



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102143995 B

(45) 授权公告日 2013.04.24

(21) 申请号 200980132146.9

(22) 申请日 2009.08.03

(30) 优先权数据

2008-210603 2008.08.19 JP

2008-210605 2008.08.19 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011.02.17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/063722 2009.08.03

(87) PCT申请的公布数据

W02010/021234 JA 2010.02.25

(73) 专利权人 DIC 株式会社

地址 日本东京都

专利权人 财团法人川村理化学研究所

(72) 发明人 加藤慎治 小笠原伸

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

代理人 钟晶 李昆岐

(51) Int. Cl.

C08J 9/26 (2006.01)

B01J 31/06 (2006.01)

C08F 290/00 (2006.01)

C08F 299/00 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开 2000063513 A, 2000.02.29, 说明书 [0009]-[0051].

CN 1328589 A, 2001.12.26, 权利要求 1-36.

US 5886064 A, 1999.03.23, 说明书第 1 栏 - 第 4 栏 55, 权利要求 1-15.

US 5705667 A, 1998.01.06, 说明书实施例, 权利要求 1-4.

审查员 王舟

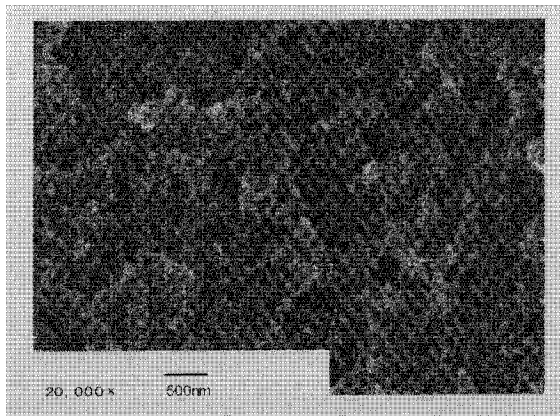
权利要求书2页 说明书31页 附图2页

(54) 发明名称

有机聚合物多孔质体及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种有机聚合物多孔质体, 特别涉及具有作为可重复使用的不溶性固体催化剂的功能的有机聚合物多孔质体及其制造方法。本发明的有机聚合物多孔质体具有碱基固定量多、且比表面积大的特征。通过将使聚合性组合物 (A) 聚合而获得的聚合物 (P_n) 制成有机聚合物多孔质体从而达成上述课题; 该聚合性组合物 (A) 包含有, 使至少具有氨基作为反应性官能团的树枝状高分子 (a1) 或至少具有氨基作为反应性官能团的聚乙烯亚胺 (a2) 与、具有可与该反应性官能团反应的基团乙烯基的化合物 (a3) 反应而获得的化合物 (a)。



1. 一种有机聚合物多孔质体,其特征在于,其为由包含具有氨基及乙烯基的聚合性化合物 (a) 的聚合性组合物 (A) 的聚合物 (P_A) 形成的有机聚合物多孔质体,

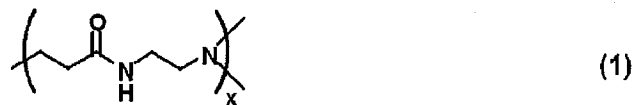
该聚合性化合物 (a) 为:

(1) 具有叔氨基及反应性官能团 (Q_1) 的树枝状高分子 (a1) 或具有反应性官能团 (Q_1) 的聚乙烯亚胺 (a2) 与、

(2) 具有能与该反应性官能团 (Q_1) 反应的反应性官能团 (Q_2)、和乙烯基的化合物 (a3) 反应而获得的化合物,

所述反应性官能团 (Q_1) 为伯氨基、仲氨基、羟基或羧基,所述反应性官能团 (Q_2) 为异氰酰基、环氧基、伯氨基、仲氨基、羟基、羧基或卤代酰基。

2. 根据权利要求 1 所述的有机聚合物多孔质体,其特征在于,所述树枝状高分子 (a1) 以由下述式 (1) 或式 (2) 所表示的结构作为重复单元:



式 (1) 中, x 为 1 ~ 10 的整数;



式 (2) 中, y 为 1 ~ 10 的整数。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机聚合物多孔质体,其特征在于,进一步含有与所述聚合物 (P_A) 复合化了的金属纳米粒子。

4. 根据权利要求 3 所述的有机聚合物多孔质体,其特征在于,所述金属纳米粒子为选自钯、铂、钆、铈、金、银以及铌的 1 种以上的金属的纳米粒子。

5. 一种催化剂,其特征在于,使用了权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的有机聚合物多孔质体。

6. 一种权利要求 1 或 2 所述的有机聚合物多孔质体的制造方法,其特征在于,工序 ($\alpha-1$):使有机聚合物多孔质体形成用组合物 (X) 进行聚合,该有机聚合物多孔质体形成用组合物 (X) 混合有包含具有氨基及乙烯基的聚合性化合物 (a) 的聚合性组合物 (A) 和、与该聚合性组合物 (A) 相容但是不溶解或溶胀该聚合性组合物 (A) 的聚合物 (P_A) 的溶剂 (M),其后,除去溶剂 (M)。

7. 一种权利要求 3 或 4 所述的有机聚合物多孔质体的制造方法,其特征在于,进行工序 ($\beta-1$):制备有机聚合物多孔质体形成用组合物 (Y),该有机聚合物多孔质体形成用组合物 (Y) 混合有包含具有氨基及乙烯基的聚合性化合物 (a) 的聚合性组合物 (A)、金属化合物 (b)、以及与它们相容但是不溶解或溶胀该聚合性组合物 (A) 的聚合物 (P_A) 的溶剂 (M),在该组合物 (Y) 聚合的同时还原金属化合物 (b),生成金属纳米粒子,其后,除去溶剂 (M)。

8. 根据权利要求 7 所述的有机聚合物多孔质体的制造方法,其特征在于,进行了所述工序 ($\beta-1$) 之后,进行工序 ($\beta-2$):使由该工序 ($\beta-1$) 而获得的有机聚合物多孔质体接触于包含还原剂 (c) 的溶液 (H),其后,将该有机聚合物多孔质体从溶液 (H) 分离。

9. 一种权利要求 3 或 4 所述的有机聚合物多孔质体的制造方法,其特征在于,顺次进行如下工序:

(1) 工序 (β-3): 进行工序 (α-1), 即通过使有机聚合物多孔质体形成用组合物 (X) 进行聚合, 从而制造有机聚合物多孔质体, 该有机聚合物多孔质体形成用组合物 (X) 混合有包含具有氨基及乙烯基的聚合性化合物 (a) 的聚合性组合物 (A) 和、与该聚合性组合物 (A) 相容但是不溶解或溶胀该聚合性组合物 (A) 的聚合物 (P_A) 的溶剂 (M), 其后, 除去溶剂 (M);

接着, 通过使该有机聚合物多孔质体接触于包含金属化合物 (b) 的溶液 (I) 而吸附金属化合物 (b), 其后, 将该有机聚合物多孔质体从溶液 (I) 分离,

(2) 工序 (β-4): 通过使所述有机聚合物多孔质体接触于包含还原剂 (c) 的溶液 (H) 而还原金属化合物 (b), 生成金属纳米粒子, 其后, 将包含所生成的金属纳米粒子的该有机聚合物多孔质体从溶液 (H) 分离。

有机聚合物多孔质体及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机聚合物多孔质体,特别地涉及作为可重复使用的不溶性固体催化剂而起作用的有机聚合物多孔质体及其制造方法。

背景技术

[0002] 采用碱催化剂的醛类、酮类的亲核加成反应,作为碳-碳键生成反应,被认为是今日的有机合成中的最重要的催化反应的1种。对于使用固定化了氨基等碱性官能团的固体催化剂的非均相反应体系而言,由于容易在反应后将催化剂从溶剂分离、回收,因此有利于重复使用,进行了很多的研究。

[0003] 一般而言,就醛类、酮类而言,已知通过质子酸、路易斯酸、氢键性质子给体的作用,它们中包含的羰基单元的氧上的电子密度被减少,针对于亲核加成反应的活性提高。实际上,在非专利文献1中给出了:同时将具有氨基(碱基)的硅烷化合物、以及具有脲键(氢键性质子给体)的硅烷化合物导入于表面的硅胶,对于醛类的醛醇缩合反应等亲核加成反应,作为活性高的固体催化剂而起作用。

[0004] 可是,对于聚(酰胺胺)树枝状高分子、聚(丙烯亚胺)(ポリ(プロピレンイミン))树枝状高分子所代表的树枝状高分子(a1)和支链状或直链状聚乙烯亚胺(a2)而言,其是含有氨基的有机聚合物,是可在1分子中高密度地配置多个氨基的有用的分子。使用这样的树枝状高分子(a1)、聚乙烯亚胺(a2)而制备的聚合性化合物(a)是公知的,例如,在专利文献1中,记载有:在聚(酰胺胺)树枝状高分子、聚(丙烯亚胺)树枝状高分子的分子链末端具有聚合性乙烯基的能量固化性化合物;公开有:将其用作涂料、油墨等覆膜形成材料用或密封剂、成型剂、粘接剂、粘着剂用的树脂,以及热、放射线固化型树脂组合物的固化剂或者反应性稀释剂的技术。另一方面,在专利文献2中给出了,使用固定化于不溶性载体的聚(酰胺胺)树枝状高分子、聚(丙烯亚胺)树枝状高分子作为用于生成金属粒子的稳定化捕捉剂的实例。另外,在专利文献3中公开有,将具有直链状聚乙烯亚胺骨架的聚合物所形成的水凝胶用作用于生成金属粒子的载体的实例。

[0005] 然而,没有公开:将它们制成比表面积大的有机聚合物多孔质体的技术;以及利用该多孔质体作为碱催化剂,使用于醛类、酮类的亲核加成反应的技术。

[0006] 进一步,采用包含钨、铂、钨、铑、金、银、以及铈等过渡金属的催化剂的化学反应,以碳-碳偶联反应为代表,被认为是今日的有机合成中的最重要的催化反应。使用这些过渡金属催化剂的反应体系中,通常过渡金属催化剂作为溶解于反应溶液中的均相催化剂而使用。然而,由于一般而言这些过渡金属催化剂的价格高,因此要求重复使用。就均相催化剂而言,由于在反应溶液中溶解有催化剂,因此不容易在反应后将催化剂从溶剂分离、回收。因此,正在研究使用在将过渡金属催化剂固定化于不溶性固体的状态下进行使用的非均相催化剂。

[0007] 在利文献4中报告了:在硅胶的表面合成聚(酰胺胺)树枝状高分子(a1),使钨等金属的盐吸附、内包于其的实例。就该方法而言,树枝状高分子的合成操作繁杂,另外,在

硅胶中的金属含量未必高。

[0008] 另外,在上述的专利文献2中报告了如下例子:在采用溶胶-凝胶反应的多孔质硅胶制备的过程中,使预先内包了钨等金属的纳米粒子的聚(丙烯亚胺)树枝状高分子共存,在硅胶中引入金属纳米粒子。在此方法中,由于过剩地使用作为二氧化硅原料的烷氧基硅烷化合物,因此在硅胶中的金属含量未必高。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2000-63513号公报

[0012] 专利文献2:W02004/110930号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2006-22367号公报

[0014] 专利文献4:W000-2656号公报

[0015] 非专利文献

[0016] 非专利文献1:S.Huh et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 1826-1830.

发明内容

[0017] 发明要解决的课题

[0018] 本发明要解决的课题在于,提供一种碱基固定量多、且比表面积大的有机聚合物多孔质体;提供一种使用其且对于醛类、酮类的亲核加成反应重复耐久性优异的催化剂;以及提供它们的制造方法。

[0019] 另外,本发明的其它的课题在于,提供一种金属含量高、且可以简便地制备的包含金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体;提供一种使用其且对于卤代芳基类的偶联反应重复耐久性优异的不溶性固体催化剂;以及提供它们的制造方法。

[0020] 解决课题的技术方案

[0021] 本发明人进行了各种研究,结果发现如下情况,从而完成本发明:由包含具有氨基及乙烯基的聚合性化合物的聚合性组合物的聚合物而获得的有机聚合物多孔质体可解决上述课题。

[0022] 即,本发明提供一种有机聚合物多孔质体,其特征在于,其为由包含具有氨基及乙烯基的聚合性化合物(a)的聚合性组合物(A)的聚合物(P_A)而形成的有机聚合物多孔质体,

[0023] 该聚合性化合物(a)为:

[0024] (1) 具有叔氨基及反应性官能团(Q_1)的树枝状高分子(a1)或具有反应性官能团(Q_1)的聚乙烯亚胺(a2)与、

[0025] (2) 具有可与该反应性官能团(Q_1)反应的反应性官能团(Q_2)、和乙烯基的化合物(a3)

[0026] 反应而获得的化合物。

[0027] 另外,本发明进一步提供,与上述聚合物(P_A)复合化了的含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体。

[0028] 另外,本发明提供一种催化剂,其特征在于,使用上述的有机聚合物多孔质体。

[0029] 另外,本发明提供上述有机聚合物多孔质体的制造方法,其特征在于,工序

($\alpha-1$):使有机聚合物多孔质体形成用组合物(X)聚合,该有机聚合物多孔质体形成用组合物(X)混合有包含具有氨基及乙烯基的聚合性化合物(a)的聚合性组合物(A)和、与该聚合性组合物(A)相溶但是不溶解或溶胀该聚合性组合物(A)的聚合物(P_A)的溶剂(M),其后,除去溶剂(M)。

[0030] 另外,本发明提供一种上述含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体的制造方法,其特征在于,进行工序($\beta-1$):制备有机聚合物多孔质体形成用组合物(Y),该有机聚合物多孔质体形成用组合物(Y)混合有包含具有氨基及乙烯基的聚合性化合物(a)的聚合性组合物(A)、金属化合物(b)、以及与它们相溶但是不溶解或溶胀该聚合性组合物(A)的聚合物(P_A)的溶剂(M),在使该组合物(Y)聚合的同时还原金属化合物(b),生成金属纳米粒子,其后,除去溶剂(M)。

[0031] 另外,本发明提供一种含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体的制造方法,其特征在于,顺次进行如下工序:

[0032] (1) 工序($\beta-3$):进行工序($\alpha-1$),即通过使有机聚合物多孔质体形成用组合物(X)进行聚合,从而制造有机聚合物多孔质体,该有机聚合物多孔质体形成用组合物(X)混合有包含具有氨基及乙烯基的聚合性化合物(a)的聚合性组合物(A)和、与该聚合性组合物(A)相溶但是不溶解或溶胀该聚合性组合物(A)的聚合物(P_A)的溶剂(M),其后,除去溶剂(M);

[0033] 接着,通过使该有机聚合物多孔质体接触于包含金属化合物(b)的溶液(I)而吸附金属化合物(b),其后,将该有机聚合物多孔质体从溶液(I)分离,

[0034] (2) 工序($\beta-4$):通过使前述有机聚合物多孔质体接触于包含还原剂(c)的溶液(H)而还原金属化合物(b),生成金属纳米粒子,其后,将包含所生成的金属纳米粒子的该有机聚合物多孔质体从溶液(H)分离。

[0035] 发明效果

[0036] 就本发明而言,由于使用使树枝状高分子(a1)或聚乙烯亚胺(a2)与可与它们中包含的反应性官能团反应的具有乙烯基的化合物(a3)进行反应而获得的聚合性化合物(a),因此可提供氨基固定量多的有机聚合物多孔质体。另外,导入了乙烯基的聚合性化合物(a)由于经过聚合反应,通过共价键从而导入于有机聚合物多孔质体中,因此必然地使氨基稳定地固定化在有机聚合物多孔质体中。另外,就树枝状高分子(a1)或聚乙烯亚胺(a2)而言,由于可在1分子中高密度地配置多个氨基,因此通过衍生物化,从而也容易在氨基的附近导入酸性基团、氢键性质子给体基团,可提供对于醛类、酮类的亲核加成反应,催化活性高的有机聚合物多孔质体。

