とするポリイミドが得られ、他の触媒は全く有効ではなかった。必要とする触媒の量について、PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を用いて検討した (図 2)。その結果、3mol%では全くポリマーが得られず、5-6mol%が最も有効であった。

Table 3 Synthesis of Linear Polyimide with Various Palladium Catalysts <sup>a</sup>

| Palladium Catalyst  | Yield(%) | $\eta$ inh(dL/g) <sup>b</sup> |
|---|----------|-------------------------------|
| PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                      | 0        | —                             |
| PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> / 10PPh <sub>3</sub> | 59       | 0.12                          |
| PdCl <sub>2</sub> / 12PPh <sub>3</sub>                                  | 0        | —                             |
| Pd(OAc) <sub>2</sub> / 12PPh <sub>3</sub>                               | 0        | —                             |
| PdCl <sub>2</sub> (PhCN) <sub>2</sub> / 12PPh <sub>3</sub>              | 35       | 0.08                          |
| PdCl <sub>2</sub> dppf / 5dppf  | 0        | —                             |
| PdCl <sub>2</sub> dppp / 5dppp  | 0        | —                             |
| PdCl <sub>2</sub> dppb / 5dppb  | 0        | —                             |

<sup>a</sup> Polymerization was carried out with diamide (1.25 mmol) and dibromide (1.25 mmol) in DMAc (7.5 mL) in the presence of Pd catalyst (0.075 mmol), and MTBD (3.0 mmol) at 130°C under carbon monoxide.

<sup>b</sup> Inherent viscosity was measured at a polymer concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 30°C.

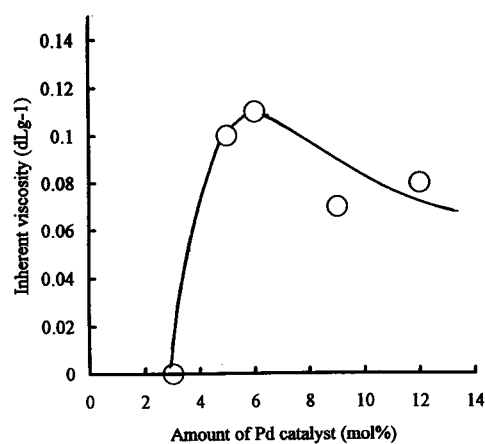


Fig.2 Effect of amount of PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> on inherent viscosity of linear polyimide

また、モデル反応の場合と同様に、重合中にパラジウムブラックの析出が観察された。それを防ぐためには、少なくともパラジウムに対して 30 倍モル量の PPh<sub>3</sub> が必要であった。しかし、50 倍モル量の PPh<sub>3</sub> を用いると、得られるポリイミドの粘度には変化がないものの、収率が著しく低下してしまった。

重合溶媒としては、アミド系溶媒を用いることが可能であり、特に、DMAc では得られるポリ

イミドの収率及び粘度が高かった。

重合温度を、100~150°Cの範囲で検討した。重合温度が上昇するにつれて、得られるポリマーの収率は上昇し68%となるが、粘度は大きく変化せず、0.11dL/g程度であった。また、150°Cでは、全くポリマーが得られなかった。

以上得られた条件をもとに、様々なジアミド及び芳香族二臭化物からのポリイミドの合成について検討した(表4)。ジアミド1b, c, dを用いた場合には、一酸化炭素が消費されるが、目的とするポリマーはほとんど得られなかった。また、得られたポリイミドの粘度も0.11dL/g程度であった。

Table 4 Synthesis of Linear Polyimides from Various Diamides and Dibromides <sup>a</sup>

| Diamide | Dibromide | Polyimide | Yield(%) | $\eta$ inh(dL/g) <sup>b</sup> |
|---------|-----------|-----------|----------|-------------------------------|
| 1a      | 2a        | 3aa       | 59       | 0.11                          |
| 1a      | 2b        | 3ab       | 43       | 0.09                          |
| 1a      | 2c        | 3ac       | 13       | 0.09                          |
| 1a      | 2d        | 3ad       | 26       | 0.09                          |
| 1b      | 2a        | 3ba       | 10       | —                             |
| 1c      | 2a        | 3ca       | trace    | —                             |
| 1d      | 2a        | 3da       | trace    | —                             |

<sup>a</sup> Polymerization was carried out with diamide (1.25 mmol) and dibromide (1.25 mmol) in DMAc (7.5 mL) in the presence of Pd Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.075 mmol), and MTBD (3.0 mmol) at 130°C under carbon monoxide.

<sup>b</sup> Inherent viscosity was measured at a polymer concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 30°C.

以上まとめると、一酸化炭素をカルボニル源とする縮合反応において、アミドを求核種として用いることが可能であることが分かった。しかし、この反応による直鎖状ポリイミドを合成するには、アミド自身の反応性が十分でなく、イソフタルアミドのみよりポリイミドが得られた。

#### 参考文献

- 1) D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, in "Polyimides", Chapman and Hall, New York, 1990.
- 2) K. Kurita, M. Yamakawa, and Y. Koyama, Chem. Lett., 2337 (1987).
- 3) K. Kurita, M. Yamakawa, K. Iida, E. Susa, and Y. Koyama, J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., **27**, 4297 (1989).
- 4) Y. Saegusa, A. Inoo, and S. Namamura, Polym. J., **25**, 1099 (1993).
- 5) K. H. Park, S. Watanabe, M. Kakimoto, and Y. Imai, Polym. Preprint, **42**, 482 (1993).
- 6) A. Schoengerg, I. Bartoletti, and R. F. Heck, J. Org. Chem., **39**, 3318 (1974).
- 7) A. Schoenberg and R. F. Heck, J. Org. Chem., **39**, 3327 (1974).
- 8) F. Ozawa, H. Soyama, H. Yanagihara, I. Aoyama, H. Takino, K. Izawa, T. Yamamoto, and A. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc., **107**, 3235 (1985).
- 9) M. Tanaka, T. A. Kobayashi, F. Sakakura, N. Itatani, S. Danno, K. Zushi, J. Mol. Catal., **32**, 115 (1985).
- 10) F. Ozawa, N. Kawasaki, T. Yamamoto, and A. Yamamoto, Chem. Lett., 567 (1985).
- 11) B. Morin, A. Hirschauer, F. Hughes, D. Commereuc, Y. Chauvin, J. Mol. Catal., **34**, 317 (1986).
- 12) Y. Mori, K. Chiba, and Y. Ban, J. Org. Chem., **43**, 1684 (1978).
- 13) L. D. Martin and J. K. Stille, J. Org. Chem., **47**, 3630 (1982).
- 14) R. J. Perry and S.R. Turner, J. Org. Chem., **56**, 6573 (1991).
- 15) R. J. Perry, B.D. Wilson, and R. J. Miller, J. Org. Chem., **57**, 2883 (1992).
- 16) R.J. Perry and B.D. Wilson, J. Org. Chem., **58**, 7016 (1993).
- 17) M. Yoneyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, Macromolecules, **21**, 1908 (1988).
- 18) M. Yoneyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, macromolecules, **22**, 2593 (1989).
- 19) S.R. Turner, R.J. Perry, and R.W. Blevins, Macromolecules, **25**, 4819 (1992).
- 20) R.J. Perry and S.R. Turner, J. Macromol. Sci.-Chem., **A28**, 1213 (1991).