

Pdナノクラスター触媒による耐熱素材「芳香族ポリケトン」の迅速合成—ナノクラスター触媒との出会い—

前山 勝也 山形大学大学院有機材料システム研究科 准教授

1. はじめに

主鎖が芳香環とケトンカルボニル基から構成される「芳香族ポリケトン」は、耐熱性・機械的特性に優れ、ポリエステルなどのように加水分解性基を含まないことから、酸やアルカリ等に侵されにくいという特長を有している。その中で、1978年にICI社（英）により開発されたポリエーテルエーテルケトン（poly (ether ether ketone), 通称PEEK）は、ガラス転移温度（ T_g ）が143 °C、融点（ T_m ）が343 °Cであり、スーパーエンジニアリングプラスチックの一つとして注目され、特に薬品に侵されにくい点を生かし、HPLCなどの配管等ステンレス代替材料として近年使用されるようになってきている。その一方で、有機溶媒に不溶であり、ウエットプロセス（スピンコート法・溶液キャスト法）による成形加工を行うことができない。

芳香族ポリケトンを合成するにあたり、用いられる重合反応は三通り、すなわち、(1) 芳香族ジフルオリドと芳

香族ジオールを用いる求核芳香族置換反応（PEEKの合成方法）、(2) 電子活性芳香族化合物と芳香族ジカルボン酸（あるいは酸塩化物）を用いる親電子芳香族アシル置換反応（path A）、(3) 芳香族ジハライドの低原子価ニッケル錯体媒介カップリング反応（path B）である。筆者らはこれまで上記芳香族ポリケトンへの溶剤可溶性の付与を目指し、これら三通りの重合反応を用いて種々の溶剤可溶性芳香族ポリケトンの開発を行ってきた。中でも(3)の方法は、出発物質である二官能性芳香族化合物とハロ安息香酸との反応によりハロベンゾイル基を芳香環の適切な位置に導入したモノマーを用いて、高重合反応性を示すニッケル錯体媒介カップリング重合を行うということにより短工程で合成でき、極めて有効な合成ツールであった。

一方、芳香族ハライドと芳香族ホウ酸化合物との鈴木-宮浦クロスカップリング反応も芳香環同士を繋ぐ有力な手法の一つであるが、上記合成ツールに

従って、ハロベンゾイル化したモノマーに対し、芳香族ジホウ酸とのカップリング重合を行っても（path C）、高分子量ポリマーを得ることができなかった。これはケトンカルボニル基の電子求引効果により重合反応性が低下しているためと考えられる。

2. 高活性重合触媒との出会い

図1に示す、ビス（ハロベンゾイル）化されたモノマーを用いる鈴木-宮浦カップリング重合に適用可能な高活性Pd触媒の探索を行うこととし、パラジウム触媒および配位子を種々変えて検討を行ったが、一向に重合度の改善は見られなかった（path C）。

貴所櫻井G（現 櫻井英博 大阪大学大学院教授）において、Pdナノクラスター触媒が新たに開発され、ヨードノルボルネンから光学活性syn-ベンゾシクロトリマーが効率よく合成できることが報告された（Higashibayashi, Sakurai, *Chem. Lett.*, **2007**, *36*, 18.）。炭酸ナトリウム存在下、ジオキサン中で酢酸パラジウム(II)、トリフェニルホスフィン、テトラブチルアンモニウムアセテートをかき混ぜることにより反応系内で、パラジウムナノクラスター錯体が形成され、Mizoroki-Heck反応の高活性触媒として機能しているという研究であった。

そこで、この高活性触媒を用いることで筆者らの芳香族ポリケトンの合成にも有効なのではないかと考え、櫻井Gとの共同研究を開始した。櫻井G研究室にてパラジウムナノクラスター触媒の調製方法を実演していただき、筆

