ポリリン酸を用いる重縮合反応

ポリリン酸は有機合成化学の分野では 1950 年以来縮合環化反応、転位反応などに広く利用されてきているが、高分子合成化学の分野で利用されるようになったのはここ数年来のことである。そしてポリリン酸利用開発の背景には機械的に耐熱性高分子発展のための新しい合成法開発の必要性があったように思われる。その意味で、まず耐熱性高分子の合成法について簡単な解説を行ない、さらにポリリン酸の性質やポリリン酸の有機合成化学での利用の概略についてもふれておく。

いわゆるポリリン酸法は高分子合成の分野でも縮合環化や転位反応のくり返しの形で適宜利用され、各種の芳香族ポリマーや芳香族複素環ポリマーの合成に役立っており、新しい合成法として耐熱性高分子研究に大きな役割を果たしているといえる。そしてこのポリリン酸法の活用により今後も新しい高分子の出現が大いに期待される場所である。

岩 倉 義 男*

1. はじめに

有機合成化学の分野で偶然の機会からポリリン酸が縮合環化反応に用いられたのは 1950 年のことであり、一方高分子の合成反応にポリリン酸が用いられたのは 1960 年来のことである。そして今日ポリリン酸は有機合成化学の分野でも、高分子合成の分野でも非常に重要な薬品になっている。

高分子合成にポリリン酸が使用されるようになって来た背景には耐熱性高分子の問題があるように思われる。耐熱性高分子として要求される性質には高融点であることがあげられる。熱力学的に融点 $T_m = \Delta H / \Delta S$ であるから、溶融エンタルピー ΔH を大きくするために分子中に水素結合をつくる極性結合の導入が必要となり、一方溶融エントロピー ΔS を小さくするために、剛直性を大にする構造、芳香族環とか複素環の導入が望まれることになる。この観点に立つて方法論的にはポリ芳香族化合物 (poly aromatics)、ポリ芳香族複素環化合物 (poly aromatic heterocycles) の合成が研究されたわけである。そのために重縮合反応の分野では新しい合成法の開発研究が検討され、今日いくつかの成果があげられたのである。次にそれらを簡単に解説して、ポリリン酸法のおかれている立場を明らかにすることにする。

1) 界面重縮合反応 (interfacial polycondensation reaction)。これは Schotten-Bauman 反応のように反応

速度の大きな反応を水層と有機層との界面において低温で進行させ、容易に芳香族系のポリアミド、ポリエステルをつくるのに便利に用いられる。

ポリヘキサメチレンテレフタロイルアミド, mp 371°C

2) 低温溶液重縮合反応 (low temperature solution polycondensation reaction)。この反応も界面重縮合反応と同じく低温で、反応速度の大きいことが特徴であり、使用する溶媒の選択が重要である。

3) 固相重縮合反応 (solid polycondensation reaction)。溶液反応や溶融反応のような均一反應でなく不均一な固相反応でも重縮合反応がうまく進行することが認められている。Marvel 教授の行なったポリベンゾイミダゾールの合成がその好例である。

* Yoshio IWAKURA 東京大学教授・工博
Polyphosphoric Acid as a Reagent in Polycondensation Reaction

第1表 PPA の組成¹⁾

P ₂ O ₅ (%)	オルト (%)	ピロ (%)	トリポリ (%)	テトラポリ (%)	ペンタポリ (%)	ヘキサポリ (%)	ヘプタポリ (%)	オクタポリ (%)	ノナポリ (%)	ハイヤー (%)
81.60	8	27	22	17	11	6	4	2	2	1
82.57	5	20	16	16	13	9	6	4	4	7
83.48	5	17	16	16	12	10	7	5	3	9
84.20	4	11	11	13	12	10	8	6	5	20
84.95	2	7	8	11	10	10	9	8	6	29

4) 溶液重縮合反応 (solution polycondensation reaction)。極性溶剤を用いて加熱して均一な溶液状態で反応を進行させるもので、極性溶媒としてはジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセタミド (DMAc)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ヘキサメチルホスホアミド (HMPA)、N-メチルピロリドン (NMP)、テトラメチル尿素 (TMU)、DMAc-LiCl などがある。このほかに首題のポリリン酸 (PPA) および発煙硫酸などがある。PPA を用いると上記のポリベンツイミダゾールはジアミノベンジジン塩酸塩とイソフタル酸との溶液重縮合反応により容易に合成される。

