

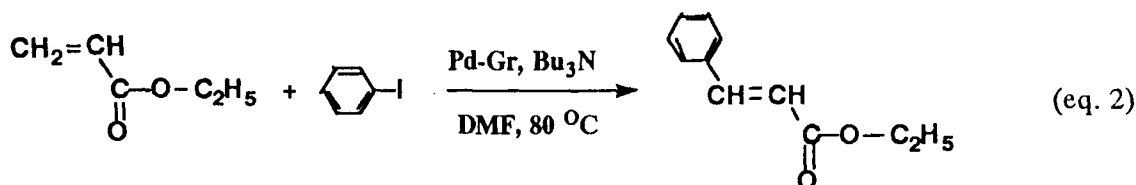
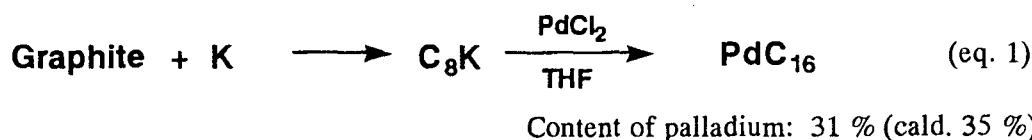
パラジウム-グラファイトを用いた Heck 反応による
ポリシナムアミドの合成

東工大・工 ○寺境光俊・宮内真佐紀・石田雄一・柿本雅明・今井淑夫

1) 緒言

オレフィンと芳香族ハロゲン化物の縮合反応は Heck 反応として知られ、パラジウム触媒、配位子、塩基存在下で極めて選択的に進行する。我々は以前、均一系錯体触媒を用いた Heck 反応によるポリシナムアミド合成を報告した¹⁾。この反応を不均一系触媒存在下で行えば容易に触媒を除去できる。今回、不均一系触媒であるパラジウム-グラファイトを触媒とした重縮合によりポリシナムアミドを合成した²⁾。重合挙動、分子量、分子量分布をパラジウム-カーボン、均一系パラジウム触媒を用いた重合系と比較した。

2) モデル反応



パラジウム-グラファイト (Pd-Gr) はカリウム-グラファイトから文献記載の方法³⁾により調製した (eq. 1)。Heck 反応は 80 °C で 1 mol% の触媒、塩基存在下で行い、生成物の収率は HPLC により算出した (eq. 2)。

Pd-Gr の触媒活性を同じ不均一系触媒であるパラジウム-カーボン (Pd-C) と比較したところ、明らかに Pd-Gr の方が高活性であることが判った (Figure 1)。また、生成物は trans-ケイ皮酸エチルのみであり、副生成物は認められなかった。

