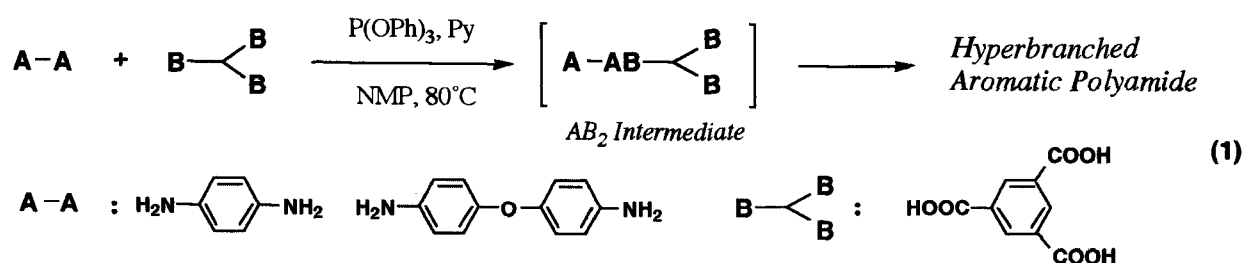


ジアミンとトリカルボン酸を出発物質とした高分枝芳香族ポリアミドの合成

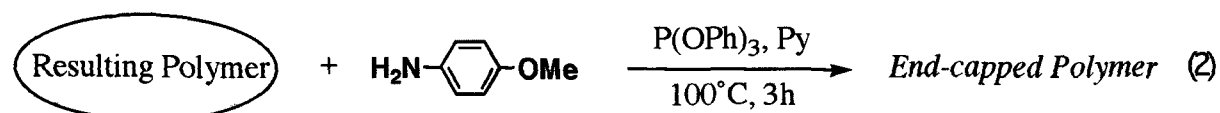
東京工業大学・工学部 ○寺境光俊・中村亜沙美・柿本雅明

1) 緒言 高度に枝分かれした分子(dendリマー、高分枝高分子)は合成、機能の両面から近年注目を集めている。高分枝高分子は一般に多官能性モノマー(おもに AB_2 型)の一段階重合により合成され、溶解性、反応性、粘性等は dendリマー類似の性質を示すことが期待できる。本研究では高分枝芳香族ポリアミドをジアミン(A_2 型分子)とトリカルボン酸(B_3 型分子)を出発物質として一段階で合成することが目的である。反応条件を詳細に検討しゲル化せずに可溶性高分子を得る条件を探索するとともに、相当する AB_2 型分子を別に合成し、各重合体の構造を比較した。さらに分子軌道を用いてアミノ基の反応性について定量的に評価し、重合体構造との相関、ゲル化のしやすさなどに対する考察を行ったのであわせて報告する。

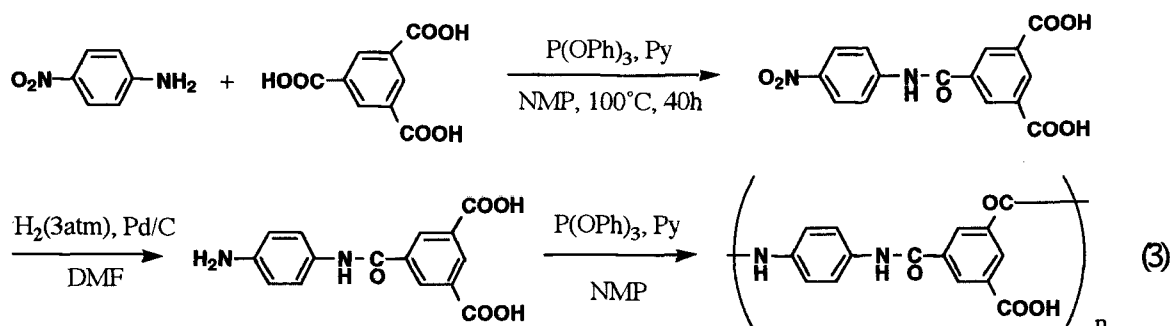
2) 実験 等モルのp-フェニレンジアミン(PD)、または4,4'-オキシジアニリン(ODA)と、トリメシジン酸(TMA)をN-メチルピロリドン中、亜リン酸トリフェニル、ピリジン系縮合剤存在下で反応させて、高分枝高分子を合成した(式1)。



生成重合体をp-メトキシアニリンで末端基化学修飾を行うことにより末端官能基の定量を行うとともにGPCによる分子量測定を行った(式2)。



PDとTMAから重合初期に生成する AB_2 型中間体分子をp-ニトロアニリンとトリメシジン酸を出発物質として合成し、これを縮合剤により重合し、高分枝芳香族ポリアミドを合成した(式3)。



