遷移金属触媒による 縮合系高分子の合成

柿本 雅明

Masa-aki Kakimoto, 東京工業大学工学部

1. はじめに

縮合系高分子の合成において、高分子量のポリマーを得るためには、単位縮合反応が定量的に進行することが必須である。例えば、酸クロリド、酸無水物、イソシアナート、アルキルハライドなどの求電子剤と、アミンやアルコールなどの求核剤との反応によるポリアミド、ポリエステル、ポリアミド酸（ポリイミド前駆体）、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリエーテルなどの縮合系高分子の合成が知られている。このように、高収率で進行する二分子間の縮合反応は、基本的に縮合系高分子合成に応用可能であるといえる。有機金属化学の近年の発展は目ざましく、多くの合成化学的に有用な反応が見いだされてきている。高分子合成の分野では、オレフィン重合の際の Ziegler-Natta 触媒以来、遷移金属触媒が多用されているが、縮合系高分子の合成にこの種の触媒を活用した例はあまり多くない。ここでは、遷移金属触媒を使用する縮合系高分子の合成（遷移金属触媒重縮合）について概観する¹⁾。

2. 炭素-炭素生成反応による 縮合系高分子の合成

遷移金属触媒重縮合における先駆的な仕事は、山本らのポリアリーレン類の合成であろう。彼らは、Grignard 試薬と芳香族ハライドとのカップリング反応がニッケル触媒の存在下に効率よく進行することに注目し、例えば *p*-ジプロモベンゼン 1 にマグネシウムを反応させ、ついでニッケル触媒の存在下に自己縮合させて、ポリ(*p*-フェニレン) 2 を合成した (1) 式^{2),3)}。この方法は、さらにチオフェン^{4),5)} やピリジン⁶⁾ に拡張され、導電性高分子の化学合成法として重要な反応となっている。上田らは (2) 式に示す芳香族ジクロリド 3 を、亜鉛、ニッケル触媒の存在下にカップリングさせ、エンジニアリングプラスチックの一

つである、ポリエーテルスルホン 4 を合成している⁷⁾。ポリ(*p*-フェニレン) 2 は (3) 式に示すように、1 のニッケル触媒と電解還元との組み合わせによっても得られている⁸⁾。また、テトラヒドロキノリン 5 はレニウム触媒の存在下に脱水素重合し、ポリキノリン 6 となる [(4) 式]⁹⁾。

以上がポリアリーレン類の合成例であるが、アルキルまたはアルケンの炭素と芳香族炭素との結合の形成により進行する重合も報告されている。(5) 式に示すように、Hergenrother ら¹⁰⁾ と Marvel ら¹¹⁾ は、それぞれ独立にパラジウム錯体の存在下に、芳香族二臭化物 7 と芳香族ジアセチレン 8 の重縮合を試み、ポリアリーレンアセチレン 9 を合成している。また、ポリアリーレンジアセチレン 10 は、銅触媒の存在下に、芳香族アセチレン類 8 の酸化カップリング反応によっても得られている [(6) 式]¹²⁾。

芳香族ハロゲン化合物とアルケンとのカップリング反応は Heck 反応として知られ、スキーム 1 に示す反応機構で進行すると考えられている。まず、0 価のパラジウムが、芳香族ハロゲン化合物に酸化的付加し、アリールパラジウム錯体 11 となる。この錯体にオレフィン化合物が配位した後、炭素-パラジウム結合間にオレフィンがシスの的に付加し、 β 水素を有するアルキル錯体 12 となる。この錯体 12 は不安定であるため、すぐに β 脱離反応を起こして (シス脱離) 置換オレフィンが生成するとともに、ヒドリド錯体 13 が生成

柿本雅明 東京工業大学工学部
有機材料工学科 (152 東京都目
黒区大岡山 2-12-1) 助教授、
理博

1980 年東工大大学院博士課程
修了。1980~82 年相模中央化
学研究所、1982 年より東工大。
専門は高分子合成、高分子薄
膜。

〈趣味〉ゴルフ

Preparation of Condensation Polymers using Transition Metal Catalysts.