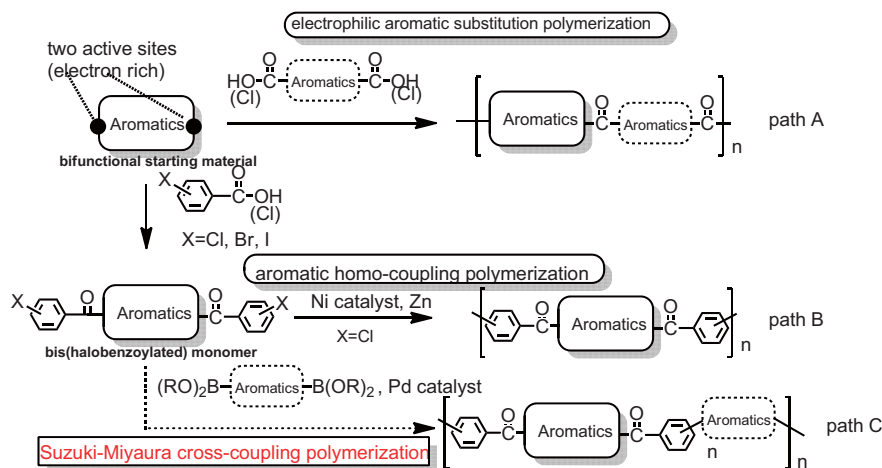


図1 芳香族化合物からの一連の芳香族ポリケトン合成経路。

者も大学院学生を引き連れ、実際に実験をさせていただいた。実際に体験させていただき、ナノクラスター触媒が調製できるとコーヒー牛乳のようになり、徐々に触媒が凝集し失活していくと反応系内が黒く変化していくなど、目でも楽しめる反応であった。大学に戻り、重合度の向上を目指し、ナノクラスター触媒に用いる試薬の再検討を行った。炭酸ナトリウムの代わりに炭酸カリウムを用い、試薬の加え方を工夫することで、反応時間わずか3時間で高重合度のポリケトンを得ることに成功した。得られたポリケトンはガラス転移温度が最大で276 °Cと、芳香族ポリケトンの中では最高水準の高T_gポリマーであった^[1a-c]。

本共同研究によりさらに、 π 共役系の拡張されたジヨード体モノマーを用いることで、蛍光量子収率は低いものの青色発光特性を有する高耐熱有機材料が得られること^[1d]、さらにはジヨード体モノマー1とジビニルベンゼン化合物とのMizoroki-Heck重合同応により優れた耐熱性・溶剤可溶性・青～緑色蛍光特性を有するポリアリーレンビレンケトンを合成できることを明らかにすることができた(図3)^[2]。

本研究を進めるにあたり、光学活性(CD特性)・蛍光特性をはじめとする多くの分析評価・ディスカッション等において、櫻井Gの櫻井英博先生・東林修平先生をはじめグループのみなさまに大変お世話になりました。ここに感謝いたします。

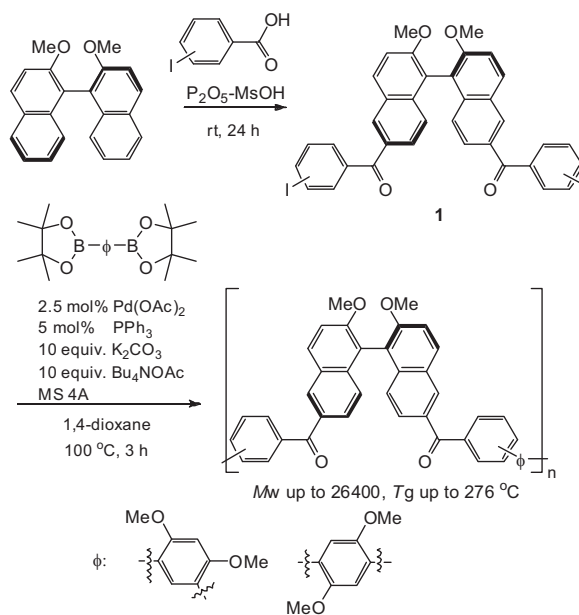


図2 Pdナノクラスター触媒を用いる鈴木-宮浦カップリング重合による溶剤可溶性芳香族ポリケトンの合成。

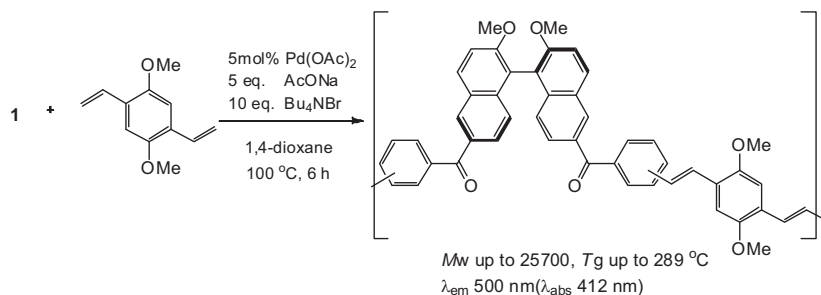


図3 Pdナノクラスター触媒を用いる溝呂木-Heckカップリング重合による溶剤可溶性ポリアリーレンビレンケトン (PAVK) の合成

共同研究に基づく成果報告

- [1] a) K. Maeyama, T. Tsukamoto, M. Suzuki, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, **2011**, 40, 1445-1446; b) K. Maeyama, T. Tsukamoto, M. Suzuki, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Polym. J.*, **2013**, 45, 401-406; c) K. Maeyama, M. Suzuki, T. Tsukamoto, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *React. Funct. Polym.*, **2014**, 79, 24-28; d) K. Maeyama, T. Tsukamoto, H. Kumagai, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Polym. Bull.*, **2015**, 72, 2903-2916.
- [2] a) T. Tsukamoto, K. Maeyama, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, **2015**, 44, 1780-1782.; b) T. Tsukamoto, K. Maeyama, S. Higashibayashi, H. Sakurai, *React. Funct. Polym.*, **2016**, 100, 123-129.



まえやま・かつや

1994年東京大学理学部卒業。1998年東京大学大学院理学系研究科博士課程中途退学(1999年東京大学より博士(理学)取得)。1998年東京農工大学工学部助手。2005年同・講師。2009年山形大学大学院理工学研究科・准教授。2016年改組により大学院有機材料システム研究科・准教授(現職)。

研究分野：適切な分子設計・反応設計に基づく高性能・高機能性有機材料を開発・高効率アニオン捕集有機高分子ゲルの開発。