

機関番号：32702
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20550114
 研究課題名（和文） モノマー間に2つのアミド結合を連続構築する反応を用いたラダーポリマーの精密合成
 研究課題名（英文） Precise Synthesis of Ladder-Type Polymers by Successive Formation of Two Amide Linkage between Two Monomers
 研究代表者
 横山 明弘 (YOKOYAMA AKIHIRO)
 神奈川大学・工学部・准教授
 研究者番号：50343637

研究成果の概要（和文）：モデル反応を行い、モノマー間に2つのアミド結合を連続構築させるための反応条件とモノマー構造の検討を行った。さらにモノマーの合成方法を確立し、その重合検討を行った。塩基の検討を行ったところ、ヘキサメチルジシラジド金属塩を用いた反応では、塩基が重合反応部位と反応してしまうために重合が阻害されてしまうが、求核性の低い塩基を用いることにより、この副反応を抑制できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Some model reactions were studied to determine the optimized reaction conditions and suitable monomer structure for the reaction constructing two amide linkages successively between two monomers. Then, the route for the synthesis of the monomer was established, and its polymerization was investigated. When metal hexamethyldisilazides were used as a base, the polymerization was inhibited due to the side reaction in which the polymerizable group was decomposed by the reaction of the base. However, we found that the side reaction was suppressed by the used of a base with low nucleophilicity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：高分子合成化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子合成, ポリアミド, ラダー

1. 研究開始当初の背景

(1) 申請者らはこれまでにアミドイオンとエステルとの反応を利用した *N*-アルキルポリベンズアミドの合成において、置換基効果を利用して重縮合を連鎖的に進行させる方法を開発してきた。一般的に全芳香族ポリアミドは剛直な構造と考えられている。しかし申請者らは、*N*-アルキル化されたポリベンズアミドは、溶液中において主にラセン型のよう

な特異な構造をとるものの、他の構造にも容易に変換されるような柔軟な骨格であることを明らかにしてきた。

(2) そこで申請者らがこれまでに研究してきたアミドイオンとエステルを用いるアミド結合形成反応を応用して、2つの芳香族モノマー間に2本のアミド結合を一挙にあるいは連続的に構築し、構造欠損がなく真に剛

直なポリアミドを合成しようと考えた。さらに、一つのベンゼン環上に、求核部位であるアミドイオンと求電子部位であるカルボニル基のそれぞれを有する化合物をモノマーとして用いれば、ポリベンズアミドの合成と同様に、アミドイオンの置換基効果を利用することによって重合を連鎖的に進行させることも可能と考えた。

(3) これまでに報告されているラダーポリマーの合成法は、まずモノマー間を一つの結合でつないで線状高分子を合成し、次にモノマーユニット間に2本目の結合を形成させる方法が主である。2本の結合を同時に形成させる合成法としてはDiels-Alder反応を用いた方法が知られている。しかしこれは協奏的にモノマー間に2本の結合を形成させるものであり、逐次的に進行する反応で2本の結合を一挙にあるいは連続的に形成させたラダーポリマーの合成は報告されていない。そのため本研究で提案している方法は独創的な発想に基づく新規合成法である。

2. 研究の目的

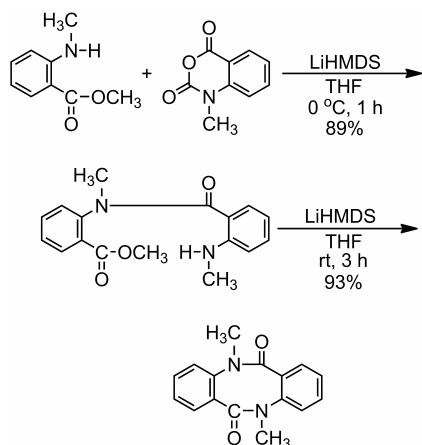
(1) モデル反応を用い、2つの芳香族モノマー間に2本のアミド結合を一挙にあるいは連続的に形成させるための最適モノマー構造ならびに最適反応条件を明らかにする。