してくる。このヒドリド錯体 13 は、塩基により容易に 0 価のパラジウムに再生され、反応は触媒的に進行する。この反応は、温和な条件で、しかも効率良く進行する炭素-炭素結合生成反応であり、得られる生成物中では、二重結合が立体を保持したまま存在する特異な反応である (スキーム 1)。

この反応を用いて、三枝らは芳香族ジヨード化合物 14 と α, ω -ジオールのアクリル酸エステル 15 との反応により、液晶性が期待できるポリエーテル系の高分子 16 を合成している [(7) 式]¹³⁾。

われわれは、Heck 反応を、主鎖に不飽和結合を有

図 1 ポリアミド 18 の加熱時間と熱硬化物の T_g との関係

する芳香族ポリアミド 18 の合成に応用した¹⁴⁾。(8) 式に示すように、芳香族ジヨード化合物 14 と、ビスアクリルアミド 17 との反応を、モノマーに対して 1 mol% の酢酸パラジウムを触媒としてジメチルホルムアミド中で行うと、固有粘度が $1.0 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上の高分子量のポリアミド 18 が得られた¹⁵⁾。このとき、パラジウムの配位子として使用したトリトリルホスフィンがパラジウムに対して 4 倍モル等量以上あると、パラジウム

がパラジウム金属 (パラジウムブラック) として析出せず、最終的に得られるポリマーが着色しないことを見いだした。ポリアミド 18 は、ジメチルホルムアミドなどのアミド系有機溶媒に可溶であり、透明なフィルムをこれらの溶媒からキャストすることが可能であった。また、 230°C 以上のガラス転移温度 (T_g) を有し、 350°C 付近まで熱的に分解しない耐熱性ポリマーである。ポリアミド 18 は、主鎖に不飽和結合を有しているため、加熱または紫外光照射により架橋し不溶化する。図 1 に、18 を T_g 以下 (210°C)、 T_g 付近 (230°C)、および T_g 以上 (250°C) の温度で加熱した

図 2 カルボニル化重合の装置

ときの加熱時間と T_g との関係を示す。いずれの場合にも有機溶媒に不溶となったが、高温での熱処理により T_g は著しく上昇した。これは、高温で加熱すると、より高密度に架橋が生成し、その結合 T_g が上昇したのである。

ポリアミド 18 を従来法で合成するためには、(8) 式に示すように、ビスシンナモイルクロリド型の酸クロリド 19 が必要である。今回の方法では、従来法とは異なり、炭素-炭素結合生成反応により 18 を合成したが、ここで必要となるビスアクリルアミド 17 は、酸クロリド 19 と比べて、合成が容易であり長期保存性が高いという利点がある。

3. 一酸化炭素を用いるカルボニル化反応による縮合系高分子の合成

ポリアミドやポリエステルなどのカルボニル基を有する縮合系高分子は、特に重要な高分子の一群である。従来この種の高分子の合成は、酸クロリドなどのカルボン酸誘導体とアミンもしくはアルコールとの反応で合成されている。パラジウム触媒を用いる合成反応の中に、一酸化炭素の挿入反応、すなわちカルボニル化反応がある。求核剤により細部の反応機構は異なるが、この反応の概要はスキーム 2 に示すとおりである。Heck 反応と同様に、芳香族-パラジウム結合の

生成から反応が始まる。ついで、炭素-パラジウム結合間に一酸化炭素が挿入されアシル錯体となり、さらに、求核剤がパラジウム上で置換反応を行い、還元的にパラジウムが脱離してカルボニル化反応が完結する。

山本らは、前述のポリ(*p*-フェニレン) 2 の合成を、一酸化炭素のふん囲気下で行いポリケトンの合成を試みたが、一酸化炭素の挿入は完全に進行せず、いわばポリケトンとポリ(*p*-フェニレン) との共重合体のような結合となった [(9) 式]¹⁶⁾。

われわれは、(10) 式に示すように¹⁴⁾、求核剤をジアミン 20、ジオール 21、ビスヒドラジド 22 と変化させて、芳香族ジプロミド 23 とのカルボニル化反応により、相当するポリマー 24^{17), 18)}、25¹⁹⁾、26²⁰⁾ を合成した。

重合反応には常圧の一酸化炭素を用いるため、重合装置は図 2 に示すような、常圧接触還元で多用されるガスビューレットがそのまま使用できる。それぞれの求核剤を用いる反応ごとに反応条件の詳細な検討を加え最適化した結果、パラジウム触媒、塩基、反応溶媒、反応温度について、表 1 のような結果を得、これらの条件下で各個の重合反応を行った。パラジウム触媒は、モノマーに対して 5 mol% あれば十分であった。図 3 に示すポリアミド合成の場合のように、反応時間とともにポリアミドの粘度が上昇するが、やがて一定値となり重縮合反応が終了したことがわかる。この曲線は、反応時間と一酸化炭素の消費量との関係を

