〔総合論文〕

超臨界および液体二酸化炭素を反応媒体として用いた
ポリフェニルアセチレン合成

堀 久男^{*1†}・Christian SIX^{*1}・Walter LEITNER^{*1}

(受付 2001 年 5 月 23 日・審査終了 2001 年 6 月 8 日)

要 旨 ロジウム錯体触媒を用いて超臨界および液体二酸化炭素中でポリフェニルアセチレン (PPA) を合成した。触媒[(nbd)Rh(acac)](nbd=2,5-ノルボルナジエン, acac=アセチルアセトナト)はこれらの媒体にほとんど不溶であるにもかかわらず、重合速度はこの触媒が高い溶解性を示すテトラヒドロフラン (THF) 中よりも大きくなった。得られたポリマーはシス-トランスオイド PPA とシス-シスオイド PPA の 2 種類から構成されており、ほとんどシス-トランスオイド PPA のみが生成する THF の場合とは対照的であった。二酸化炭素に対する親和性が高いパーフルオロアルキル基が結合したホスフィン配位子{4-F(CF₂)₆(CH₂)₂C₆H₄)}₃P を添加した場合、ロジウム触媒の超臨界および液体二酸化炭素への溶解度は飛躍的に増加し、それとともにシス-トランスオイド PPA の生成割合が増加した。得られたシス-トランスオイド PPA のシス量 (立体規則性を表すパラメータ) は最高で 90% となり、汎用の有機溶媒から得た試料のそれらと遜色なかった。

1 はじめに

近年、有機溶媒の代わりに超臨界もしくは液体の二酸化炭素を媒体とした触媒反応の研究が盛んになってきた^{1)~3)}。超臨界流体は気体と液体の両方の性質をあわせもつ。例えば密度は液体に近く、物質を溶解させることができる。熱伝導性は液体に近いが、粘性は気体に近い。拡散係数は気体には及ばないが液体よりは 2 桁大きく、気体と混和して均一相となる。この状態は単に性質が気体と液体の両方に似ているというだけでなく、さまざまな物性値、例えば密度や誘電率、極性、拡散係数等が臨界点付近でわずかな圧力変化で連続的に大きく変わるといった特徴をもつ。このことを利用してジエン類のメタセシス反応で、超臨界二酸化炭素を高密度に充てんし、分子内反応を優先させて環状化合物を合成したり、低密度で分子間反応を優先させてオリゴマーを合成するといった制御が可能な例もある⁴⁾。また、有機溶媒と比べた場合、超臨界あるいは液体二酸化炭素は毒性がほとんどなく、しかも不燃性といった安全上の利点もある。もちろんそれなりの耐圧容器が必要であるが、二酸化炭素の臨界点は 31.1℃、7.38 MPa と比較的 low、腐食性もないため安価なステンレス製耐圧容器で十分対応可能である

Fig. 1. Stainless steel reactors as used at the Max-Planck-Institut für Kohlenforschung. The reactors are window-equipped high pressure vessels of 225 and 27 mL volume, respectively¹⁾.

(Fig. 1)。また、反応終了後に常圧にすればガス化するのでエバポレーターで溶媒を留去させる操作も不要で、生成物中に有機溶媒も残留しない。超臨界二酸化炭素を使用したコーヒー豆の脱カフェイン処理などはすでに 20 年以上も前に実用化しているが⁵⁾、高分子合成の媒体としてその有用性が注目されはじめたのは DeSimone らのフッ素系高分子に関する研究が報告された頃ではないかと思われる⁶⁾。その後、DeSimone らの研究はポリメタクリル酸メチル (PMMA) 合成などに発展し^{7), 8)}、モノロジや微細構造制御上の利点が多くなった。さらに 1999 年にはこれらの結果をもとに超臨界二酸化炭素を用いるテフロン®合成プラントが建設されるまでに至った⁹⁾。超臨界あるいは液体の二酸化炭素を用いたラジカル重合に関しては非常に多くの報告がある一方で遷移

^{*1} Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim/Ruhr, Germany)

[†] 現住所: 独立行政法人産業技術総合研究所環境管理研究部門 (☎305-8569 つくば市小野川 16-1)