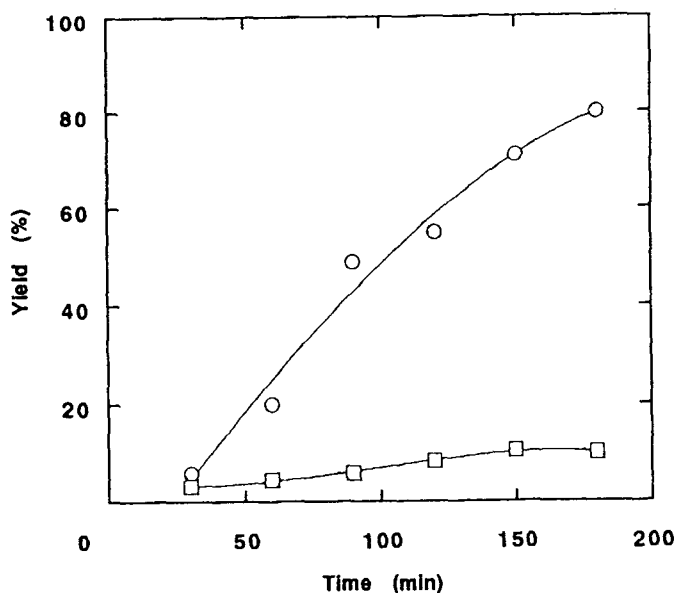
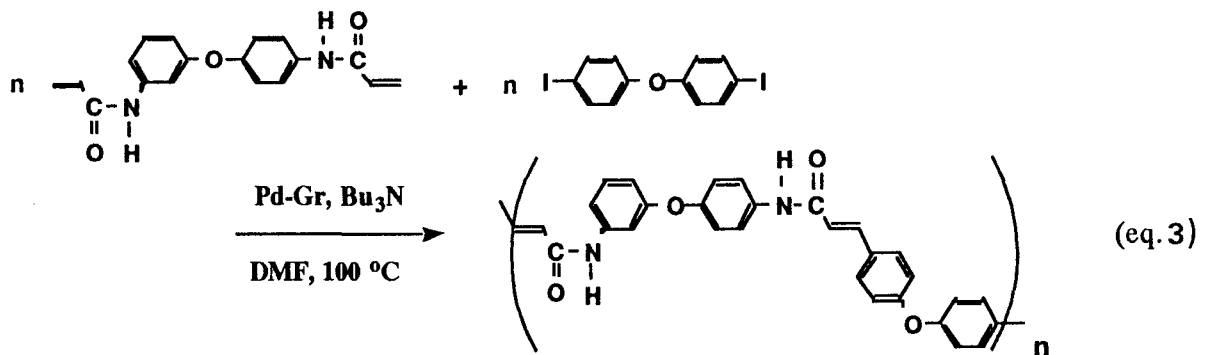


Figure 1 Formation of ethyl cinnamate with Pd-Gr (○), with Pd-C (□).

3) 重縮合反応



二官能性モノマーとしてN,N'- (3,4'-オキシジフェニレン)ビスアクリルアミドとビス(4-ヨードフェニル)エーテルを選択し、Pd-Grを用いた重縮合反応を行った (eq. 3)。

DMF 中、100 °Cにおける重合結果をTable 1に示す。Pd-Gr を触媒として用い、塩基としてトリブチルアミンを使用したとき、重合は効率よく進行し、20時間後に固有粘度 0.90 dL/gのポリシナムアミドが得られた。塩基としては均一系錯体触媒で高粘度が得られたBDMAN (1,8-bis(dimethylamino) naphthalene) より、トリブチルアミンを用いたときの方が高粘度の重合体が生成した。触媒はろ過により簡単に除去でき、回収後の触媒を再使用して重合を行ったところ、固有粘度 0.60 dL/g のポリマーが得られた。

Table 2に種々のパラジウム触媒を用いた重合結果を示す。モデル反応と同様に重合反応においてもPd-Grの方がPd-Cより高活性を示した。また、均一系触

Table. 1 Synthesis of Polycinnamamide with Palladium-Graphite^{a)}

no.	base	time (h)	yield(%)	$\eta_{inh}(dL\ g^{-1})^b)$
1	tri-n-butylamine	4	90	0.25
2	tri-n-butylamine	20	95	0.90
3	tri-n-butylamine	40	95	0.95
4	triethylamine	20	85	0.30
5	BDMAN ^{c)}	20	96	0.45
6	DBU ^{d)}	20	0	-
7	CH ₃ COONa	20	0	-
8	Na ₂ CO ₃	20	0	-

a) Polymerization was carried out with 1.25 mmol of bisacrylamide and 1.25 mmol of diiodobenzene, 3.25 mmol of base and 1.25×10^{-2} mmol/Pd of Pd-Gr at 100 °C in DMF. b) Measured at a concentration of $0.5\ g\ dL^{-1}$ in DMF at 30 °C. c) BDMAN: 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene. d) DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene.