2. ポリリン酸の性質

ポリリン酸 (poly phosphoric acid) の名はより一般的の呼び方にはなっているがそもそもは Victor chemical 社で名づけられたものでありほかに縮合リン酸 (condensed phosphoric acid)、強リン酸 (strong phosphoric acid) および phospholeum (Monsanto Chemical 社で名づけた呼び方) などとも呼ばれる。

PPA はシロップ状のリン酸に五酸化リン (P₂O₅) を加えて加熱する方法、オルトリン酸の加熱脱水の方法、純水に五酸化リンを加えて加熱する方法およびオルトリン酸とオキシン塩化リンとの高温反応による方法でつくられる。PPA の濃度の一つの表わし方に、オルトリン酸中の P₂O₅ の理論量 72.4% を基準とし PPA 中の P₂O₅ 量 % で表わす方法がある。もう一つは、オルトリン酸を 100% とし、オルトリン酸含量とし PPA の濃度を現わす方法である。たとえば P₂O₅ 84% の PPA はオルトリン酸含量 116% の PPA ともいわれる。PPA は P₂O₅ 85% 以下では直鎖状の次式のような構造をとり環状や橋かけ構造はとっていない。

市販の PPA は 82~84% P₂O₅ のものであり、重縮合反応に用いられる PPA は 84% P₂O₅ のものが多い。82~85% PPA の組成を第1表に示すが、単一の組成のものではなく、オルトリン酸からはじまり重合度 (n) の

岩倉義男氏は、昭和 14 年 3 月東京工業大学を卒業、昭和 23 年 2 月東京工業大学助教授、昭和 30 年 3 月に同教授、昭和 37 年 4 月東京大学教授、現在に至る。その間、昭和 36 年 6 月~38 年 5 月まで本誌の編集委員長。専門は高分子合成。重付加反応、反応性高分子、耐熱性高分子などの研究をされている。趣味は民芸品の収集、野球など。

いろいろのものの混合物であることがわかる。

P₂O₅ 83% の PPA は 20°C で 2.060 の比重をもち、無色透明、非常に粘稠な、吸湿性の液体である。

3. ポリリン酸の有機合成化学への利用

この方面の総説としては著名のものとして F. D. Popp ら²⁾ の “Poly phosphoric acid as a reagent in organic chemistry” があり、ほかに中島路可氏の “縮合リン酸 (PPA) を用いる有機合成” や永井芳男教授らの “有機化学におけるポリリン酸の利用” などがあるのでここでは簡単に述べる。

先きにもふれたように PPA を有機化学に最初に応用した報告は H. R. Snyder により 1950 年になされている。彼は研究室に古くからあり、密栓していなかったオキシ塩化リンを用いて N-ホルミル-dl-トリプトファン³⁾の環化反応を行なったところ、予期に反し環化反応だけでなく脱炭酸反応なども起こって次のようなノルハルマンが一気に合成されてしまったのである。純粋なオキシ塩化リンではこの合成反応は成功せず、そこで古い、加水分解、縮合反応などを経たオキシ塩化リンから生成の予想されるポリリン酸を用い、これにオキシ塩化リンを加えて反応を行なったところまさに再現性よくノルハルマンの合成に成功した⁵⁾。この Snyder の研究を契機として PPA を有機化学に利用する研究は非常に盛んになって行き、1958 年の前記 Popp の総説には 300 以上の文献が引用されるほどになっていた。

PPA の有機合成化学においての一般的有用性は次のような利点によるものである。多くの有機化合物が PPA に可溶性であり、PPA は強い脱水剤であるにもかかわらず穏和な試薬である、反応中有機化合物の炭化を起こさないし、または芳香族化合物に対し、核置換によるリン酸化などの反応を起こさない。この点は硫酸より便利である。ヒドロキシ化合物とも激しい反応を起こさず穏やかに反応する。これらの理由で PPA の使用は硫酸、フッ化水素、五酸化リン、塩化アルミニウムなどの試薬を用いる場合より副反応を起こさず所期の生成物を好収率で得ることになる。

