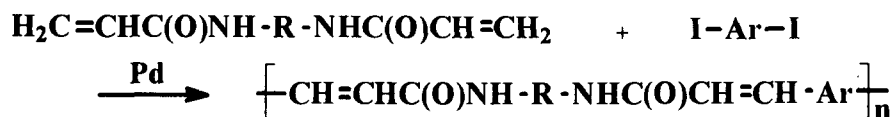


パラジウム触媒を用いたポリアミドの合成

(群馬大工) 米山 賢・高草木仁

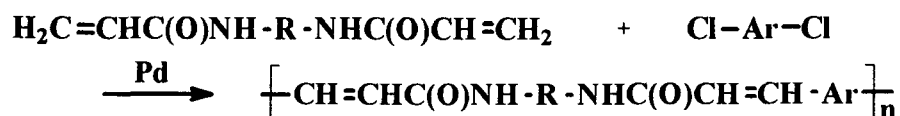
[要約] 3,4'-オキシジフェニレンビスアクリルアミドと 4,4'-ジクロロベンゾフェノン、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (11mol%) と 2-(ジ-*tert*-ブチルホスフィン)ビフェニル (44mol%) と 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデ-7-セン (1.5 当量) の存在下、DMF 中 160°C で 3 時間反応させることにより、粘度 0.45dL/g のポリシナムアミドが定量的に得られた。これより、芳香族二塩化物がパラジウム触媒重合において十分反応することが明らかとなった。

[序論] Heck 反応を用い、ビスアクリルアミドと芳香族二ヨウ化物の重縮合反応が効率良く進行し、ポリシナムアミドが合成できることが報告されている¹⁾。



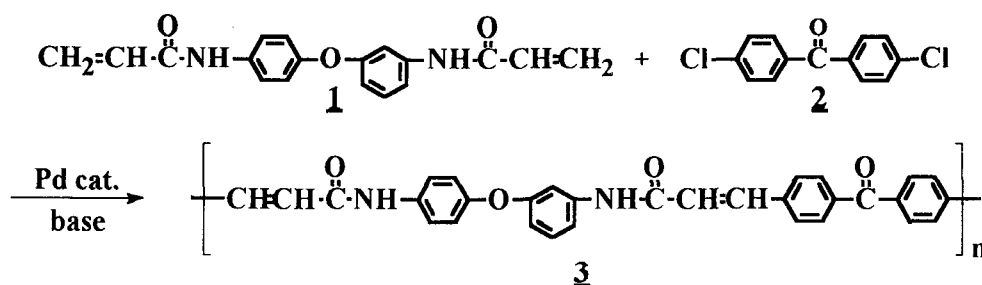
この重合において、モノマーの片方が芳香族二ヨウ化物に限られており、より安価な芳香族塩化物は反応性が劣ることから用いられてこなかった。しかし、最近になり、これまで反応性の面で劣るとされてきた芳香族塩化物も触媒など条件を変えることにより、Heck 反応が進行することがわかってきた²⁾。

そこで、本研究では、芳香族二ヨウ化物の代わりに芳香族二塩化物を用いるポリシナムアミドの合成について検討した。



[実験] 窒素雰囲気下、三つ口フラスコに 3,4'-オキシジフェニレンビスアクリルアミド 1 (1mmol)、4,4'-ジクロロベンゾフェノン 2 (1mmol)、酢酸パラジウム ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)、0.11mmol)、2-(ジ-*tert*-ブチルホスフィン)ビフェニル (0.44mmol)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデ-7-セン (3.0mmol)、DMF (22ml) を加え、完全に溶解させた後、160°C で加熱し重合を開始した。3 時間後、反応溶液をメタノールに投入して、ポリマーを析出させた。ろ過後、室温で一晩減圧乾燥させ、ポリマー 3 を得た。収量 0.4865g (100%) 粘度 0.45dL/g (DMAc) IR : 3270 (N-H), 1650 (C=O), 980 (trans-CH=CH), 685 cm^{-1} (cis-CH=CH). ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆) : δ 194.45, 163.20, 162.95, 157.86, 151.59, 140.57, 138.77, 138.68, 137.46, 135.26, 130.18, 127.65, 154.74, 124.54, 121.02, 119.95, 113.62, 112.86, 108.23ppm.