[0037] 另外,就本发明的有机聚合物多孔质体而言,由于氨基固定量多,因而利用金属对氨基的吸附,可提供金属含量高的多孔质体。就本发明的多孔质体而言,通过与上述化合物(a3)的聚合反应同时进行金属的还原反应,从而可简便地制造含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体。通过使用这样的有机聚合物多孔质体,可提供对于卤代芳基类的偶联反应,活性高的催化剂。

附图说明

[0038] 图1:由实施例1获得的有机聚合物多孔质体[P-1]的电子扫描显微镜照片。

[0039] 图 2:由实施例 7 获得的有机聚合物多孔质体 [P-7] 的电子扫描显微镜照片。

[0040] 图 3:由实施例 8 获得的含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体 [P-8] 的透射电子显微镜照片。

[0041] 图 4:由实施例 8 获得的含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体 [P-8] 的电子扫描显微镜照片。

具体实施方式

[0042] 以下,对用于实施本发明的重要部分进行说明。

[0043] [有机聚合物多孔质体的结构]

[0044] 就本发明的有机聚合物多孔质体而言,其特征在于,其为由具有氨基及乙烯基的聚合性化合物 (a) 的聚合物 (P_A) 而形成的有机聚合物多孔质体,前述聚合性化合物 (a) 为:具有叔氨基及反应性官能团 (Q_1) 的树枝状高分子 (a1) 或具有反应性官能团 (Q_1) 的聚乙烯亚胺 (a2) 与、具有可与该反应性官能团 (Q_1) 反应的反应性官能团 (Q_2) 和乙烯基的化合物 (a3) 进行反应而获得的化合物。

[0045] 树枝状高分子是指树状支链状的分子,是从作为分枝的中心的核规则地逐次分枝的、具有单分散的分子量的分子的总称。就本发明中使用的树枝状高分子 (a1) 而言,只要是具有叔氨基及反应性官能团 (Q_1)、且包含于前述定义的树枝状高分子的分子,则就没有特别限定。例如可使用以如下文献中记载的树枝状高分子作为基本结构的化合物:G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vogtle 著“Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications (树枝状高分子和树突状分子:概念、合成、应用)”(2001年, Wiley-VCH 发行), J. M. J. Frechet, D. A. Tomalia 著“Dendrimers and Other Dendritic Polymers (Wiley Series in Polymer Science) (树枝状高分子和其它树枝状聚合物(聚合物科学的 Wiley 系列))”(2002年, John Wiley & Sons 发行)等。但是优选使用以由式 (1) 表示的酰胺胺结构、或由式 (2) 表示的丙烯亚胺结构为重复单元的树枝状高分子。

[0046] 【化学式 1】

[0047]



[0048] (式 (1) 中, x 为 1 ~ 10 的整数。)

[0049] 【化学式 2】

[0050]



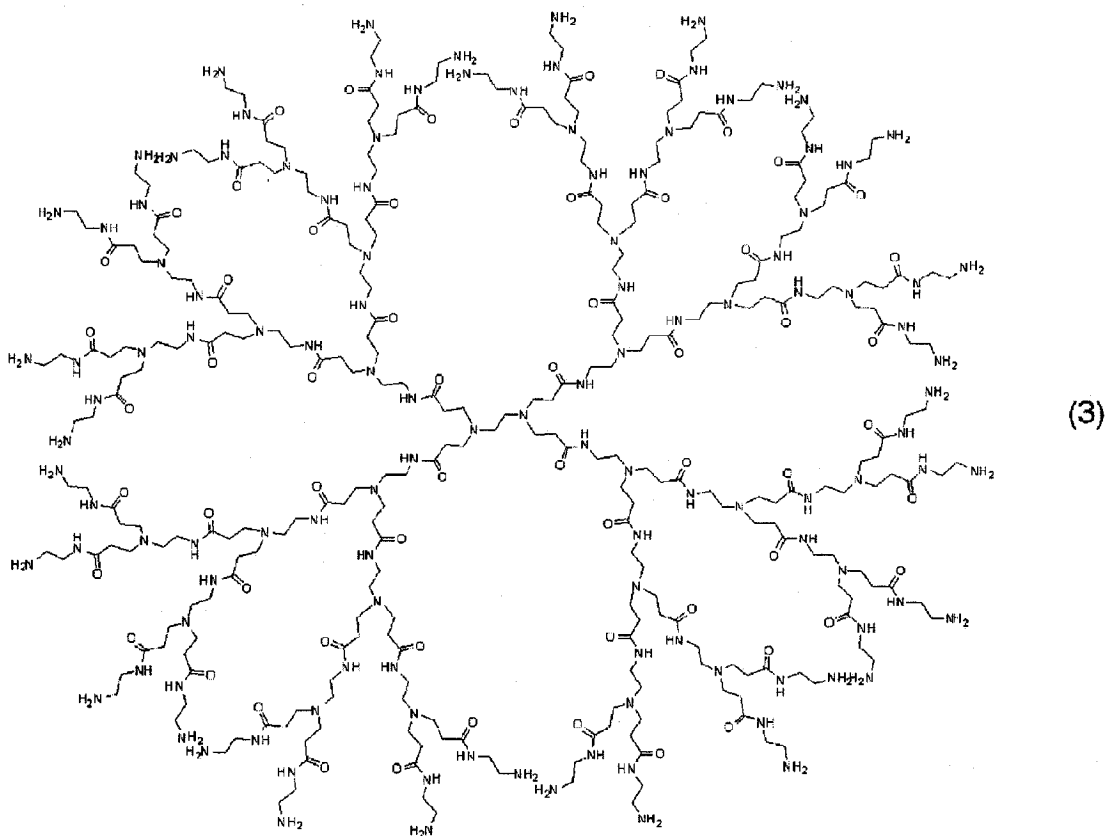
[0051] (式 (2) 中, y 为 1 ~ 10 的整数。)

[0052] 就前述树枝状高分子而言,可使用奥德里奇 (Aldrich) 公司试剂目录中记载的树枝状高分子等、作为试剂而市售的产品。另外,适宜地,可根据目的,进行合成而使用。

[0053] 作为试剂的市售产品,例如有:由式(3)表示的奥德里奇公司制聚酰胺胺(PAMAM)树枝状高分子的乙二胺核心第3代(世代)(制品型号412422),由式(4)表示的第4代(制品型号412449),由式(5)表示的1,6-二氨基己烷核心第4代(制品型号596965),由式(6)表示的脒胺核心第4代(制品型号648043),由式(7)表示的具有羟基末端的乙二胺核心第4代(制品型号477850),由式(8)表示的具有羧酸末端的乙二胺核心第3.5代的钠盐(制品型号412430),由式(9)表示的聚丙烯亚胺树枝状高分子第1代(制品型号460699)等。

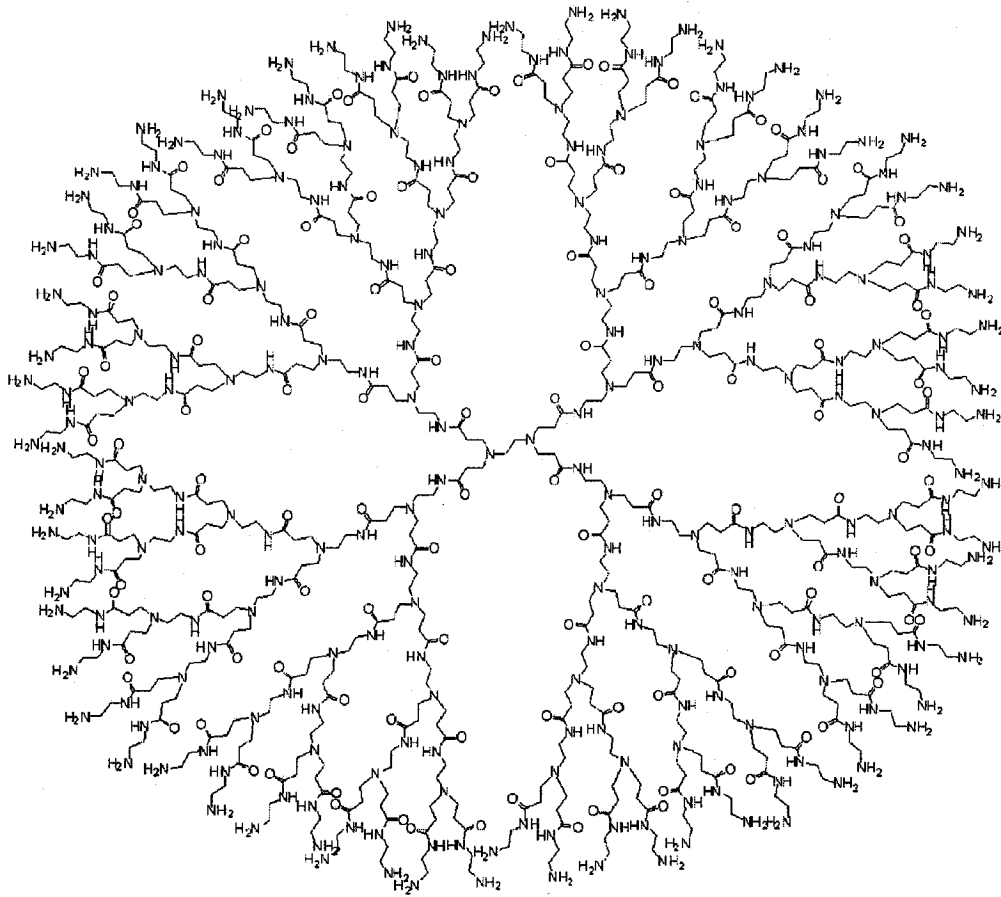
[0054] 【化学式 3】

[0055]



[0056] 【化学式 4】

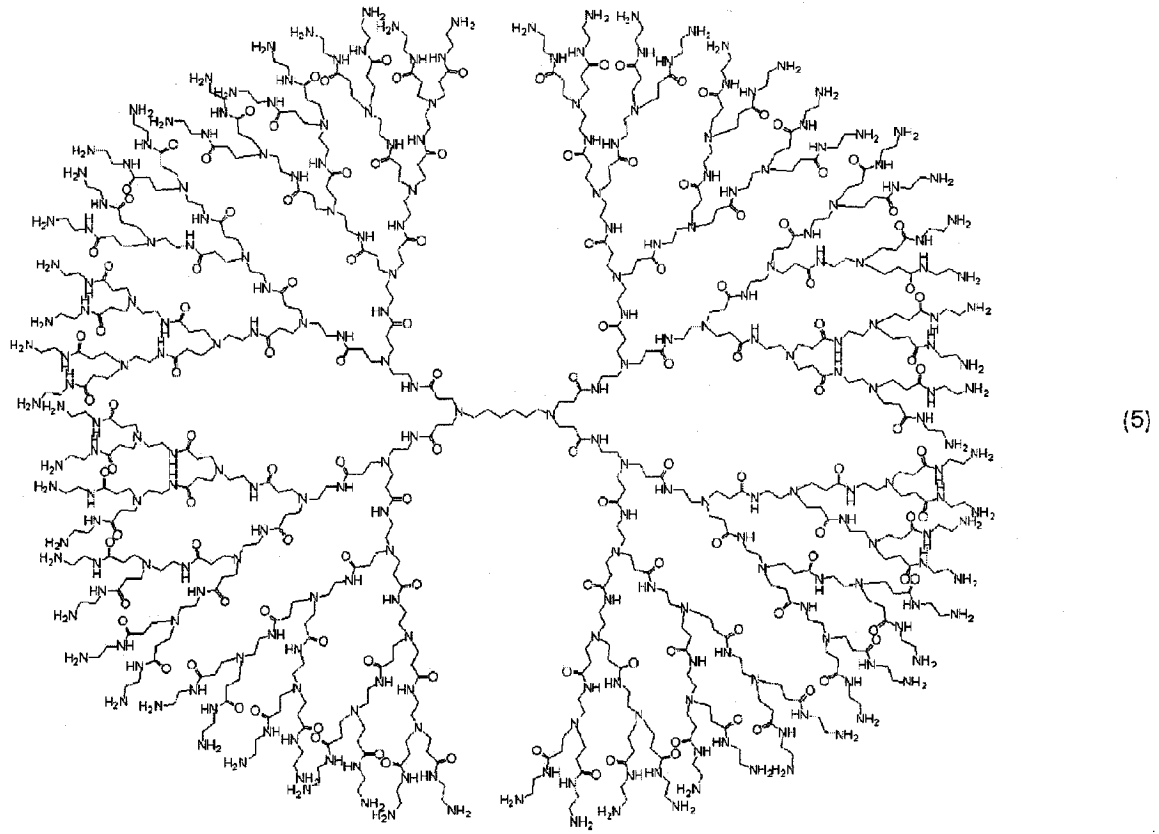
[0057]



(4)

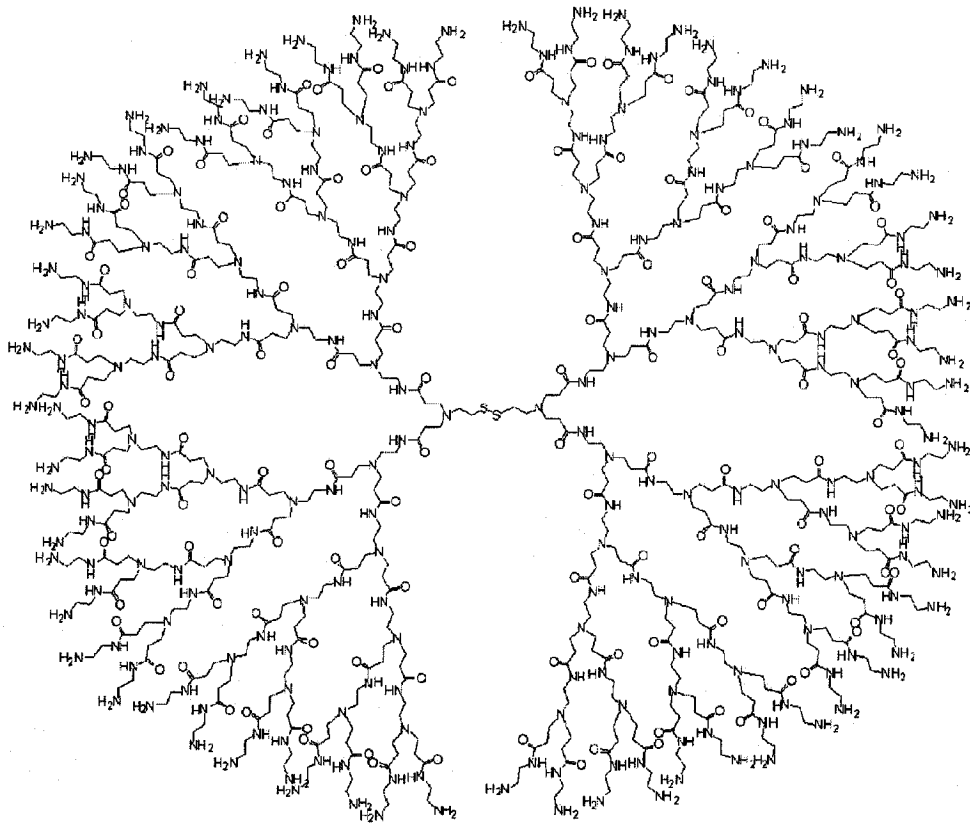
[0058] 【化学式 5】

[0059]