各重合体構造は 1H -NMR、IRスペクトルにより確認した。固有粘度は臭化リチウムを溶解した(0.01 mol/L)DMF中で、濃度0.5 g/dL、30°Cで測定した。

Table 1 Direct polycondensation of diamines and trimesic acid in the presence of condensation agents.

run	diamine	Conc. (mol/L)	P(OPh) ₃ (eq) ^a	LiCl (g)	Yield (%)	η_{inh} (dL/g)
1	PD	0.13	3.0	0	92	0.96
2	PD	0.20	3.0	0	gel	-
3	PD	0.13	2.0	0	74	0.31
4	PD	0.13	2.5	0	72	0.29
5	PD	0.13	2.0	1	93	0.72
6	ODA	0.13	3.0	0	88	0.49
7	ODA	0.13	2.0	1	gel	-
8	ODA	0.10	2.0	1	gel	-

a) molar ratio of triphenyl phosphite against diamine.

量子化学的計算はGaussian 94プログラムを用い、ab initio法(HF/6-31G**)により行った。

$$\text{Proton Affinity (PA)} = -\{E_H - E_0\} \quad (\text{kcal/mol})$$

E_H : Total energy of protonated amine E_0 : Total energy of original amine

3) 結果と考察 等モルのTMAとPDあるいはODAの縮合剤による重合結果を表1に示す。PD、ODAともに反応条件(濃度、縮合剤当量、無機塩添加の有無)を検討することでゲル化させずに可溶性重合体を得ることができた。メタノール中に再沈殿することで非プロトン性極性溶媒可溶性粉末状ポリマーを回収した。¹H-NMR、IRよりアミド結合の生成、未反応カルボキシル基の存在が確認された。重合体中にはジアミン成分が多く含まれており、¹H-NMRより算出したモル比はPD:TMA=1:1.1、ODA:TMA=1:1.2であった。ODAの重合はPDに比べてゲル化が起こりやすく、その差は無機塩を添加したときに顕著に現れた。PDの重合では、一方のアミノ基がアミド結合になると残りのアミノ基に対する電子供与効果が弱められ、求核反応に対する反応性が低下する。このためAB₂型中間体分子が多く生成し、ゲル化せずに高分枝高分子が生成しやすいと考えられる。ODAの場合、エーテル結合存在によりこの電子的効果は小さく、未反応アミノ基の反応性が十分高いので、PDよりゲル化が起こりやすいと考えられる。

生成重合体中に存在する未反応カルボキシル基とp-メトキシアニリン(アニシジン)を反応させ

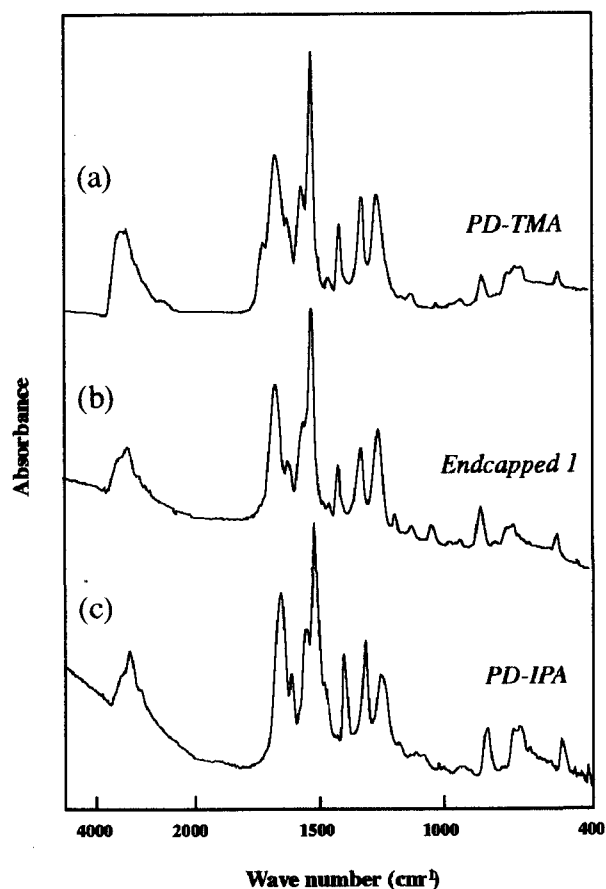
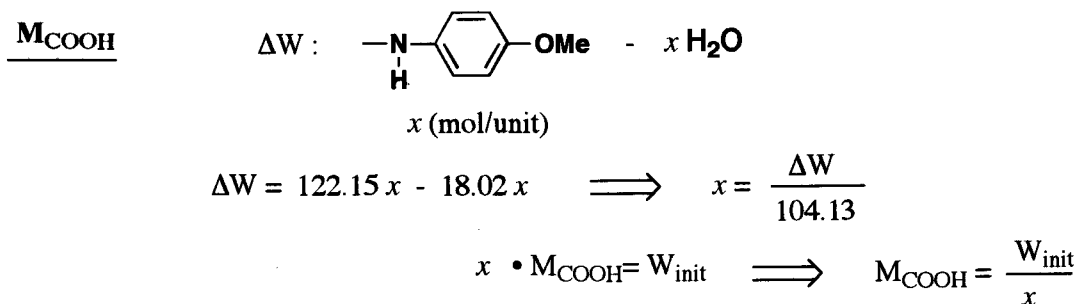


