

レドックス反応を用いたジニトリルとジオールからの

芳香族ポリアミド合成

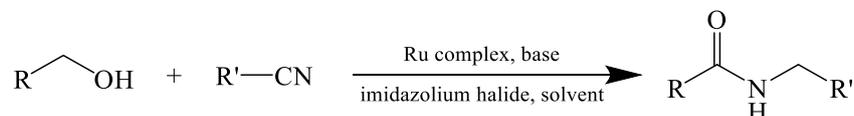
(群馬大院理工) ○森山愛里紗、山延健、米山賢

【要旨】

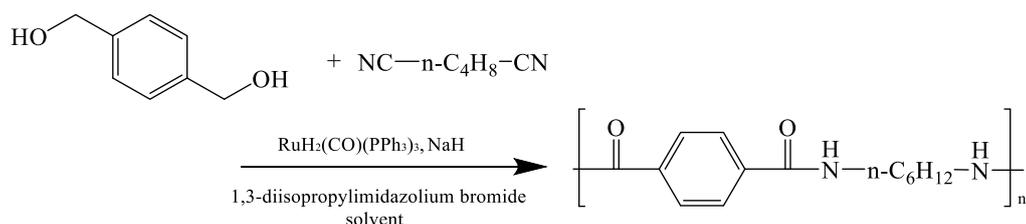
$\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ を用いたベンジルアルコールとヘキサニトリルからのモデル反応において、窒素雰囲気下で封管したアンプル管中で $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 錯体と 1,3-ジイソプロピルイミダゾリウムブロマイド配位子を用いる事によって、アミドの合成に成功した。さらに、同系統の官能基を持つ *p*-キシリレングリコールとアジポニトリルより、溶媒として NMP を用いて 120°C で反応する事で目的のポリアミド(粘度: 0.13 dLg⁻¹)が得られた。

【緒言】

ポリアミドは、耐摩耗性、耐熱性、機械的強度、電気絶縁性に優れた高性能エンジニアリングプラスチックの1つである。数多くの優れた性質を有するポリアミドは、自動車や家庭用機器などのプラスチック材料や、繊維として幅広く利用されている。ポリアミドの一般的な合成方法としては、ラクタムの開環重合やジアミンとジカルボン酸ジクロリドとの重縮合が知られている。しかし、前者の合成方法では、モノマーであるラクタムの構造に合成上制限があり、ポリアミドに含まれるメチレン鎖の長さが限定されてしまう。後者の合成方法では、HCl が副生するため原子効率が低い方法となっている。ところで、Ru 触媒を用いたアルコールとニトリルからの新しいアミド結合の生成反応が開発された¹⁾。この反応では、アルコールとニトリルが、それぞれ還元剤と酸化剤として作用しつつ、生成物中に組み込まれることになるため、反応過程で副生成物を一切生じない原子効率の高い反応となっている。



本研究では、Ru 触媒として $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ を用いてベンジルアルコールと各種ニトリルからのアミド生成反応についてまず検討し、それに基づき *p*-キシリレングリコールとアジポニトリルからのポリアミド合成への展開を検討した。



【実験】 ポリアミドの合成

p-キシリレングリコール (7.5 mmol)、アジポニトリル (7.5 mmol)、RuH₂(CO)(PPh₃)₃ (0.15 mmol)、1,3-ジイソプロピルイミダゾリウムブロマイド (0.15 mmol)、NaH (0.30 mmol)、NMP 2 mL をガラス製アンプル管に入れ、窒素で満たした後、封管した。110°C で 48 時間攪拌した後、減圧蒸留で溶媒を取り除いて乾固させ、熱水(約 100°C)で洗浄する事により、析出物から未反応のモノマーを除去した。精製した生成物を減圧乾燥する事で目的物を得た。