[0060] 【化学式 6】

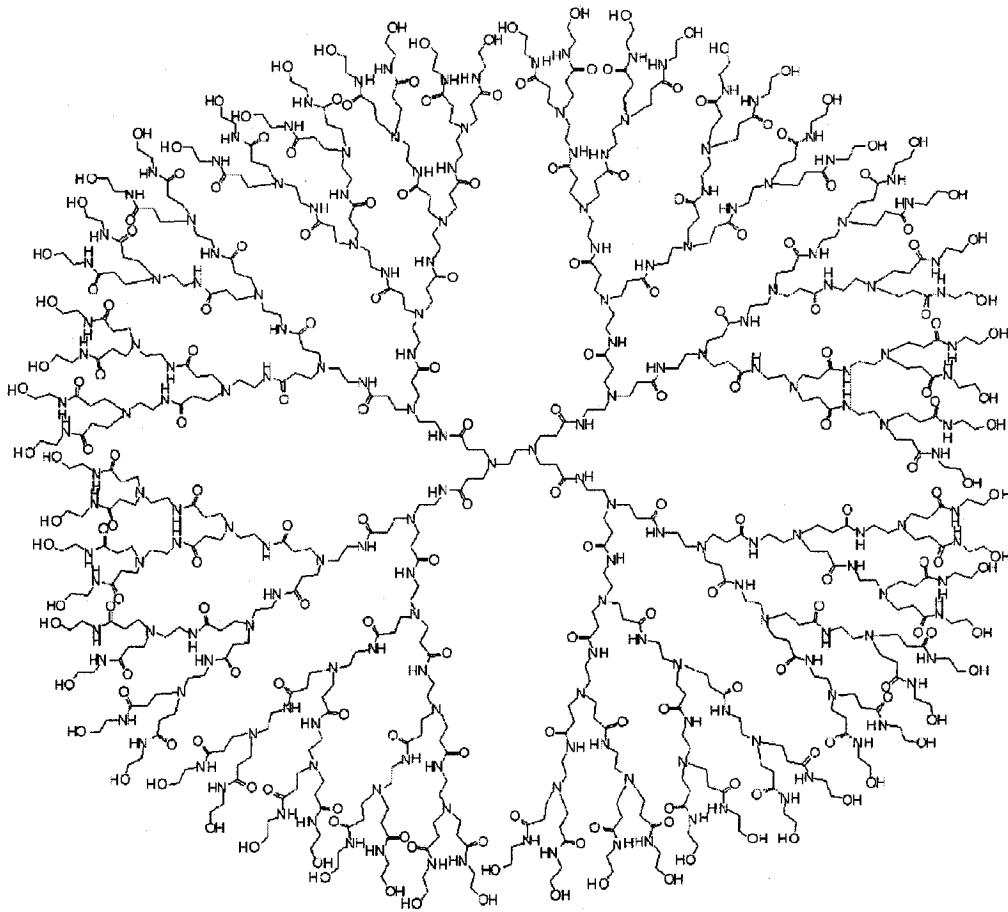
[0061]



(6)

[0062] 【化学式 7】

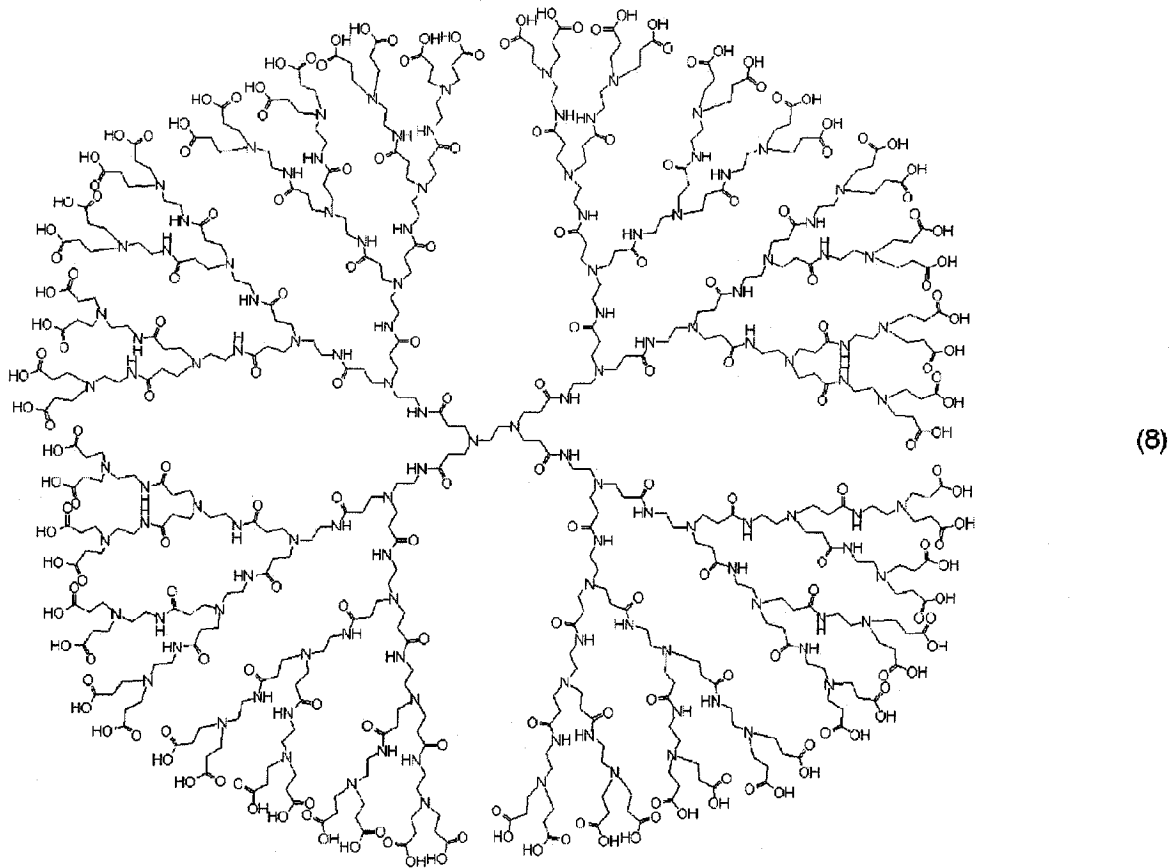
[0063]



(7)

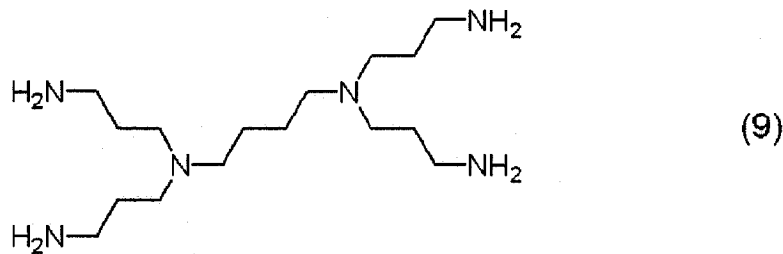
[0064] 【化学式 8】

[0065]



[0066] 【化学式 9】

[0067]



[0068] 由式 (1) 表示的酰胺胺结构的树枝状高分子的合成方法没有特别限制,例如可使用,日本特开平 7-267879 号公报、以及日本特开平 11-140180 号公报中记载的方法。首先,使 2 当量的丙烯酸甲酯作用于成为核心的具有伯氨基的化合物的该氨基,通过迈克尔加成反应,转换为具有氮分枝部、且具有甲基酯部位的化合物。接着,通过使具有伯氨基的二胺化合物的一端与甲基酯部位进行反应而生成酰胺键,在末端上残留下另一端的伯氨基。其后,通过交替地进行任意的次数的这些迈克尔加成反应和酰胺键生成反应,从而可合成酰胺胺结构的树枝状高分子。

[0069] 由式 (2) 表示的丙烯亚胺结构的树枝状高分子的合成方法没有特别限制,例如可使用 WO-A93/14147 号公报、以及 WO-A95/2008 号公报中记载的方法。首先,使丙烯腈作用于成为核心的具有伯氨基的化合物而进行氰乙基化。接着,在催化剂的存在下,使用氢或氩将腈基还原为伯氨基。其后,交替地进行任意次数的这些氰乙基化反应和腈基的还原反应,从而可合成丙烯亚胺结构的树枝状高分子。

[0070] 树枝状高分子的核心结构没有特别限定,但优选利用了氨、乙二胺、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、1,12-二氨基十二烷、脒胺的残基的核心结构。

[0071] 结合于树枝状高分子的末端的反应性官能团(Q₁),优选结合于末端。而且,只要可与后述的具有乙烯基的化合物(a3)中包含的反应性官能团(Q₂)反应,产生具有氨基及乙烯基的聚合性化合物(a),就没有特别限制,但是优选为伯氨基或仲氨基、羟基、或羧基。其中,由于化学反应性的高程度、以及反应的多样性,特别优选为伯氨基或仲氨基。

[0072] 树枝状高分子的分子量优选为300以上,特别优选为1000~10万。将本发明的有机聚合物多孔质体用作催化剂时,如果前述分子量为300以下,则不利于利用树枝状高分子内部的空间。

[0073] 可用于制备本发明的有机聚合物多孔质体的聚乙烯亚胺(a2),可以为直链状,也可以为支链状。就前述聚乙烯亚胺(a2)而言,可使用作为试剂而市售的产品。另外,适宜地,也可根据目的,变换市售的聚乙烯亚胺(a2)的末端基团而使用,另外,可合成聚乙烯亚胺(a2)而使用。聚乙烯亚胺(a2)的合成方法没有特别限制,例如,可通过将在重复单元中具有通过噁唑啉类的阳离子聚合而得到的酰胺键的聚合物水解而获得。

[0074] 就聚乙烯亚胺(a2)的反应性官能团(Q₁)而言,优选结合于末端。而且,只要可与后述的具有乙烯基的化合物(a3)中包含的反应性官能团(Q₂)反应,产生具有氨基及乙烯基的聚合性化合物(a),就没有特别限制,但是优选为伯氨基或仲氨基、羟基、或羧基。其中,由于化学反应性的高程度、以及反应的多样性,特别优选为伯氨基或仲氨基。

[0075] 就直链状的聚乙烯亚胺(a2)而言,在分子链中具有仲氨基,在末端具有伯氨基。另外,就支链状的聚乙烯亚胺(a2)而言,在分子链中具有仲氨基及叔氨基,在末端具有伯氨基。就聚乙烯亚胺(a2)的反应性官能团(Q₁)而言,可以为聚乙烯亚胺(a2)本来具有的伯氨基或仲氨基,也可以为另行导入于分子链中的反应性官能团。

[0076] 聚乙烯亚胺(a2)的重均分子量优选为200以上,特别优选为1000~10万。将本发明的有机聚合物多孔质体用作催化剂时,如果前述重均分子量为200以下,则在聚合物内聚乙烯亚胺(a2)所形成的空间小,不利于进行催化反应。

[0077] 作为具有可与含叔氨基的树枝状高分子(a1)或聚乙烯亚胺(a2)所具有的反应性官能团(Q₁)反应的反应性官能团(Q₂)和乙烯基的化合物(a3),只要可与树枝状高分子(a1)或聚乙烯亚胺(a2)反应,产生具有氨基及乙烯基的聚合性化合物(a),就可以为自由基聚合性、阴离子聚合性、或阳离子聚合性等任意的化合物。但是,其中,优选使用具有自由基聚合性的化合物,作为聚合性基,优选选择(甲基)丙烯酰氧基、或苯乙烯基。

[0078] 另外,作为本发明中所使用的前述具有反应性官能团(Q₂)和乙烯基的化合物(a3),可列举出:具有异氰酰基(イソシアナト基)、环氧基、伯氨基或仲氨基、羟基、羧基、或羧酸酰氯单元的、具有乙烯基的化合物(a3)。其中,在与具有伯氨基或仲氨基作为反应性官能团(Q₁)的树枝状高分子(a1)或聚乙烯亚胺(a2)反应的情况下,具有异氰酰基和乙烯基的化合物(a3)由于可通过反应而生成脲键,因此优选使用。就脲键而言,在作为氢键性质子给体的作用下,在醛类或酮类的亲核加成反应中,可作为辅助催化剂而提高反应性。

[0079] 如果例示这样的化合物(a3),则可列举出:2-(甲基)丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、2-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基氧基)乙基异氰酸酯、1,1-双((甲基)丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯、4'-乙烯基苯基异氰酸酯那样的具有异氰酰基的化合物,(甲基)丙烯酸缩水

甘油酯那样的具有环氧基的化合物,3-氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸-2-氨基乙酯、4-乙烯基苯胺那样的具有氨基的化合物,(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、4-乙烯基苯酚那样的具有羟基的化合物,2-(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸、(甲基)丙烯酸、4-乙烯基苯甲酸那样的具有羧基的化合物,以及(甲基)丙烯酰氯、4-乙烯基苯甲酰氯那样的酰氯等。这些(甲基)丙烯酸酯可单独使用或组合使用2种以上。

[0080] 树枝状高分子(a1)或聚乙烯亚胺(a2)与、前述化合物(a3)的反应,例如,可通过将使用于反应的化合物两者溶解于溶剂,使其混合、接触从而进行。可根据需要,使用催化剂。在没有催化剂的条件下进行反应的情况下,可不将反应生成物从溶剂离析,直接用于后续的有机聚合物多孔质体的制备。在使用催化剂而进行了前述反应的情况下,将反应生成物进行精制、离析之后,用于有机聚合物多孔质体的制备。

[0081] 在前述反应中,只要所获得的聚合性化合物(a)具有氨基及乙烯基,就可以在任意的比例下、将树枝状高分子(a1)或聚乙烯亚胺(a2)中包含的反应性官能团(Q₁)与、具有乙烯基的化合物(a3)中包含的反应性官能团(Q₂)加入反应溶液中。但是,在醛类或酮类的亲核加成反应中将有机聚合物多孔质体用作催化剂的情况下,如果作为碱基而起作用的氨基少,则效果小,因此优选在聚合性化合物(a)1分子中具有2个以上的氨基,更优选具有4个以上,特别优选具有8个以上。另外,如果在聚合性化合物(a)1分子中较多地具有乙烯基,则可减少添加于聚合性组合物(A)中的共聚成分的量,由此,可增加有机聚合物多孔质体中的相对的氨基含量。因此,优选在聚合性化合物(a)1分子中具有2个以上的乙烯基,更优选具有4个以上,特别优选具有6个以上。

[0082] 另外,如前述那样,在使具有伯氨基或仲氨基作为反应性官能团(Q₁)的树枝状高分子(a1)或聚乙烯亚胺(a2)与、具有异氰酰基和乙烯基的化合物(a3)反应的情况下,可通过反应而生成可作为辅助催化剂而发挥作用的脲键。优选在此情况下的树枝状高分子(a1)或聚乙烯亚胺(a2)中包含的伯氨基或仲氨基与、具有乙烯基的化合物(a3)中包含的异氰酰基的相对比率处于1:1/8~1:1的范围,特别优选处于1:1/4~1:1/2的范围。

[0083] 有机聚合物多孔质体的氨基含量,优选处于0.010mmol/g~9.00mmol/g的范围,特别优选处于0.10mmol/g~9.00mmol/g的范围。这里,作为聚合物(P_A)中的氨基,可以为伯氨基、仲氨基、叔氨基的任一种。

[0084] 在本发明的有机聚合物多孔质体中,可将金属纳米粒子与聚合物(P_A)复合化而含有。优选金属纳米粒子为包含选自第一过渡元素(第一迁移元素)、第二过渡元素(第二迁移元素)、第三过渡元素(第三迁移元素)、或第四过渡元素(第四迁移元素)中的任一项所包含的元素中的一种以上的元素的粒子。其中,优选为包含有选自第二过渡元素、或第三过渡元素中所包含的元素中的1种以上的元素的粒子,特别优选为包含选自钯、铂、钇、铈、金、银、以及镱中的1种以上的元素的粒子。有机聚合物多孔质体中的金属含量优选处于0.01mmol/g~5.00mmol/g的范围,特别优选处于0.05mmol/g~5.00mmol/g的范围。金属纳米粒子的平均粒径优选为0.1~100nm的范围,特别优选为0.5~10nm的范围。