PPA は有機合成化学においては上記の特長をいかして環化反応（分子内および分子間環化反応）および転位反応（ベックマン転位、ロッセン転位、フリース転位、シュミット転位、Wagner-Meerwein 転位など）さらに分子間アシル化およびアルキル化反応などに広く用いられている。

Pearson は o-ベンゾイル安息香酸よりこれを PPA

中で 2/3 時間 140°C に加熱することにより 95% 収率で分子内環化生成物アントラキノン⁶⁾を合成しているが、このときの反応機構としてポリリン酸-カルボン酸無水物を中間に考えている⁶⁾。

(ここではとくに PPA-OH がポリリン酸を意味す)

Pearson らはまたアセトフェノンオキシムおよびその Br-, Cl-, CH₃- 置換誘導体について PPA を用いたベックマン転位反応を検討し、その転位速度は H₂SO₄ を用いた場合より 12~35 倍早いこと、および置換基効果がとくに認められないことを見出し、その反応機構として次のようなポリリン酸エステルを考え、このものからポリホスフェートアニオンの脱離が早いと考えている⁷⁾。

4. ポリリン酸の高分子合成への利用

4-1. ポリリン酸の高分子反応への利用

ポリリン酸を高分子の分野で最初に利用したのは Smets 教授らであって、彼らはスチレンとアクリル酸との共重合体について PPA 中で分子内アシル化、すなわち環化反応を行なっている⁸⁾。直接の高分子合成ではないが高分子反応に利用したわけで 1958 年のことである。

4-2. ポリ-1,3,4-オキサジアゾールの合成

1960 年われわれの研究室では 2,5-ジアリル-1,3,4-オキサジアゾールの合成研究を行なっていたが、この合成の場合発煙硫酸または PPA が溶剤兼縮合剤として有効であることを特許⁹⁾の追試により認めていた。

ポリ-N-メチルヒドラジドの生成反応の機構については次のように考えている。

ここに興味あることは、N-メチルまたは N-エチルポリヒドラジドは融点以上の加熱により複雑な分解反応を示し、オキサジアゾール環の生成はむしろすくないが、*i*-プロピル置換のポリヒドラジドからはほぼ定量的にポリオキサジアゾールが生成することである¹⁸⁾。

イソフタル酸、イソフタロニトリルまたはイソフタル酸アミドとジアミノベンジジン塩酸塩とともに PPA 中で 200°C で 12~30 時間反応させるとポリベンツイミダゾールが生成する。 η_{sp}/C で 0.55~1.68 のポリマーである。

ジアミノベンジジン塩酸塩とテレフタル酸ジメチルとの PPA 中 200°C 4.5 時間の反応では $\eta_{sp}/C=2.59$ のポリベンツイミダゾールが得られ、テレフタル酸やテレフ

ポリ-*p*-フェニレンベンツイミダゾールは*m*-フェニレンのものより耐熱性はさらに良好であるが、溶解性はわるくなり、95% H_2SO_4 には溶けるが、DMSO, DMAc, NMP, DMF に一部溶解となる。*m*-フェニレン体が非晶性であるに対し *p*-フェニレン体は結晶性である¹⁴⁾。

ポリアルキレンペンツイミダゾールは同様にしてポリメチレンジカルボン酸（メチレン基数=4, 7, 8, 11, 20）とジアミノベンジジン塩酸塩との PPA 中での加熱反応で得られる。

シクロヘキサン環、スピロ環、シクロプロパン環を含むポリベンツイミダゾールもそれぞれの環をもつジカルボン酸を原料とし、PPA 中での加熱反応で合成された。

溶解性は増大するが、耐熱性はポリフェニレンのものより低下して来ている¹⁶⁾。

PPA 法を利用してベンツイミダゾール環をもつジアミンを合成することもできた¹⁷⁾。

このジアミンはポリアミド¹⁷⁾やポリイミド¹⁸⁾の合成に用いられた。

4-4. ポリベンゾオキサゾール, ポリベンゾチアゾールの合成

3,3'-ジヒドロキシベンジジンまたは 3,3'-ジアミノ-

4,4'-ジヒドロキシビフェニルと芳香族または脂肪族ジカルボン酸と PPA 中で、芳香族ジカルボン酸の場合は 200°C で 1.5~5 時間、脂肪族ジカルボン酸（セバチン酸）の場合は 120°C で 7~8 時間反応させることにより脱水縮合して環化しポリベンゾオキサゾールが生成する。