Figure 1 IR spectra of the resulting polymer from PD and TMA before the end-capping reaction, (a); after the end-capping reaction, (b), and the polymer from PD and isophthalic acid, (c).

Table 2 End-capping reaction of the resulting polymers by p-anisidine.^{a)}

sample	W _{init} (g) ^{b)}	W _{end} (g) ^{b)}	ΔW(g) ^{b)}	M _{COOH} ^{c)}	f ^{d)}	M _w ^{e)}	η _{inh} (dL/g) ^{f)}
PD-02	1.86	2.36	0.50	387	0.73	285,000	0.70
ODA-01	2.86	3.15	0.29	1027	0.36	86,700	0.53

a) The end-capping reaction was carried out with 4.31 g (35 mmol) of p-anisidine and the resulting polymer in the presence of triphenyl phosphite (35 mmol) and pyridine (10 mL) in NMP (140 mL) at 100°C for 3h. b) W_{init} and W_{end} represent the weight of the sample at the beginning and the end of the reaction, respectively. ΔW = W_{end} - W_{init}. c) Molecular weight per one carboxylic acid group calculated from W_{init} and ΔW. d) f = M_{AB₂ unit} / M_{COOH}. e) Determined by GPC measurements with a laser light scattering detector in DMF containing LiBr (0.01 mol/L). f) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMF containing LiBr (0.01 mol/L) at 30°C.



ること重合体の化学修飾を行った。フェニレンジアミンを用いたときの修飾前後の赤外吸収スペクトルを図1に示す。カルボキシル基由来の1713cm⁻¹の吸収が消失し、1179cm⁻¹にエーテル結合由来の新しいピークが現れた。エンドキャップ後の赤外吸収スペクトルはイソフタル酸とフェニレンジアミンの重合体のスペクトルと非常に類似していることがわかる。反応後の生成物収量から反応したアニジンのモノマーユニットに対するモル比が算出できる(Table 2)。これより求めたfはPDの場合約0.7であり、これは対応するAB₂型モノマーから合成された高分枝高分子の7割の値に相当する。fはモノマー構造に大きく影響を受け、ODAの場合のfは小さくなった。GPCによる分子量はPDからの重合体の方がODAからのものより大きく、溶液中の固有粘度は比較的大きな値を示した。

PDとTMAから重合初期に生成するAB₂型分子をp-ニトロアニリンとトリメシン酸を出発物質として合成した(収率13%)。亜リン酸トリフェニル、ピリジン系縮合剤で無機塩(塩化リチウム)を添加して100°Cで3時間反応させて可溶性重合体を得た(式3、収率96%)。IR、NMR分析の結果から生成重合体はPDとTMAの重合から得られたポリマーとほぼ同一構造であることを確認した。¹³C NMRから算出した分岐度は0.43であった。DMF中の固有粘度は0.27(dL/g)であった。これは従来の高分枝高分子とほぼ同等の値であり、A₂型モノマーとB₃型モノマーからの重合体よりかなり小さい。有機溶媒に対する溶解性はほぼ同じであった。

ジアミンとトリカルボン酸の重合における初期段階で、ジアミンの一方のアミノ基が反応すると電子供与効果が弱められるためにアミノ基の反応性が低下すると予想できる。また、ジアミンの求核反応に対する反応性が塩基性度(pka)に比例することが報告されている。ジアミンの反応性変化を定量的に評価するために非経験的分子軌道法によりプロトンアフィニティー、HOMOレベルを算出し、これをpkaに対してプロットし、図2に示す。PAは塩基性度とほぼ直線関係にあるが、HOMOのレベルは構造によりばらつきがあることがわかる。直線の傾きから、PA3.3の差が約10倍の反応性差に相当することが推定できる。

種々のジアミンに対するPAと、一方がフェニルアミドに変化したときのPA変化量(Δ PA)を図3に示す。芳香環への電子供与効果が強いほどPAが大きく、求核反応に対する反応性が高いと推定できる。スペーサー(エーテル結合)を持たないジアミンの場合、一方のアミノ基がアミド結合に変わることにより電子供与効果が弱くなるため、 Δ PAが大きいと解釈できる。