[0085] 有机聚合物多孔质体的形状为凝集粒子状或网眼状、孔状等结构,优选其平均孔径处于0.001~10μm的范围。另外,也可形成在深度方向上结构发生变化的倾斜结构。在

很多的利用领域,优选为:表面的孔径大,越深则孔径越小的倾斜结构。就本发明的有机聚合物多孔质体而言,优选其比表面积处于 $5 \sim 2000\text{m}^2/\text{g}$ 的范围;在将有机聚合物多孔质体使用于催化反应的情况下,更优选处于 $50 \sim 2000\text{m}^2/\text{g}$ 的范围。

[0086] 本发明的有机聚合物多孔质体也可采用膜状的形态。在该情况下,就有有机聚合物多孔质体的厚度而言,优选为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 的范围,特别优选为 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 的范围。在有机聚合物多孔质体的厚度薄于 $1 \mu\text{m}$ 的情况下,在用作催化剂时,由于存在其性能降低的倾向因而不优选。这里,就有有机聚合物多孔质体的厚度而言,可使用电子扫描显微镜,通过对其剖面的显微镜观察来测定。

[0087] [有机聚合物多孔质体的制造方法]

[0088] 就本发明的有机聚合物多孔质体而言,可通过如下方式(工序(a-1))来制造:使有机聚合物多孔质体形成用组合物(X)进行聚合,该有机聚合物多孔质体形成用组合物(X)混合有包含具有氨基及乙烯基的聚合性化合物(a)的聚合性组合物(A)和、与该聚合性组合物(A)相溶但是不溶解或溶胀该聚合性组合物(A)的聚合物(P_A)的溶剂(M),其后,除去溶剂(M)。

[0089] 在此方法中,通过聚合性组合物(A)的聚合而生成的聚合物(P_A)不与溶剂(M)相溶,聚合物(P_A)与溶剂(M)发生相分离,成为溶剂(M)进入聚合物(P_A)内部或聚合物(P_A)间的状态。通过除去该溶剂(M),从而溶剂(M)所占的区域形成孔,可形成有机聚合物多孔质体。

[0090] 就聚合性组合物(A)而言,可仅以具有氨基及乙烯基的聚合性化合物(a)而构成,或含有该聚合性化合物(a)连同可与该聚合性化合物(a)形成共聚物的其它的聚合性化合物而构成。聚合性化合物(a)可单独使用,或混合2种以上而使用。

[0091] 作为可与聚合性化合物(a)形成共聚物的其它的聚合性化合物,其为在聚合引发剂的存在下或不存在下聚合的聚合性化合物,优选为具有乙烯基的聚合性化合物,其中,优选反应性高的(甲基)丙烯酸系化合物、苯乙烯基化合物。另外,由于也可提高固化后的强度,因此优选为聚合而形成交联聚合物的化合物。因此,特别优选为在1分子中具有2个以上的乙烯基的化合物。

[0092] 作为前述(甲基)丙烯酸系化合物,例如可列举出:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2'-双(4-(甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷、2,2'-双(4-(甲基)丙烯酰氧基聚丙氧基苯基)丙烷、羟基二特戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二环戊烷基二丙烯酸酯、双(丙烯酰氧基(アクロキシ)乙基)羟基乙基异氰脲酸酯、N-亚甲基双丙烯酰胺等2官能单体;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、己内酯改性三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯等3官能单体;季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等4官能单体;二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等6官能单体。

[0093] 作为在分子链具有(甲基)丙烯酰基的聚合性的低聚物,可列举出重均分子量为 $500 \sim 50,000$ 的低聚物;例如可列举出:环氧树脂的(甲基)丙烯酸酯、聚醚树脂的(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯树脂的(甲基)丙烯酸酯、在分子末端具有(甲基)丙烯酰基的聚氨酯树脂等。

[0094] 作为苯乙烯基化合物,可列举出:1,3-二乙烯基苯、1,3-二丙烯基苯等。

[0095] 这些聚合性化合物可单独使用,或混合2种以上而使用。另外,出于进行粘度的调节的目的,可与具有1个乙烯基的聚合性化合物混合而使用,特别是可与具有1个乙烯基的(甲基)丙烯酸化合物、苯乙烯基化合物等混合而使用。

[0096] 作为具有1个乙烯基的(甲基)丙烯酸系化合物,例如可列举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、烷氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基二烷基(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、烷基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、丙三醇丙烯酸酯甲基丙烯酸酯、丁烷二醇单(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-苯氧基丙基丙烯酸酯、2-丙烯酰氧基乙基-2-羟基丙基丙烯酸酯、环氧乙烷改性苯二甲酸丙烯酸酯、 ω -羧基己内酯单丙烯酸酯、2-丙烯酰氧基丙基氢化苯二甲酸酯、2-丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯、丙烯酸二聚物、2-丙烯酰氧基丙基六氢化苯二甲酸酯、氟代烷基(甲基)丙烯酸酯、氯代烷基(甲基)丙烯酸酯、磺酸钠乙氧基(甲基)丙烯酸酯、磺酸-2-甲基丙烷-2-丙烯酰胺、含磷酸酯基的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、2-异氰酰基乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰氯、(甲基)丙烯醛、含磺酸酯基的(甲基)丙烯酸酯、含硅烷基(シラノ基)的(甲基)丙烯酸酯、含((二)烷基)氨基的(甲基)丙烯酸酯、含季((二)烷基)铵基的(甲基)丙烯酸酯、(N-烷基)丙烯酰胺、(N,N-二烷基)丙烯酰胺、丙烯酰基吗啉等。

[0097] 作为具有1个乙烯基的苯乙烯基化合物,可列举出苯乙烯、丙烯基苯、1-乙烯基萘、以及9-乙烯基蒽等。

[0098] 作为溶剂(M),使用与聚合性组合物(A)相溶但是不溶解或溶胀聚合性组合物(A)的聚合物(P_A)的溶剂。就溶剂(M)与聚合性组合物(A)的相溶的程度而言,获得均匀的有机聚合物多孔质体形成用组合物(X)即可。就溶剂(M)而言,可以为单一溶剂也可以为混合溶剂;在混合溶剂的情况下,其构成成分单独而言可以为与聚合性组合物(A)不相溶的成分、或溶解聚合性组合物(A)的聚合物(P_A)的成分。作为这样的溶剂(M),例如可列举出:乙酸乙酯、癸酸甲酯、月桂酸甲酯、己二酸二异丁酯等脂肪酸的烷基酯类,丙酮、2-丁酮、异丁基甲基酮、二异丁基酮等酮类,乙醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲基醚等醚类,N,N-二甲基甲酰胺,N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮等非质子性极性溶剂,苯、甲苯等芳香族烃类,己烷、辛烷等脂肪族烃类,二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等卤代烃类,甲醇、乙醇、2-丙醇、1-丁醇、1,1-二甲基-1-乙醇、己醇、癸醇等醇类,以及水等溶剂。这样的溶剂之中,作为单一溶剂而使用的情况下,N,N-二甲基甲酰胺,N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜,N-甲基吡咯烷酮等非质子性极性溶剂,甲醇、乙醇、2-丙醇、1,1-二甲基-1-乙醇等高极性的醇类,由于容易与前述包含聚合性化合物(a)的聚合性组合物(A)相溶,因此优选使用。另外,为了控制所获得的有机聚合物多孔质体的比表面积,还优选使用丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、甲醇、乙醇、2-丙醇等高极性溶剂和与它们相溶的四氢呋喃、1,4-二噁烷、二乙二醇二甲醚等中极性溶剂的混合溶剂。

[0099] 使有机聚合物多孔质体形成用组合物(X)聚合之后,除去溶剂(M)的方法没有特别限制,在溶剂(M)为挥发性高的溶剂的情况下,可通过在常压或减压下干燥而进行。在溶

剂 (M) 为挥发性低的溶剂的情况下,在使通过组合物 (X) 的聚合而获得的聚合物接触于挥发性高的溶剂,进行了溶剂交换之后,可通过在常压或减压下干燥而进行。另外,在除去溶剂 (M) 时,出于除去聚合性组合物 (A) 中包含的聚合性化合物 (a) 和其它的聚合性化合物中的、因未聚合而残留的成分的目的,通过使用溶解该化合物的溶剂,从而进行洗涤、萃取,这也是有效的。在萃取操作中,可使用索格利特萃取器而进行。

[0100] 根据有机聚合物多孔质体形成用组合物 (X) 中包含的聚合性组合物 (A) 的含量,所获得的有机聚合物多孔质体的孔径、强度可发生改变。聚合性组合物 (A) 的含量越多则有机聚合物多孔质体的强度越高,但是存在孔径变小的倾向。作为聚合性组合物 (A) 的优选的含量,可列举出 15 ~ 50 质量%的范围,进一步优选为 25 ~ 40 质量%的范围。如果聚合性组合物 (A) 的含量为 15 质量%以下,则有机聚合物多孔质体的强度低;如果聚合性组合物 (A) 的含量为 50 质量%以上,则难以调整多孔质体的孔径。

[0101] 为了调整聚合速度、聚合度、或者孔径分布等,可在有机聚合物多孔质体形成用组合物 (X) 中添加聚合引发剂、阻聚剂、聚合延迟剂、或者可溶性高分子等各种添加剂。

[0102] 作为聚合引发剂,只要可使聚合性组合物 (A) 聚合,就没有特别限制,可使用自由基聚合引发剂、阴离子聚合引发剂、阳离子聚合引发剂等。例如可列举出:2,2'-偶氮二丁腈,2,2'-偶氮二环己烷腈,1,1'-偶氮二(环己烷-1-腈),2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈),2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈),2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈),4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸),2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯,2,2'-偶氮二(2-甲基丙酰胺脒(プロピオンアミドキシム)),2,2'-偶氮二(2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷),2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)等偶氮系引发剂,过氧化苯甲酰、过氧化二叔丁基、叔丁基过氧化氢、氢过氧化枯烯等过氧化物系引发剂。另外,作为在活性能量射线的作用下发挥功能的聚合引发剂,可列举出:对叔丁基三氯苯乙酮、2,2'-二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮等苯乙酮类,二苯甲酮、4,4'-双二甲氨基二苯甲酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2-乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮等酮类,苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻异丁基醚等苯偶姻醚类,苯偶酰二甲基缩酮、羟基环己基苯基酮等苯偶酰缩酮类,N-迭氮基磺酰基苯基马来酰亚胺等迭氮。另外,亦可使用马来酰亚胺系化合物等聚合性光聚合引发剂。另外,也可使用四乙基秋兰姆(チイラム)二硫等二硫系引发剂,2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基等硝基氧引发剂,4,4'-二叔丁基-2,2'-二吡啶铜配位化合物-三氯乙酸甲酯复合体,二乙基二硫代氨基甲酸苄酯等活性自由基聚合引发剂。

[0103] 就聚合延迟剂、阻聚剂而言,主要地,可在通过活性能量射线的聚合之际使用,可列举出: α -甲基苯乙烯、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯等聚合速度低的乙烯基系单体和叔丁基酚等受阻酚类等。

[0104] 作为可溶性高分子,只要产生作为有机聚合物多孔质体形成用组合物 (X) 的均匀的组合物、且可溶于前述的单独的溶剂 (M),则可不受限制地利用。通过可溶于溶剂 (M),从而可在从通过组合物 (X) 的聚合而获得的聚合物除去溶剂 (M) 时,容易地从聚合物除去。

[0105] 就聚合反应而言,可采用热聚合法、以及通过紫外线、电子射线等的照射而进行的活性能量射线聚合法等公知惯用的方法。例如,可通过与前述的热聚合引发剂一同在 40 ~ 100°C、优选在 60 ~ 80°C 反应 10 分钟 ~ 72 小时、优选反应 6 ~ 24 小时,从而制造有机聚合物多孔质体。另外,可通过使用各种水银灯、金属卤化物灯,以 250 ~ 3000W 的输出功率,在

室温下,反应 1 秒~ 2 小时、优选反应 10 秒~ 30 分钟,从而制造有机聚合物多孔质体。

[0106] 另外,在具有膜状的形态的有机聚合物多孔质体的情况下,出于提高涂布性、平滑性等的目的,也可添加公知惯用的表面活性剂、增稠剂、改性剂、催化剂等。

[0107] 可在制造具有膜状的形态的有机聚合物多孔质体时使用的支撑体,只要是实质上不受有机聚合物多孔质体形成用组合物 (X) 侵害、例如不产生溶解、分解等,且实质上不侵害有机聚合物多孔质体形成用组合物 (X) 的支撑体即可。作为这样的支撑体,例如可列举出树脂、玻璃、石英等结晶、陶瓷、硅等半导体、金属等,但是在它们之中,由于透明性高、以及便宜,因此优选树脂、或玻璃。使用于支撑体的树脂,可以为均聚物,也可以为共聚物,可以为热塑性聚合物,也可以为热固性聚合物。另外,就支撑体而言,可通过聚合物掺合物、聚合物合金来构成,也可以为层叠体其它的复合体。进一步地,支撑体也可含有改性剂、着色剂、填充材料、强化材料等添加物。

[0108] 支撑体的形状没有特别限定,可根据使用目的而使用任意的形状的支撑体。例如可列举出片状(包括膜状、丝带(ribbon)状、带(belt)状)、板状、卷状、球状等形状,但是从容易将有机聚合物多孔质体形成用组合物 (X) 涂布于其上这样的观点考虑,优选涂布面为平面状或 2 维曲面状的形状。

[0109] 另外,在支撑体为树脂的情况下,或为在此以外的原材料的情况下,也可进行表面处理。对于表面处理而言,可列举出:以防止因有机聚合物多孔质体形成用组合物 (X) 而导致的支撑体的溶解为目的的表面处理,以提高有机聚合物多孔质体形成用组合物 (X) 的润湿性以及提高有机聚合物多孔质体的粘接性为目的的表面处理等。

[0110] 支撑体的表面处理方法为任意的,例如可列举出:通过将任意的聚合性组合物 (A) 涂布于支撑体的表面、通过聚合反应使之固化的处理,电晕处理,等离子体处理,火焰处理,酸或碱处理,磺化处理,氟化处理,采用硅烷偶联剂等的底漆处理,表面接枝聚合,表面活性剂、脱模剂等涂布,摩擦(rubbing)、喷砂等物理处理等。另外可列举出:使与有机聚合物多孔质体的原材料所具有的反应性官能团或由前述的表面处理方法导入的反应性官能团发生反应而固定于表面的化合物进行反应的方法。其中,在使用玻璃、或石英作为支撑体的情况下,对于例如通过三甲氧基甲硅烷基丙基(甲基)丙烯酸酯、三乙氧基甲硅烷基丙基(甲基)丙烯酸酯等硅烷偶联剂进行处理的方法而言,这些硅烷偶联剂所具有的聚合基可与有机聚合物多孔质体形成用组合物 (X) 共聚,由此对于提高对有机聚合物多孔质体向支撑体上的粘接性是有用的。

[0111] 只要有有机聚合物多孔质体形成用组合物 (X) 的向支撑体的涂布方法为公知惯用的方法,则可以为任一种方法,优选可列举出:例如,采用涂布机、喷雾等的涂布方法。

[0112] 根据此处所示的有机聚合物多孔质体的制造方法,可形成:直径约 $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ 的粒子状的聚合物相互凝集、该粒子间的间隙成为细孔的凝集粒子结构的聚合物多孔质体,或聚合物网眼状地凝集了的三维网眼结构的聚合物多孔质体。

[0113] 以上,对有机聚合物多孔质体的制造进行说明,但是可在本发明中使用的有机聚合物多孔质体的制造方法不受限于前述的例示。

[0114] [使用有机聚合物多孔质体的催化反应]