金属触媒を用いる重合は例が少ない。今日までにルテニウム触媒による開環メタセシス重合^{(4), (10)}、亜鉛触媒によるエポキシド・CO₂の共重合^{(11), (12)}、銅触媒による酸化カップリング⁽¹³⁾などが知られているに過ぎない。本報では筆者らが行ってきた超臨界および液体二酸化炭素中でロジウム触媒を用いるポリフェニルアセチレン (PPA) 合成に関し^{(14), (15)}、収率やコンホメーション、分子量、立体規則性などについて総合的に論じたい。

2 実 験

反応の概略を Scheme 1 に示した。有機溶媒中でロジウム触媒を用いる PPA 合成は多くの報告例があり^{16)~27)}、リビング重合も達成されている^{24)~27)}。本研究では触媒として $[(nbd)Rh(acac)]$ ($nbd=2,5$ -ノルボルナジエン $acac$ =アセチルアセトナト) (1) を用いた。また、反応活性種の超臨界および液体二酸化炭素に対する溶解度を高めるため、場合によってパーフルオロアルキル基が結合したホスフィン配位子 $\{4-F(CF_2)_6(CH_2)_2C_6H_4\}_3P(4-H^2F^6-TPP)$ を反応系に添加した。パーフルオロ化合物は超臨界および液体二酸化炭素に非常によく溶解することが知られている²⁸⁾。しかし、これらは強力な電子吸引性基なので直接トリフェニルホスフィン (TPP) に結合させると TPP のリン原子の金属への配位が困難になる。そこでここでは TPP との間に“スペーサー”として $(CH_2)_2$ を導入した²⁹⁾。まず、1 およびアミン (キヌクリジン、トリエチルアミンもしくはエチルジイソプロピルアミン)、さらに場合により $4-H^2F^6-TPP$ を、不活性ガス雰囲気中でステンレス製窓付き高圧反応容器 (27 mL) に導入した。この容器上部にフェニルアセチレン (PA) を満たしたステンレス製容器をバルブを介して接続した後、反応容器本体にコンプレッサーで二酸化炭素を所定量充てんした。容器内部をかくはんしながらヒーターを用いて所定の温度 ($22\sim43^\circ\text{C}$) に昇温したところ、圧力

は 6.9~17 MPa になった。ここで PA 充てん部をアルゴンで 20 MPa に加圧した後、反応容器本体との接続バルブを開放し、PA を導入して反応を開始した。この際、全圧は PA 導入前より 2.5 MPa 高くなるように調整した。1 時間経過後室温に冷却し、大気中に開放して二酸化炭素を除去した。反応混合物にテトラヒドロフラン (THF) と酢酸を加え、反応を完全に停止させた。生成したポリマーには THF に可溶な成分と不溶な成分があった。そこで THF 不溶成分を遠心分離で回収し、残りの THF 溶液にメタノールを加えて THF 可溶成分を沈殿・回収した。得られた PPA の表面状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、IR スペクトルを臭化カリウム (KBr) 法で測定した。また、 ^1H 、 ^{13}C NMR スペクトルを重クロロホルム溶液について測定した。さらにクロロホルム溶液についてゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定し、ポリスチレン標準試料を用いて平均分子量を求めた。また、比較のため THF およびヘキサンを用いた反応も行った。

3 結果と考察

3.1 試料のキャラクタリゼーション

超臨界および液体二酸化炭素を反応媒体として用いることにより黄色で THF に可溶、および深赤色で THF に不溶の 2 種類のポリマーが得られた。THF 可溶成分は非常にろく SEM 観察したところ、表面は非常に粗い状態であった。一方、不溶成分はこれと対照的に堅くかつ表面も緻密で滑らかであった (Fig. 2)。これらが何であるか明らかにするため、IR 測定を行った。PPA の立体構造は IR スペクトル、特に 740 cm^{-1} と 760 cm^{-1} の吸収バンドに反映され、シスユニットとトランスユニットの量はこれらのピークの強度比に敏感である^{20), 23), 30)}

Scheme 1. Preparation of PPA in this work.

Fig. 2. SEM images of (a) THF-soluble and (b) THF-insoluble PPA⁽¹⁵⁾.

Fig. 3. IR spectra of (a) THF-insoluble and (b) THF-soluble PPA prepared in liquid CO₂ (24°C, 9.7 MPa)¹⁵⁾.

