直接重縮合法による縮合系高分子の合成

直接重縮合法を用いる縮合系高分子合成の最近の進歩について、多官能性モノマー間の重合による化学選択的ポリアミド合成、対称モノマーと非対称モノマー、さらには非対称モノマー間の重合による配列規制されたポリアミド合成、また、従来の方法では合成が困難なポリマー合成への応用として、ポリアミド酸エステルの合成について紹介する。

上田 充
Mitsuru Ueda
山形大学工学部

1. はじめに

ポリアミドやポリエステルに代表される縮合系高分子はジカルボン酸ならびにその誘導体と各種求核剤との反応により合成されている。これらの縮合系高分子を温和な条件下で得るためには、カルボン酸と活性化剤との反応で活性アシル誘導体（例えば酸塩化物）を合成、単離したのち、求核剤との反応を行う方法が一般に用いられている。一方、生体のタンパク質合成では、カルボン酸の活性化、アミノリシスという一連のプロセスが同一の反応場で起こり、しかも高度な化学選択性、配列規制および分子量規制が達成されている。まさにこのプロセスは合成化学者の高分子合成における手本である。第一のカルボン酸の活性化を重合と同一反応場で行う縮合系高分子合成は縮合剤の開発を伴った直接重縮合の研究により達成された。この方法の代表的な縮合剤、亜リン酸エステル-ピリジン系は実験室的アミド合成に広く使用されている。この直接重縮合の研究を把握するにはすでに成書¹⁾や総説²⁾があるので参照されたい。本稿ではこの縮合剤の開発以後に展開されている直接重縮合法を用いる縮合系高分子合成について紹介する。

2. 化学選択的ポリアミドの合成³⁾

一般に二官能性モノマー同士の反応により線状高分子が生成し、三官能性以上の多官能性モノマーからは、橋かけ高分子が生成する。このような多官能性モノマー同士の高分子合成では保護基を用いる方法がとられているが、多段階の合成ステップを必要とする。したがって、多官能性モノマーの官能基を保護せ

ず、望みの官能基間の反応のみを進行させることのできる化学選択的合成方法の開発が望まれている。直接重縮合で生成する活性アシル中間体では酸無水物や活性エステル程度の反応性を有しているの、酸塩化物に比べればはるかに求核剤に対する選択性は高い。これを利用して詳細なモデル反応を基に、側鎖の官能基を保護することなく、以下に述べるようなポリアミドが縮合剤 **1** の存在下に合成されている。

2-1. 水酸基を有するポリアミドの合成

5-ヒドロキシイソフタル酸と4,4'-オキシジアニリン (ODA) の重合は容易に進行し、選択的 *N*-アシル化反応により、フェノール性水酸基を有するポリアミドが得られている。

上田 充 山形大学工学部物質工学科 (992 米沢市城南4-3-16) 教授、工博
1972年千葉大学大学院工学研究科修士課程修了、同年山形大工学部助手、1980年助教授、1989年教授、1978年～1979年アラバマ大留学、1985年～1986年IBM アルマデン研究所客員研究員。専門は高分子合成。
＜趣味＞セーリング

2-2. アミノ基を有するポリアミドの合成

pK_a 値の異なるアミノ基間の選択的アミド化重合として、5-アミノイソフタル酸と ODA の重合が行われ、側鎖にアミノ基を含むポリアミドが合成された。

2-3. カルボキシル基を有するポリアミドの合成

イソフタル酸と **1** を反応させた後、3,5-ジアミノ安息香酸を加える直接重縮合により、カルボキシル基を含むポリアミドが得られている。

3. 規則性ポリアミドの合成

生体系のタンパク質合成における配列規制は高分子合成に携わる者にとって最も魅力のあるシステムである。しかし、現在のところ配列規制を行う鋳型ポリマーがないので、規則性ポリマーは配列規則されたモノマーをまず合成し、次にこれらを重合することにより得られている。最近、規則性ポリマーの合成に関し速度論に基づいた理論的研究が報告された⁴⁾。非対称性モノマー (XabX) と対称モノマー (YccY) から規則性のポリマーを合成する場合を考える。その際に生成する diad の結合は -acca-, -accb-, -bccb-, -bccb- である。-accb-, -bccb- は区別できない。そこで、規則性を表わす s を次のように定義する。 $s =$