(2) モノマーの効率的な合成ルートを確認する。

(3) 高分子量のラダー型ポリマーを得るための最適重合条件を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 本研究開始前の予備検討において、*N*-メチルアントラニル酸メチルエステルと *N*-メチルイサト酸無水物誘導体を用いた下図のようなモデル反応では、目的とする環化体が高収率で得られることを明らかにしている。



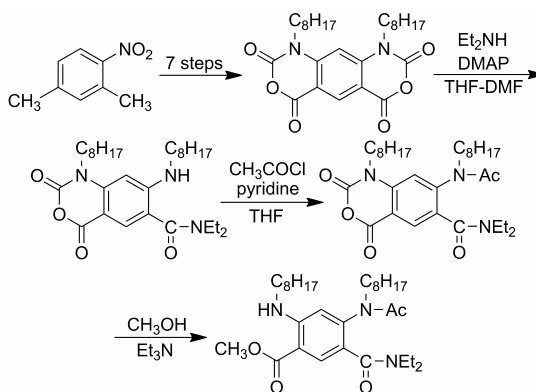
そこで本研究では、重合時と同様な置換基効果を有する反応基質を合成し、それらを用いたモデル反応を検討して最適モノマー構造や最適反応条件を明らかにする。

(2) 文献既知の反応を改良したり、様々な合成ルートを検討することにより、モノマーを大量かつ効率的に合成する方法を確立する。

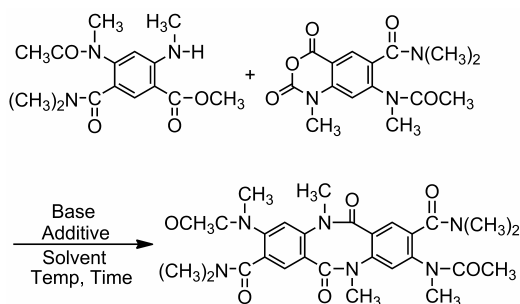
(3) 重合に用いる塩基の種類や反応溶媒、反応温度、モノマーや試薬の濃度などを検討し、高分子量のラダー型ポリマーを得るための最適重合条件を明らかにする。生成物の構造決定には核磁気共鳴装置 (NMR) やマトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析装置 (MALDI-TOF MS) を利用する。

4. 研究成果

(1) 重合時と同様な置換基効果を有する反応基質の合成ルートを確認した。まず 2,4-ジメチルニトロベンゼンから既存の方法により7工程で酸無水物構造を2つ有する化合物を合成し、そのうちの一方をジエチルアミンとの反応によりアミドへ変換した。塩化アセチルを用いてアミノ基をアセチルアミドに変換した後に、トリエチルアミン存在下でメタノールと反応させてメチルエステル体を得た。

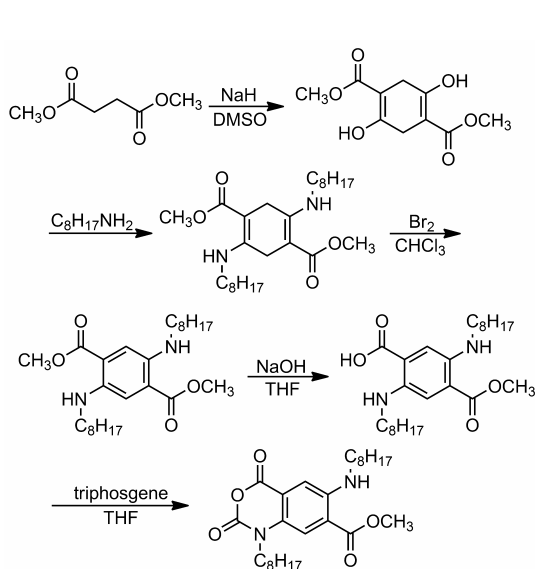


次にそれらを用いてモデル反応を検討した。

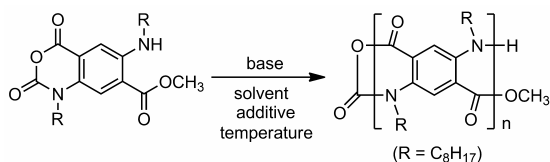


反応に用いる塩基や溶媒、添加物、反応温度などを検討した結果、イソフタル酸骨格を有するモノマーでは、副反応のために目的とする反応が阻害されてしまうことが分かった。そのため、モノマーの構造をテレフタル酸型に決定した。