芳香族のポリベンゾオキサゾールは 450°C まで耐熱性があるが脂肪族のものは 300°C で分解する¹⁹⁾。

3,3'-ジメルカプトベンジジン塩酸塩を原料とし、ジカルボン酸と PPA 中で加熱するとポリベンゾチアゾールが生成する¹⁹⁾。

Narmco 社の H. H. Levine らもこの反応をイソフタル酸を原料として行なっているが $\eta_{\text{inh}} = 1.51$ のポリマーを合成している²⁰⁾。450°C まで耐熱性は良好である。

次にわれわれはジアミノ安息香酸、アミノヒドロキシ安息香酸、アミノメルカプト安息香酸を原料として PPA 法の適用により相当するポリベンゾゾールの合成に成功した²¹⁾。

4-5. ポリ-1,2,4-トリアゾールの合成

Chemstrand 社の Lilyquist らはポリ (*m*-, *p*-) フェニレンヒドラジドを過剰のアニリンとともに PPA 中で 175°C で 140 時間加熱することによりポリ (*m*-, *p*-フェニレン)-4-フェニル-1,2,4-トリアゾールを合成してい

る。その合成反応の機構については次のような考え方をしている。

このトリアゾールポリマーからギ酸溶液にして繊維を湿式紡糸することができる。強度 2.52 g/d で零強度温度は 465°C である²²⁾。

4-6. 芳香族ポリキナゾリンジオンの合成

ベンジジンジカルボン酸と *p*-フェニレンジイソシアナートとを PPA 中で 140~150°C, 5 時間反応させると重付加反応が進行してポリ尿素カルボン酸を生成する。 $\eta_{\text{inh}} = 1.79$ (H_2SO_4 , 25°C), 強靱なフィルムを与える。このポリ尿素カルボン酸を 0.1 mmHg で 400°C に加熱すると黒色のポリキナゾリンジオンになる²³⁾。このとき環化反応と異性化反応を起こしている。このポリマーは耐熱性が良好である。

4-7. ポリベンゾオキサジノンの合成

ベンジジンジカルボン酸とテレフタロイルクロリドとを 116% PPA 中 140~160°C で 7~8 時間反応させることにより依田らはポリアミドカルボン酸を合成した²⁴⁾。さらにこれを次に粉末またはフィルム状で減圧下 (0.1 mmHg) 200~300°C に加熱すると脱水閉環してポリベンゾオキサジノンとなる²⁴⁾。耐熱性が良好である。

また依田らはベンジジンカルボン酸とテレフタル酸、テレフタル酸アミドなどとの PPA 中 140~160°C の反応を行ない、ポリアミドカルボン酸を合成しているが、そのときの反応機構を次のように考えている^{25a)}。

この機構が正しいことを依田らは最近 NMR スペクトルによって実証している^{25b)}。

4-8. ポリキナゾロンの合成

庄野らはジイミノエテルを用いる高分子合成を行っているが、たとえばベンジジンカルボン酸とジイミノエテルとを PPA 中で反応させ、ポリキナゾロンを合成している²⁶⁾。

4-9. ポリスルホンの合成

Cohen らはジフェニルエーテルジスルホン酸とジフェニルエテルとを *o*-ジクロルベンゼン-四塩化炭素中で 125~146°C に加熱し、共沸蒸留により η_{inh} 0.1 ぐらいのポリマーをまずつくり、次にこれを PPA 中で 240°C で 4~8 時間反応させて、 η_{inh} 0.52 のポリス

ルホンをつくっている²⁷⁾。

われわれはジフェニルエーテルモノスルホン酸の PPA 中での反応でポリスルホンを得ている²⁸⁾。

4-10. 芳香族ポリケトンの合成

ジフェニルエーテル-4-カルボン酸を PPA 中で 100~110°C, 23 時間反応させると 90% 収率でポリケトンが得られる。PMT は 360°C である。