[0115] 对使用本发明的有机聚合物多孔质体的催化反应进行说明。

[0116] 就本发明的有机聚合物多孔质体而言,由于是包含具有氨基及乙烯基的聚合性

化合物 (a) 的聚合物 (P_A) 的有机聚合物多孔质体, 因此可使用于氨基所参与的催化反应。其中, 优选使用于将氨基用作碱基的催化反应, 特别优选作为碱催化剂在醛类或酮类的亲核加成反应中使用。作为优选的反应的实例, 可列举出: 醛醇缩合 (Aldol) 反应、诺文葛耳 (Knoevenagel) 反应、亨利 (Henry) (硝基醛醇 (Nitroaldol)) 反应、硅氰化 (cyanosilylation) 反应等。

[0117] 在将有机聚合物多孔质体使用于催化反应时, 仅将反应原料溶解、或分散于溶剂, 与有机聚合物多孔质体在非均相中接触即可。可根据需要, 共存辅助催化剂和添加剂。对于反应中使用的溶剂而言, 可根据反应的种类, 适宜选择水、有机溶剂、以及它们的混合溶剂。

[0118] 本发明的有机聚合物多孔质体可提供重复使用稳定性优异的催化剂。此处所说的使用稳定性优异的催化剂是指, 在 80°C 、24 小时条件下的催化试验中, 催化剂能力没有变化, 可重复使用 5 次以上; 优选是指在相同条件下, 可重复使用 10 次以上。

[0119] [含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体的制造方法]

[0120] 本发明的含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体的制造, 可通过下述的 3 种方法来进行。

[0121] 第 1 方法为如下的方法 (工序 ($\beta-1$)): 通过制备出有机聚合物多孔质体形成用组合物 (Y), 其混合有包含具有氨基及乙烯基的聚合性化合物 (a) 的聚合性组合物 (A)、金属化合物 (b)、与它们相溶但是不溶解或溶胀该聚合性组合物 (A) 的聚合物 (P_A) 的溶剂 (M), 在使该组合物 (Y) 聚合的同时还原金属化合物 (b), 生成金属纳米粒子, 其后, 除去溶剂 (M), 从而制造有机聚合物多孔质体。

[0122] 第 2 方法为如下的方法, 在进行了在第 1 方法中所示的工序 ($\beta-1$) 之后, 进行工序 ($\beta-2$): 使由该工序 ($\beta-1$) 获得的有机聚合物多孔质体接触于包含还原剂 (c) 的溶液 (H), 其后, 将该有机聚合物多孔质体从溶液 (H) 分离。

[0123] 第 3 方法为进行工序 ($\beta-3$)、工序 ($\beta-4$) 的方法,

[0124] 工序 ($\beta-3$): 在进行了在 [有机聚合物多孔质体的制造方法] 项中所示的工序 ($\alpha-1$) 之后, 通过使由该工序 ($\alpha-1$) 获得的有机聚合物多孔质体接触于包含金属化合物 (b) 的溶液 (I), 从而将金属化合物 (b) 吸附于该有机聚合物多孔质体, 其后, 将该有机聚合物多孔质体从溶液 (I) 分离;

[0125] 工序 ($\beta-4$): 通过使包含前述金属化合物 (b) 的该有机聚合物多孔质体接触于包含还原剂 (c) 的溶液 (H), 从而还原金属化合物 (b), 生成金属纳米粒子, 其后, 将包含所生成的金属纳米粒子的该有机聚合物多孔质体从溶液 (H) 分离。

[0126] 对于制造含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体的第 1 ~ 3 方法, 进行详细说明。

[0127] 就方法 1 而言, 在组合物 (Y) 中, 通过聚合性组合物 (A) 的聚合而生成的聚合物 (P_A) 不与溶剂 (M) 相溶, 聚合物 (P_A) 与溶剂 (M) 发生相分离, 为溶剂 (M) 进入于聚合物 (P_A) 内部、聚合物 (P_A) 间的状态。通过除去该溶剂 (M), 溶剂 (M) 所占的区域形成孔, 可形成含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体。

[0128] 就金属化合物 (b) 而言, 例如可优选利用: 包含有第一过渡元素、第二过渡元素、第三过渡元素、或第四过渡元素中的任一项中所包含的元素的盐, 例如, 碘酸盐、溴酸盐、氯酸盐、氟酸盐、硝酸盐、高氯酸盐、磷酸盐、硫酸盐、亚硫酸盐、乙酸盐、乙酰基丙酮盐 (アセ

チルアセトナト塩)、乙二酸盐、葡糖酸盐、对甲苯磺酸盐等。其中,优选包含有第二过渡元素、或第三过渡元素中所包含的元素的盐,其中,特别优选包含选自钇、铂、钨、铈、金、银、以及铕的元素的盐。另外,可优选利用这些过渡金属的氯酸盐、乙酸盐、以及硝酸盐。这些过渡金属化合物可单独使用或组合使用 2 种以上。在有机聚合物多孔质体形成用组合物 (Y) 中,聚合性组合物 (A) 中的氨基与金属化合物 (b) 中的过渡金属形成配位键,可将金属化合物 (b) 引入聚合性化合物 (a) 中。

[0129] 作为溶剂 (M),使用已经在 [有机聚合物多孔质体的制造方法] 项中说明的溶剂之中的、与聚合性组合物 (A) 及金属化合物 (b) 相容但是不溶解或溶胀聚合性组合物 (A) 的聚合物 (P_A) 的溶剂。对于溶剂 (M) 与聚合性组合物 (A) 及金属化合物 (b) 的相容的程度而言,只要是可获得均匀的组合物 (Y) 即可。溶剂 (M) 可以为单一溶剂也可以为混合溶剂;在混合溶剂的情况下,其构成成分可以单独地为与聚合性组合物 (A) 或金属化合物 (b) 不相溶的成分、或溶解聚合性组合物 (A) 的聚合物 (P_A) 的成分。

[0130] 为了调整聚合速度、聚合度、或者孔径分布等,可在有机聚合物多孔质体形成用组合物 (Y) 中添加聚合引发剂、阻聚剂、聚合延迟剂、或者可溶性高分子等各种添加剂。聚合引发剂、阻聚剂、聚合延迟剂、以及可溶性高分子,可使用在 [有机聚合物多孔质体的制造方法] 项中说明的化合物等。

[0131] 就聚合反应而言,可采用热聚合法、以及通过紫外线、电子射线等的照射而进行的活性能量射线聚合法等公知惯用的方法。

[0132] 在制造含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体的第 1 方法中,在聚合聚合性组合物 (A) 时,同时还原金属化合物 (b),生成金属纳米粒子 (工序 ($\beta-1$))。就金属化合物 (b) 而言,通过在聚合性组合物 (A) 的聚合反应之际生成的生长聚合物链末端的自由基的还原作用而被还原,向金属纳米粒子转换。就该方法而言,由于可容易地形成催化活性优异的具有晶面的金属纳米粒子,因此优选使用。另外,也存在通过聚合性组合物 (a) 中包含的氨基的还原作用,金属被还原的情况。在活性能量射线聚合的情况下,就前述的苯偶酰缩酮系聚合引发剂而言,由于通过活性能量射线照射而生成的羰自由基具有对金属化合物 (b) 的还原作用,因此优选使用。

[0133] 对于制造含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体的第 2 方法而言,在进行了在第 1 方法中表示的工序 ($\beta-1$) 之后,进行工序 ($\beta-2$):使有机聚合物多孔质体接触于包含还原剂 (c) 的溶液 (H),其后,将该有机聚合物多孔质体从溶液 (H) 分离。通过进行该工序,从而可还原在进行了第 1 方法之后残存的金属化合物 (b) 的全部,促进金属纳米粒子的生成。

[0134] 就还原剂 (c) 而言,可使用硼氢化钠、硼氢化钾等氢化物系还原剂,肼、抗坏血酸等公知惯用的还原剂。就可用于制备溶液 (H) 的溶剂而言,只要是可溶解所使用的还原剂、且不与前述聚合物反应的溶剂,则可不受限制地使用。例如可列举出:乙酸乙酯等烷基酯类,丙酮、2-丁酮、异丁基甲基酮等酮类,乙醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷等醚类,N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等非质子性极性溶剂,甲醇、乙醇、2-丙醇等醇类,以及水等溶剂。通过在 $0 \sim 80^\circ\text{C}$,优选在室温 $\sim 40^\circ\text{C}$ 进行 1 秒 ~ 24 小时、优选 10 秒 ~ 6 小时的还原反应,从而可制造有机聚合物多孔质体。

[0135] 在制造含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体的第 3 方法的工序中,进行工序

(β -3): 在进行了在 [有机聚合物多孔质体的制造方法] 项中所示的工序 (α -1) 之后, 通过使由该工序 (α -1) 获得的有机聚合物多孔质体接触于包含金属化合物 (b) 的溶液 (I), 从而将金属化合物 (b) 吸附于该有机聚合物多孔质体, 其后, 将该有机聚合物多孔质体从溶液 (I) 分离。就可用于制备溶液 (I) 的溶剂而言, 只要是可溶解所使用的金属化合物 (b)、且不与前述聚合物反应的溶剂, 则可不受限制地使用。例如可列举出: 乙酸乙酯等烷基酯类, 丙酮、2-丁酮、异丁基甲基酮等酮类, 乙醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷等醚类, N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等非质子性极性溶剂, 甲醇、乙醇、2-丙醇等醇类, 以及水等溶剂。

[0136] 工序 (β -4) 为如下工序: 使前述的吸附了金属化合物的有机聚合物多孔质体接触于包含还原剂 (c) 的溶液 (H), 其后, 将该有机聚合物多孔质体从溶液 (H) 分离。

[0137] 以上, 说明了含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体的制造, 但是可在本发明中使用的制造方法不受限于前述的例示。

[0138] [使用含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体的催化反应]

[0139] 对使用本发明的含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体的催化反应进行说明。

[0140] 本发明的含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体, 可使用于金属纳米粒子所参与的催化反应的全部。其中优选使用于, 利用钨、铂、钨、铑、金、银、或铱的纳米粒子的催化反应, 特别优选使用于, 利用钨、铂、或金的纳米粒子的催化反应。作为催化反应的种类, 可列举出芳基类的偶联反应、氢化反应。其中, 优选卤代芳基类的偶联反应; 作为反应例, 可列举出: Susuki-Miyaura (铃木-宫浦) 反应、Sonogashira (薗头) 反应、赫克 (Heck) 反应、斯蒂尔 (Stille) 反应等。作为其它的优选的反应例, 列举出: 烯丙基位转移反应等。

[0141] 在将含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体使用于催化反应时, 仅将反应原料溶解、或分散于溶剂, 与含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体在非均相中接触即可。可根据需要, 共存辅助催化剂、添加剂。就反应中使用的溶剂而言, 可根据反应的种类, 适宜地选择水、有机溶剂、以及它们的混合溶剂。

[0142] 本发明的含有金属纳米粒子的有机聚合物多孔质体, 可提供重复使用稳定性优异的催化剂。此处所说的使用稳定性优异的催化剂是指, 在 80°C 、24 小时条件下的催化剂试验中, 催化剂能力没有变化, 可重复使用 5 次以上; 优选是指, 在相同条件下, 可重复使用 10 次以上。

[0143] 实施例

[0144] 以下, 使用实施例来进一步详细说明本发明, 但是本发明不受限于以下的实施例的范围。

[0145] (实施例 1)

[0146] [聚合性化合物 (a) 的合成]

[0147] 向具有伯氨基作为反应性官能团的第 4 代 (G4) 聚酰胺胺 (PAMAM) 树枝状高分子 (10 质量% 甲醇溶液, 奥德里奇公司制, 分子量: 14214.4, 制品型号: 412449) 570mg ($4.0 \mu\text{mol}$, 末端伯胺当量: $2.60 \times 10^2 \mu\text{mol}$) 中加入甲基丙烯酸-2-异氰酰基乙酯 (昭和电工株式会社制, 制品名: Karenz MOI) 40mg ($2.56 \times 10^2 \mu\text{mol}$), 使用磁力搅拌机在室温下搅拌了 1 天。其后, 将溶剂蒸馏除去, 获得了目标聚合性化合物 [a-1]。聚合性化合物 [a-1] 在分子中具有 62 个叔氨基、以及 64 个乙烯基。

[0148] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_3OD) : δ /ppm 1.92, 2.35-2.37, 2.57-2.59, 2.78-2.80, 3.25-3.35, 3.42, 4.16, 5.63 (乙烯基), 6.11 (乙烯基)。

[0149] [有机聚合物多孔质体的制备]

[0150] 混合聚合性化合物 [a-1]97mg、乙二醇二甲基丙烯酸酯 (共荣社化学株式会社制, 制品名: LIGHT ESTER EG) (以下, 简称为“EGDMA”。)870mg、作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈 (以下, 简称为“AIBN”。)13mg、二乙二醇二甲醚 (以下, 简称为“二甘醇二甲醚 (diglyme)”)4.0ml、以及甲醇 1.0ml, 制备了有机聚合物多孔质体形成用组合物 [X-1]。

[0151] 接着, 将组合物 [X-1] 加入于聚合管中, 吹入氮气 30 分钟之后, 塞严, 在 70°C 实施了 12 小时的加热处理。将所形成的白色固体从聚合管取出之后, 使用索格利特萃取器 (溶剂: 四氢呋喃、及甲醇), 除去未聚合成分和溶剂, 从而制备了有机聚合物多孔质体 [P-1]。

[0152] 产量: 950mg, 收率: 97%。

[0153] 氨基含量: 0.25mmol/g (叔氨基)。

[0154] 比表面积 (BET 简易法): 450 m^2/g 。

[0155] 测定装置: FLOWSORP II 型流动式比表面积自动测定装置 (岛津制作所)

[0156] 试样量: 约 0.01 ~ 0.03g

[0157] 前处理: 在载气 (N_2/He 混合气体) 中在 100°C 加热 30 分钟

[0158] 形态观察: 电子扫描显微镜照片示于图 1。

[0159] 装置: Real Surface View 显微镜 (基恩士 (KEYENCE))

[0160] [使用有机聚合物多孔质体的催化反应试验]

[0161] 将丙二腈 0.72mmol、苯甲醛 0.60mmol、以及甲苯 2ml 均匀地混合而制备了反应溶液 (Y1)。向其中加入前述的有机聚合物多孔质体 [P-1]20mg (胺当量: 5.06 μmol), 在室温下反应了 3 小时。进行采用气相色谱的分析, 结果确认: 以 98% 以上的反应率, 生成了目的物亚苄基丙二腈。

[0162] 用乙醇、及甲苯将从反应溶液过滤分离了的有机聚合物多孔质体 [P-1] 洗涤、干燥之后, 在重复进行了 5 次与前述同样的催化反应试验的情况下, 也确认: 反应率不降低, 可获得生成物。

[0163] (实施例 2)

[0164] [聚合性化合物 (a) 的合成]

[0165] 与实施例 1 同样地操作, 获得了聚合性化合物 [a-1]。

[0166] [有机聚合物多孔质体的制备]

[0167] 混合聚合性化合物 [a-1]194mg、AIBN 6mg、二甘醇二甲醚 1.6ml、以及甲醇 1.1ml, 制备了有机聚合物多孔质体形成用组合物 [X-2]。

[0168] 接着, 将组合物 [X-2] 加入于聚合管中, 吹入氮气 30 分钟之后, 塞严, 在 70°C 实施了 12 小时的加热处理。将所形成的白色固体从聚合管取出之后, 使用索格利特萃取器 (溶剂: 四氢呋喃、及甲醇), 除去未聚合成分和溶剂, 从而制备了有机聚合物多孔质体 [P-2]。

[0169] 产量: 190mg, 收率: 95%。

[0170] 氨基含量: 2.5mmol/g (叔氨基)。

[0171] 比表面积 (BET 简易法): 224 m^2/g 。

[0172] 测定装置、试样量、以及前处理方法, 如实施例 1 中所记载。

[0173] [使用有机聚合物多孔质体的催化反应试验]

