

位置特異的反応性を示す新規な非対称スピロ二酸無水物を用いた 脂環式ポリイミドの合成

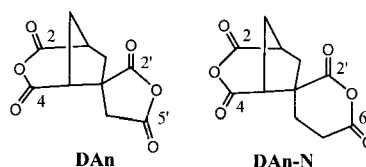
東大生産研¹ ○白井一彰¹, 赤川賢吾¹, 工藤一秋¹

[要旨]

二酸無水物の位置特異的反応性の発現理由および脂環式ポリイミドの構造-物性相関についての知見を得る目的で、モデル酸無水物および新規な非対称スピロ二酸無水物 **DAn-N** を新たに合成した。モデル反応より、位置特異的反応性には橋架け構造とスピロ構造が必要であることが分かった。また、新たに設計・合成した **DAn-N** は芳香族アミンの求核攻撃に対して2位のカルボニル基が85%の位置選択性で反応することが分かった。この性質を利用して主鎖に構造規則性をもつ **Head-to-Head** 型ポリイミド(PI)を合成した。**Head-to-Head** 型PIは対応するランダム型に比べてガラス転移点が5°C程度高い傾向にあった。この傾向は、位置選択的反応性を示す **DAn** を用いて合成したPIについても確認されており、主鎖中の構造秩序性はガラス転移点に影響を及ぼすことが示唆された。

[緒言]

当研究室ではこれまでに、スピロ骨格をもつ脂環式二酸無水物 **DAn**(Fig. 1)が、芳香族ジアミンに対して位置特異的反応性を示すことを見だし、その性質を酸無水物の向きが制御された **Head-to-Head** 型ポリイミドや、ジアミンの配列が制御された交互共重合ポリイミドなどの構造制御されたポリイミドの **one-pot** 合成に応用してきた¹⁾⁻³⁾。



このように合成された構造秩序性をもつポリイミドでは対応するランダム型と異なる性質を示すものもあり、主鎖中の秩序構造の有無がその性質に及ぼす影響について一定の知見が得られている。しかしながらほかに位置特異的反応性を示す非対称脂環式二酸無水物が知られていないため、**DAn** 由来ポリイミドで観察された構造-物性相関の一般性は不明である。また、**DAn** の位置特異的反応性の発現理由については現在のところ解明されておらず、このような反応性に寄与する構造因子の特定にも興味を持たれる。そこで本研究では、二酸無水物のどのような分子構造因子が位置特異性の発現に寄与しているかを明らかにする目的で新たな二酸無水物 **DAn-N** を合成し、その反応の位置特異性について検討するとともに、これを用いて新規な脂環式ポリイミドを合成したので報告する。

[実験]

・モデル反応

二種類の5ないし6員環酸無水物1.0当量ずつをN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解させ1.0Mの溶液を作製した。この溶液に-15°Cで0.5当量のp-メトキシアニリンの0.5M DMF溶液をゆっくり加えた。反応終了後、¹H NMRにより生成物の割合を求めた。

・モノマー合成

新規二酸無水物 **DAn-N** はα-メチレングルタロニトリルとシクロペンタジエンより5段階、通算収率15%で合成した(Scheme 1)。構造の確認は¹H NMRと中間体のX線構造解析により行った。

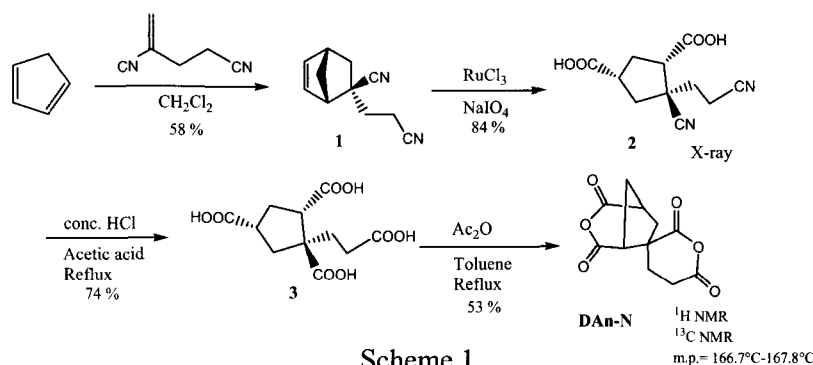
・ポリマー合成

Head-to-Head 型 : N₂ 雰囲気下, -15°Cにおいて **DAn-N** 440.3 mg (1.85 mmol) の DMF

溶液 (1.8 mL) に 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA) 185.0 mg (0.925 mmol) の DMF 溶液(1.8 mL)をゆっくり加えた。3 時間攪拌したのち ODA 185.0 mg (0.925 mmol)を加え、室温で 48 時間攪拌した。その後、ピリジン 3.0 mL, 無水酢酸 3.5 mL を加えて 140°C で 5 時間反応させた。反応終了後室温まで冷却し、メタノールで再沈殿を行いポリイミド PI1 を淡黄色粉末として得た。