表 1 カルボニル化反応の反応条件

ポリマー	パラジウム触媒	反応溶媒	反応温度
24	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	DMAc	115°C
25	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	Ph-Cl	115°C
26	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	DMSO	95°C

示す曲線とよく対応していることから、一酸化炭素の消費量を測定することにより反応の進行状態を推し量ることが可能である。このようにして得られた種々のポリマーの固有粘度は、おおむね $0.3 \sim 1.0 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、フィルムに成形可能な高重合体のポリマーも得られたが、反応溶媒に対する溶解性の低いポリマーが生成する場合には、あまり高重合体のポリマーは得られなかった。また、求核剤としてジアミン 20 を用いた場合にもっとも高粘度のポリマーが得られた。これは、これらの求核剤の中で、ジアミンの求核性が比較的高いためであろうと思われる。

カルボニル化反応による一連の高分子の合成においては、従来カルボン酸またはその誘導体をモノマーとして使用していたのに対し、相当するジハライドをモノマーとして使用する。芳香族ジハライドは、多くの場合カルボン酸より入手が容易であることを考えると、本方法は、特に新規な構造のポリマーを合成しようとする場合などにおいて有利な方法であるといえる。

4. おわりに

触媒反応ではないが、ベンゼン環のクロムカルボニル錯体やルテニウム錯体を使用して、芳香族の反応性を向上させようとする試みがあり、例えば (11) 式に示すように芳香族ポリエーテルが合成されている²¹⁾。

このように、遷移金属触媒重縮合反応は、まだ始まったばかりであるが、従来の縮合系高分子合成では達し得なかった結合を生成しながら反応が進行するため、より入手が容易で、保存性に優れたモノマーが選択でき、またある場合には、従来法で合成が困難な構造のポリマーを容易に合成することが可能となろう。

遷移金属触媒を使用する合成反応の多様性を考えると、今後大いに発展が期待される分野である。

文 献

- 1) 今井淑夫: 高分子, **37**, 892 (1988)
- 2) T. Yamamoto, A. Yamamoto: *Chem. Lett.*, 1977, 353

図 3 カルボニル化重合における反応時間と粘度および CO 消費量との関係

- 3) T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2091 (1978)
- 4) T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 9 (1980)
- 5) T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1497 (1983)
- 6) T. Yamamoto, T. Ito, K. Kubota: *Chem. Lett.*, 1988, 153
- 7) 上田 充, 三上ひろみ, 市川文明: 高分子学会予稿集, **38**, 300 (1989)
- 8) J.-F. Fauvarque, M.-A. Petit, A. Digua: *Makromol. Chem.*, **188**, 1833 (1987)
- 9) L.Y. Chiang, R.R. Chianelli: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1461
- 10) S.J. Havens, P.M. Hergenrother: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 587 (1985)
- 11) D.L. Trumbo, C.S. Marvel: *J. Poly. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **24**, 2231 (1987)
- 12) A.S. Hay: *J. Poly. Sci., Part A*, **7**, 1625 (1969)
- 13) 鈴木将人, 林鍾賛, 庄克彦, 三枝武夫: 高分子学会予稿集, **36**, 1469 (1987)
- 14) 米山賢, 田中正紀, 柿本雅明, 今井淑夫: 高分子学会予稿集, **37**, 2969 (1988)
- 15) M. Yoneyama, M. Kakimoto, Y. Imai: *Macromolecules*, in press.
- 16) 山本隆一, 江原義男, 山本明夫: 日化誌, 1982, 310
- 17) M. Yoneyama, M. Kakimoto, Y. Imai: *Macromolecules*, **21**, 1908 (1988)
- 18) M. Yoneyama, M. Kakimoto, Y. Imai: *J. Poly. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **27**, 1985 (1989)
- 19) M. Yoneyama, M. Kakimoto, Y. Imai: *Macromolecules*, **22**, 2593 (1989)
- 20) M. Yoneyama, M. Kakimoto, Y. Imai: *Macromolecules*, in press.
- 21) J.A. Segal: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 1338 (1985)