合成化学的見地から眺めた最近の高分子合成の進歩

小 田 良 平*

Recent Development of Synthetic Polymers from the Viewpoint of Synthetic Chemistry

Ryohei ODA*

The contents of this article are as follows :

1. Some new heat resistant polymers and the improvement methods of their processabilities.
2. Some new conductive polymers.
3. Some new polymers with chiral pendant.

In each section the following three points are taken in consideration as key point.

- (a) The starting compounds are easily available.
- (b) The synthetic methods must be new.
- (c) The obtained results are good or excellent.

Any other research papers, which do not match with these three key points, are all omitted.

1. 緒 論

高分子化学は原料合成、重縮合反応、物性、応用の分野にわたり年々大きな進歩を遂げている。耐熱性高分子の新種の開発研究、その加工性の改良法、電導性ポリマーの開発研究、主鎖ならびに側鎖に液晶性化学構造部分を持つ新種ポリマーの合成研究、感光性ポリマーの合成と応用研究など数えあげて行けば非常に広い範囲の分野で夫々大きな進歩が達成されつつある現状である。本文はこの広い分野の限られた分野について、合成化学的な見地から眺めた若干の新しい研究を紹介するものである。本文の内容は耐熱性高分子とその加工性改良、電導性ポリマーの若干の新例の紹介などであるが、最近の注目すべき一傾向としてポリジメチルシロキサンを共重合的にないしはブロックポリマー状に既存のポリマー中に構入して良い性質のポリマーを製造する試みが極めて多く研究されている。この点については余白の乏しい理由のために本文では割愛する。

2. 耐熱性高分子化合物の新種の合成とその改良研究

2.1. 芳香族系ジアセチレンジケトンと芳香族ジアミンとからのポリ(エナミノケトン)の合成^{1,2)}
ポリ(エナミノケトン)についてはすでに次の合成法が研究されている。

そして得られたポリエナミノケトンの $\eta_{inh} = 0.25 \sim 0.36$ dl/g で N_2 中 TGA テストで $250 \rightarrow 390^\circ$ の間で 10 % の重量損失が起り 500° での残存重量は 26~68 % というデータが示されている。

R. G. Boss は同じ形のポリエナミノケトンに次の成分から合成し Pavlisko の結果より良い性質のポリマーが得られることを認めている。

* 京都大学名誉教授
(自宅):

および $\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---}$

$n = 4, 6, 10, 12,$

R. G. Bass は同じ形のポリエナミノケトンを次の成分から合成し Pavlisko の結果より良い性質のポリマーが得られることを認めている。

(PPPO)

メタクレゾール中

100°
マイケル反応

モデル化合物の合成

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ の合成: $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$

+ $n\text{-BuLi}$ (THF 中)

収率=59.5 %
mp=42-44°

1,4-PPPO の合成:

酸化

1,4-PPPO

収率=52.6 %
mp=192.5-193.5°

1,3-PPPO は

$m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CHO})_2$ を用いて同様に合成する。

収率=45.7 %, mp=119-121°

収率=92%

黄色結晶 mp 166-167.5°

その他の $\text{H}_2\text{N}-\text{Ar}-\text{NH}_2$ を用いてモデル化合物合成している。

次にポリマーの合成例: (1,4-PPPO+ODA)

1,4-PPPO (2.5g=7.476 ミリモル) + メタクレゾール (26.7g) の溶液に ODA (1.497g=7.476 ミリモル) を加える。100° で 3.75hr N_2 中で加熱攪拌する。反応液の色は黄色から暗赤色に変わる。粘性の反応液を 200ml のメタノール中に注ぎポリマーを沈殿させる。濾別しメタノールで良く洗い 90° で乾燥する。収量=3.922g (収率=98%)。

$\eta_{\text{inh}}=1.99\text{dl/g}$ (CHCl_3 中 0.5wt %, 25°)

このポリマーの生成中の粘度向上の様子および TGA グラフは次のようである。

100° でメタクレゾール中 20% 成分濃度での加熱時間

1,4-PPPO と他の $\text{H}_2\text{N-A-NH}_2$ および 1,3-PPPO と $\text{H}_2\text{N-Ar-NH}_2$ との反応によるポリ(エナミノケトン)についても研究しているがそのデータは上述の 1,4-PPPO~ODA ポリマーと類似である。

また、このポリマーを CHCl_3 溶液としガラスプレートにフィルムをキャストしたフィルムについて、抗張力 = 12400psi, (26°), 7110psi (93°); tensile modulus = 397000psi (26°), 329000psi (93°); 伸び = 4 % (26°, 93° 共に)であることを示している。

以上のように高子量の良質のポリマー(無色ではない)が得られることは注目すべきことである。

2.2. ポリ(エナミノニトリル)³⁾ 耐熱性が良くて芳香族ポリイミドのように加工性の悪くない新しいポリマー、ポリ(エナミノニトリル)を J. A. Moore が研究している。

