

# アミノジクロロトリアジンを基盤とする

## ハイパーブランチポリグアナミンの分岐制御と特性

岩手大工 ○星野 結・芝崎 祐二・大石 好行

### 【要旨】

ポリグアナミンの分岐制御と分岐構造がポリマーの特性にどのように影響を与えるかを明らかにすることを目的とし、アミノジクロロトリアジン(ADCT)と9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(BAFL)を用いてポリマーを合成した。反応温度、反応時間、反応溶媒を変更することで、直鎖から高分岐(0.7)までのポリグアナミンを合成した。溶媒によって分岐の進行が異なり、分岐制御することが可能であった。また分岐により、ポリマーの  $T_g$  が大きく変化することを確認した。

### 【緒言】

近年、合成化学の進歩にともない、様々な形状やトポロジーを有する高分子の合成が可能となってきた<sup>1)</sup>。特に dendritic 高分子は、その三次元構造や、ユニークな物理化学的性質から、コーティング、ドラッグデリバリーシステム、超分子化学、ナノテクノロジーなど様々な分野への応用が期待され、近年活発に研究が進んでいる。

dendritic マーやハイパーブランチポリマーのような dendritic ポリマーは、多官能性モノマーが三次元的に分岐を繰り返しながら成長して生成する多分岐状高分子である。多分岐状高分子は多数の分岐を有するといった点で、トポロジー効果により従来の直鎖状高分子とは大きく異なる溶液、固体特性を示す。

ハイパーブランチポリマーの最も一般的な合成方法は、多官能性モノマーである  $AB_x$  型モノマー( $x \geq 2$ )の自己縮合である。ハイパーブランチポリマーは重合度とともに分岐点数も増加する。B官能基の反応有無からハイパーブランチポリマーの繰り返し単位は、B官能基が両方とも反応した dendritic ユニット、一つだけ反応した linear ユニット、両方とも反応しなかった terminal ユニットの三種類に分けられる。Fréchetらは、ハイパーブランチポリマーの構造を表現するため三種のユニットの比率から計算する分岐度(DB : degree of branching)として、(1)式を定義した<sup>2)</sup>。この式を用いることで、ハイパーブランチポリマーの分岐度を定量することができる。

$$\text{Degree of branching : DB} = \frac{D+T}{D+L+T} \quad (1)$$

D : number of dendritic units

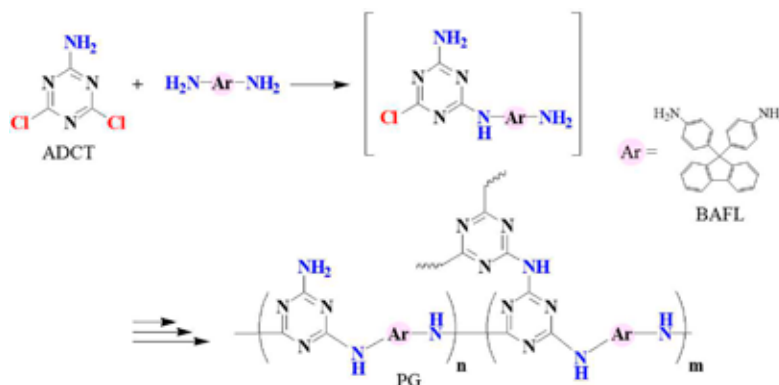
L : number of linear units

T : number of terminal units

分岐度はハイパーブランチポリマー固有の構造因子である。分岐度には分布があり、

同じ分岐度であっても多数の異性体が存在するため、繰り返し単位の比率から算出される分岐度は対象となるハイパーブランチポリマーの平均値となる。AB<sub>2</sub>型モノマーの重合では、重合中に反応性の偏りや立体障害の効果を受けなければ分岐度は統計的に 0.5 となる。実際にこれまで合成されてきた縮合系のハイパーブランチポリマーの分岐度は 0.4~0.6 程度が多い。また、官能基選択的な反応は、生体内でよくみられ多官能性化学要素からの複雑な構造の構築において重要な技術である。官能基選択的反応の基礎となる一つの戦略は、例えば脂肪族アミンと芳香族アミンのような類似した官能基における異なる反応性を利用する反応ものである。一般に多官能性モノマーの重合では、重合が進行するとポリマーの三次元化が進行して、最終的にはゲル化する。<sup>1)</sup> そのため多官能性モノマーから溶媒に可溶性機能性ポリマーを得るためには、一般に、保護・脱保護の多段階プロセスが必要となる。しかしながら、多官能性モノマーの官能基選択的な重合が進行すれば、このような煩雑なステップを省略することが可能となり、反応性官能基を有する機能性ポリマーを容易に得ることが期待できる。

