

アラミドの新規合成経路の開発

平成 23 年度
三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻
高分子設計化学講座
小西 司真

目次

序論	1
第 I 部 PET を原料としたアラミド合成	3
第 1 章 緒言	4
第 2 章 実験項	7
2-1-1 PET を原料とした poly(<i>p</i> -phenyleneterephthalamide) (PPTA) の 合成検討	10
2-1-2 PET と Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] Sulfone (<i>p</i> -SED) による アラミド化反応	10
2-2 MALDI-TOF MS 測定	11
2-3 試料及び溶媒の精製	12
2-4 使用した装置 スペクトル集	13 14
第 3 章 結果と考察	47
3-1 PET を原料とした poly(<i>p</i> -phenyleneterephthalamide) (PPTA) の 合成検討	52
3-1-1 アミド化転化率の算出	52
3-1-2 エステルアミド交換反応機構	52
3-1-3 溶媒の検討	52
3-1-4 触媒の検討	53
3-1-5 溶媒 DMI の検討	54
3-1-6 溶媒 HMPA の検討	56
3-2 PET と Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] Sulfone (<i>p</i> -SED) による アラミド化反応	59
第 4 章 総括	61
参考文献	63
第 II 部 可用性前駆体を経由するアラミド合成	64
第 1 章 緒言	65

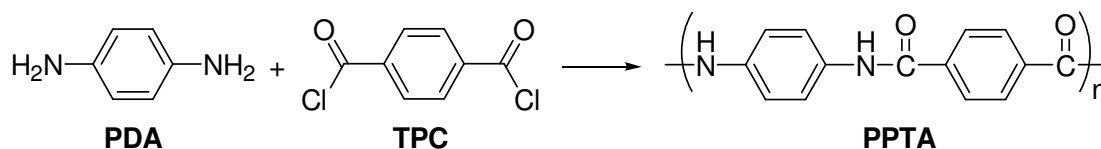
第2章 実験項	67
2-1 ジアミノシクロヘキセン誘導体の合成	78
2-1-1 5,6-dibromocyclohex-2-ene-1,4-dione (2) の合成	78
2-1-2 5,6-dibromocyclohex-2-ene-1,4-diol (3) の合成	79
2-1-3 3,4:5,6-Diepoxy-cyclohex-1-ene (4) の合成	80
2-1-4 3,6-Diazidocyclohex-4-ene-1,2-diol (5) の合成	81
2-1-5 4,5-diacetoxy-3,6-diazidecyclohexene (6) の合成	82
2-1-6 4,5-diacetoxy-3,6-diaminocyclohexene (7) の合成	83
2-1-7 3,6-diazide-4,5-dioxopropoxycyclohexene (8) の合成	84
2-1-8 3,6-diamino-4,5-dioxopropoxycyclohexene (9) の合成	85
2-1-9 3,6-diazide-4,5-dimethoxycyclohexene (10) の合成	86
2-1-10 3,6-diamino-4,5-dimethoxycyclohexene (11) の合成	87
2-1-11 4,7-diazido-2,2-dimethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (12) の合成	88
2-1-12 4,7-diamino-2,2-dimethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (13) の合成	89
2-1-13 4,7-Diazido-2,2-dibutyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (15) の合成	90
2-1-14 4,7-diamino-2,2-dibutyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (16) の合成	91
2-2 可溶性前駆体ポリアミドの合成	92
2-2-1 poly(3,4-diacetoxycyclohexenyl)terephthalamide (P7TA) の合成	92
2-2-2 poly(3,4-dipropioxycyclohexenyl)terephthalamide (P9TA) の合成	93
2-2-3 poly(3,4-dimethoxycyclohexenyl)terephthalamide (P11TA) の合成	94
2-2-4 poly(2,2-Dimethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-benzo[1,3]dioxol-4-yl)- terephthalamide (P13TA) の合成	95
2-2-5 poly(2,2-dibutyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-benzo[1,3]dioxol-4-yl)- terephthalamide (P16TA) の合成	96
2-3 試料及び溶媒の精製	97
2-4 使用した装置	97
スペクトル集	99
第3章 結果と考察	135
3-1 芳香族化反応の検討	136

第4章 総括	144
参考文献	146
謝辞	147

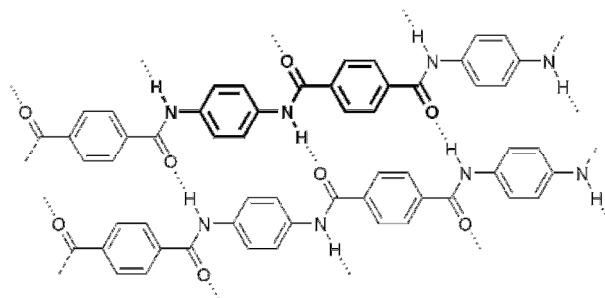
序論

全芳香族ポリアミド（アラミド）は高弾性率、耐熱性、耐薬品性等の優れた物理的性質・化学的性質を持つエンジニアリングプラスチックとしてよく知られている。アラミドは脂肪族系ポリアミドであるナイロンと区別して特徴づけるため、1974年アメリカ連邦通商委員会が全芳香族ポリアミドに名付けたものである。分子骨格が全体に直線状のパラ系アラミドとジグザグ状のメタ系アラミドがある。パラ系アラミドは強度や耐熱性に優れ、メタ系アラミドも強い耐熱性を持っている。ポリマーの基本骨格の差から、パラ系アラミドの方が機械特性、耐熱性に優れている。これはベンゼン環が直線状に並んだ結晶性の良いパラ系アラミドに対して、メタ系アラミドは分子鎖が折れ曲がった構造をしているためである。

代表的なアラミドとして米国デュポン社により開発された **Kevlar** が有名である。高弾性率有機繊維 **Kevlar** は合成繊維の登録商標であり、*p*-フェニレンジアミン(PDA)とテレフタル酸クロリド(TPC)の縮重合によって得られるポリパラフェニレンテレフタルアミド(PPTA)である。

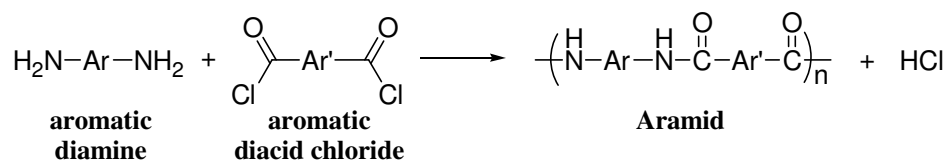


Kevlar は結晶性のポリマーであり、分子構造が剛直で直鎖状の骨格を持ち、周囲のポリマー鎖との芳香環の部分的なスタッキングやアミド基による水素結合により鋼鉄の 5 倍の引っ張り強度を有し、耐熱・耐摩擦性に優れている。このため、一般の有機溶媒に溶解せず、その優れた耐熱



性により熱による成型も困難であるため、硫酸に溶かすことで成型している。**Kevlar** は、このような優れた特性のために、防弾チョッキ、自動車のブレーキパッドなどの摩擦材やタイヤの補強材、光ファイバーの補強材、コンクリート補強剤、各種スポーツ用品などの広範囲にわたる製品として利用されている。

アラミドの合成にはアミド溶媒中で芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸クロリドの低温溶液重縮合により合成される。



ナイロンの工業的合成法として知られているジアミンとジカルボン酸による溶融重合はアラミドでは使用できない。これは芳香族ジアミンのフェニル基による共鳴効果のため脂肪族ジアミンよりも反応性が低いためである。また、アラミドは分子鎖の自由度が低くなるほど高弾性率、耐熱性等を高くするが、一般の有機溶媒に溶解せず、溶融もしなくなるため成型が困難になる。このため、繊維やフィルムへの成型には濃硫酸を用いることになり、塩基により中和する工程も必要になるため、アラミドの製造工程はナイロンの製造よりも煩雑になる。

本修士論文においては、まず、第Ⅰ部において、高付加価値を有する PET のリサイクルの観点から、PET と芳香族ジアミンとのエステルアミド交換反応を利用した新規アラミド合成プロセスに関する検討結果を記述する。次いで、第Ⅱ部において、アラミドの薄膜成形を目的とし、薄膜成型可能な前駆体ポリアミドを経由するアラミド合成に関する検討結果を記述する。

第 I 部

PET を原料としたアラミド合成

・第1章 諸言

プラスチックは日用品から家具や家電、自動車、電子部品材料などの工業製品といった幅広い分野で使用されている。プラスチックの利用用途の拡大により、その生産量は年々増加している。それに伴い大量のプラスチック製品が製造・廃棄されることによる石油資源の枯渇やプラスチック廃棄物による環境汚染¹⁾などの社会問題、環境問題が注目されるようになった。近年、資源・エネルギーの有効利用への社会的関心が高まりからプラスチック廃棄物のリサイクルによる再資源化の研究開発が進んでいる。代表的なものとしてペットボトルの原料であるポリエチレンテレフタレート(PET)が挙げられる。



ペットボトルの国内販売量は59.5万t、ボトルの回収量は42.9万tであり、回収率は72.1%である。この内、国内でリサイクルされた再資源化量は24.2万tであり、リサイクル率は40.6%である。飲料用容器等に使用されているペットボトルについては、1997年4月に施行された「容器包装リサイクル法」によって対象事業者（容器製造事業者、容器利用事業者）に再商品化が義務づけられていることもあり、ペットボトルの回収率は米国(29.1%)、欧州(48.3%)に比べて高い水準にある。²⁾

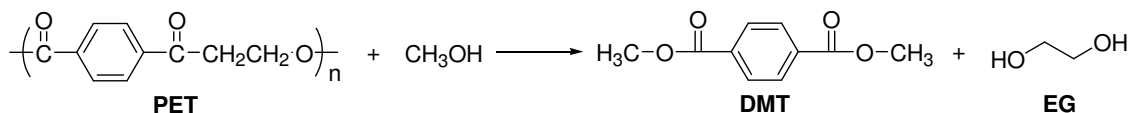
ペットボトルのリサイクルは各自治体による使用済みペットボトルの回収から再生化処理施設でのボトルの粉砕、異物の除去、洗浄、乾燥等のプロセスを経て、綺麗で透明な再生PETフレークまたはペレットとして成形され、各種PET樹脂製品の原料としてマテリアルリサイクルされている。また、自治体により回収されたペットボトルは再生処理事業者に引き渡される際に自治体に対して有償拠出金を支払われることになり、このため再生PETは手間とコストが掛かっている。

・ペットボトルリサイクルのフローチャート

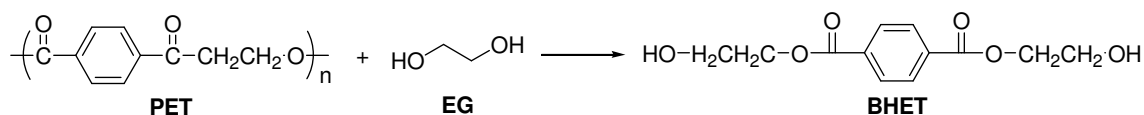


PETのリサイクル方法にはマテリアルリサイクル以外にPETを化学的に分解することでPET原料に解重合するケミカルリサイクルと呼ばれる方法がある。この方法はPETをモノマー単位にまで解重合することで樹脂原料としてリサイクルする事を目的としている。会重合させる方法により種類が分かれており、代表的なものを紹介する。

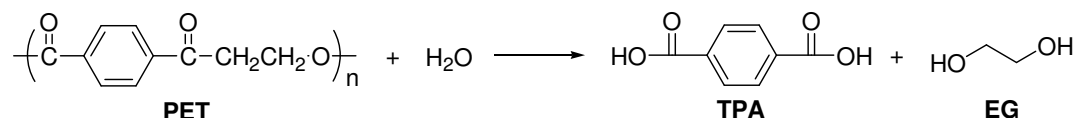
・メタノリシス法：メタノールにより解重合することでテレフタル酸ジメチル(DMT)に変換する。³⁾



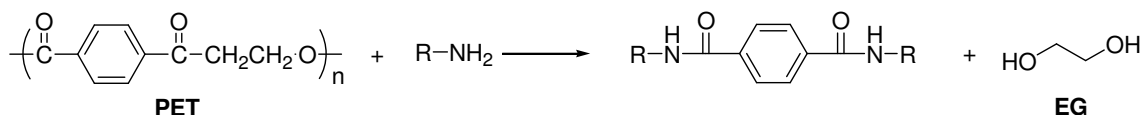
・グリコリシス法：エチレングリコール(EG)により解重合することでビスヒドロキシエチルテレフタレート(BHET)に変換する。⁴⁾



・加水分解法：水により解重合することでテレフタル酸(TPA)に変換する。⁵⁾

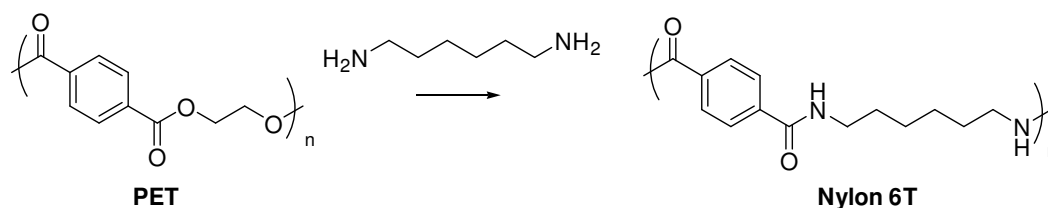


・アミノリシス法：アミンにより解重合することでテレフタルアミド誘導体に変換する。⁶⁾⁷⁾

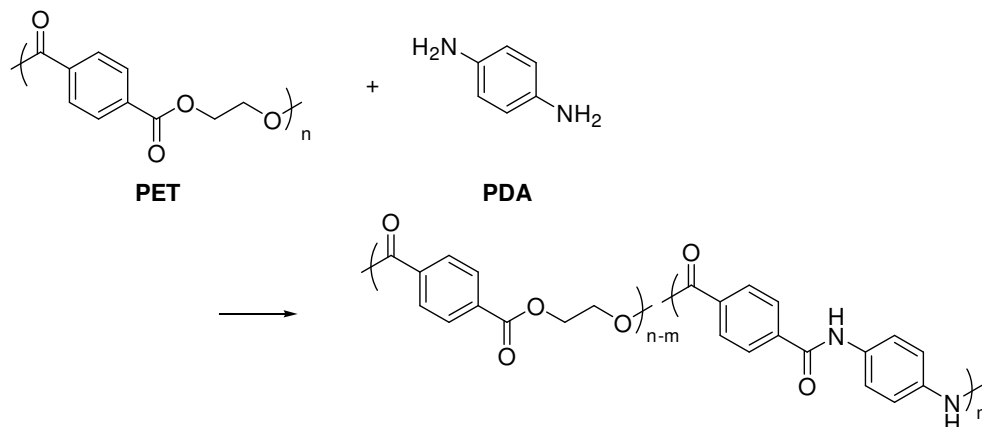


工業スケールではメタノリシス法とグリコリシス法によるケミカルリサイクルが大部分を占めている。しかし、メタノリシス法は高温・高圧下での反応が必要であり、グリコリシス法では生成した粗BHETを高純度化するのが難しい。このためコストの掛かるケミカルリサイクルを行う事業所はマテリアルリサイクルを行う事業所に比べて少ない。

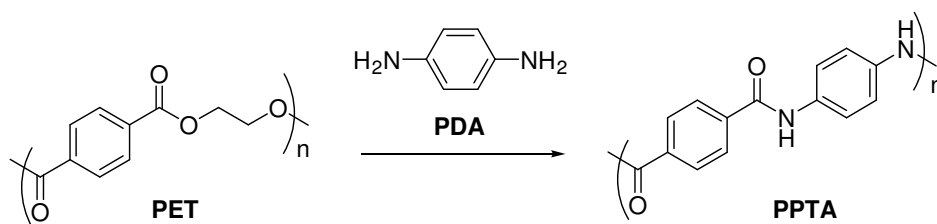
そこで、回収後のプロセスにおいて、PETから付加価値の高い樹脂に変換する事で、回収・再生プロセスにおけるコスト的な不利を解消することが可能になる。そのような発想から、中野らは、PETへ付加価値を加えることを目的とし、PETを原料として高性能・高機能な樹脂に変換する試みを行った。その結果、PETに脂肪族ジアミンを反応させることで、PETをポリアミドであるナイロン6Tへ変換できることを見出した。⁸⁾



また、Kim らは PET と芳香族ジアミンとの反応を行い、PET を全芳香族ポリアミドであるアラミドへの変換を検討した。溶媒にドデシルベンゼン、触媒として四酢酸鉛を用いることで、PET からアラミドへの 59% の転化率を報告している。⁹⁾



本研究では、回収された PET の高付加価値化という観点から、PET を原料として、高性能樹脂であるポリパラフェニレンテレフタルアミド (PPTA) へ変換する検討を行うことにした。

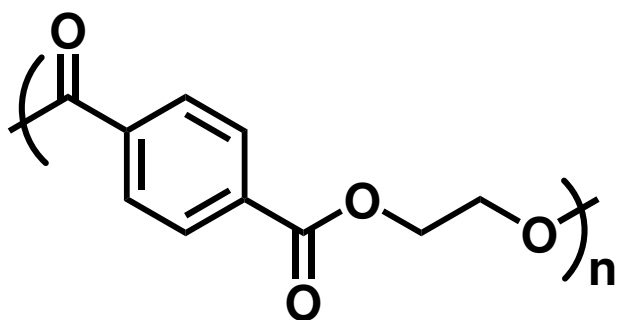


PET にパラフェニレンジアミン (PDA) を反応させる PPTA への変換反応において、溶媒や添加剤、エステル-アミド交換触媒の探索実験を行い、PET のエステル結合からアミド結合への高い転化率を与える反応条件の検討を行った。転化率は赤外吸収スペクトルによりを算出し、高い転化率が得られたものについては熱分析、溶液粘性についても検討した。

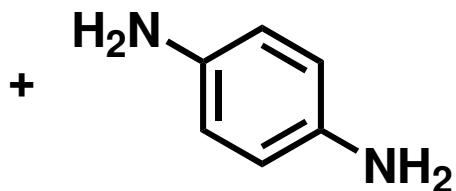
PET からアラミドへの変換が可能になれば、PET のリサイクルによるコスト的に不利な点の解消だけでなく、アラミドの新しい合成プロセスを開拓するという点でも意義あるものになります。

第 2 章

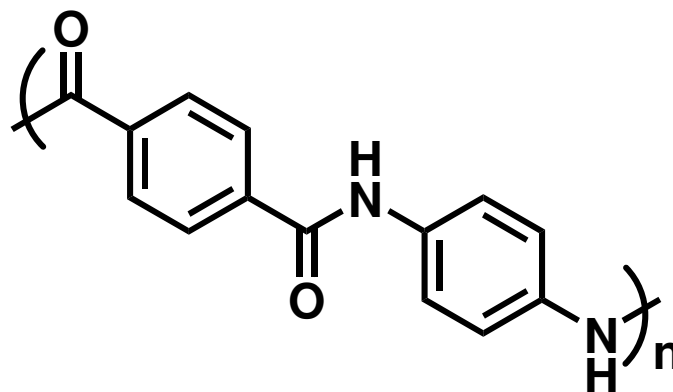
実験項



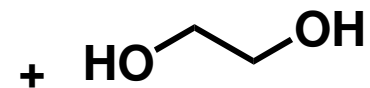
PET



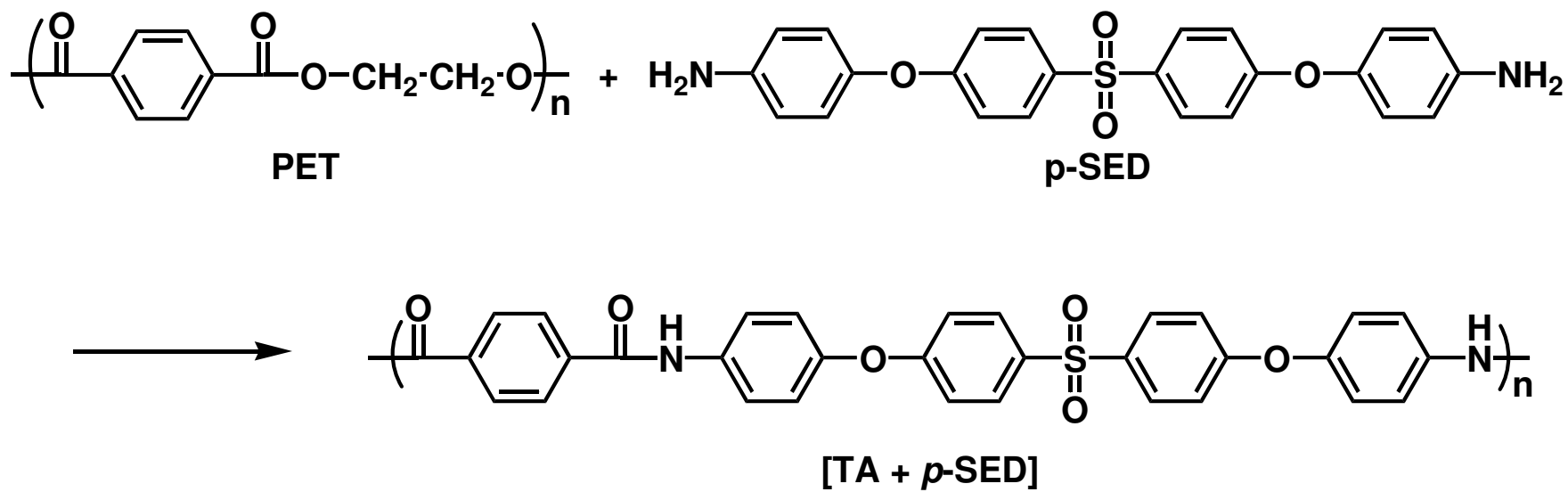
PDA



PPTA



Scheme 1



Scheme 2

2-1-1 PET を原料とした poly(*p*-phenyleneterephthalamide) (PPTA)の合成検討 (Scheme 1)

マグネティックスターラー、リービッヒ冷却器を備え付けた 2 ロナスフラスコに Polyethyleneterephthalate (PET) 1eq、*p*-Phenylenediamine(PDA) 1eq、触媒、LiCl、1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(DBU) 2eq、溶媒を加え、窒素流気下で加熱攪拌した。

反応終了後、室温に戻し、反応溶液を大量のアセトンに加え沈殿をろ過、ろ物をメタノールで洗浄し、乾燥することで黄土色の固体を得た。

2-1-2 PET と Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] Sulfone (*p*-SED) によるアמיד化反応 (Scheme 2)

マグネティックスターラー、リービッヒ冷却器を備え付けた 2 ロナスフラスコに Polyethyleneterephthalate (PET) 1eq、Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] Sulfone (*p*-SED) 1eq、1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(DBU) 2eq、溶媒を加え、窒素流気下で加熱攪拌した。

反応終了後、室温に戻し、メタノールを加え、溶液を大量のアセトンに加え沈殿をろ過、ろ物をメタノールで洗浄し、乾燥することで淡黄色の固体を得た。

2-2 MALDI-TOF MS 測定¹⁰⁾

ポリマー 2 mg に対して、マトリックス剤として 3-アミノキノリン 30 mg、イオン化助剤としてトリフルオロ酢酸ナトリウム 1mg を THF に溶解させたものを使用して測定を行った。

2-3 試料及び溶媒の精製

1) Polyethylene terephthalate (PET)

市販の PET(ノバペックス GS 300 (三菱化学))を 130°C で 12 時間以上、乾燥させた。

2) 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone (DMI)

市販の DMI を減圧下、単蒸留により精製した。

3) sulfolane

市販の sulfolane を減圧下、単蒸留により精製した。

4) Hexamethylphosphoric Triamide (HMPA)

市販の HMPA をモレキュラーシーブス 4A により脱水した。

2-4 使用した装置

FT-IR スペクトル測定

JASCO FT/IR-4100 型フーリエ変換赤外分光光度計

TGA 測定

SII TG/DTA 6200 示差熱重量同時測定装置

MALDI-TOF MS (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)測定

SHIMADZU 製 Kompact-2 型 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

元素分析

Yamaco CHN CORDER MT-5 型 元素分析装置

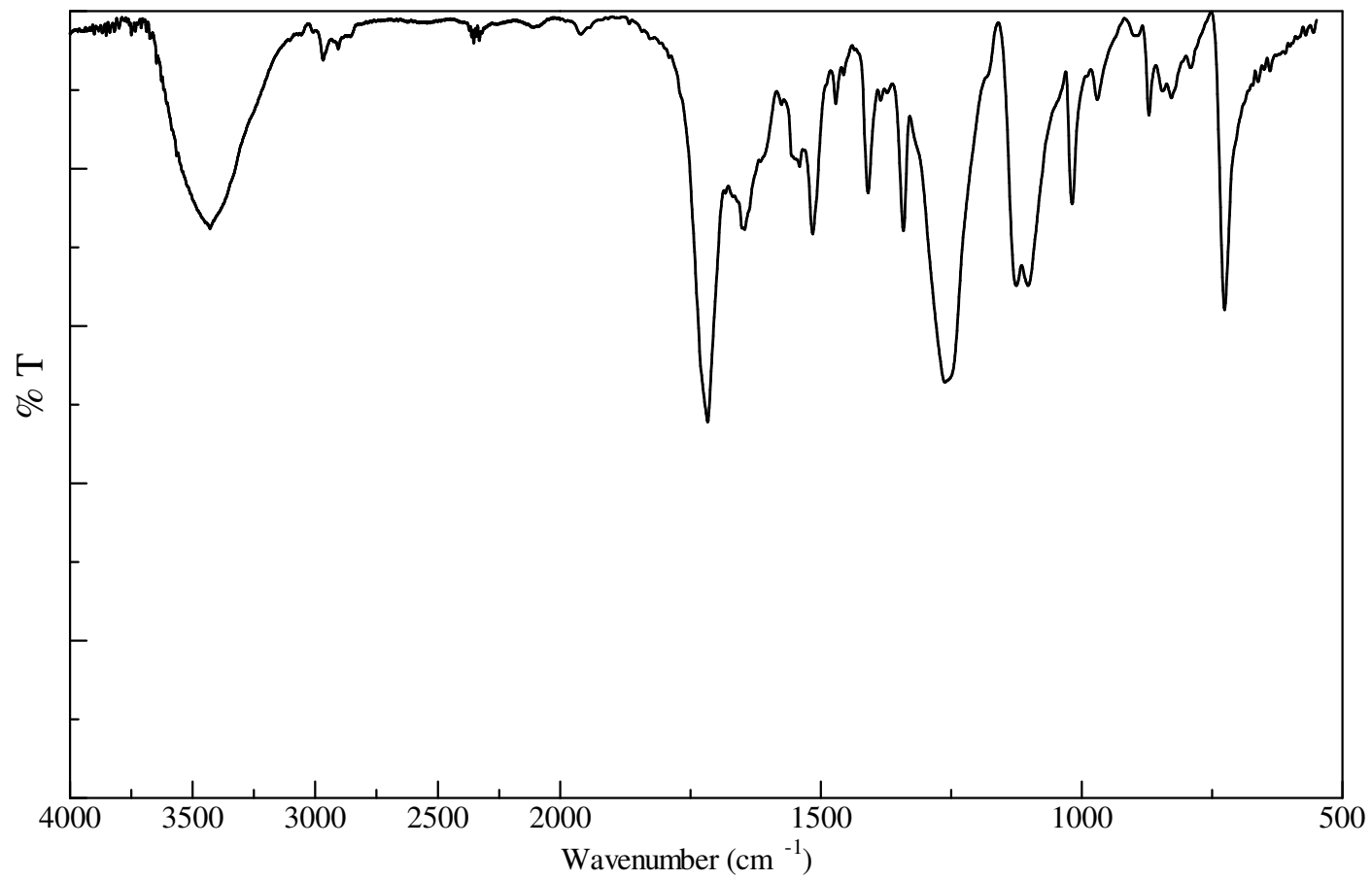


Fig. 1 IR spectrum of run1 (KBr)

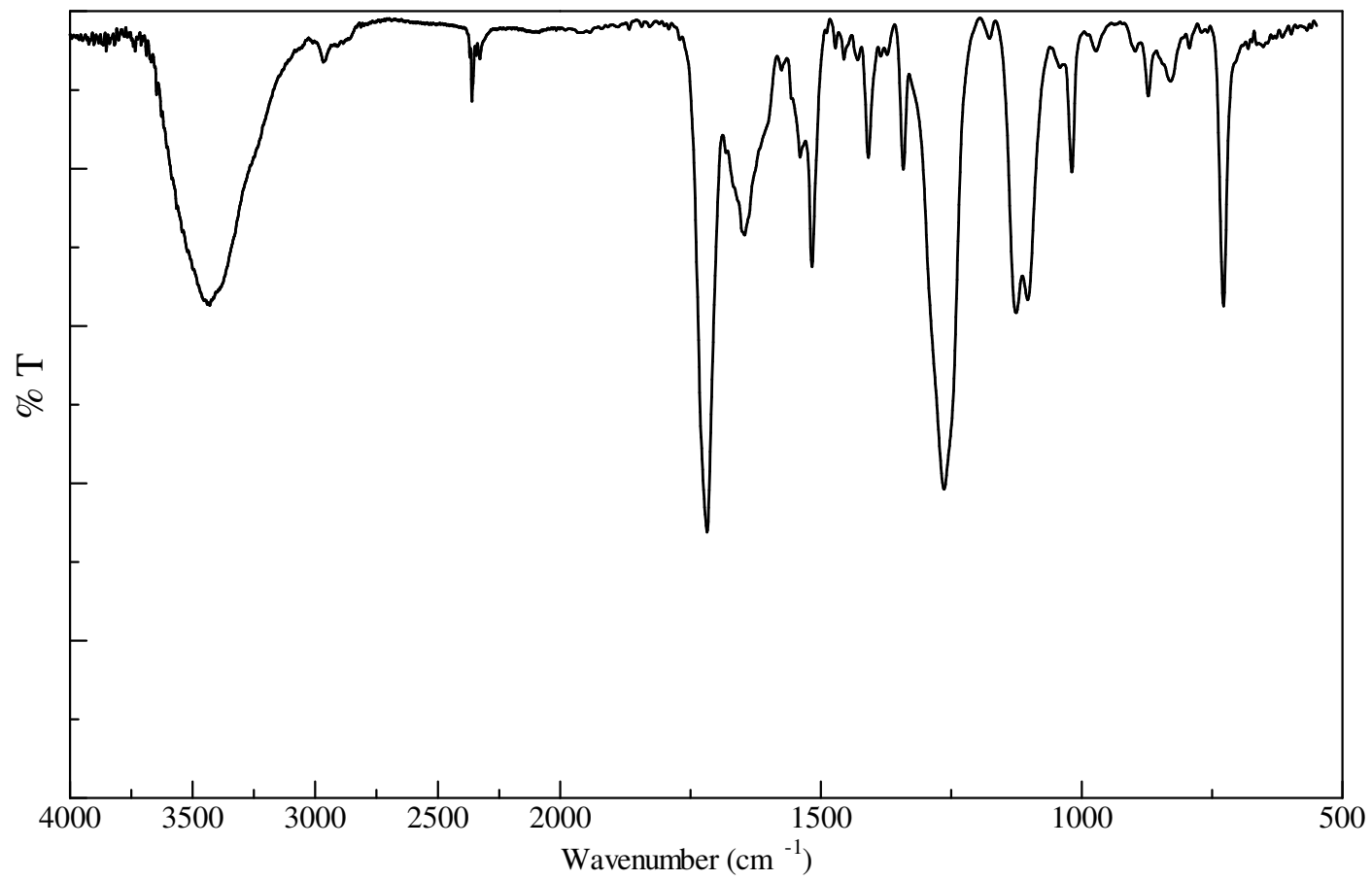


Fig. 2 IR spectrum of run2 (KBr)

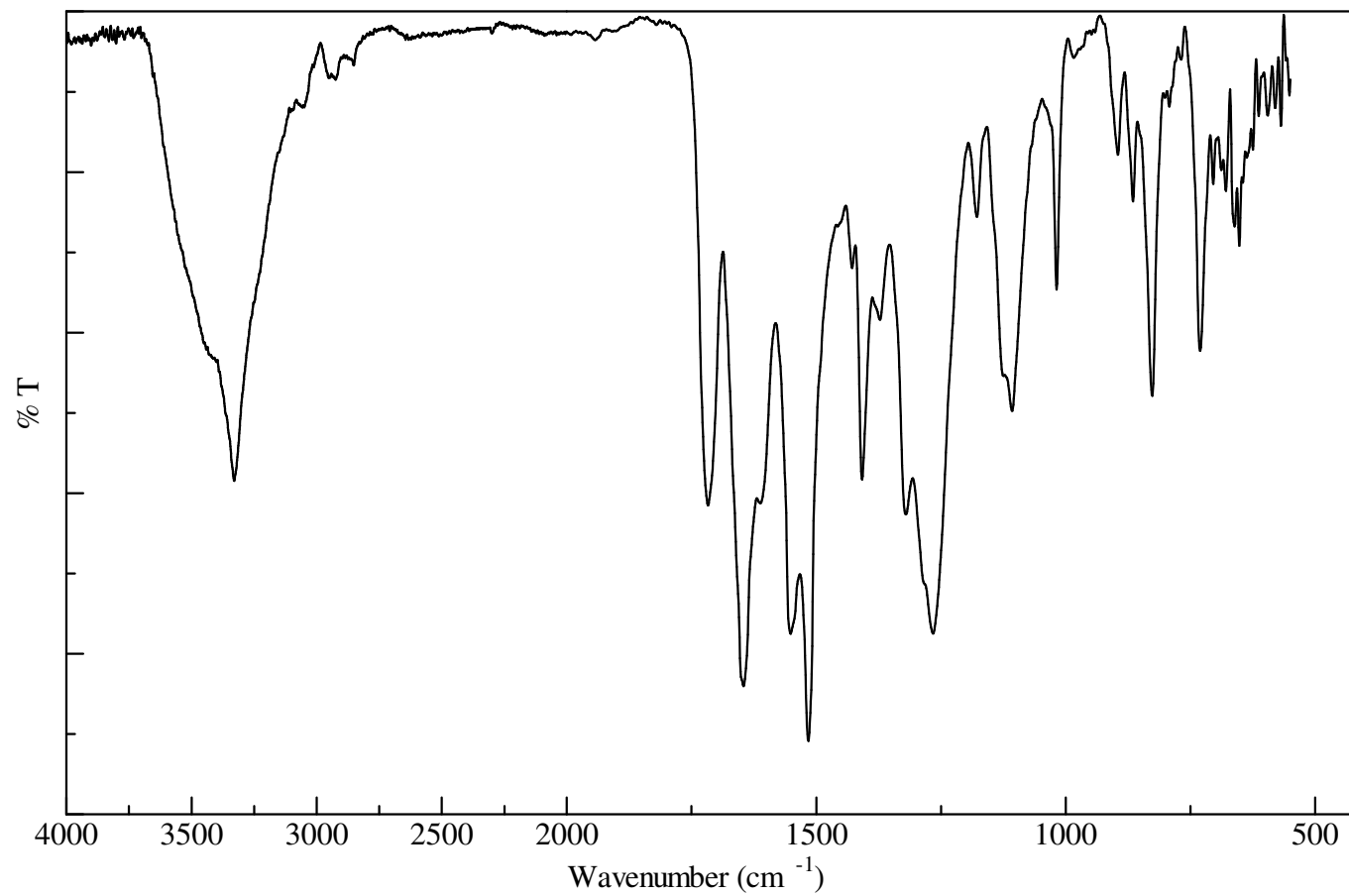


Fig. 3 IR spectrum of run3 (KBr)

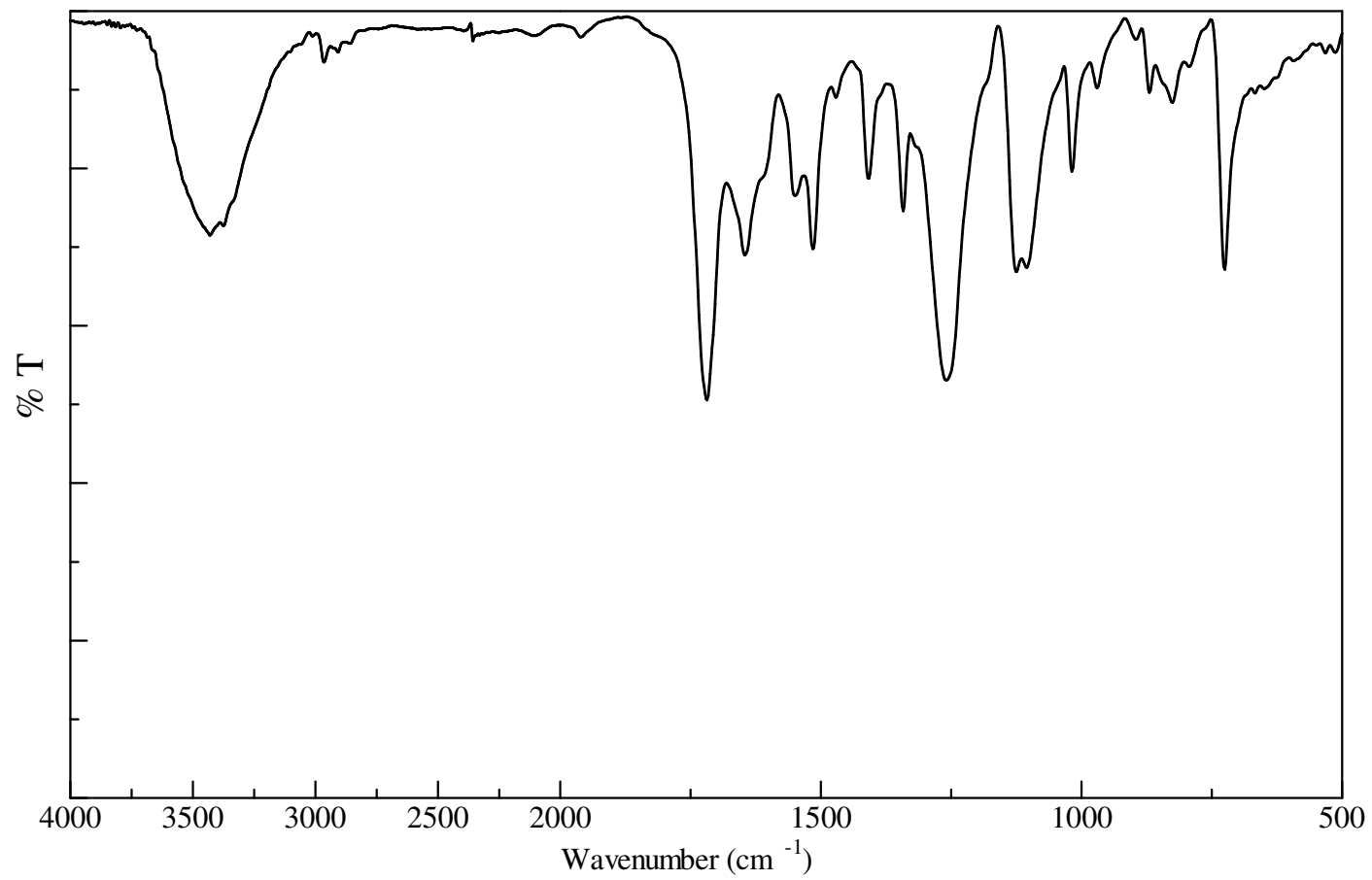


Fig. 4 IR spectrum of run4 (KBr)

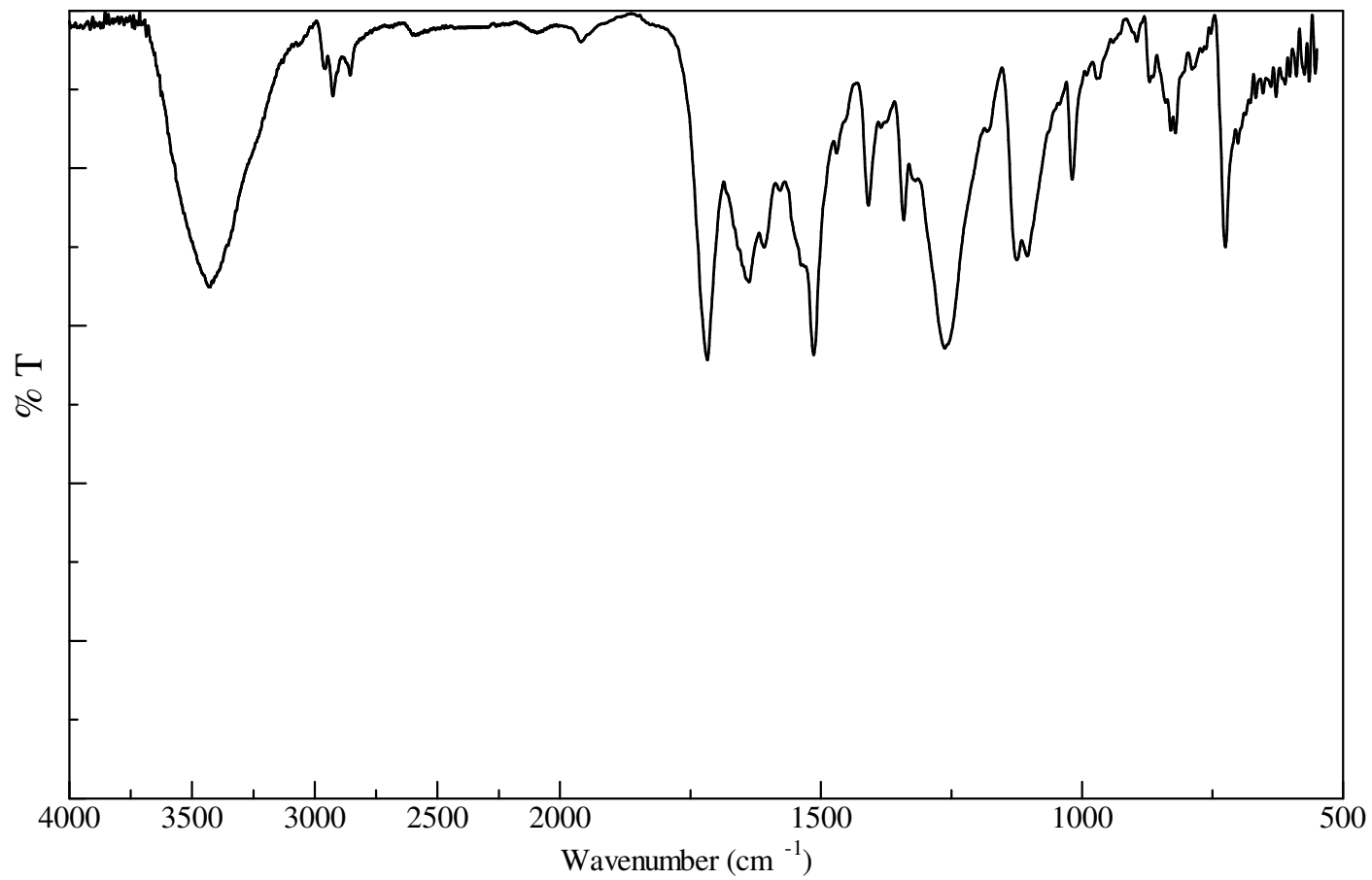


Fig. 5 IR spectrum of run5 (KBr)

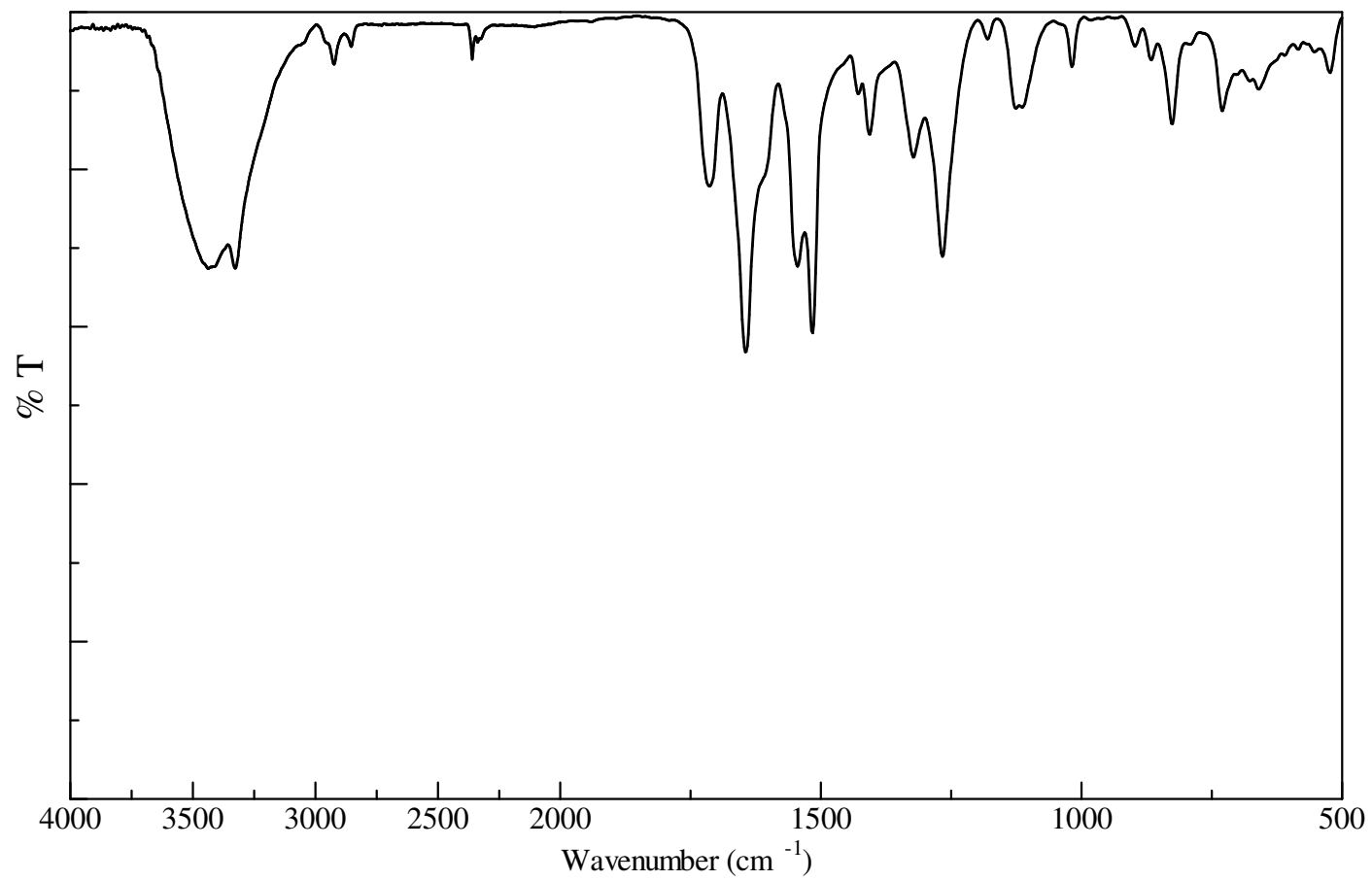


Fig. 6 IR spectrum of run6 (KBr)

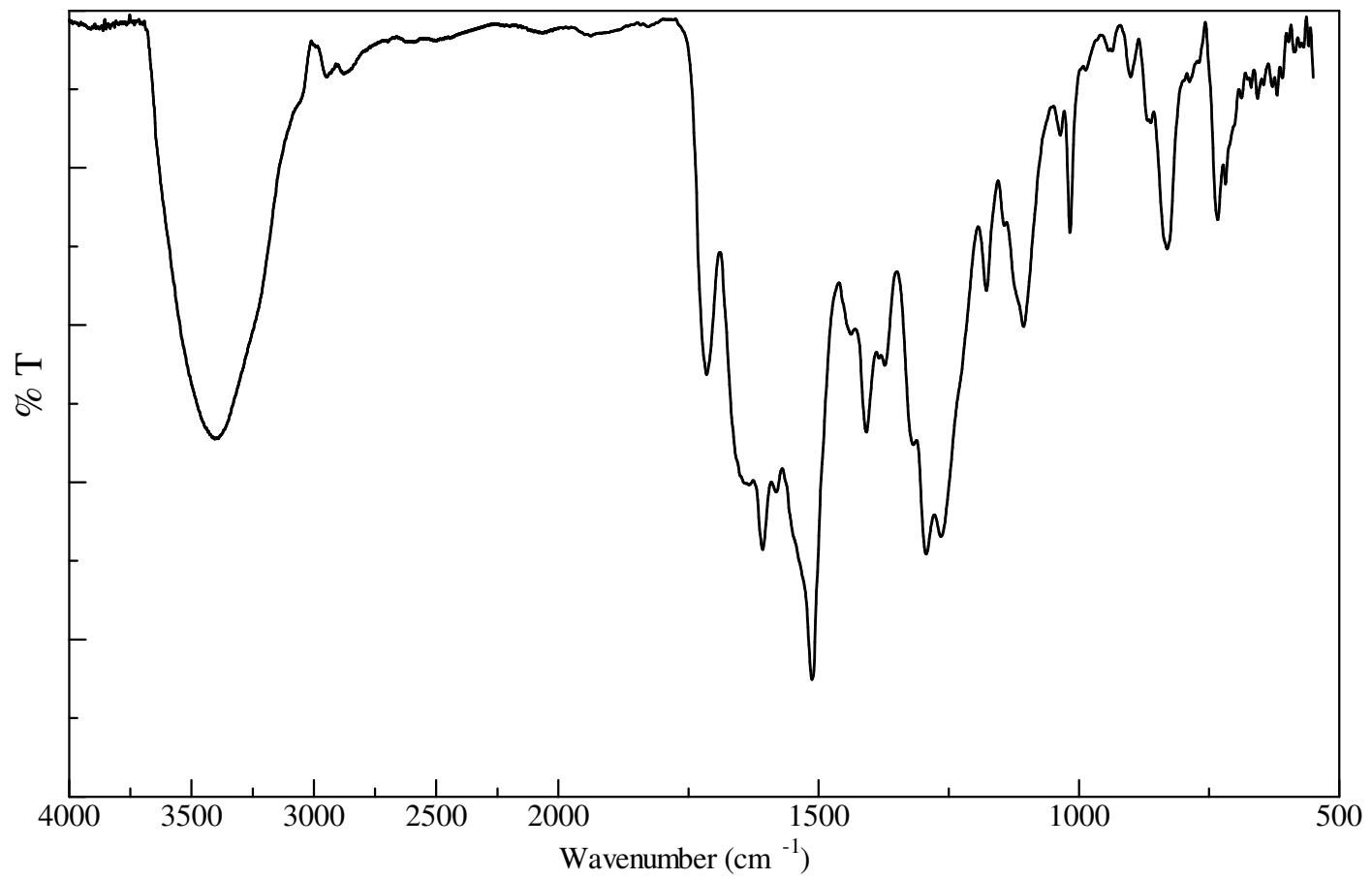


Fig. 7 IR spectrum of run7 (KBr)