ポリ(エナミノエステル)について A. Moore はすでに研究結果を発表した。しかしこのものでは硬化のときにアルコールが揮発成分として出るので目的に副わないものである。[*Macromolecules*, **8**, 121 (1975); *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 3029 (1980); **21**, 1305 (1983)]。

今回次の合成でポリ(エナミノニトリル)で研究を達成した。

ポリ(エナミノニトリル) (可溶性)

(1) ポリマーが生成したところで水中に注いでこれを沈殿させ、もう一度 DMF に溶かしメタノール中に注いで再沈殿し、100°, 減圧で乾燥して 65 % の収率で (1) を得た。

DMF 中, 25° での $[\eta] = 0.84\text{dl/g}$

(1) は黄緑色で非プロトン極性溶剤に可溶であり、DMF からキャストしたフィルムは透明強靱である。

この TGA グラフからわかるようにこの (1) の耐熱性は極めて良好である。

また、この (1) ポリマーの N_2 中, 400°, 500° での定温劣化テストのグラフは次のようである。

始め少しの低分子量体が放出される。その後は 700 分後も変化しない。また (1) の IR, NMR は次のモデル化合物と同じである。

この(1)を350°に加熱したときのIRでしらべると(色は橙色に変わる,そして不溶化する)エナミンのN-Hの吸収(3200cm⁻¹)が消え, C≡Nの吸収(2205cm⁻¹)が弱くなり, 新しい3450, 3500cm⁻¹に新吸収が現われ次第に(2)の4-アミノキノリンポリマーとなることが判る。(1)のDSCサーモグラムは次のようである。362°の変化[(1)→(2)となる]は二回目の△で現われない。次のモデル化合物の変化と同じである。

2.3. アルキレンジオキシ基を持つポリフェニルキノキサリン⁴⁾

ポリフェニルキノキサリン(PPQ)は耐熱性の良いポリマーの1種としてよく知られているポリマーであるがその加工性が悪い欠点を持っている。これを改良するために主鎖の中にアルキレンジオキシ基[-O-(CH₂)_x-O-]を導入したポリマーを合成している。

原料:

のフリース転位反応(AlCl₃ 使用)で

を合成。

収率 61 %, mp=144-148°

Br(CH₂)_xBr は Aldrich 品

は市販品を少量の Na₂S₂O₄ を含む水より2回再結晶する。淡黄色, mp=174-176°。

合成コース:

ポリキノキサリンの合成:

室温で4hr 攪拌, 次に120-140°で2hr 加熱後, メタノール中に注いでポリマーを沈殿, 濾別, メタノール中でボイルし再び濾別, 200°, 減圧で乾燥する。収率≒100 %

このポリマー(PPQ)はCHCl₃/m-クレゾールに約14 % conc. まで可溶でフィルムを容易に作ることができる。

その他のポリマーの物性は次のようである。

PPQ	<i>x</i>	η_{inh}	T _g (DSC)	抗張力(室温)	伸び(室温)
(a)	2	0.82	241°C	—	—
(b)	3	1.05	238°	14.3×10 ³ psi	7.3%
(c)	4	0.93	220°	14.4×10 ³ psi	8.1%
(d)	5	1.14	212°	12.9×10 ³ psi	10.7%
(e)	6	1.50	203°	12.9×10 ³ psi	10.7%

η_{inh} : CHCl₃ 0.5% 溶液, 25°, dl/g

その他の物性, 合成条件の詳細は原文参照

この PPQ レジンは接着性もすぐれている。

2.4. ポリベンゾオキサジノンの合成⁵⁾

これらは既知の化合物[N. Yoda, *J. Polym. Sci. (B)*, 4, 551 (1966), および E. I. Khofbaver, *C. A.*, 74, 125086s (1971)]

の如きジカルボン酸クロリドとを先ず DMAA 中, 25° でピリジンの存在下で反応させてジアミク酸とし, 次に DMAA 中ピリジンの存在下 (Ac)₂O とリフラックスして閉環して標題のポリマーとしている。

ポリマーの収率=60~70%, η_{inh} =0.15~0.22dl/g (0.2g/100ml, DMAA 中, 30°)。TGA テスト (air 中) 300~400° で重量損失を起し始め特に耐熱性とは言えぬ。conc. H₂SO₄, CF₃COOH, DMAA に可溶である。