Schematic Representation of Polymers with Different Values of s

$[accb]/[acca] + [accb] + [bccb]$ ($[accb]$ は -accb-, -bccb- 配列を含む)。この系で生成するポリマーの典型的配列は左下ようになる。

ここで、それぞれの反応速度比 r を次のように定義する。

3-1. 頭-頭または尾-尾型規則性ポリマーの合成

XabX モノマーの YccY モノマーに対する反応性を $Xa \gg Xb$ とする。等モルの XabX と YccY を同時に混ぜた場合、-aX 基が全部反応した時、統計的に XbaccabX, XbaccY, YccY が 1/4 : 1/2 : 1/4 の割合で生成する。したがって、さらに反応を行うと、最終的に -acca-, -accb-, -bccb-, -bccb- が同じ割合 (1/4) で生成し、 $s=1/2$ となる。したがって、規則性ポリマーは官能基のコントロールだけでは得られない。規則性ポリマーを合成するには、XccY を XabX にゆっくり加え、半分加えた時点で XabX がすべて XbaccabX になるようにする。そうすれば残り半分の YccY を加えて新しく生成する結合は -bccb- のみであり、結果的に $s=0$ の頭-頭または尾-尾型規則性ポリマーが得られることになる。縮合剤 **1** の存在下、アニリン誘導体と安息香酸の反応が検討され、2, 6-ジメチルアニリンとアニリンの反応速度比が $r=0.01$ と求められた。この知見を基に、イソフタル酸と 2, 6-ジメチル-*p*-フェニレンジアミンから $s=0$ のポリアミドが得られている⁵⁾。

同様に **1** の存在下、アニリンとフェネチルアミンの安息香酸に対する反応性比が $r=1 \times 10^{-5}$ 程度と見積もられ、非対称ジアミン、2-(*p*-アミノフェニル)エチルアミンとイソフタル酸から $s=0$ のポリアミドが得られている⁶⁾。

($r=0.01$, $g=g_a=g_b$)
 $dZ/d\theta$ (YccY を XabX に加える速度);
 $dY/d\theta$ (XabX を YccY に加える速度)
 図 1 s に対するモノマー供給速度依存性

3-2. 頭-尾型規則性ポリマーの合成

頭-尾構造の $s=1$ に近い規則性ポリマーを合成するにはさらに次の点を考慮する必要がある。対称モノマー (YccY) が非対称モノマー (XabX) と反応した時、
 $YccY + XabX \xrightarrow{k_{ac}} YccabX + XY$
 $YccY + XabX \xrightarrow{k_{bc}} XabccY + XY$

最初の YccY の cY の反応性と反応後に生じる YccabX, XabccY の cY の反応性が異なる場合が生じる。そこで、以下の式で定義される反応性比 g_a , g_b を導入する。

$$g_a = k_c Y, \text{ second} / k_c Y, \text{ first} (-aX)$$

$$g_b = k_c Y, \text{ second} / k_c Y, \text{ first} (-bX)$$

これらの反応性の変化は電子的、立体的要因によって引き起こされる。 $r=0.01$ として、 g_a , g_b を変えた場合、 s がどのように変化するかを図 1 に示した。たとえば、 $g_a=g_b=0.067$ の時、YccY を XabX に加える速度を変えると $s=0.049$ から $s=0.864$ に変る。 $s=1$ に近いポリマーを合成するには、 $r \ll 1$ で $g_a \ll 1$ の条件を満たすモノマーを選択し、一度に両モノマーを混ぜることが必要である。この重合例として、対称モノマーにコハク酸無水物、非対称モノマーに 2-(*p*-アミノフェニル)エチルアミンを用いる頭-尾型の規則性ポリアミド合成 ($s=1$) があげられる。また、非対称ジアミンの代りに脂肪族ジアミンとして、*m*-キシレンジアミンと芳香族ジアミンとして ODA を用いることもできる⁷⁾。(式右上)

3-3. 2種の非対称モノマーからの規則性ポリマーの合成

最近、Suter らは 2 種の非対称モノマー (XabX, YcdY) からの規則性ポリマー合成に関して理論的考察を行っている⁸⁾。素反応を以下のように表す。

いくつかの規則性ポリマー合成の可能性があるが、最も得られやすいポリマー $-bacd-$ の合成を考える。 r_1, r_2 共に 0.01 より小さくすると、最初に生成する中間体は XbacdY であり、これがさらに重合すると規則性ポリマーが得られる。実際、非対称ジカルボン酸成分として、一対のイソフタル酸 (2,4,6-トリクロ