なおポリケトンの PPA 溶液に NaN_3 を添加するとシュミット反応を起こしてポリアミドを生成する。

このポリアミドは硫酸、NMP に溶け、透明で強いフィルムを成形できる²⁹⁾。

4-11. ポリキノキサリンの合成

Marvel ら 2,3,7,8-テトラヒドロキシ-1,4,6,9-テトラアザンスラセンとジアミノベンジジンとを PPA 中 300°C に加熱し、ポリキノキサリンを合成している³⁰⁾。

銅状に輝くポリマーで、融点は 360°C 以上である。

Marvel らはさらに上記の部分的なしご状ポリキノキサリンの研究から一歩前進して完全なしご状ポリキノキサリンの合成を行っている。すなわち 2,3-ジヒドロキシ-6,7-ジアミノキノキサリン塩酸塩を PPA 中、150°C で 1 時間、250°C で 24 時間反応させ、次のようなしご状ポリマーを得ている³¹⁾。 $\eta_{\text{inh}}=2.5$ (メタン

さらに Marvel らは 1967 年度のアメリカ化学会で次のようなはしご状ポリマーの合成に PPA を活用している。

黒色の粉末として得られる。蒸留水に五酸化リンを加えて新しくつくった PPA の使用を強調している。

一方 Stille らもはしご状ポリキノキサリンの合成に PPA を利用している⁸²⁾。

Stille もさらに1967年度の学会でこの仕事の拡張を発表している。

4-12. ポリベンツイミダゾールイミドの合成

Marvel らはジアミノベンジジン塩酸塩とピロメリット酸無水物との反応を PPA 中で行ない、DMSO に可溶性のポリマーを得ている。

またこの研究と関連して Van Deusen は次のようなベンズイミダゾーベンゾフェナンスロリンポリマーを合成している。

以上のように PPA が重縮合反応の分野で非常に広範囲に利用されているが、今後ますます活発に広く利用されて行くものと期待される。

文 献

- 1) A. L. Huhti et al.: *Can. J. Chem.*, **34**, 785(1956)
- 2) F. D. Popp et al.: *Chem. Revs.*, **58**, 321 (1958)
- 3) 中島路可: *化学*, **16**, 1054 (1961)
- 4) 永井芳男ら: *染料と薬品*, **11**, 209 (1966)
- 5) H. R. Snyder et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2962 (1950)
- 6) D. E. Pearson et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4956 (1962)
- 7) D. E. Pearson et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1715 (1961)
- 8) G. Smets et al.: *J. Polymer Sci.*, **27**, 441 (1958)
- 9) W. Neugebauer: *日特*, 256946 (1959)
- 10) Y. Iwakura, K. Uno, S. Hara: *J. Polymer Sci.*, **A3**, 45 (1965)
- 11) Y. Iwakura, K. Uno, S. Hara: *Makromol. Chem.*, **94**, 103 (1966)
- 12) Y. Iwakura, K. Uno, S. Hara: *Makromol. Chem.*, **95**, 248 (1966)
- 13) 岩倉義男, 宇野敬吉, 原 重義, 黒沢 林: 未発表
- 14) Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai: *J. Polymer Sci.*, **A2**, 2605 (1964)
- 15) Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai: *Makromol. Chem.*, **77**, 33 (1964)
- 16) S. Inoue, Y. Imai, K. Uno, Y. Iwakura: *Makromol. Chem.*, **95**, 236 (1966)
- 17) Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai, M. Fukui: *Makromol. Chem.*, **77**, 41 (1964)
- 18) T. Kurosaki et al.: International Symposium Macromol Chem. (Tokyo, Kyoto) (1966)
- 19) Y. Imai, I. Taoka, K. Uno, Y. Iwakura: *Makromol. Chem.*, **83**, 167 (1965)
- 20) H. H. Levine et al.: *J. Polymer. Sci.*, **A3**, 1665 (1965)
- 21) Y. Imai, K. Uno, Y. Iwakura: *Makromol. Chem.*, **83**, 179 (1965)
- 22) J. R. Holsten, M. R. Lilyquist: *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3905 (1965)
- 23) (a) N. Yoda, M. Kurihara et al.: *J. Polymer Sci.*, **5**, A-1, 1765 (1967); (b) M. Kurihara: *Makromol. Chem.*, **105**, 84 (1967); (c) N. Yoda et al.: *J. Polymer Sci.*, **B4**, 11 (1966); (d) N. Yoda, M. Kurihara: *J. Polymer Sci.*, **A5**, 1765 (1967)