2.5. 2,3,5,6-テトラアミノ-*p*-ベンゾキノンとピロメリット酸とからピロン系ポリマーの合成⁶⁾

有機溶剤に不溶, conc. H₂SO₄, CH₃SO₃H に一部溶けるのみ。このピロンポリマーの TGA テストは次のようである。

を用いても同じく耐熱性ポリマーを合成している。

2.6. ビスマレイミドベンゾオキサゾールおよびビスシトラコンイミドベンゾオキサゾールのポリマー⁷⁾

5-maleimido-2-(*p*-maleimidophenyl)-benzoxazole

および

5-Citraconimido-2-(*p*-citraconimidophenyl)-benzoxazole

上のように合成した(a), (b), (c), (d)を加熱すると重合してポリマーとなる。その様子をDSCでしらべた結果は次のようである,

できたポリマーの TGA テストは次のようである。
ただし,

以上のように(a), (b), (c), (d)のポリマーの耐熱安定性は極めて良いことが判る。

2.7. 耐熱性ポリマーの原料の合成例⁸⁾

N₂ 中室温で 5hr 攪拌し, 次に 2NaqHCl 中に注ぎ, 沈殿を汙別洗浄, アセトニトリルから再結晶

収率 = 98%
mp = 268°

同じく

2.8. フェニル置換のポリ(*p*-フェニレンビニレン)⁹⁾

合成:

(1)の合成: トルエン (184g=2.0 モル) + $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ (281g=2.0 モル) + ZnCl_2 (5g) の混合物を $120^\circ \rightarrow 190^\circ$ で 10hr 加熱し生成物を蒸留して $190^\circ/27$ ミリバールのフラクションを採取, 再結晶して (1) を得る。収率=52% mp=57°。

(2)の合成: (1) (196g=1.0 モル) + PCl_5 (208g=1.0 モル) をホモゲナイズし時々攪拌下に加熱し, さらに 100° で 1hr 加熱し POCl_3 を留去する。残った油状物が粗の (2) でこれをそのまま、重合に供す。

(2)→(3)の重合法: (A)法: 粗の (2) (312g=0.85 モル) を 350ml の *o*-ジクロロベンゼンに溶かし, 135ml のピリジン (約 1.7 モル) を加え, 30 分で 150° まで加熱昇温し, さらに 30 分で 170°C まで昇温し, 冷し, アセトン中に注いでポリマーを沈殿させ, 濾別し, メタノール次に水で洗い, 再びトルエンに溶かしメタノール中に注いで沈殿させ, 乾燥する。

収率=50% (76g), $\overline{\text{Mn}}=11700$

(B)法: 粗の (2) (25.1g) を $200 \rightarrow 300^\circ$ に 30 分で加熱昇温し, 300° で 75 分間加熱, HCl の発生が止まってか

ら冷し, CHCl_3 に溶かし, アセトン中に注いでポリマーを沈殿させ ochre-色 (黄土色) のポリマーを得た。収率=57%, $\overline{\text{Mn}}=6300$

(A)法で得られたポリマーは輝黄色で強く蛍光を放ち, トルエン, CHCl_3 , THF, DMSO に可溶で, 透明なフィルムにすることができる。Tg=200°, TGA グラフは上のようなものである。耐熱性は

よりすぐれている。N₂ 中 800° でのチャール収率は 62% である。このポリマーのフィルムの電導性は $\sigma = 10^{-15} \text{Scm}^{-1}$ であるが, SbCl_5 ガスでドーブすると $\sigma = 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ となり, このポリマーは電気写真記録材料に供し得る。DDR, 230963 (1985)

2.9. ポリコハク酸イミドの合成¹⁰⁾

原料合成コース:

$H_2N-Ar-NH_2$:

他に

および $H_2N(CH_2)_6NH_2$ (HMDA) も用いてポリイミドを作っている。

(2a) ($R=H$) は既知の化合物である。(2)→(3)の処法, (2a) (32.4g = 0.1 モル) + NaCN (19.6g = 0.4 モル) + 400ml の 50% aq. C_2H_5OH の混合溶液を 1.5hr 攪拌し, 赤褐色反応液を conc. HCl で酸性にすると (3a) が黄色油として分離してくる。これに 200ml の conc. HCl + 10ml の酢酸を加えて 10hr リフラックスすると (4a) が白色沈殿として析出する。収量 = 30.1g (収率 = 97%) この (4a) (9.3g = 0.03 モル) を 20ml の無水酢酸と 2hr リフラックスし, 精製して (1a) を 7.1g (収率 = 88%) 得る。mp = 183~185°。

ポリイミドの合成法: $C_6H_5C_2H_5$ (150ml) 中に (1a) (41g = 0.15 モル) + ODA (30g = 0.15 モル) + 無水フタル酸 (0.29g = 0.00199 モル) + *m*-クレゾール (450ml) を混じ N_2 中, 水-エチルベンゼンの共沸物を系外に留去しつつ 3.5hr リフラックスし, 冷し, メタノール中に注いでポリイミドを沈殿, 分離して 140° で 20hr 乾燥する。収量 = 95.9% (63g)。