[0174] 与实施例 1 同样地操作,向反应溶液 (Y1) 中加入前述的有机聚合物多孔质体 [P-2] 15mg (胺当量 :37.4 μmol),在室温下反应了 3 小时。进行采用气相色谱的分析,结果确认 :以 98% 以上的反应率,生成了目的物亚苄基丙二腈。

[0175] 用乙醇、及甲苯将从反应溶液过滤分离了的有机聚合物多孔质体 [P-2] 洗涤、干燥之后,在重复进行了 5 次与前述同样的催化反应试验的情况下,也确认 :反应率不降低,可获得生成物。

[0176] (实施例 3)

[0177] [聚合性化合物 (a) 的合成]

[0178] 使用甲基丙烯酸-2-异氰酰基乙酯 10mg (64.4 μmol),来替代使用甲基丙烯酸-2-异氰酰基乙酯 40mg ($2.56 \times 10^2 \mu\text{mol}$);除此以外,与实施例 1 同样地操作,获得了聚合性化合物 [a-2]。聚合性化合物 [a-2] 在分子中具有 62 个叔氨基、48 个伯氨基、以及 16 个乙烯基。

[0179] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_3OD) : δ /ppm 1.91-1.95, 2.35-2.37, 2.57-2.59, 2.78-2.80, 3.25-3.35, 3.42, 4.16, 5.62-5.66 (乙烯基), 6.01-6.14 (乙烯基)。

[0180] [有机聚合物多孔质体的制备]

[0181] 混合聚合性化合物 [a-2] 134mg、EGDMA 1.21g、AIBN 18mg、二甘醇二甲醚 5.5ml、以及甲醇 1.3ml,制备了有机聚合物多孔质体形成用组合物 [X-3]。

[0182] 接着,将组合物 [X-3] 加入于聚合管中,吹入氮气 30 分钟之后,塞严,在 70°C 实施了 12 小时的加热处理。将所形成的白色固体从聚合管取出之后,使用索格利特萃取器 (溶剂 :四氢呋喃、及甲醇),除去未聚合成分和溶剂,从而制备了有机聚合物多孔质体 [P-3]。

[0183] 产量 :1.30g,收率 :96%。

[0184] 氨基含量 :0.37mmol/g (叔氨基),0.28mmol/g (伯氨基)。

[0185] 比表面积 (BET 简易法) :339 m^2/g 。

[0186] 测定装置、试样量、以及前处理方法,如实施例 1 中所记载。

[0187] [使用有机聚合物多孔质体的催化反应试验]

[0188] 与实施例 1 同样地操作,向反应溶液 (Y1) 中加入前述的有机聚合物多孔质体 [P-3] 20mg (胺当量 :5.66 μmol),在室温下反应了 3 小时。进行采用气相色谱的分析,结果确认 :以 98% 以上的反应率,生成了目的物亚苄基丙二腈。

[0189] 用乙醇、及甲苯将从反应溶液过滤分离了的有机聚合物多孔质体 [P-3] 洗涤、干燥之后,在重复进行了 5 次与前述同样的催化反应试验的情况下,也确认 :反应率不降低,可获得生成物。

[0190] (实施例 4)

[0191] [聚合性化合物 (a) 的合成]

[0192] 使用甲基丙烯酸-2-异氰酰基乙酯 5.0mg (32.2 μmol),来替代使用甲基丙烯酸-2-异氰酰基乙酯 40mg ($2.56 \times 10^2 \mu\text{mol}$);除此以外,与实施例 1 同样地操作,获得了聚合性化合物 [a-3]。聚合性化合物 [a-3] 在分子中具有 62 个叔氨基、56 个伯氨基、以及 8 个乙烯基。

[0193] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_3OD) : δ /ppm 1.91-1.95, 2.35-2.39, 2.58-2.60, 2.70-2.81,

3. 23-3. 35, 3. 42, 3. 55-3. 60, 4. 16, 5. 62-5. 65(乙烯基), 6. 07-6. 11(乙烯基)。

[0194] [有机聚合物多孔质体的制备]

[0195] 混合聚合性化合物 [a-3]124mg、EGDMA 1. 12g、AIBN 17mg、二甘醇二甲醚 5. 1ml、以及甲醇 1. 3ml, 制备了有机聚合物多孔质体形成用组合物 [X-4]。

[0196] 接着, 将组合物 [X-4] 加入于聚合管中, 吹入氮气 30 分钟之后, 塞严, 在 70℃ 实施了 12 小时的加热处理。将所形成的白色固体从聚合管取出之后, 使用索格利特萃取器 (溶剂 : 四氢呋喃、及甲醇), 除去未聚合成分和溶剂, 从而制备了有机聚合物多孔质体 [P-4]。

[0197] 产量 : 1. 21g, 收率 : 96%。

[0198] 氨基含量 : 0. 39mmol/g(叔氨基), 0. 36mmol/g(伯氨基)。

[0199] 比表面积 (BET 简易法) : 377m²/g。

[0200] 测定装置、试样量、以及前处理方法, 如实施例 1 中所记载。

[0201] [使用有机聚合物多孔质体的催化反应试验]

[0202] 与实施例 1 同样地操作, 向反应溶液 (Y1) 中加入前述的有机聚合物多孔质体 [P-4]20mg(胺当量 : 7. 12 μ mol), 在室温下反应了 3 小时。进行采用气相色谱的分析, 结果确认 : 以 98% 以上的反应率, 生成了目的物亚苄基丙二腈。

[0203] 用乙醇、及甲苯将从反应溶液过滤分离了的有机聚合物多孔质体 [P-4] 洗涤、干燥之后, 在重复进行了 5 次与前述同样的催化反应试验的情况下, 也确认 : 反应率不降低, 可获得生成物。

[0204] (实施例 5)

[0205] [聚合性化合物 (a) 的合成]

[0206] 在具有羟基作为反应性官能团的第 4 代 (G4) 聚酰胺胺 (PAMAM) 树枝状高分子 ((10 质量 % 甲醇溶液, 奥德里奇公司制, 分子量 : 14277. 4, 制品型号 : 477850)570mg(4. 0 μ mol, 末端伯胺当量 : 2. 60 × 10² μ mol) 中加入甲基丙烯酸 -2- 异氰酰基乙酯 40mg(2. 56 × 10² μ mol), 使用磁力搅拌机在室温下搅拌了 1 天。其后, 将溶剂蒸馏除去, 获得了目标聚合性化合物 [a-4]。聚合性化合物 [a-4] 在分子中具有 62 个叔氨基、以及 64 个乙烯基。

[0207] ¹H-NMR(300MHz, CD₃OD) : δ /ppm 1. 93, 2. 36-2. 40, 2. 59-2. 61, 2. 77-2. 81, 3. 28-3. 41, 3. 62, 4. 17, 5. 62(乙烯基), 6. 11(乙烯基)。

[0208] [有机聚合物多孔质体的制备]

[0209] 混合聚合性化合物 [a-4]97mg、EGDMA 870mg、AIBN 3mg、二甘醇二甲醚 0. 8ml、以及甲醇 0. 6ml, 制备了有机聚合物多孔质体形成用组合物 [X-5]。

[0210] 接着, 将组合物 [X-5] 加入于聚合管中, 吹入氮气 30 分钟之后, 塞严, 在 70℃ 实施了 12 小时的加热处理。将所形成的白色固体从聚合管取出之后, 使用索格利特萃取器 (溶剂 : 四氢呋喃、及甲醇), 除去未聚合成分和溶剂, 从而制备了有机聚合物多孔质体 [P-5]。

[0211] 产量 : 950mg, 收率 : 98%。

[0212] 氨基含量 : 0. 26mmol/g(叔氨基)。

[0213] 比表面积 (BET 简易法) : 423m²/g。

[0214] 测定装置、试样量、以及前处理方法, 如实施例 1 中所记载。

[0215] [使用有机聚合物多孔质体的催化反应试验]

[0216] 与实施例 1 同样地操作,向反应溶液 (Y1) 中加入前述的有机聚合物多孔质体 [P-5]47mg(胺当量:12.1mmol),在室温下反应了 3 小时。进行采用气相色谱的分析,结果确认:以 98% 以上的反应率,生成了目的物亚苄基丙二腈。

[0217] 用乙醇、及甲苯将从反应溶液过滤分离了的有机聚合物多孔质体 [P-5] 洗涤、干燥之后,在重复进行了 5 次与前述同样的催化反应试验的情况下,也确认:反应率不降低,可获得生成物。

[0218] (实施例 6)

[0219] [聚合性化合物 (a) 的合成]

[0220] 使用甲基丙烯酸缩水甘油酯 36mg($2.56 \times 10^2 \mu\text{mol}$),来替代使用甲基丙烯酸-2-异氰酰基乙酯 40mg($2.56 \times 10^2 \mu\text{mol}$);除此以外,与实施例 1 同样地操作,获得了聚合性化合物 [a-5]。聚合性化合物 [a-5] 在分子中具有 62 个叔氨基、以及 64 个乙烯基。

[0221] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_3OD): δ /ppm 1.92, 2.35-2.37, 2.57-2.59, 2.78-2.80, 3.25-3.35, 3.42, 4.16, 5.63(乙烯基), 6.11(乙烯基)。

[0222] [有机聚合物多孔质体的制备]

[0223] 混合聚合性化合物 [a-5]93mg、EGDMA 870mg、AIBN 12mg、二甘醇二甲醚 4.0ml、以及甲醇 1.0ml,制备了有机聚合物多孔质体形成用组合物 [X-6]。

[0224] 接着,将组合物 [X-6] 加入于聚合管中,吹入氮气 30 分钟之后,塞严,在 70°C 实施了 12 小时的加热处理。将所形成的白色固体从聚合管取出之后,使用索格利特萃取器(溶剂:四氢呋喃、及甲醇),除去未聚合成分和溶剂,从而制备了有机聚合物多孔质体 [P-6]。

[0225] 产量:926mg, 收率:95%。

[0226] 氨基含量:0.25mmol/g(叔氨基), 0.26mmol/g(叔氨基)。

[0227] 比表面积(BET 简易法):466m²/g。

[0228] 测定装置、试样量、以及前处理方法,如实施例 1 中所记载。

[0229] [使用有机聚合物多孔质体的催化反应试验]

[0230] 与实施例 1 同样地操作,向反应溶液 (Y1) 中加入前述的有机聚合物多孔质体 [P-6]20mg(胺当量:10.3 μmol),在室温下反应了 3 小时。进行采用气相色谱的分析,结果确认:以 98% 以上的反应率,生成了目的物亚苄基丙二腈。

[0231] 用乙醇、及甲苯将从反应溶液过滤分离了的有机聚合物多孔质体 [P-6] 洗涤、干燥之后,在重复进行了 5 次与前述同样的催化反应试验的情况下,也确认:反应率不降低,可获得生成物。

[0232] (实施例 7)

[0233] [聚合性化合物 (a) 的合成]

[0234] 在聚乙烯亚胺(平均分子量 10,000,和光纯药工业株式会社制,制品型号:164-17821)0.20g(伯胺当量:1.16mmol,仲胺当量:2.33mmol)中加入甲基丙烯酸-2-异氰酰基乙酯(昭和电工株式会社制,制品名:Karenz MOI)0.54g(3.49mmol),使用磁力搅拌机,在室温下搅拌了 1 天。其后,将溶剂蒸馏除去,获得了目标聚合性化合物 [a-6]。聚合性化合物 [a-6] 平均地在分子中具有 58 个叔氨基、以及 174 个乙烯基。

[0235] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CD_3OD): δ /ppm 1.92, 2.63, 3.22-3.42, 4.15-4.22, 5.62(乙烯基), 6.11(乙烯基)。

[0236] [有机聚合物多孔质体的制备]

[0237] 混合聚合性化合物 [a-6] 150mg、EGDMA 1.24g、AIBN 16mg、二甘醇二甲醚 5.5ml、以及甲醇 1.5ml, 制备了有机聚合物多孔质体形成用组合物 [X-7]。

[0238] 接着, 将组合物 [X-7] 加入于聚合管中, 吹入氮气 30 分钟之后, 塞严, 在 70℃ 实施了 12 小时的加热处理。将所形成的白色固体从聚合管取出之后, 使用索格利特萃取器 (溶剂: 四氢呋喃、及甲醇), 除去未聚合成分和溶剂, 从而制备了有机聚合物多孔质体 [P-7]。

[0239] 产量: 1.36g, 收率: 97%。

[0240] 氨基含量: 0.17mmol/g (叔氨基)。

[0241] 比表面积 (BET 简易法): 401m²/g。

[0242] 测定装置、试样量、以及前处理方法, 如实施例 1 中所记载。

[0243] 形态观察: 电子扫描显微镜照片示于图 2。

[0244] 装置如实施例 1 中所记载。

[0245] [使用有机聚合物多孔质体的催化反应试验]

[0246] 与实施例 1 同样地操作, 向反应溶液 (Y1) 中加入前述的有机聚合物多孔质体 [P-7] 30mg (胺当量: 5.02 μmol), 在室温下反应了 3 小时。进行采用气相色谱的分析, 结果确认: 以 98% 以上的反应率, 生成了目的物亚苄基丙二腈。

[0247] 用乙醇、及甲苯将从反应溶液过滤分离了的有机聚合物多孔质体 [P-7] 洗涤、干燥之后, 在重复进行了 5 次与前述同样的催化反应试验的情况下, 也确认: 反应率不降低, 可获得生成物。

[0248] (比较例 1)

[0249] 按照专利文献 (日本特开 2000-63513 号公报) 中记载的方法, 合成了由具有伯氨基作为反应性官能团的聚丙烯亚胺树枝状高分子 (奥德里奇公司制, 分子量: 316, 制品型号: 460699)、丙烯酸-2-羟基乙酯、以及甲基丙烯酸-2-异氰酰基乙酯 (原料组成: 1/8/8 (摩尔比)) 形成的聚合性化合物 (粘度: 4.4Pa·s)。该聚合性化合物在分子中具有 2 个叔氨基、以及 4 个乙烯基。将其与 AIBN (相对于前述聚合性化合物中的乙烯基, 为 0.01 摩尔当量) 混合之后, 加入于聚合管中, 吹入氮气 30 分钟之后, 塞严, 在 70℃ 实施加热处理 12 小时, 从而制备了无色透明的非多孔质性的比较聚合物 [CP-1] (氨基含量: 2.6mmol/g)。

[0250] 与实施例 1 同样地操作, 向反应溶液 (Y1) 中加入聚合物 [CP-1] 10mg (胺当量: 25.7 μmol), 在室温下反应了 3 小时。进行采用气相色谱的分析, 结果确认: 以 32% 的反应率, 生成了亚苄基丙二腈。

[0251] 从反应溶液过滤聚合物之后, 用甲苯、及乙醚洗涤之后, 在进行了与前述同样的催化反应试验的情况下, 确认: 以 29% 的反应率, 生成了亚苄基丙二腈。

[0252] 根据以上的结果, 明确可知: 通过实施例 1~7 所示的方法而获得的有机聚合物多孔质体, 相比于通过比较例 1 所示的方法而获得的非多孔质聚合物 [CP-1] 而言, 是对于苯甲醛的亲核加成反应优异的催化剂。

[0253] (比较例 2)

[0254] 替代使用由具有伯氨基作为反应性官能团的聚丙烯亚胺树枝状高分子、丙烯酸-2-羟基乙酯、以及甲基丙烯酸-2-异氰酰基乙酯 (原料组成: 1/8/8 (摩尔比)) 形成的聚合性化合物, 使用由前述聚丙烯亚胺树枝状高分子、以及 PEG#200 二甲基丙烯酸酯 (共

荣社化学株式会社制,制品名:LIGHT ESTER 4EG(原料组成:1/6(摩尔比))形成的聚合性化合物;除此以外,与比较例1同样地操作,制备了无色透明的非多孔质性的比较聚合物[CP-2](氨基含量:2.8mmol/g)。