【結果と考察】

重合に先立ち、まだ検討がされていないベンジルアルコールとアセトニトリルあるいはヘキサニトリルを用いてアミドの合成について検討した。一般的に、ポリマーの合成においては、ナスフラスコと玉入り冷却管を組み合わせた簡便な装置(開放系)により窒素雰囲気下あるいは窒素気流下で重合させる例が多い。しかし、本研究で触媒として用いる RuH₂(CO)(PPh₃)₃ は大気下で容易に失活し、アミドが合成出来なくなってしまう可能性がある。そこで、従来重合で用いている 2 種類の開放系の他に、厳密に酸素を排除できるガラス製アンプル管に窒素雰囲気下で封管した容器を含めて 3 種類の反応容器を用いて、ベンジルアルコールとアセトニトリルの反応をトルエン中 110°C、48 時間で行った (Table 1)。その結果、いずれの反応容器でも目的のアミドは得られなかった。

そこで、RuH₂(CO)(PPh₃)₃ の活性は配位子として系に添加されるイミダゾリウムハロゲン化物の影響を受ける事が分かっているため、4 種類のイミダゾリウムハロゲン化物を用いて上記と同様な反応を封管したアンプル管中で行った (Table

Table 1. Effect of ambient conditions on synthesis of *N*-ethylbenzamide ^{a)}

Glass apparatus	Atmosphere	Yield (%)
flask	under air	0
flask	under flow of nitrogen	0
ampoule	under nitrogen	0

a) synthesis conditions : benzyl alcohol(0.55 mmol), acetonitrile(0.5 mmol), RuH₂(CO)(PPh₃)₃(0.05 mmol), 1,3-diisopropylimidazorium bromide(0.05 mmol), NaH(0.10 mmol),toluene(0.6 mL) at 110°C for 48h

Table 2. Effect of imidazolium halide on synthesis of *N*-ethylbenzamide ^{a)}

Imidazolium halide	Yield (%)
1,3-diisopropylimidazorium bromide	0
1-allyl-3-methylimidazolium chloride	0
1-allyl-3-methylimidazolium bromide	0
1-butyl-3-methylimidazolium bromide	0

a) synthesis conditions : benzyl alcohol(0.55 mmol), acetonitrile(0.50 mmol), RuH₂(CO)(PPh₃)₃(0.05 mmol), imidazolium halide(0.05 mmol), NaH(0.10 mmol), toluene(0.6 mL) at 110°C for 48h

2)。しかし、いずれのイミダゾリウムハロゲン化物でも目的のアミドは得られなかった。

Ru 触媒に関連して反応条件を検討したが目的の反応が進行しなかった。そこで、これまで反応温度 110°Cにも拘わらず沸点 82°Cのアセトニトリルを用いていた事を考慮して、アセトニトリルの代わりに沸点の高いヘキサンニトリルを用いて、ベンジルアルコールとのアミドの合成を行った。その結果、FT-IR スペクトルにおいて 1583 cm⁻¹に C=O 基由来のピークが観察される生成物が収率は低いものの得られ、目的のアミド合成反応が進行する事が確認できた。

次に、*p*-キシリレングリコールとアジポニトリルを用いたポリアミドの重合における重合条件の検討を行った。得られるポリアミドの分子量が低い場合には、通常の後処理で用いられているメタノールの様な沈殿溶媒に生成物が溶解してしまうため、反応終了後の生成物の析出処理には水を用いた。そのため、水に不溶なアジポニトリルと RuH₂(CO)(PPh₃)₃由来物を完全に除去する事は難しく、得られたポリアミドには少量ではあるが不純物が含まれることになった。しかし、生成物に対する不純物の割合はそれぞれの重合でそれほど差がないと考え、この値により重合の進行具合を評価した。

まず、重合溶媒として芳香族系溶媒 2 種類、非プロトン性極性溶媒 4 種類の計 6 種類を検討したところ、最も高い収量 0.136 g が DMSO で重合した時に、最も高い粘度 0.076 dLg⁻¹が NMP で重合した時に得られた(Table 3)。より高い分子量のポリアミドを高収率で得るため、以降の実験では粘度の高い結果となった NMP を溶媒として用いる事とした。

Table 3. Effect of solvent on synthesis of polyamide ^{a)}

Solvent	Yield (g) ^{b)}	η_{inh} (dLg ⁻¹) ^{c)}
Toluene	0.125	0.038
Xylene	0.115	0.041
NMP	0.090	0.076
DMF	0.078	0.028
DMAc	0.134	0.027
DMSO	0.136	0.029