$\eta_{inh} = 0.63 \text{ dl/g}$ (NMP 中 0.5% 溶液, 25°)。外の場合も合成法は同じ, ポリマーの収率は 90% 前後である。ODA, MDA のときに高分子量のポリイミドが得られ, 他のジアミンでは η_{inh} 小である。

(1a)~ODA	$\eta_{inh} = 0.63$	$T_g = 275^\circ$
(1a)~MDA	0.84	278°
(1b)~ODA	1.00	250°
(1a)~MPDA	0.38	285°

TGA テストの分解の開始温度

(1b)~ODA	空気中 430°C	N_2 中 515°
(1a)~ODA	400°	465°
	400°	—

機械的性質:	(1a)~ODA	(1a)~MDA	ポリカーボネート
Tg	275°C	278°	150°C
抗張力 (at break)	12100psi	9000psi	7900psi
伸び (%)	27 %	65.5%	5.7%
弾性率	$3.35 \times 10^5 \text{ psi}$	$3.45 \times 10^5 \text{ psi}$	$2.78 \times 10^5 \text{ psi}$
Izod impact strg. (ft-lb/inch)	17.6	12.0	21.3

以上の如くかなり良い性質のポリマーが得られる。

なお、以上紹介したポリコハク酸イミドの原料合成には次の A. Citterio の合成法も用い得るものと考えられる¹¹⁾。

マレイン酸, フマル酸のアリール化の新方法

(A)法: CH_3COONa (3.28g) (40 ミリモル) を TiCl_3 の水溶液 (1.19M, 33.6ml) と 10° で合し, この上にマレイン酸 (またはフマル酸) (20 ミリモル) + アセトン (50ml) の溶液を $0\sim 5^\circ$ で加え, 次に冷浴をとり, この上に ArN_2BF_4 の固体 (4.25g = 20 ミリモル) を 1.5hr かけて加える。 N_2 の放出が 15~40 分で終る。そこで減圧で 40ml まで濃縮し, 30ml $\times$ 4 のエーテルで抽出する。エーテル抽出液を飽和食塩水溶液で洗い乾燥してエーテ

ルを留去し, 残部を精製する。

(B)法: 無水マレイン酸 (1.72g = 20 ミリモル) を冷却下に 4N aq. NaOH (10ml) と合しマレイン酸ナトリウム塩としこれを TiCl_3 水溶液 (1.25 モル/l, 32ml) と C-5 $^\circ$ で合しアセトン (50ml) を加え, 冷却浴を外し,

(4.52g = 20 ミリモル) を 2hr かけて加え, 20° で 2hr 攪拌する。60ml まで濃縮し処理して生成物を捕集する。3.2g (収率 = 70%)

ArN_2Cl の水溶液の例は示されていないがこれを用いてもよいと述べられている。

X: COOH , COOCH_3 , CN , CONH_2 などについてシス (マレイン酸), トランス (フマル酸) の例が示されていて (A), (B) の収率が示されているが, 結果は大差なく収率はいずれも約 70% である。

2.10. エレクトロンビームの照射を受けても変質劣化しない合成レジン, 全芳香族系ポリエーテル-スルホン¹²⁾

このようにしてできる全芳香族系ポリエーテル・スルホンレジンが放射線照射に対して抵抗性のあることを認

めている。ビスフェノール A の如く $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ の部分を持つ

ビスフェノールはこの抵抗性が小さい。

ビスフェノールとヒドロキノンとの配合比を変えてポリマーを合成しているが合成条件は次のようである。塩基としては K_2CO_3 , 溶媒としては NMP が最も良いこと

を認めた上の処法である。ビスフェノール (0.05 モル) + ヒドロキノン (0.05 モル) +

$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ (0.1 モル) + NMP で 200ml とし 100ml のトルエンを加え, 0.135 モル (18g) の K_2CO_3 (30~40% 過剰) を加え, $140\sim 150^\circ$ に加熱し水をトルエンと共に共沸で系外に出す, さらにトルエンを留去し $190\sim 195^\circ$ で 1hr 加熱し, 200ml の NMP を加えてうすめ無機物を濾別し, メタノールを加えてポリマーを沈殿させる。

ビスフェノール/ヒドロキノン	$[\eta]$ NMP 中, 25°	Tg
100/0 (モル比)	1.0	232°C
90/10	0.79	227°
75/25	0.67	220°
60/40	1.43	227°
50/50	0.71	217°
40/60	1.37	227°
25/75	0.72	212°
10/90	1.0	215°
0/100	1.40	217°