Fig. 4. Two possible structures of cis-PPA.

トランス-PPA の場合、740 cm⁻¹ の吸収極大はなく、760 cm⁻¹ のピークのみが現れる。一方シス-PPA の場合には 740 cm⁻¹ と 760 cm⁻¹ の両方のピークが現れ、立体規則性が高いものほど 740 cm⁻¹ のピークが大きくなる。Fig. 3 a に液体二酸化炭素から得られた THF 不溶成分の IR スペクトルを示す。740 cm⁻¹ と 760 cm⁻¹ の両方のピークの出現はこれがシス-PPA であることを意味する。この成分が THF などの有機溶媒に不溶であること、SEM 測定で非常に緻密な構造が観察されたことを考慮するとこれは主にシス-シスオイド PPA から成り立っているものと考えられる (Fig. 4)。一方 THF 可溶成分の IR スペクトル (Fig. 3 b) も 740 cm⁻¹ と 760 cm⁻¹ の両方のピークを示したが、740 cm⁻¹ のピークがより大きくなっている。このことは THF 不溶成分よりも立体規則性が高いことを示唆する。

THF 可溶成分の立体構造に関し、より詳細な情報を得るため NMR 測定を行った。Fig. 5 に液体二酸化炭素

Fig. 5. ¹H NMR spectrum of THF-soluble PPA prepared in liquid CO₂ (24°C, 9.7 MPa)¹⁵⁾.

中で合成した THF 可溶成分の ¹H NMR スペクトルを示す。THF 可溶 PPA は 5.82 (s, 1 H, ビニル), 6.60~6.62 (m, 2 H, オルト), 6.88~6.93 (m, 3 H, メタ, パラ) ppm にシグナルを示した。また、¹³C NMR スペクトルのシグナルは 126.70, 127.58, 127.80, 131.79, 139.36, 142.90 ppm に現れた。これらの値を文献値^{17), 20), 22), 24)}と比較することによりこのポリマーはシス-トランスオイド PPA であることがわかった。

3.2 有機溶媒を用いた場合との比較

Table 1 に超臨界および液体二酸化炭素を用いた場合の PPA 生成データを、THF およびヘキサンの場合とともに掲げた。いずれの場合も触媒に **1**, アミンにキヌクリジンを用い、4-H²F⁶-TPP は添加していない。触媒 **1** は THF に非常によく溶解した。しかし、1 時間の反応時間ではポリマーの生成は観測されず 75% の収率を得るのに 18 時間を要した。またこのポリマーは 99% が THF 可溶成分すなわちシス-トランスオイド PPA であった。一方 **1** は液体二酸化炭素にほとんど溶解しなかった。にもかかわらず反応速度は大きく、収率は 1 時間で 65% に達した。生成したポリマーも THF の場合とは異なり 17% が THF 可溶成分、83% が THF 不溶成分であった。超臨界二酸化炭素を使用した場合もほぼ同様に収率は 1 時間で 70%、THF 可溶成分の割合も 19% であった。二酸化炭素と同様な極性を有するヘキサンを用いた場合、**1** はほとんど溶解しなかった。収率は THF より高いものの、液体二酸化炭素の場合よりは低く、1 時間で 25% であった。しかし THF 可溶成分の割合は 16% であり液体、超臨界二酸化炭素の場合とほぼ等しい。これらの結果からシス-トランスオイド PPA とシス-シスオイド PPA の生成には溶媒の極性が大きく影響していることがわかった。また、ヘキサン中での PPA 合成を 9.5 MPa のアルゴン雰囲気中で行ったところ、収率は 59% に増加した。したがってこの場合には圧力が反応を促進して

Table 1. Phenylacetylene polymerization with various reaction media^{a), 14)}

No.	Medium	Time (h)	T (°C)	P (MPa)	Yield (%)	THF-soluble : THF-insoluble	Cis-content (%) ^{b)}	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n
1	liq. CO ₂	1	24	9.7 ^{c)}	65±3	17±2 : 83±2	78±5	3.1	8.6
2	scCO ₂	1	43	13.2 ^{c)}	70	19 : 81	82	4.2	9.5
3	THF	1	22	0.1 ^{d)}	0	—	—	—	—
4	THF	18	22	0.1 ^{d)}	75	99 : 1	88	4.9	10.8
5	Hexane	1	22	0.1 ^{d)}	25	16 : 84	85	4.0	11.7
6	Hexane	1	21	9.5 ^{d)}	59	19 : 81	56	1.1	4.2

^{a)} Conditions : **1**, 23 μmol ; quinuclidine, 230 μmol ; PA, 4.5 mmol. ^{b)} In cis-transoidal PPA as determined by ¹H NMR^{16), 17), 23)}. ^{c)} Total pressure after PA introduction. ^{d)} Under argon atmosphere.