- 24) (a) N. Yoda, M. Kurihara, K. Ikeda et al.: *J. Polymer Sci.*, **B4**, 551 (1966); (b) 依田直也ら: 第 16 回高分子学会年次大会要旨集, 195 (1967)
- 25) (a) 依田直也ら: 第 14 回高分子討論会要旨集, 210 (1965); (b) 依田直也ら: 第 16 回高分子討論会要旨集, 391 (1967)
- 26) 嵯峨基生, 庄野利之, 新良宏一郎: 工化, **69**, 1529 (1966)
- 27) S. M. Cohen, R. H. Young: *J. Polymer Sci.*, **4**, A-1, 722 (1966)
- 28) 岩倉義男, 宇野敬吉, 原 重義, 滝口照夫: 有機合成, **25**, 797 (1967)
- 29) 岩倉義男, 宇野敬吉, 原 重義, 滝口照夫: 第 16 回高分子学会年次大会 (1967)
- 30) C. S. Marvel et al.: *J. Polymer Sci.*, **4**, A-1, 2831 (1966)
- 31) C. S. Marvel et al.: *J. Polymer Sci.*, **5**, A-1, 545 (1967)
- 32) J. K. Stille et al.: *J. Polymer Sci.*, **B4**, 665 (1966)
- 33) C. S. Marvel et al.: *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3549 (1965)
- 34) R. L. Van Deusen: *J. Polymer Sci.*, **B4**, 211 (1966)

接 着

—理論と応用—

改訂増補版完成

改訂増補にあたっては、座右の書としても役立つよう規格編に重点をおくとともに、利用者へ便利のため総索引をも新たにに加え、資料編も新しい製品の紹介をいたしました。

体裁 A5判 890 ページ

上製函入美装本

定価 2800 円 発売所 丸善株式会社

▶お問合せは 高分子学会 会員課 バックナンバー係
電話 東京 (03) (543) 3771 (代表)

〔内 容〕

I 理論篇

総 論 東工大・日大 金丸 競
分子間力と接着 小林理研 押田 勇雄
帯電と接着 富士フイルム 竹中 治夫
ぬれと接着 東京都立大理 佐々木恒孝
単分子膜法による接着試験
お茶の水女大 立花 太郎
界面化学と接着 東大 山口文之助
金属表面と接着 日本電気 服部 浩彦
分子構造と接着 京大化研 辻 和一郎
接着と化学構造 (合成の立場から)
京大工 岡村 誠三
化学結合による接着 東大工 岩倉 義男
接着の動力学 京工大 古川 淳二
接着のレオロジー 東京都立大理 岡 小天
接着の力学 阪工理 小島陽之助
試験法 前 東工大 故 井上 幸彦

II 応用篇

総 論 慶大工 荒井 漢吉
木材の接着 (I) 林業試 堀池 清
〃 (II) 農工大 堀岡 邦典
ガラスの接着 大日本ガラス 関野 政一
金属の接着 日立 福村 勉郎

プラスチックの接着 セメダイン 芝崎 一郎
ゴムと繊維の接着 藤倉ゴム 占部 誠亮
ゴムと金属の接着 明治ゴム 進藤吉三郎
プラスチックと金属の接着 東芝 間中 和夫
ポリエステルによる接着
理研合成樹脂 秋田 務
エポキシ樹脂による接着
小西儀助商店 沖津 俊直
合成樹脂エマルジョンによる接着
高分子化学工業 桑原富士雄
アイソトープの接着への応用
竹原化成 新保 正樹
粘着テープ (I) 積水化学 上野 透
〃 (II) ニチバン 前田邦夫, 遠山三夫
各種工業分野における接着の応用
日大工 長井 潤

III 規格篇

第 1 章 接着強度の試験法
第 2 章 接着剤の試験法
第 3 章 木材の接着に関する規格
第 4 章 ゴムの接着に関する規格
第 5 章 粘着テープに関する規格

IV 資料篇

接着関係諸会社製品紹介
索 引