ロフェニル) エステルもしくはアジピン酸 (2,4,6-トリクロロフェニル) エステルと 5-ニトロイソフタル酸, 非対称ジアミンとしては 4-アミノベンゾヒドラジドが用いられ, 直接重縮合により目的の規則性を有するポリアミドが得られている⁹⁾。

4. ポリアミド酸エステルの合成

高分子材料の中で最も優れた耐熱性と良好な機械的特性をもつポリイミドはポリアミド酸を経て合成されているが, その溶液安定性に問題がある。これを改善する目的でポリアミド酸エステルを経る合成法が提案されている。この合成に直接重縮合法が用いられ, 例えばテトラカルボン酸ジ-*t*-ブチルエステルとジアミンの重合が縮合剤 **1** や **2** の存在下に行われ高分子量のポリアミド酸エステルが合成されている¹⁰⁾。

IC 製造プロセスの簡略化に感光性ポリイミドが注目されている。そこでは感光基をエステル結合でつないだ感光性ポリイミド前駆体が主に使用されている。これら前駆体はジエステル/二酸塩化物とジアミンの重合で合成されているが, 塩素イオンの混入が避けられず IC 用途としては問題がある。そこで, 非塩素合成法として, 直接重縮合法が用いられ, 以下のような合成例が報告されている¹¹⁾。

5. おわりに

以上のように, 直接重縮合法は生成する活性アシル誘導体の求核剤に対する適度な反応性を利用して, 化学選択的ポリアミド合成, さらに規則性ポリアミド合成に, また, ポリアミド酸エステルの合成で見られるように, 従来の方法では合成が困難なポリマー合成への応用が計られている。他の展開として, 緒方, 讃井らは in-situ 重縮合による分子複合材料の合成を行っている¹²⁾。今後, この直接重縮合法の特徴を生かし, より高度に配列規則されたポリマー合成, 従来法では得られない新規高分子合成への展開が期待される。

文 献

- 1) a) 上田 充: 高分子の合成と反応 (2), 高分子学会編, 共立出版 (1991) p.183
b) V.V. Korshk, V.A. Vasnev.: Comprehensive Polymer Science, G. Allens, J.C. Bevington (Ed.), Pergamon Press (1989) Vol.5, p.143
- 2) a) 上田 充: 高分子, **35**, 128 (1986)
b) R.D. Katsarava: *Russian Chemical Reviews*, **58**, 891 (1989)
- 3) a) M. Ueda, T. Morosumj, M. Kakuta, R. Sato: *Polym. J.*, **22**, 733 (1990)
- 4) F.T. Gentile, U.W. Suter: Comprehensive Polymer Science, G. Allens, J.C. Bevington (Ed.), Pergamon Press (1989) Vol.5, p.97
- 5) M. Ueda, M. Kakuta, T. Morosumi, R. Sato: *Polym. J.*, **23**, 167 (1991)
- 6) M. Ueda, M. Morishima, M. Kakuta: *Polym. J.*, **23**, 167 (1991)
- 7) M. Ueda, M. Morishima, M. Kakuta, J. Sugiyama: *Macromolecules*, **25**, 6580 (1992)
- 8) F.T. Gentile, U.W. Suter: *Makromol. Chem.*, **192**, 663 (1991)
- 9) M. Ueda, H. Sugiyama: manuscript in preparation.
- 10) a) F.M. Houlian, B.J. Bachman, C.W. Wilkins, Jr., C.A. Pryde: *Macromolecules*, **22**, 4477 (1989)
b) M. Ueda, H. Mori: *Makromol. Chem.*, **194**, 511 (1993)
- 11) a) 松岡嘉夫, 池田章彦, 愛 英夫: 特開昭 61-72022
b) 松岡嘉夫, 池田章彦, 愛 英夫: 42 回高分子学会予稿集, **3**, 741 (1993)
c) R. Hayase, N. Kihara, N. Oyasato, S. Mataka, M. Oba: *Polym. Prep., Am. Chem. Soc., Div. PMSE.*, **66**, 243 (1992)
- 12) a) 讃井浩平: 高分子加工, **42**, 268 (1993)
b) N. Ogata, K. Sanui, H. Itaya: *Polym. J.*, **22**, 85 (1990)
c) K. Sanui, N. Ogata, K. Kamitani, M. Watanabe: *J. Polym. Sci. Part-A, Polym. Chem.*, **31**, 597 (1993)