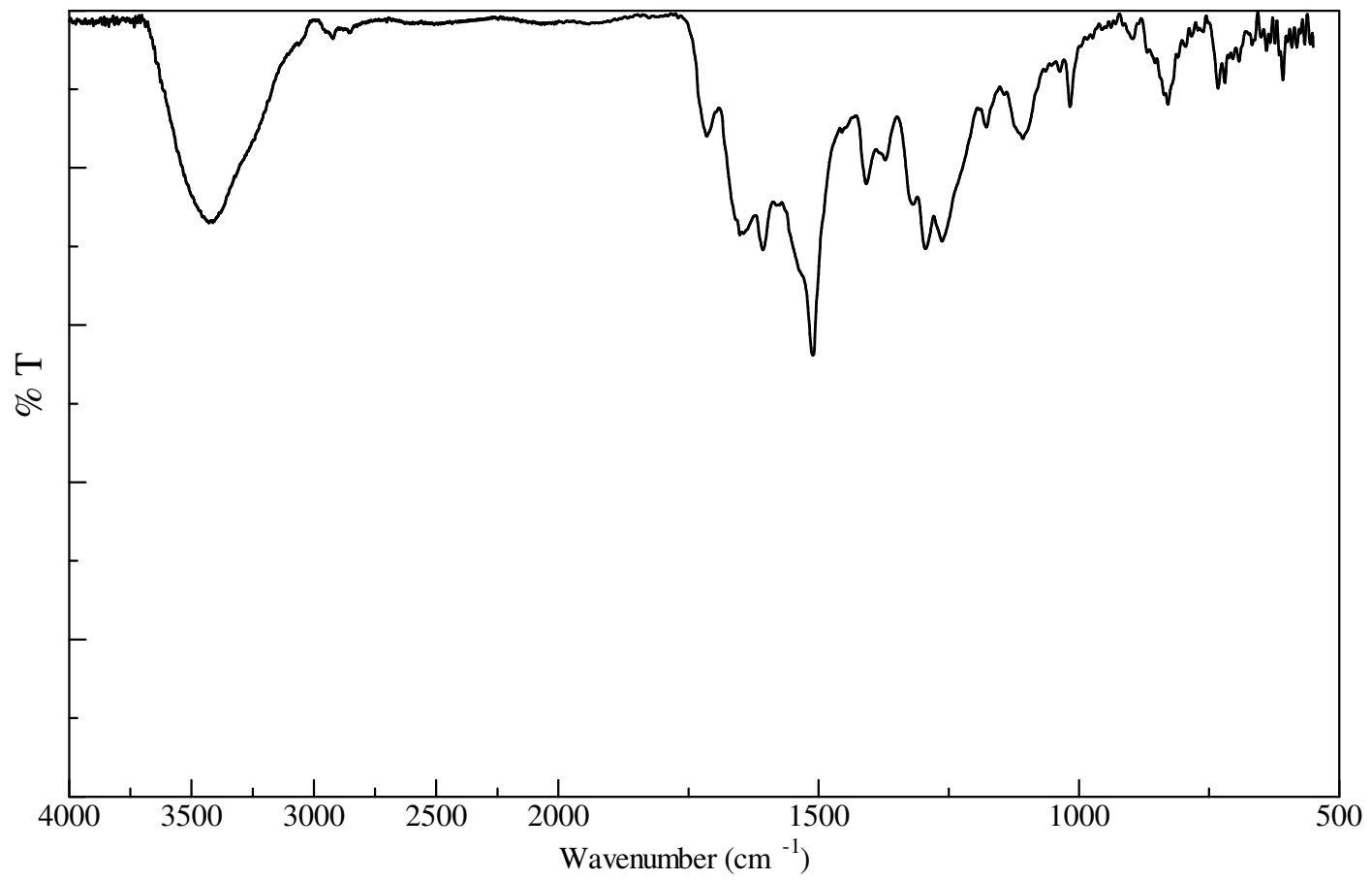


Fig. 8 IR spectrum of run8 (KBr)

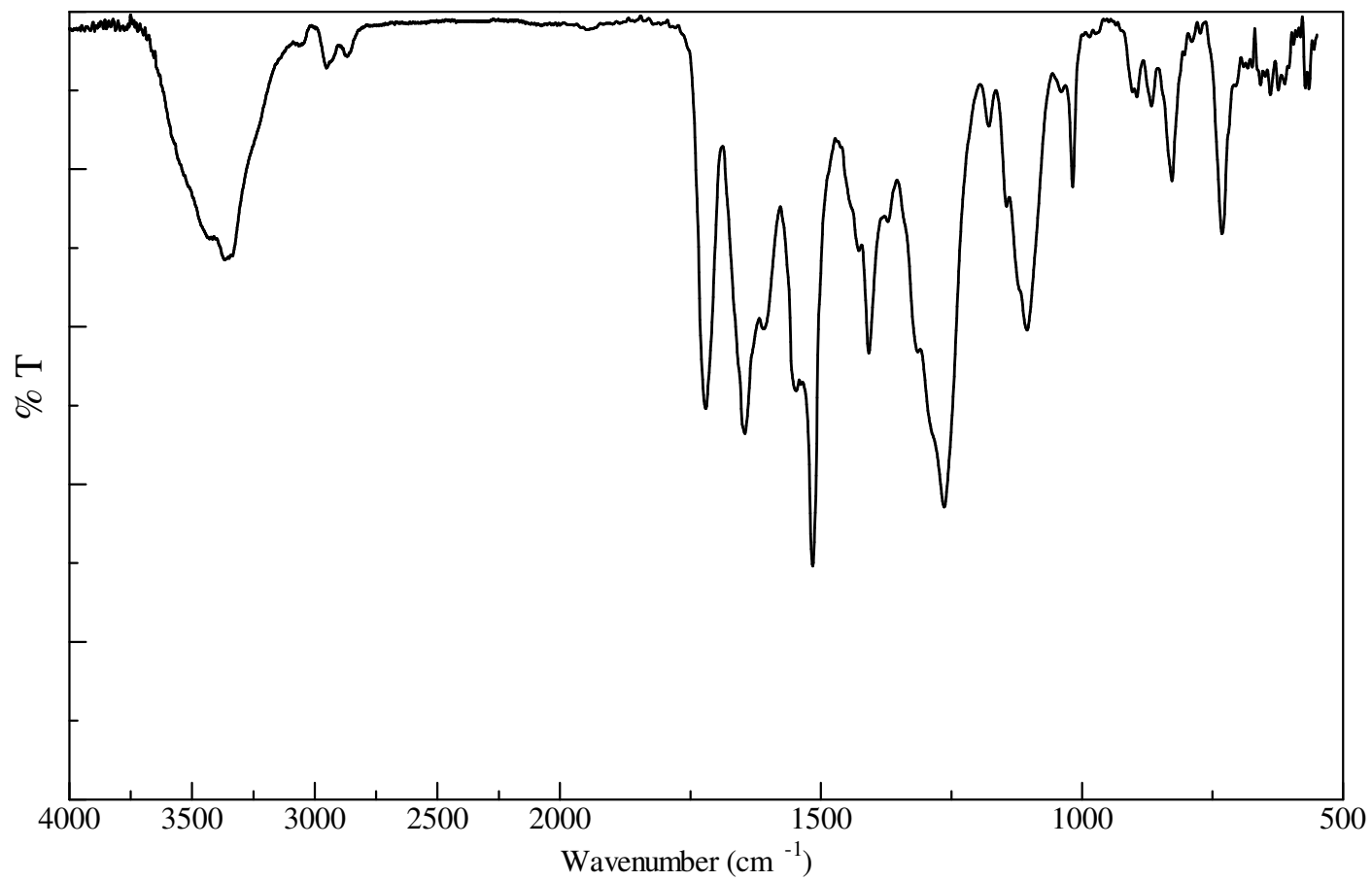


Fig. 9 IR spectrum of run9 (KBr)

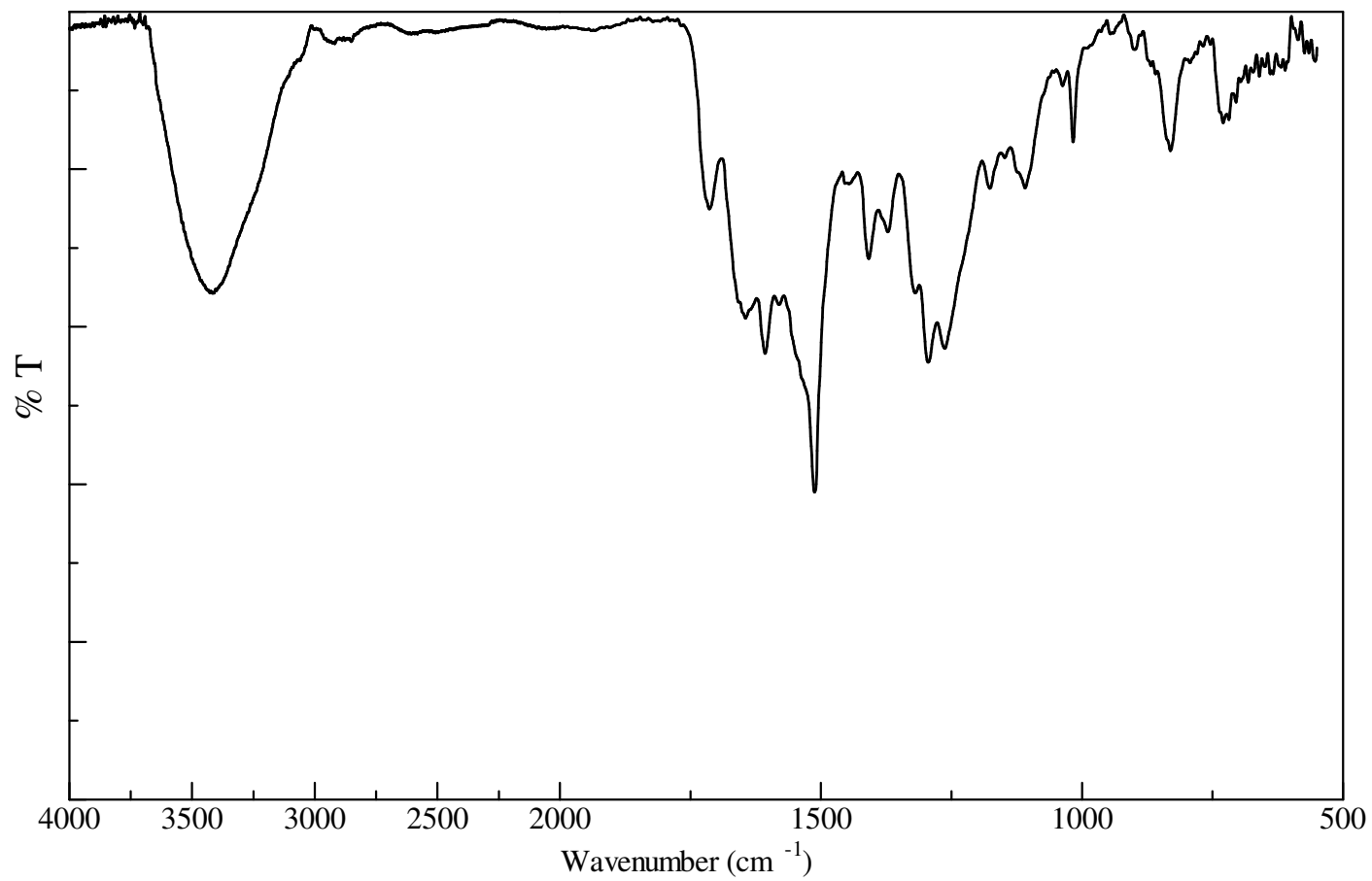


Fig.10 IR spectrum of run10 (KBr)

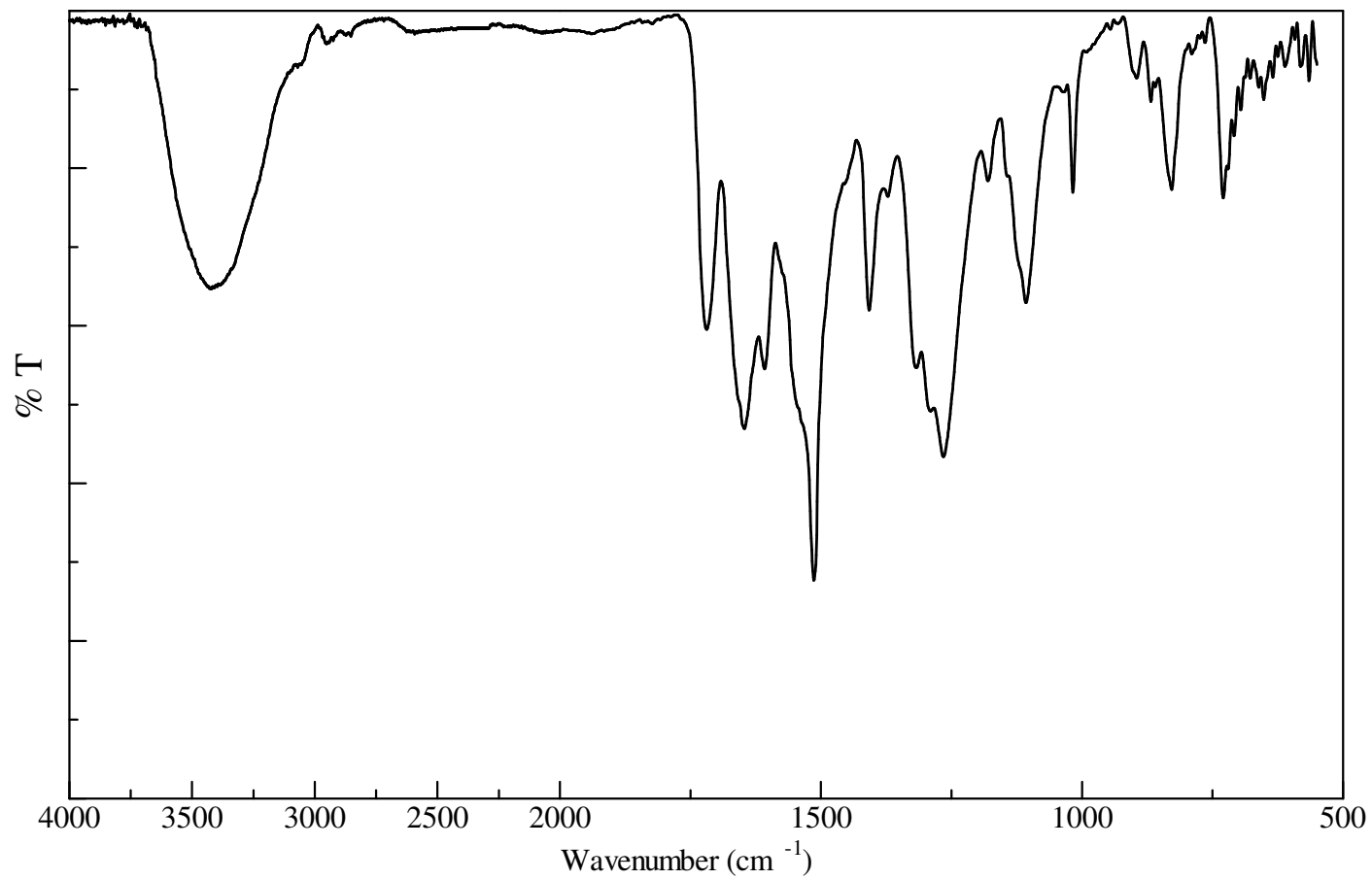


Fig. 11 IR spectrum of run11 (KBr)

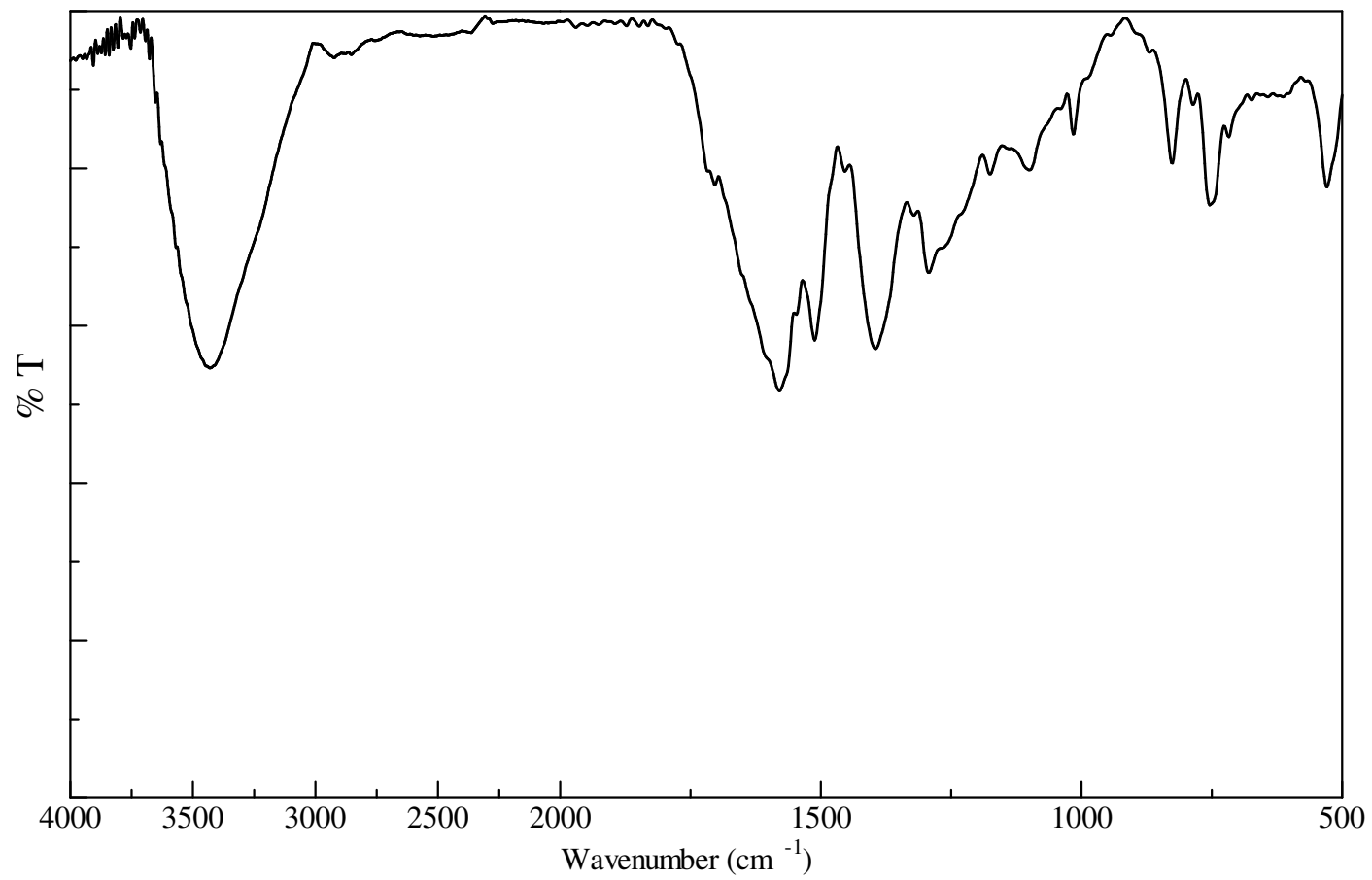


Fig. 12 IR spectrum of run12 (KBr)

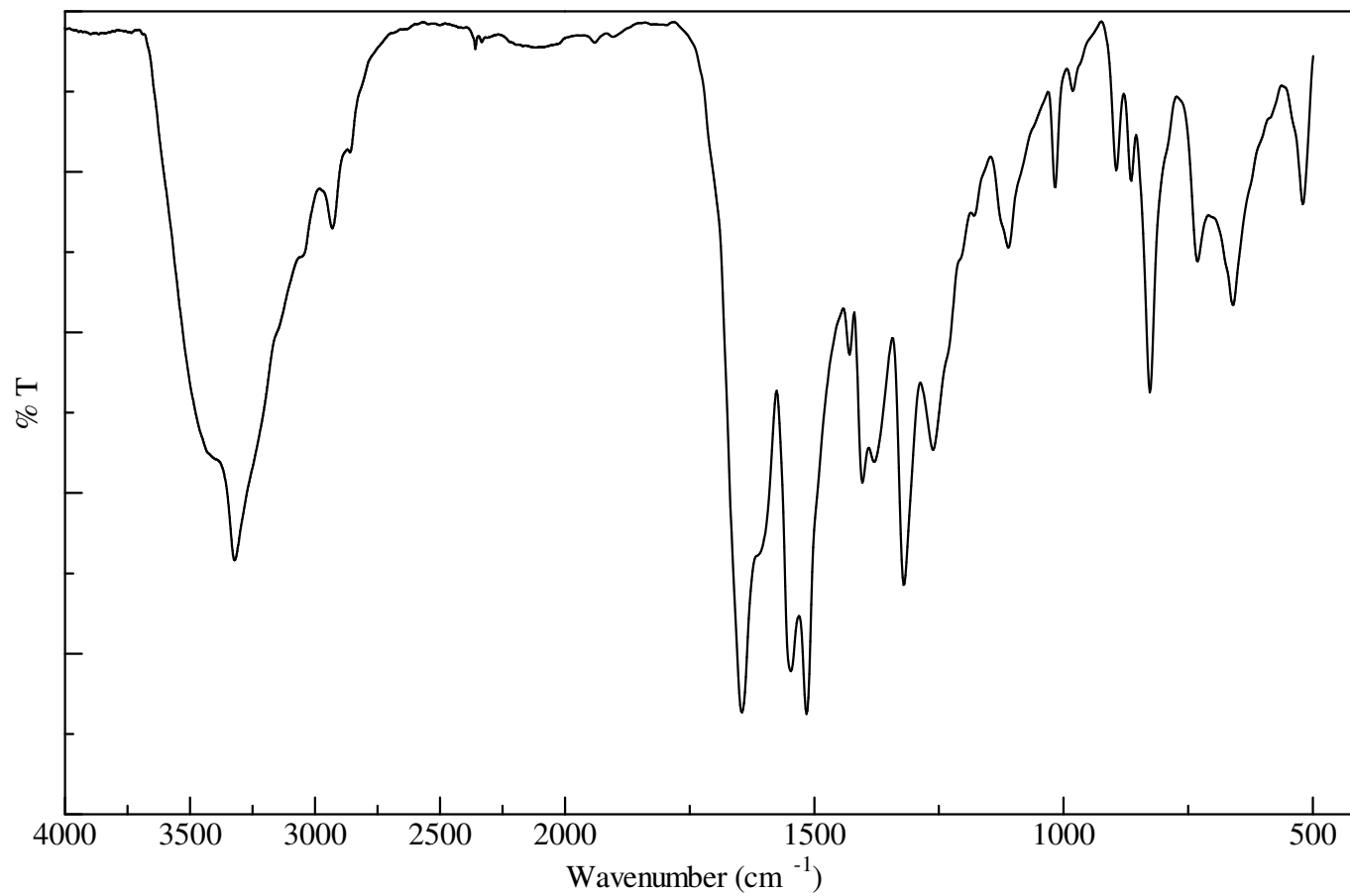


Fig. 13 IR spectrum of run14 (KBr)

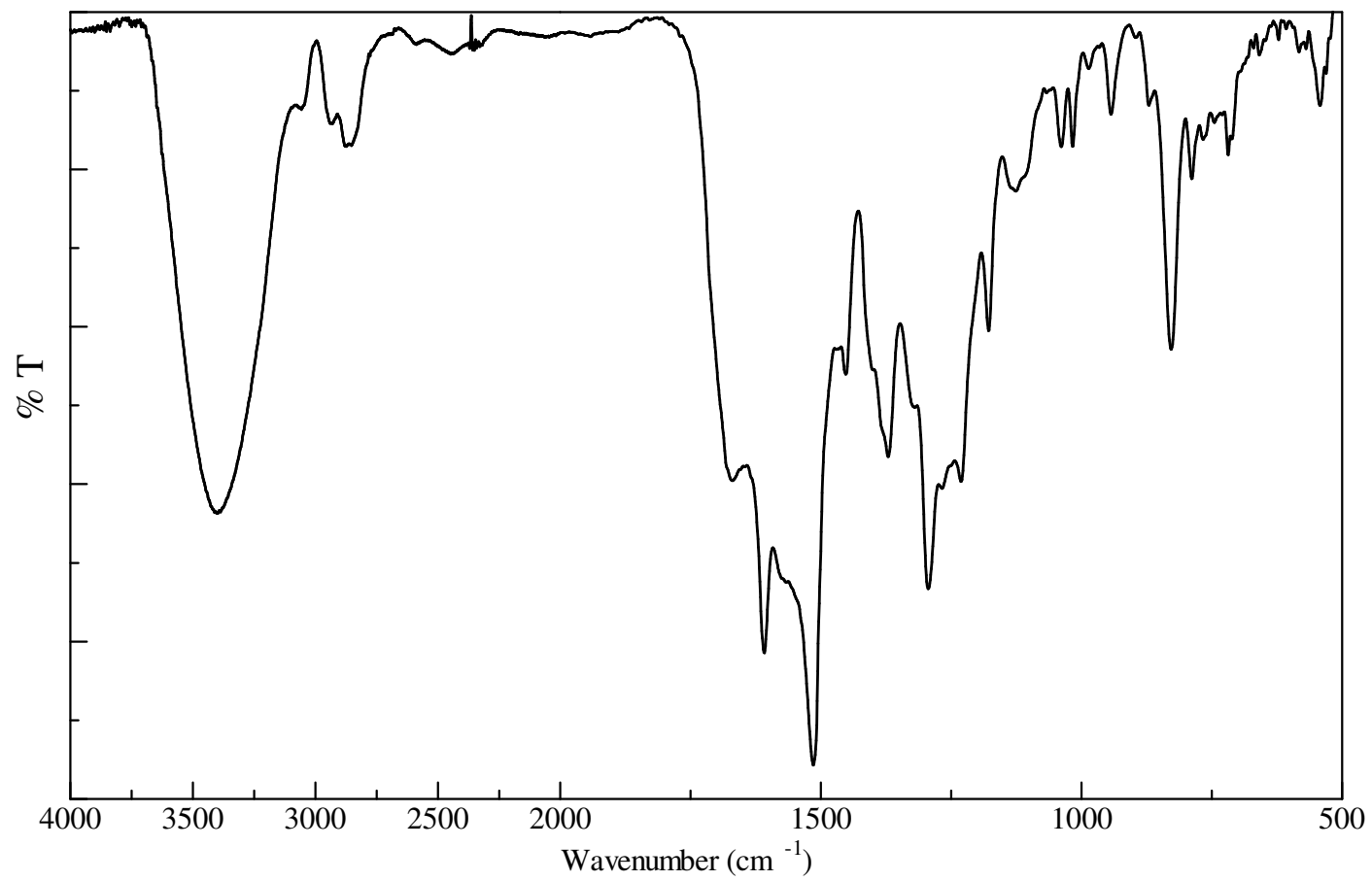


Fig. 14 IR spectrum of run15 (KBr)

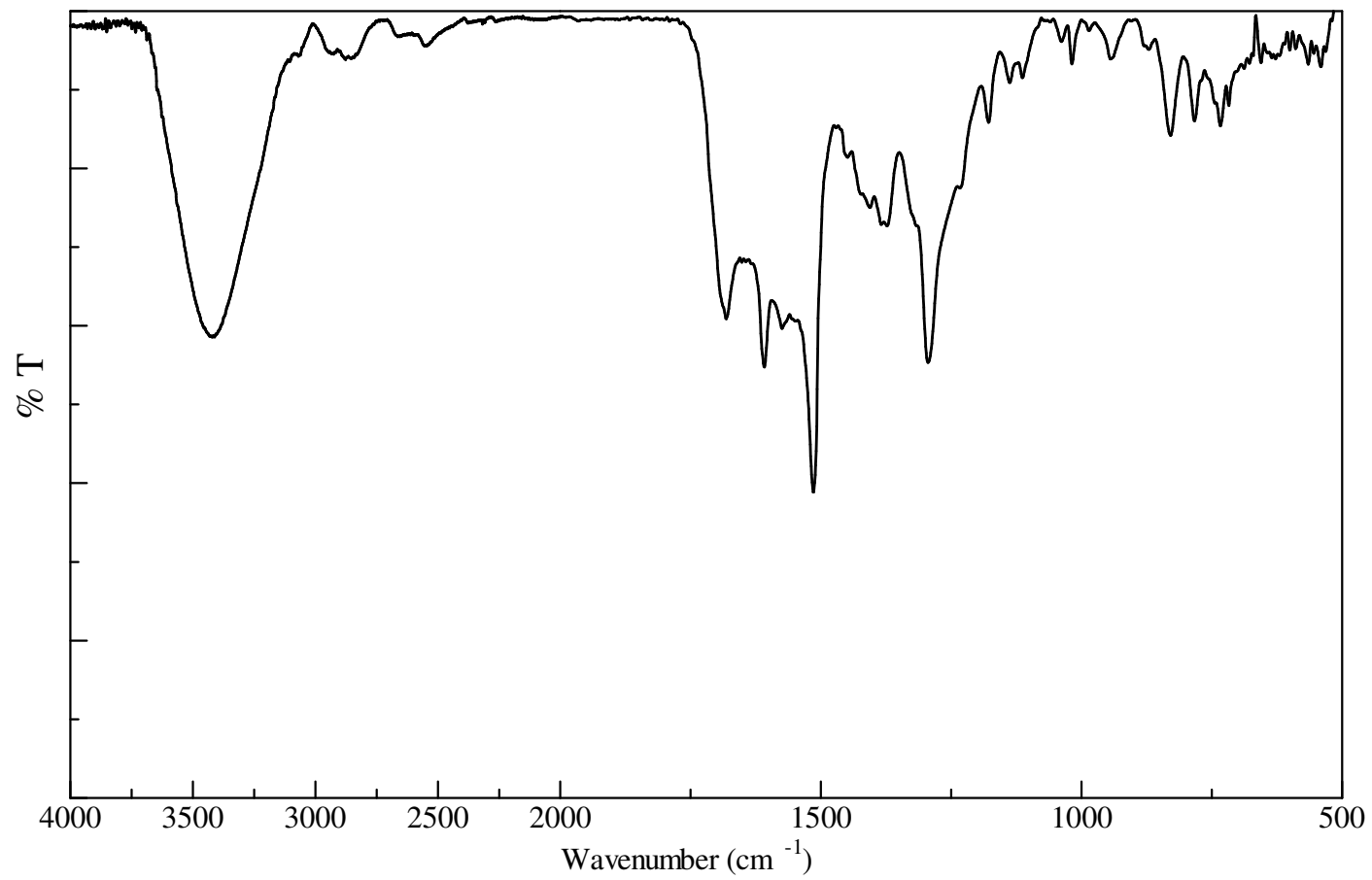


Fig. 15 IR spectrum of run16 (KBr)

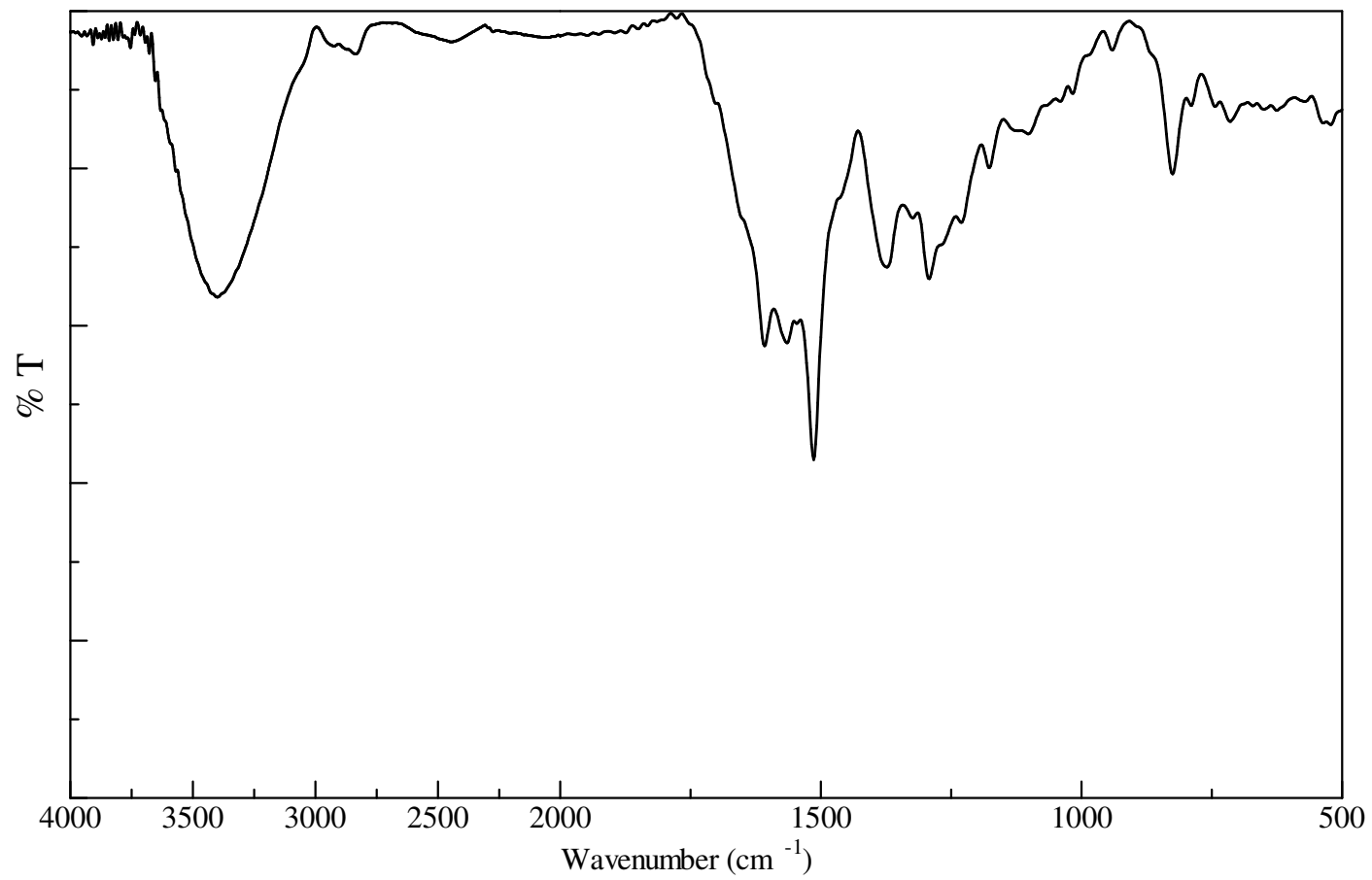


Fig. 16 IR spectrum of run17 (KBr)

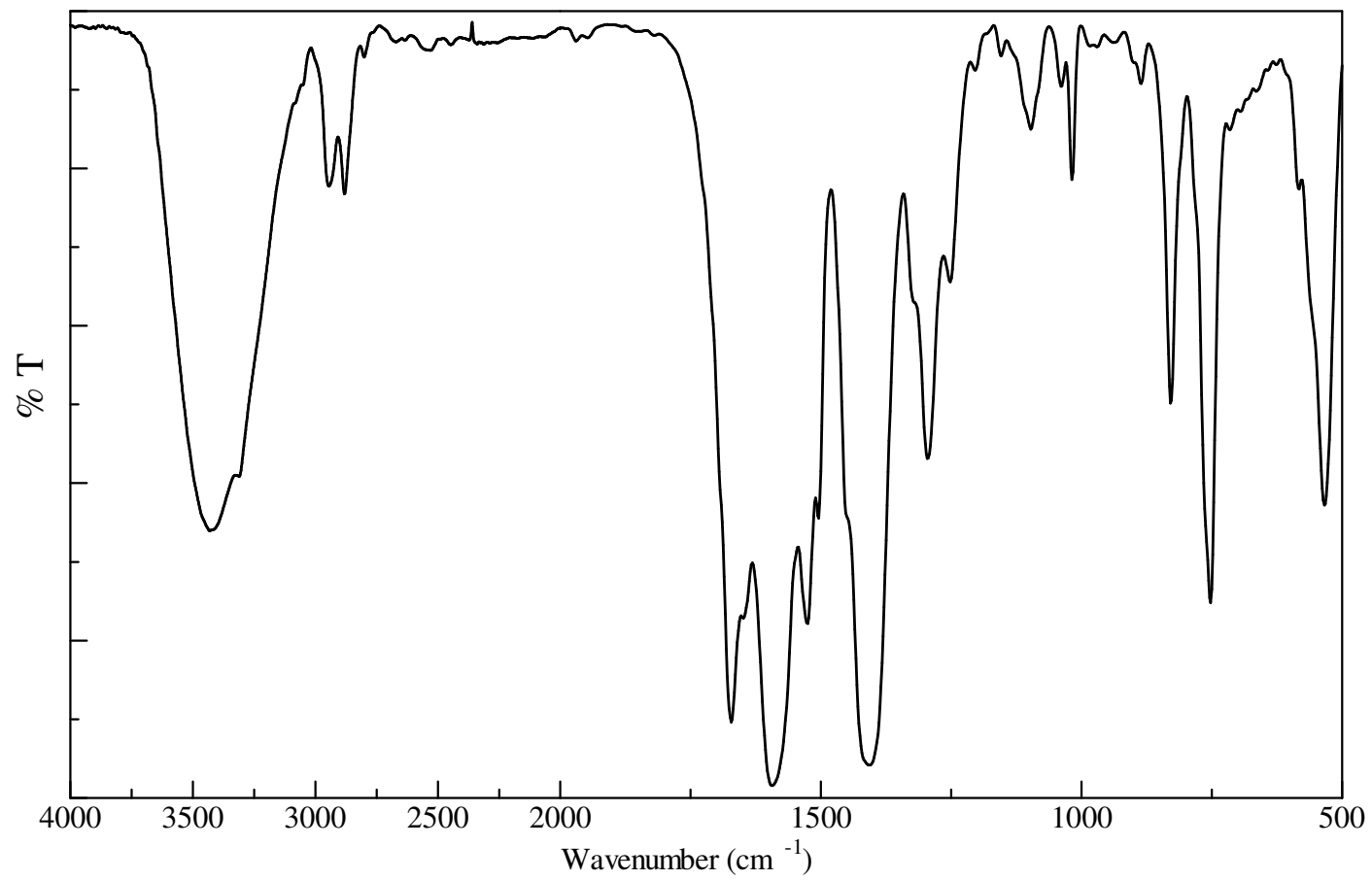


Fig. 17 IR spectrum of run18 (KBr)

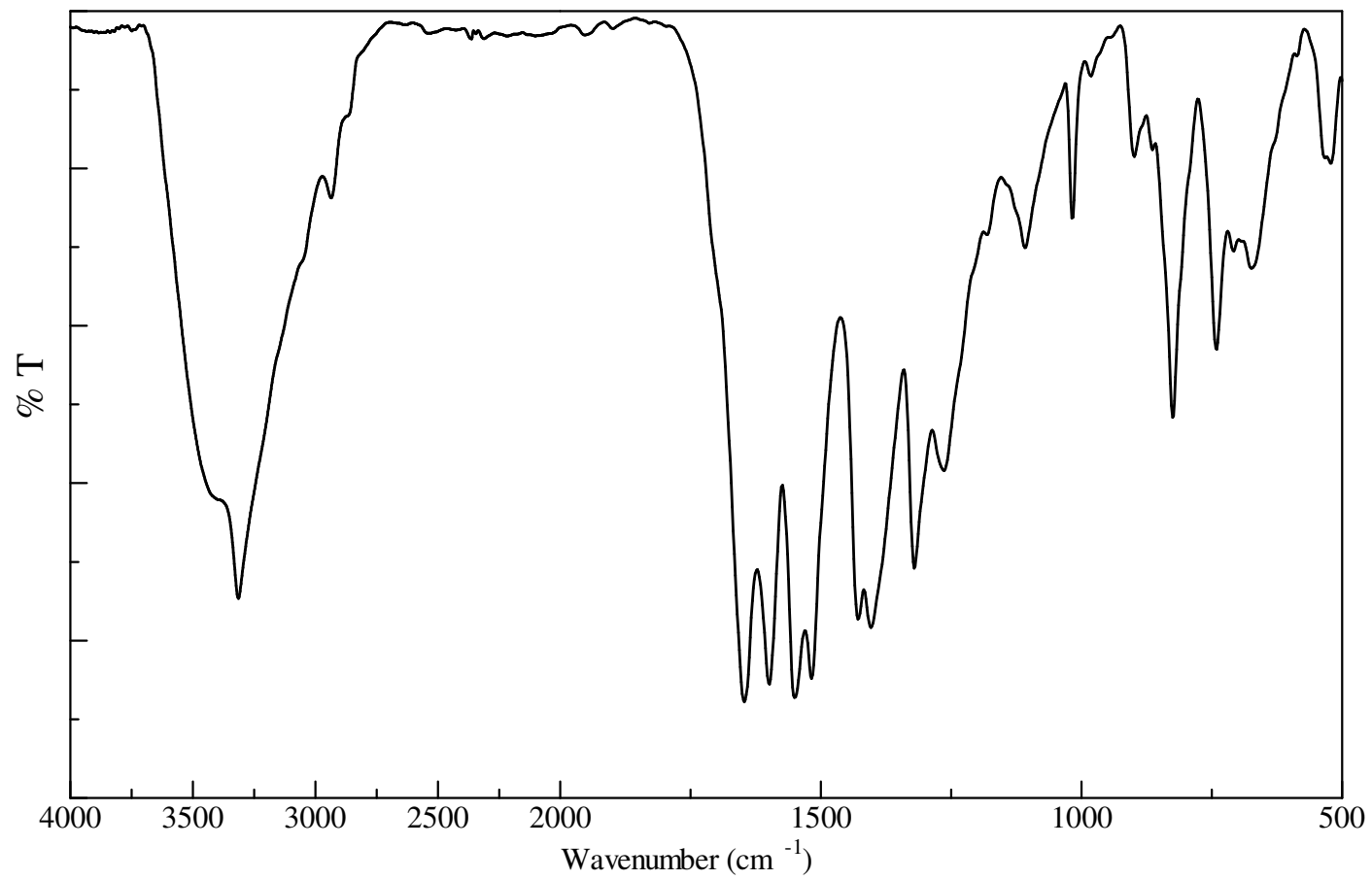


Fig. 18 IR spectrum of run20 (KBr)

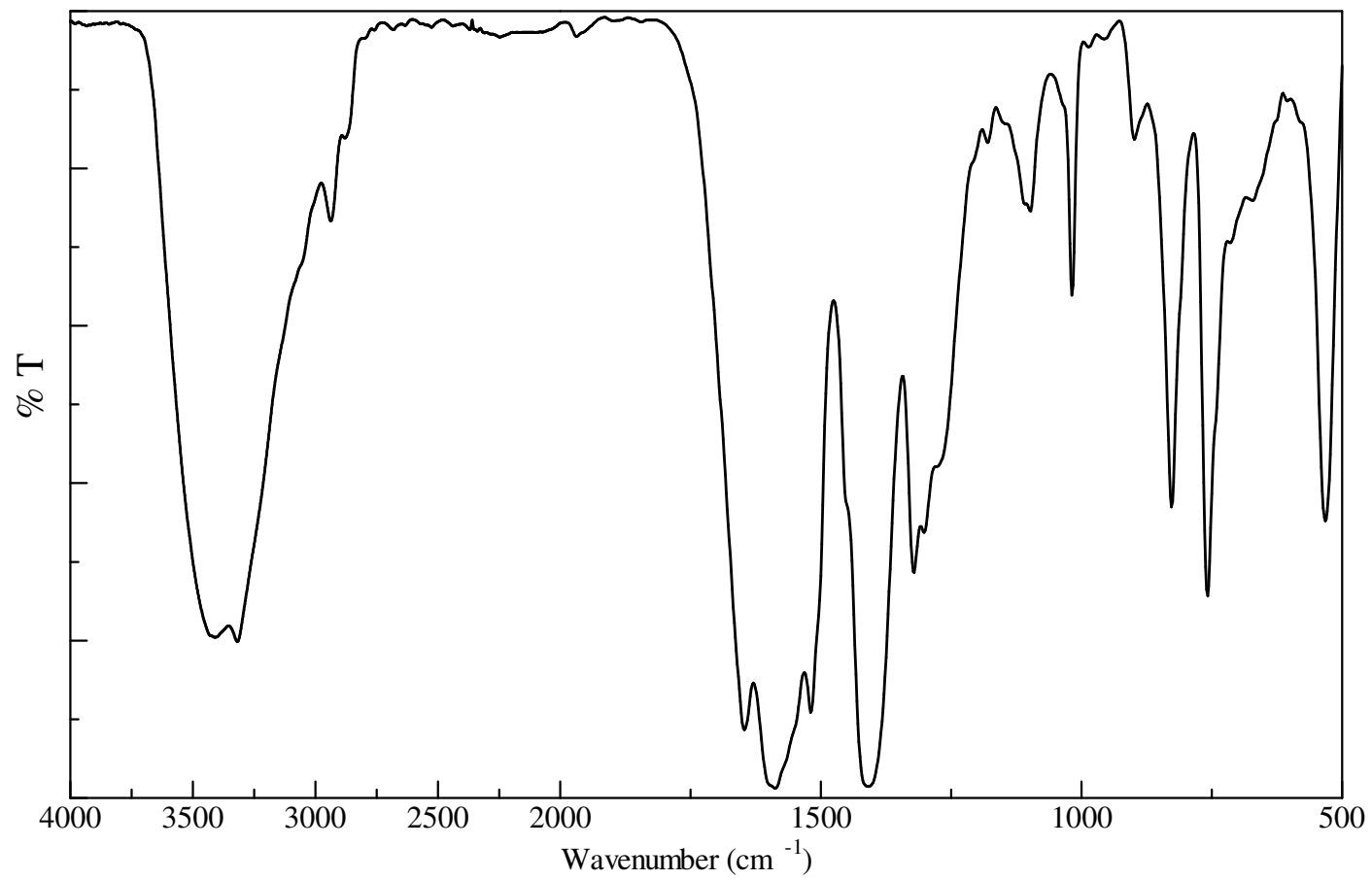


Fig. 19 IR spectrum of run21 (KBr)

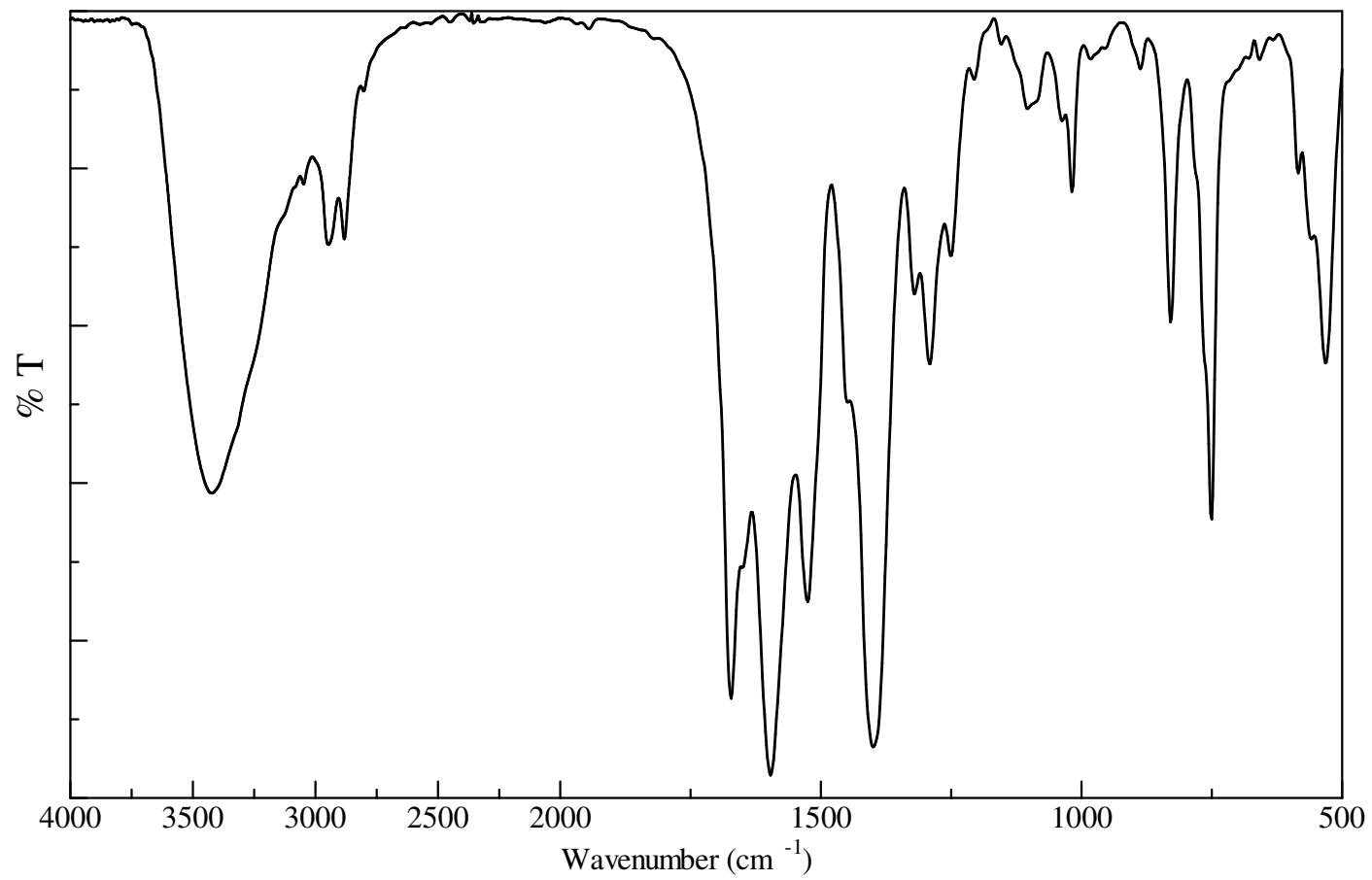


Fig. 20 IR spectrum of run22 (KBr)