2.11. 2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンとアジピン酸からのポリエステル¹³⁾

2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンは

Milliken 社品を精製して使用、純度>99.7%。91.6%まで equatorial-equatorial 体である。ポリエステル化の触媒をスクリーニングにかけて M&T Chem. Co. の商品名 Tascat 4100 が最良であることを認めている。この触媒は *n*-butylhydroxyoxostannane である。

両成分を混じ 190° から徐々に昇温、230°, 0.18mmHg の最終加熱縮合でポリエステルを作っている。

得られたポリエステルは $\eta_{inh}=0.59$, $\overline{M}_w=53,000$, $\overline{M}_n=20,000$, $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}=2.6$, $T_{melt}=200^\circ\text{C}$, $T_g=75^\circ\text{C}$ で特徴は衝撃強度が 22ft-lbs/inch で、この値が極めて良い点である。

2.12. メチレンブリッジを持つ芳香族系ポリエステル¹⁴⁾

として次のジカルボン酸クロリドを用いている。

これらとビスフェノール A その他

との組み合わせのポリエステルを合成し、夫々強靱可撓性ポリエステルを得ている。

一般に *m*-体で T_g が低下し、その代りに加工性が良くなることを認めている。

これらのポリエステルを溶解して電子線照射を行うと $-\text{CH}_2-$ 間に架橋結合が起ることを認めている。

2.13. ビス(*m*-アミノフェニル)メチルホスフィンオキシドによるエポキシレジン硬化¹⁵⁾

この硬化剤で DGEBA を硬化した場合と

(DDS) で硬化した場合と硬化レジンとを比較し、BAPO の方が DDS より優れた硬化レジンとなることを確めている。

また、ガラス繊維織物をラミネートした製品についても同様の結果を得ている。

DGEBA に対し BAPO は 34~35phr 用いるのが良いことが計算的に求められるが実験では若干 BAPO の量を変えて硬化している。

硬化法：2g の DGEBA+ジアミン+約 5% のメチルエチルケトン (稀釈剤) の混合物を Al 皿に入れ空気オーブン中で加熱する。

BAPO の場合：175±5°C で 2hr

DDS の場合：185±5°C で 2hr

ガラス織物のラミネートの作り方：

200g/m² のガラス織物を 5"×5" に切ったものに (DGEBA+35phr BAPO+30wt% のメチルエチルケトン) をコートし空気中室温で乾燥し空気流通オーブン中 30 分間 100° に加熱する、次のこのガラス織物を 8 枚重ねスチール板間にはさみ 10kg/cm² の圧を加え 100° で 1hr, さらに 20kg/cm² の圧下 140° で 4hr 加熱、最後に 180°C で 4hr ポストキュアする。

以上の硬化レジンおよびラミネートについて物性を測定している。TGA テスト: N_2 中, BAPO 35phr 使用の硬化レジン

分解開始温度 = 394° , $T_{max} = 415^\circ$, 650° でのチャール収率 = 51%

ガラス織布ラミネート

	BAPO	DDS
レジン含量	24.5%	25.7%
LOI	39.8	25.6
Flexural 強度	621.1MN/m ²	448.4MN/m ²
剪断強度	53.5MN/m ²	42.5MN/m ²

その他のデータは省略するが BAPO の方が DDS よりすぐれた硬化剤であることが判る。BAPO の硬化レジン は 185° で 100hr 加熱劣化テストにかけてもその物性は劣化しない。

ただし 100° の水中に 100~200hr 浸漬すると前断強度がかなり低下する。

3. 電導性ポリマーの若干の新例

3.1. ポリ(1, 4-ナフタレンビニレン) 加工性の良い電導性ポリマー¹⁶⁾

ポリ(p-フェニレンビニレン)についてはついは S. Antoun (Polymer Bulletin, 15, 181 (1986) 参照)

電気伝導性でフィルムに加工しやすいポリマーの開発研究が近年研究の目標になっている。S. Antoun の研究もこの目標に向って成功した例である。

合成コース:

(a) と当量の NaOH とを -5° で水中で混じて (b) のポリマーができる。透明な粘い (b) の溶液が得られる。この (b) の水溶液は淡青色の蛍光を放つ。それはすでにこの段階でポリマー中に (c) のビニレン構造の部分が少し出来ているためである。NaOH との反応温度が高いと (c) の生成傾向が大となる。

(b) の水溶液を透析 (dialysis) にかけて低分子量体を除去する。そしてガラス板上にフィルムを形成する (減圧で水を除去して) フィルムの色は黄~橙色である。