Random 型: N₂ 雰囲気下, 60°C において ODA 370.0 mg の DMF 溶液 (1.8 mL) に DAn-N 440.3 mg (1.85 mmol) の DMF 懸濁液(1.8 mL)を一度に加え, 60°C で 48 時間攪拌した。その後ピリジン 3.0 mL, 無水酢酸 3.5 mL を加え, 140°C で 5 時間反応させた。反応終了後室温まで冷却し, メタノールで再沈殿を行いポリイミド PI2 を淡黄色粉末として得た。

生成物の同定は ¹H NMR で行いゲルろ過クロマトグラフィーにより分子量を決定した。そのほかのポリイミドも同様の方法で合成した。



Scheme 1

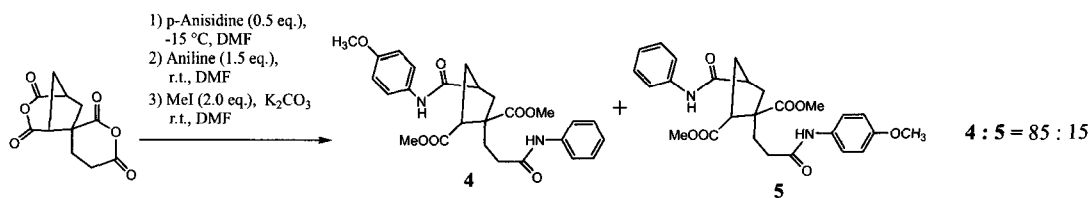
[結果と考察]

モデル酸無水物と p-アニシジンとの反応性検討の結果を Table 1 に示した。修飾されていない 6 員環酸無水物と 5 員環酸無水物の間には, 反応性に大きな差はなかった。しかし, 分子内に橋架け構造と 4 級炭素をもつことで反応性が飛躍的に上昇した。一方スピロ骨格をもつ構造では, 反応性は大きく低下した。これらのことから DAn のもつ位置選択的反応性は, 橋架け構造による片方の酸無水物の活性化, およびスピロ構造によるもう一方の反応性低下の相乗的な効果によって生じていると考えられる。

先の結果を踏まえ, 橋架け構造, スピロ炭素を有する新たな二酸無水物 DAn-N を設計, 合成した(Fig. 1)。合成した DAn-N の DMF 溶液に -15°C で p-アニシジンの DMF 溶液を反応させた。その後, アニリンとヨウ化メチルで処理することで化合物 4 と 5 を 85 : 15 の比率で得た(Scheme 2)。これより, DAn-N では 2 位のカルボニル炭素が求核攻撃に対して 85% の位置選択性を有していることが分かった。このことから, このモノマーを用いても主鎖中にある程度秩序構造をもつ PI の合成が可能であることが示唆された。

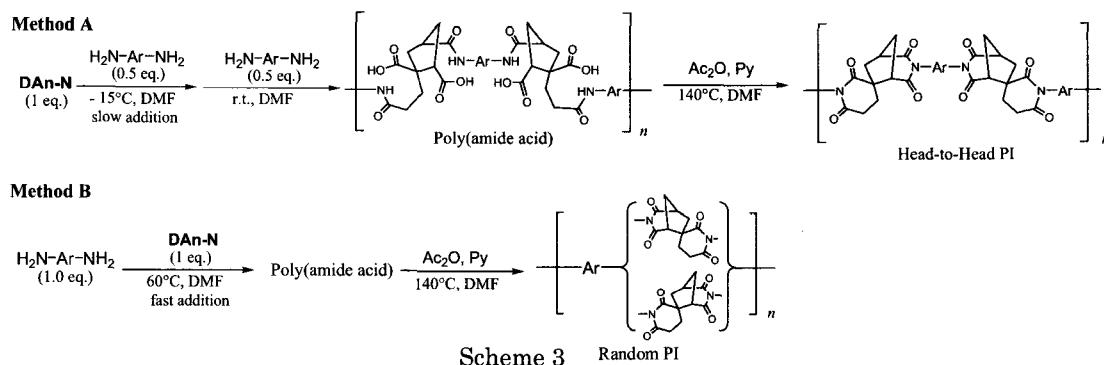
Table 1. Relative reaction rate of monoanhydrides