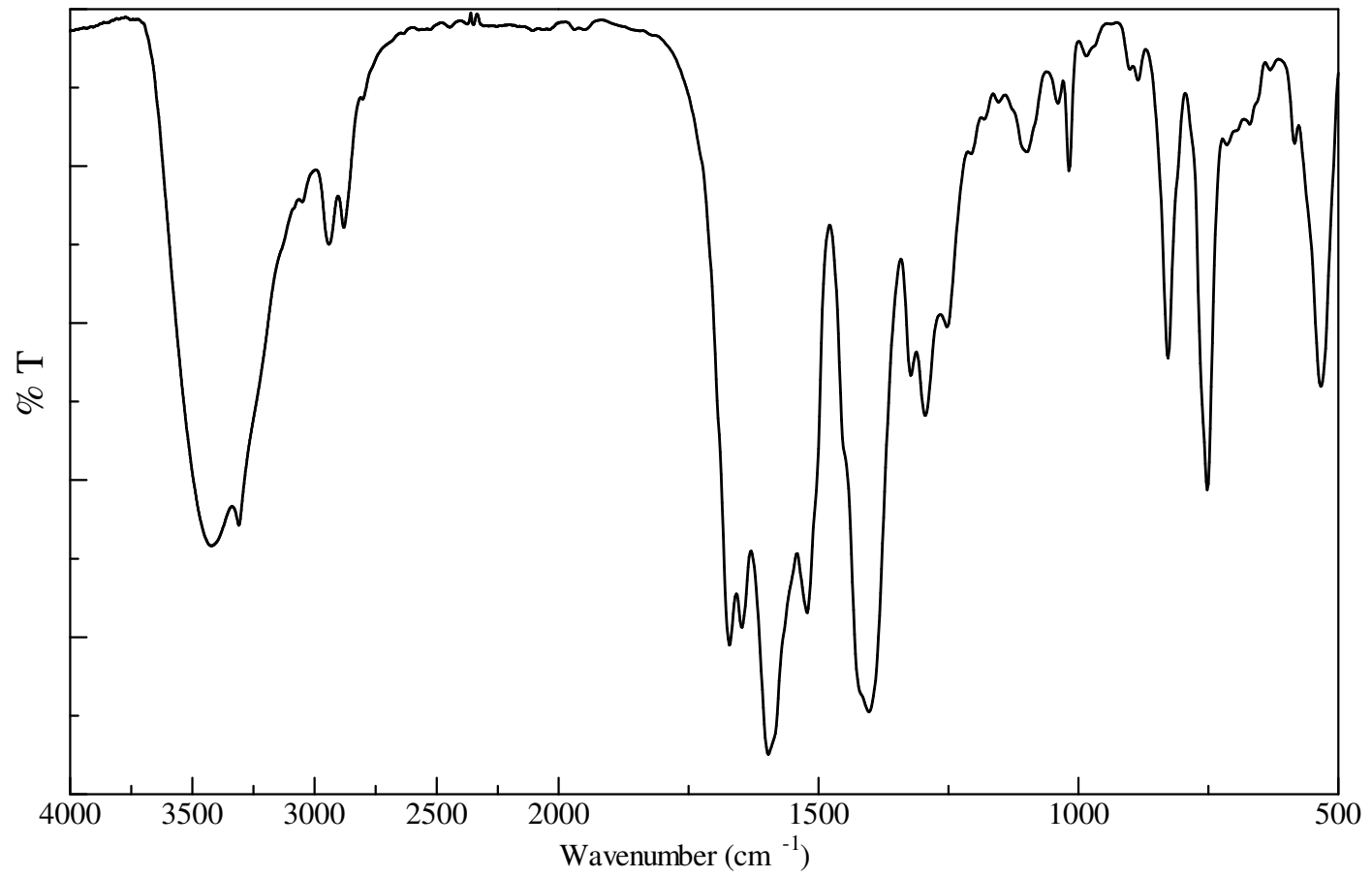


Fig. 21 IR spectrum of run23 (KBr)

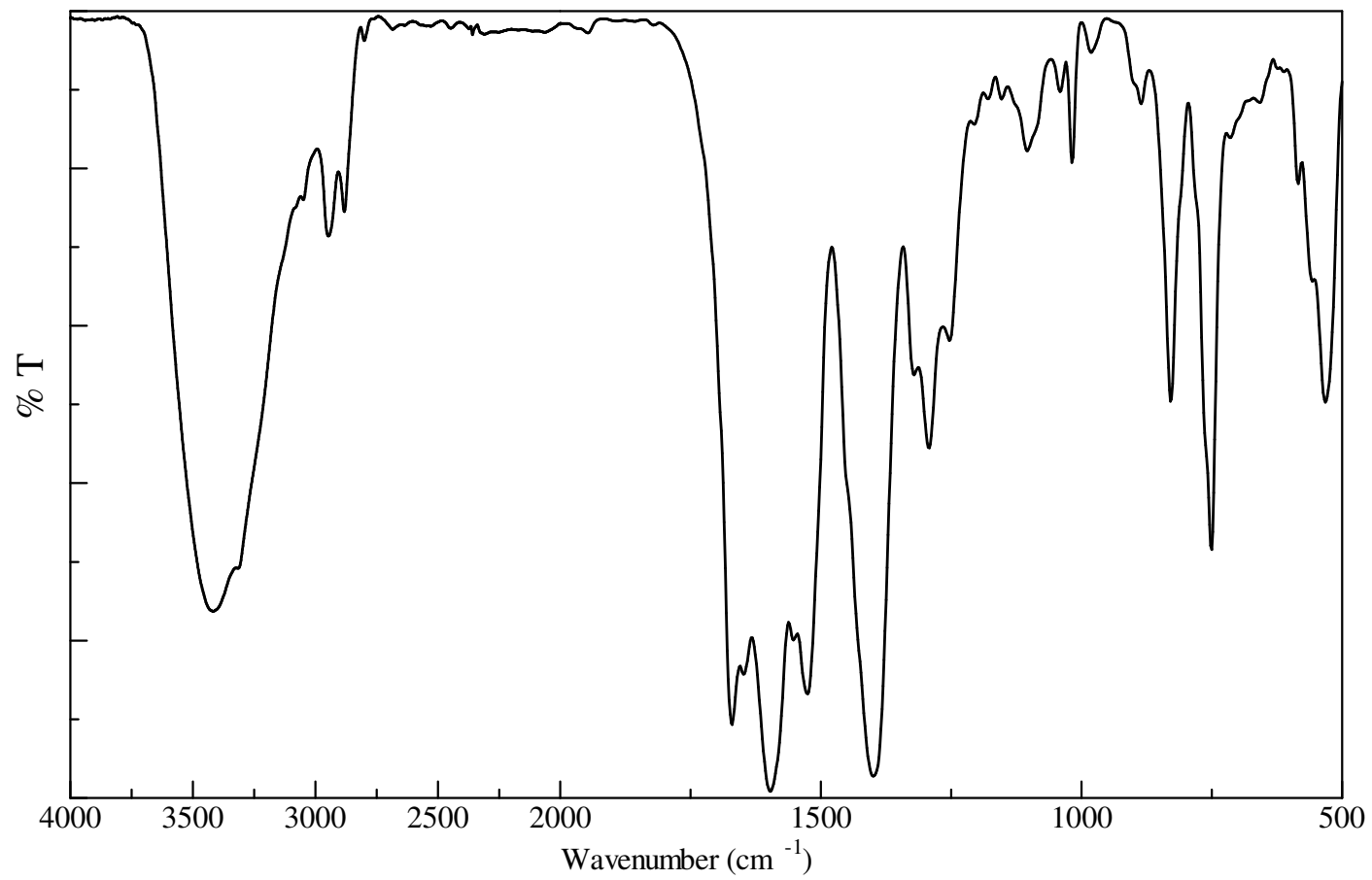


Fig. 22 IR spectrum of run24 (KBr)

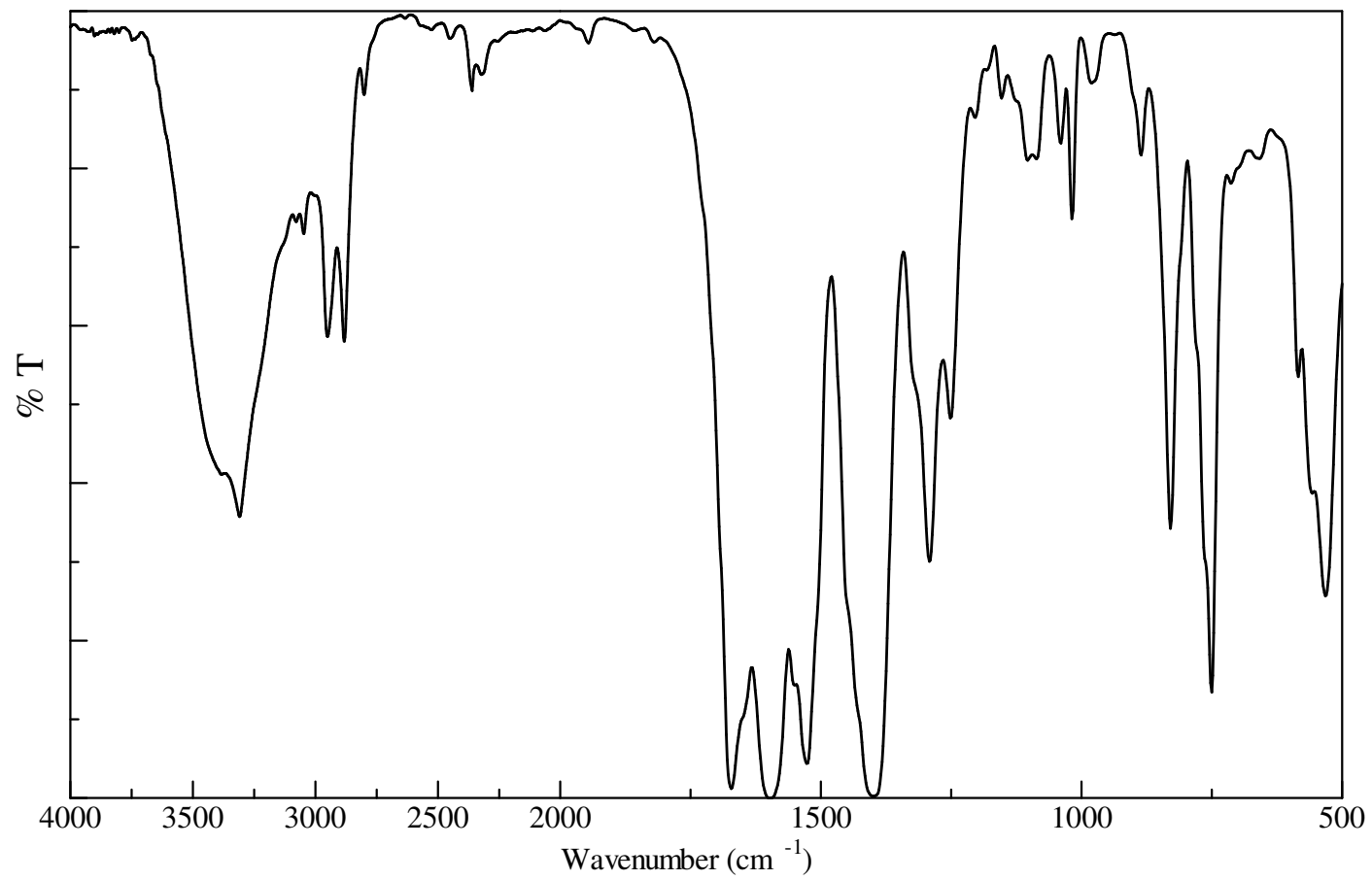


Fig. 23 IR spectrum of run25 (KBr)

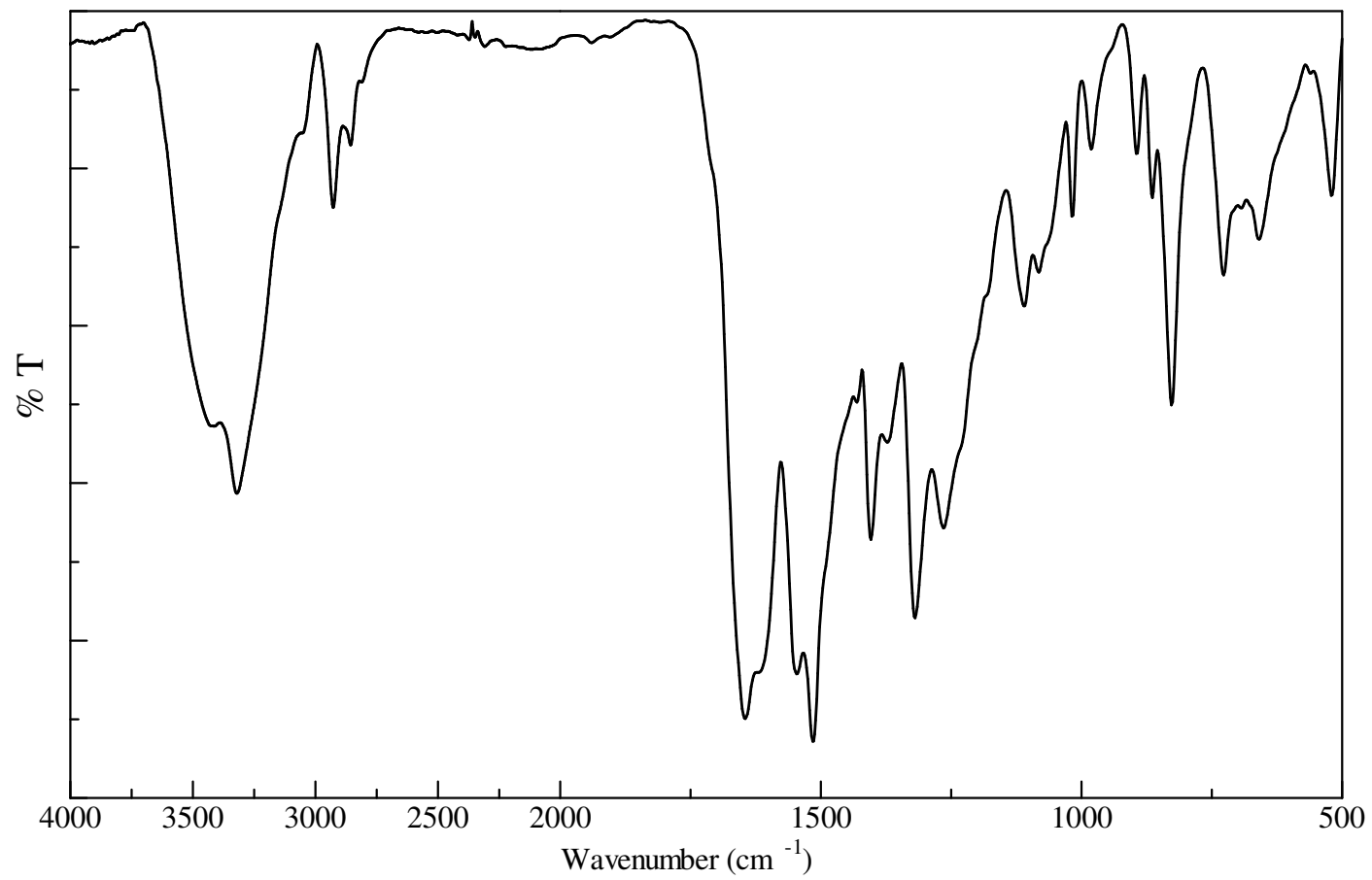


Fig. 24 IR spectrum of run27 (KBr)

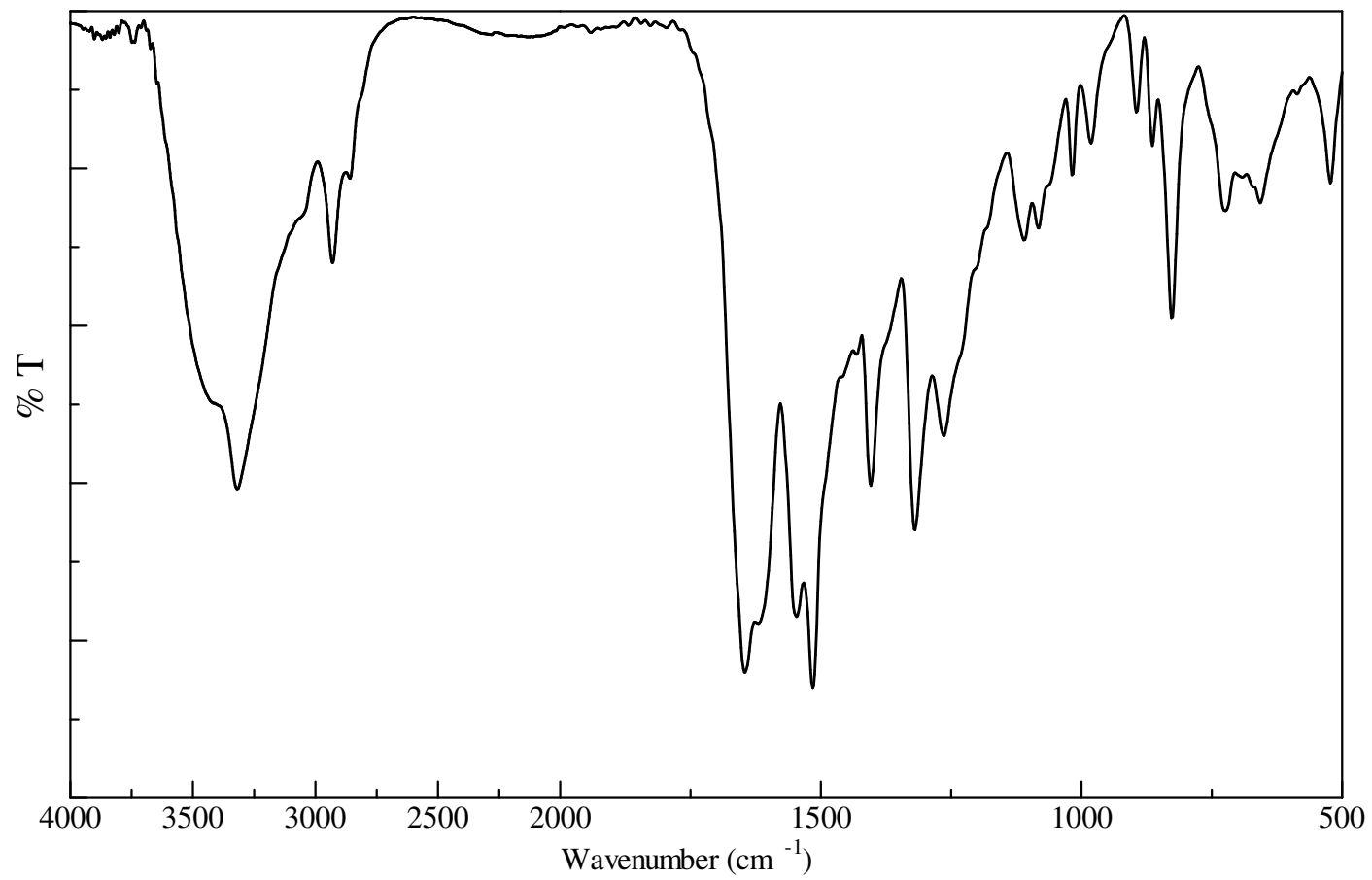


Fig. 25 IR spectrum of run28 (KBr)

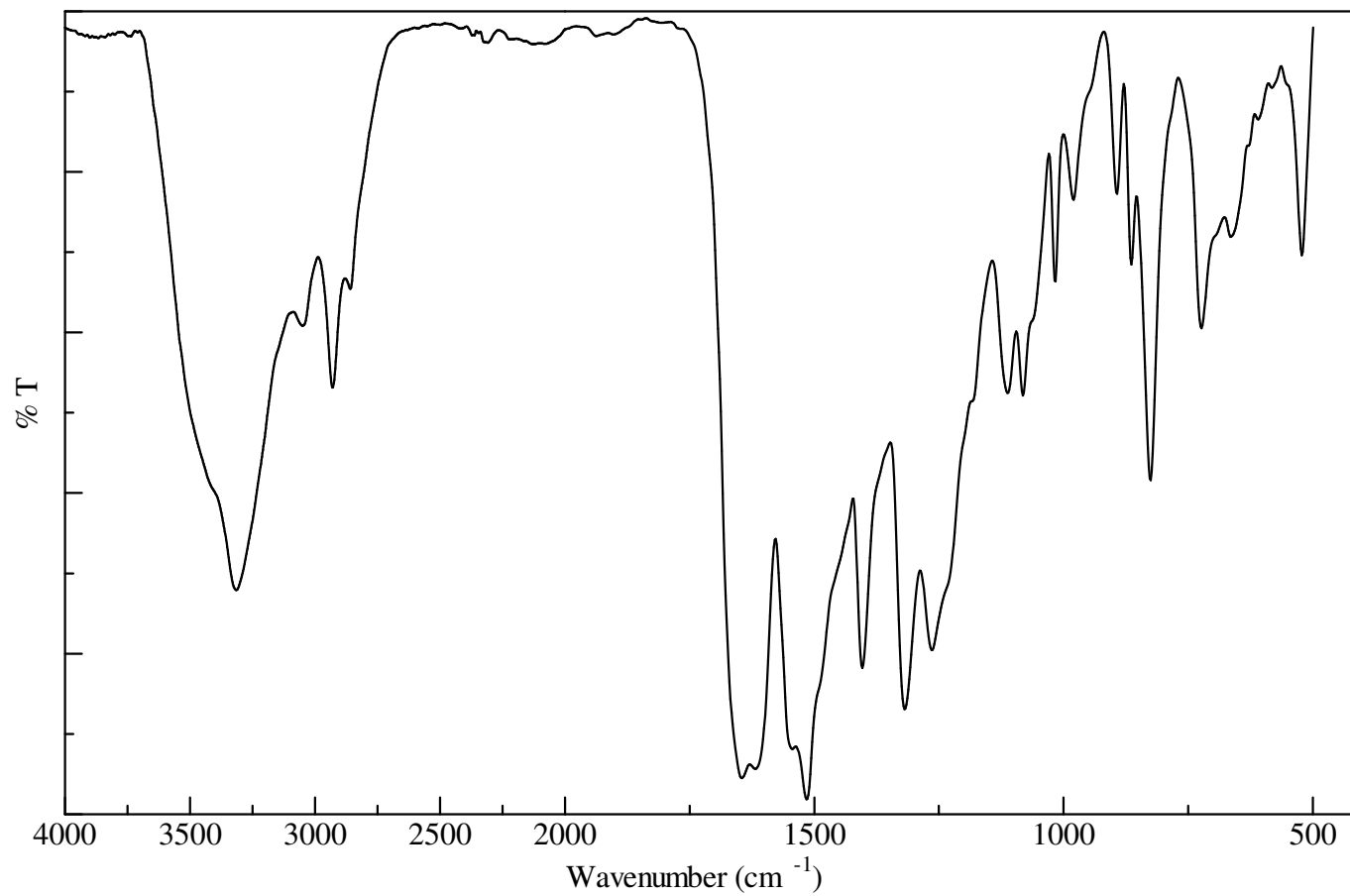


Fig. 26 IR spectrum of run29 (KBr)

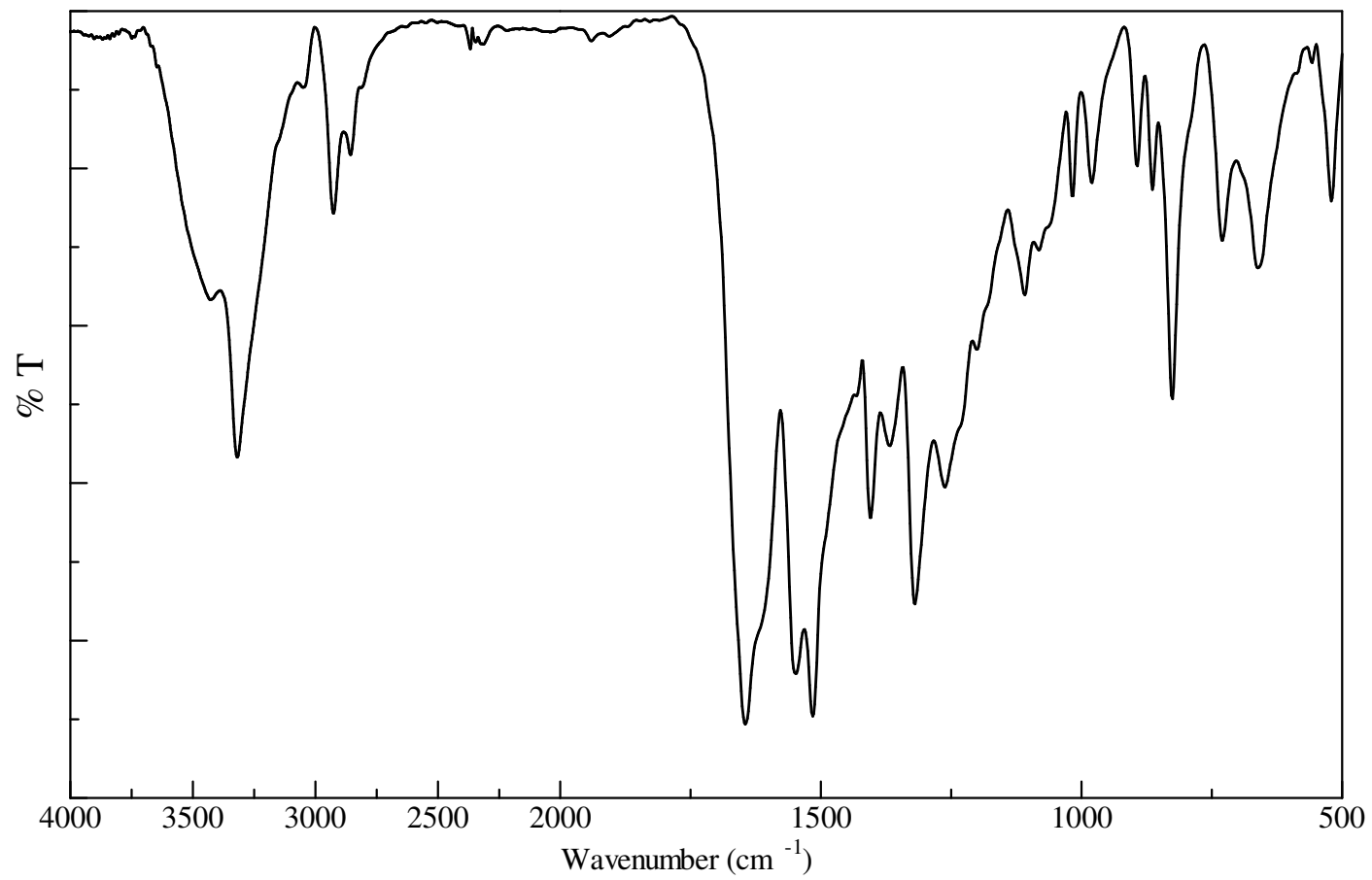


Fig. 27 IR spectrum of run30 (KBr)

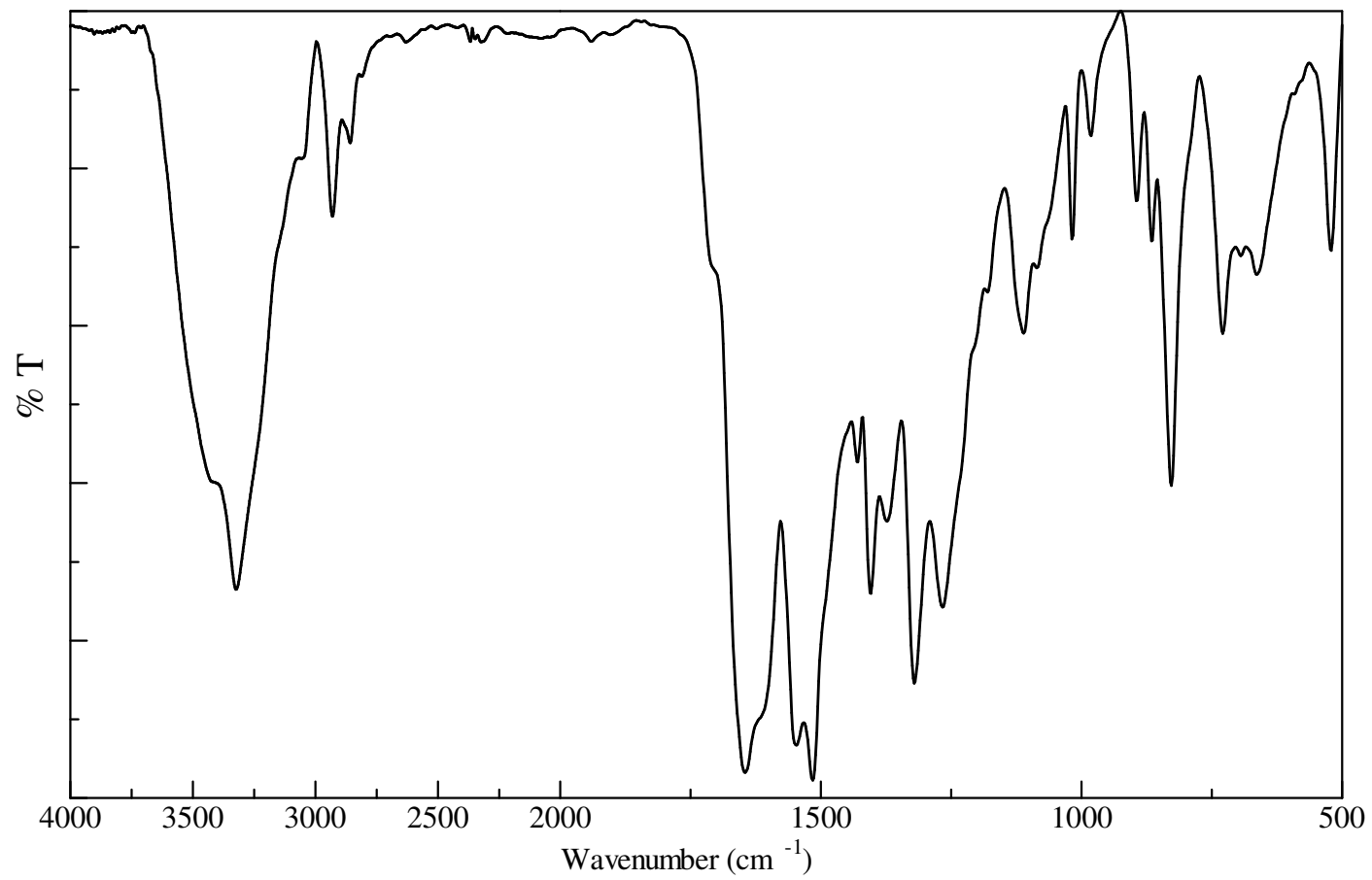


Fig. 28 IR spectrum of run31 (KBr)

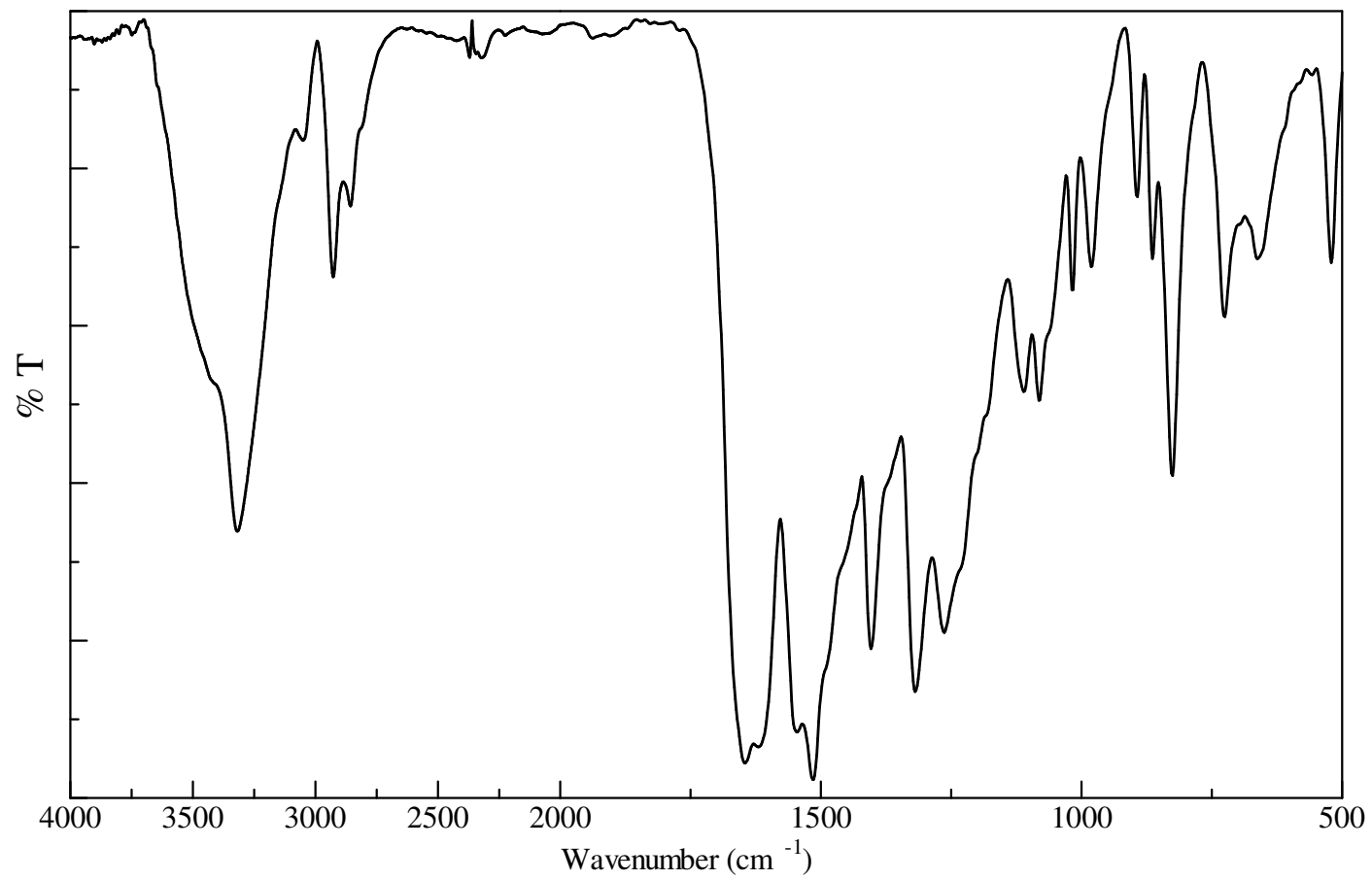


Fig. 29 IR spectrum of run32 (KBr)

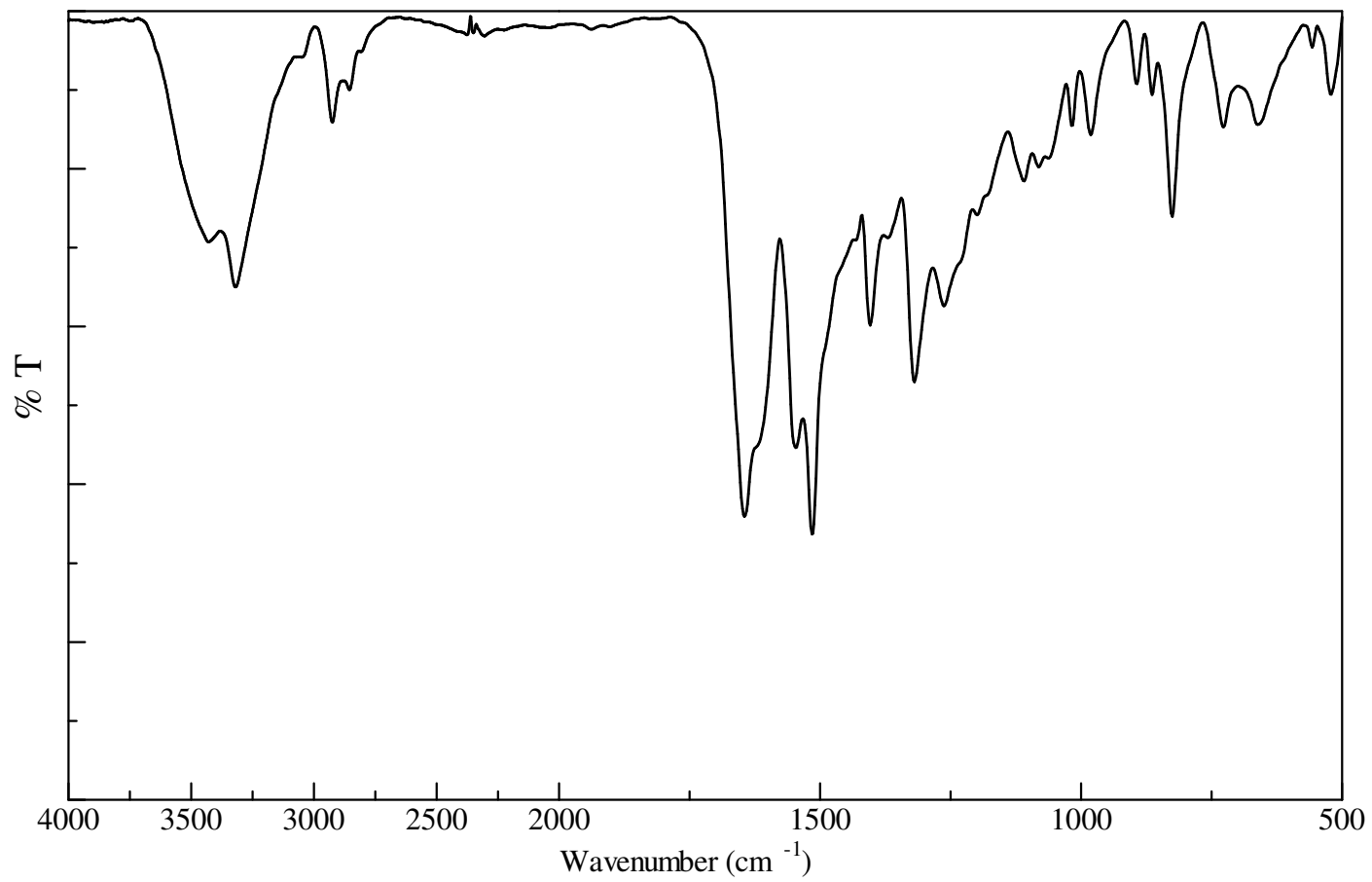


Fig. 30 IR spectrum of run33 (KBr)

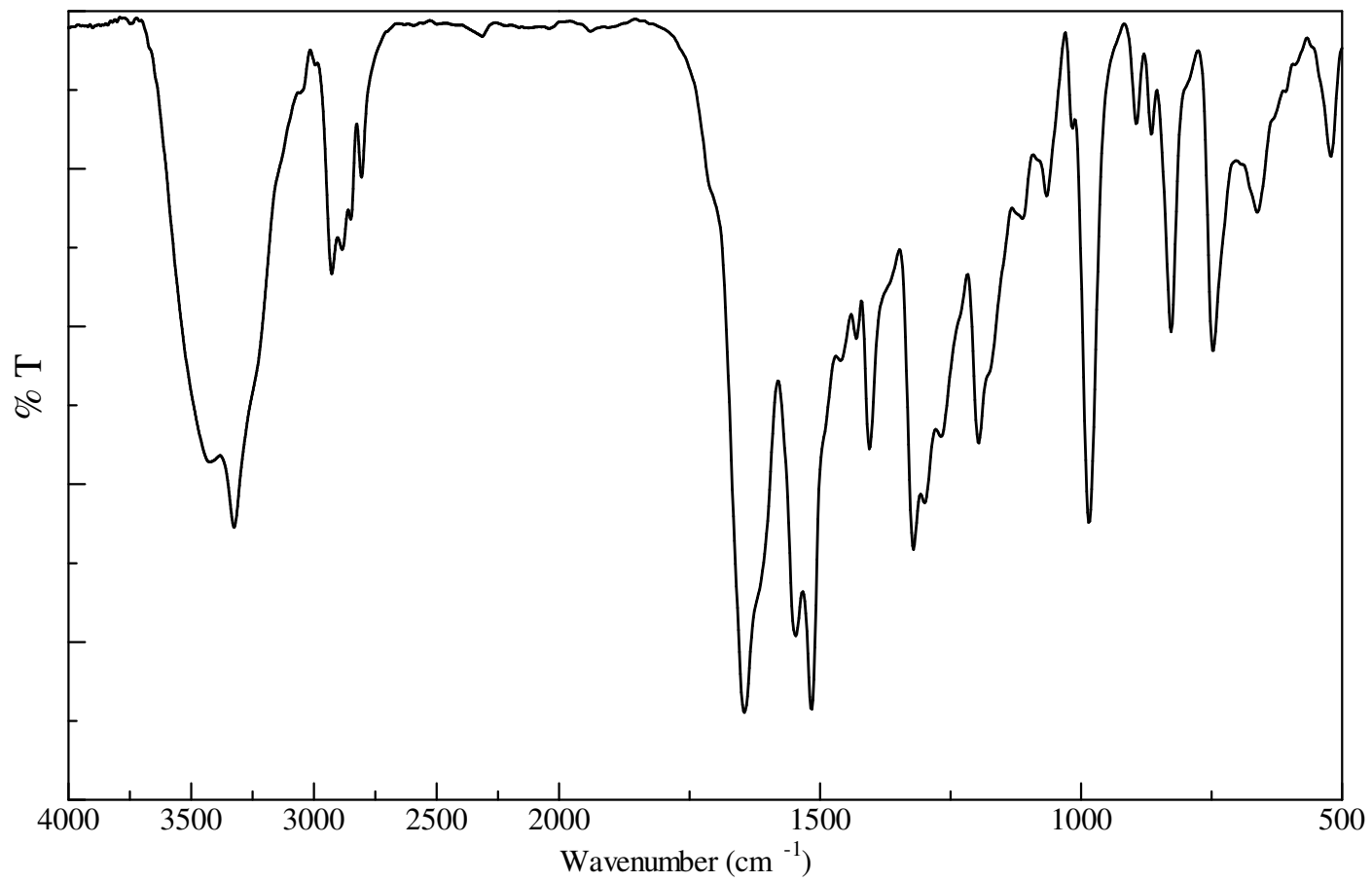


Fig. 31 IR spectrum of run34 (KBr)

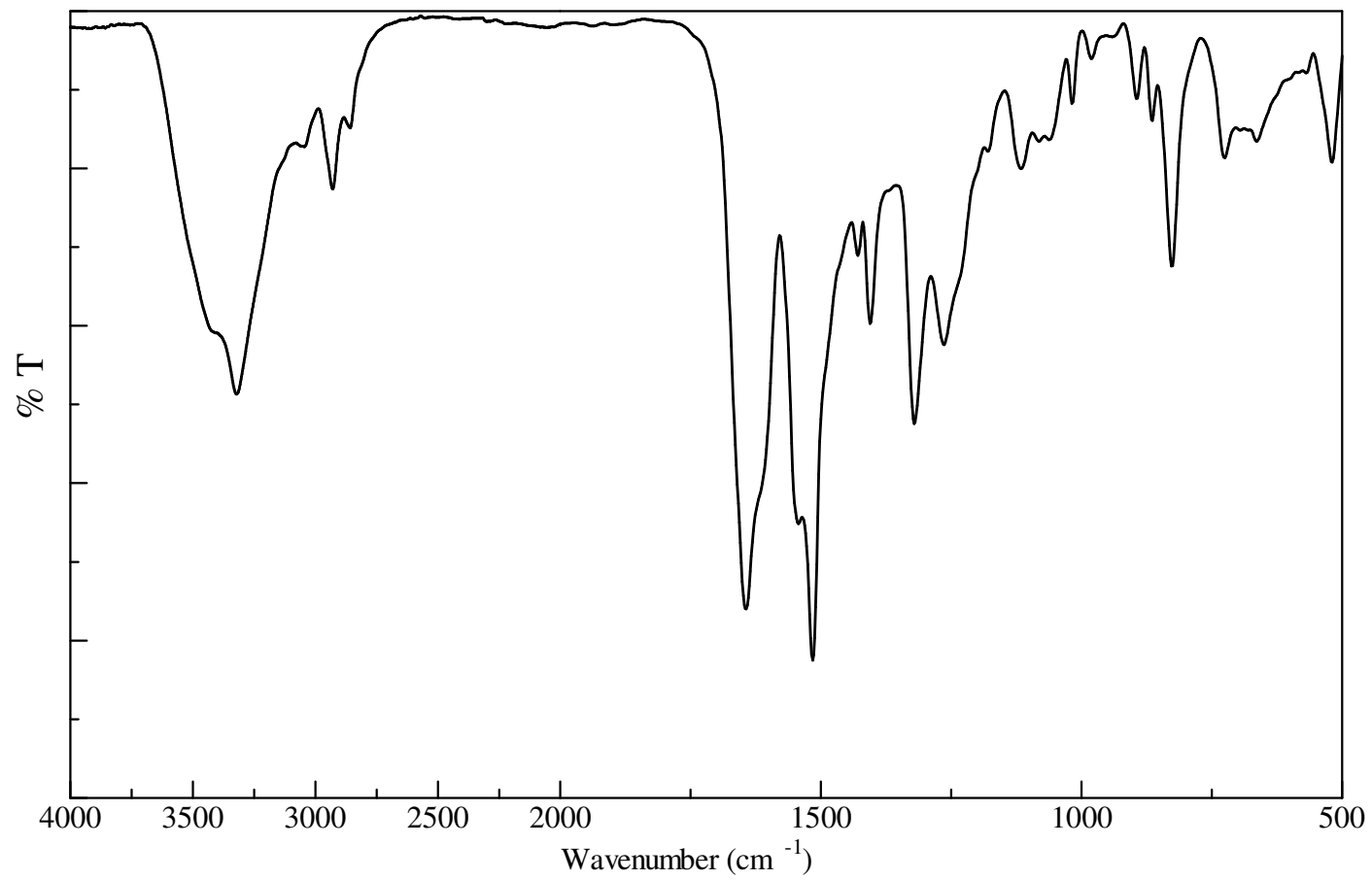


Fig. 32 IR spectrum of run35 (KBr)

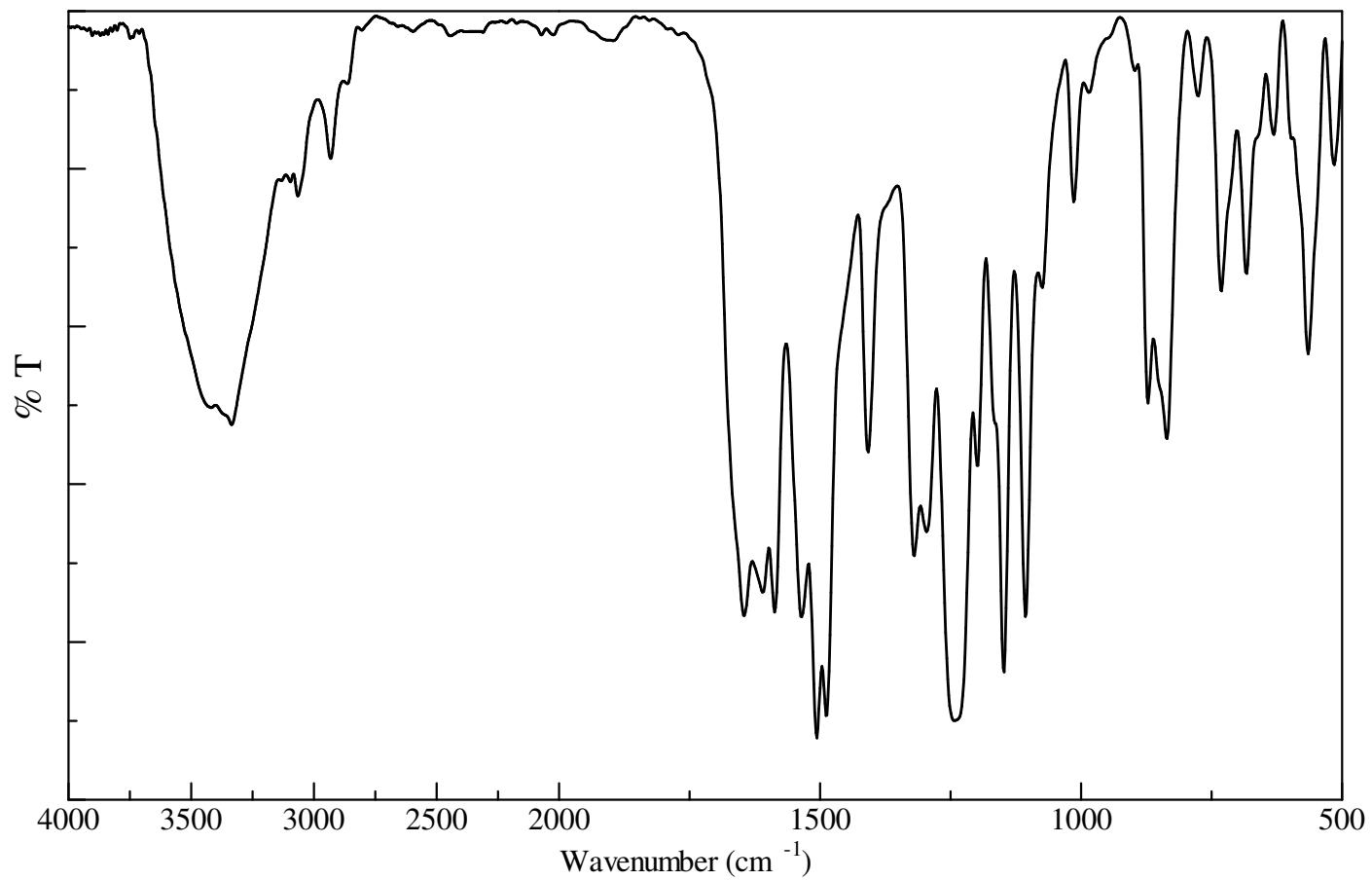


Fig. 33 IR spectrum of run36 (KBr)

第 3 章

結果と考察

Table 1 Aramidation of PET (study of solvent)

run	solvent (mL)	catalyst, (mol%)	additive, (g)	time, h	conv, (%)	Yield, %
1	DodecylBz (10)	none	none	15	35	-
2	TC Bz (10)	none	none	24	30	-
3	sulfolane (10)	none	none	24	58	-

Conditions : PET(powder) 1.0 g (5.2mmol), PDA 0.56 g (5.2mmol), temp. 200°C, N₂ gas flow

DodecylBz : Dodecylbenzene, TC Bz : 1,2,4-Trichlorobenzene

Table 2 Aramidation of PET (study of catalyst)

4	Dodecyl Bz (10)	DBTO (2)	none	15	39	-
5	Dodecyl Bz (10)	ZrCl ₄ (10)	none	24	44	-
6	TC Bz (10)	DBTO (2)	none	13	66	-
7	Sulfolane (10)	ZrCl ₄ (10)	none	24	65	-
8	Sulfolane (10)	ZrCl ₄ (10)	none	72	64	-
9	Sulfolane (10)	Zr(OBu) ₄ (10)	none	24	52	-
10	Sulfolane (10)	HfCl ₄ (10)	none	48	61	-
11	Sulfolane (10)	SbCl ₃ (10)	none	24	57	-
12	Sulfolane (10)	none	LiCl (1.0)	24	69	-

