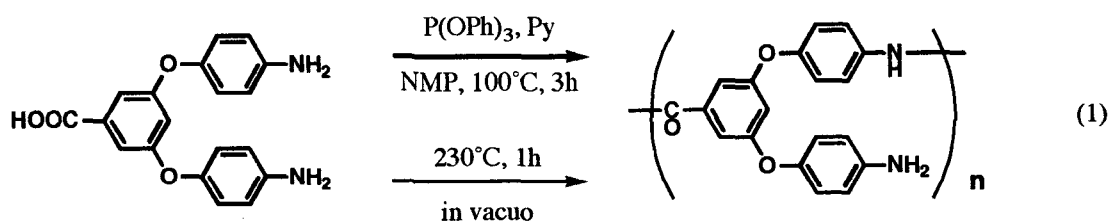


1 緒言

デンドリマー(dendrimer)、高分枝高分子(hyperbranched polymer)など高度に枝分かれした分子はその特異な形状、性質により近年注目されている。デンドリマーは構造が完全に制御できる反面、合成には多段階反応(一般に保護、脱保護反応)が必要とされる。一方、高分枝高分子は AB_n 型分子の一段階重合により合成されるため、大量合成も容易である。高分枝高分子はデンドリマー類似の性質(粘度、溶解性、熱特性、非晶性など)を示すことがすでに報告されている。本講演では、 AB_2 型モノマーの一段階重合による高分枝芳香族ポリアミド、高分枝芳香族ポリエステル合成を中心にその特徴、問題点などを整理するとともに、最近我々が行っている新しい合成法(A_2 型と B_3 型モノマーの重合)についても紹介する。

2 AB_2 型モノマーの一段階重合

2-1) ポリアミド



カルボン酸基を1(A)、アミノ基を2個(B)有するモノマーを合成し、リン酸系縮合剤を用いた直接重縮合、あるいは加熱熔融重縮合により高分枝芳香族ポリアミドを合成した(eq. 1)。

直接重縮合では、固有粘度0.19dL/g (DMF中、30°C)でGPCによる重量平均分子量は4万7千の重合体が定量的に得られた。赤外吸収スペクトル、 1H 、 ^{13}C NMRより、カルボン酸基の消失、アミド結

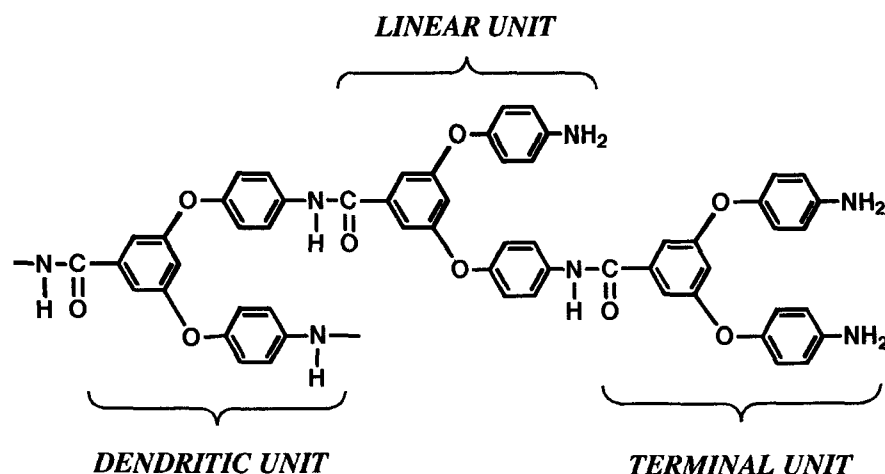


Fig. 1 Structure of the resulting polymer from 3,5-bis(4-aminophenoxy)benzoic acid.

$$\text{DB (\%)} = \frac{\Sigma (\text{No. of Dendritic Units}) + \Sigma (\text{No. of Terminal units})}{\Sigma (\text{No. of Total Units})} \times 100 \quad (2)$$

合の生成、末端アミノ基の存在を確認した。生成重合体中に含まれる三種の構造(デンドリティック部、末端部、直鎖部)をFig. 1に示す。¹³C NMRの積分比より算出した分岐度(eq. 2)は48%であった。