- a) Synthesis conditions : *p*-xylylene glycol(0.75 mmol), adiponitrile(0.75 mmol), RuH₂(CO)(PPh₃)₃(0.15 mmol), 1,3-diisopropylimidazolium bromide(0.15 mmol), NaH(0.3 mmol),solvent(2 mL) at 110°C for 48h
 b) Raw polymer (contain adiponitrile and RuH₂(CO)(PPh₃)₃)
 c) Measured at concentration of 0.5dLg⁻¹ in H₂SO₄ at 30°C

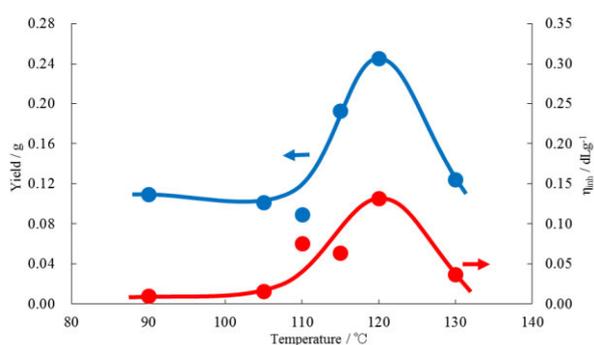


Figure 2. Effect of temperature on polymerization in NMP for 48h.

次に、重合温度の検討を行った (Figure 2)。温度を高くしていくと 105°C から 120°C まで収量、粘度の上昇が見られたが、130°C に達すると逆に、収量、粘度が共に低下した。このように収量と粘度が低下するのは、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ と 1,3-ジイソプロピルイミダゾリウムブロマイドより系中で生成する触媒の活性が高温では低下してしまうためと考えられる。そこで、収量 0.245 g、粘度 0.13 dLg^{-1} と共に高い値の 120°C を最適重合温度とした。

得られたポリアミドの構造を ^{13}C -NMR スペクトルにより確認したところ、除去出来なかった未反応のアジポニトリルや触媒として加えた

$\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 由来のピークがあるものの、目的のポリアミドの構造に帰属されるピークが 179, 137-134, 30, 21 ppm に観測され、少なくとも生成物中に目的のポリアミドが含まれており、ポリアミドの合成に成功した事が分かった。

【結論】

モデル反応としてベンジルアルコールとヘキサンニトリルを用いてアミドの合成について検討したところ、厳密に酸素を排除できるガラス製アンプル管に窒素雰囲気下で封管し、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 触媒と配位子として 1,3-ジイソプロピルイミダゾリウムブロマイドを用いる事によって、目的のアミドが得られた。

さらに、上記のアミドの生成反応を高分子合成に応用し、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ を用いて *p*-キシリレンジオールとアジポニトリルからポリアミドの合成をモデル反応において良い結果となった封管したアンプル管及び 1,3-ジイソプロピルイミダゾリウムブロマイドを用いて行い、その際の重合溶媒、重合温度を検討した。その結果、NMP 中 120°C で重合した時、粘度 0.13 dLg^{-1} のポリアミドが得られた。

【参考文献】

- [1] B. Kang, et al, J. Am. Chem. Soc., 135(32), 11704(2013)

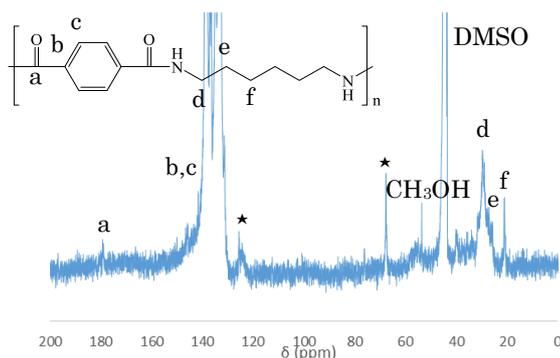


Figure 3. ^{13}C -NMR spectrum(DMSO- d_6) of polyamide prepared from *p*-xylylene glycol(0.75 mmol) and adiponitrile(0.75 mmol) with $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (0.15 mmol), 1,3-diisopropylimidazolium bromide(0.15 mmol) and NaH(0.30 mmol) in toluene(2 mL) at 110°C for 48h.