次に (b) → (c) とするためにこのフィルムを 300, 350° で 10^{-2} torr 以下の減圧で加熱する。すると透明赤色で若干脆いフィルムが得られ、その S 含量は 0.1 % 以下で殆んど完全に (c) となる。この (b) → (c) の化学変化 (エリミネーション) は相当するポリ (p-フェニレンビニレン) の場合よりも起り易い。この (c) のフィルムの IR をしらべると 970cm^{-1} にトランス-CH=CH-の強い吸収が認められる。このフィルムに AsF₅, I₂ の蒸気を吸収 (dope) させその電導性を測定すると次のようである。

dope してない (c) フィルムの電導性 = $10^{-13}\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$

dopant	(b) → (c) の温度	σ : 電導性 (Ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
AsF ₅	300°	3.2×10^{-2}
〃	350°	5.3×10^{-6}
I ₂	300°	$1.6 \times 10^{-5} (*)$
〃	350°	$0.7 \times 10^{-6} (**)$

(*) のとき フィルムの重量増加 = 10.7%

(**) のとき 〃 〃 = 4.9%

300° でエリミネートしたものの方が 350° の場合より σ が大である。それは 350° では副反応が起るためと考えられる。ドーパントとしては AsF₅ の方が I₂ より大きい σ を与える。ポリ (p-フェニレンビニレン) では I₂ のドーパントとしての効果は認められなかったがナフタレン系では I₂ ドーパントの効果はかなり良く達せられ、かつこれを空気中室温で放置してもその σ の減少は少しである。この点はポリアセチレン~I₂ のときよりはすぐれている。

3.2. 高電導性の可溶性の加工性の良いポリ(3-アルキルチオフェン)¹⁷⁾

チオフェン自身のポリマーは今までによく研究されているが、ポリ(2,5-チオフェン)は溶剤に不溶でメルト

もしない即ち加工性が悪い欠点を有している。

K. J. Jen らはポリ(3-アルキルチオフェン)が溶剤に可溶性で溶液からのフィルムへの加工性が良く、そのフィルムをドーブすると高い電気伝導性のフィルムの得られることを見出した。

Alkyl: C_2H_5 , $n-C_4H_9$, $n-C_8H_{17}$ および 3, 4-ジメチルチオフェンは M. Kumada [*Tetrahedron*, **38**, 3347 (1982)] の方法で合成した。次に J. Barker 法 [*Syn. Commun.*, **5**, 59 (1975)] で

を作り、この 2,5-ジヨード-3-アルキルチオフェンを Grignard ~ Ni-触媒カップリング法 [M. Kobayashi, *Syn. Metals*, **9**, 77 (1984)] で重合して

ポリマーを合成した。また、 $3-CH_3 \sim 3-n-Bu$; $3-CH_3 \sim 3-n-C_8H_{17}$ チオフェンのコポリマーも合成した。3位のアルキルが C_4H_9 以上のポリマーは THF, ニトロプロパン, トルエン, キシレン, CH_2Cl_2 , アニソール, ニトロベンゼン, C_6H_5CN に可溶である。

平均分子量=3000~8000 の非結晶性のポリマーを得た。

のコポリマーを作ると分子量 ≈ 35000 , $dp \approx 300$ の良い性質のフィルムを作ることができる。3- CH_3 -体の含量が大となると室温における溶剤への溶解度は減少し、 T_g は高くなる。3- $n-C_4H_9$ -チオフェンのホモポリマーの $T_g = 48^\circ$ で 3- $n-C_4H_9$ -チオフェン $\sim$ 3- CH_3 -チオフェンの 1:1 コポリマーの $T_g = 60^\circ$, 3-メチルチオフェンのホモポリマーの T_g は 145° である、この両者の 1:1 コポリマーのトルエン溶液から機械的性質の良いフィルムをキャストすることができる。

その $38 \mu m$ の厚さのフィルムを室温で $FeCl_3$ の $CH_3NO_2 \sim$ トルエン ($^{85}/_{15}$) 溶液でドーブすると $50 \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ の電導性を持つフィルムとなる。(*)

ポリマー	Dopant	電気伝導性
		$300^\circ K (27^\circ C), \text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
3-メチルチオフェン	$I_2 \left(\frac{0.09 \text{ モル}}{\text{モノマー unit}} \right)$	3
〃	$NOBF_4$	4
〃	$NOPF_6$	4
〃	$NOSbF_6 \left(\frac{0.15 \text{ モル}}{\text{モノマー unit}} \right)$	3
3-エチルチオフェン	I_2	3
3- $n-C_4H_9$ チオフェン	I_2	4

✓ dopant が BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , $FeCl_4^-$, I_3^- の如きハロゲン化アニオンのときは、dopant から加熱によって BF_3 , PF_5 , SbF_5 , $FeCl_3$, I_2 が放出されてその対熱安定性は必ずしも良くない。

3.3. 電気伝導性ポリマー¹⁸⁾

4, 4'-ビス(3, 4-ジシアノフェノキシ)-ビフェニル(A)に少量のアミノ化合物を加えて加熱してポリマーとし、さらにアルゴン気中で高温で加熱して行くと C-リッチのポリマー(チャール)となり電導性を持つポリマーとなることを認めている。