Table 2 Synthesis of Polycinnamamide with Palladium Catalysts^{a)}

no.	catalyst	ligand	time(h)	yield(%)	$\eta_{inh}(dL\ g^{-1})^b)$
1	Pd-Gr	-	4	90	0.25
2	Pd-Gr	-	20	95	0.90
9	Pd-Gr	PTol3 ^{c)}	20	0	0.81
10	Pd-C	-	20	94	0.69
11	Pd(OAc) ₂	PTol3	4	97	1.26
12	Pd(OAc) ₂	-	4	0	-

a) Polymerization was carried out with 1.25 mmol of bisacrylamide and 1.25 mmol of diiodobenzene, 3.25 mmol of tributylamine and 1.25×10^{-2} mmol/Pd of catalyst at 100 °C in DMF. b) Measured at a concentration of 0.5 g dL⁻¹ in DMF at 30 °C. c) PTol3: tritolylphosphine.

媒重合では配位子の添加が必要であるが、本重合では配位子なしで重合が進行することも明らかとなった。Pd-Grを用いた重合は均一系触媒重合よりゆっくり進行する。生成重合体の分子量は20時間後にほぼ一定となり、光散乱法による重量平均分子量は約10万であった(Figure 2)。一方、均一系触媒である酢酸パラジウムを用いた場合、約30分で同程度の分子量の重合体が生成した。分子量分布は均一系、不均一系でほとんど変化はなく、Mw/Mnは3.6-4.0であった。

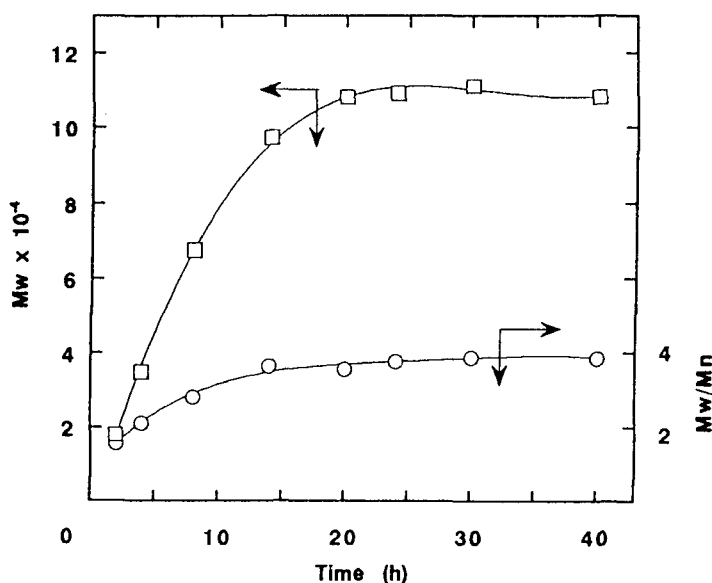


Figure 2 Time dependence of Mw (○) and Mw / Mn (□) of polycinnamamide formed with Pd-Gr.

4) 重合体の構造

生成重合体のIR, NMRスペクトルは、均一系触媒を用いて得られたポリシナムアミドと一致しており、両者は同一構造である。二重結合のシストランスを詳細に検討するため、J分解二次元¹H-NMRスペクトルをFigure 3に示す。6.7 ppm付近に二種類のプロトンが存在し、これらの結合定数はともに15 Hzであった。結合定数より、これらはともにトランス二重結合のプロトンであり、メタ位結合のベンゼン環により分子構造が非対称になったために二種類のピークとなったと考えられる。

また、Pd-Grを用いて得られたポリマーは白色であり、均一系で得られたものより着色が少なかった。

5) 触媒表面の分析

カリウム-グラファイトを経由して調整した遷移金属-グラファイトでは、金属がグラファイト表面に広く分散していることが報告されている⁴⁾。パラジウム-グラファイトとパラジウム-カーボンの反射電子法を用いたSEM写真をFigure 4に示す。パラジウム-グラファイト上のパラジウム粒子はパラジウム-カーボンの場合と比べて非常に小さく、複雑な形態を示した。この表面構造の違いにより