Conditions : PET(powder) 1.0 g (5.2mmol), PDA 0.56 g (5.2mmol), temp. 200°C, N₂ gas flow

DBTO : Dibutyl tin oxide

Table 3 Aramidation of PET (study of solvent : DMI)

run	solvent (mL)	catalyst, (mol%)	additive, (g)	time, h	conv, (%)	Yield, %	η_{inh} (dL/g)
13	DMI (10)	none	none	24	ND		
14	DMI (10)	none	none	96	100	6	
15	DMI (15)	none	LiCl (1.5)	24	100	54	-
16	DMI (15)	ZrCl ₄ (10)	LiCl (1.5)	24	100	66	-
17	DMI (10)	DBTO (2)	LiCl (1.0)	24	100	37	-
18	DMI (10)	DBTO (2)	LiCl (1.0) DBU (1.6)	24	100	89	-

Conditions : PET(powder) 1.0 g (5.2mmol), PDA 0.56 g (5.2mmol), temp. 200°C, N₂ gas flow

DMI : 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, DBU : 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, DBTO : Dibutyl tin oxide

Table 4 Aramidation of PET (study of additive : LiCl)

run	solvent (mL)	catalyst, (mol%)	additive, (g)	time, h	conv, (%)	Yield, %	η_{inh} (dL/g)
19	DMI (10)	none	DBU (1.6)	24	ND	-	-
20	DMI (10)	none	LiCl (0.05) DBU (1.6)	24	100	16	0.07
21	DMI (10)	none	LiCl (0.11) DBU (1.6)	24	100	27	0.08
22	DMI (10)	none	LiCl (0.22) DBU (1.6)	24	100	37	0.06
23	DMI (10)	none	LiCl (0.44) DBU (1.6)	24	100	85	0.06
24	DMI (10)	none	LiCl (0.88) DBU (1.6)	24	100	89	0.06
25	DMI (10)	none	LiCl (1.0) DBU (1.6)	24	100	95	0.06

Conditions : PET(powder) 1.0 g (5.2mmol), PDA 0.56 g (5.2mmol), temp. 200°C, N₂ gas flow

Inherent viscosity measured in conc. H₂SO₄ at a concentration of 1.0g/dL

Table 5 Aramidation of PET (study of solvent HMPA)

run	PET, g (mmol)	HMPA mL	catalyst, mol%	DBU, mL (mol%)	time, h	conv, (%)	Yield, %	η_{inh} (dL/g)
26	1.0 (5.2)	10	none	none	24	ND	-	-
27	1.0 (5.2)	15	none	1.6 (200)	24	100	37	0.06
28	1.0 (5.2)	15	none	1.6 (200)	50	100	69	0.07
29	3.0 (15.6)	45	none	4.7 (200)	72	100	72	0.11
30	2.0 (10.4)	10	none	1.6 (200)	72	100	71	0.11
31	2.0 (10.4)	30	DBTO 1	1.6 (200)	24	100	15	0.09
32	2.0 (10.4)	30	DBTO 1	1.6 (200)	72	100	69	0.12

Conditions : mole ratio PET/PDA=1.0, temp. 200°C, N₂ gas flow

HMPA:hexamethyl phosphoric triamide, DBU : 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, DBTO : Dibutyl tin oxide

Inherent viscosity measured in conc. H₂SO₄ at a concentration of 1.0g/dL

Table 6 Aramidation of PET (excess PDA)

run	PET, g (mmol)	PDA, g (mmol)	PDA/PET mole ratio	HMPA, mL	DBU, mL (mol%)	time, h	conv, (%)	Yield, %	η_{inh} (dL/g)
33	3.0 (15.6)	1.86 (17.2)	1.1	30	1.86 (17.2)	70	100	74	0.09
34	2.0 (10.4)	1.69 (15.6)	1.5	30	1.69 (15.6)	70	100	63	0.08
35	2.0 (10.4)	2.24 (20.8)	2.0	30	2.24 (20.8)	72	100	65	0.09

Conditions : temp. 200°C, N₂ gas flow, HMPA:hexamethyl phosphoric triamide, DBU : 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene,

Inherent viscosity measured in conc. H₂SO₄ at a concentration of 1.0g/dL

Table 7 Aramidation of PET and *p*-SED

run	PET, g (mmol)	<i>p</i> -SED, g (mmol)	HMPA, mL	DBU, mL (mol%)	time, h	conv, (%)	Yield, %	η_{inh} (dL/g)
36	2.0 (10.4)	4.50 (10.4)	30	3.1 (20.8)	48	100	54	0.10

Conditions : temp. 200°C, N₂ gas flow, HMPA:hexamethyl phosphoric triamide, DBU : 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene,

Inherent viscosity measured in NMP at a concentration of 2.0g/dL

3-1 PETを原料とした poly(*p*-phenyleneterephthalamide) (PPTA)の合成検討 (Scheme 1)

3-1-1 アミド化転化率の算出

得られたポリアミドのエステルからアミドへの転化率は IR スペクトルのアミドのカルボニル基由来の 1645cm^{-1} とエステルのカルボニル基由来の 1710cm^{-1} 、それぞれのピーク強度より算出した。(1)

$$\text{conversion}(\%) = \frac{\lambda_{1645}}{\lambda_{1645} + \lambda_{1710}} \times 100 \quad (1)$$

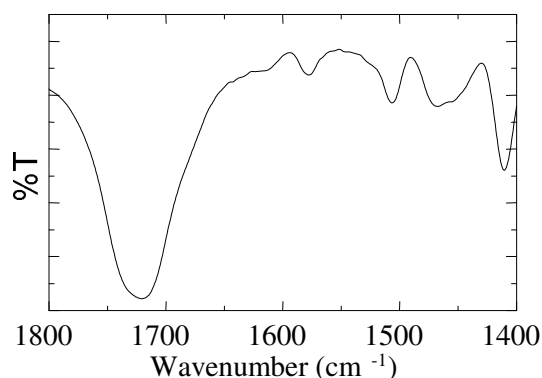


Fig. 34 IR spectrum of PET (KBr)

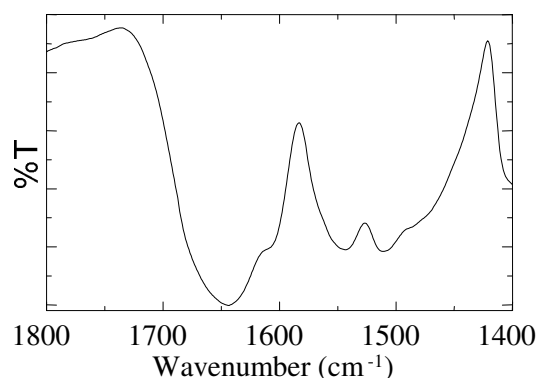


Fig. 35 IR spectrum of PPTA (KBr)

3-1-2 エステルアミド交換反応機構 (Fig 36)

PDAによるPETのエステルアミド交換反応の反応機構を Fig3 に示した。Step AでPDAのアミノ基がPETのエステルとエステルアミド交換反応を起こし、Step BでPDAのもう片方のアミノ基が別のPET分子鎖と交換反応を起こします。これを繰り返すことでPETをPPTAに変換する。また、エチレングリコール (EG) が脱離することで反応が進行するため、EG(bp 198°C)の沸点以上の温度で反応させる溶媒を検討する事にした。

3-1-3 溶媒の検討(Table 1)

高沸点溶媒を用いたPETとPDAによるエステルアミド交換反応を検討した。非極性溶媒であるドデシルベンゼン (bp 270°C ~)、ハロゲン系溶媒の1,2,4-トリクロロベンゼン (bp 213°C)、非プロトン極性溶媒のスルホラン (bp 270°C)、この3種類の溶媒を用いて比較した。アミド化転化率はスルホランを用いた時に高い値を示したが、分子鎖中にエステル部位

が40%以上残っている事がIRスペクトルから示唆された。(Fig. 1-3)

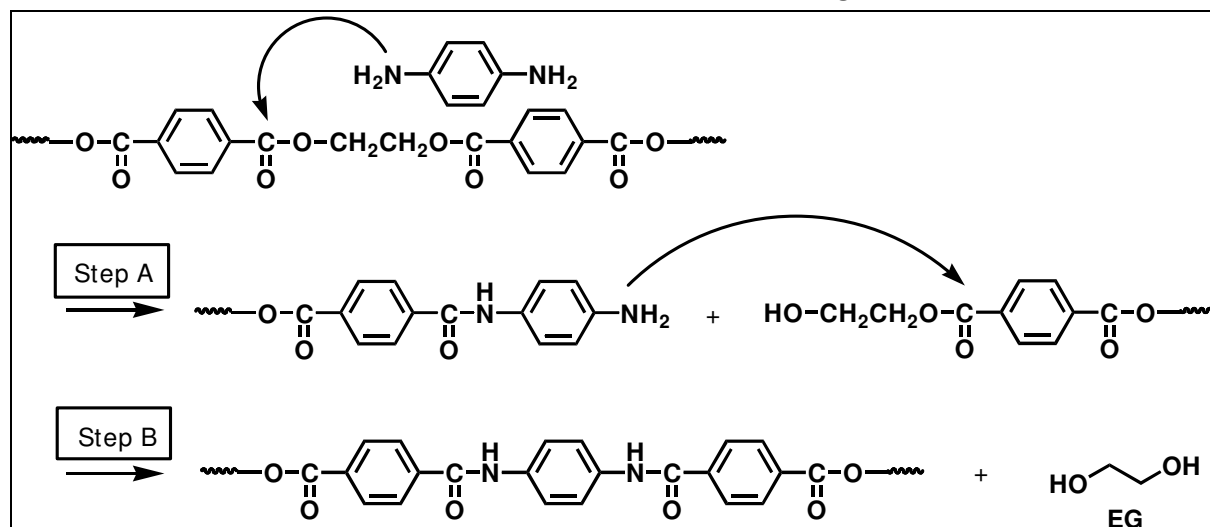


Fig. 36 PET と PDA によるエステルアミド交換反応機構

3-1-4 触媒の検討 (Table 2)

転化率を高めるため、触媒を用いた反応系を検討することにした。触媒にはエステル交換及びエステルアミド交換触媒として報告されているルイス酸触媒を使用した。¹¹⁾¹²⁾

無触媒の時よりもアミド化転化率は上がったが、分子鎖中にエステル部位が30%以上残っている事がIRスペクトルから示唆された。転化率が上がりきらない原因として、アミド基による分子間の水素結合や芳香環のスタッキングによって反応系が不均一になり、エステルアミド交換反応が停止し、分子鎖内にエステルが残存し、転化率が上がりにくくなると考えられる。(Fig 37)

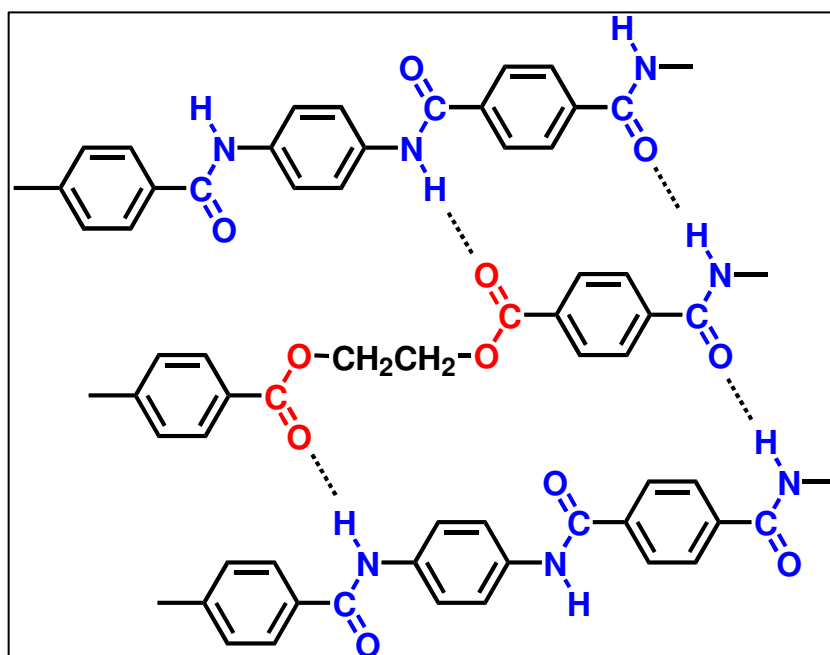


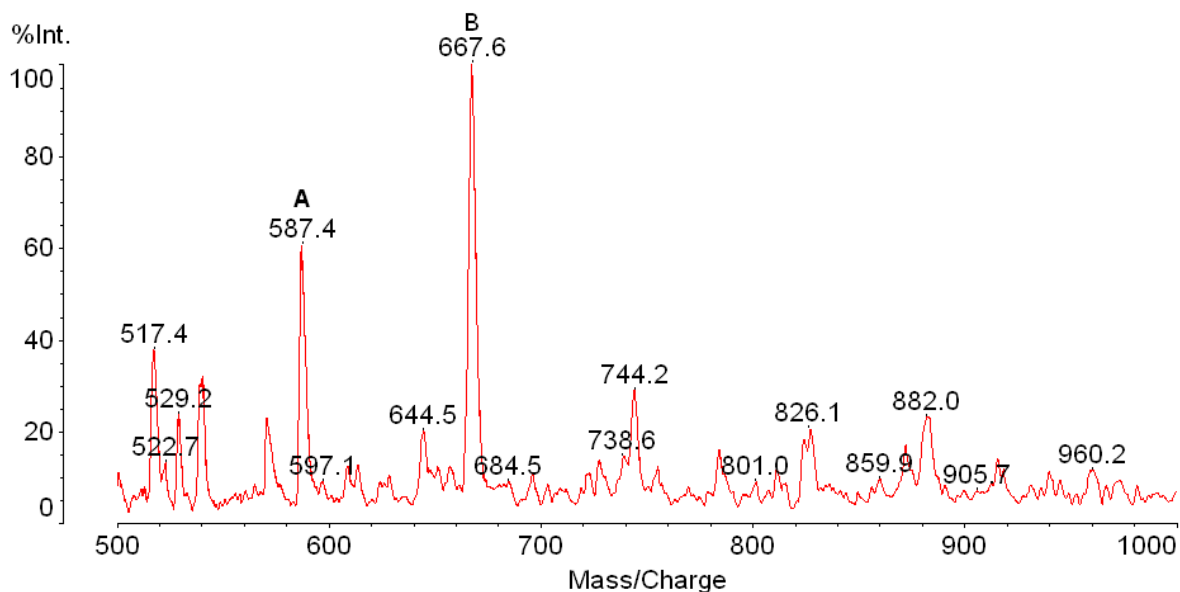
Fig. 37 分子鎖間相互作用による反応系内の不均一化

run12において、分子鎖間の水素結合を阻害することを目的として、スルホランに塩化リチウム (LiCl) を添加して反応を試みたが、転化率はそれほど上がらなかった。

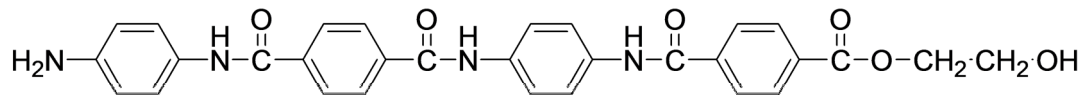
3-1-5 溶媒 DMI の検討 (Table 3, 4)

高沸点の非プロトン極性溶媒であるスルホランでは転化率が上がりきらなかったため、高沸点非プロトン極性溶媒であるジメチルイミダゾリジノン (DMI, bp 226°C) を溶媒として用いることにした。DMI を用いることで転化率は 100% まで上がった。しかし、その反応はものすごく遅く、4 日間反応させて収率は 6% でした。(Table 3, run14)

run14 の IR スペクトル (Fig. 13) を見ると、 1710 cm^{-1} エステルのカルボニル基のピークが消失しているが、 2900 cm^{-1} 付近にアルキル鎖に由来するピークが存在している。このピークを特定するために MALDI-TOFMS により分子量を測定した。(Fig. 38)



- ピーク A : $\text{MW } 538.55 + 2\text{Na}^+ = 584.53$



- ピーク B : $\text{MW } 620.66 + 2\text{Na}^+ = 666.64$

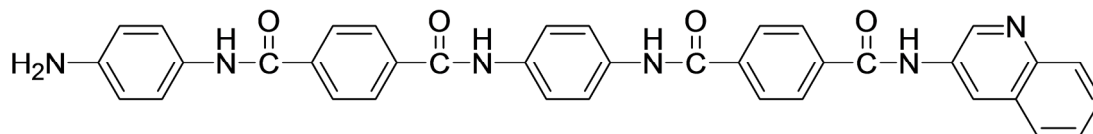


Fig. 38 spectrum of MALDI-TOFMS : run14

MALDI-TOF MS による分析からアラミドの 2 量体に相当するピークを観測した。これが

ピークAとピークBの構造に相当する。ピークAから末端にヒドロキシエチルエステルが存在することが分かった。また、ピークBはマトリックスの3-アミノキノリンが末端エステルとエステルアミド交換反応が起こり、このような構造になっている。よって、IRのアルキル鎖のピークは末端のヒドロキシエチル基によるものと示唆された。

次に収率を上げるための反応条件の検討を行った。(Table 3, run14-19) アミド基による分子間の水素結合を阻害するためにLiClを加えて反応させることで収率が向上した。また、LiClをPETに対して、それぞれ0.2、0.5、1.0、2.0、4.0、4.5当量加えて反応させた。(Table 4, run20-25) LiClを多く加えるほど収量が増えた。塩化リチウムがPETのカルボニル基の酸素原子上に配位するため、分子間水素結合の阻害だけではなく、触媒として働くため、収率は大きく上がった。さらに、強塩基性アミンであるアザビスクロウンデセン(DBU)を用いたことで収率が向上した。しかし、どの反応条件においても、濃硫酸溶液における粘度は0.06~0.08(dL/g)で同じ様な値を示した。これは2~3量体程度で析出し、それ以上分子鎖が伸びないためだと示唆される。

写真(Fig. 39)はLiClをPETに対して4.5当量加えて反応させた時の反応溶液の変化を示しています。200°Cで加熱攪拌すると5分後にはPETが完全に溶解、10分後には懸濁状態になった。そして30分後には黄色のスラリーに変化した。黄色のスラリーに変化するまでの時間はLiClの量により変化する。LiClの量を減らすとスラリーになるまでの時間が長くなった。LiClをPETに対して0.2当量加えた系ではスラリー状に成らず、懸濁状態のまま反応が進行した。LiClの添加量が反応速度に影響していると考えられる。

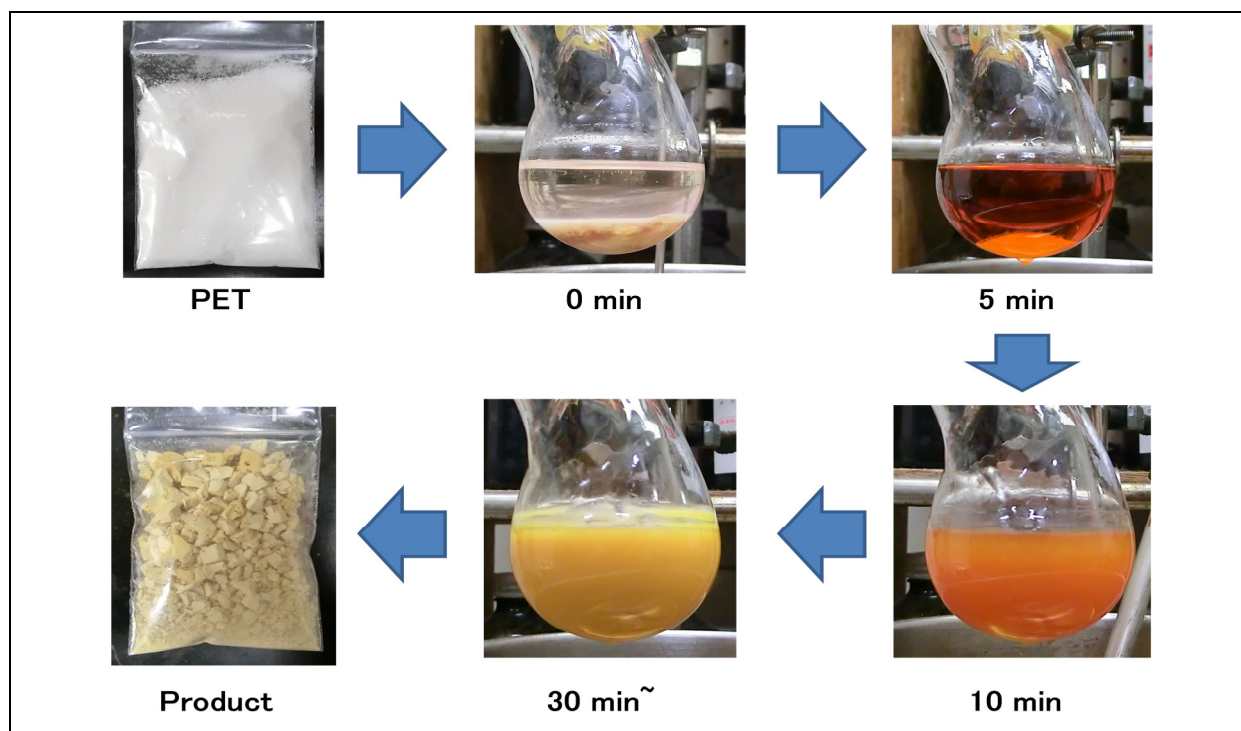


Fig. 39 溶媒 LiCl/DMI 系における反応溶液の時間変化

しかし、LiCl を添加した系の IR スペクトルの 1595 cm^{-1} 付近に新たなピークが出現していた。(Fig. 14-23) おそらく末端のアミノ基が塩化リチウムの解離による Cl⁻ イオンによりアミン塩になった可能性がある。アミン塩の NH₃⁺ 基のピークは 1550 cm^{-1} 付近に出現する。アミン塩を形成している場合、アミンの反応性が低下するため、LiCl の添加はしない方がよい。

3-1-6 溶媒 HMPA の検討 (Table 5,6)

末端アミンの反応性を低下させるアミン塩の形成により分子量が大きくなる可能性があるので LiCl を使わない反応条件を検討した。溶解性の高い非プロトン極性溶媒であるヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA, bp 235°C) を溶媒として用いることにした。高温下では溶媒の劣化・分解により溶媒がゲル化した。(Table 5, run26) 強塩基性アミンである DBU を加えることにより溶媒の劣化・分解を抑えることができ、反応は進行した。

溶媒に DMI を用いた時よりも高い収率でアラミドを得られた。(Table 5, run 29) しかし、濃硫酸溶液における粘度は 0.11 (dL/g) 程度と低い値を示した。

下の写真 (Fig. 40) は溶媒 HMPA における反応溶液の変化を示している。反応後すぐにサラリー状になった DMI/LiCl 系の反応とは異なり、HMPA/DBU 系では反応が進行すると溶液が半透明懸濁状態になり、粘性の高い物質がフラスコの底に堆積する。

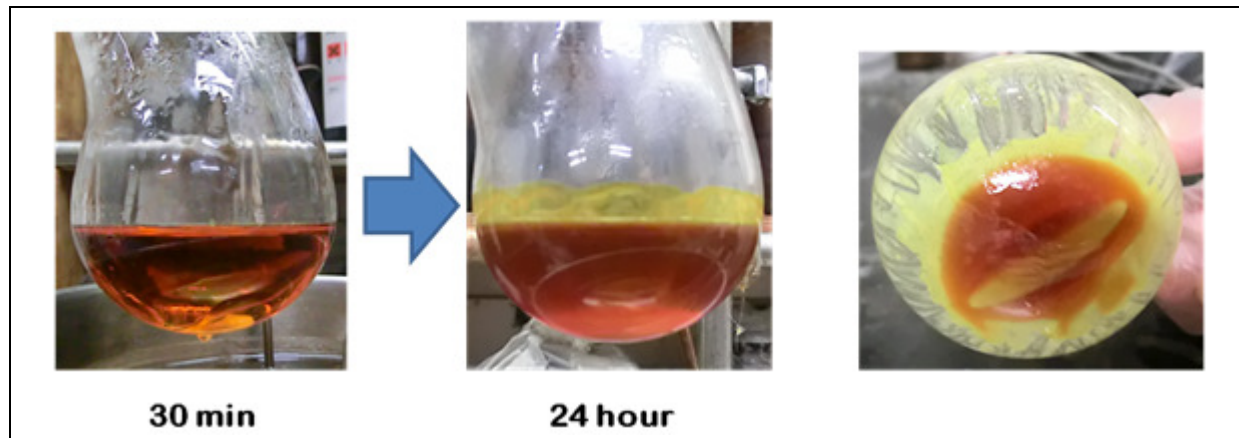


Fig. 40 溶媒 HMPA/DBU 系における反応溶液の時間変化

run 30 では反応溶液の濃度を高くして反応させたが粘度に変化はなかった。反応時間を長くすると粘度が増加する傾向にあることから、粘度の低さは反応速度の遅さが原因であると考えられる。これは、芳香族アミンのフェニル基による共鳴効果により、脂肪族アミンより反応性が低いためである。

run31-32 において、触媒を加えて反応させても粘度に大きな変化はなかった。溶媒に非プロトン極性溶媒を用いているため、触媒が PET のカルボニルに配位するだけでなく、HMPA の酸素原子上にも配位するため反応速度が上がらないと考えられる。

PET に対して、PDA をそれぞれ 1.1、1.5、2.0 等量加えて反応させたが、どの条件においても粘度は増加せず、同じような値を示した。(Table 6) 理論上 PDA を過剰に加えるほど低分子量体が生成し易くなると考えられるが、PDA を 2.0 等量加えても粘度が低下していないことから、PDA はエステル-アミド交換反応を起こすが、アミン-アミド交換反応を起こさないため、過剰に加えた PDA が生成したアミドのアミド基と交換反応を起こして分子量を低下させることはないと考えられる。これは芳香族アミンの反応性の低さとアミド基の熱力学的安定性に起因していると考えられる。

run29 の生成物と市販の PPTA である帝人の twaron の IR スペクトルを Fig. 41 に示した。

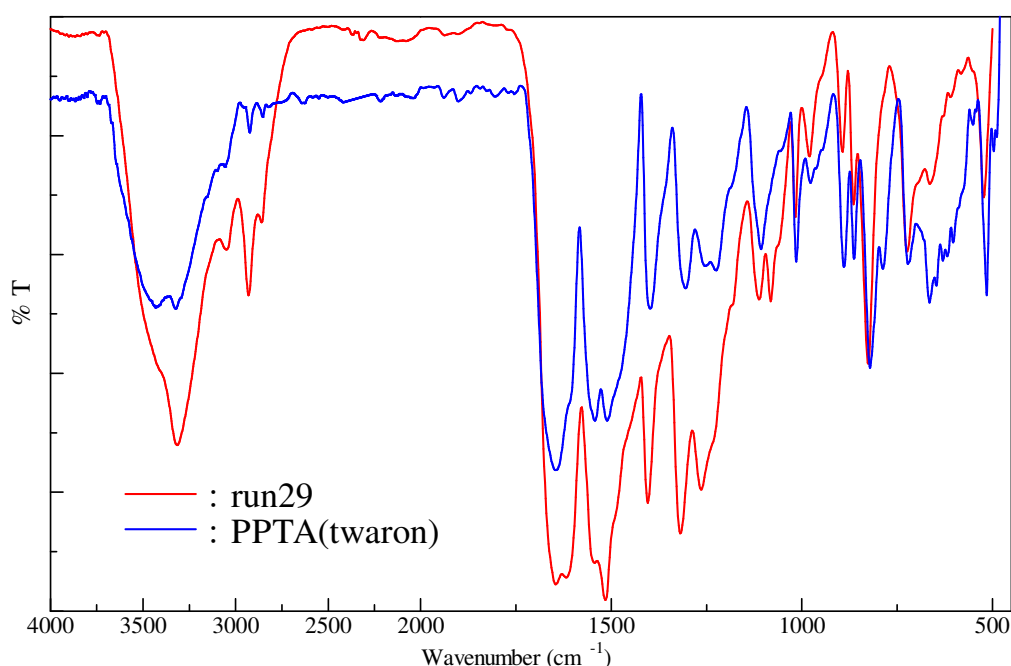


Fig. 41 run29(赤)と PPTA(青)の IR スペクトル

赤の線が生成物のスペクトルであり、青の線が市販の PPTA のスペクトルです。末端のヒドロキシエチル基由来の 2900 cm^{-1} 付近のピーク以外はほぼ同じスペクトルを示した。

次に TGA 測定の結果を Fig. 42 に示す。それぞれ黒の線は PET、青の線は市販の PPTA、赤の線は run29 です。PET は 400°C 付近から急速に重量減少が観測されます。一方、市販のアミド樹脂は、 500°C 付近までほとんど熱分解しません。今回得られた生成物は PET よりも耐熱性が向上している事が示唆されます。しかし、 300°C 付近の末端のヒドロキシエチルエステルの分解や分子量の低さから市販のアミド樹脂よりも耐熱性は低いものでした。

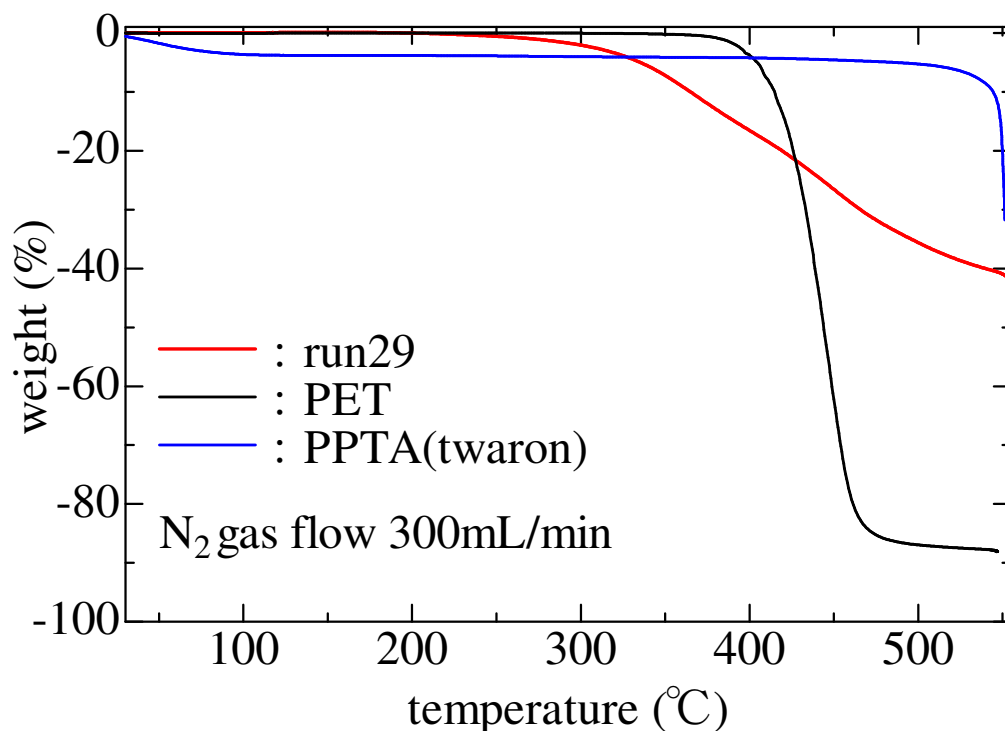


Fig. 42 run29(赤)と PET(黒), PPTA(青)の TGA

生成したアラムドの分子量を元素分析と MALDI-TOFMS により推定することにした。
run29 の生成物について、Table 8 に元素分析、Fig. 42 に MALDI-TOFMS の結果を示す。

元素分析から、run29 の窒素重量%が PPTA の理論値よりも大きいことから両末端アミンの低分子量体が多く生成していると考えられる。両末端アミンの PPTA 6.5 量体の窒素重量%の理論値が run29 の測定結果に一致することから、run29 のアラムドは平均 6.5 量体であると推定される。水素と炭素の重量%が理論値とずれているのはアミド基による空気中の水分の吸着によるものである。このため、乾燥状態における窒素重量%は少し大きくなるが、数量体程度だと推測される。

Table 8 Elemental Analysis

	H (wt%)	C (wt%)	N (wt%)
run29	6.31	66.08	12.78
PPTA (cal.)	4.23	70.58	11.76
PPTA, n = 6.5 (cal.)	4.46	70.30	12.75

MALDI-TOFMS による分子量測定の結果 (Fig. 43) から、6.5 量体に相当するピーク (1579.1) を観測した。マトリックスとイオン化助剤によるクラスターの妨害により分子量が観測されにくくなっているため、これ以上の分子量については観測されなかった。

これらの結果から生成したアラミドは数量体程度であることが示唆された。

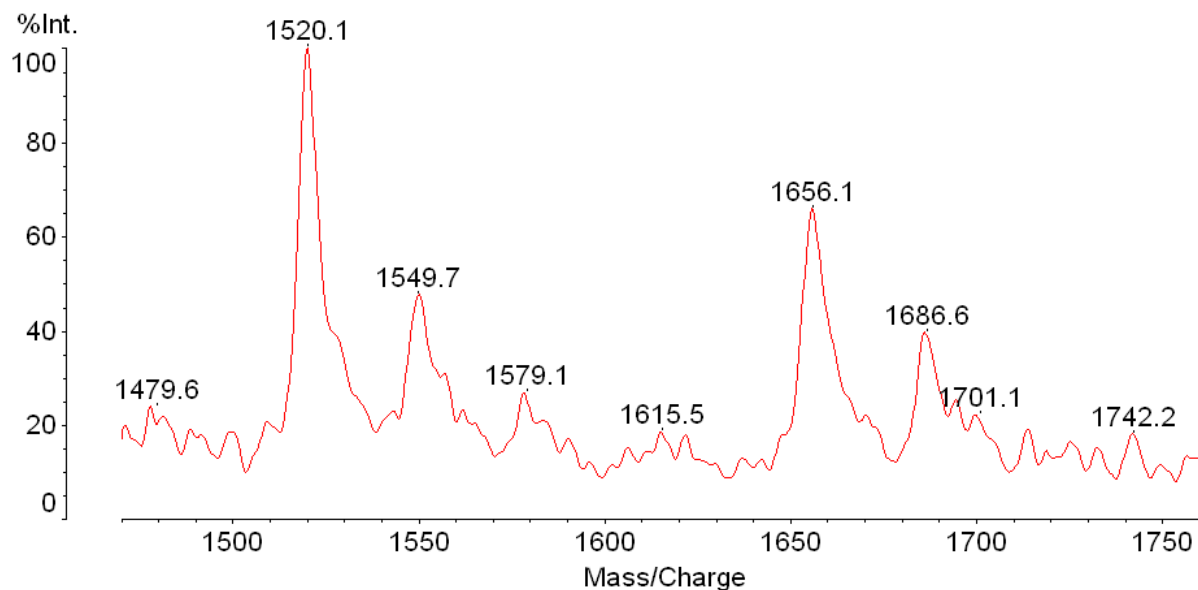


Fig. 43 MALDI-TOFMS : run29

3-2 PET と Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] Sulfone (*p*-SED) によるアラミド化反応 (Scheme 2)

PET からアラミドへの反応において高い分子量を得る条件を調べるために、生成するアラミド分子鎖の自由度の高さが分子量に影響するのかを調査することにした。溶解性を高くするため、PDA 以外の分子鎖の自由度を高くする芳香族ジアミンとして *p*-SED と PET による反応を試みた。しかし、その溶液粘度は 0.10 (dL/g) 程度であり、低分子量体であることが示唆された。

MALDI-TOFMS により分子量を測定したところ (Fig. 44)、最大で 4 量体 (2340.4) まで観測された。不均一系での反応だった PET と PDA の反応とは異なり、PET と *p*-SED の反応は終始均一系で進行したことから、生成物の分子量の低さは溶解性や分子鎖の自由度よりも芳香族アミンの反応性の低さと、PDA の一方のアミノ基がアシル化されることによる、もう片方のアミノ基の求核性の低下に原因があると考えられる。

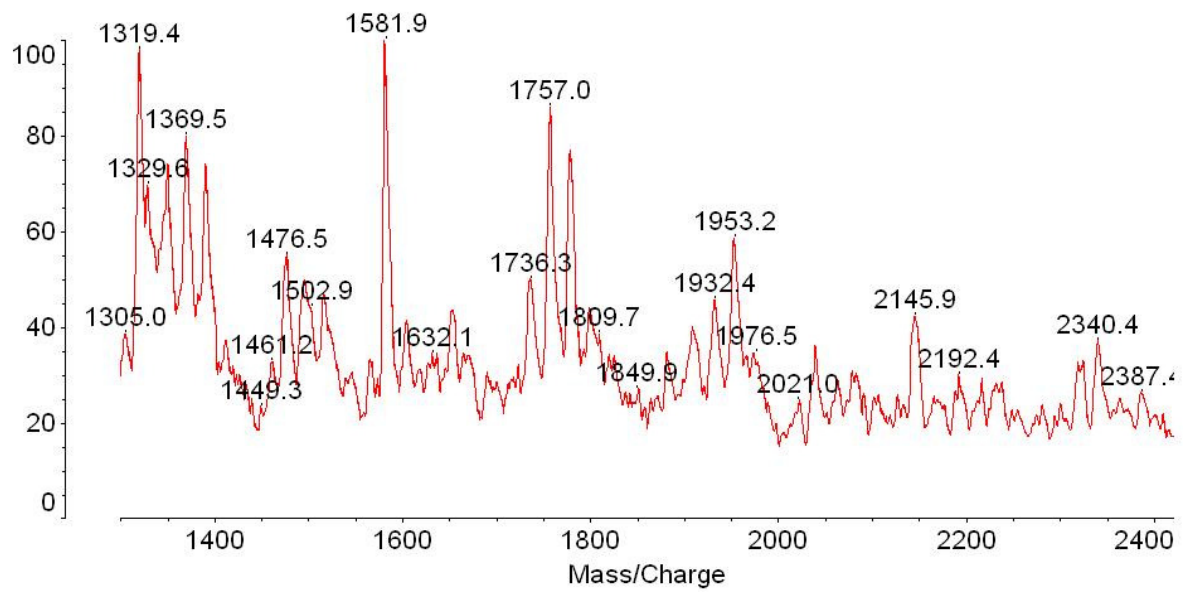


Fig.44 MALDI-TOFMS of run36

第4章

総括

総括

反応溶媒や触媒、添加剤について詳細に検討した結果、高沸点非プロトン極性溶媒としてジメチルイミダゾリジノンやヘキサメチルリン酸トリアミドを用い、強塩基であるジアザビシクロウンデセンを添加剤として使用することで、エステル結合からアミド結合への変換反応が進行することがわかった。しかし、得られた重合体の溶液粘度は低く、質量分析の結果から、分子量が小さいことが示唆された。

また、分子鎖の自由度を高くする芳香族ジアミンとしてビス(アミノフェノキシフェニル)スルホンと PET の反応を試みた。その結果、PDA と反応させた時と同様の粘度を示し、していることがわかった。

低分子量体が生成する原因として、芳香族アミンの反応性の低さや PDA の一方のアミノ基がアシル化されることによる、アミノ基の求核性の低下により反応速度が遅く、分子量は伸びないことが示唆された。

解決策として、反応速度を速くするために高温・高圧下で反応させることで高分子量のアラミドが得られると考えられる。

参考文献

- 1) R. C. Thompson, Y. Olsen, R. P. Mitchell, A. Davis, S. J. Rowland, A. W. G. John, D. McGonigle, A. E. Russell, *Science* **304**, 838 (2004)
- 2) PET ボトルリサイクル推進協議会. PET ボトルリサイクル年次報告書 2011 年度版,
- 3) Y. Yang, Y. Lu, H. Xiang, Y. Xu, Y. Li, *Polym. Degrad. Stab.* **75**, 185 (2002)
- 4) (a) K. Troev, G. Grancharov, R. Tsevi, I. Gitsov, *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 1148 (2003)
(b) 特開 2009-120766
- 5) George P. Karayannidis,; Dimitris S. Achilias. *Macromol. Mater. Eng.* **292**, 128 (2007)
- 6) Magda E. Tawfik, Samir B. Eskander, *Polym. Degrad. Stab.* **95**, 187 (2010)
- 7) R. K. Soni, Swati Singh and Krishna Dutt, *J. Appl. Polym. Sci.* **115**, 3074 (2010)
- 8) S. Nakano, T. Kato, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **37**, 1413 (1999).
- 9) (a) Y. Kim, Hang-Duk Roh, Hyung-Chan Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* **91**, 2502 (2004).
(b) Y. Kim, Young-Jin Choi, *J. Appl. Polym. Sci.* **94**, 2223 (2004).
- 10) Anthony P. Gies.; David M. Hercules. *Macromolecules.* **39**, 941 (2006)
- 11) K. Ishihara, S. Ohara, H. Yamamoto, *Science.* **290**, 1140 (2000)
- 12) C. Han, P. L. Jonathan, E. Lobkovsky, A. J. Porco, *J. Am. Chem.Soc.* **127**, 10039 (2005)

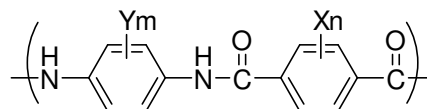
第II部

可溶性前駆体を経由するアラミド合成

・第1章 諸言

ポリパラフェニレンテレフタルアミド (PPTA) のようなパラ系アラミドはいかなる有機溶媒にも溶解せず、繊維やフィルムへの成型は濃硫酸を使用している。繊維においては、この性質を利用して高剛性繊維へと紡糸されるが、二次元形状であるフィルムにおいては特性の異方性に繋がり性能を低下させる。また、濃硫酸を用いる事から工業的にフィルム化する場合、装置の材料や構造が制約される。¹⁾

アラミドの有機溶媒に対する溶解性を向上させるにはメタフェニレンジアミンなどのメタ結合性芳香環の導入、ビフェニルエーテルやビフェニルスルホンなどの分子鎖の自由度を高くする構造を導入することで、分子鎖を屈曲させることが有効であると知られている。また、アルキル鎖等の側鎖を導入する事で水素結合を弱くし、溶解性を高くすることが知られている。右に示した構造は、市販のアラミドフィルムとして上市されている東レのミクトロンである。(Ym, Xn は置換基を示す) しかし、このような構造の導入は分子鎖の剛直性の低下や分子間の立体障害が大きくなる事による水素結合性の低下により、弾性率や耐熱性を低下させることになる。²⁾

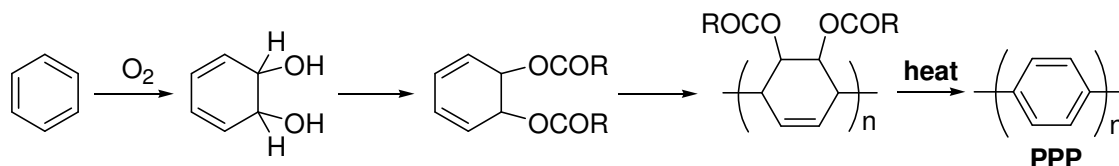


アラミドフィルムの用途として、磁気記録媒体のベースフィルムに使用されているが、高性能フィルムの需要が大きいフレキシブルプリント回路基板にはポリイミドフィルムが多用されている。多層基板の層間絶縁材料や電池のセパレーターとして、機械的特性に優れた PPTA は最適ではあるが、有機溶媒に溶解しないため薄膜化する事が難しい。また、濃硫酸を用いてフィルムを作成する場合、中和や水洗といった工程が必要になり、フィルム中に塩が残存する事による絶縁性の低下から絶縁材としては不適である。

そこで、有機溶媒に可溶な前駆体ポリマーを経由する事で、濃硫酸を用いずに PPTA を薄膜化できると考えた。

可溶性前駆体を経由するポリマーの合成プロセスとして、Ballard らはベンゼンを出発物質として下記のスキームのようにポリパラフェニレン (PPP) を合成する事に成功している。

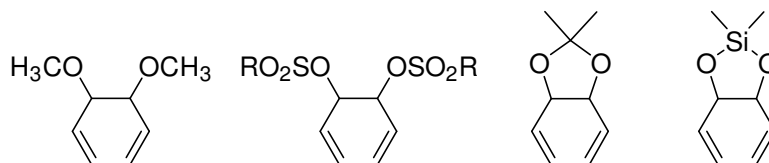
³⁾



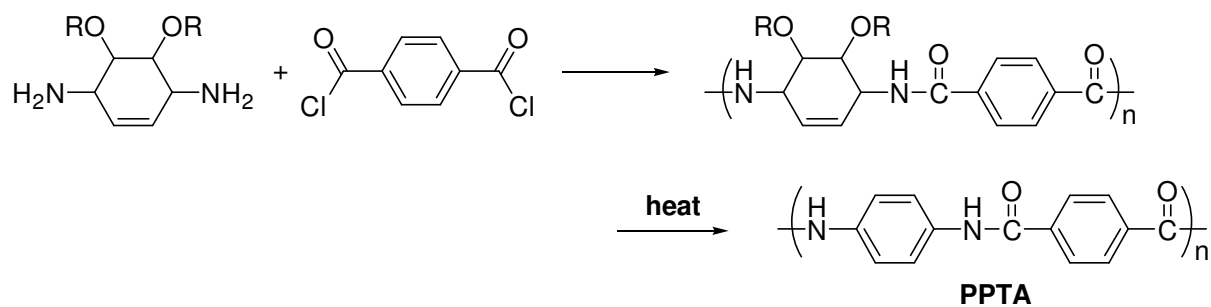
それまで PPP は粉末でしか得られなかったが、このプロセスでは中間体ポリマーが可溶性であるため、フィルム等の任意の形に成型できる。そして、加熱することで芳香族化反応を起こし、フィルム状の PPP が得られる。

また、Grubbs らは PPP の合成において芳香族化反応を起こす置換基として以下のものを挙げているが、これらの置換基を持つモノマーが重合しなかったため芳香族化反応は検討して

いない。 4)



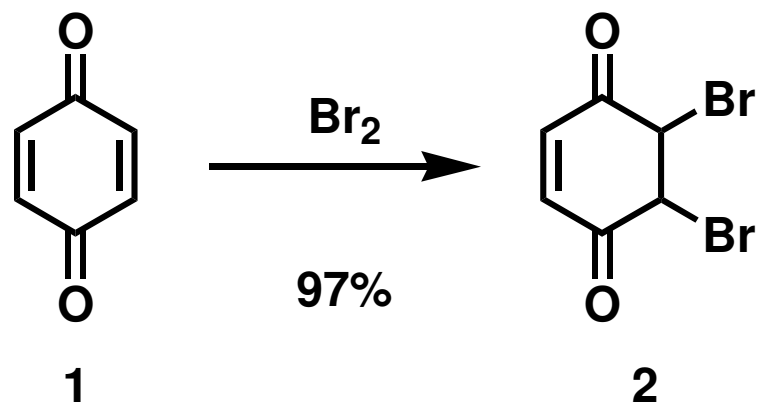
本研究では、PPTA の薄膜化を目的として芳香族化反応を利用した PPTA フィルム作成のための前駆体ポリマーの検討を行った。



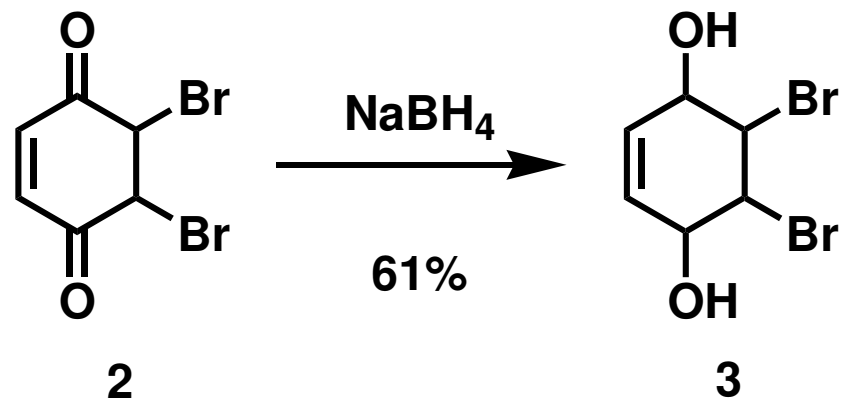
芳香族化反応を起こす置換基を持ったジアミンモノマーの合成及び PPTA 可溶性前駆体ポリマーの合成と PPTA への芳香族化反応の検討を行った。