いる。液体および超臨界二酸化炭素から合成されたシス・トランスオイド PPA の重量平均分子量 M_w は $3.1 \sim 4.2 \times 10^4$, M_w/M_n は $8.6 \sim 9.5$ であった。この値は THF およびヘキサンを用いた場合と同程度であった。

生成するシス・トランスオイド PPA の立体規則性は ¹H NMR スペクトルに反映され、ビニルプロトン強度の全プロトン強度/6 に対する割合はシス量という立体規則性を表すパラメーターとして用いられる^{16), 17), 23)}。

$$\text{cis}(\%) = [A_{5.82} / (A_{\text{total}}/6)] \times 100$$

THF を用いて合成したシス・トランスオイド PPA のシス量は 88% であった。一方液体および超臨界二酸化炭素を用いた場合は 78~82% であり THF を用いた場合とほぼ同様であった。ヘキサンを用いた場合は 85% であったが、顕著な収率増加が見られた 9.5 MPa では 56% まで低下した。それとともに分子量および M_w/M_n も大幅に減少している。PPA に関しては圧力によるシス・トランス異性化が報告されている³¹⁾。したがって、このシス量の低下はそれと同様な現象が起こっていることを示唆する。しかし、液体および超臨界二酸化炭素を使用した場合は高压状態にもかかわらず、シス量は常圧で有機溶媒を用いた場合と同様であり、そのような異性化は抑制されていると考えられる。

3.3 4-H²F⁶-TPP の添加効果

ホスフィン是有機溶媒中でロジウム触媒による PPA 合成において高度な立体規則性およびリビング重合を起こすための重要な配位子であり^{24)~26)}, Fig. 6 に示した **2a** が活性種であることが報告されている²⁵⁾。**2a** は溶媒中でロジウム錯体, TPP, アミンから *in situ* で生成する。しかし, TPP は超臨界および液体二酸化炭素中に溶解しないのでそのままでは反応性は低いと考えられた。そこで二酸化炭素への溶解性が高く、ヒドロホルミル化などで実績があった 4-H²F⁶-TPP を³²⁾, PPA 合成において **2b** のような活性種が生成することを期待して使用した。

触媒 **1** と等モルの 4-H²F⁶-TPP を、アミンを含む液体二酸化炭素に入れたところ、これらは予想通り溶解して

R = H: **2a**

R = (CH₂)₂(CF₂)₆F: **2b**

Fig. 6. Proposed catalytically active species for PA polymerization.

Fig. 7. Photographs showing the interior of the high-pressure reactor: (a) before PA introduction (22°C, 5.8 MPa); (b) after heating and PA introduction (43°C, 11.0 MPa)¹⁵⁾.

Table 2. Phenylacetylene polymerization in compressed CO₂ with 4-H²F⁶-TPP^{a), 14)}

No.	P : Rh ^{b)}	Amine	T (°C)	P ^{c)} (MPa)	Yield (%)	THF-soluble : THF-insoluble	Cis-content (%) ^{d)}	M _w × 10 ⁻⁴	M _w /M _n
1	1 : 1	Quinuclidine	26	9.4	76	42 : 58	90	5.8	10.1
2	1 : 1	Quinuclidine	29	12.4	66	26 : 74	85	4.9	8.1
3	1 : 1	Quinuclidine	27	13.4	65	29 : 71	83	4.4	8.0
4	1 : 1	Quinuclidine	25	14.5	60	28 : 72	74	3.6	8.0
5	1 : 1	Quinuclidine	43	11.0	62	25 : 75	69	5.1	9.4
6	1 : 1	Quinuclidine	42	15.0	66	22 : 78	83	4.3	9.0
7	1 : 1	Quinuclidine	41	17.6	70	22 : 78	74	3.5	8.6
8	1 : 1	Quinuclidine	41	18.7	72	24 : 76	81	4.5	9.4
9	1 : 1	(<i>i</i> -Pr) ₂ EtN	27	9.7	72	23 : 77	85	3.7	7.7
10	1 : 1	Et ₃ N	27	9.5	63	40 : 60	76	4.0	8.7
11	2 : 1	Quinuclidine	25	10.0	53	58 : 42	86	—	—
12	2 : 1	Quinuclidine	43	19.5	65	31 : 69	79	—	—
13 ^{e)}	4 : 1	Quinuclidine	42	19.0	8	38 : 62	77	—	—