加熱熔融重縮合では、収率はやや低下したものの(75%程度)、固有粘度、分子量とも溶液重合と同等の重合体を得られた。生成重合体の赤外吸収スペクトル、¹H、¹³C NMRスペクトルは溶液重合から得られたものと一致し、分岐度は50%であった。芳香族アミンは脂肪族に比べて求核性が低いので、一般に加熱熔融重縮合は困難とされている。本重合ではAB₂型モノマーを用いることで官能基の比率が1:2となり成長反応が加速されたと考えられるが、詳細については現在検討中である。

生成重合体のガラス転移温度はどちらも200℃であり、非プロトン性極性溶媒、メキシエタノール等の有機溶媒に可溶であった。

生成重合体中には多くの未反応アミノ基が残っているので、これを化学修飾することで、重合体の性質を制御することができる。4-ニトロ安息香酸クロリドを用いてエンドキャップ反応を行ったところ、ほぼ定量的に末端アミノ基をアミド結合に変換することができた。エンドキャップすることによりガラス転移温度は20℃上昇し、THFに対する溶解性が向上した。

2-2) ポリエステル

パラジウム触媒による一酸化炭素挿入反応により高分枝芳香族ポリエステルを合成した(eq. 3)。触媒としてPdCl₂(PPh₃)₂、塩基としてDBU、溶媒として非プロトン性極性溶媒(NMP、DMAc)、クロロベンゼン、あるいはトルエンを用いたとき、重合は一酸化炭素の吸収を伴って速やかに進行した。生成重合体のIRスペクトルからエステルのカルボニルに相当する吸収(1744 cm⁻¹)が確認された。一酸化炭素吸収が停止するまで重合を行った場合、生成重合体の一部溶媒不溶となったため、重合後期にフェノール、またはm-クレゾールを加えてエンドキャップしたポリマーを合成し、分子量を算出した

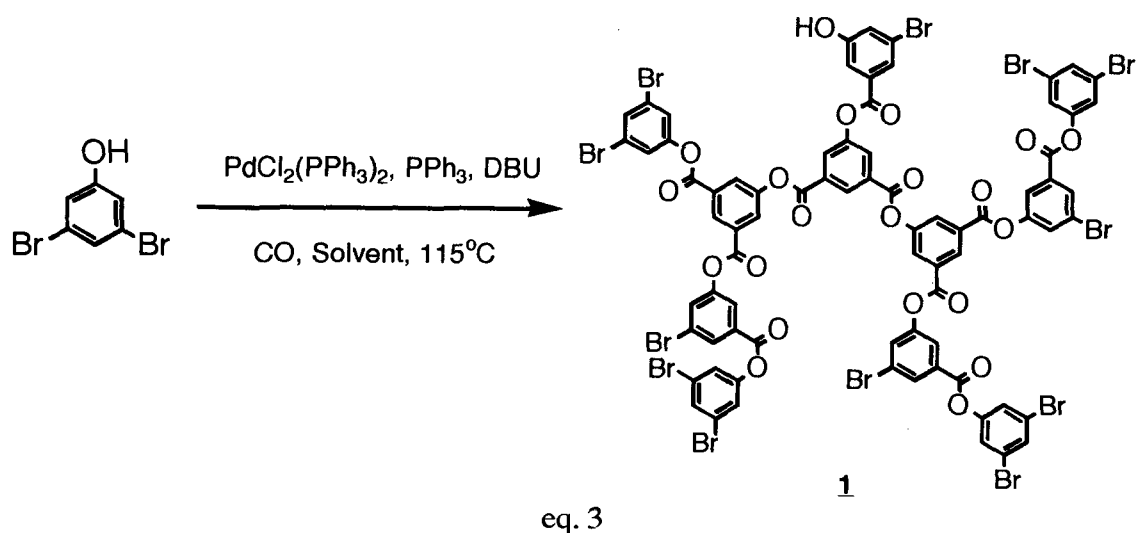


Table 1 Molecular weight of hyperbranched polyesters from 3,5-dibromophenol (AB₂).