第 2 章

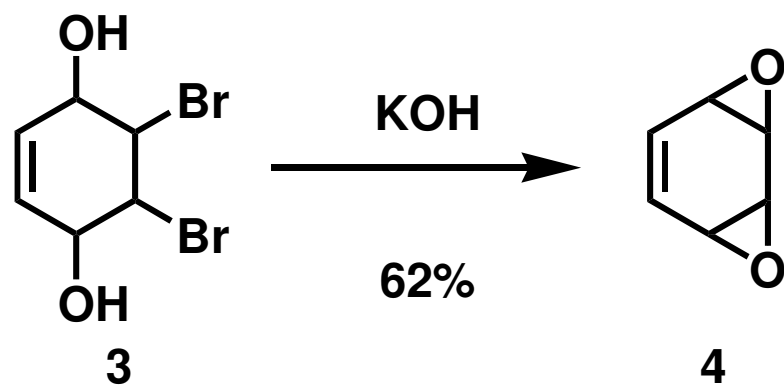
実験項



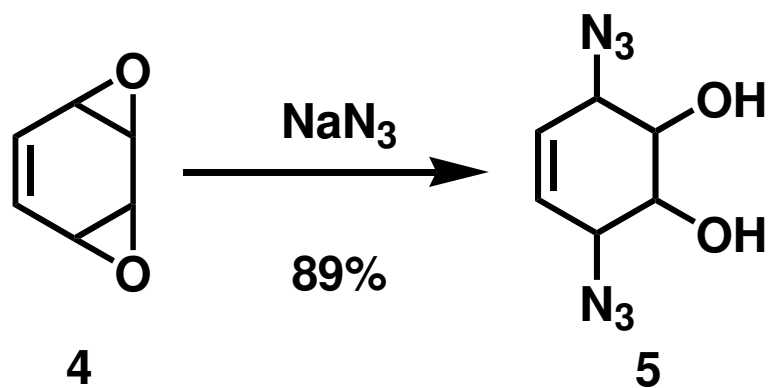
Scheme 1



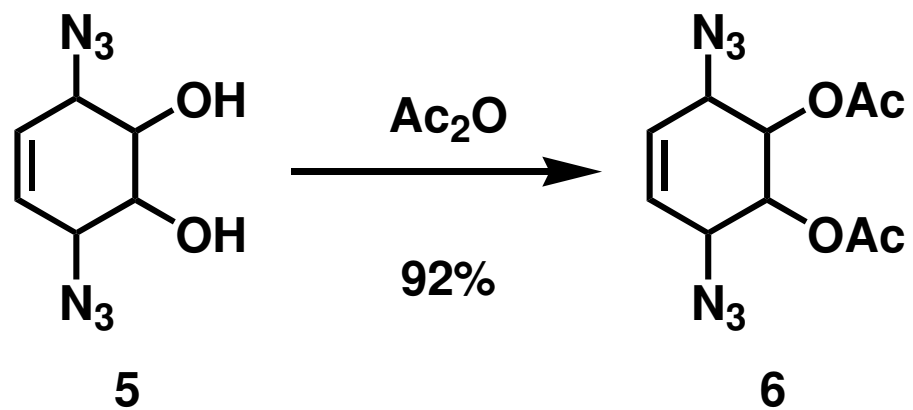
Scheme 2



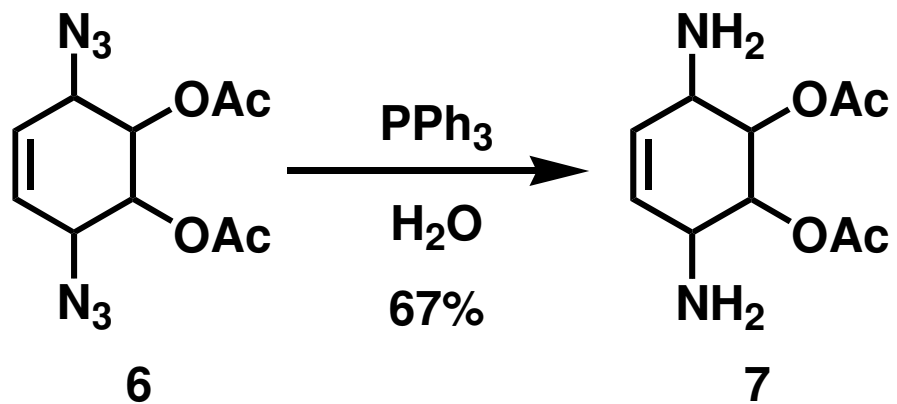
Scheme 3



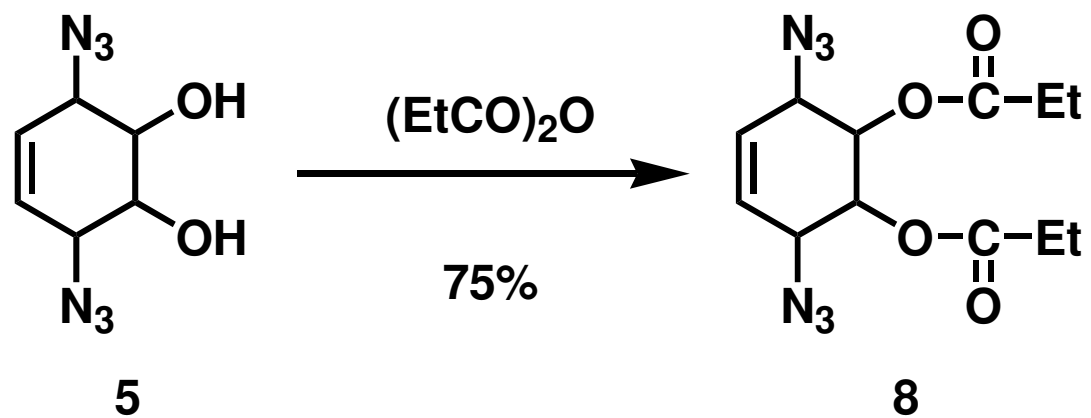
Scheme 4



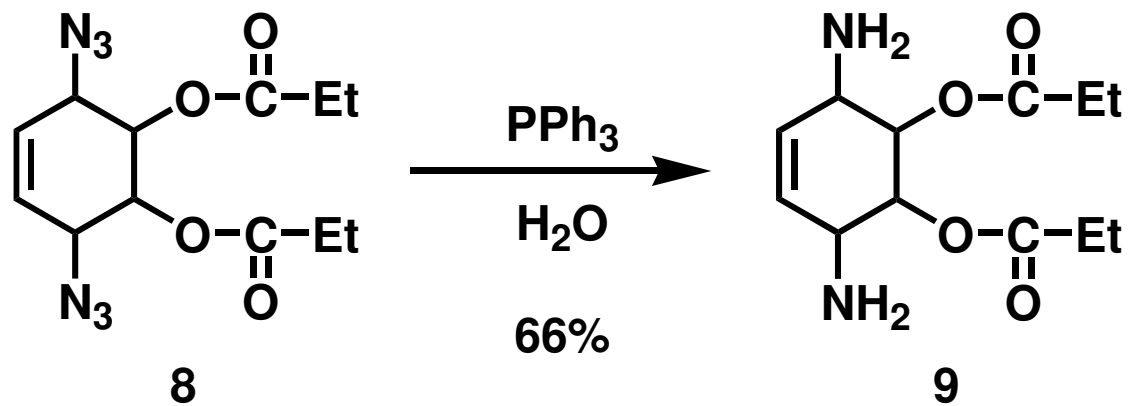
Scheme 5



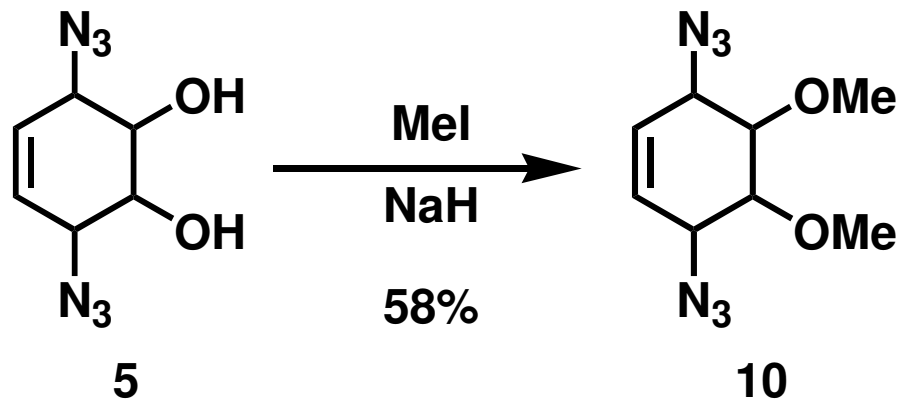
Scheme 6



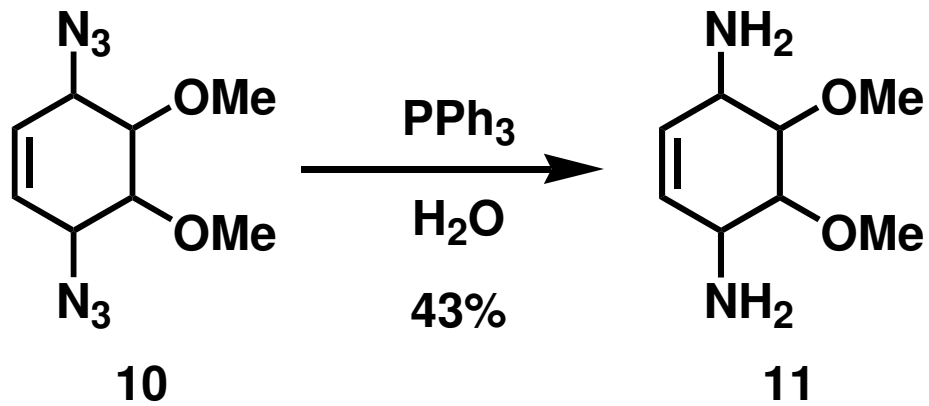
Scheme 7



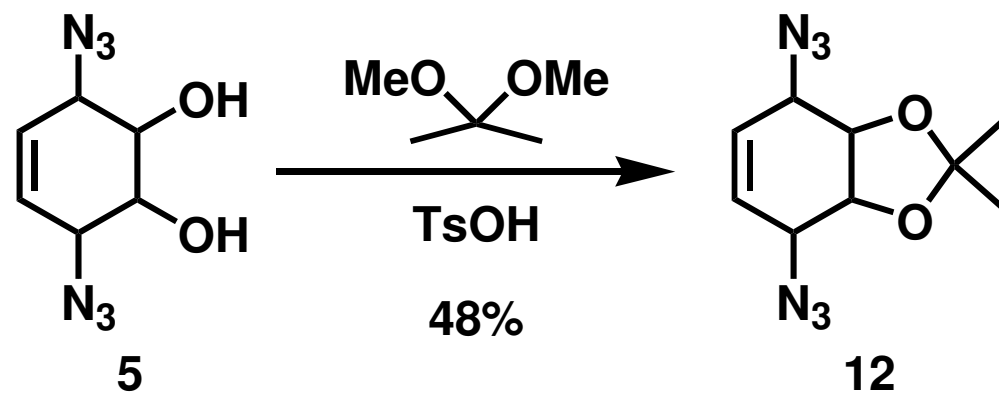
Scheme 8



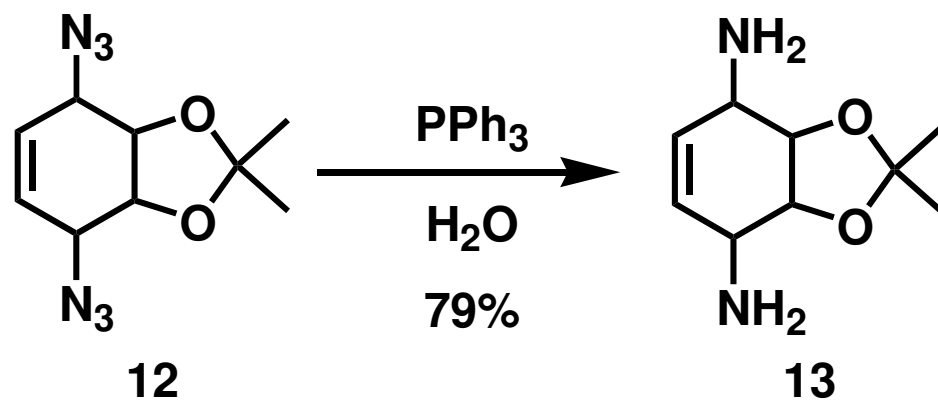
Scheme 9



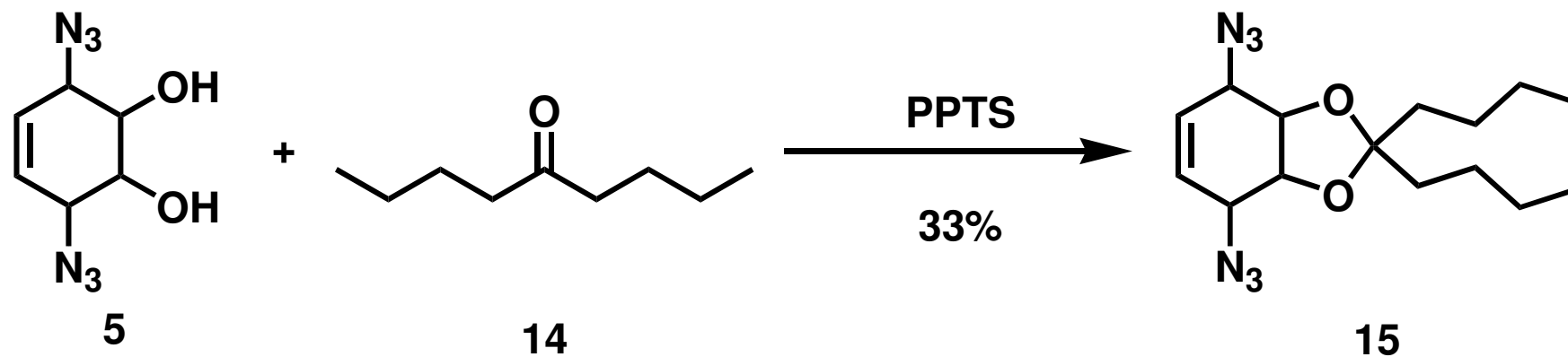
Scheme 10



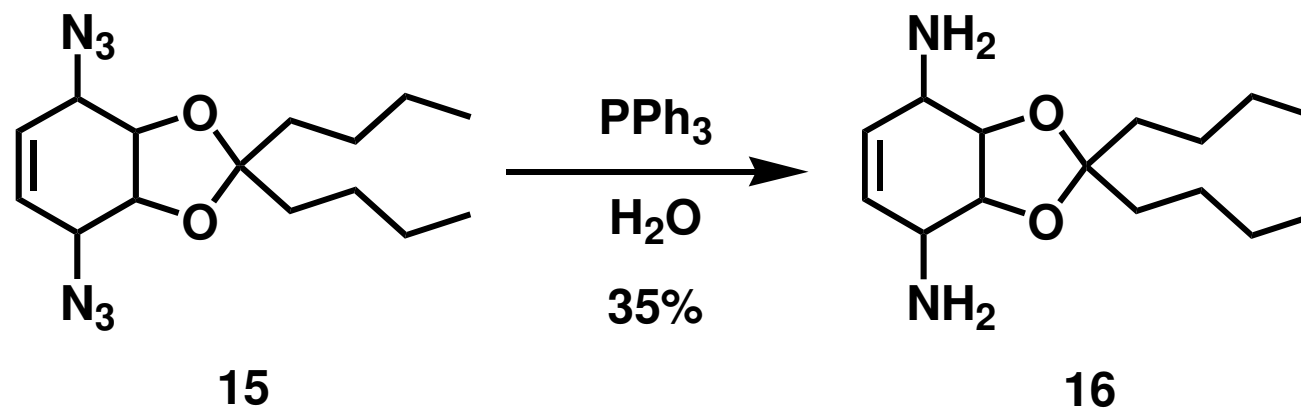
Scheme 11



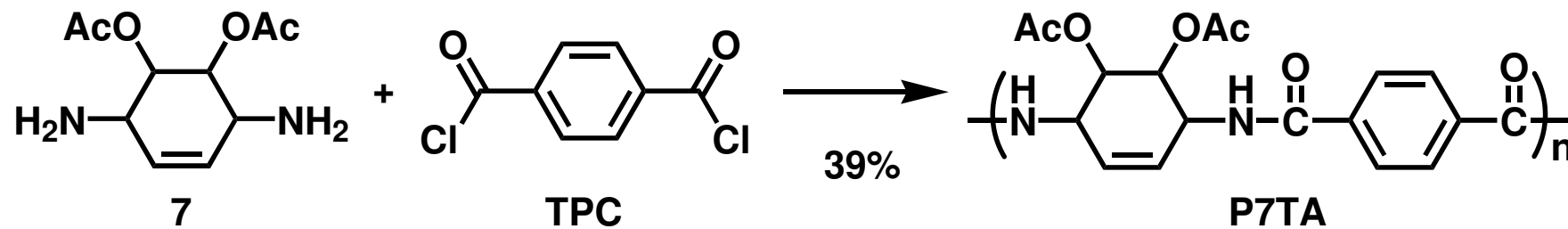
Scheme 12



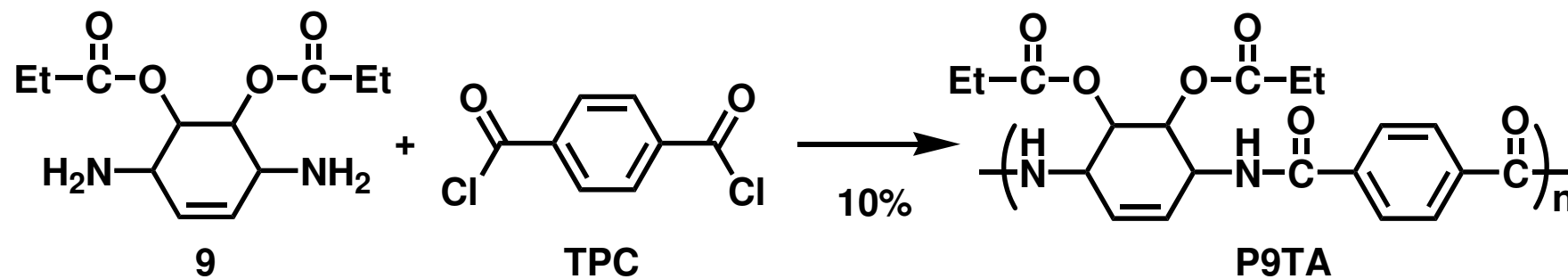
Scheme 13



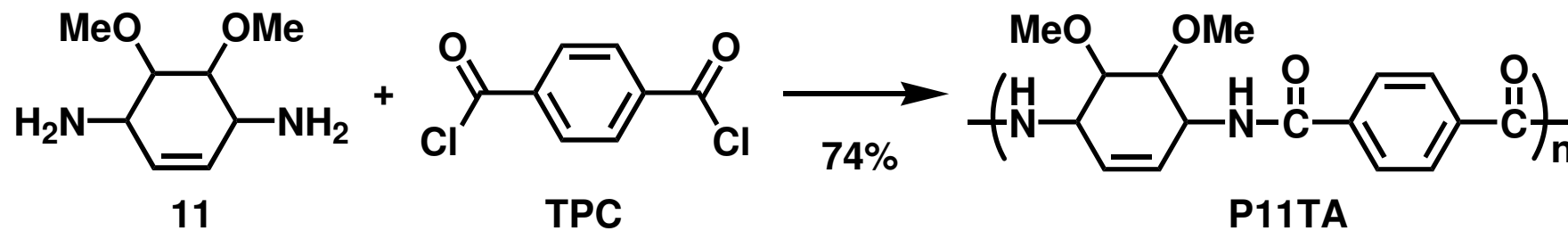
Scheme 14



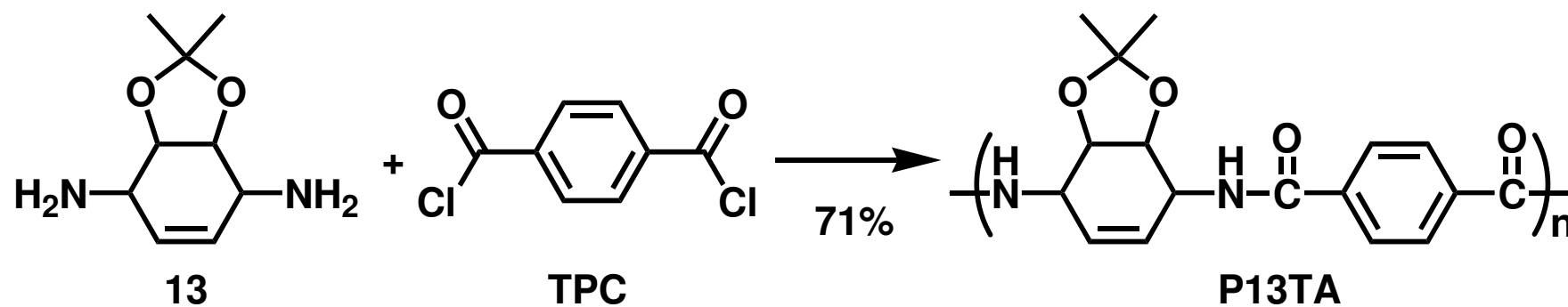
Scheme 15



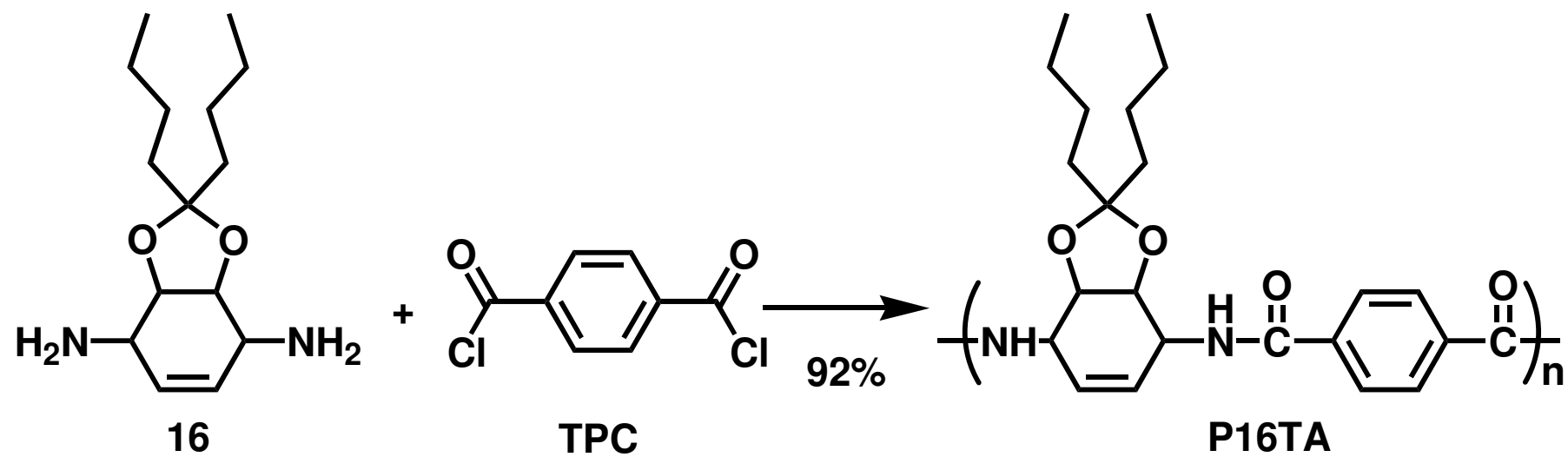
Scheme 16



Scheme 17



Scheme 18



Scheme 19

2-1 ジアミノシクロヘキセン誘導体の合成

2-1-1 5,6-dibromocyclohex-2-ene-1,4-dione (2) の合成⁵⁾ (Scheme 1)

マグネチックスターラー、50ml 滴下ロート、塩化カルシウム管を装備した 300 ml 三口フラスコにベンゾキノン(1) 24.6 g (0.23 mol)、クロロホルム 150 ml を加え、氷浴下で攪拌しながら、臭素 12.0 ml (0.23 mol)を 2 時間かけて滴下した。滴下後、6 時間攪拌を続けた。反応終了後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水で洗浄し、有機層に無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。溶媒を減圧下で留去する事で黄色固体を得た。

Yield 59.5 g (97%)

• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig. 1)

6.73(s, 2H)

4.81(s, 2H),

• ¹³C NMR (CDCl₃, ppm) (Fig. 2)

187.1,

136.4,

45.0,

2-1-2 5,6-dibromocyclohex-2-ene-1,4-diol (**3**)の合成⁵⁾ (Scheme 2)

マグネチックスターラーを装備した 1L ナスフラスコに 5,6-dibromocyclohex-2-ene-1,4-dione (**2**) 32.2 g (0.12 mol)、エーテル 350 ml を加え、次いで水素化ホウ素ナトリウム 9.6 g (0.25 mol) と水 160 ml を加え、氷浴下で 1 時間攪拌後、室温で 2 時間攪拌した。反応終了後、エーテルで抽出、蒸留水で洗浄し、有機相を無水マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。再結晶 (acetone/hexane = 1:3) により白色固体を得た。

Yield 19.7g (61%)

• ¹H NMR ((CD₃)₂CO, δ, ppm) (Fig. 3)

5.72(s, 2H),

4.86(d, *J*=6.2, 2H),

4.47-4.53(m, 2H),

4.19-4.22(m, 2H),

• ¹³C NMR ((CD₃)₂CO, ppm) (Fig. 4)

131.0,

73.8,

61.7,

• IR (KBr, cm⁻¹) (Fig. 5)

3332 (-OH), 2940 (C-H), 2871 (C-H),

2-1-3 3,4:5,6-Diepoxy cyclohex-1-ene (4)の合成⁵⁾ (Scheme 3)

マグネチックスターラーを装備した 1L ナスフラスコに 5,6-dibromocyclohex-2-ene-1,4-diol (3) 20.0 g (74 mmol)、dry THF 240 ml、モレキュラーシーブ 4A 20 g を加え、窒素下、0 °C で 4 時間攪拌し、その間に水酸化カリウム 24.8 g (0.44 mol) を 4 回に分けて加えた。その後、室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、エーテル 250 ml を加え、セライトろ過、エーテルで洗浄し、溶媒を減圧留去することで白色固体を得た。

Yield 5.0g (62%)

• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig. 6)

6.07 (m, 2H),

3.75 (m, 2H),

3.09 (m, 2H),

• ¹³C NMR (CDCl₃, ppm) (Fig. 7)

129.5,

53.6,

46.4,

2-1-4 3,6-Diazidocyclohex-4-ene-1,2-diol (**5**)の合成⁶⁾ (Scheme 4)

マグネチックスターラーを装備した 500 ml ナスフラスコに 3,4:5,6-Diepoxy cyclohex-1-ene (**4**) 5.0 g (45 mmol)、アセトン 260 ml、アジ化ナトリウム 14.6 g (225 mmol)、水 130 ml、濃硫酸 3.0 ml を加え、室温で 50 時間攪拌した。反応終了後、アセトンを減圧留去し、1N 塩酸を加え溶液を酸性にして、酢酸エチルで 3 回抽出、有機相を無水マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去することで白色固体を得た。

Yield 7.9g (89%)

• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig. 8)

5.71(s, 2H),

4.07 (m, 2H),

3.70 (m, 2H),

• ¹³C NMR (CDCl₃, ppm) (Fig. 9)

127.0,

74.2,

63.2,

• IR (KBr, cm⁻¹) (Fig. 10)

3390 (-OH), 2923 (C-H), 2109 (-N₃),

2-1-5 4,5-diacetoxy-3,6-diazidocyclohexene (6) の合成⁷⁾ (Scheme 5)

マグネチックスターラーを装備した 50 ml ナスフラスコに 3,6-Diazidocyclohex-4-ene-1,2-diol (5) 1.60g (8.2 mmol)、無水酢酸 5.0 ml、ピリジン 10 ml を加え、室温で 63 時間攪拌した。反応終了後、ジクロロメタンで抽出、1N 塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、蒸留水、飽和食塩水で洗浄、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラム (AcOEt/cycloHex=1:1) により精製し、白色固体を得た。

Yield 2.10g (92%)

- mp 64-66°C
- ¹H NMR (CD₃OD, δ, ppm) (Fig. 11)
 - 5.78(s, 2H),
 - 5.21(m, 2H),
 - 4.20 (m, 2H),
 - 2.10 (s, 6H),
- ¹³C NMR (CD₃OD, ppm) (Fig. 12)
 - 169.7,
 - 127.2,
 - 71.7,
 - 60.9,
 - 20.5
- IR (KBr, cm⁻¹) (Fig. 13)
 - 2099(-N₃), 1753(C=O)

2-1-6 4,5-diacetoxy-3,6-diaminocyclohexene (7) の合成⁸⁾ (Scheme 6)

マグネチックスターラー、空冷管を装備した 50 ml ナスフラスコに 4,5-diacetoxy-3,6-diazide cyclohexene (6) 0.37 g (1.3 mmol)、トリフェニルホスフィン 0.68 g (2.6 mmol)、ピリジン 4 ml、水 0.4 ml を加え、60 °C で 48 時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを加え、沈殿を吸引ろ過することで白色固体を得た。

Yield 0.20 g (67%)

- mp 284-286°C
- ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ, ppm) (Fig. 14)
 - 7.93(d, *J*=7.6Hz, 2H),
 - 5.30(s, 2H),
 - 4.20(t, *J*=7.3, 2H),
 - 1.82(s, 6H)
- ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, ppm) (Fig. 15)
 - 169.1,
 - 128.5,
 - 73.7,
 - 52.3,
 - 22.7
- IR (KBr, cm⁻¹) (Fig. 16)
 - 3427, 3278(N-H), 1638(C=O), 1547(N-H)

2-1-7 3,6-diazide-4,5-dioxopropoxycyclohexene (8) の合成⁷⁾ (Scheme 7)

マグネチックスターラーを装備した 50 ml ナスフラスコに 3,6-Diazidocyclohex-4-ene-1,2-diol (5) 0.88 g (4.5 mmol)、無水プロピオン酸 5.0 ml、ピリジン 10 ml を加え、室温で 50 時間攪拌した。反応終了後、ジクロロメタンで抽出、1N 塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、蒸留水、飽和食塩水で洗浄、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラム (AcOEt/cycloHex=1:1) により精製し、無色透明液体を得た。

Yield 1.04 g (75%)

• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig. 17)

5.77(s, 2H),

5.24(dd, *J*=3.5 and 8.4Hz, 2H),

4.22(dd, *J*=3.0 and 8.1Hz, 2H)

2.36(t, *J*=7.6Hz, 4H),

1.15(t, *J*=7.6Hz, 6H),

• ¹³C NMR (CDCl₃, ppm) (Fig. 18)

173.1, 127.2, 71.7, 61.1, 27.4, 8.9,

2-1-8 3,6-diamino-4,5-dioxopropoxycyclohexene (9) の合成⁸⁾ (Scheme 8)

マグネチックスターラー、空冷管を装備した 50 ml ナスフラスコに 3,6-diazide-4,5-dioxopropoxy cyclohexene (8) 1.03 g (3.3 mmol)、トリフェニルホスフィン 1.73 g (6.6 mmol)、ピリジン 10 ml、水 1.0 ml を加え、60 °C で 44 時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルを加え、沈殿を吸引ろ過することで白色固体を得た。

Yield 0.56 g (66%)

• ¹H NMR (DMSO-*d*₆, δ, ppm) (Fig. 19)

7.84(d, *J*=7.8Hz, 2H),

5.29(s, 2H), 4.90(s, 2H),

4.21(t, *J*=7.3Hz, 2H),

2.09(q, *J*=7.6Hz, 4H),

0.99(t, *J*=7.6Hz, 6H),

• ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, ppm) (Fig. 20)

172.8, 128.5, 73.7, 52.2, 28.5, 9.9,

2-1-9 3,6-diazide-4,5-dimethoxycyclohexene (10) の合成⁹⁾ (Scheme 9)

マグネチックスターラーを装備した 100 ml ニロナスフラスコに水素化ナトリウム 1.30 g (33 mmol)、dry THF 35 ml を加え、窒素雰囲気下、0 °C で攪拌し、3,6-Diazidocyclohex-4-ene-1,2-diol (5) 1.57 g (8.0 mmol) を溶かした dry THF 15 ml を加えた。その後、40 °C で 2 時間攪拌し、ヨウ化メチル 5.0 ml (80 mmol) を加え、50 °C で 18 時間攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去し、酢酸エチルを加え抽出、1N 水酸化ナトリウム水溶液、水で洗浄し、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラム (hexane / ether = 2:1) により精製し、無色透明液体を得た。

Yield 1.03 g (58%)

• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig. 21)

5.55(s, 2H),

4.02(dd, *J*=2.4, 2H),

3.68(s, 6H),

3.31(dd, *J*=2,4, 2H)

• ¹³C NMR (CDCl₃, ppm) (Fig. 22)

127.1, 84.9, 63.2, 60.9

2-1-10 3,6-diamino-4,5-dimethoxycyclohexene (**11**) の合成⁸⁾ (Scheme 10)

マグネチックスターラー、空冷管を装備した 50 ml ナスフラスコに 3,6-diazide-4,5-dimethoxy cyclohexene (**10**) 1.03 g (4.5 mmol)、トリフェニルホスフィン 2.36 g (9.0 mmol)、ピリジン 10 ml、水 1.0 ml を加え、60 °C で 50 時間攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去、シリカゲルカラム(CH₂Cl₂→AcOEt→MeOH)により第三成分を分取し、黒色液体を得た。

Yield 0.33 g (43%)

• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig. 23)

5.50(s, 2H),

3.65(s, 6H),

3.39(dd, *J*=2.2Hz, 2H),

3.03(dd, *J*=1.9Hz),

• ¹³C NMR (CDCl₃, ppm) (Fig. 24)

130.3, 88.5, 61.1, 55.1

2-1-11 4,7-diazido-2,2-dimethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (**12**) の合成¹⁰⁾

(Scheme 11)

マグネチックスターラーを装備した 100 ml ニロナスフラスコに 3,6-Diazidocyclohex-4-ene-1,2-diol (**5**) 1.05 g (5.4 mmol)、2,2-ジメトキシプロパン 1.32 ml (10.8 mmol)、*p*-toulenesulfonic acid, monohydrate 57mg (0.3 mmol)、ジクロロメタン 30ml を加え、窒素雰囲気下、室温で 16 時間攪拌した。反応終了後、1M 水酸化ナトリウム水溶液を加え、ジクロロメタンで抽出、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラム(CH₂Cl₂) により精製し、淡黄色液体を得た。

Yield 0.62 g (48%)

• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig. 25)

5.72 (s, 2H)

4.19 (m, 2H)

3.58 (m, 2H)

1.49 (s, 6H)

• ¹³C NMR (CDCl₃, ppm) (Fig. 26)

128.1,

112.1,

78.3,

61.0,

26.8,

2-1-12 4,7-diamino-2,2-dimethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (**13**) の合成⁸⁾

(Scheme 12)

マグネチックスターラー、空冷管を装備した 50 ml ナスフラスコに 4,7-diazido-2,2-dimethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (**12**) 0.65 g (2.8 mmol)、トリフェニルホスフィン 1.54 g (5.9 mmol)、ピリジン 10 ml、水 1.0 ml を加え、60 °C で 48 時間攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧留去、シリカゲルカラム(CH₂Cl₂→AcOEt→MeOH)により第三成分を分取し、淡黄色液体を得た。

Yield 0.41 g (79%)

• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig. 27)

5.41 (s, 2H),

3.46 (m, 2H),

3.22 (m, 2H),

1.35 (s, 6H),

• ¹³C NMR (CDCl₃, ppm) (Fig. 28)

130.6, 109.3, 82.0, 52.4, 26.3,

2-1-13 4,7-Diazido-2,2-dibutyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (**15**) の合成¹¹⁾

(Scheme 13)

マグネチックスターラー、ディーンスターク管、ジムロート冷却管を装備した 200 ml ナスフラスコに 3,6-Diazidocyclohex-4-ene-1,2-diol (**5**) 1.14 g (5.81 mmol)、5-ノナノン (**14**) 0.96 g (6.75 mmol)、パラトルエンスルホン酸ピリジニウム (**PPTS**) 0.30 g (1.19 mmol)、トルエン 80 ml を加え、65 時間還流を続けた。溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラム(CH₂Cl₂)により精製し、茶色液体を得た。5-ノナノンが含まれているが次の反応に使用した。

Yield 0.62 g (33%)

• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig. 29)

5.71(s, 2H),

4.19(dd, *J*=2.7 and 3.5Hz, 2H),

3.57(dd, *J*=2.4 and 4.3Hz, 2H),

1.71(t, *J*=6.8Hz, 4H),

1.61-1.50(m, 4H),

1.38-1.27(m, 4H),

0.92(t, *J*=3.8Hz, 6H),

• ¹³C NMR (CDCl₃, ppm) (Fig. 30)

128.1, 115.6, 78.6, 61.2, 42.5, 25.9, 22.3, 13.9

2-1-14 4,7-diamino-2,2-dibutyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (**16**) の合成¹²⁾

(Scheme 14)

マグネチックスターラーを装備した 100 ml ナスフラスコに 4,7-Diazido-2,2-dibutyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (**15**) 3.65 g (11.4 mmol)、トリフェニルホスフィン 5.98 g (22.8 mmol)、THF 35 ml、水 3.5 ml を加え、室温で 48 時間攪拌した。反応終了後、溶媒を減圧除去、シリカゲルカラム(CH₂Cl₂: MeOH = 5 : 1 (v/v))により第三成分を分取し、透明液体を得た。

Yield 1.07 g (35%)

• ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig. 31)

5.51(s, 2H),

3.57(dd, *J*=2.7 and 3.2Hz, 2H),

3.47(s, 4H),

3.31(dd, *J*=2.7 and 4.1Hz, 2H),

1.67(t, *J*=7.8Hz, 4H),

1.33(m, 8H),

0.91(t, *J*=6.5Hz, 6H),

• ¹³C NMR (CDCl₃, ppm) (Fig. 32)

131.5, 113.8, 83.2, 53.5, 38.2, 25.9, 23.0, 14.0,

2-2 可溶性前駆体ポリアミドの合成

2-2-1 poly(3,4-diacetoxycyclohexenyl)terephthalamide (**P7TA**) の合成¹³⁾ (Scheme 15)

マグネチックスターラーを装備した 30 ml ナスフラスコに 4,5-diacetoxy-3,6-diamino cyclohexene (**7**) 0.46 g (2.0 mmol)、N-メチルピロリドン (NMP) 15ml、塩化リチウム 0.75 g を加え、氷浴下で攪拌しつつテレフタル酸クロリド 0.41 g (2.0 mmol)を加えた。室温で 13 時間静置後、溶液をアセトンに加え遠心分離し、上澄みをデカンテーションして乾燥させ、淡黄色固体を得た。

Yield 0.38 g (39%)

• IR (KBr, cm^{-1}) (Fig. 33)

3412 (N-H), 1725 (ester, C=O), 1687 (amide, C=O)

2-2-2 poly(3,4-dipropoxycyclohexenyl)terephthalamide (**P9TA**) の合成¹⁴⁾ (**Scheme 16**)

マグネチックスターラーを装備した 30 ml ナスフラスコに 3,6-diamino-4,5-dioxopropoxy cyclohexene (**9**) 0.21 g (0.8 mmol)、N-メチルピロリドン (NMP) 6ml、ジイソプロピルエチルアミン 0.23 g (1.8 mmol)を加え、氷浴下で攪拌しつつテレフタル酸クロリド 0.16 g (0.8 mmol)を加えた。室温で 16 時間攪拌後した。反応終了後、蒸留水を加え遠心分離、上澄みをデカンテーションし、さらにアセトンを加え遠心分離することで白色固体を得た。

Yield 0.03 g (10%)

• IR (KBr, cm^{-1}) (Fig. 34)

3436 (N-H), 1724 (ester, C=O), 1689 (amide, C=O)

2-2-3 poly(3,4-dimethoxycyclohexenyl)terephthalamide (**P11TA**) の合成¹⁵⁾ (Scheme 17)

マグネチックスターラーを装備した 50 ml ナスフラスコにテレフタル酸クロリド 0.41 g (2.0 mmol)、ジクロロメタン 40ml を加え、そこへ水 25ml に水酸化ナトリウム 0.16 g (4.0 mmol)、3,6-diamino-4,5-dimethoxycyclohexene (**11**) 0.33 g (2.0 mmol)を溶解させた水溶液を加えた。室温で3時間攪拌後、吸引ろ過し、蒸留水 (70°C)、アセトンで2回洗浄することで淡茶色固体を得た。

Yield 0.45 g (74%)

• IR (KBr, cm^{-1}) (Fig. 35)

3432 (N-H), 1635 (amide, C=O)

2-2-4 poly(2,2-Dimethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-benzo[1,3]dioxol-4-yl)terephthalamide (**P13TA**)の合成¹⁵⁾ (Scheme 18)

マグネチックスターラーを装備した 50 ml ナスフラスコにテレフタル酸クロリド 0.44 g (2.2 mmol)、クロロホルム 30ml を加え、そこへ水 20ml に水酸化ナトリウム 0.12 g (3.0 mmol)、4,7-diamino-2,2-dimethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (**13**) 0.40 g (2.2 mmol)を溶解させた水溶液を加えた。室温で 7.5 時間攪拌後、吸引ろ過し、蒸留水 (60℃)、アセトン、メタノールの順に洗浄することで白色固体を得た。

Yield 0.49 g (71%)

• IR (KBr, cm^{-1}) (Fig. 36)

3293(N-H), 2929(C-H), 1635(C=O), 1538(N-H)

2-2-5 poly(2,2-dibutyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-benzo[1,3]dioxol-4-yl)terephthalamide (**P16TA**) の合成¹⁵⁾ (**Scheme 19**)

マグネチックスターラーを装備した 50 ml ナスフラスコにテレフタル酸クロリド 0.38 g (1.9 mmol)、クロロホルム 60ml を加え、そこへ水 30ml に水酸化ナトリウム 0.20 g (5.0 mmol)、4,7-diamino-2,2-dibutyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (**16**) 0.50 g (1.9 mmol)を溶解させた水溶液を加えた。室温で 6 時間攪拌後、吸引ろ過し、蒸留水 (60℃)、アセトン、メタノールの順に洗浄することで白色固体を得た。

Yield 0.68 g (92%)

- IR (KBr, cm^{-1}) (Fig. 37)
3305(N-H), 2954(C-H), 1639(C=O), 1538(N-H)
- 対数粘度 η_{inh} 0.60 dL/g (solvent. 3wt% LiCl / NMP)

2-3 試料及び溶媒の精製

Tetrahydrofuran (THF)

金属ナトリウムを加え窒素下で一晩還流後、蒸留した。(bp 65°C)

2-4 使用した装置

^1H , ^{13}C NMR スペクトル

JEOL 製 EX-270 型高分解能核磁気共鳴装置

FT-IR スペクトル測定

JASCO FT/IR-4100 型フーリエ変換赤外分光光度計

TGA 測定

SII TG/DTA 6200 示差熱重量同時測定装置

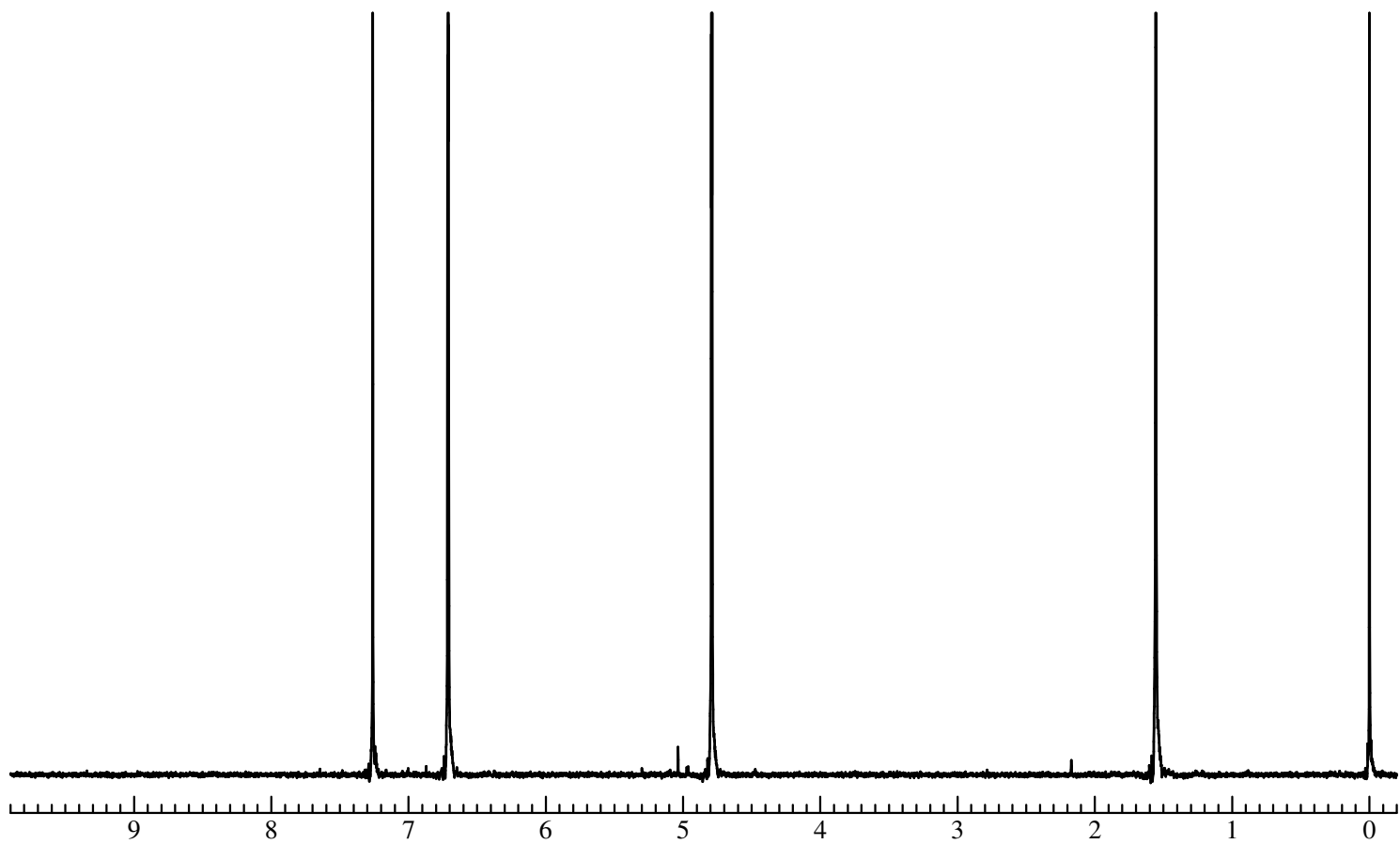


Fig. 1 ^1H NMR spectrum of 5,6-dibromocyclohex-2-ene-1,4-dione (**2**) (CDCl_3)

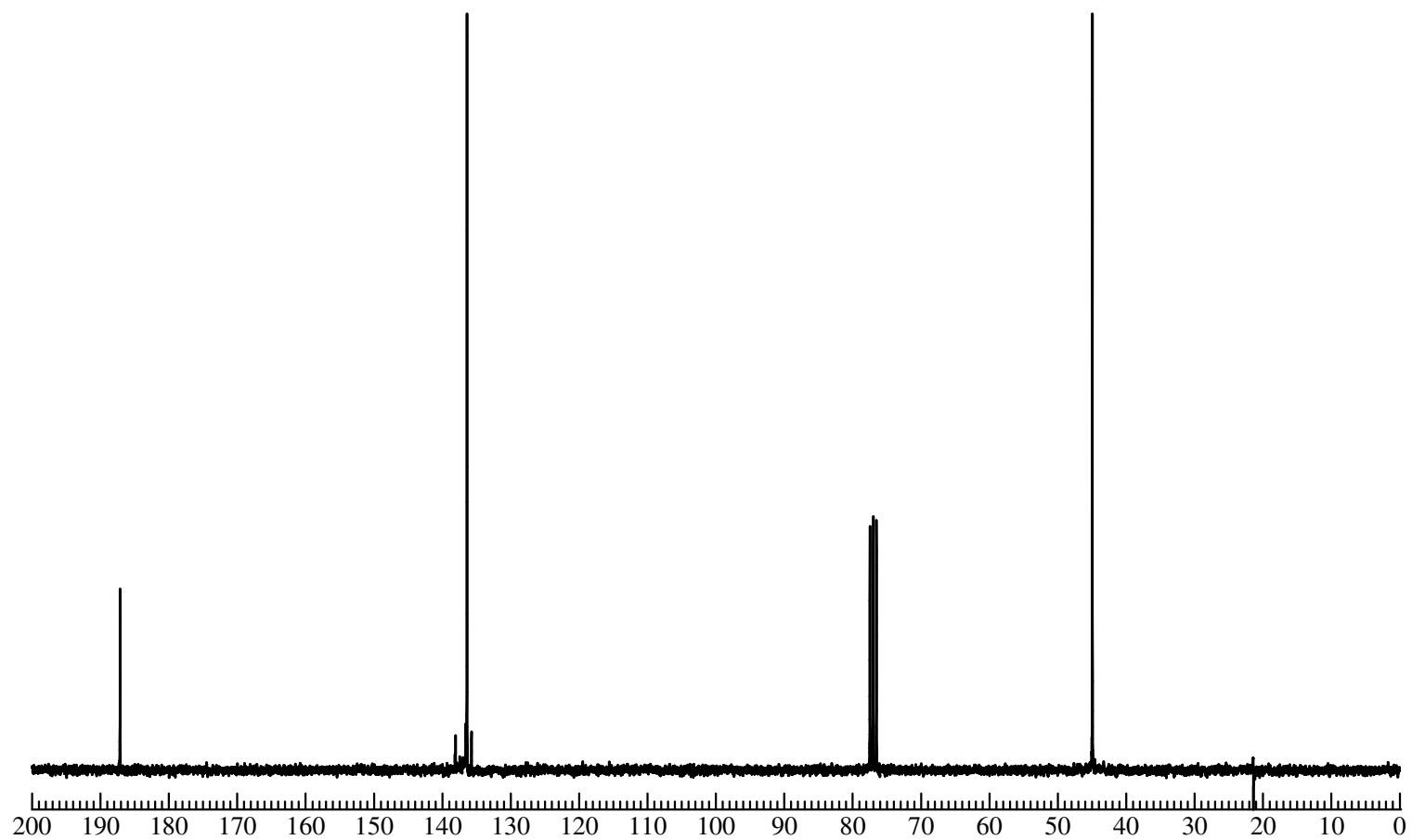


Fig. 2 ^{13}C NMR spectrum of 5,6-dibromocyclohex-2-ene-1,4-dione (**2**) (CDCl_3)

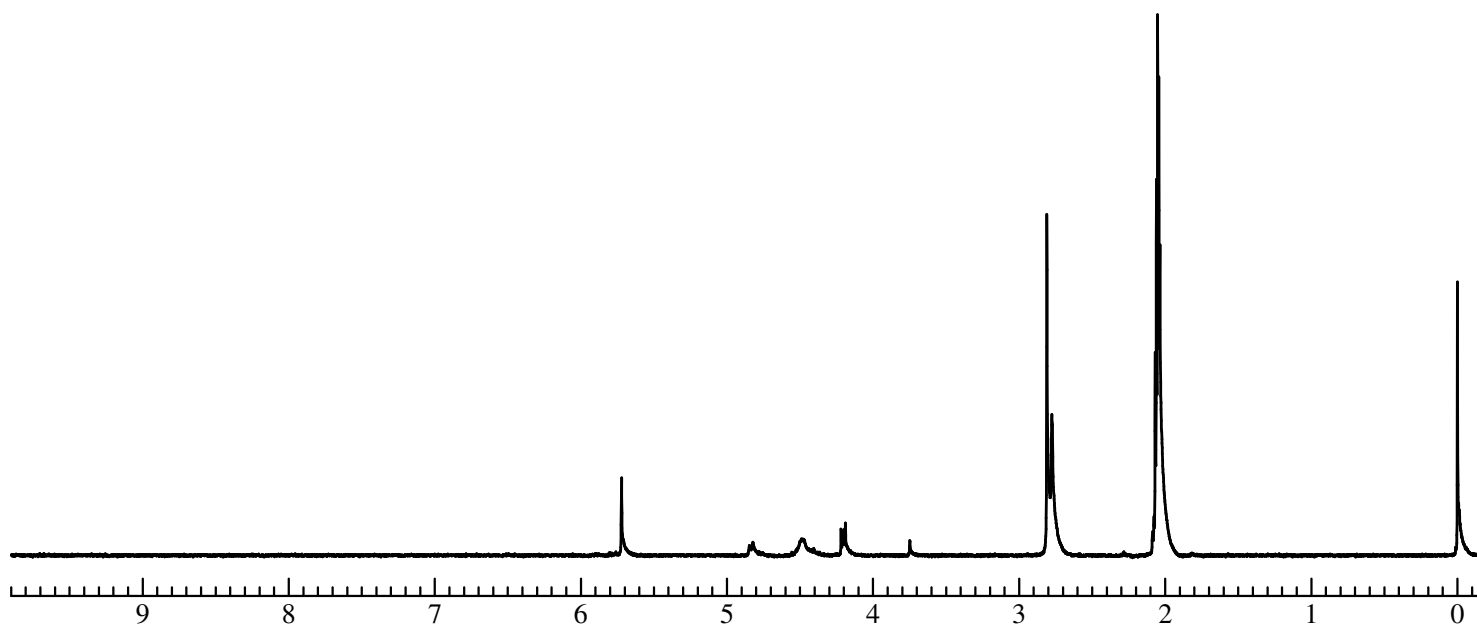


Fig. 3 ^1H NMR spectrum of 5,6-dibromocyclohex-2-ene-1,4-diol (**3**) ($\text{Aceton-}d_6$)