^{a)} Conditions : **1**, 23 μmol ; quinuclidine, 230 μmol ; PA, 4.5 mmol ; reaction time, 1 h. ^{b)} 4-H²F⁶-TPP : Rh-catalyst **1** (molar ratio). ^{c)} Total pressure after PA introduction. ^{d)} In cis-transoidal PPA as determined by ¹H NMR^{16), 17), 23)}. ^{e)} Reaction time, 24 h.

オレンジ色の均一相を形成した (Fig. 7 a). ここに PA を導入したところ, 数分で反応容器壁面に黄色のプレート状の沈殿が発生した (Fig. 7 b). 1 時間後, 60~76% の収率で PPA が得られた. これらの M_w は (3.5~5.8) × 10⁴, M_w/M_n は 7.7~10.1 (Table 2, No. 1~10) となり, **1** のみを使用した場合と同様であった. 一方立体選択性は **1** のみを使用した場合と大きく異なり THF 可溶成分, つまりシス-トランスオイド PPA の割合が高まった. また, シス-トランスオイド PPA のシス量は 69~90% であった. 4-H²F⁶-TPP の添加効果をさらに調べるため, **1** と 4-H²F⁶-TPP の割合を 1 : 1 から 2 : 1 にした. その結果, 液体二酸化炭素中でも超臨界二酸化炭素中でもシス-トランスオイド PPA の割合が増加した (Table 2, No. 1/11, 8/12 参照). P/Rh 比をさらに増加させるとシス-トランスオイド PPA の割合は増加したが反応性が急激に低下し, 4 : 1 (No. 13) では反応時間を 24 時間にしても収率は 8% であった. この傾向は汎用の有機溶媒の場合と同様であり, 液体および超臨界二酸化炭素中で 4-H²F⁶-TPP が配位した中間体が生成していることを意味する.

4 結 論

本研究ではロジウム触媒を用いた PPA の合成が超臨界および液体二酸化炭素中で行えることを示した. ロジウム触媒 [(nbd)Rh(acac)] (**1**) は超臨界および液体二酸化炭素中にはほとんど溶解しないにもかかわらず, 反応速度は **1** が高い溶解性を示す THF 中よりも大きくなった. 生成したポリマーは THF に可溶なシス-トランスオイド PPA と不溶なシス-トランスオイド PPA の 2 種類があった. シス-トランスオイド PPA の立体規則性や分子量は汎用の有機溶媒を用いた場合と同様であった. 4-H²F⁶-

F⁶-TPP を添加した場合, 触媒は液体および超臨界二酸化炭素に溶解し, シス-トランスオイド PPA に対する選択性が向上した. 今後, 汎用の有機溶媒中でリビング重合を起こすロジウム触媒と 4-H²F⁶-TPP を結合させ, 超臨界および液体二酸化炭素中でリビング重合を実現することが望まれる.

謝 辞 本研究は科学技術庁長期在外研究員制度の援助を受けて行われた.