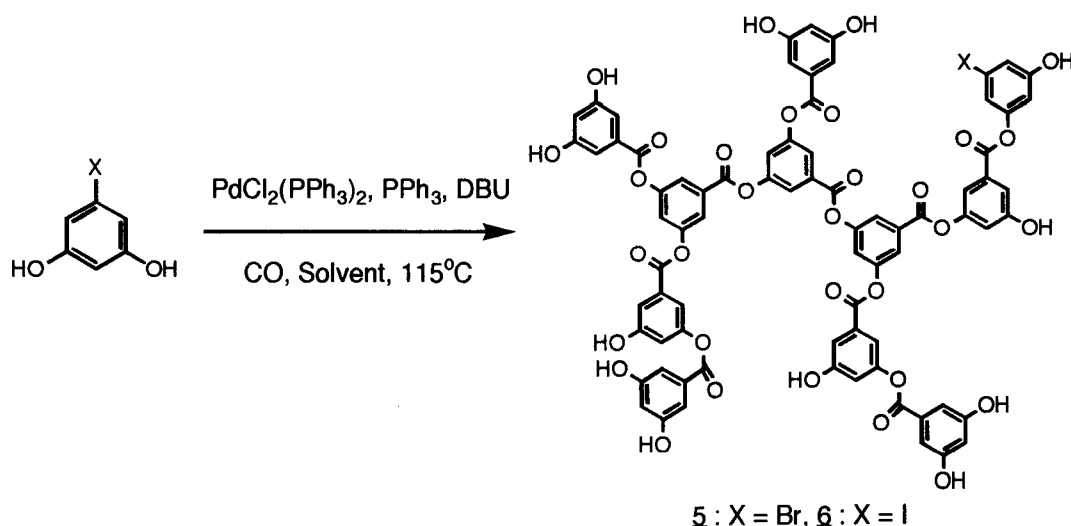
Polymer	Mw ^{b)}	Mn ^{b)}	Mw / Mn
<u>1</u>	-	-	-
<u>2</u> ^{a)}	4760	3910	1.22
<u>3</u> ^{a)}	4050	3700	1.10

a) To the reaction mixture was added phenol (**2**) or *m*-cresol (**3**) when consumption volume of CO was 80 mL. Reaction conditions: 7.5 mL of NMP, 115 °C, 2.5 mmol of monomer, 0.15 mmol of catalyst, 6.0 mmol of DBU, 1.5 mmol of phenol or *m*-cresol. b) Calculated based on polystyrene standard.

(Table 1)。エンドキャップしたポリマーは非プロトン性極性溶媒、クレゾールに可溶となり、溶解性が向上した。*m*-クレゾールでエンドキャップしたポリマーの¹H NMRの積分比より算出した分岐度は50%であった。

A₂B型モノマーとして5-ブロモレゾルシノール、5-ヨードレゾルシノールを合成し、同様な方法で高分枝ポリエステルを合成した(eq. 4)。重合はAB₂型モノマーと同様に一酸化炭素の吸収を伴い速やかに進行した。生成重合体はエンドキャップすることなしに多くの有機溶媒に可溶であった。一方、GPCにより算出した重量平均分子量は最高2,200であり、AB₂型モノマーからの重合体より低くなった。脱離するハロゲン臭素からヨウ素に変えたが、分子量は余り増加しなかった。モノマーをゆっくり滴下して重合させたところ、生成重合体の分子量がわずかに増加した。