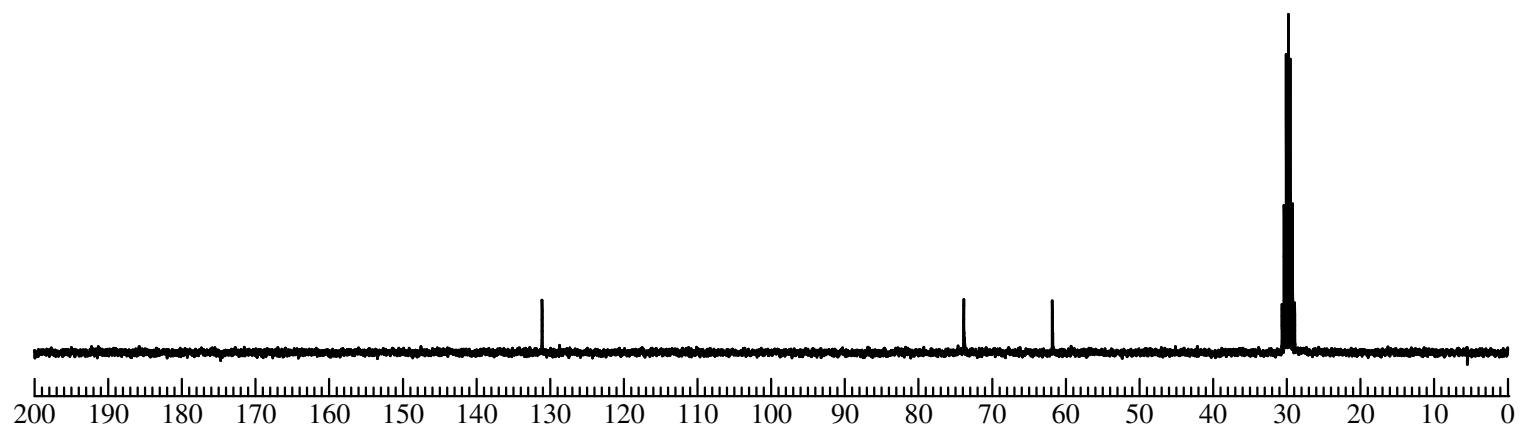


Fig. 4 ^{13}C NMR spectrum of 5,6-dibromocyclohex-2-ene-1,4-diol (**3**) (Aceton- d_6)

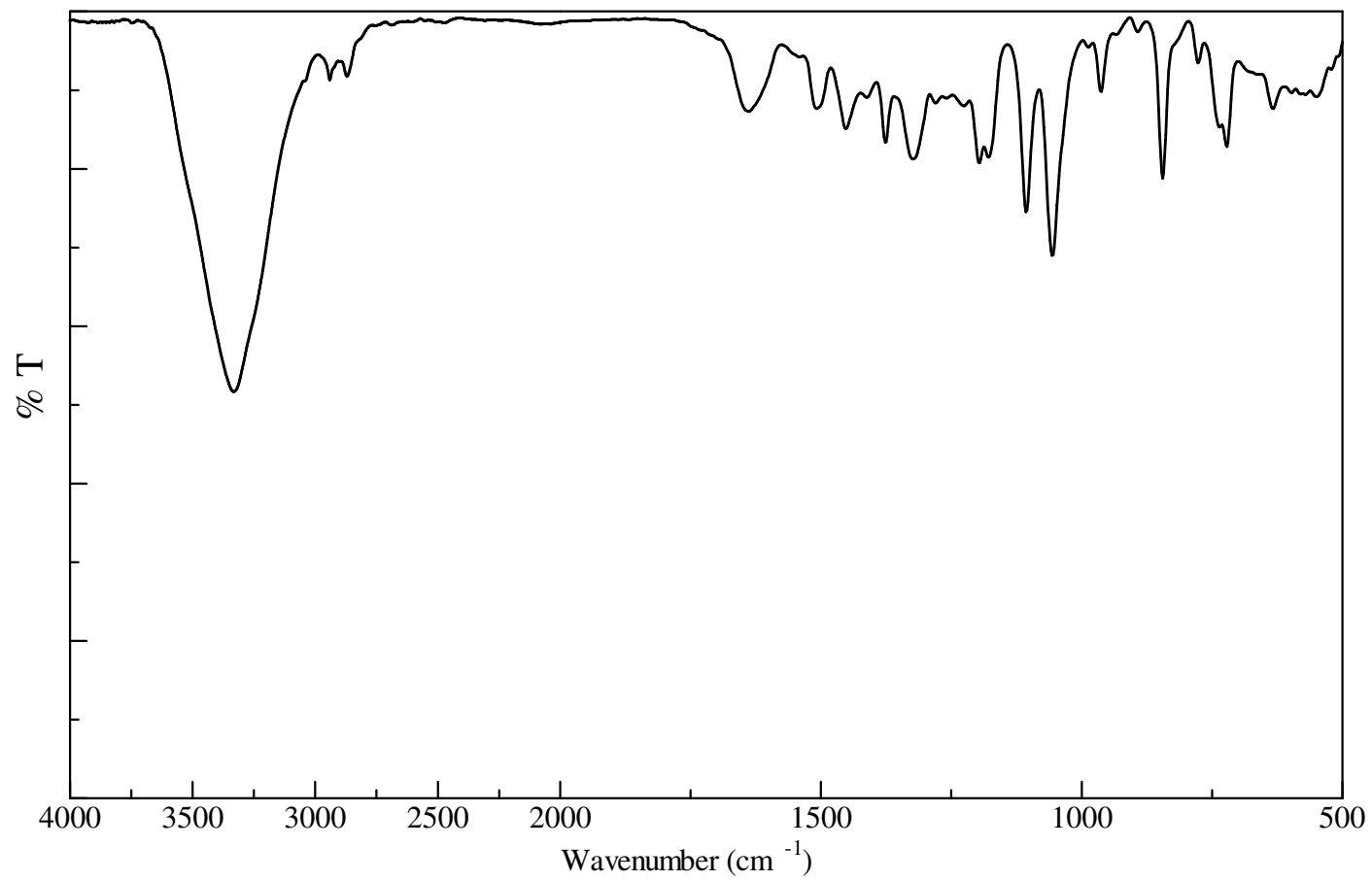


Fig. 5 IR spectrum of 5,6-dibromocyclohex-2-ene-1,4-diol (**3**) (KBr)

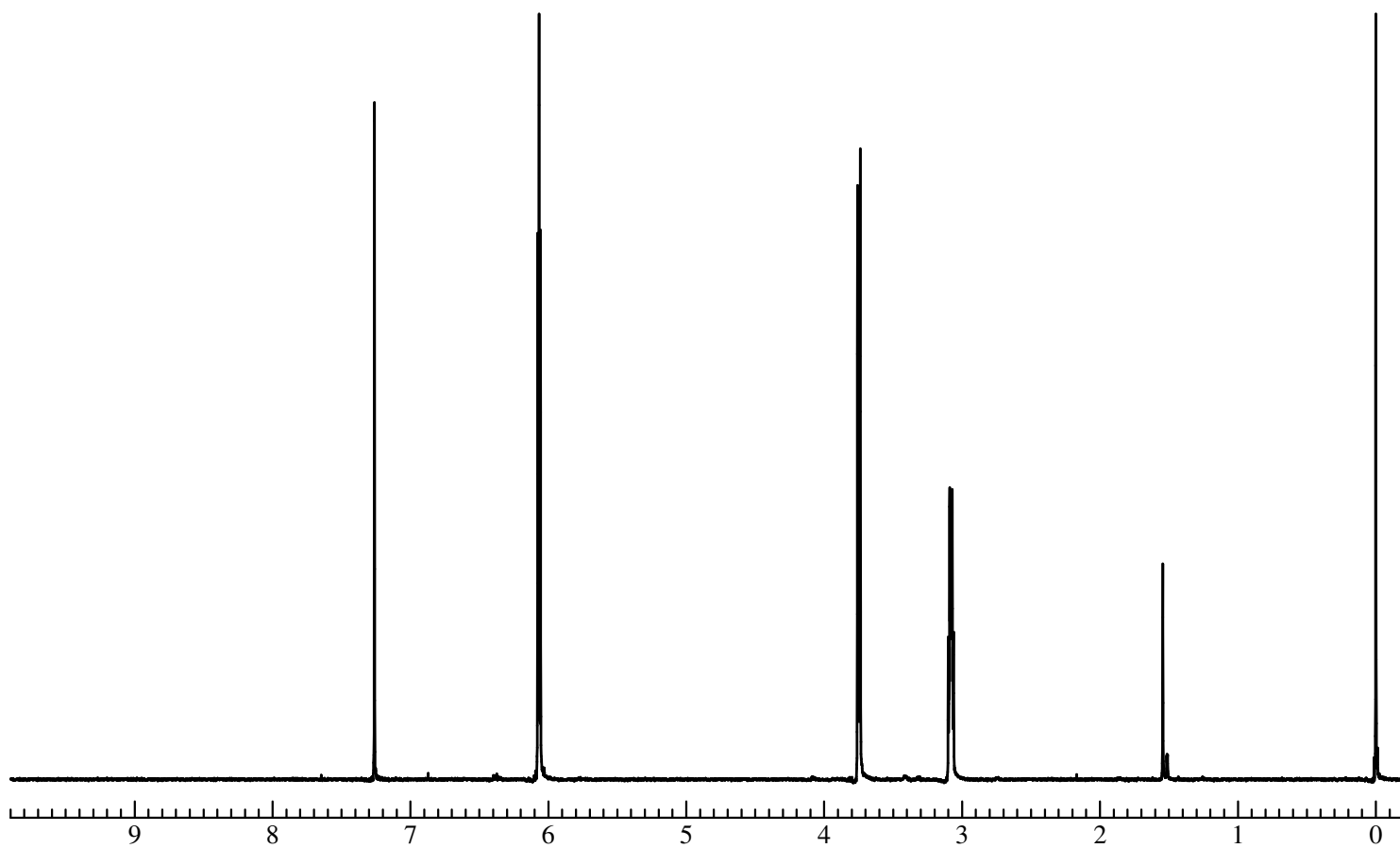


Fig. 6 ¹H NMR spectrum of 3,4:5,6-Diepoxy-cyclohex-1-ene (**4**) (CDCl₃)

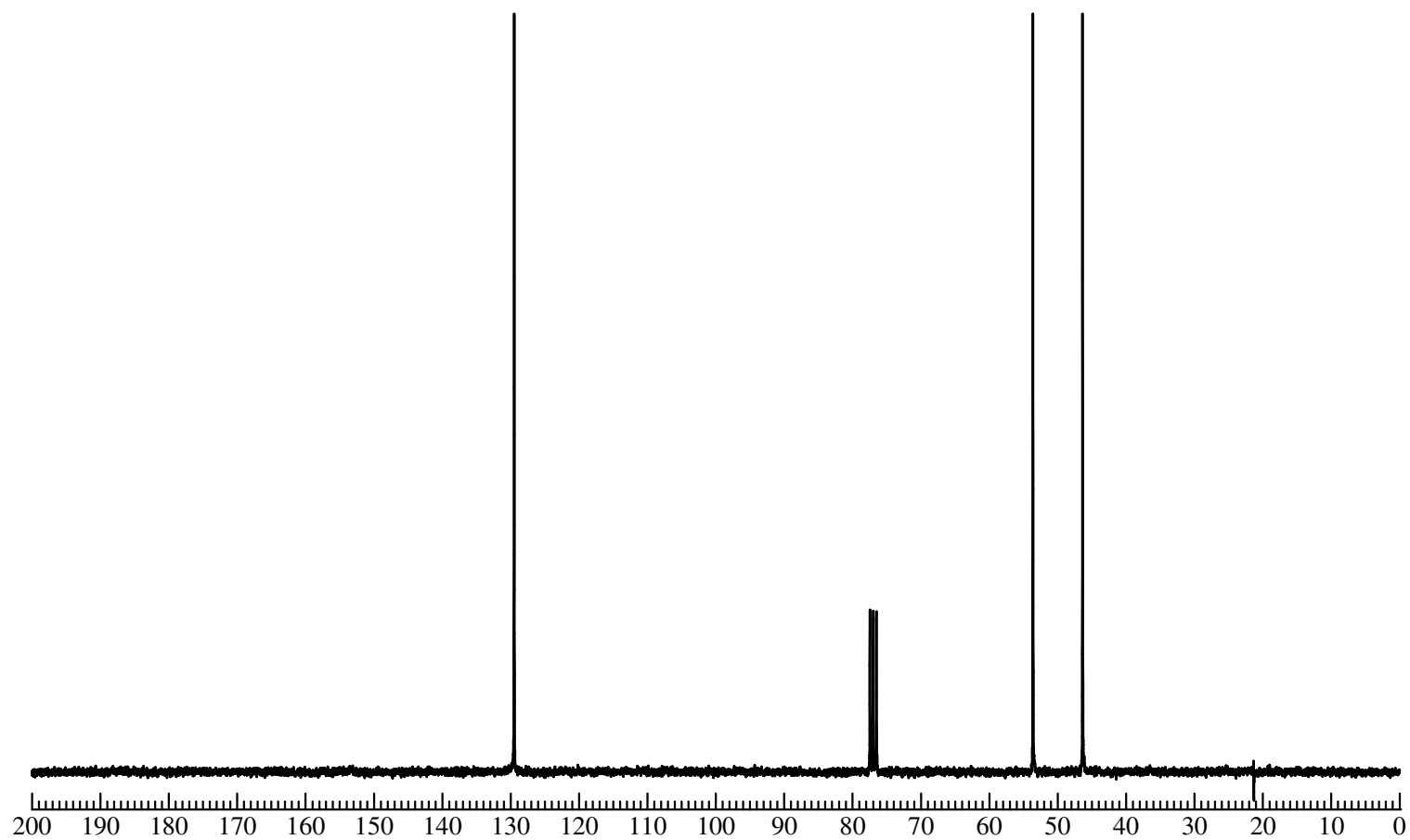


Fig. 7 ^{13}C NMR spectrum of 3,4:5,6-Diepoxy-cyclohex-1-ene (**4**) (CDCl_3)

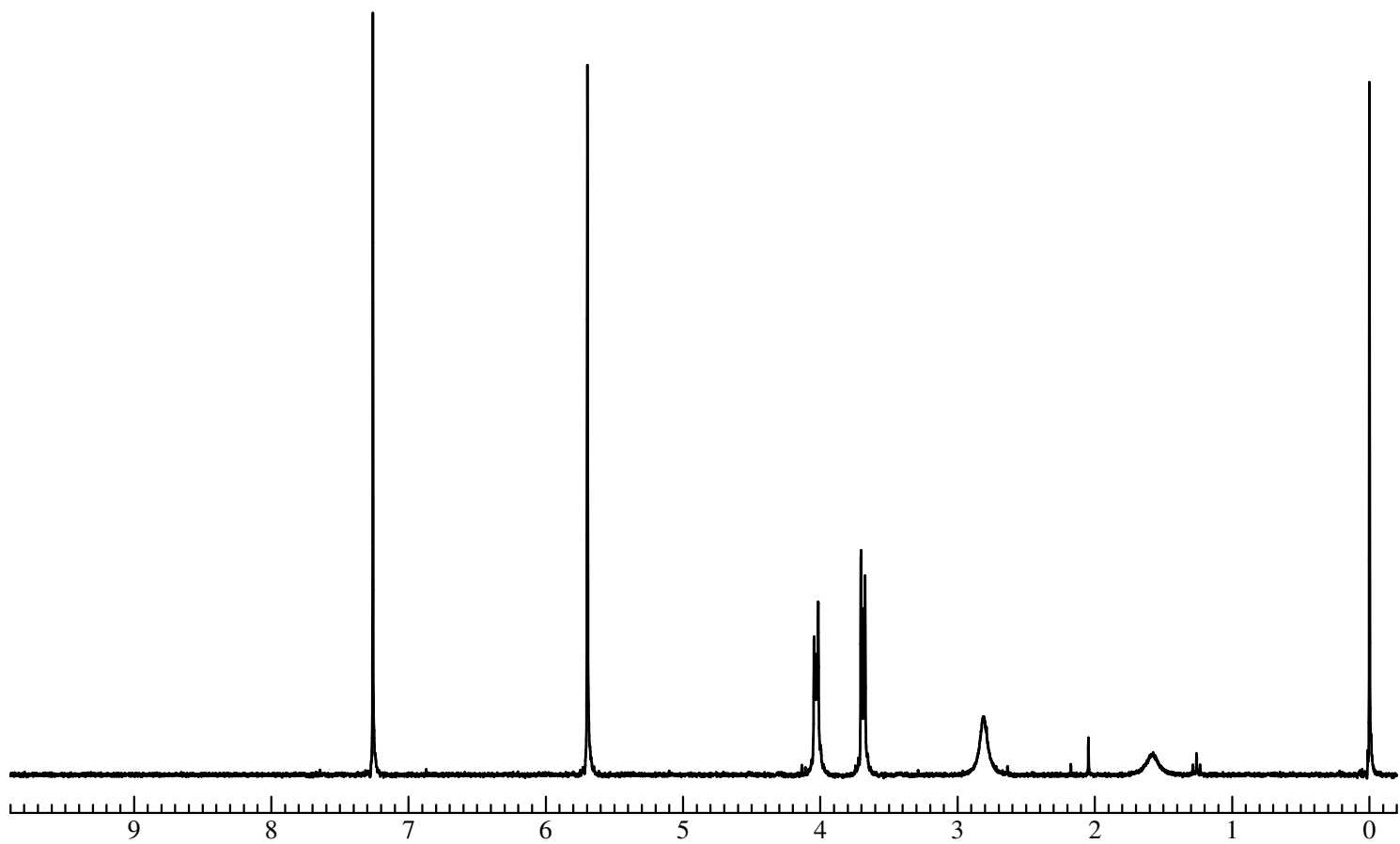


Fig. 8 ^1H NMR spectrum of 3,6-Diazidocyclohex-4-ene-1,2-diol (**5**) (CDCl_3)

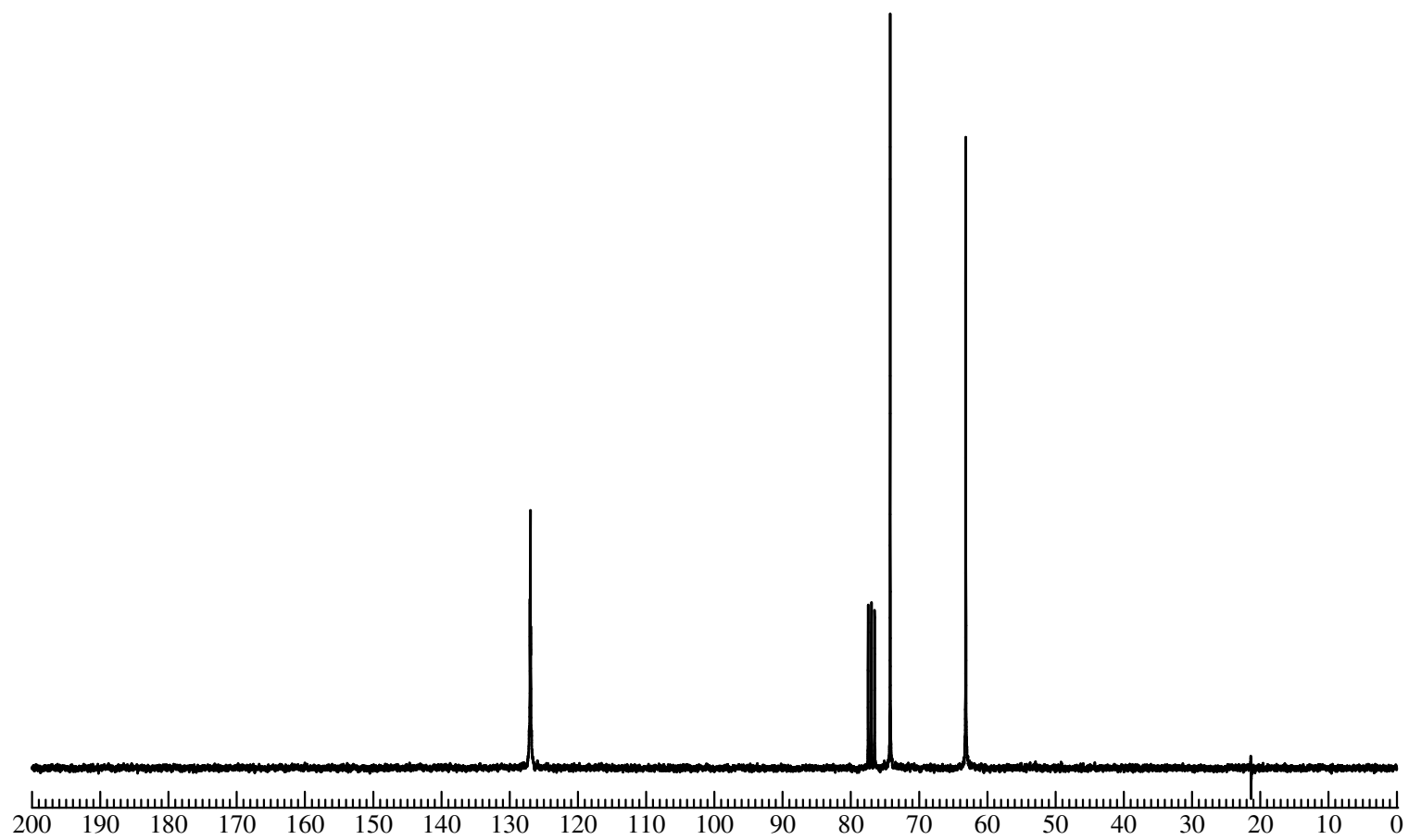


Fig. 9 ^{13}C NMR spectrum of 3,6-Diazidocyclohex-4-ene-1,2-diol (**5**) (CDCl_3)

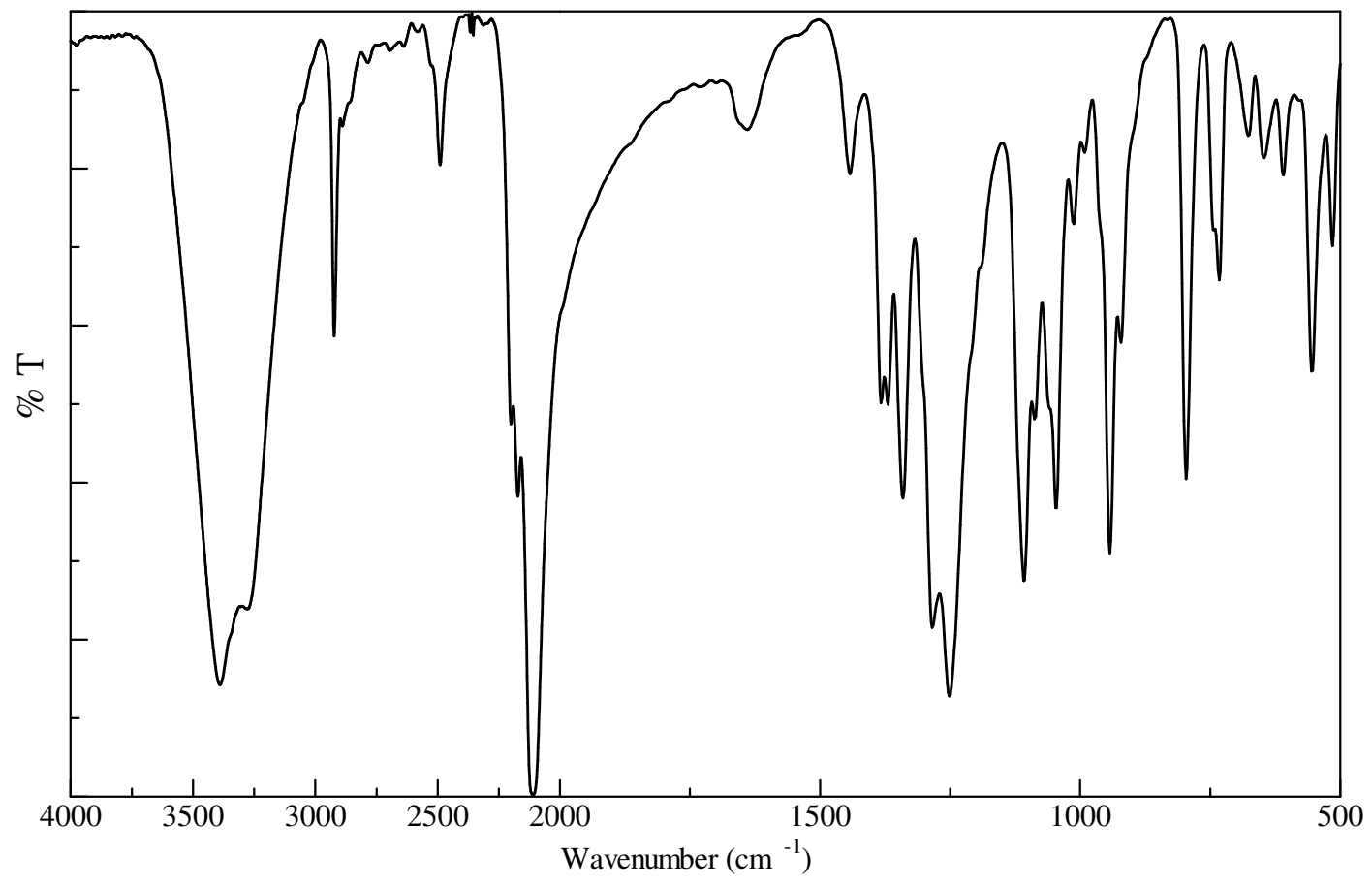


Fig. 10 IR spectrum of 3,6-Diazidocyclohex-4-ene-1,2-diol (**5**) (KBr)

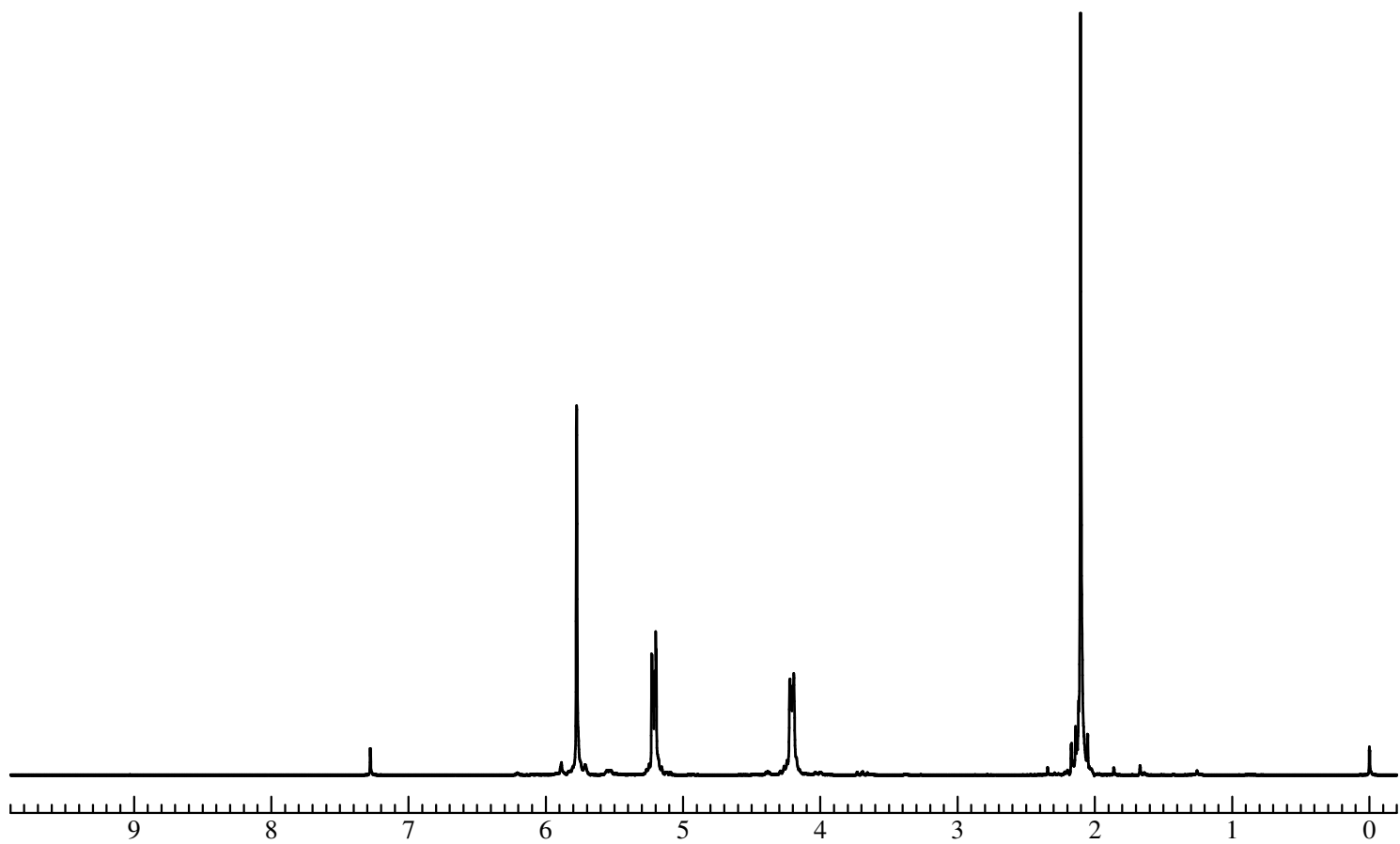


Fig. 11 ^1H NMR spectrum of 4,5-diacetoxy-3,6-diazidocyclohexene (**6**) (CD_3OD)

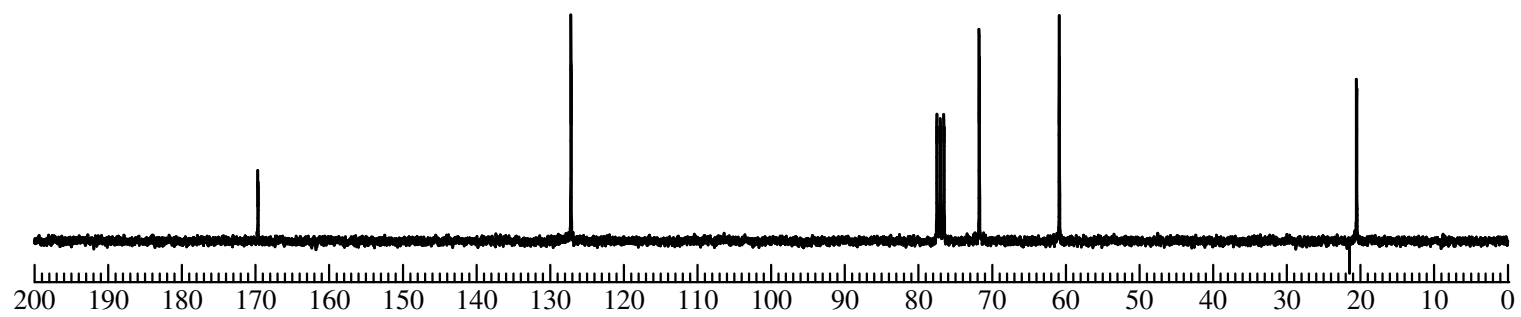


Fig. 12 ^{13}C NMR spectrum of 4,5-diacetoxy-3,6-diazidocyclohexene (**6**) (CD_3OD)

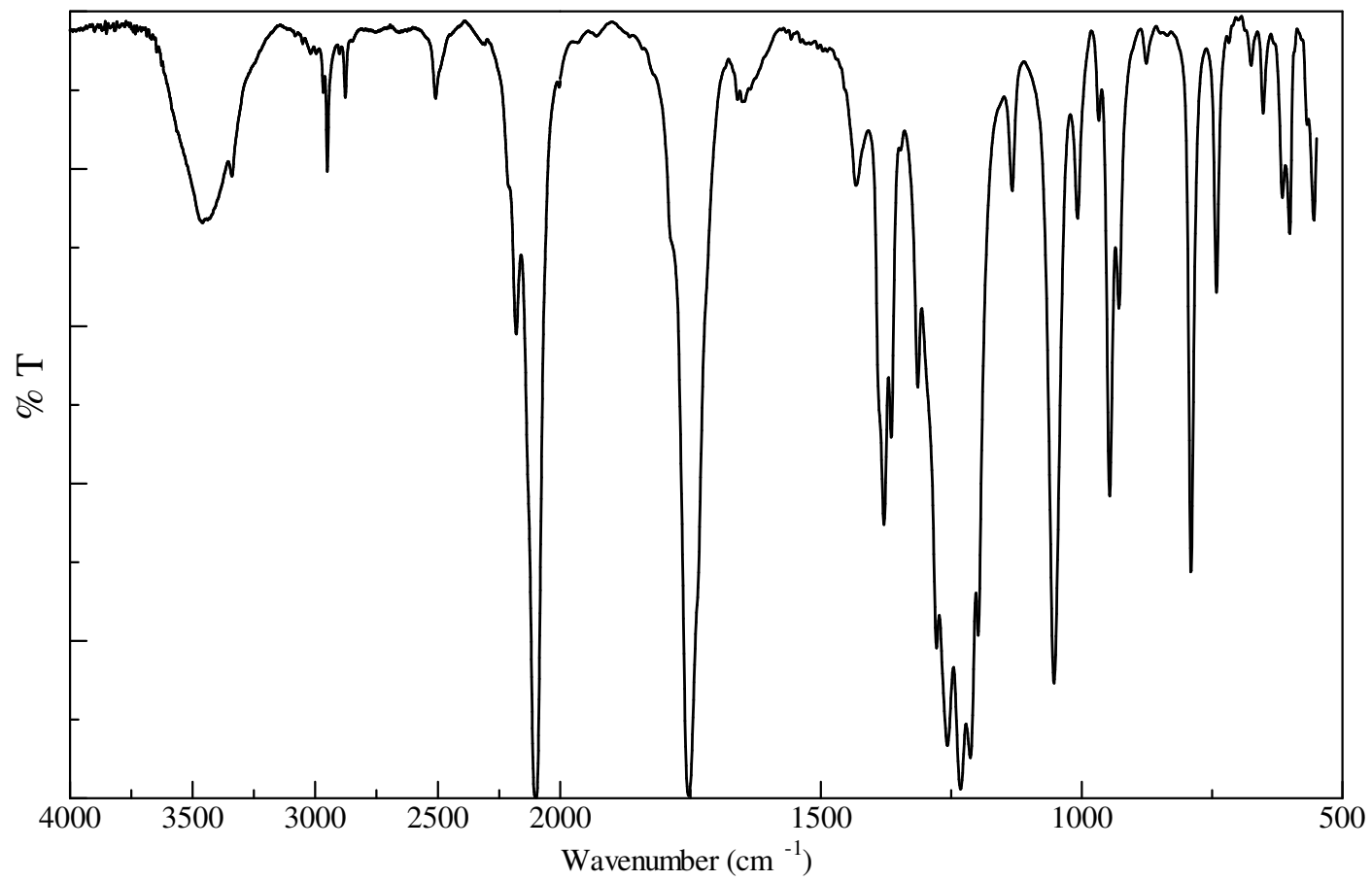


Fig. 13 IR spectrum of 4,5-diacetoxy-3,6-diazidocyclohexene (**6**) (KBr)

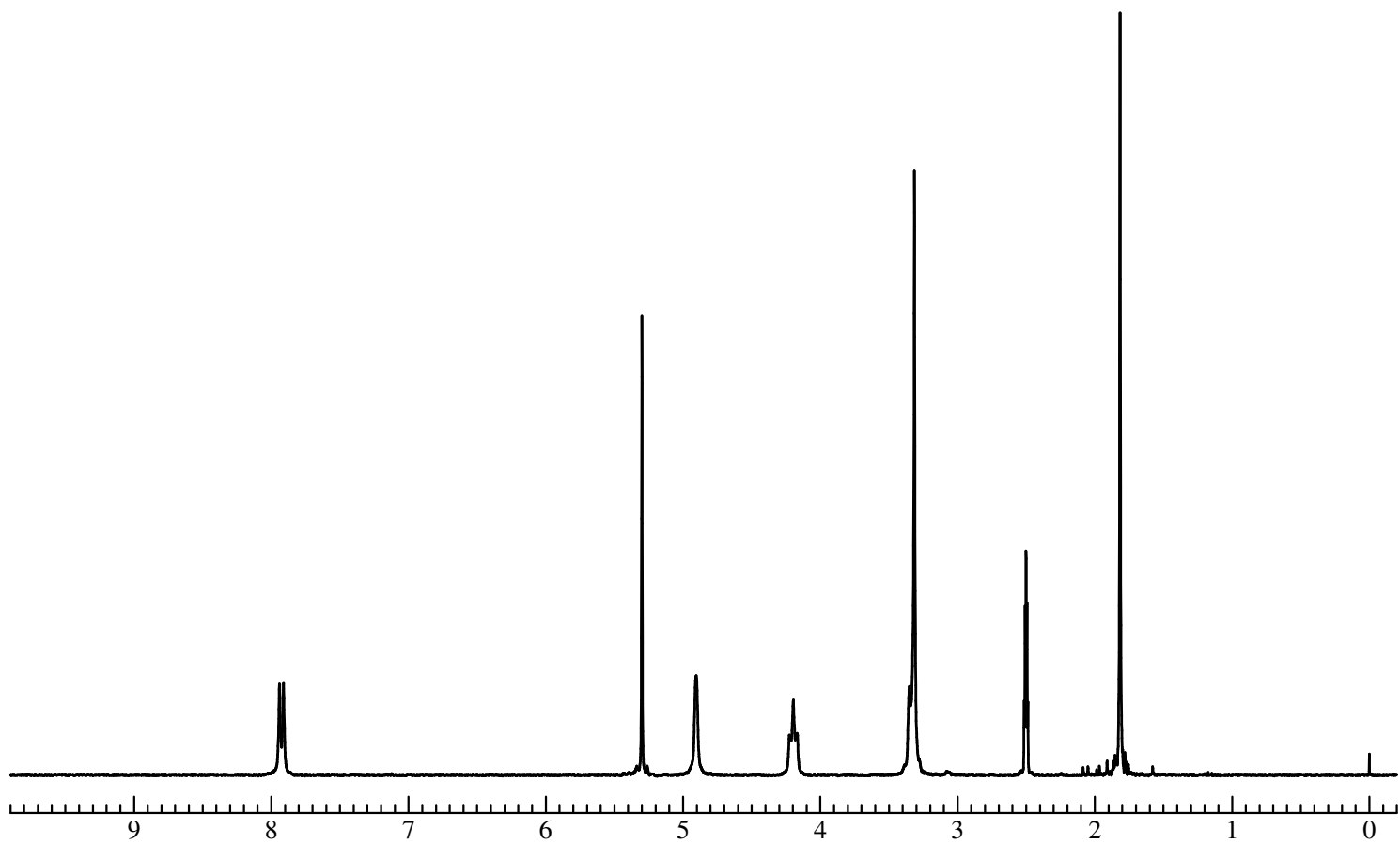


Fig. 14 ^1H NMR spectrum of 4,5-diacetoxy-3,6-diaminocyclohexene (7) ($\text{DMSO-}d_6$)

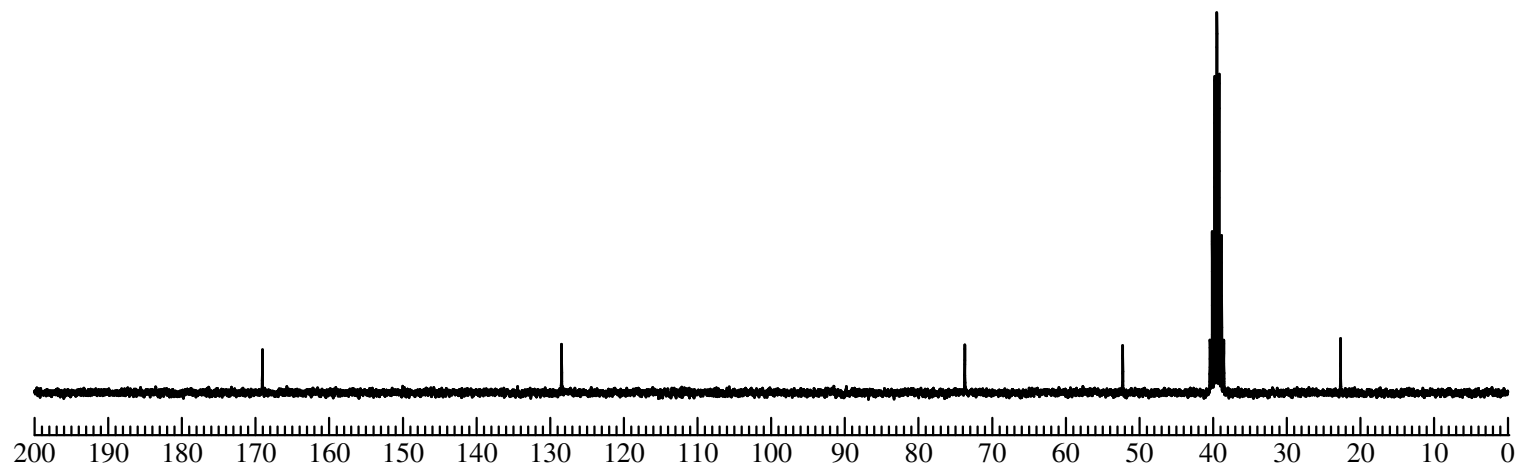


Fig. 15 ^{13}C NMR spectrum of 4,5-diacetoxy-3,6-diaminocyclohexene (**7**) ($\text{DMSO-}d_6$)

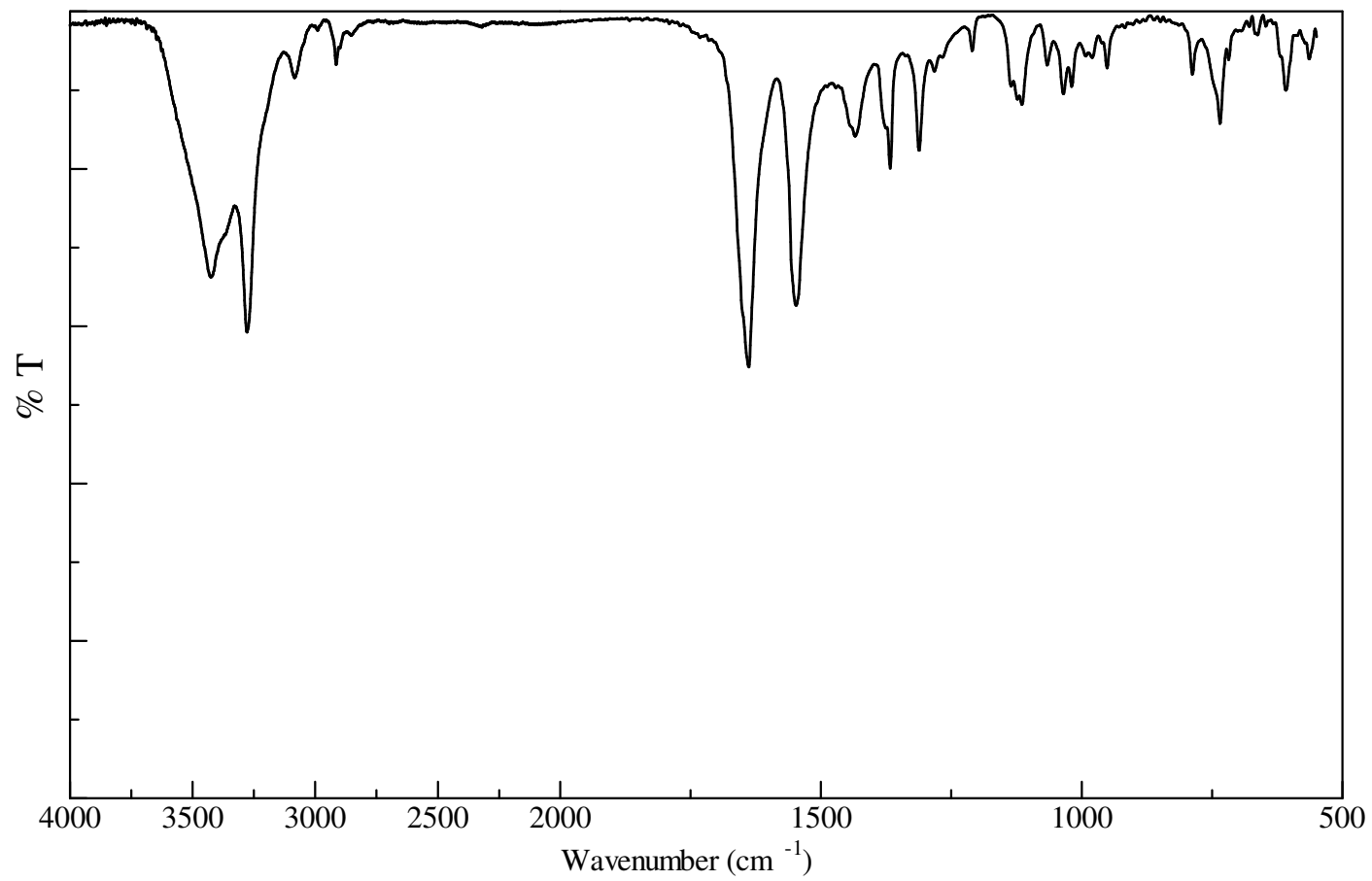


Fig. 16 IR spectrum of 4,5-diacetoxy-3,6-diaminocyclohexene (7) (KBr)

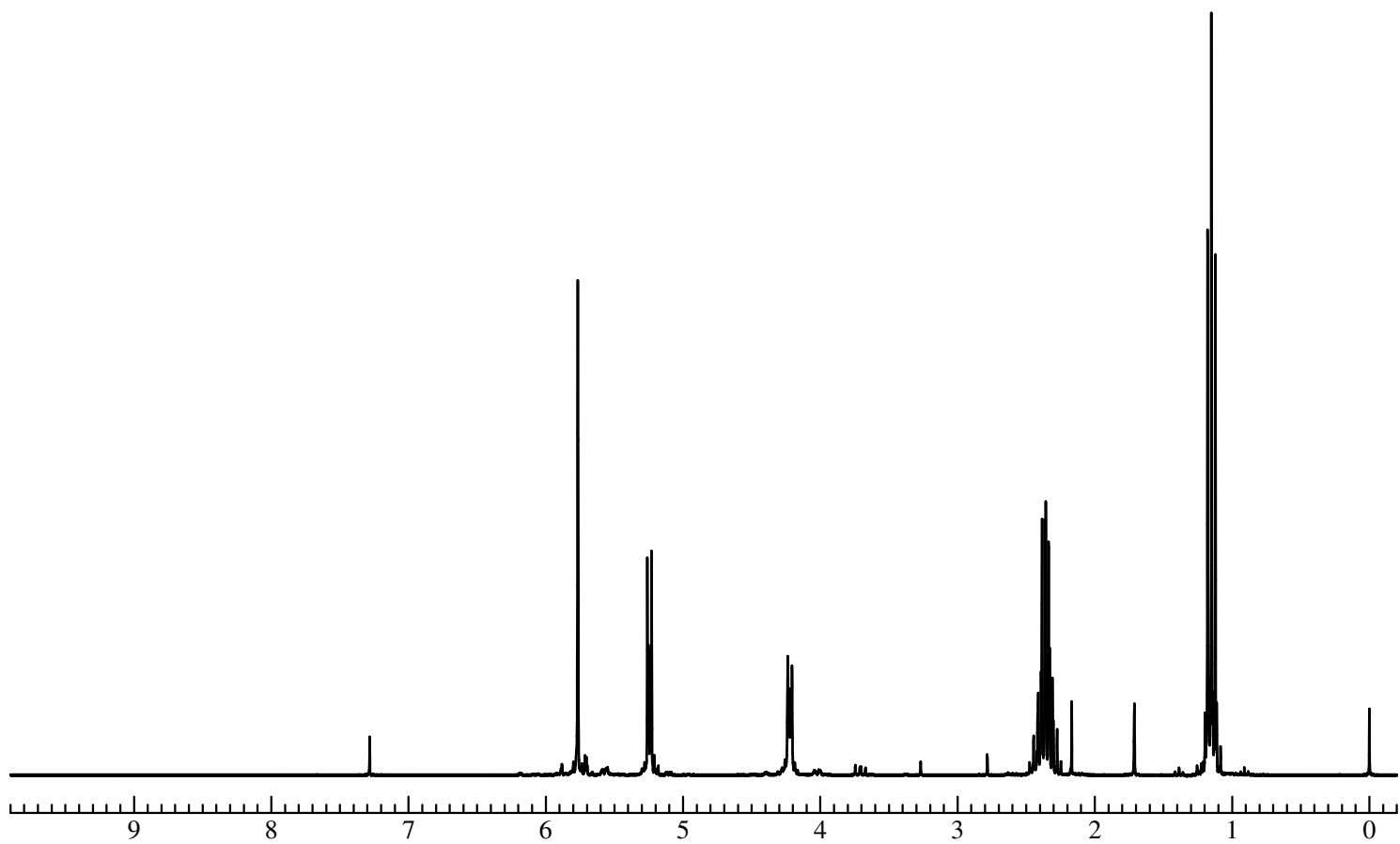


Fig. 17 ^1H NMR spectrum of 3,6-diazide-4,5-dioxopropoxycyclohexene (**8**) (CDCl_3)