Entry	Anhydride 1	Anhydride 2	Temp. [°C]	Ratio
1			0 °C	54 : 46
2			0 °C	70 : 30
3			0 °C	98 : 2
4			0 °C	100 : 0



Scheme 2

そこで, Scheme 3 に示した二種類の条件 (Method A および B) を用いて PI 合成を行った。



Scheme 3 Random PI

Table 2. Properties of PIs

Entry	Ar	Method	$M_w / 10^4$ ^{a)}	M_w / M_n	$d_{10} / ^\circ\text{C}$ ^{b)}	$T_g / ^\circ\text{C}$ ^{c)}	Film property
1		A	3.4	2.0	462.1	308.0 (286.0)	Flexible
2		B	6.0	2.1	463.1	304.8 (269.7)	Flexible
3		A	4.1	1.9	463.1	- (-) ^{d)}	Flexible
4		B	3.5	2.1	468.6	- (-) ^{d)}	Flexible
5		A	8.1	1.8	452.4	320.0	Flexible
6		B	6.5	1.9	452.7	315.2 (279.2)	Flexible
7		A	3.9	2.2	452.9	320.1 (286.6)	Flexible
8		B	4.4	2.0	457.8	313.5 (261.4)	Flexible

a) Estimated using GPC employing a polystyrene standard as a reference. The solvent is DMF with 0.05 M LiCl. b) Temperature at which 10 weight loss were recorded in the TGA data using a heating rate of 10 °C min⁻¹ under nitrogen. c) Taken from the DSC data during the second heating stage using a heating rate of 20 °C min⁻¹ under nitrogen. Numbers in parentheses are those of DAn-derived PIs. d) Not observed under 350 °C.

中間体であるポリアミド酸の ¹H NMR の比較から, 合成条件を変えることにより Head-to-Head 型およびランダム型 PI を作り分けられたことが示唆された。Table 1 より, ホモ PI においては, DAn, DAn-N 由来のもので主鎖に定序構造をもつ PI のほうが, 持たないものに比べてガラス転移点が高くなることが分かった。これは, 主鎖に定序性をもつ PI のほうが持たないものに比べてパッキング性が向上し, その結果分子間の相互作用が増大したためと考えられる。このことより, 主鎖の構造秩序性はガラス転移点に関係しており, 定序性をもつとガラス転移点が高くなる傾向にあることが示唆された。

つづいて、作製した PI の溶解性を Table 3 に示した。

Table. 3 Solubility of PIs

Entry	Ar	Method	Solvent						
			Good solvents ^{a)}	m-Cresol	Pyridine	Dioxane	THF	Acetone	CHCl ₃
1		A	++	++	++	+	-	-	+
2		B	++	++	++	+-	-	-	-
3		A	++	+-	+-	-	-	-	-
4		B	++	++	+-	-	-	-	-
5		A	++	++	++	+-	-	-	-
6		B	++	++	++	+-	-	+-	-
7		A	++	++	++	+	-	-	+
8		B	++	++	++	+	-	-	+-

5 mg of PIs in 1 mL of various solvents.

++: soluble at room temperature, +: soluble at 60 °C, +-: partially soluble, -: insoluble

□: Improved solubility compared with DAn PIs

溶解性はガラス転移点と異なり、主鎖の定序性の有無によって差は生じなかった。これは、PI 主鎖一本ずつの硬さは Head-to-Head 型とランダム型で変わらず、溶媒との親和性に差が生じないためであると考えられる。また、溶解性を DAn 由来の PI と比較すると、DAn-N を用いた PI のほうが高かった。これは増炭により、DAn-N 由来の PI では主鎖の剛直性が減少し溶媒和しやすくなったためであると考えられる。

[結論]

位置特異的反応性は、橋架け構造とスピロ構造による酸無水物の活性化およびスピロ構造による酸無水物の不活性化が相乗的に働くことにより発現することが分かった。

PI 主鎖の構造秩序性は熱物性に影響を及ぼすことが分かった。

[参考文献]

- [1] J. Li, J. Kato, K. Kudo, S. Shinsaku *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2289
- [2] J. Li, S. Shinsaku, K. Kudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 1767
- [3] K. Kudo, T. Yoshizawa, T. Hamada, J. Li, S. Sakamoto, S. Shinsaku *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1430