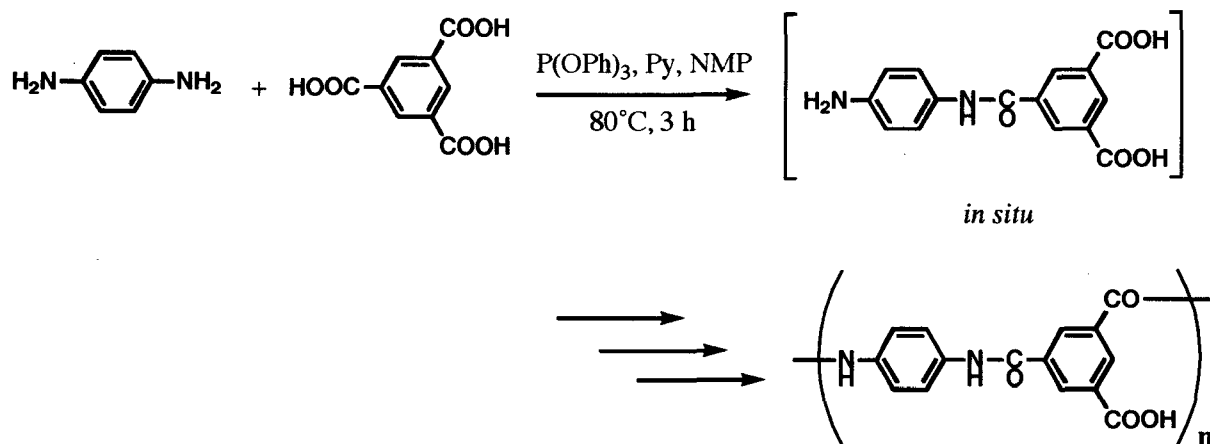
高分枝高分子の合成では重合体中に多数の未反応官能基が存在することが大きな特徴である。AB₂型モノマーの重合では官能基BがAB₂ユニットと同じ数だけ存在し、官能基Aは分子中に一つだけ存在する。今回合成したポリエステルは全般に直鎖ポリエステルと比較して分子量が低くとどまった。これはパラジウムの酸化付加の後、エステル結合形成までの間に副反応(ビアリールカップリングなど)が起こるためと考えられる。このためハロゲンを末端に含むもの(AB₂型モノマー)は不溶化しやす



eq. 4

く、ハロゲンが一つしかない系(A₂B型モノマー)では分子量が低くとどまると説明できる。

3 A₂型、B₃型モノマーの重合による高分枝芳香族ポリアミドの合成

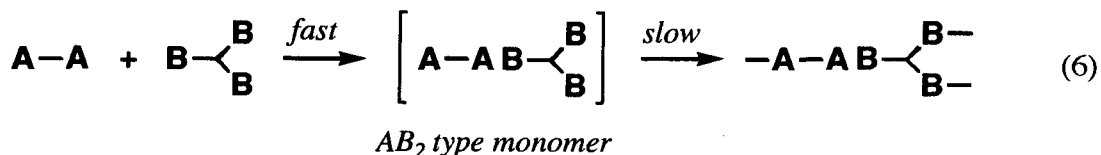


eq. 5

A₂型モノマーとしてジアミン、B₃型モノマーとしてトリカルボン酸を用いて直接重縮合法により高分枝ポリアミドの一段階合成を行った(eq. 5)。

フェニレンジアミンとトリメシン酸の重合では、全モノマー濃度が約3wt%のときゲル化せずに重合が進行し、粉末状のポリマーが生成した。生成重合体の収率は92%であり、固有粘度は0.96dL/g(DMF中、30°C)であった。赤外吸収スペクトル、¹H NMRによりアミド結合生成、末端カルボン酸基の存在を確認した。¹H NMRの積分比より生成重合体中にはジアミン成分が小過剰含まれることが明らかとなった。オキシフェニレンジアミンもA₂型モノマーとして使用することが可能で、同様の反応条件下で粉末状のポリマーが生成した。

これら生成重合体は単離後も非プロトン性極性溶媒、硫酸などに可溶であった。重合体中に多く含まれる未反応カルボン酸基を化学修飾することも可能で、高分枝高分子類似の性質を示した。フェニレンジアミンとトリメシン酸から得られた重合体を4-メトキシアニンでエンドキャップしたポリマーのGPCによる重量平均分子量は約60万で、幅広い分子量分布を示した。



重合初期に生成するAB₂型分子中の官能基Aが出発物質のAより反応性が低ければ、AB₂型分子の生成が引き続いて起こる重合反応より速くなり、AB₂型分子の選択的生成に有利である(eq. 6)。本重合ではジアミンの片方のアミノ基が電子吸引性基であるアミド結合に変化することで反対側のアミノ基の反応性が低下したものと考えられる。フェニレンジアミンの場合、非経験的分子軌道法によるプロトンアフィニティーの計算から、反応性は約1/10となることが推定される。