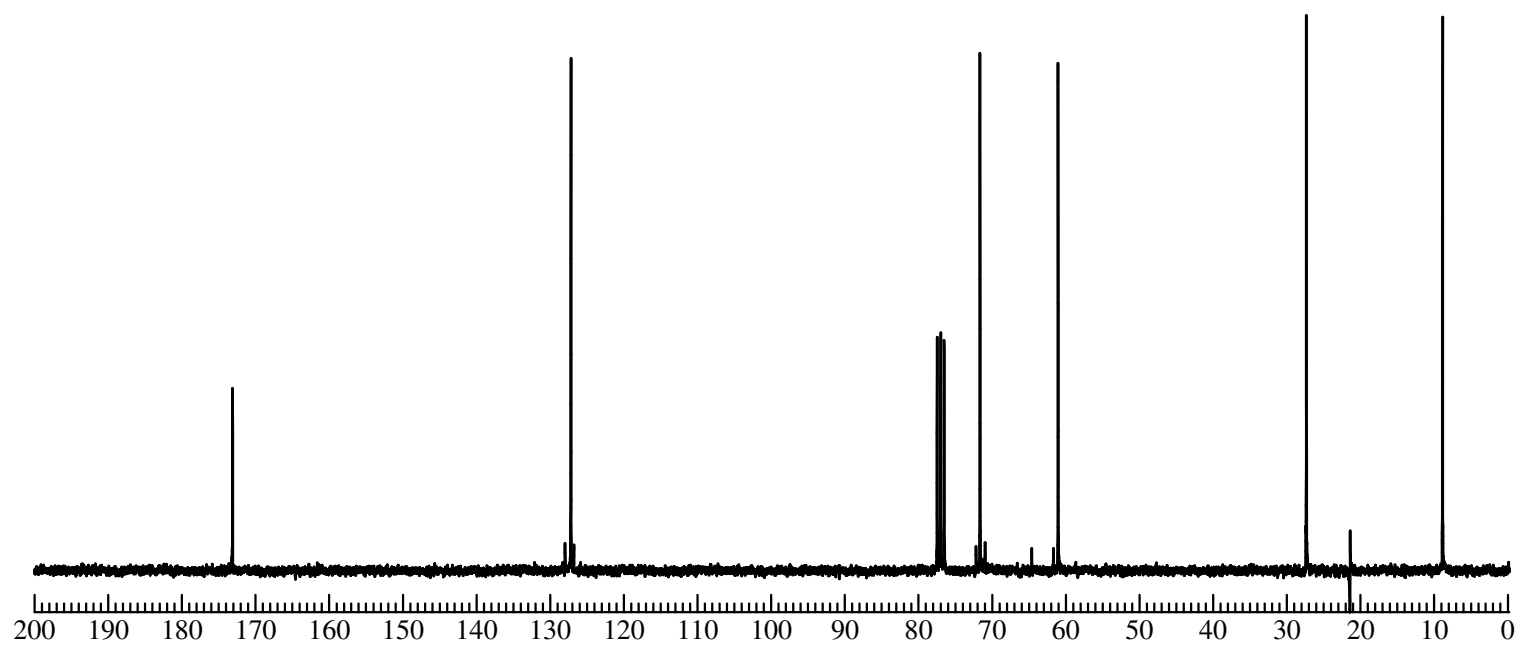


Fig. 18 ^{13}C NMR spectrum of 3,6-diazide-4,5-dioxopropoxycyclohexene (**8**) (CDCl_3)

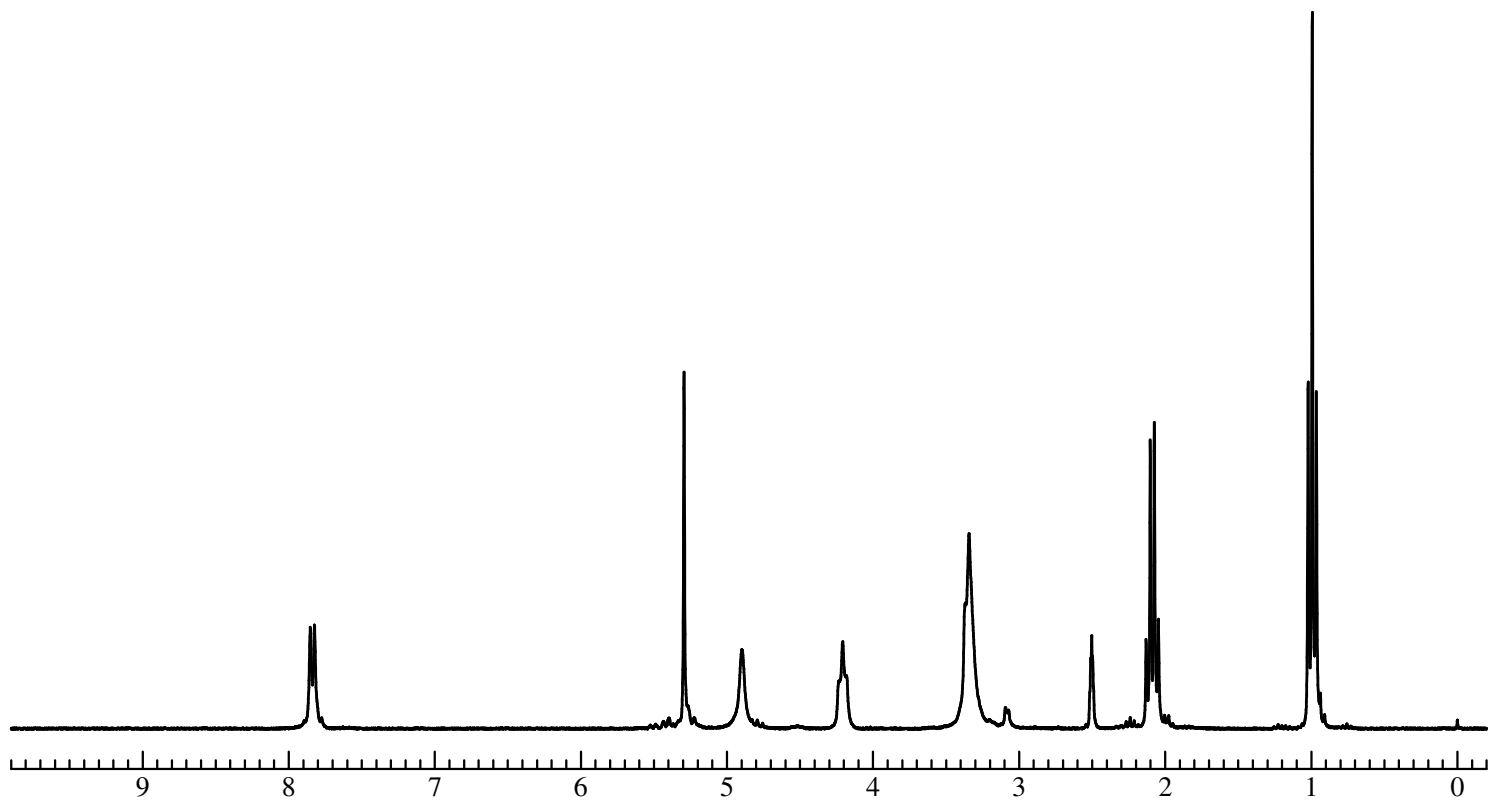


Fig. 19 ^1H NMR spectrum of 3,6-diamino-4,5-dioxopropoxycyclohexene (**9**) ($\text{DMSO-}d_6$)

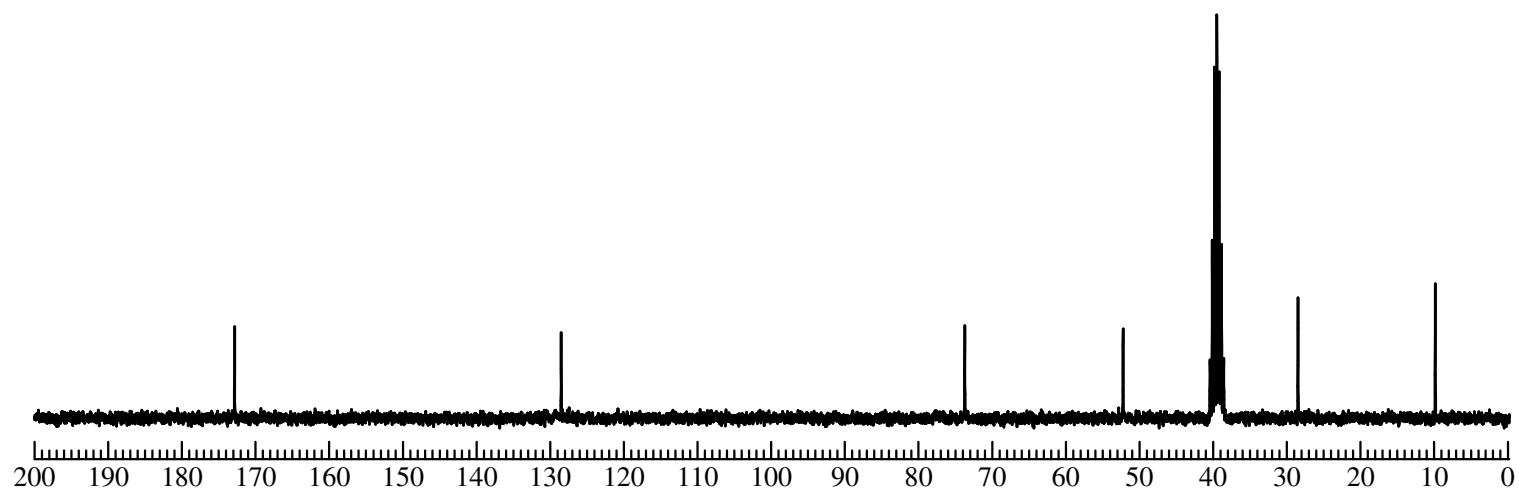


Fig. 20 ^{13}C NMR spectrum of 3,6-diamino-4,5-dioxopropoxycyclohexene (**9**) ($\text{DMSO-}d_6$)

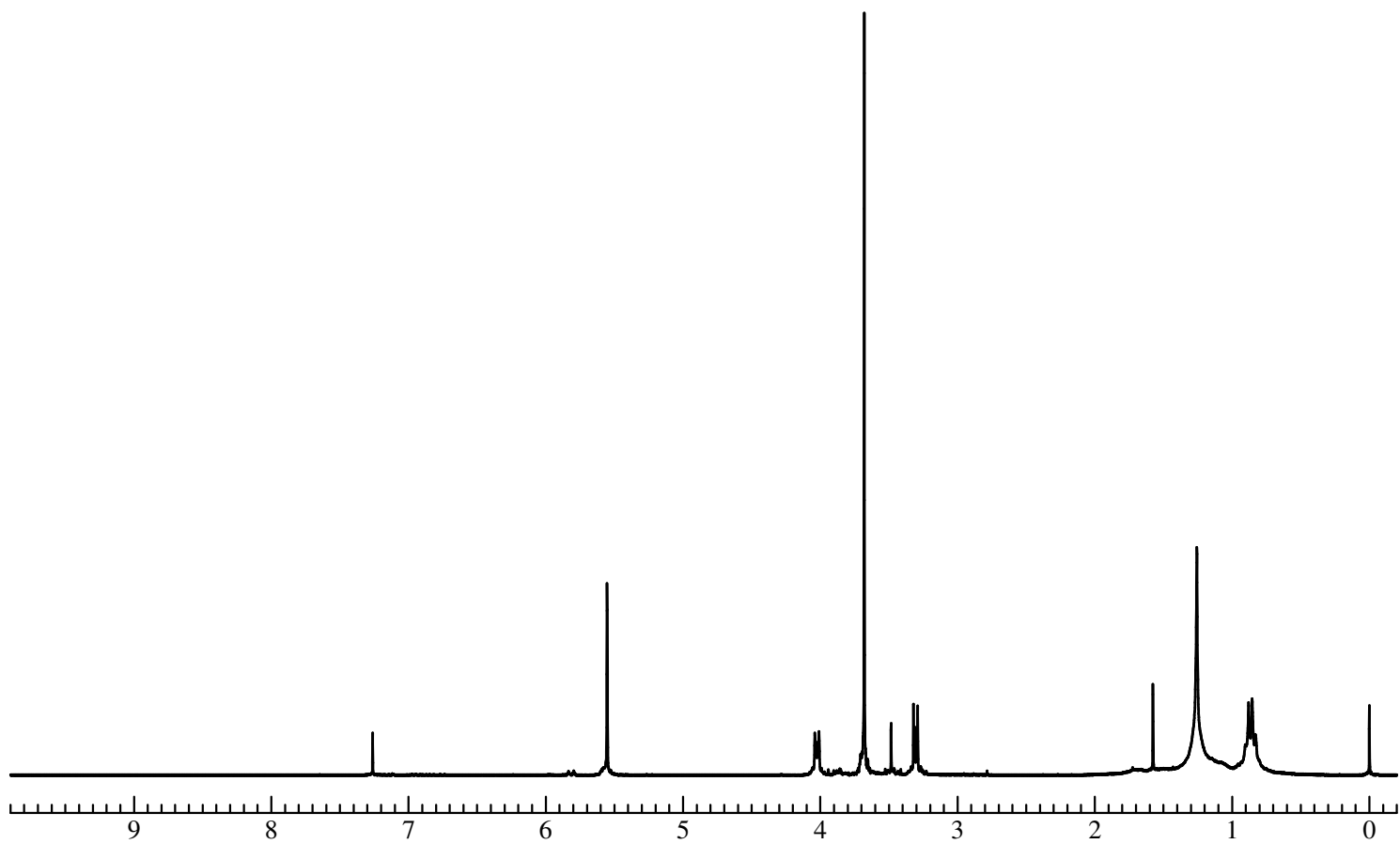


Fig. 21 ^1H NMR spectrum of 3,6-diazide-4,5-dimethoxycyclohexene (**10**) (CDCl_3)

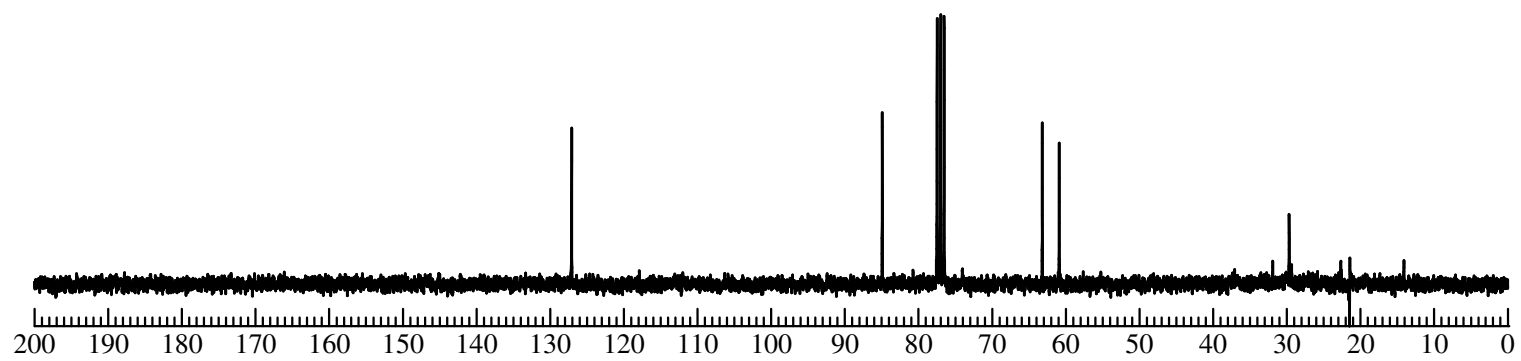


Fig. 22 ^{13}C NMR spectrum of 3,6-diazide-4,5-dimethoxycyclohexene (**10**) (CDCl_3)

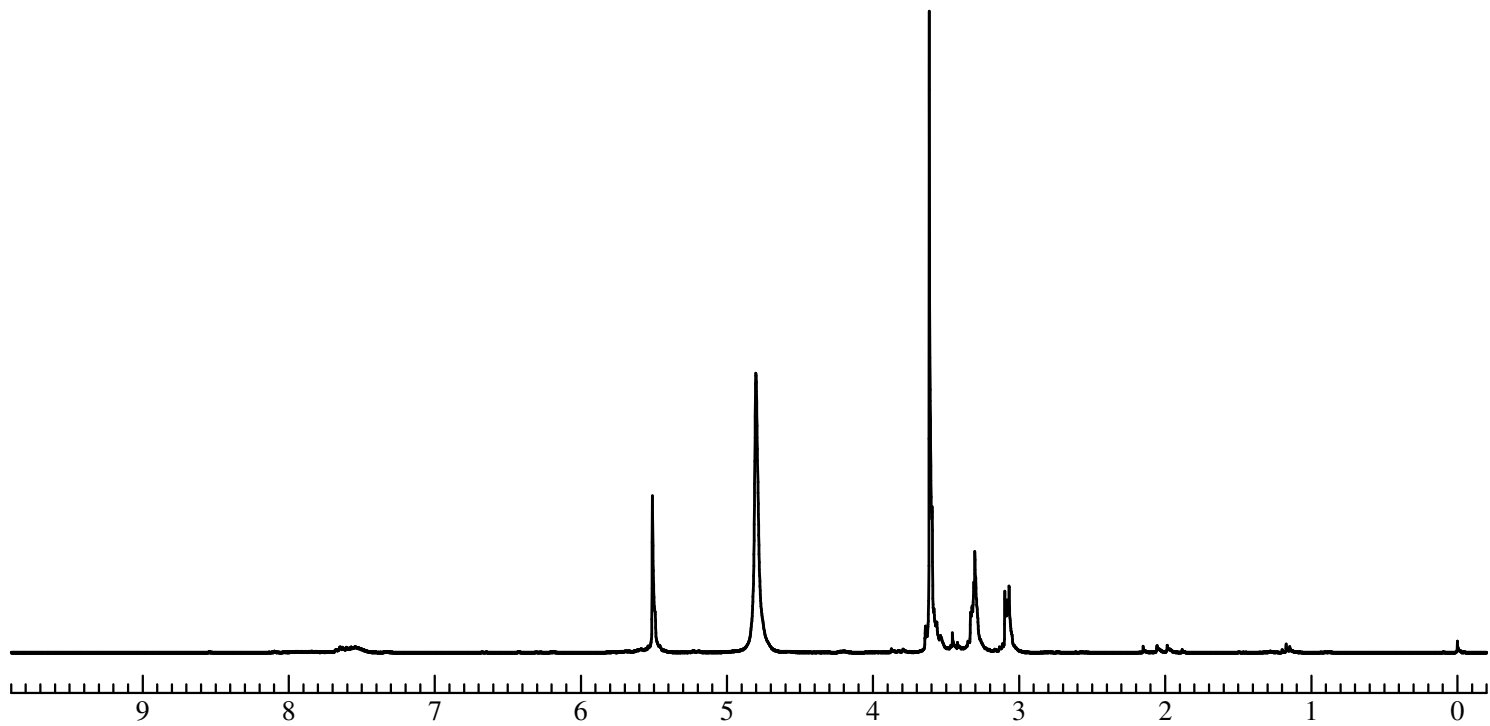


Fig. 23 ^1H NMR spectrum of 3,6-diamino-4,5-dimethoxycyclohexene (**11**) (CDCl_3)

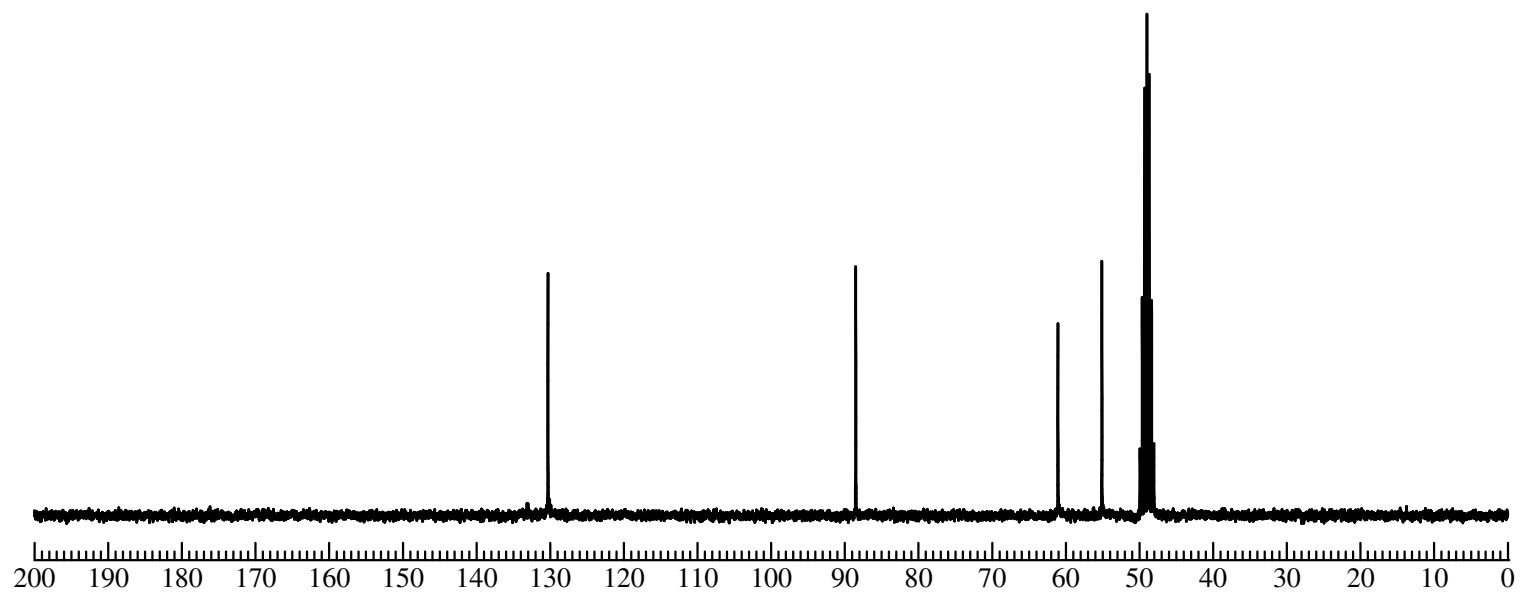


Fig. 24 ^{13}C NMR spectrum of 3,6-diamino-4,5-dimethoxycyclohexene (**11**) (CDCl_3)

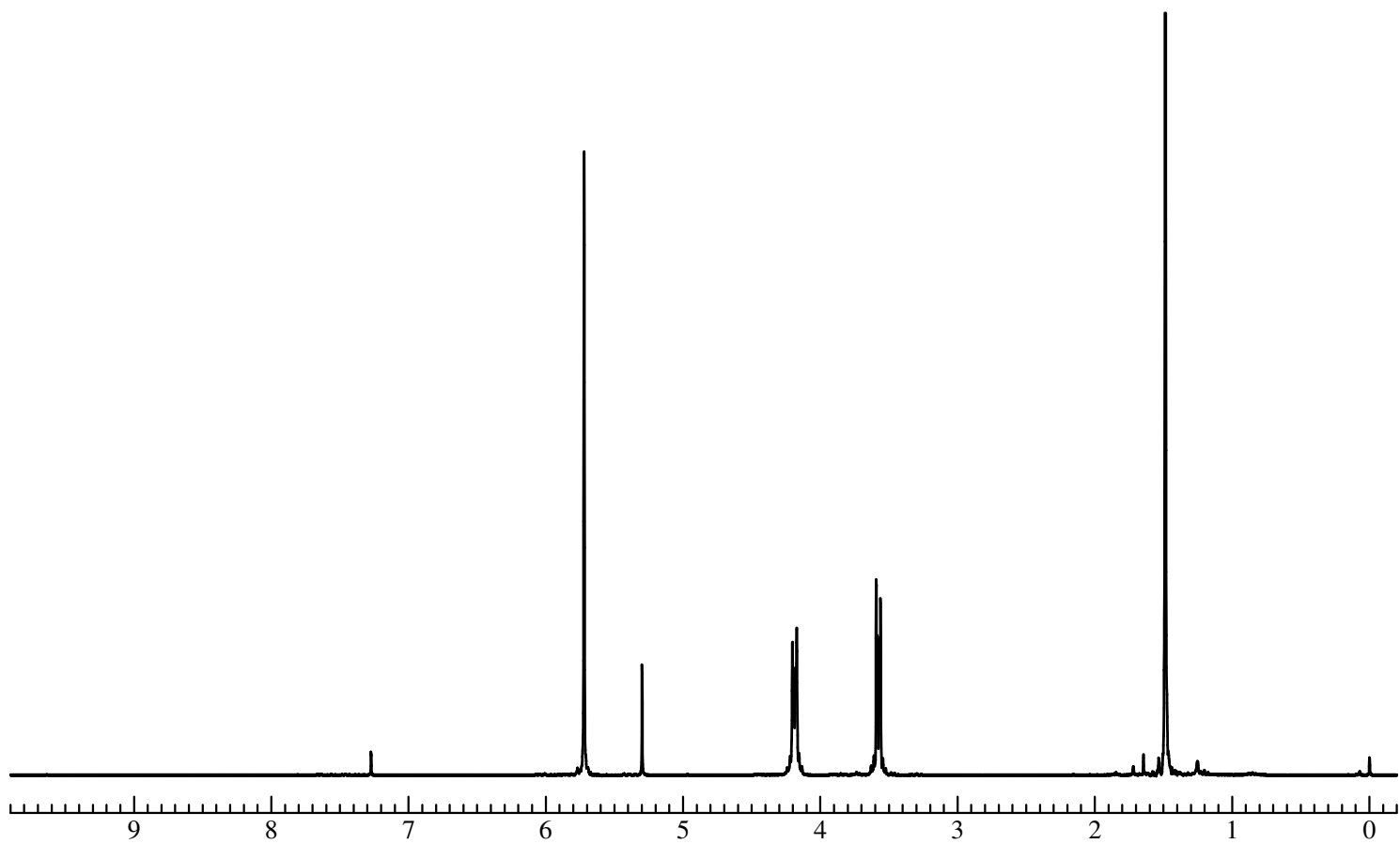


Fig. 25 ^1H NMR spectrum of 4,7-diazo-2,2-dimethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (**12**) (CDCl_3)

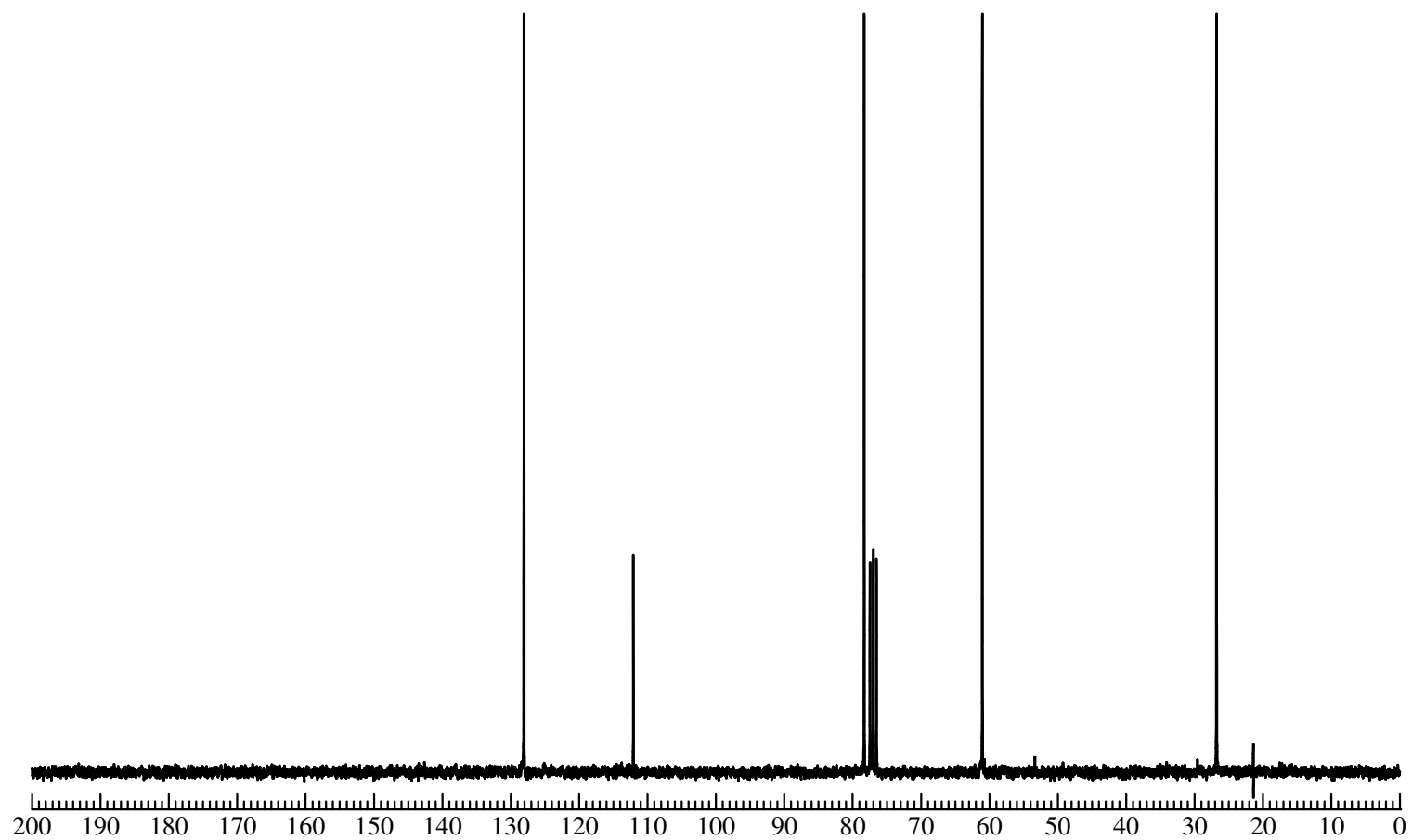


Fig. 26 ^{13}C NMR spectrum of 4,7-diazido-2,2-dimethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (**12**) (CDCl_3)

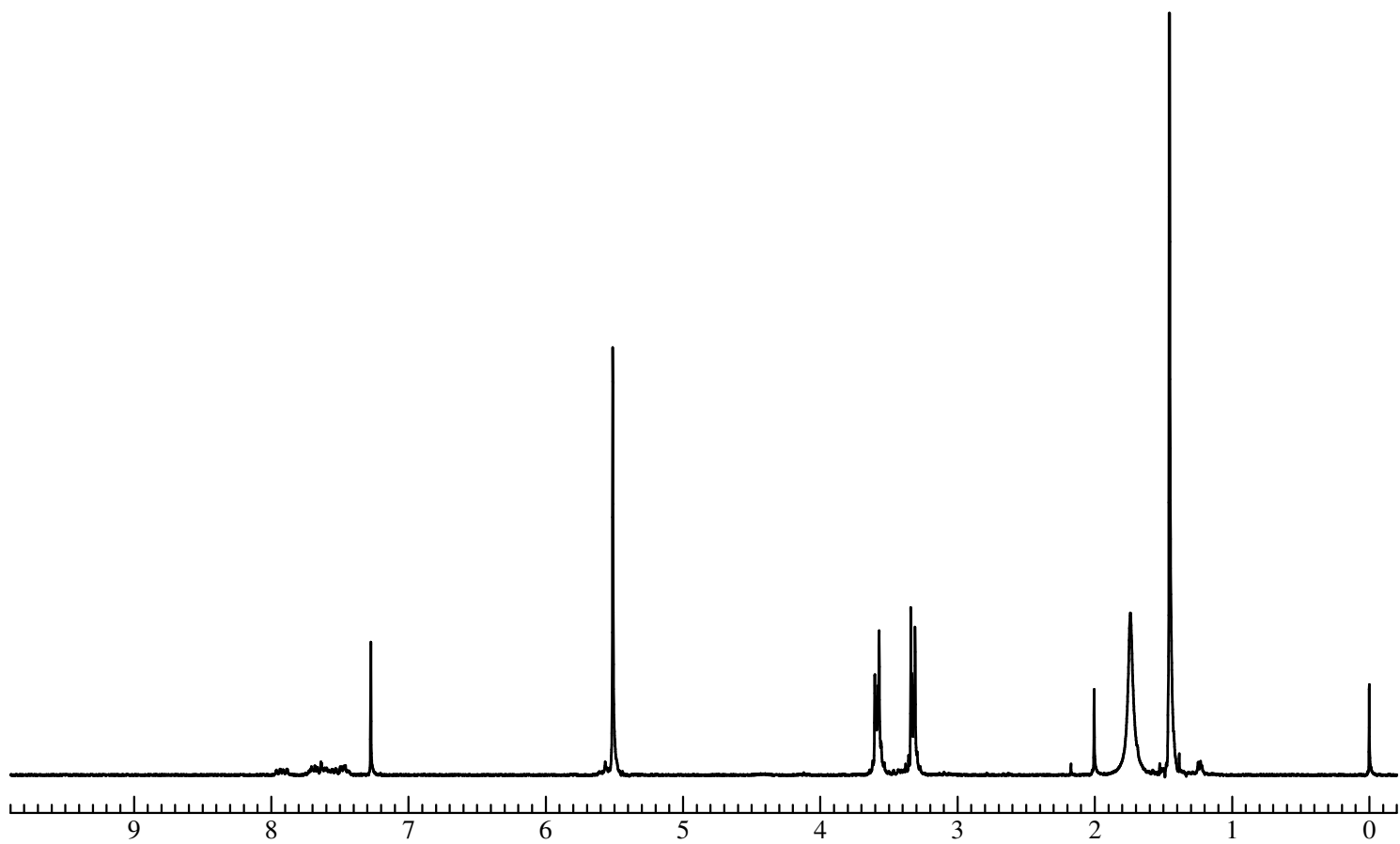


Fig. 27 ^1H NMR spectrum of 4,7-diamino-2,2-dimethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (**13**) (CDCl_3)

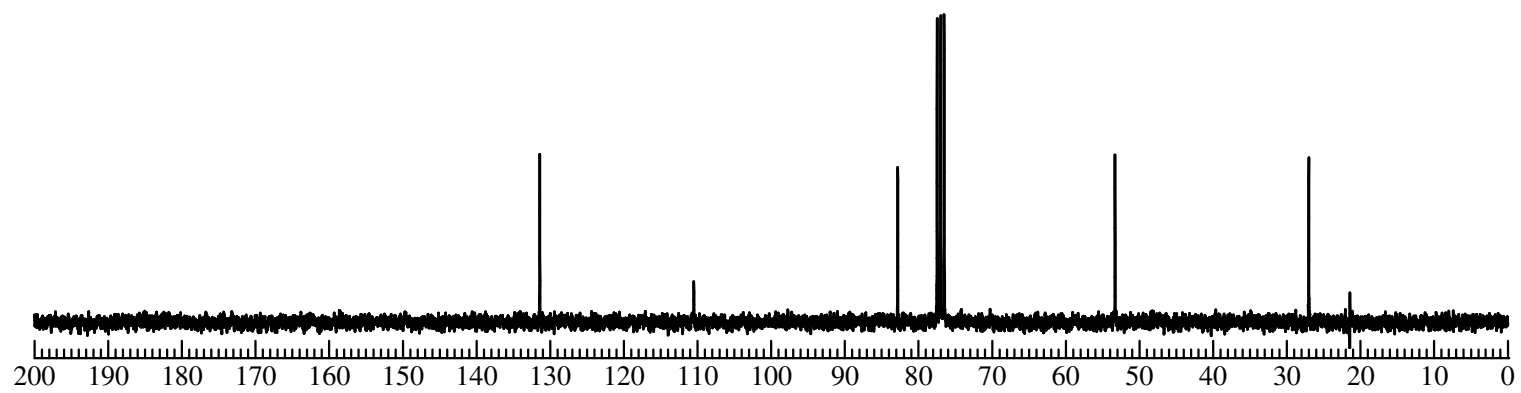


Fig. 28 ^{13}C NMR spectrum of 4,7-diamino-2,2-dimethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (**13**) (CDCl_3)

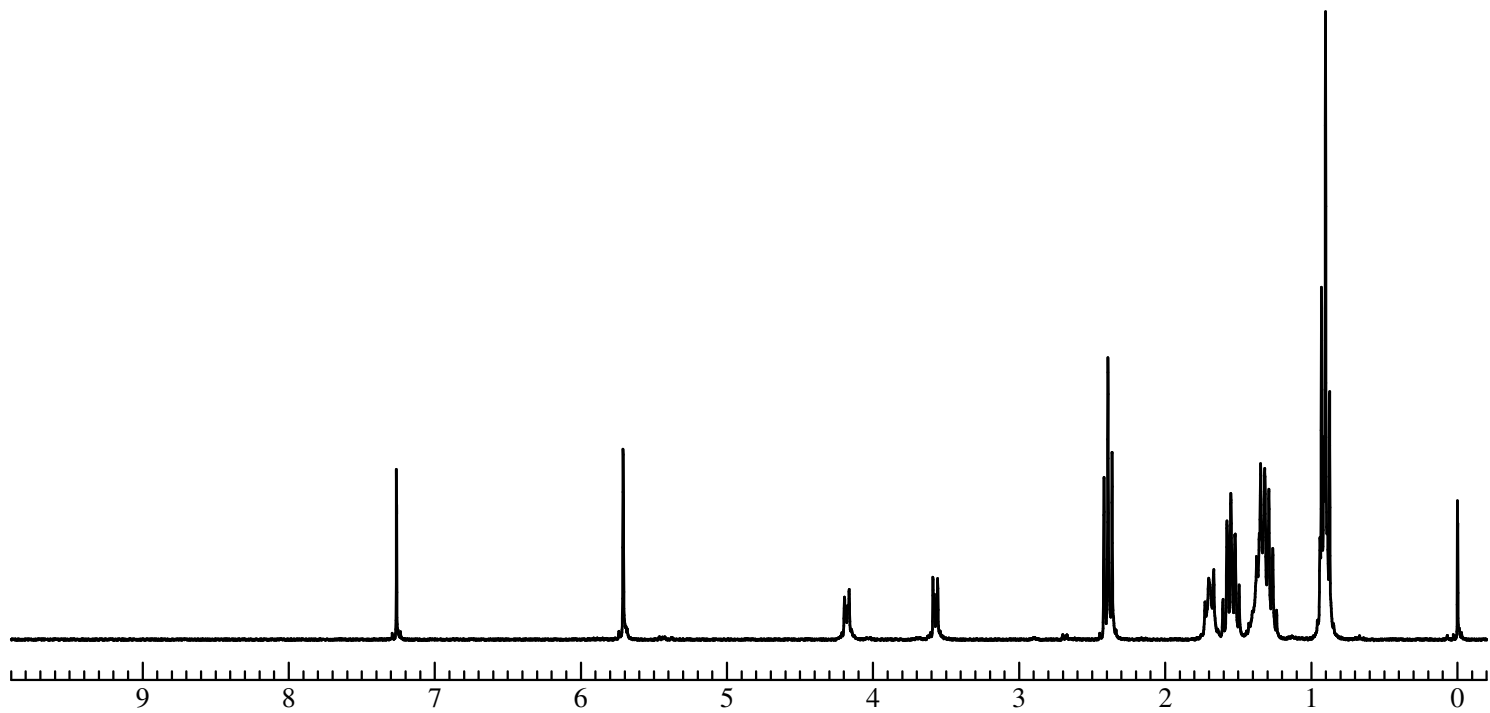


Fig. 29 ^1H NMR spectrum of 4,7-Diazido-2,2-dibutyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (**15**) (CDCl_3)

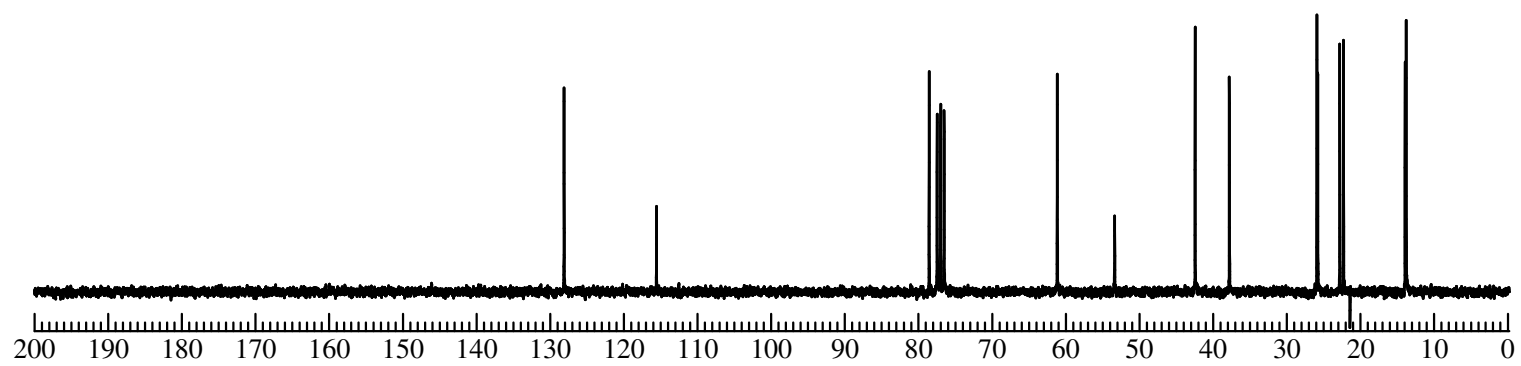


Fig. 30 ^{13}C NMR spectrum of 4,7-Diazido-2,2-dibutyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (**15**) (CDCl_3)

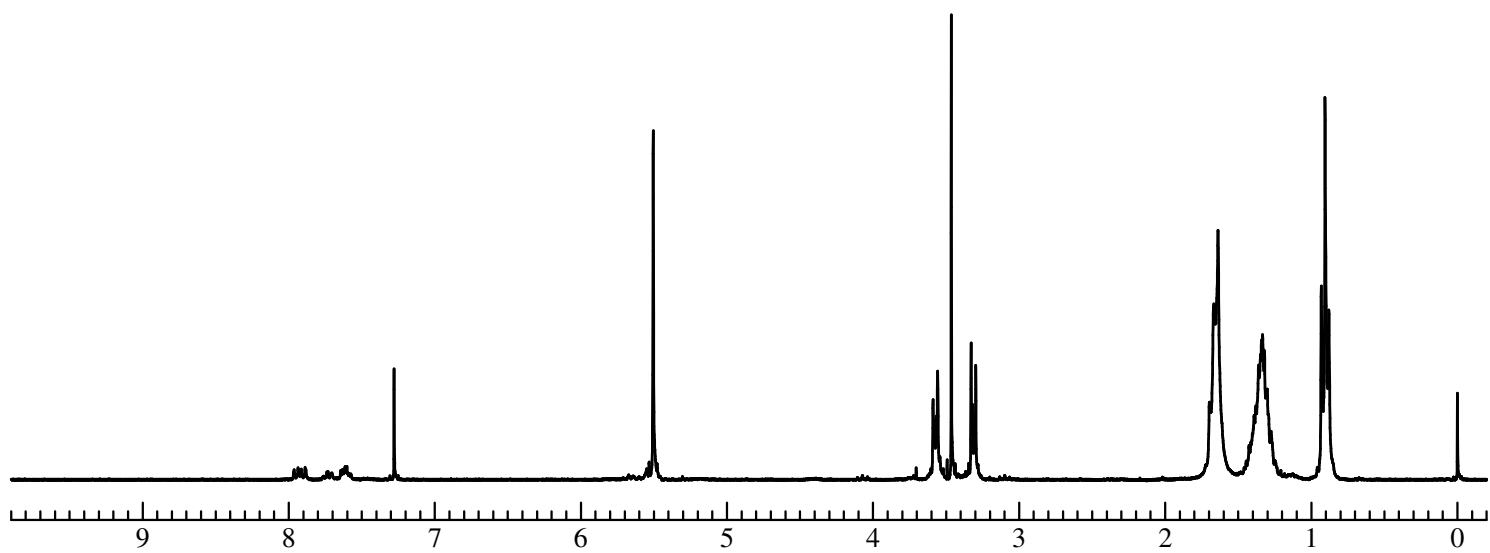


Fig. 31 ^1H NMR spectrum of 4,7-diamino-2,2-dibutyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (**16**) (CDCl_3)

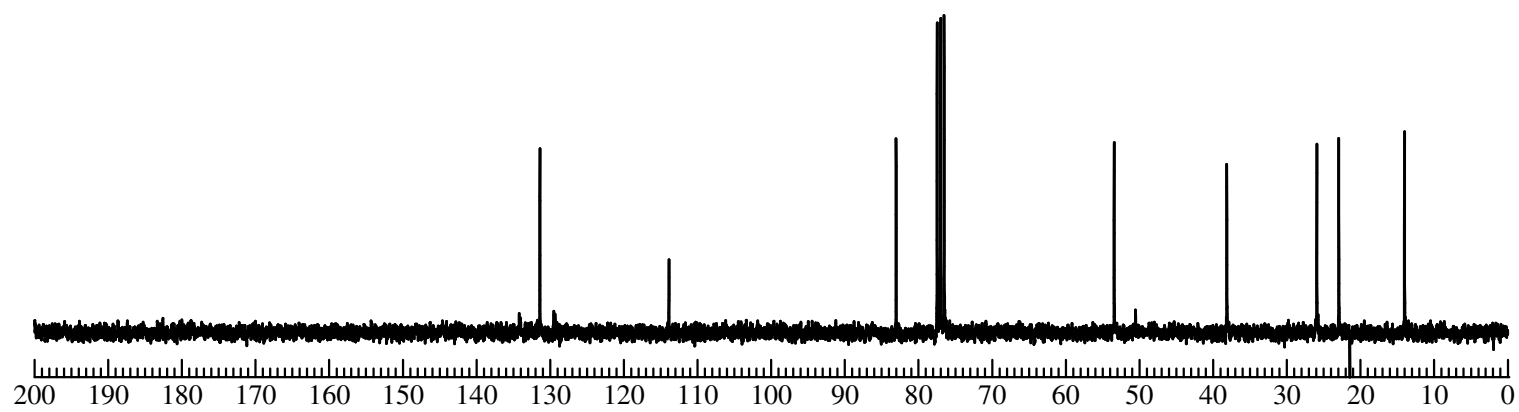


Fig. 32 ^{13}C NMR spectrum of 4,7-diamino-2,2-dibutyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1,3-benzodioxolane (**16**) (CDCl_3)

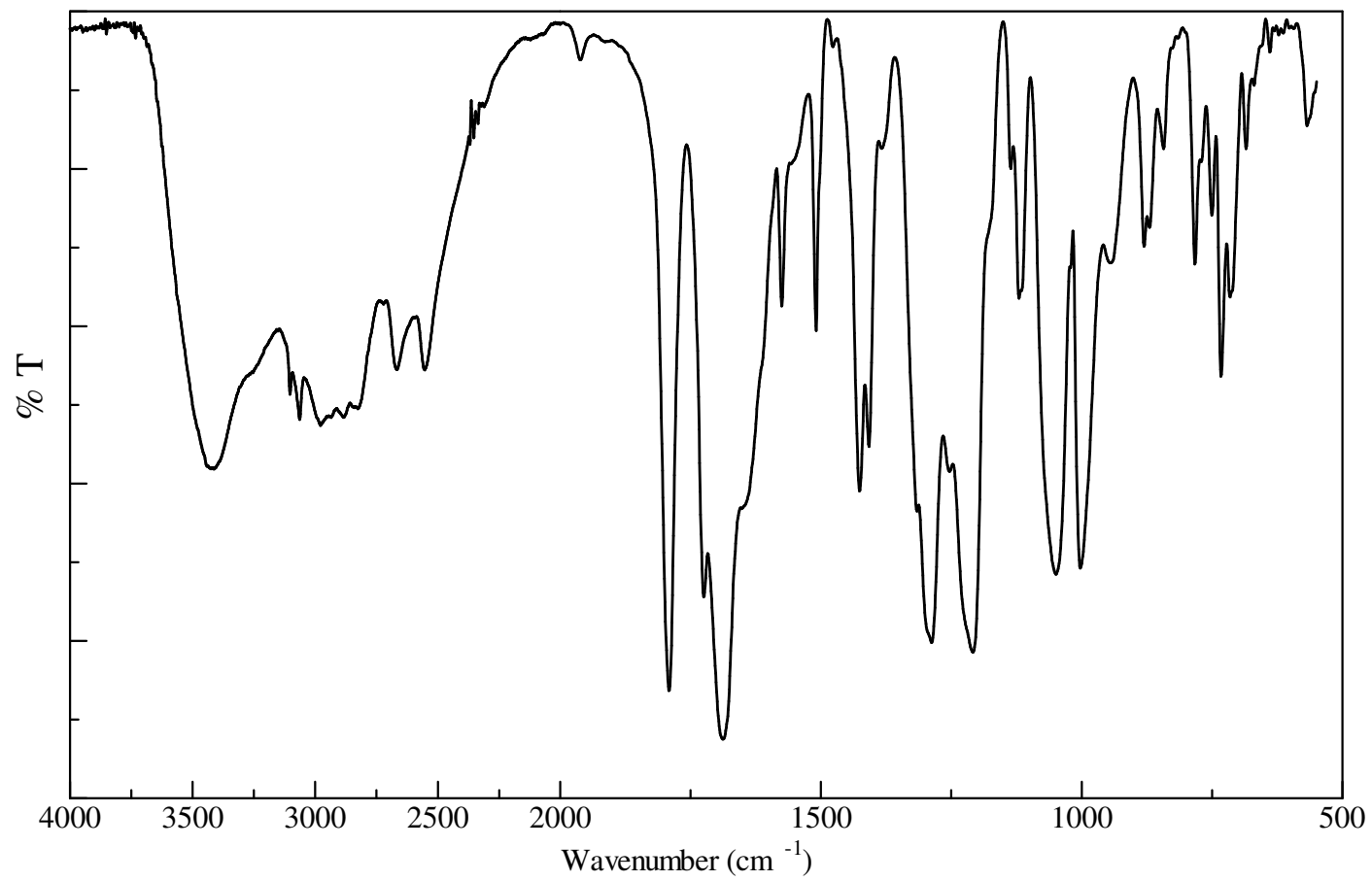


Fig. 33 IR spectrum of poly(3,4-diacetoxycyclohexenyl)terephthalamide (**P7TA**) (KBr)