[0255] 与实施例1同样地操作,向反应溶液(Y1)中加入聚合物[CP-2]10mg(胺当量:27.9 μ mol),在室温下反应了3小时。进行采用气相色谱的分析,结果确认:以24%的反应率,生成了亚苄基丙二腈。

[0256] 从反应溶液将聚合物过滤之后,用甲苯、及乙醚洗涤之后,在进行了与前述同样的催化反应试验的情况下,确认出:以19%的反应率,生成了亚苄基丙二腈。

[0257] 根据以上的结果,明确可知:通过实施例1~7所示的方法而获得的有机聚合物多孔质体,相比于通过比较例2所示的方法而获得的非多孔质聚合物[CP-2]而言,是对于苯甲醛的亲核加成反应优异的催化剂。

[0258] (比较例3)

[0259] 从具有伯氨基作为反应性官能团的第4代(G4)聚酰胺胺(PAMAM)树枝状高分子(10质量%甲醇溶液,奥德里奇公司制,分子量:14214.4,制品型号:412449)570mg蒸馏除去甲醇,从而获得了固体状的G4(PAMAM)树枝状高分子57mg。

[0260] 使用前述的G4(PAMAM)树枝状高分子57mg,来替代聚合性化合物[a-1]97mg;除此以外,与实施例1同样地操作,制备了多孔质性的比较聚合物[CP-3]。确认G4(PAMAM)树枝状高分子由于不具有乙烯基,因此通过索格利特萃取而大部分被萃取,仅有加入量的约20%的G4(PAMAM)树枝状高分子残留于CP-3中(产量:850mg,氨基含量:0.05mmol/g(叔氨基))。

[0261] 与实施例1同样地操作,向反应溶液(Y1)中加入聚合物[CP-3]100mg(胺当量:5.02 μ mol),在室温下反应了3小时。进行采用气相色谱的分析,结果确认:以33%的反应率,生成了亚苄基丙二腈。

[0262] 从反应溶液过滤聚合物之后,用甲苯、及乙醚洗涤之后,在进行了与前述同样的催化反应试验的情况下,确认以30%的反应率,生成了亚苄基丙二腈。

[0263] 根据以上的结果,明确可知:通过实施例1~7所示的方法而获得的有机聚合物多孔质体,相比于通过比较例3所示的方法而获得的多孔质聚合物[CP-3]而言,是对于苯甲醛的亲核加成反应优异的催化剂。

[0264] (比较例4)

[0265] 混合甲基丙烯酸二甲基氨基乙基酯(共荣社化学株式会社制,制品名:LIGHT ESTERDM)40mg、EGDMA 920mg、AIBN 12mg、二甘醇二甲醚 4.0ml、以及甲醇 1.0ml,制备了聚合用组合物。接着,将该组合物加入于聚合管中,吹入氮气30分钟之后,塞严,在70℃实施了12小时的加热处理。将所形成的白色固体从聚合管取出之后,使用索格利特萃取器(溶剂:四氢呋喃、及甲醇),除去未聚合成分和溶剂,从而制备了多孔质性的比较聚合物[CP-4](氨基含量:0.26mmol/g(叔氨基))。

[0266] 与实施例1同样地操作,向反应溶液(Y1)中加入聚合物[CP-4]20mg(胺当量:5.04 μ mol),在室温下反应了3小时。进行采用气相色谱的分析,结果确认:以55%的反应率,生成了亚苄基丙二腈。

[0267] 从反应溶液过滤聚合物之后,用甲苯、及乙醚洗涤之后,在进行了与前述同样的催

化反应试验的情况下,确认:以 36% 的反应率,生成了亚苄基丙二腈。

[0268] 根据以上的结果,明确可知:通过实施例 1~7 所示的方法而获得的有机聚合物多孔质体,相比于通过比较例 4 所示的方法而获得的多孔质聚合物 [CP-4] 而言,是对于苯甲醛的亲核加成反应优异的催化剂。

[0269] (实施例 8)

[0270] [聚合性化合物 (a) 的合成]

[0271] 与实施例 1 同样地操作,获得了聚合性化合物 [a-1]。

[0272] [有机聚合物多孔质体的制备]

[0273] 将聚合性化合物 [a-1]194mg 溶解于 N,N-二甲基甲酰胺(以下,简称为“DMF”)1.40ml。向其中加入乙酸钯的 DMF 溶液 ($0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)1.60ml (Pd^{2+} 当量:320 μmol),使用磁力搅拌机,在室温下搅拌 30 分钟。接着,向其中加入 EGDMA 1.74g、AIBN 20mg、二甘醇二甲醚 4.0ml、以及 DMF 6.0ml,制备了有机聚合物多孔质体形成用组合物 [X-8]。

[0274] 接着,将组合物 [X-8] 加入于聚合管中,吹入氮气 30 分钟之后,塞严,在 70℃ 实施了 12 小时的加热处理。将所形成的淡黄色固体从聚合管取出之后,使用索格利特萃取器(溶剂:四氢呋喃、及甲醇),除去未聚合成分和溶剂,从而制备了有机聚合物多孔质体 [P-8]。

[0275] 产量:1.89g,收率:97%。

[0276] 比表面积(BET 简易法):470 m^2/g 。

[0277] 测定装置、试样量、以及前处理方法,如实施例 1 中所记载。

[0278] 金属含量:0.16 mmol/g 。

[0279] 测定装置:差示热重量同时测定装置 EXSTAR6000TG/DTA

[0280] 试样量:约 0.05g

[0281] 测定温度范围:30~1000℃

[0282] 金属纳米粒子的平均粒径(透射电子显微镜分析):2.5nm

[0283] 透射电子显微镜照片示于图 3。

[0284] 装置:透射电子显微镜 JEM-2200FS(日本电子)

[0285] 加速电压:200kV

[0286] 图像分析式粒度分布测定软件:Macview(Mountech)

[0287] 分析对象粒子数:100 个以上

[0288] 形态观察:电子扫描显微镜照片示于图 4。

[0289] 就装置而言,如实施例 1 中所记载。

[0290] [使用有机聚合物多孔质体的催化反应试验]

[0291] 混合 4-溴苯乙酮 0.65 mmol 、苯基硼酸 0.86 mmol 、碳酸钾 2.0 mmol 、以及水 3ml 而制备了反应液 (Y2)。向其中加入前述的有机聚合物多孔质体 [P-8]41.0mg (Pd 当量:6.5 μmol),在 80℃ 反应了 4 小时。进行采用气相色谱的分析,结果确认:以 95% 以上的反应率,生成了目的物 4-乙酰基联苯。

[0292] 用水、以及乙醚将从反应溶液过滤分离了的有机聚合物多孔质体 [P-8] 交替地各洗涤 4 次,干燥之后,在重复进行了 5 次与前述同样的催化反应试验的情况下,也确认:反应率不降低,可获得生成物。

[0293] (实施例 9)

[0294] [聚合性化合物 (a) 的合成]

[0295] 与实施例 1 同样地操作,获得了聚合性化合物 [a-1]。

[0296] [有机聚合物多孔质体的制备]

[0297] 使聚合性化合物 [a-1]97mg 溶解于 DMF 0.7ml。向其中加入乙酸钯的 DMF 溶液 ($0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)0.8ml (Pd^{2+} 当量 : $160\ \mu\text{mol}$),使用磁力搅拌机,在室温下搅拌 30 分钟。接着,向其中加入 AIBN 3mg、二甘醇二甲醚 2.0ml、以及 DMF1.5ml,制备了有机聚合物多孔质体形成用组合物 [X-9]。

[0298] 接着,将组合物 [X-9] 加入于聚合管中,吹入氮气 30 分钟之后,塞严,在 70°C 实施了 12 小时的加热处理。将所形成的淡黄色固体从聚合管取出之后,使用索格利特萃取器(溶剂:四氢呋喃、及甲醇),除去未聚合成分和溶剂,从而制备了有机聚合物多孔质体 [P-9]。

[0299] 产量 :110mg, 收率 :94%。

[0300] 比表面积 (BET 简易法) : $254\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0301] 测定装置、试样量、以及前处理方法,如实施例 1 中所记载。

[0302] 金属含量 : $1.4\text{mmol}/\text{g}$ 。

[0303] 测定装置、试样量、以及测定温度范围,如实施例 8 中所记载。

[0304] 金属纳米粒子的平均粒径 (TEM 分析) :2.9nm

[0305] [使用有机聚合物多孔质体的催化反应试验]

[0306] 与实施例 8 同样地操作,向反应溶液 (Y2) 中加入前述的有机聚合物多孔质体 [P-9]2mg (Pd 当量 : $2.74\ \mu\text{mol}$),在 80°C 反应了 4 小时。进行采用气相色谱的分析,结果确认 :以 95% 以上的反应率,生成了目的物 4-乙酰基联苯。

[0307] 用水、以及乙醚将从反应溶液过滤分离了的有机聚合物多孔质体 [P-9] 交替地各洗涤 4 次,干燥之后,在重复进行了 5 次与前述同样的催化反应试验的情况下,也确认 :反应率不降低,可获得生成物。

[0308] (实施例 10)

[0309] [聚合性化合物 (a) 的合成]

[0310] 与实施例 5 同样地操作,获得了聚合性化合物 [a-4]。

[0311] [有机聚合物多孔质体的制备]

[0312] 使聚合性化合物 [a-4]97mg 溶解于 DMF 0.7ml。向其中加入乙酸钯的 DMF 溶液 ($0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)0.8ml (Pd^{2+} 当量 : $160\ \mu\text{mol}$),使用磁力搅拌机,在室温下搅拌 30 分钟。接着,向其中加入 EGDMA 870mg、AIBN 10mg、二甘醇二甲醚 2.0ml、以及 DMF 3.0ml,制备了有机聚合物多孔质体形成用组合物 [X-10]。

[0313] 接着,将组合物 [X-10] 加入于聚合管中,吹入氮气 30 分钟之后,塞严,在 70°C 实施了 12 小时的加热处理。将所形成的淡黄色固体从聚合管取出之后,使用索格利特萃取器(溶剂:四氢呋喃、及甲醇),除去未聚合成分和溶剂,从而制备了有机聚合物多孔质体 [P-10]。

[0314] 产量 :940mg, 收率 :97%。

[0315] 比表面积 (BET 简易法) : $445\text{m}^2/\text{g}$ 。

- [0316] 测定装置、试样量、以及前处理方法,如实施例 1 中所记载。
- [0317] 金属含量 :0.16mmol/g。
- [0318] 测定装置、试样量、以及测定温度范围,如实施例 8 中所记载。
- [0319] 金属纳米粒子的平均粒径 (TEM 分析) :2.4nm
- [0320] [使用有机聚合物多孔质体的催化反应试验]
- [0321] 与实施例 8 同样地操作,向反应溶液 (Y2) 中加入前述的有机聚合物多孔质体 [P-10]41.0mg (Pd 当量 :6.7 μ mol),在 80℃ 反应了 4 小时。进行采用气相色谱的分析,结果确认 :以 95% 以上的反应率,生成了目的物 4-乙酰基联苯。
- [0322] 用水、以及乙醚将从反应溶液过滤分离了的有机聚合物多孔质体 [P-10] 交替地各洗涤 4 次,干燥之后,在重复进行了 5 次与前述同样的催化反应试验的情况下,也确认 :反应率不降低,可获得生成物。
- [0323] (实施例 11)
- [0324] [聚合性化合物 (a) 的合成]
- [0325] 与实施例 6 同样地操作,获得了聚合性化合物 [a-5]。
- [0326] [有机聚合物多孔质体的制备]
- [0327] 使聚合性化合物 [a-5]186mg 溶解于 DMF 1.40ml。向其中加入乙酸钯的 DMF 溶液 (0.2mol \cdot L⁻¹)1.60ml (Pd²⁺ 当量 :320 μ mol),使用磁力搅拌机,在室温下搅拌 30 分钟。接着,向其中加入 EGDMA 1.74g、AIBN 20mg、二甘醇二甲醚 4.0ml、以及 DMF 6.0ml,制备了有机聚合物多孔质体形成用组合物 [X-11]。
- [0328] 接着,将组合物 [X-11] 加入于聚合管中,吹入氮气 30 分钟之后,塞严,在 70℃ 实施了 12 小时的加热处理。将所形成的淡黄色固体从聚合管取出之后,使用索格利特萃取器 (溶剂 :四氢呋喃、及甲醇),除去未聚合成分和溶剂,从而制备了有机聚合物多孔质体 [P-11]。
- [0329] 产量 :1.85g,收率 :95%。
- [0330] 比表面积 (BET 简易法) :423m²/g。
- [0331] 测定装置、试样量、以及前处理方法,如实施例 1 中所记载。
- [0332] 金属含量 :0.16mmol/g。
- [0333] 测定装置、试样量、以及测定温度范围,如实施例 8 中所记载。
- [0334] 金属纳米粒子的平均粒径 (TEM 分析) :3.4nm
- [0335] [使用有机聚合物多孔质体的催化反应试验]
- [0336] 与实施例 8 同样地操作,向反应溶液 (Y2) 中加入前述的有机聚合物多孔质体 [P-11]38.0mg (Pd 当量 :6.2 μ mol),在 80℃ 反应了 4 小时。进行采用气相色谱的分析,结果确认 :以 95% 以上的反应率,生成了目的物 4-乙酰基联苯。
- [0337] 用水、以及乙醚将从反应溶液过滤分离了的有机聚合物多孔质体 [P-11] 交替地各洗涤 4 次,干燥之后,在重复进行了 5 次与前述同样的催化反应试验的情况下,也确认 :反应率不降低,可获得生成物。
- [0338] (实施例 12)
- [0339] [聚合性化合物 (a) 的合成]
- [0340] 与实施例 7 同样地操作,获得了聚合性化合物 [a-6]。

[0341] [有机聚合物多孔质体的制备]

[0342] 使聚合性化合物 [a-6]150mg 溶解于 DMF 1.2ml。向其中加入乙酸钯的 DMF 溶液 ($0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)0.8ml (Pd^{2+} 当量 :160 μmol), 使用磁力搅拌机, 在室温下搅拌 30 分钟。接着, 向其中加入 EGDMA 1.24g、AIBN 16mg、二甘醇二甲醚 2.0ml、以及 DMF 3.0ml, 制备了有机聚合物多孔质体形成用组合物 [X-12]。

[0343] 接着, 将组合物 [X-12] 加入于聚合管中, 吹入氮气 30 分钟之后, 塞严, 在 70°C 实施了 12 小时的加热处理。将所形成的淡黄色固体从聚合管取出之后, 使用索格利特萃取器 (溶剂: 四氢呋喃、及甲醇), 除去未聚合成分和溶剂, 从而制备了有机聚合物多孔质体 [P-12]。

[0344] 产量 :1.36g, 收率 :97%。

[0345] 比表面积 (BET 分析) :432 m^2/g 。

[0346] 测定装置、试样量、以及前处理方法, 如实施例 1 中所记载。

[0347] 金属含量 :0.11 mmol/g 。

[0348] 测定装置、试样量、以及测定温度范围, 如实施例 8 中所记载。

[0349] 金属纳米粒子的平均粒径 (TEM 分析) :2.6nm

[0350] [使用有机聚合物多孔质体的催化反应试验]

[0351] 与实施例 8 同样地操作, 向反应溶液 (Y2) 中加入前述的有机聚合物多孔质体 [P-12]58.8mg (Pd 当量 :6.7 μmol), 在 80°C 反应了 4 小时。进行采用气相色谱的分析, 结果确认出: 以 95% 以上的反应率, 生成了目的物 4-乙酰基联苯。

[0352] 用水、以及乙醚将从反应溶液过滤分离了的有机聚合物多孔质体 [P-12] 交替地各洗涤 4 次, 干燥之后, 在重复进行了 5 次与前述同样的催化反应试验的情况下, 也确认: 反应率不降低, 可获得生成物。