本研究では芳香族ポリグアナミン合成において、官能基選択性と重合条件に関する知見を集め、重合機構を明らかにするとともに、DB の精密な制御技術の開発を目的とした。また、分岐構造を制御した重合へのアプローチを行うことで分岐度の異なるポリマーの合成を試み、分岐構造がポリマーにどのような影響を与えるかを明らかにすることを目的とした(Scheme 1)。ジクロリドモノマーとしては ADCT、ジアミンモノマーには溶解性を考慮して 9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(BAFL)を選択した。



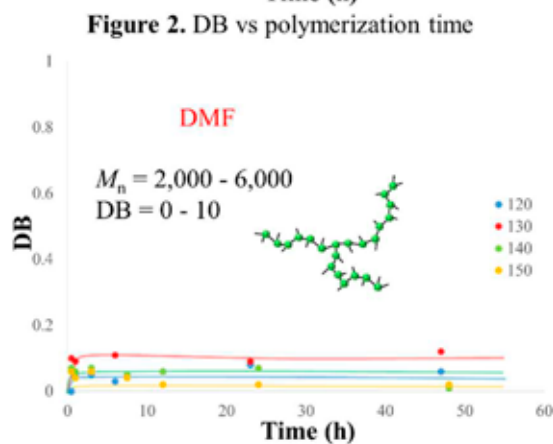
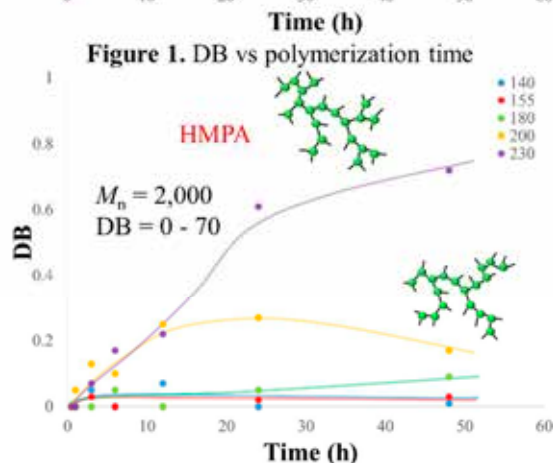
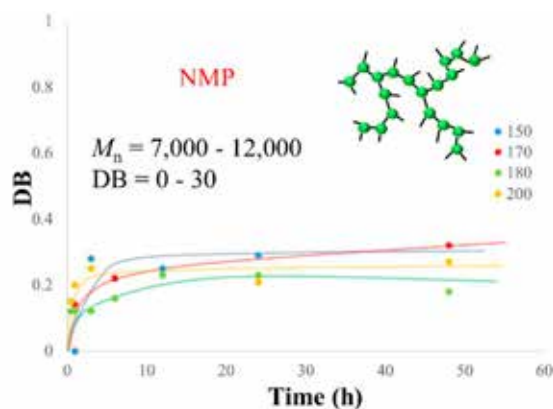
Scheme 1. Synthesis of polyguanamines

### 【実験】

モノマー合成：ADCT は既報に従い合成した。すなわち、塩化シアヌルをアセトンに溶解し、0°C に冷却、そこに希釈した二当量のアンモニア水を滴下、その後 2 時間攪拌し反応させた。重合：乾燥窒素気流下にて二口フラスコにフッ化セシウム(35 mmol)を加えヒートガンで乾燥、室温まで冷却後、芳香族ジアミンモノマー(15 mmol)を加え、溶媒(30 mL)に溶解させた。ここにトリアジンジクロリドモノマー(15 mmol)を加え 120-230°C で重合した。反応溶液を規定時間で 4 mL ずつ採取し、アンモニア水入りの蒸留水に落として反応を止めポリマーを得た。これを NMP に溶かし、MeOH に再沈殿した。ポリマーの分子量は GPC(NMP, PSt, RI)により測定した。