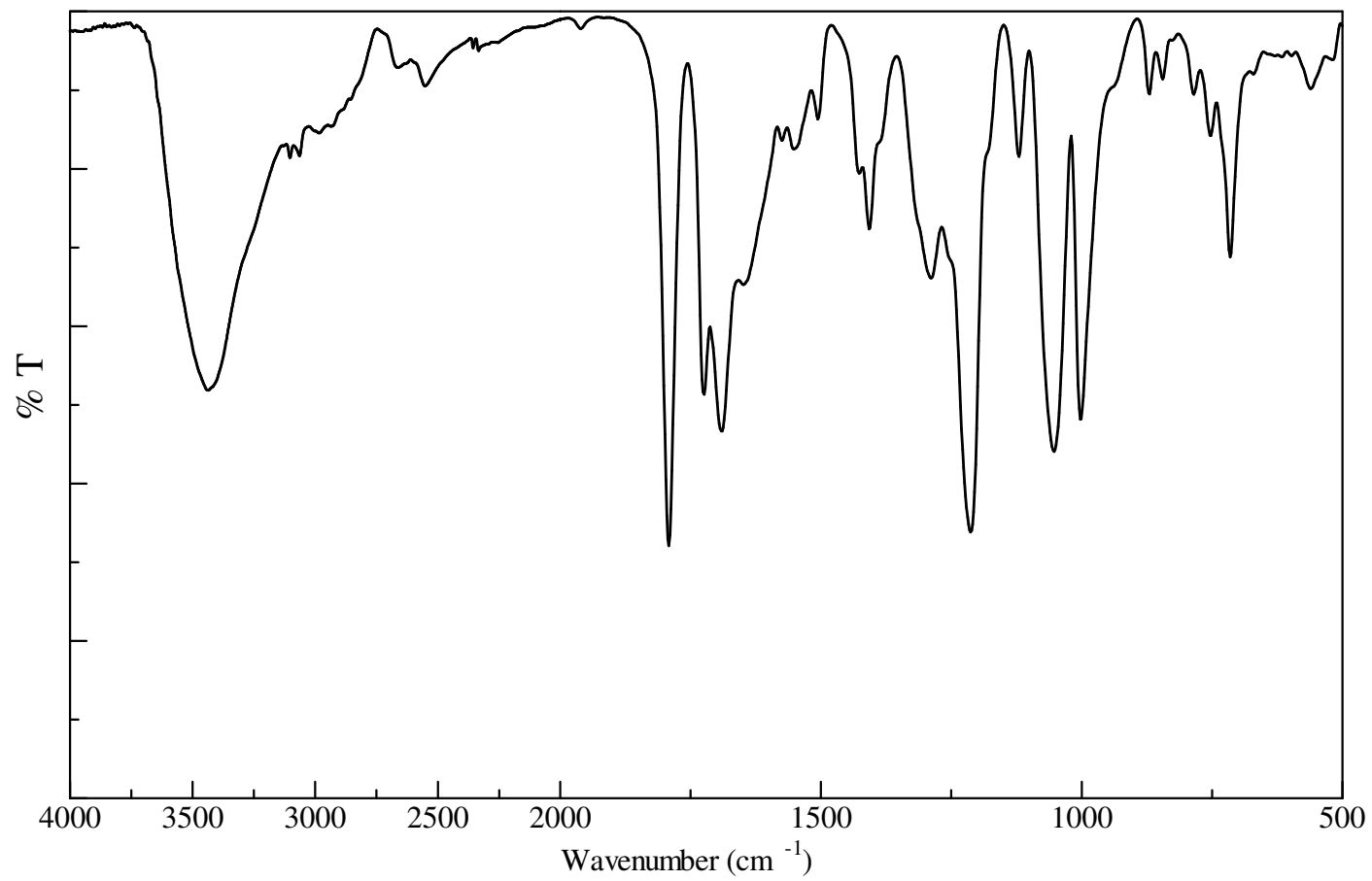


Fig. 34 IR spectrum of poly(3,4-dipropoxycyclohexenyl)terephthalamide (**P9TA**) (KBr)

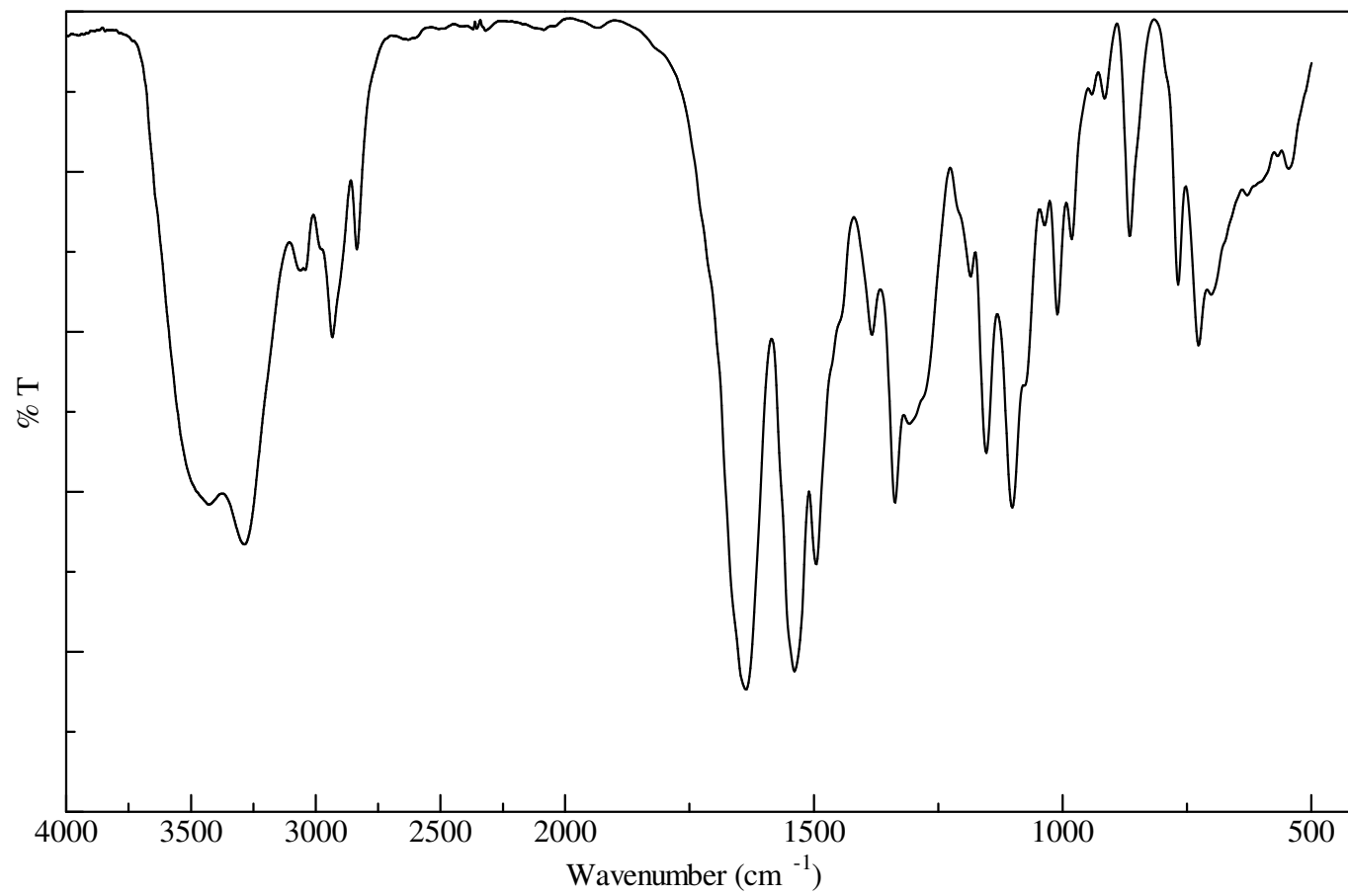


Fig. 35 IR spectrum of poly(3,4-dimethoxycyclohexenyl)terephthalamide (**P11TA**) (KBr)

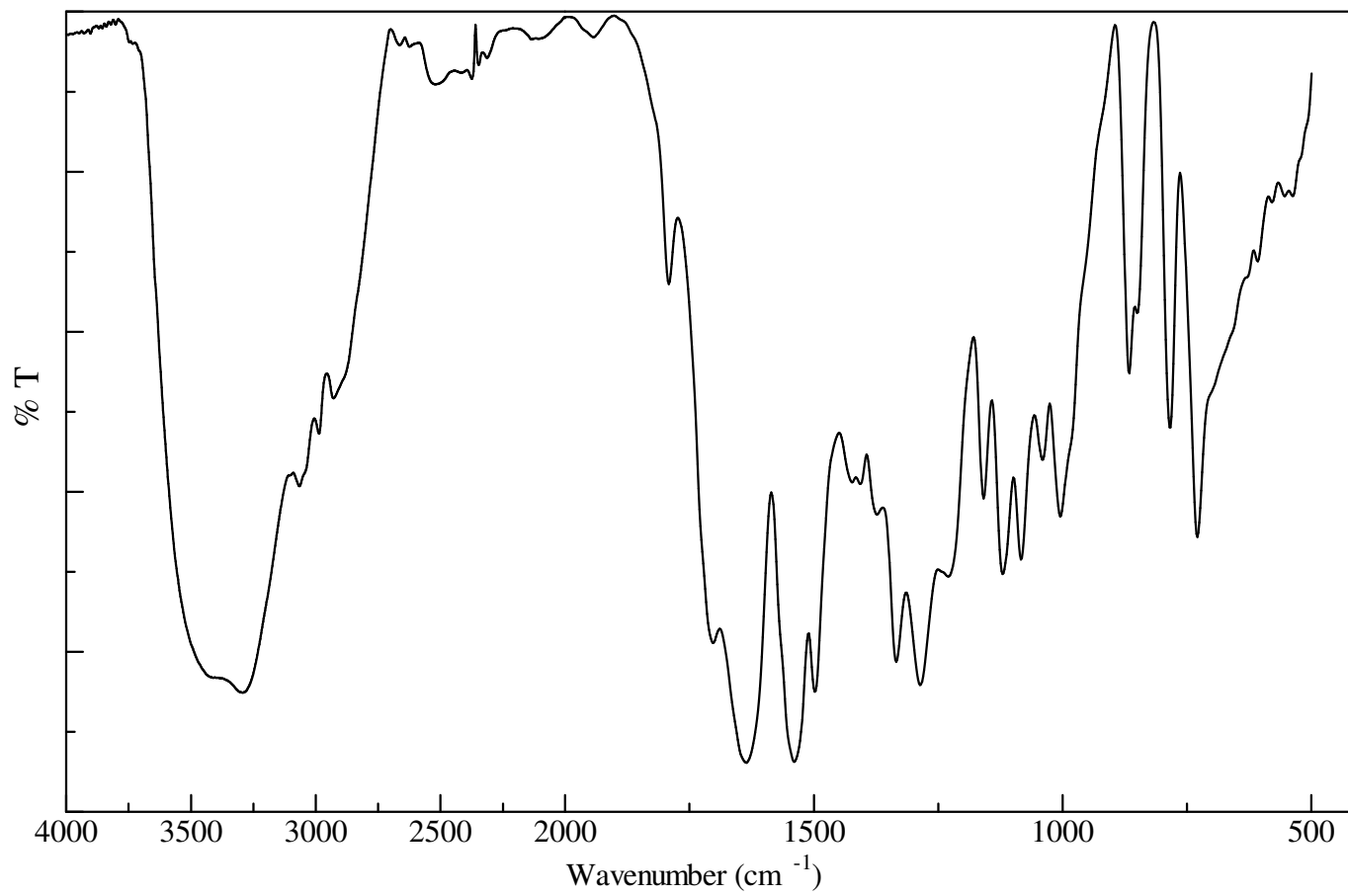


Fig. 36 IR spectrum of poly(2,2-Dimethyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-benzo[1,3]dioxol-4-yl)terephthalamide (**P13TA**) (KBr)

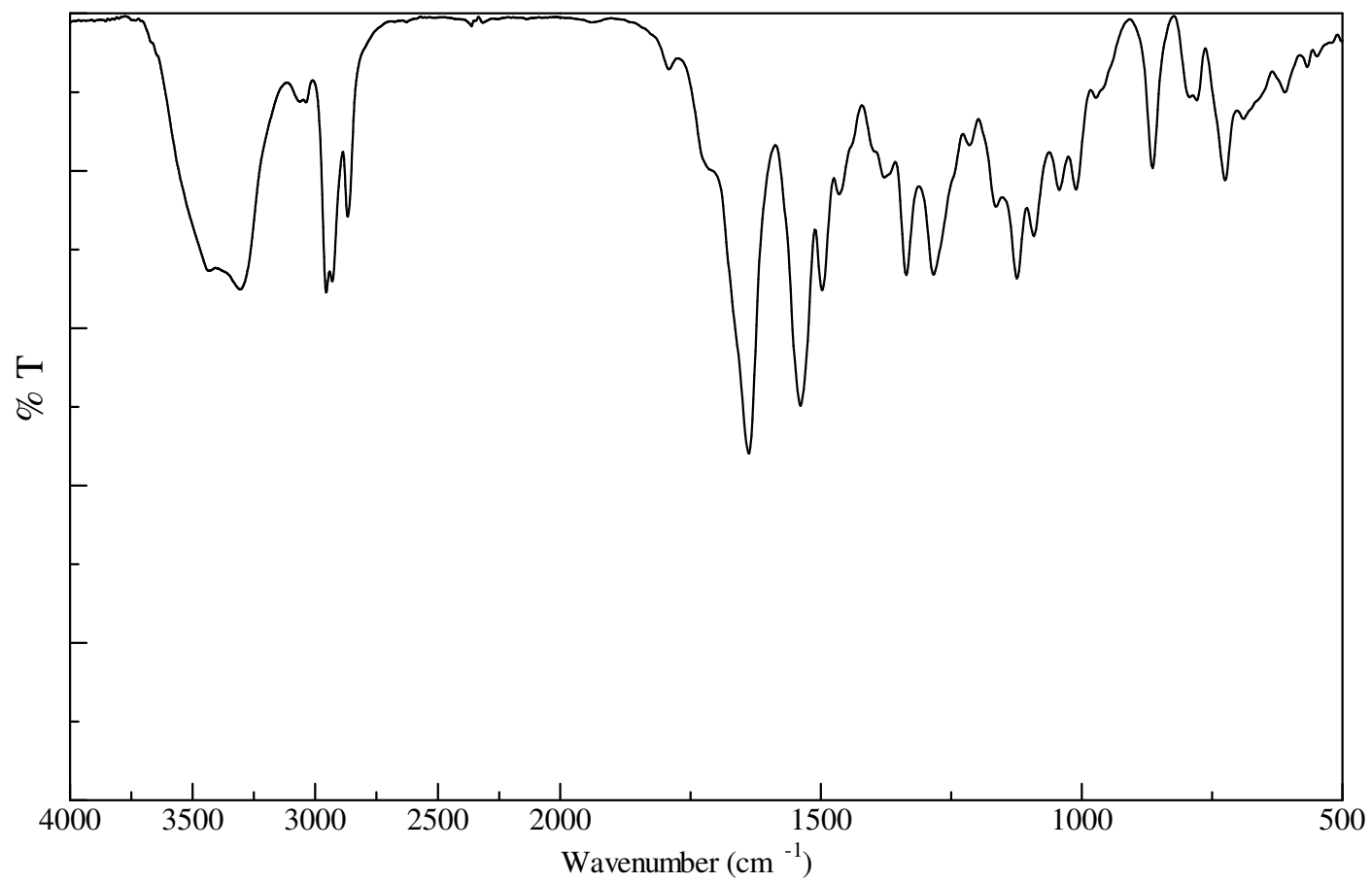


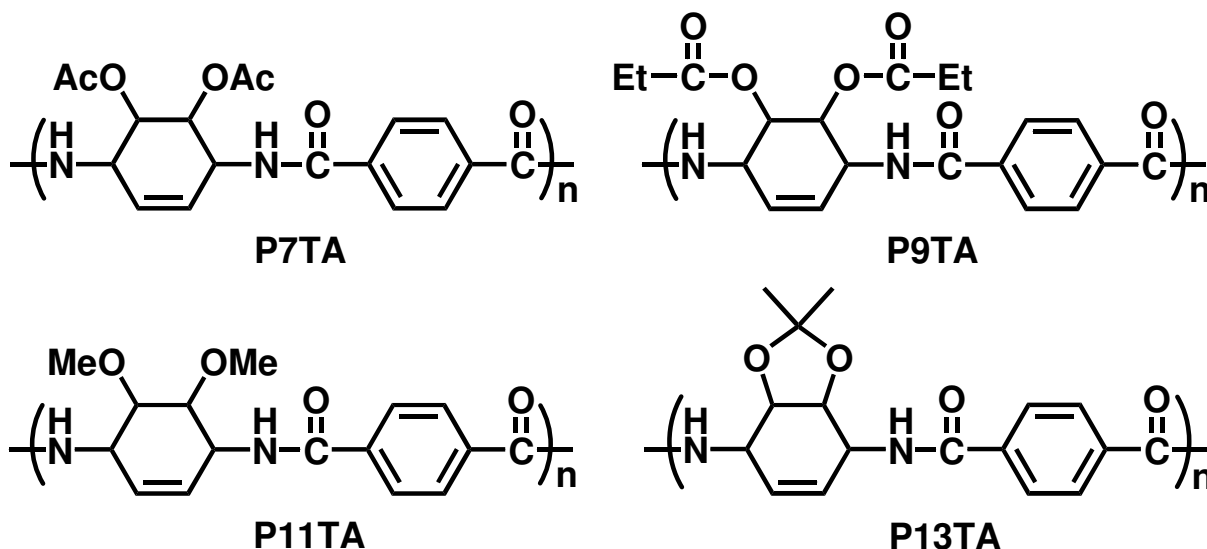
Fig. 37 IR spectrum of poly(2,2-dibutyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-benzo[1,3]dioxol-4-yl)terephthalamide (**P16TA**) (KBr)

第 3 章

結果と考察

3-1 芳香族化反応の検討

芳香族化反応によりアラムドへ転化する構造の検討を行った。1,4-ジアミノシクロヘキサ-2-エンの5位と6位にアセトキシ基、オキソプロポキシ基、メトキシ基及びアセトニド基を導入したジアミンを合成し、テレフタル酸クロリドとの重縮合反応を行い、ポリアミドを合成した。



芳香族化反応が起こり PPTA へ転化した場合、置換基の脱離に依る重量減少と耐熱性の向上による高い炭化収率が観測されることになる。合成したポリアミドの熱分析を行うことで、芳香族化反応が起こっているか確認した。窒素流気下、500°Cにおける炭化収率を Table1、TGA 測定の結果を Fig.38 ~ Fig.41 に示した。TGA のチャートから置換基の脱離に依る重量減少が明確に観測されなかった。500°Cにおける炭化収率は P7TA、P9TA よりも P11TA、P13TA の方が比較的高かった。メトキシ基、アセトニド基を持つポリアミドは芳香族化反応によりアラムドへ変換されたことから耐熱性が向上したと考えられる。このことから、メトキシ基及びアセトニド基は芳香族化反応を起こすと考えられる。

Table 1 char yield of polyamide

polyamide	P7TA	P9TA	P11TA	P13TA	P16TA
char yield (wt%)	13.8	12.8	37.7	35.3	28.7

temperature. 500°C, N₂ gas flow,

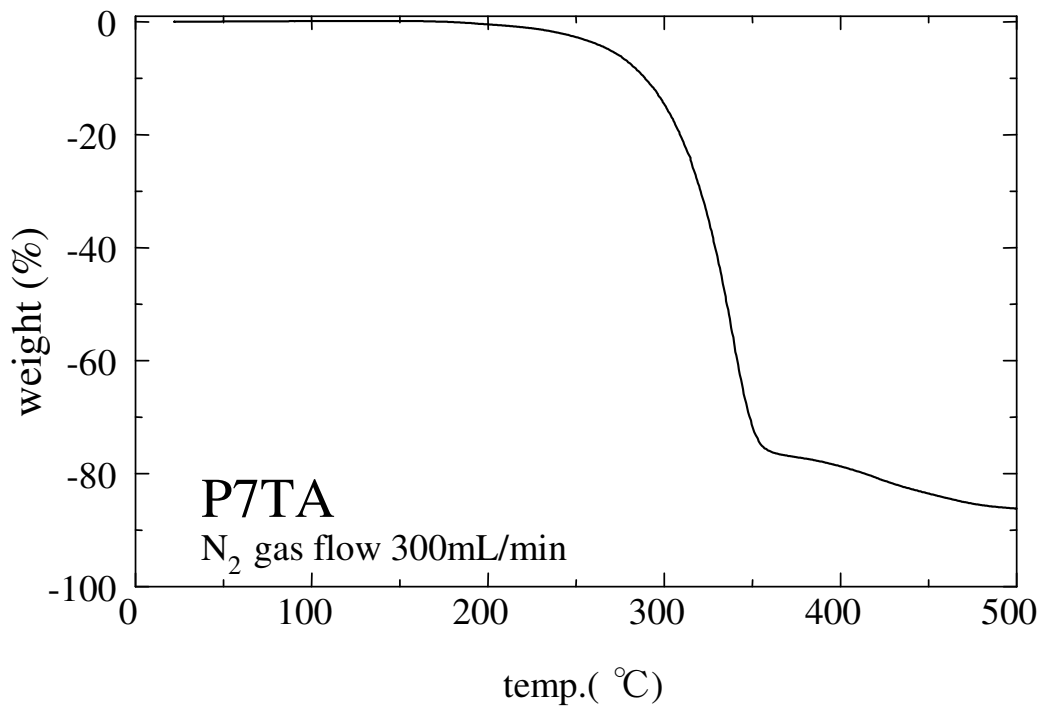


Fig. 38 TGA of P7TA

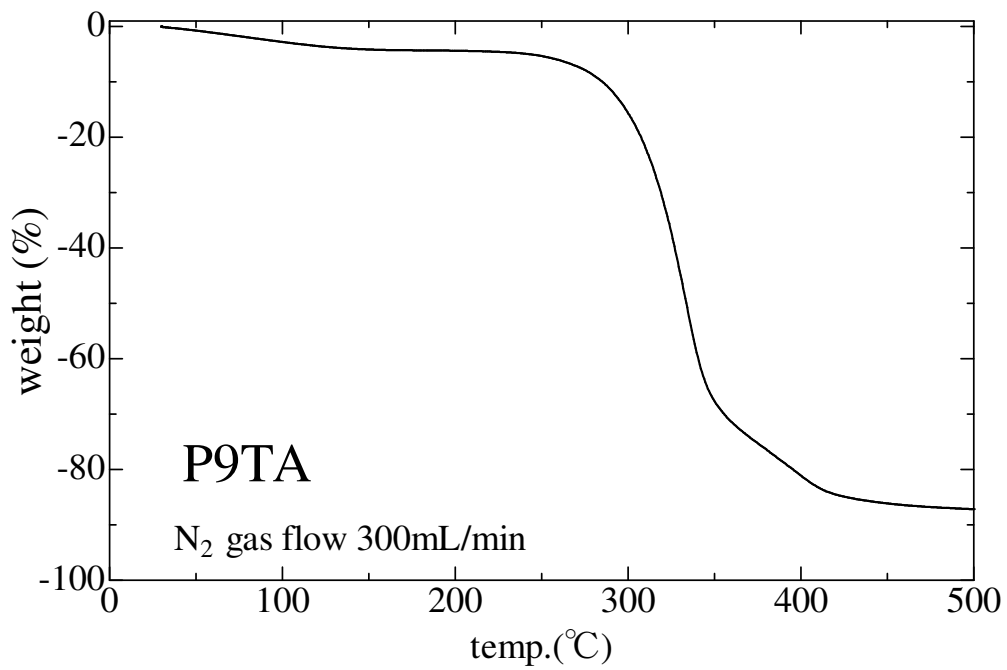


Fig. 39 TGA of P9TA

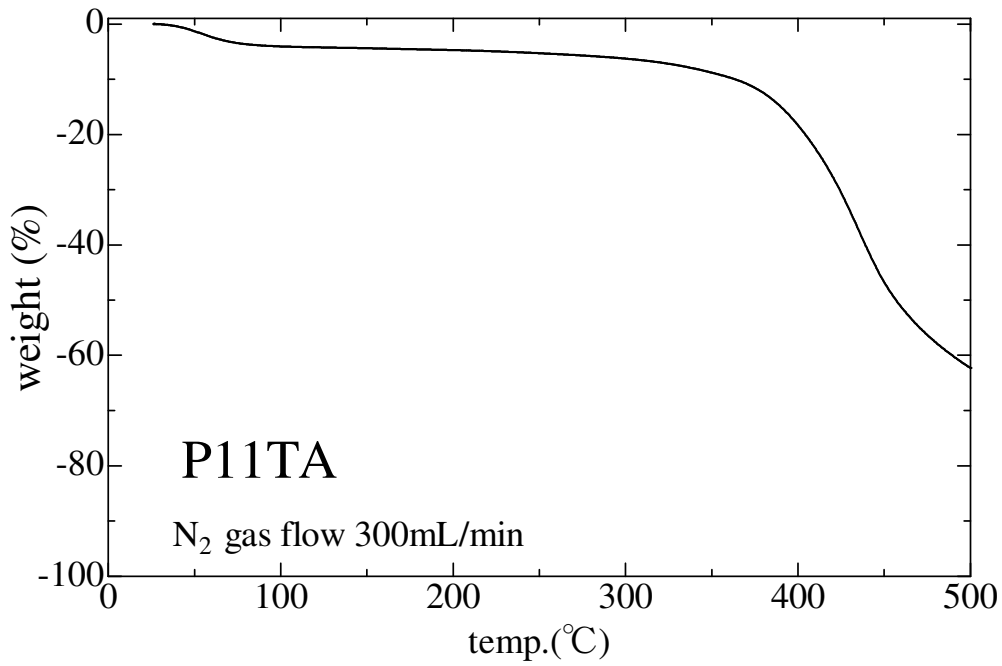


Fig. 40 TGA of P11TA

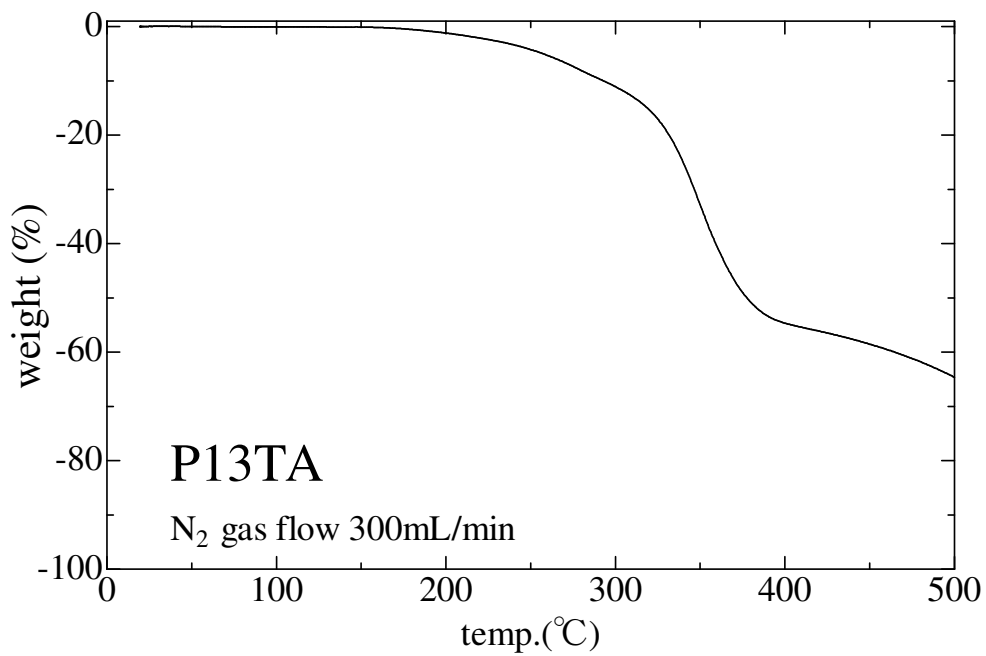


Fig. 41 TGA of P13TA

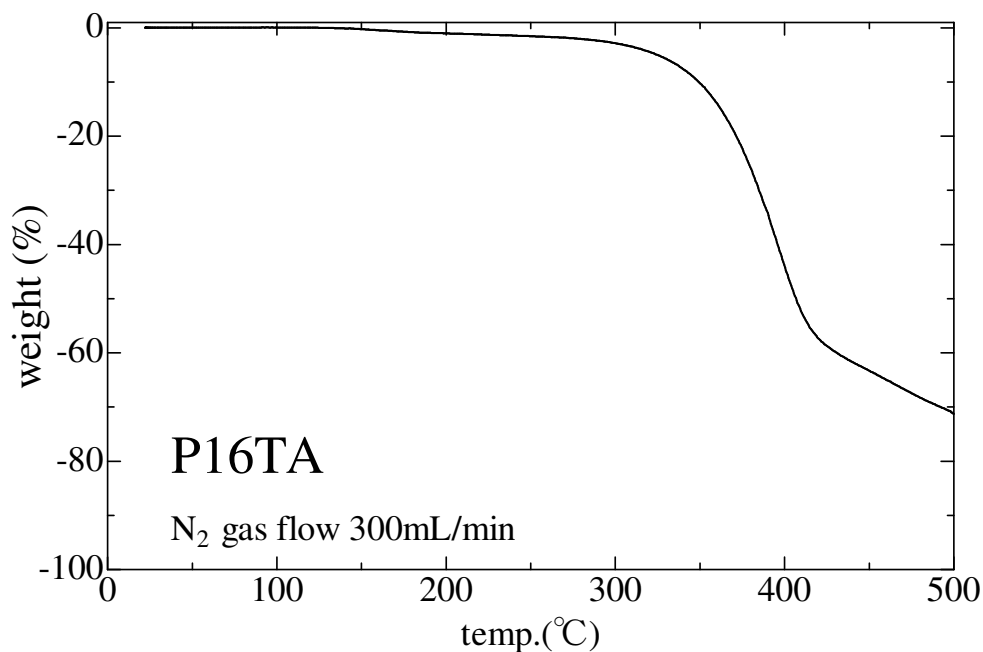


Fig. 42 TGA of P16TA

次に熱分析から芳香族化反応が起こったと考えられるメトキシ基及びアセトニド基を置換基として持つ P11TA と P13TA の加熱前後の IR スペクトルの比較を行い、芳香族化反応の起こる温度を検討した。その結果、P11TA は 450°C、P13TA は 350°C で加熱することで芳香族化反応が起こることがわかった。Fig.43 と Fig.44 にはそれぞれ P11TA と P13TA の加熱前後の IR スペクトルを示す。

P11TA は加熱前後でアミド基カルボニルに由来するピークが 1633cm^{-1} から 1641cm^{-1} へシフトし、P13TA は 1635cm^{-1} から 1643cm^{-1} へシフトしていた。また、それぞれ 2900cm^{-1} 付近の C-H 伸縮のピークが減少していた。PPTA のアミド基カルボニルに由来するピークは 1645cm^{-1} 付近に観測される事から芳香族化反応が進行したと考えられる。しかし、加熱後の P11TA のは PPTA のカルボニルのピークよりずれている。これは、P11TA の芳香族化反応が 450°C という高温で起こるため、芳香族化反応だけでなくメトキシ基の分解や主鎖の分解が同時に起こり、完全に芳香族化反応が進行しないためだと思われる。対して、P13TA は 350°C で芳香族化するため、主鎖の分解は起こらないと考えられる。また、加熱後 P13TA と PPTA の IR がよく一致したことから、芳香族化反応が起こり PPTA へ転化したといえる。(Fig. 44)

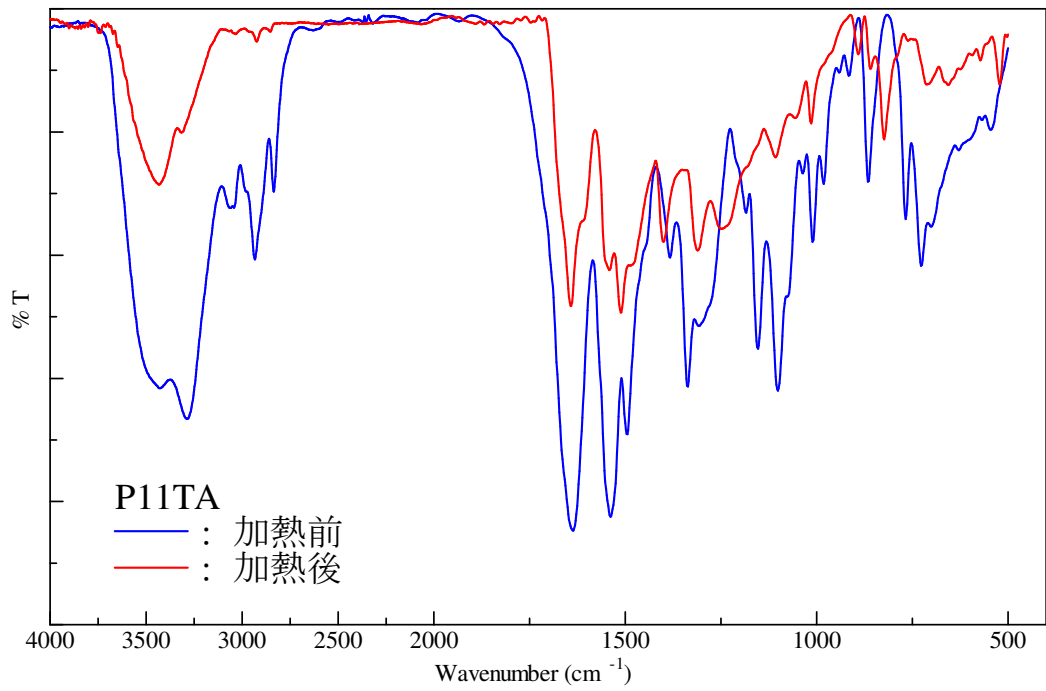


Fig.43 P11TA 加熱前後の IR スペクトル

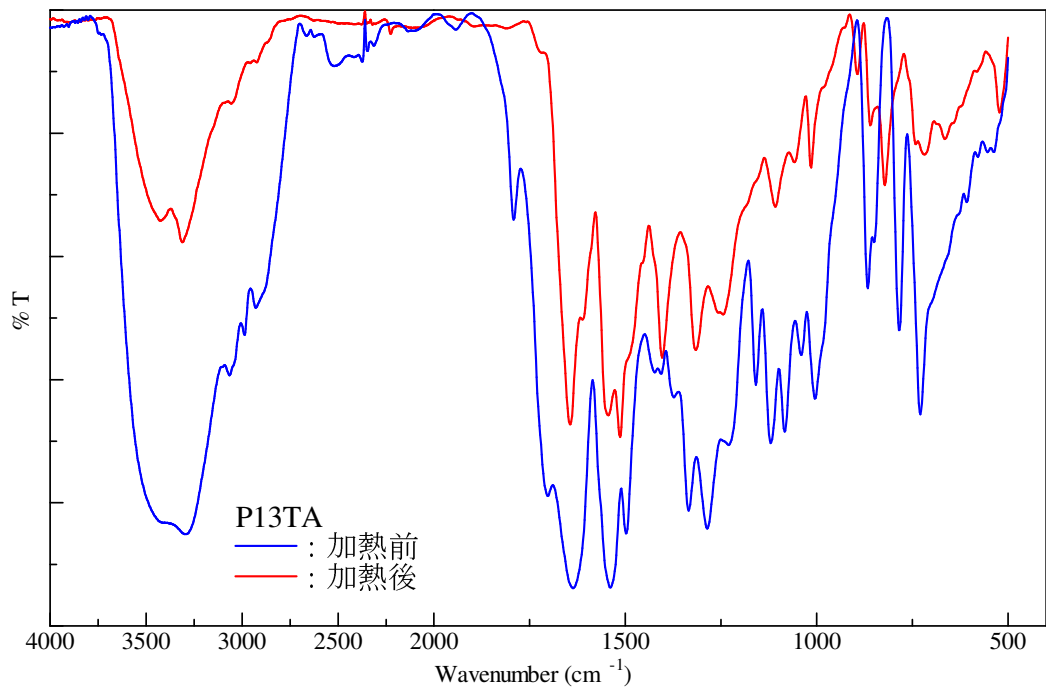


Fig.44 P13TA 加熱前後の IR スペクトル

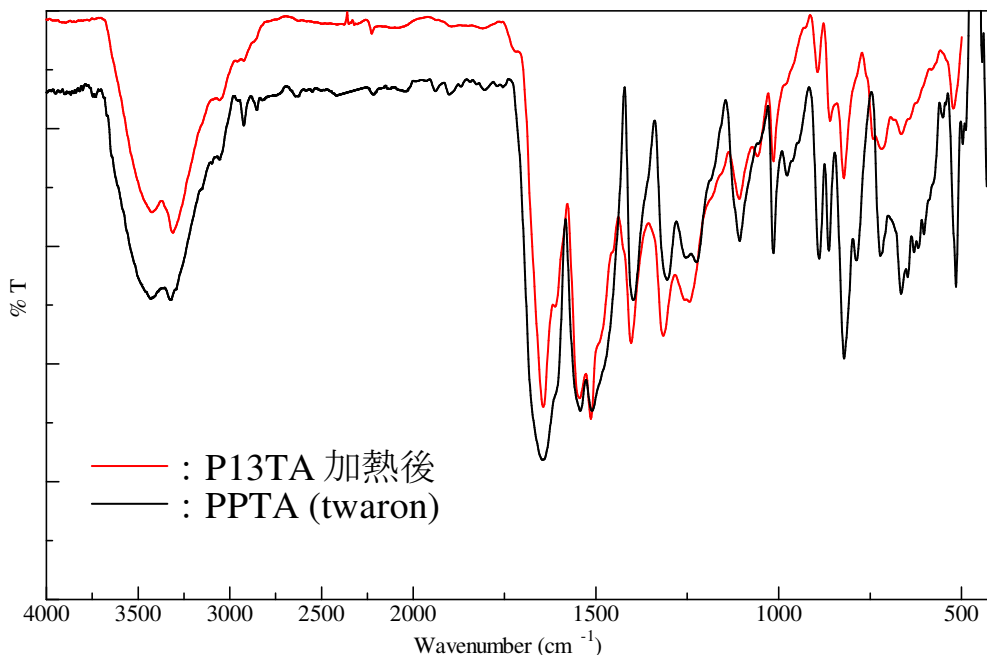
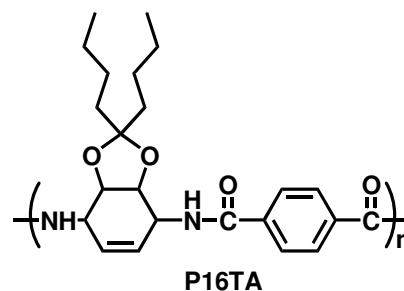


Fig.44 加熱後の P13TA と PPTA の IR スペクトル

次に、これらの前駆体ポリアミドの溶解性を調査したところ、有機溶媒に不溶であり、薄膜成型が困難であることがわかった。そこで、有機溶媒に対する溶解性を高めるため、ジブチルアセタール基を持つジアミノシクロヘキセンを合成し、テレフタル酸クロリドとの重合反応を行った。

得られたポリアミド (P16TA) は、通常有機溶媒には溶解しなかったものの、塩化リチウムを溶解させた *N*-メチルピロリドンに溶解した。しかし、塩化リチウムの存在により薄膜成型はできなかった。

P16TA の芳香族化反応の温度を検討したところ、約 400°C で起こることが分かった。IR スペクトルから加熱前後のアミド基カルボニルのピークは 1639cm⁻¹ から 1644cm⁻¹ へシフトしていた。また、2954cm⁻¹ のブチル基に由来する C-H 伸縮のピークが消失しているためジブチルアセタール部位が脱離して芳香族化したと考えられる。(Fig. 45)



さらに、この熱処理反応によって生成する揮発成分を低温で補足し、その NMR スペクトルを測定した結果、5-ノナンであることを確認した。(Fig. 46, Scheme 20)

これらの結果から、P16TA は加熱によるジブチルアセタール部位の脱離から芳香族化し、PPTA へ転化したことを明らかにした。

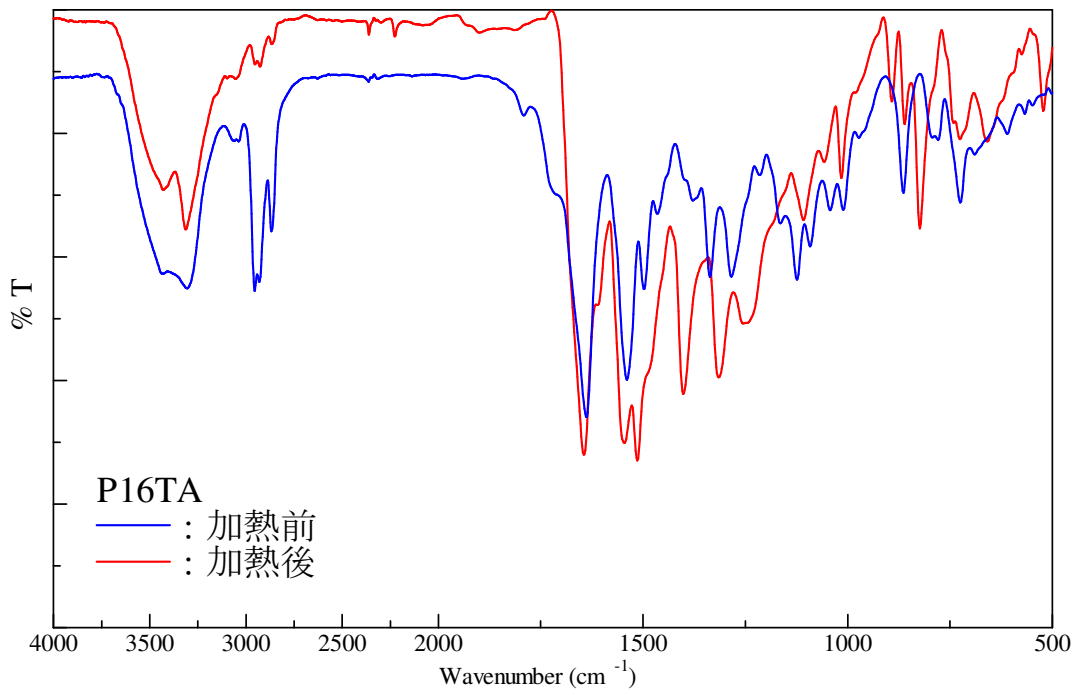


Fig.45 P16TA 加熱前後の IR スペクトル

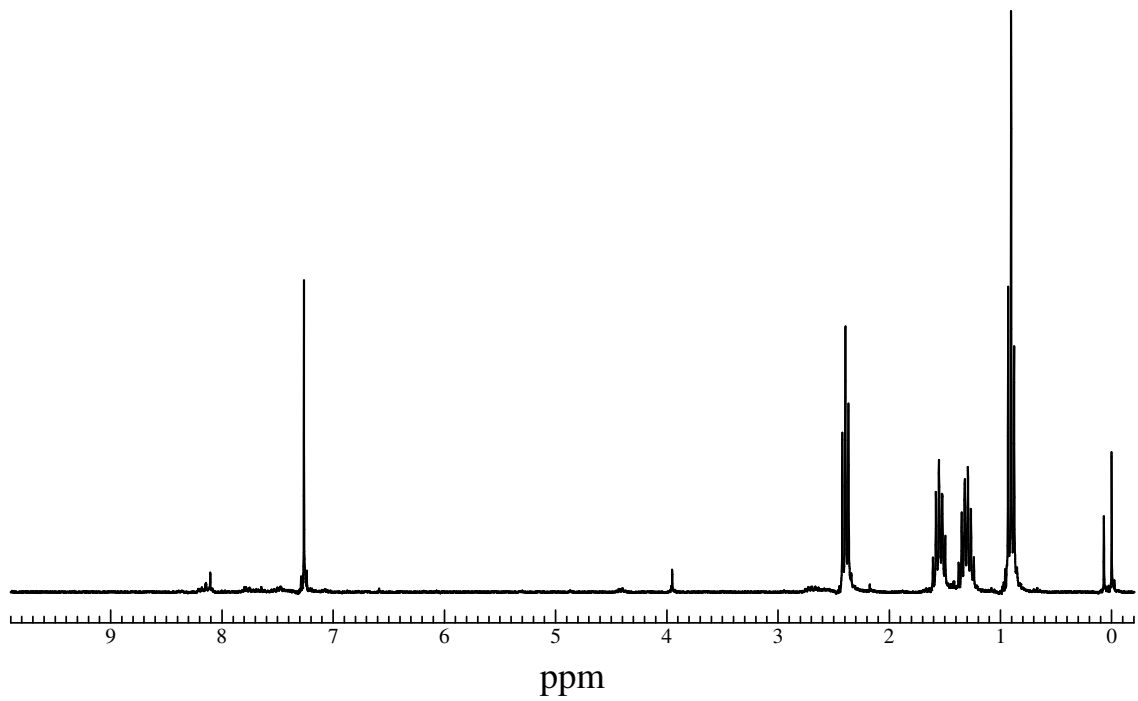
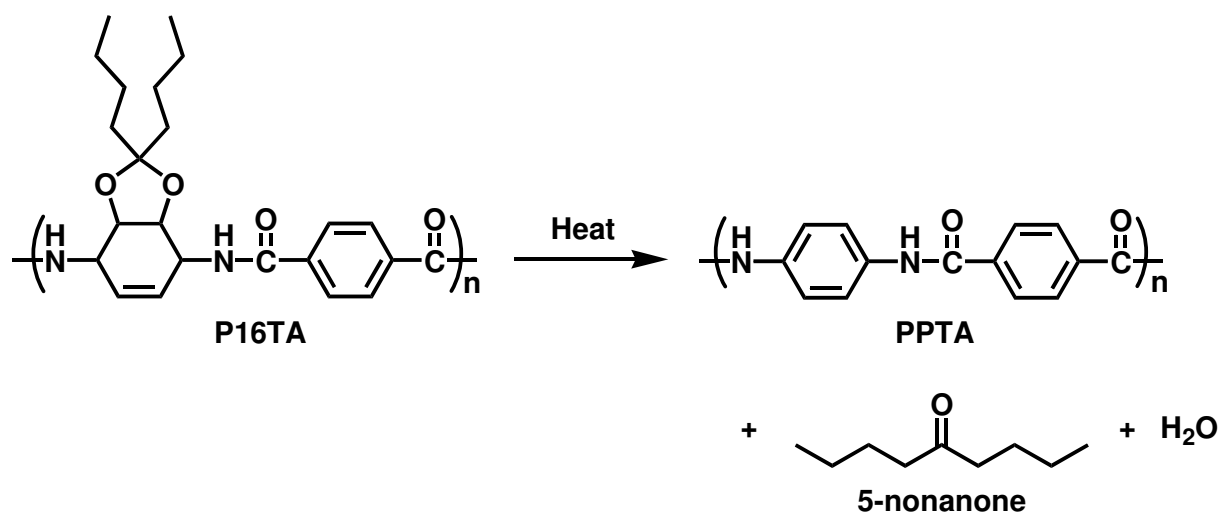


Fig. 46 P16TA の揮発成分の NMR スペクトル



Scheme. 20 P16TA の芳香族化反応

第4章

総括

総括

1,4-ジアミノシクロヘキサ-2-エンの5位と6位にアセトキシ基、オキソプロポキシ基、メトキシ基、アセトニド基、ジブチルアセタール基を導入したジアミノシクロヘキセン誘導体を合成した。

ジアミノシクロヘキセン誘導体とテレフタル酸クロリドとの重縮合反応を行い、前駆体ポリアミドを合成し、芳香族化反応の検討と溶解性を調査した。

その結果、メトキシ基及びアセトニド基は芳香族化反応を起こし、PPTAへ転化することが明らかになった。特に、アセトニド基はメトキシ基よりも100°C程度低い温度で芳香族化反応を起こした。しかし、これらの前駆体ポリアミドは通常の有機溶媒には溶解しなかった。

有機溶媒に対する溶解性を高めるため、ジブチルアセタール基を導入したジアミノシクロヘキセン誘導体を合成し、テレフタル酸クロリドとの重縮合反応を行い、前駆体ポリアミドを合成した。

側鎖にブチル基を持つ前駆体ポリアミドは有機溶媒には溶解しなかったものの、塩化リチウムを溶解させた*N*-メチルピロリドンに溶解した。しかし、塩化リチウムの存在により薄膜成型は困難であった。また、このポリアミドは約400°Cで芳香族化し、発生した揮発成分を低温で補足し、解析したところ5-ノナンであった。このことから、加熱による側鎖の脱離から芳香族化してPPTAへ変換していることを確認した。

側鎖をメチル基からブチル基に変えることで溶解性が向上することから、ブチル基よりも長いアルキル鎖や非対称性の側鎖を導入することで有機溶媒に可溶な前駆体ポリアミドを合成できると考えられる。

参考文献

- 1) 特開 2004-269655
- 2) 柿本雅明, 耐熱性高分子電子材料の展開, シーエムシー出版 (2003)
- 3) Denis G. H. Ballard, Andrew Courtis, Ian M. Shirley, and Stephen C. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 954.
- 4) Douglas L. Gin, Vincent P. Conticello, and Robert H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10507 (1994)
- 5) Thomas Esser, Frédéric Farkas, Sissi Mangholz, Urs Séquin, *Tetrahedron.*, **50**, 3709 (1994)
- 6) Ytzhak Ittah, Yoel Sasson, Israel Shahak, Shalom Tsaroom, Jochanan Blum, *J. Org. Chem.*, **23**, 4271 (1978)
- 7) Michael A. L. Podeschwa, Oliver Plettenburg and Hans-Josef Altenbach, *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 1919 (2003)
- 8) Seiichiro Ogawa, Maiko Watanabe, Ayako Maruyama, Seiichi Hisamatsu, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **12**, 749 (2002)
- 9) Paolo Crotti, Valeria Di Bussolo, Lucilla Favero, Franco Macchia, Gabriele Renzi, Graziella Roselli, *Tetrahedron.*, **58**, 7119 (2002)
- 10) Chun-Yi Chou, Duen-Ren Hou, *J. Org. Chem.*, **71**, 9887 (2006)
- 11) David A. Jaeger, Yasmin M. Sayed, *J. Org. Chem.*, **58**, 2619 (1993)
- 12) H. Makabe, L. K. Kong, M. Hirota, *Org. Lett.*, **5**, 27 (2003)
- 13) T. I. Bair, P. W. Morgan, F. L. Killian, *Macromolecules*, **10**, 1396 (1977)
- 14) I. M. Pinilla, M. B. Martínez, J. A. Galbis, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **48**, 4711 (2010)
- 15) L. Qu, S. Long, M. Zhang, G. Zhang, X. Wang, J. Yang, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **49**, 67 (2012)

謝辞

本研究を行うにあたり多大なるご指導、ご鞭撻を頂いた伊藤教授、久保教授、宇野助教、田村技術員に心から感謝いたします。

最後に、研究室に配属されて3年の間にお付き合いいただいた皆様方に感謝を申し上げます。本当にありがとうございました。

平成24年2月