(A) の合成法 (a)

(9.7g=0.056 モル) 無水 DMSO (60ml) の混合物の上に室温で攪拌しつつ無水 K_2CO_3 (9.6g=0.07 モル) を 1/3 ずつ 2hr 毎に加え、さらに 18hr 攪拌する。次に稀 HCl (200ml) 中に徐々に注入し沈殿を汙別水洗、乾燥する。アセトン/水より再結晶、1211.2g の (A) を得、 $mp =$

(*) この良いフィルムを室温で 10 ヶ月放置するとその電気伝導性は $16 \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ に低下する。100°C ではもっと速かに電気伝導性が低下する。

232~235°C, 収率=95%。(b)5gの4,4'-ビスフェノール+50% aq. KOH (KOH=0.054 モル)+DMSO (60ml)+トルエン (30ml)を混合し, 水-トルエンを共沸で留去しつつ4hr リフラックス, トルエンを留去し, 次に4-ニトロフタロニトリル (9.6g=0.055 モル)を室温で加えてきた暗色液を200mlの稀 HCl 中に注ぎ, (A)を単離する。

11.6g (収率=98%), mp=230~232°。次に (A) に

温度	雰囲気	時間	電気伝導性(S/cm)
300°	空气中	24hr	$<10^{-8}$
400°	アルゴン中	24hr	$<10^{-8}$
500°	〃	24hr	10^{-8}
600°	〃	24hr	2.7×10^{-2}
700°	〃	24hr	1.5×10^{-1}
800°	〃	24hr	6.7×10
900°	〃	24hr	2.7×10^2

4. 光学活性側鎖を持つポリマー

4.1. 不斉合成の助剤としてのペンダントに光学活性基を持つ架橋されたアクリレートコポリマー¹⁹⁾

この標題に関する研究例はすでに多い。本研究で(1)

(L)-1-アクリロイル-2-メトキシメチルピロリジンを光学活性母体として用い, (2)*N*-メチル-*N*-アクリロイル-*p*-アミノベンズアルデヒドエチレンアセタールを共重合成分として用い, (3)

N,N'-ジメチル-エチレン-ビスアクリルアミドを架橋剤としてコポリマーを作っている。

(1)は油状化合物で $[\alpha]_D = -62^\circ$, (L)-プロリノールから定量的収率で合成できる。

共重合法: (1) (88.3 ミリモル) + (2) (33.3 ミリモル) + (3) (12.8 ミリモル) + pH=7.6 に緩衝した水 (100ml) の溶液に過硫酸アンモニウムを重合イニシエーターとして加え, 室温で攪拌し, 架橋不溶となったポリマーを濾別

し, 水洗し, 次にエチレンアセタールを20°で5% H_2SO_4 で6hr ダイジェストして外し, 水, アルコールエーテルで順次洗い P_2O_5 上減圧下20°で乾燥する。収量20g, 架橋率9%, 1.1meq/gのCHO基を有している。

作ったポリマーの構造

次にこのコポリマー(4) (7g) + *t*-ブチルグリシネート $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOBu}(t)$ (3g=23meq.) と無水のベンゼン中で $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 存在下に2hr リフラックスして水を共沸で留去して(5)の Schiff ベースを作る。

この(5)をTHF中でスラリーと-78°で8meq.のLDAを加え, 2hr後に8meq.のアルキルハライドを-78°で加え, -78°で2hr攪拌後1NHClで(100ml)処理してから濾過する。

(4) を汙別し水洗する。

(フィルトレート+洗水)を減圧で濃縮し

R
 $(S) - \text{CH}_3\text{N} - \text{CH} - \text{COOH}$ (6) を得る。

RX	(6)	収率 (%)	ee (%)
CH_3I	アラニン	58	61
$(\text{CH}_3)_2\text{CHI}$	バリン	62	63
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	フェニルアラニン	53	57

回収(4)は再使用できる。

以上のようにポリマーの光学活性点(*)と

と若干離れているがそれでも不斉合成が可能である。さらに収率の向上, ee値の向上に向けて研究を続けている。

4.2. L-プロリンをペンダントに持つポリビニルピリジンの合成²⁰⁾

アミノ酸などのラセミ体を分割する作用のあるポリマーを目的とした研究であるが, 単に合成結果のみが示されている。

合成コース:

先ず 500ml のオートクレーブ中で 119g (1 モル) の 2-メチル-5-ビニルピリジンと 110g (1.23 モル) のピリジンと 51g の 37 % aq. CH_2O と 3g のヒドロキノン(重合防止剤)の混合物を 130° で 3hr 加熱し, 冷却, オートクレーブよりとり出し蒸留する。先ず約 50g の 2-メチル-5-ビニルピリジンが未反応で回収される。次に 26g の 2-(β -ヒドロキシエチル)-5-ビニルピリジンが得られる。収率=16.7%。