Heck反応に対する触媒活性が異なったものと考えられる。

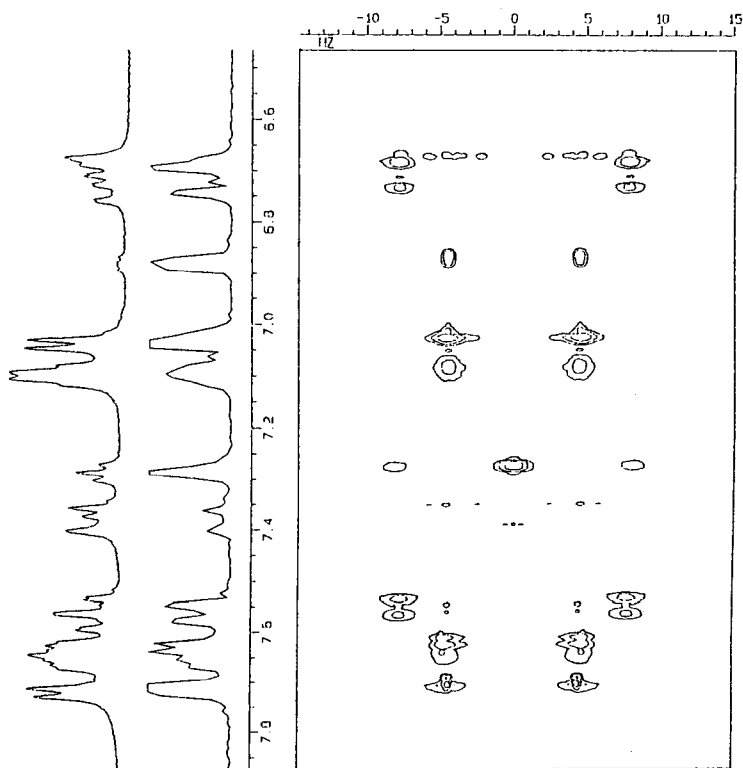


Figure 3. J-Resolved ^1H -NMR Spectrum of polycinnamamide formed with Pd-Gr.

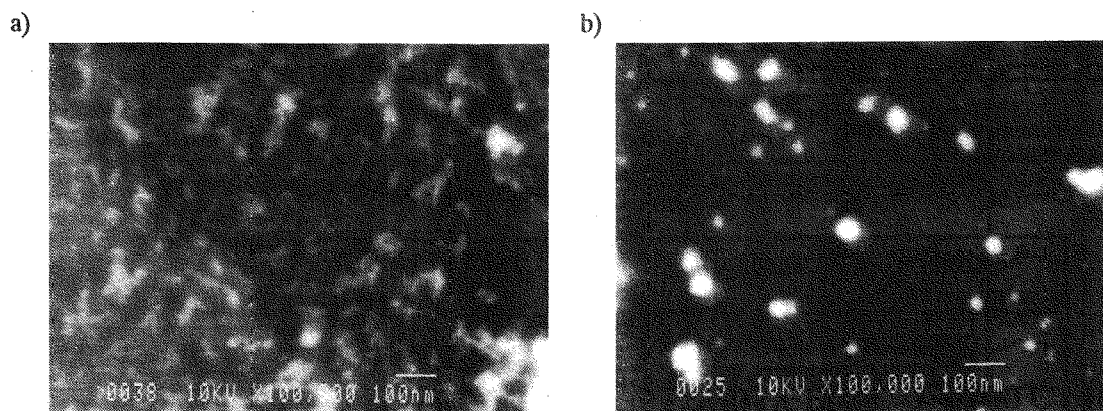


Figure 4. FE-SEM backscattered images of palladium-graphite; a), palladium coated active carbon; b).

- 1) M. Yoneyama et al. *Macromolecules*, **22**, 4148 (1989)
- 2) M. Jikei et al., *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 979 (1994)
- 3) D. Sovaia et al. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 540, 541 (1981)
- 4) D. Sovaia et al., *Pure & Appl. Chem*, **57**, 1887 (1985)