[0353] (比较例 5)

[0354] 与实施例 1 同样地操作, 使合成了的聚合性化合物 [a-1]194mg 溶解于 DMF1.40ml, 向其中加入乙酸钯的 DMF 溶液 ($0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)1.60ml (Pd^{2+} 当量 :320 μmol), 使用磁力搅拌机, 在室温下搅拌 30 分钟。向其中加入 PEG#200 二甲基丙烯酸酯 (LIGHT ESTER 4EG)1.78g、以及 AIBN 20mg, 加入于聚合管中, 吹入氮气 30 分钟之后, 塞严, 在 70°C 实施加热处理 12 小时, 制备了非多孔质性的比较聚合物 [CP-5] (金属含量 :0.15 mmol/g)。

[0355] 与实施例 8 同样地操作, 向反应溶液 (Y2) 中加入聚合物 [CP-5]40.5mg (Pd 当量 :6.2 μmol), 在 80°C 反应了 4 小时。进行采用气相色谱的分析, 结果确认: 以 10% 的反应率, 生成了目的物 4-乙酰基联苯。

[0356] 用水、以及乙醚将从反应溶液过滤分离了的聚合物 [CP-5] 交替地各洗涤 4 次, 干燥之后, 在进行了与前述同样的催化反应试验的情况下, 确认: 以 5% 的反应率, 生成了 4-乙酰基联苯。

[0357] 根据以上的结果, 明确可知: 通过实施例 8 ~ 12 所示的方法而获得的有机聚合物多孔质体, 相比于通过比较例 5 所示的方法而获得的非多孔质聚合物 [CP-5] 而言, 是对于 4-溴苯乙酮的偶联反应优异的催化剂。

[0358] (比较例 6)

[0359] 从具有伯氨基作为反应性官能团的第 4 代 (G4) 聚酰胺胺 (PAMAM) 树枝状高分子

(10 质量% 甲醇溶液, 奥德里奇公司制, 分子量 :14214. 4, 制品型号 :412449) 1. 14g 蒸馏除去甲醇, 获得了固体状的 G4(PAMAM) 树枝状高分子 114mg。

[0360] 使用前述的固体状 G4(PAMAM) 树枝状高分子 114mg, 来替代使用聚合性化合物 [a-1]194mg ;除此以外, 与比较例 5 同样地操作, 制备了非多孔质性的比较聚合物 [CP-6] (金属含量 :0. 16mmol/g)。

[0361] 与实施例 8 同样地操作, 向反应溶液 (Y2) 中加入聚合物 [CP-6]39. 5mg (Pd 当量 :6. 4 μ mol), 在 80°C 反应了 4 小时。进行采用气相色谱的分析, 结果确认 :以 7% 的反应率, 生成了目的物 4- 乙酰基联苯。

[0362] 用水、以及乙醚将从反应溶液过滤分离了的聚合物 [CP-6] 交替地各洗涤 4 次, 干燥之后, 在进行了与前述同样的催化反应试验的情况下, 确认 :以 6% 的反应率, 生成了 4- 乙酰基联苯。

[0363] 根据以上的结果, 明确可知 :通过实施例 8 ~ 12 所示的方法而获得的有机聚合物多孔质体, 相比于通过比较例 6 所示的方法而获得的非多孔质聚合物 [CP-6] 而言, 是对于 4- 溴苯乙酮的偶联反应优异的催化剂。

[0364] (比较例 7)

[0365] 通过与比较例 6 同样的方法, 从而获得了固体状的 G4(PAMAM) 树枝状高分子 114mg。使用前述的 G4(PAMAM) 树枝状高分子 114mg, 来替代聚合性化合物 [a-1]194mg ;除此以外, 与实施例 8 同样地操作, 制备了多孔质性的比较聚合物 [CP-7]。确认 G4(PAMAM) 树枝状高分子由于不具有乙烯基, 因此通过索格利特萃取而使得 G4(PAMAM) 树枝状高分子和 Pd 离子的大部分被萃取, 加入量的约 20% 的 G4(PAMAM) 树枝状高分子、以及约 40% 的 Pd 残留于 CP-7 中 (产量 :1. 81g, 金属含量 :0. 07mmol/g)。

[0366] 与实施例 8 同样地操作, 向反应溶液 (Y2) 中加入聚合物 [CP-7]85. 5mg (Pd 当量 :6. 0 μ mol), 在 80°C 反应了 4 小时。进行采用气相色谱的分析, 结果确认 :以 21% 的反应率, 生成了目的物 4- 乙酰基联苯。

[0367] 用水、以及乙醚将从反应溶液过滤分离了的聚合物 [CP-7] 交替地各洗涤 4 次, 干燥之后, 在进行了与前述同样的催化反应试验的情况下, 确认 :以 13% 的反应率, 生成了 4- 乙酰基联苯。

[0368] 根据以上的结果, 明确可知 :通过实施例 8 ~ 12 所示的方法而获得的有机聚合物多孔质体, 相比于通过比较例 7 所示的方法而获得的多孔质聚合物 [CP-7] 而言, 是对于 4- 溴苯乙酮的偶联反应优异的催化剂。

[0369] (比较例 8)

[0370] 使 LIGHT ESTER DM 80mg 溶解于 DMF 1. 40ml。向其中加入乙酸钯的 DMF 溶液 (0. 2mol \cdot L⁻¹) 1. 60ml (Pd²⁺ 当量 :320 μ mol), 使用磁力搅拌机, 在室温下搅拌 30 分钟。接着, 向其中加入 EGDMA 1. 78g、AIBN 20mg、二甘醇二甲醚 4. 0ml、以及 DMF6. 0ml, 制备了聚合用组合物。接着, 将该组合物加入于聚合管中, 吹入氮气 30 分钟之后, 塞严, 在 70°C 实施了 12 小时的加热处理。将所形成的淡黄色固体从聚合管取出之后, 使用索格利特萃取器 (溶剂 :四氢呋喃、及甲醇), 除去未聚合成分和溶剂, 从而制备了多孔质性的比较聚合物 [CP-8] (金属含量 :0. 15mmol/g, 金属纳米粒子的平均粒径 (TEM 分析) :2. 1nm)。

[0371] 与实施例 8 同样地操作, 向反应溶液 (Y2) 中加入聚合物 [CP-8]40. 0mg (Pd 当量 :

6.2 μmol), 在 80°C 反应了 4 小时。进行采用气相色谱的分析, 结果确认: 以 59% 的反应率, 生成了目的物 4-乙酰基联苯。

[0372] 用水、以及乙醚将从反应溶液过滤分离了的聚合物 [CP-8] 交替地各洗涤 4 次, 干燥之后, 在进行了与前述同样的催化反应试验的情况下, 确认: 以 20% 的反应率, 生成了 4-乙酰基联苯。

[0373] 根据以上的结果, 明确可知: 通过实施例 8 ~ 12 所示的方法而获得的有机聚合物多孔质体, 相比于通过比较例 8 所示的方法而获得的多孔质聚合物 [CP-8] 而言, 是对于 4-溴苯乙酮的偶联反应优异的催化剂。

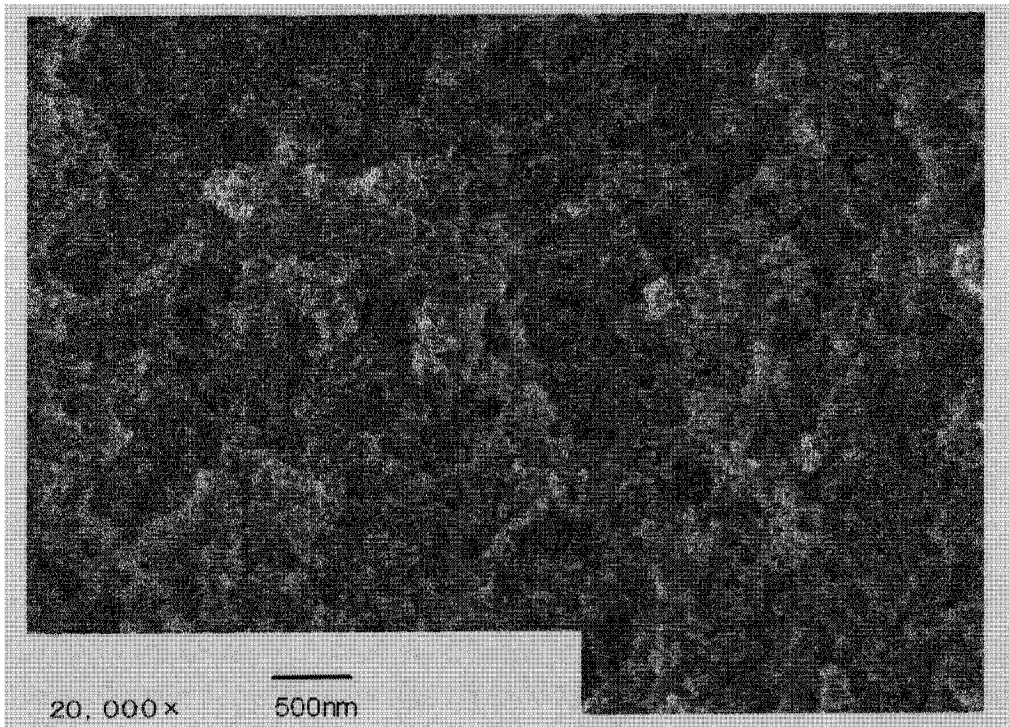


图 1

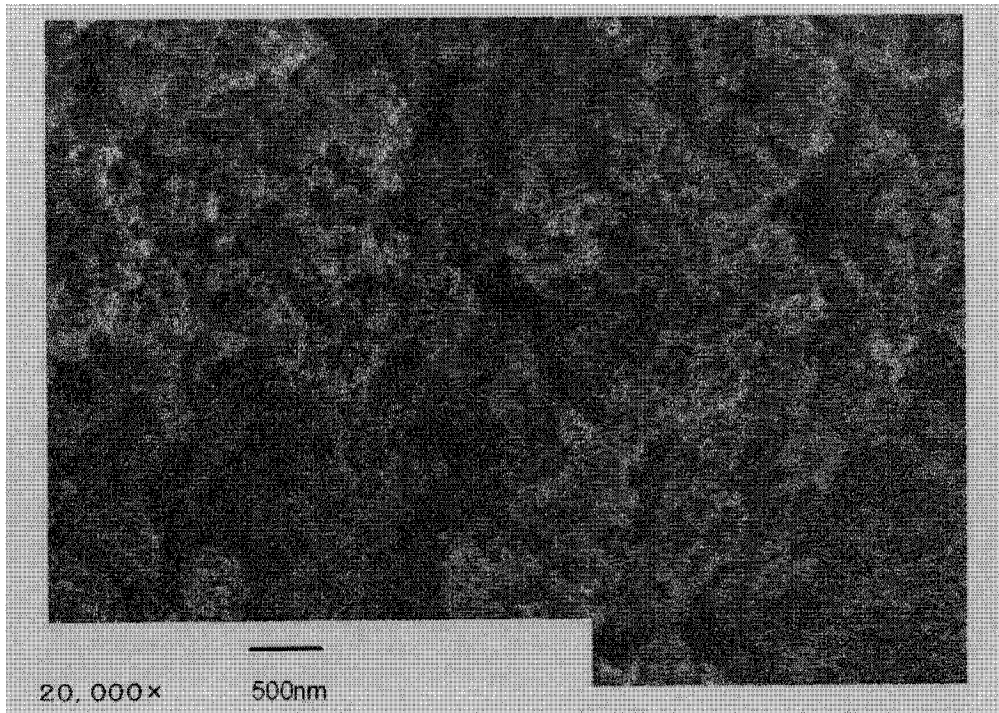


图 2

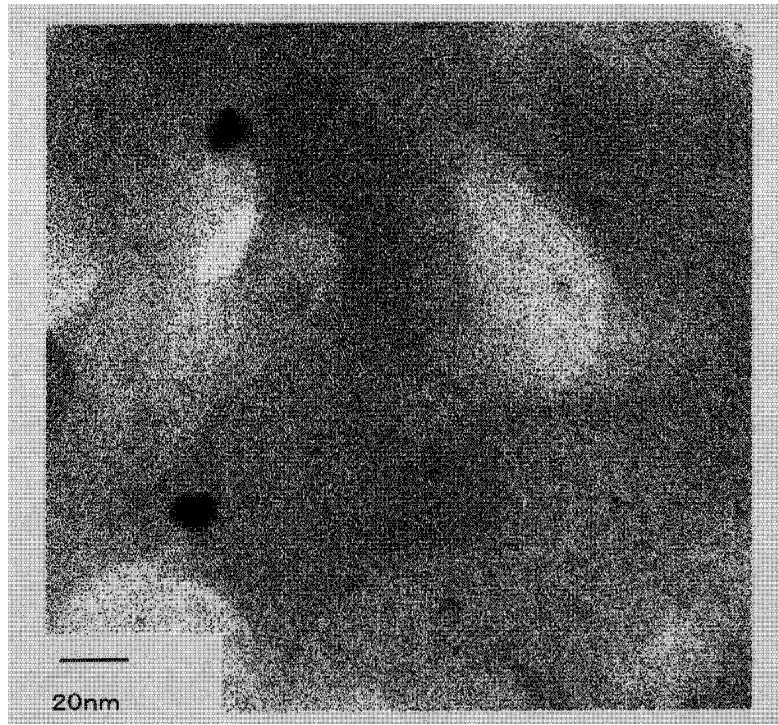


图 3

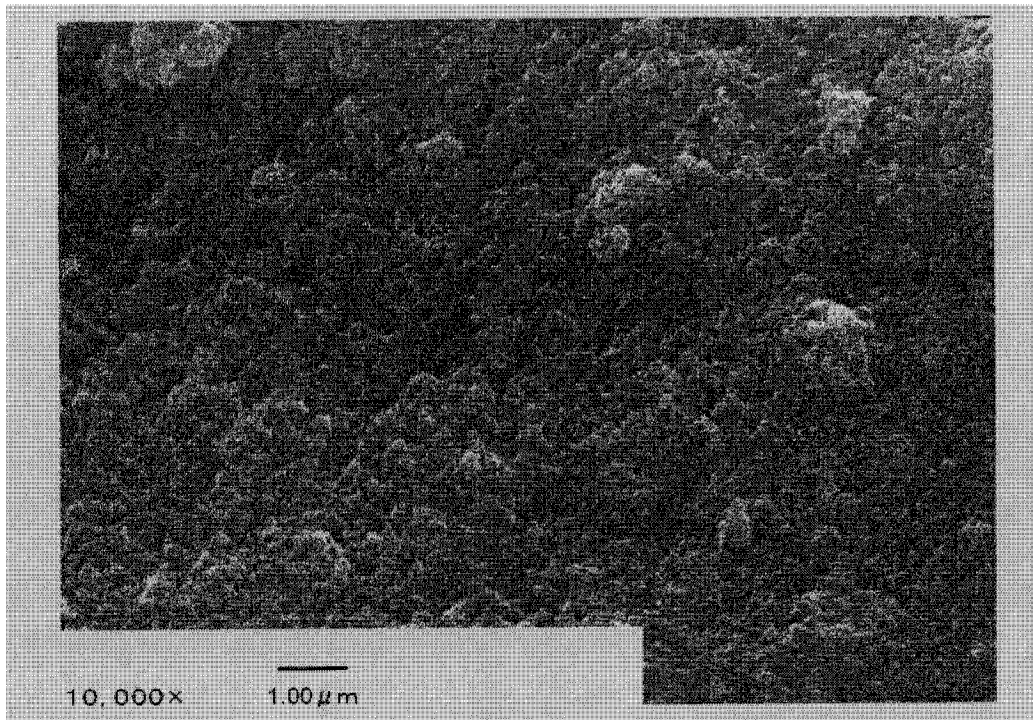


图 4