文 献

- 1) "Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids", P. G. Jessop and W. Leitner eds., Wiley-VCH, Weinheim, (1999).
- 2) W. Leitner, *Top. Curr. Chem.*, **206**, 107 (1999).
- 3) P. G. Jessop, T. Ikariya, and R. Noyori, *Science*, **269**, 1065 (1995).
- 4) A. Fürstner, D. Koch, K. Langemann, W. Leitner, and C. Six, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 2466 (1997).
- 5) K. Zosel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 702 (1978).
- 6) J. M. DeSimone, Z. Guan, and C. S. Elsbernd, *Science*, **257**, 945 (1992).
- 7) J. M. DeSimone, E. E. Maury, Y. Z. Menceloglu, J. B. McClain, T. J. Romack, and J. R. Combes, *Science*, **265**, 356 (1994).
- 8) D. A. Canelas and J. M. DeSimone, *Adv. Polym. Sci.*, **133**, 103 (1997).
- 9) M. McCoy, *Chem. Eng. News*, **77**, 11 (1999).
- 10) C. D. Mistele, H. H. Thorp, and J. M. DeSimone, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A 33**, 953 (1996).
- 11) D. J. Darensbourg, N. W. Stafford, and T. Katsurao, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **104**, L 1 (1995).
- 12) M. Super, E. Berluche, C. Costello, and E. Beckman, *Macromolecules*, **30**, 368 (1997).
- 13) K. K. Kapellen, C. D. Mistele, and J. M. DeSimone, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **74**, 256 (1996).
- 14) H. Hori, C. Six, and W. Leitner, *Macromolecules*, **32**, 3178 (1999).
- 15) H. Hori, C. Six, and W. Leitner, *Appl. Organomet. Chem.*, **15**, 145

- (2001).
- 16) M. Tabata, W. Yang, and K. Yokota, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1113 (1994).
 - 17) B. Z. Tang, W. H. Poon, S. M. Leung, W. H. Leung, and H. Peng, *Macromolecules*, **30**, 2209 (1997).
 - 18) E. Yashima, S. Huang, T. Matsushima, and Y. Okamoto, *Macromolecules*, **28**, 4184 (1995).
 - 19) H. J. Haupt and U. Oltmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 1209 (1993).
 - 20) F. Cataldo, *Eur. Polym. J.*, **28**, 1493 (1992).
 - 21) A. Furlani, C. Napoletano, and M. V. Russo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **27**, 75 (1989).
 - 22) A. Furlani, C. Napoletano, M. V. Russo, and W. J. Feast, *Polym. Bull.*, **16**, 311 (1986).
 - 23) A. Furlani, S. Liccoccia, and M. V. Russo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **24**, 991 (1986).
 - 24) Y. Kishimoto, P. Eckerle, T. Miyatake, T. Ikariya, and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 12131 (1994).
 - 25) Y. Kishimoto, T. Miyatake, T. Ikariya, and R. Noyori, *Macromolecules*, **29**, 5054 (1996).
 - 26) K. Hirao, Y. Ishii, T. Terao, Y. Kishimoto, T. Miyatake, T. Ikariya, and R. Noyori, *Macromolecules*, **31**, 3405 (1998).
 - 27) Y. Misumi and T. Masuda, *Macromolecules*, **31**, 7572 (1998).
 - 28) S. Kainz, D. Koch, W. Baumann, and W. Leitner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1628 (1997).
 - 29) S. Kainz, Z. Luo, D. P. Curran, and W. Leitner, *Synthesis*, **1988**, 1425.
 - 30) C. I. Simionescu, V. Percec, and S. Dumitrescu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2497 (1977).
 - 31) M. Tabata, H. Takamura, K. Yokota, Y. Nozaki, T. Hoshina, H. Minakawa, and K. Kodaira, *Macromolecules*, **27**, 6234 (1994).
 - 32) D. Koch and W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 13398 (1998).

[Comprehensive Papers]

Preparation of Poly(phenylacetylene) Using Supercritical or Liquid Carbon Dioxide

Hisao HORI,^{*†} Christian SIX,^{*†} and Walter LEITNER^{*†}

^{*†}Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim/Ruhr, Germany)

Polymerization of phenylacetylene was carried out with high efficiency in supercritical or liquid carbon dioxide using rhodium catalysts. The polymerization rate in CO₂ is higher than in conventional solvents such as THF or hexane. The polymers consist of cis-transoidal and cis-cisoidal species. The surface morphology, molecular weight, IR and NMR spectroscopic properties of the resulting polymers are compared to those obtained by polymerization in conventional solvents and discussed in terms of the microstructure of polymers.

KEY WORDS Poly(phenylacetylene) / Supercritical / Carbon Dioxide / Rhodium Catalyst /

(Received May 23, 2001 : Accepted June 8, 2001)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **58** (10), 489—494 (2001)]

[†]Present address : National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Institute for Environment Management Technology (Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8569, Japan)