## 【結果と考察】

ADCT および BAFL の重合は、最初に NMP を溶媒として、受酸剤 CsF 存在下、各温度にて行い、経時変化を NMR により追跡した(Figure 1)。150 °C での重合では、重合時間に関わらず、分子量は 1 万強であり、DB は 20 % 前後となった。170、180 °C と重合温度を高くするにつれて到達分子量は低下し、DB は 30 % まで増加した。200 °C での重合では GPC の溶離液である NMP に溶解しなかったため分子量の測定は困難であったが、DB は最大で 40 % となった。重合反応の溶媒効果を明らかにするため、溶媒を NMP から HMPA、DMF に変更し、同様の実験を行った。その結果、溶媒に HMPA を用いたポリマーの分子量は 3,000 - 6,000 程度であったが、DB は最大で 81 % に達した。なお、DB は重合温度と共に上昇しており、高温ほど、ADCT 上のアミノ基が重合に関与していることがわかった(Figure 2)。溶媒に DMF を用いた場合、ポリマーの分子量はいずれの重合温度でも 3,000 程度であり、DB も 10 % に達する程度であった(Figure 3)。各溶媒中における DB の経時変化をまとめると以下ようになる。NMP 中では初期 DB は 0.1 程度と小さく、170 °C ほどで急激に上昇し、180 °C 以降で 0.4 程度に収束する。HMPA 中では、初期 DB は 0.2 前後と一定の値を示し、180 °C 付近から急激に上昇、最大で 0.8 に達する。DMF 中では、いずれの重合温度でも DB は 0.1 前後である。DMF は沸点が 153 °C と低いため、ADCT と BAFL の重合を行うのに十分な温度条件ではなく、従って分子量も伸びないが DB も低い。一方、高沸点溶媒である NMP 中では、150 °C の温度で分子量 1 万を超えるポリマーが生成していることから、重合溶媒として適しているばかりでなく、この温度では ADCT 上のアミノ基は重合に全く関与せず、官能基選択的な A<sub>2</sub>/B<sub>2</sub> 型の重縮合が進むと言える。HMPA では、150 °C では生成するポリマーの分子量は低く、また、DB も低い。ところが、重合温度を高くするにつれて、分子量、DB ともに上昇した。この



結果は NMP 中の結果とは異なり、ポリマーの生成メカニズムが両溶媒中で異なることを意味している。すなわち、NMP を用いた場合、重合初期には ADCT 上のアミノ基は重合に関与せず、 $A_2 + B_2$  の反応が優先的に起きてリニアポリマーが生成し、その後ゆっくりと分岐が進行する。一方、HMPA を用いた場合、重合初期に ADCT 上のアミノ基も重合に関与した  $A_2 + A' B_2$  の反応が進行し、分岐オリゴマーが直接ハイパーブランチポリマーになる。DMF を用いた場合は、ADCT 上のアミノ基はほぼ重合に関与せず、 $A_2 + B_2$  の反応が起こりリニアなポリマーが生成する。

また、得られたポリマーの DB による物性への影響を調べるため、各種熱分析を行った。Figure 4 に示すように、DB の増加に伴って  $T_g$  が減少した。これは、DB の増加によりポリマーの自由体積が増加し、分子間のパッキングが低下したためであると考えられる。

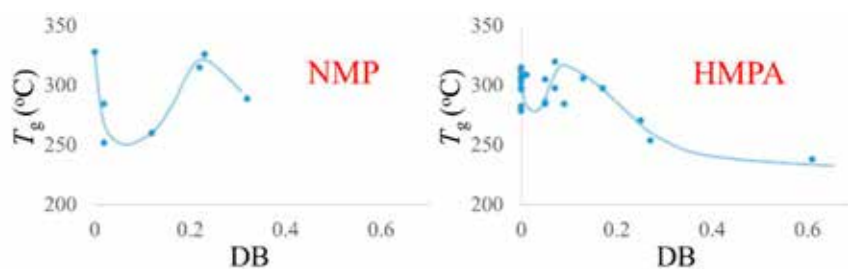


Figure 4.  $T_g$  vs DB of polymer

#### 【結論】

$A'B_2$  モノマーである ADCT と  $A_2$  モノマーである芳香族ジアミンとして BAFL からポリグアナミンを合成し、条件検討による DB の精密制御と DB とポリマー物性との影響を検討した。

重合時間、重合温度、および溶媒を変更することで、DB が異なるポリマーを合成できた。溶媒によって分岐の進行が異なり、NMP を用いた場合では重合初期に ADCT 上のアミノ基が重合に関与しない官能基選択的な  $A_2 / B_2$  型の反応が優先的に起きてリニアポリマーが生成し、その後分岐が進行、一方 HMPA を用いた場合では、重合初期に ADCT 上のアミノ基も重合に関与した  $A_2 + A'B_2$  の反応が進行し、ターミナルであるオリゴマーからリニアポリマーを介さずにブランチポリマーへ分岐が進行するということが示唆された。

熱物性を検討した結果、DB の上昇により  $T_g$  の減少が見られ、分岐による分子間相互作用の阻害により分子の運動性が向上したことが考えられた。

#### 【参考文献】

- 1) 青井啓悟、柿本雅明著; デンドリティック高分子 多分岐構造が広げる高機能化の世界, NTS (2005)
- 2) C. J. Hawker, R. Lee and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4583-4588 (1991)