[結果と考察] ビスアクリルアミドとして 3,4'-オキシジフェニレンビスアクリルアミド 1 と芳香族二塩化物として 4,4'-ジクロロベンゾフェノン 2 を用いることにより、様々な重合条件について検討したので以下に示す。



重合温度について検討した結果を図1に示す。温度が上がるに連れ、得られるポリマーの収率と粘度が共に増加し、160℃で最も高い値を示した。しかし、165℃ではパラジウム触媒が分解し、パラジウムブラックがフラスコ壁面へ付着してしまい、粘度も低下も見られた。

次に、様々な錯体及び配位子を用いた重合結果を表1に示す。Pd(OAc)₂を、1,3-ジメチルイミダゾリウムヨウ化物や2-(ジ-*tert*-ブチルホスフィン)ピフェニルや2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビ

ナフチル(BINAP)と組み合わせて用いることで、粘度0.39dL/gのポリマーが高収率で得られた。ただし、1,3-ジメチルイミダゾリウムヨウ化物を用いる場合には、活性化剤である臭化テトラブチルアンモニウムを必要とした。

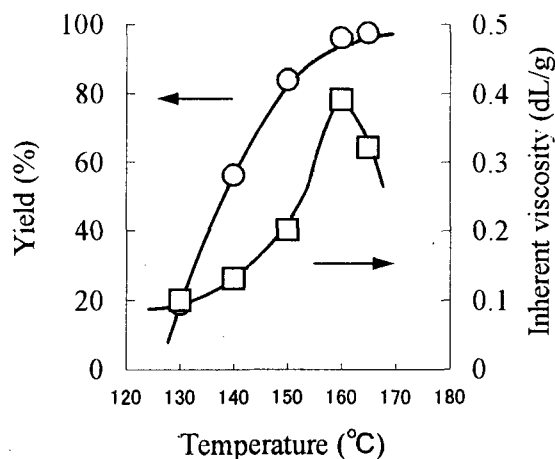


Fig.1 Effect of temperature on polymerization

Table 1 Synthesis of polycinnamamide with various catalysts.^a

Pd cat. / Ligand	Yield(%)	η_{inh} (dL/g) ^b
Pd(OAc) ₂ / 1,3 - Dimethylimidazolium iodide ^c	96	0.39
Pd(OAc) ₂ / PPh ₃	48	0.14
Pd(OAc) ₂ / P(<i>o</i> -Tol) ₃	67	0.13
Pd(OAc) ₂ / 2-(<i>tert</i> -bu) ₂ P-biphenyl	100	0.39
PdCl ₂ / 2-(<i>tert</i> -bu) ₂ P-biphenyl	81	0.16
Pd ₂ (dba) ₃ / 2-(<i>tert</i> -bu) ₂ P-biphenyl	82	0.16
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ / 2-(<i>tert</i> -bu) ₂ P-biphenyl	100	0.35
Pd(OAc) ₂ / dppe	31	0.14
Pd(OAc) ₂ / BINAP	100	0.39

^a Polymerization condition : *N,N'*-(3,4'-oxydiphenylene)bis(acrylamide) (1.0mmol), 4,4'-dichlorobenzophenone (1.0mmol), Pd cat. (0.10mmol), ligand (0.20mmol), MTBD (2.6mmol), DMF (10mL) for 24h at 160°C under nitrogen.

^b Measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 30°C.

^c (n-Bu)₄N⁺Br⁻ (2.0mmol) as activation agent was added.

その際、必要とする Pd(OAc)₂ (図 2) 及び 2-(ジ-*tert*-ブチルホスフィン)ビフェニルの量 (図 3) を検討した。モノマーに対し Pd 錯体を 10mol%以上用いると、重合は定量的に進行し、生成ポリマーの粘度も高い値を示した。しかし、15mol%以上ではモノマーの数に比べて活性だが不安定な配位不飽和なパラジウム錯体の数が多く、塩化物へ酸化的付加が起こる前に多くのパラジウムが失活しまったため、得られるポリマーの粘度は減少した (図 2)。

また、2-(ジ-*tert*-ブチルホスフィン)ビフェニルの量が Pd(OAc)₂(11mol%)に対して増加するに従い、得られるポリマーの収率及び粘度が共に増加し、パラジウムに対して 4 倍量以上のホスフィン配位子を加えたときに最も高かった。しかし、ホスフィン量が Pd に対して 2 倍量以下の時、配位不十分なパラジウム同士の不均化反応により、一部がパラジウムブラックとして析出してしまい、重合が進行しにくくなった (図 3)。