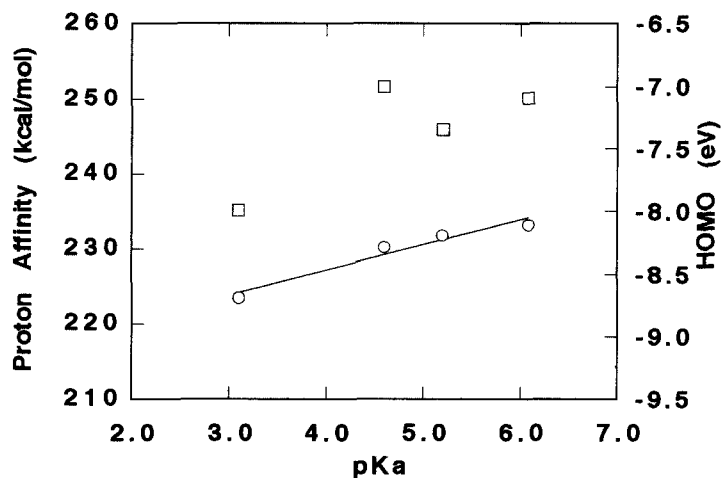
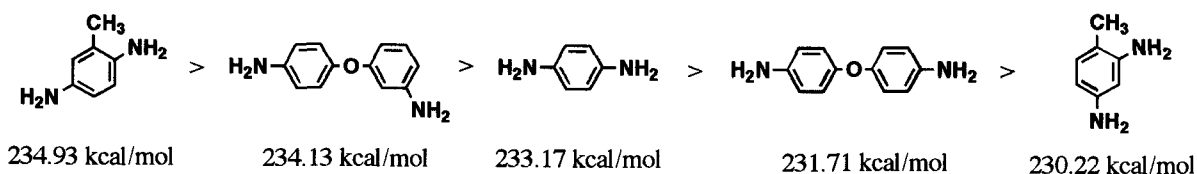


Figure 2 Relationship between proton affinity(○) and HOMO level(□), and pKa of aromatic diamines.

A₂型分子とB₃型分子の重合の場合、最初の縮合反応が引き続いておこる

成長反応より速ければ(k₁が大)、溶液中にAB₂型分子が蓄積され、高分枝高分子の生成が期待できる。これは、対応するAB₂型分子のPAが元のジアミンのPAより小さくなること、すなわち Δ PAが大きいことに対応する。PDとODAを比較するとエーテル結合の影響でODAの Δ PAは小さい。このことはODAとTMAの重合がPDとTMAの重合よりゲル化しやすいこと、生成重合体中に存在する未反応カルボキシル基が少ないことに反映していると考えられる。

Reactivity of Aromatic Diamines



Reactivity Change of Aromatic Diamines by Amidation

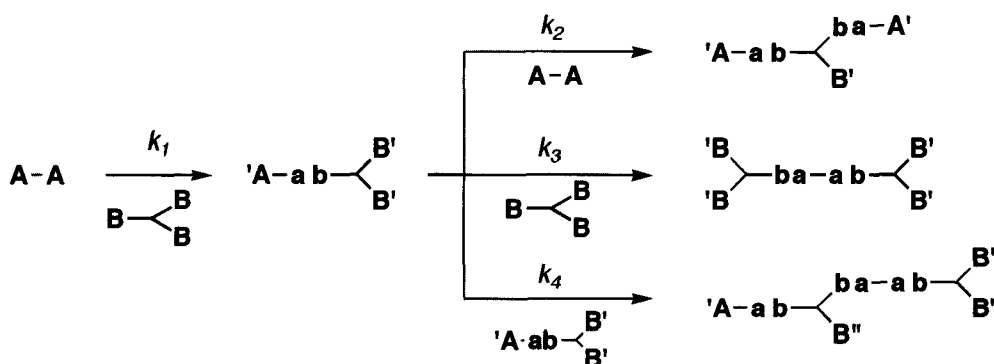
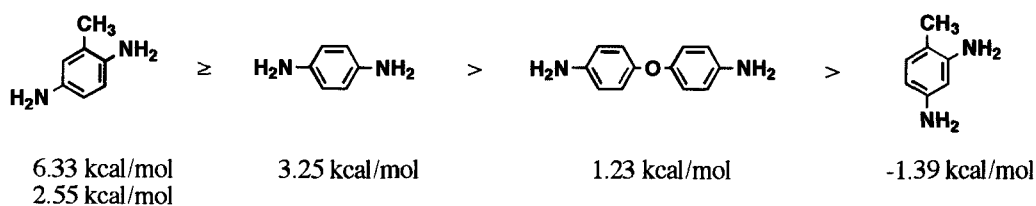


Figure 3 Reactivity and reactivity change of aromatic diamines estimated by PA.