(2) テレフタル酸型モノマーの合成ルートを以下のように確立した。まずコハク酸ジメチルに DMSO 中で水素化ナトリウムを反応させて分子間で Claisen 縮合させた。得られたシクロヘキサジエン誘導体に過剰量のオクチルアミンを反応させて *N*-オクチル基を導入した後に、クロロホルム中で臭素を作用させて酸化することにより芳香環化させた。次に THF 中で水酸化ナトリウムと反応させることにより 2 つのメチルエステルの 1 つを選択的に加水分解し、続いてトリホスゲンを用いてカルボキシル基とアミンとの間に酸無水物構造を構築してメチルエステルモノマーを得た。



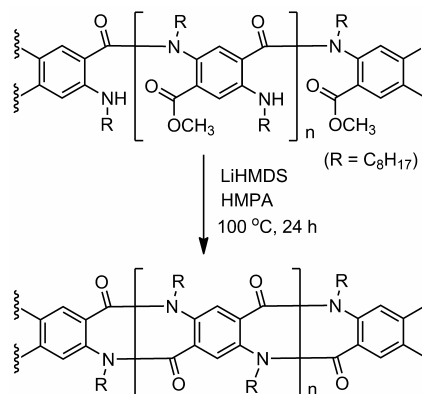
(3) 重合に用いる塩基や反応溶媒の種類、添加物および温度などの検討を行った。



その結果、リチウムヘキサメチルジシラジドを用いた反応では、反応溶媒や温度を種々検討しても、モノマー間に 1 つのアミド結合を有する低分子量体しか得ることができなかつた。MALDI TOF-MS で生成物を解析したところ、重合に用いた塩基がモノマーあるいは

重合成長末端の重合性官能基と反応し、重合を阻害していることを明らかにした。塩基のカウンターカチオンとしてナトリウムやカリウムを用いても同様の結果が得られた。一方、塩基として求核性が低いホスファゼン塩基を用いると、塩基による副反応が抑制できることが分かった。しかしホスファゼン塩基を用いたいずれの重合においても、モノマー間に 1 つのアミド結合を有する低分子量体しか得られなかつた。MALDI TOF-MS で生成物の末端構造を解析したところ、重合反応の脱離成分による副反応が起きているために重合が阻害されていることを明らかにした。

(4) 上記の重合において、モノマー間に 1 つのアミド結合を有する生成物を単離し、再度塩基と反応させた。その結果、モノマーユニット間に 2 つ目のアミド結合を形成させることができ、ラダー型の生成物が得られたことを明らかにした。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 清田良平、横山明弘、横澤 勉、芳香族ラダーポリアミドの合成を目指した重合検討、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 27 日、神奈川大学 (横浜市)
- ② 清田良平、唐澤諒、横山明弘、横澤 勉、ベンゼン環を二つのアミド結合で繋げたラダー型ポリアミドの合成検討、第 59 回高分子討論会、2010 年 9 月 15 日、北海道大学高等教育機能開発総合センター (札幌市)
- ③ 清田良平、唐澤諒、横山明弘、横澤 勉、ラダー型ポリアミドの合成を目指したアミド結合連続構築反応の最適化、日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 26 日、

近畿大学本部キャンパス（東大阪市）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横山 明弘 (YOKOYAMA AKIHIRO)
神奈川大学・工学部・准教授
研究者番号：50343637

(2) 研究分担者

横澤 勉 (YOKOZAWA TSUTOMU)
神奈川大学・工学部・教授
研究者番号：80182690

(3) 連携研究者

なし