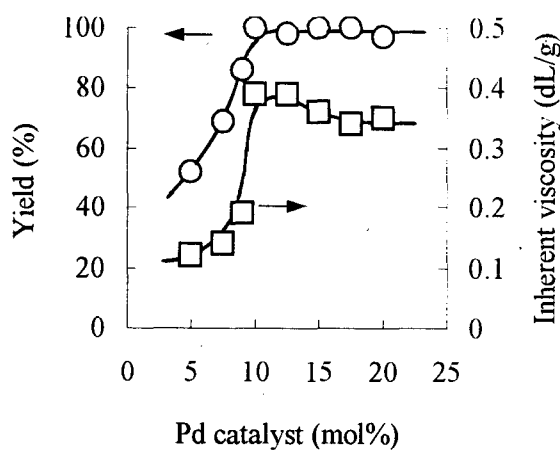


Fig.2 Relationship between amount of Pd(OAc)₂ catalyst and inherent viscosity

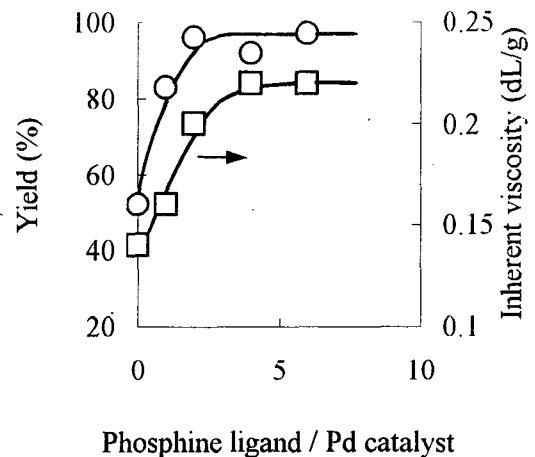


Fig.3 Effect of amount of 2-(*tert*-bu)₂P-biphenyl against Pd(OAc)₂ on polymerization

Table 2 Synthesis of polycinnamamide with various bases^a

Base ^b	Yield(%)	η_{inh} (dL/g) ^c
MTBD	92	0.22
BDMAN	99	0.24
DBU ^d	100	0.47
Tri- <i>n</i> -butylamine	100	0.31
DABCO	81	0.19
CH ₃ COONa	97	0.23
none	20	0.10

^a Polymerization condition : *N,N'*-(3,4'-oxydiphenylene)bis(acrylamide) (1.0mmol), 4,4'-dichlorobenzophenone (1.0mmol), Pd cat. (0.11mmol), 2-(*tert*-bu)₂Pbiphenyl (0.44mmol), base (2.6mmol), DMF (10mL) for 24h at 160°C under nitrogen.

^b MTBD (7-methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene), BDMAN (1,8-bis-(dimethylamino)naphthalene), DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene), DABCO (triethylenediamine)

^c Measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 30°C.

^d DMF (20ml)

重合に及ぼす塩基の種類について検討した(表2)。副生する塩化水素を捕捉して、反応を触媒的に進行させる塩基を用いなくても重合は進行したが、得られるポリマーの収率と粘度は低かった。一方、塩基を用いた場合には、いずれも得られたポリマーの収率は高く、重合は速やかに進行した。特に DBU を用いた場合、定量的にポリマーが得られ、その固有粘度も 0.47dL/g と最も高い値を示した。

モノマーに対して DBU の量を 1 当量から 2 当量まで用いて重合を行った結果(図4)、DBU の量が増加するに従い、得られたポリマーの固有粘度も増加し、1.5 当量の時に固有粘度が 0.48dL/g と最も高い値を示した。しかし、DBU の量を 1.5 当量より多く加えた場合には、固有粘度は低下した。この理由として、過剰量の DBU がパラジウムと配位あるいは回りを取り囲み、2-(ジ-*tert*-ブチルホスフィン)ビフェニルとの配位を妨げるためであると考えられる。

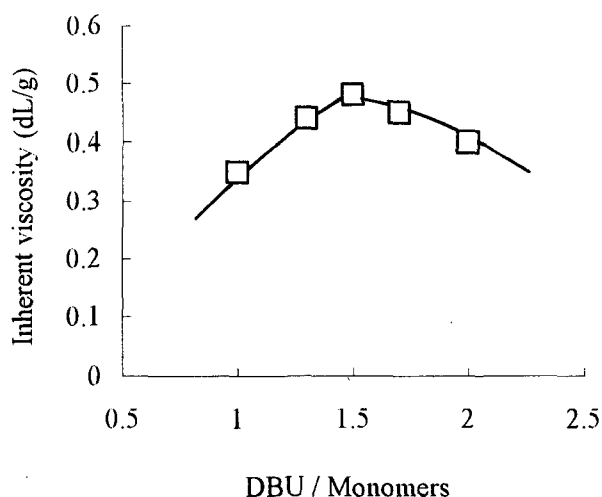


Fig.4 Relationship between amount of DBU and inherent viscosity

様々な溶媒を用いて重合した結果を表3に示す。ピリジンを除き、いずれの溶媒でも、反応が定量的に進行していることがわかる。また得られたポリマーの固有粘度も、0.23~0.48dl/g と比較的高く、特に DMF 用いた場合に最も高かった。