次にこのもの 59g+2.95g の NaOH +120mg のヒドロキノンの混合物を 10mmHg の減圧で 100°C に加熱して先ず水+2,5-ジビニルピリジンの共沸混合物が留出し次に粗の 2,5-ジビニルピリジンが留出する。

この両フラクションを合し, KOH で脱水し 44g (収率=85%) の

を得, 次に 7.7g (0.0538 モル) の L-プロリンのエチルエステル+0.048 モルの上に得た 2,5-ジビニルピリジン (5~6% の水を含んでいるのでその 6.7g) を合し, これに触媒の CH_3COOH (0.01 モル) を加え, 空気を N_2 でバージし $95\sim 100^\circ$ で 3hr 加熱してマイケル付加を起こさせる。冷却しイソプロピルエーテルに溶かし固形物を遠心分離し, 30ml の容積としクロマトグラフィーカラムに通す。このカラムは長さ 150cm, 内径 4.7cm でこの中にスチレン~DVB のコポリマーゲル ($\phi=10\mu\text{m}$, 孔の大きさ=100Å) を詰めておく, すると二つのバンド

に分かれ、その1つから1.5gのジビニルピリジン、もう一つのバンドがマイケル付加物

である。収率=75%

次にこれをAIBNで重合する。

分子量=30,000~60,000 ポリマーの収率=50%。

吸湿性の大きなポリマーであり $[\alpha]_D^{25} = -60^\circ$ である。

(昭和62年2月10日受理)

文 献

- 1) R. G. Bass, *J. Polym. Sci. (A), Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2279 (1986)
- 2) J. P. Pavlisko, *ibid.*, **20**, 3077 (1982)
- 3) J. A. Moore, *Macromolecules*, **19**, 2667 (1986)
- 4) S. J. Havens, *J. Appl. Poly. Sci.*, **32**, 5957 (1986)
- 5) P. Subramanian, *J. Poly. Sci. (A), Poly. Chem. Ed.*, **24**, 2553 (1986)
- 6) G. P. Karayannidis, *J. Macromol. Sci.*, **A23**, 157 (1986)
- 7) C. R. R. Nair, *J. Poly. Sci. (A), Poly. Chem. Ed.*, **24**, 1109 (1986)
- 8) N. Achar, *ibid.*, **24**, 1997 (1986)
- 9) H. H. Hörhold, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, **7**, 613 (1986) および J. Opfermann, *Ang. Makromol. Chem.*, **142**, 91 (1986)
- 10) E. P. Woo, *J. Poly. Sci. (A), Poly. Chem. Ed.*, **24**, 2823 (1986)
- 11) A. Citterio, *Synthesis*, **1986**, 308
- 12) J. L. Hedrick, *J. Poly. Sci. (A), Poly. Chem. Ed.*, **24**, 287 (1986)
- 13) R. G. Gaughan, *ibid.*, **24**, 419 (1986)
- 14) S. J. Havens, *ibid.*, **24**, 901 (1986)
- 15) I. K. Varma, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A23**, 19 (1986)
- 16) S. Antoun, *J. Poly. Sci., Poly. Lett. Ed.*, **24**, 503 (1986)
- 17) K. Y. Jen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1346
- 18) T. M. Keller, *J. Poly. Sci., Poly. Lett. Ed.*, **24**, 211 (1986)
- 19) J. Daunis, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4303 (1986)
- 20) D. Charmot, *J. Poly. Sci., Poly. Lett. Ed.*, **24**, 59 (1986)

「カラーケミカル事典」の刊行予定と 会員特価のお知らせ

有機合成化学協会では、「カラーケミカル事典」を近く発行することになりました(1988年3月発行予定)。

本事典は、本協会が発行した「染料便覧」を発展させたもので、最近の機能性色素の発展を、広く捉えた、初めての総合事典です。

その分野は、基礎概念をはじめ、エレクトロニクス、情報記録、環境クロミズム、写真、エネルギー、バイオメディカル、食品・化粧品、染料、顔料、特殊着色用と広範囲に渡っております。

本事典は、機能性色素を中心とした、中項目主義の事典であり、企業・研究機関における色素関連の開発・応用研究に携わる技術者・研究者の常備書として、大いに役立つものと確信しています。

会員各位の本事典の購入に際しては、下記の通り会員特典を設けておりますので、ご利用下さい。

◎会員特価 22,500円(定価 25,000円)

申込方法 申し込方法は、追って会告欄にてご案内申し上げます。

◎問い合わせ先 (株)シーエムシー

〒101 千代田区内神田1-5-4 ミヤコビル

Tel. 03-293-2065; FAX 03-293-2069