Table 3 Synthesis of polycinnamamide in various solvents.^a

Solvent ^b	Yield(%)	η_{inh} (dL/g) ^c
DMF	100	0.48
DMAc	100	0.45
NMP	100	0.38
DMI	100	0.24
HMPA	100	0.41
DMSO	100	0.23
pyridine	11 ^d	—

^a Polymerization condition : *N,N'*-(3,4'-oxydiphenylene)bis(acrylamide) (1.0 mmol), 4,4'-dichlorobenzophenone (1.0 mmol), Pd(OAc)₂ (0.11 mmol), 2-(di-*tert*-butylphosphine)biphenyl(0.44 mmol), DBU (3.0 mmol), solvent (20 mL) for 24h at 160°C under nitrogen.

^b DMF : *N,N*-dimethylformamide, DMAc : *N,N*-dimethylacetamide, NMP : *N*-methyl-2-pyrrolidone, DMI : 1,3-dimethyl-2-imidazolidone, HMPA : hexamethyl-phosphoramide, DMSO : dimethyl sulfoxide.

^c Measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 30°C.

^d Polymerization was carried out at 100°C.

図5に用いる DMF の量と得られるポリマーの粘度の関係を示す。モノマー 1mmol (合計 0.5594 g) に対して、用いた DMF の量が 20ml 以下の場合では、得られるポリマーの粘度は高い値を示したが、重合中に一部がゲル化してしまった。これは、溶媒量が少なくなると分子間での橋かけ反応を起こすためである。それ以上の量の DMF を用いた場合にはゲル化が観察されなかった。

最後に、0.5 時間から 48 時間まで重合を行った結果 (図 6)、3 時間で粘度 0.45dL/g のポリマーが得られた。しかし、それ以上重合時間が長くなると、ポリマーの分解が起こり、得られるポリマーの粘度は減少した。これより、この重合は 3 時間でほぼ完結していることが分かった。

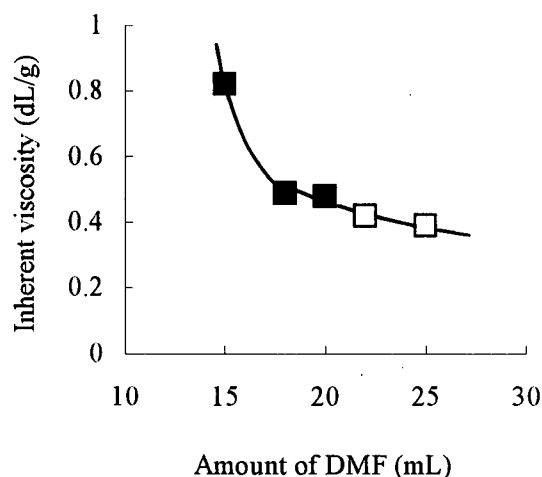


Fig.5 Relationship between amount of DMF and inherent viscosity

■ : heterogeneous
□ : homogeneous

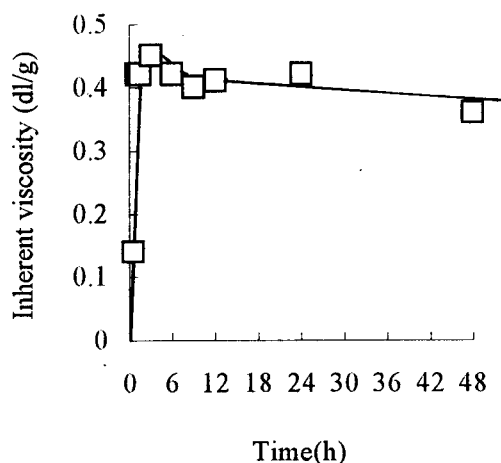


Fig.6 Relationship between reaction time and inherent viscosity

以上まとめると、ビスアクリルアミドと芳香族二塩化物とからのポリシナムアミドの合成について検討した結果、Pd(OAc)₂を 1,3-ジメチルイミダゾリウムヨウ化物や 2-(ジ-tert-ブチルホスフィン)ビフェニルや 2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル (BINAP)と共に、1.5 当量の DBU を用いて、重合温度 160°Cで 3 時間反応させることにより、粘度 0.45dL/g のポリシナムアミドが得られた。このことより、芳香族二塩化物がパラジウム触媒重合において十分反応することが明らかとなった。

[参考文献]

- 1) M. Yoneyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Macromolecules*, **22**, 4148 (1989);
- 2) D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9722 (1998).