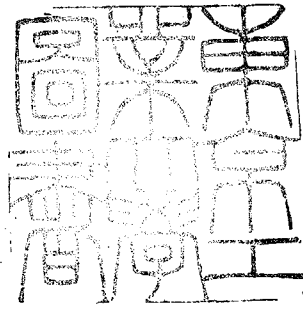


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	活性アシル誘導体を用いるポリアミドの合成に関する基礎的研究
Title(English)	
著者(和文)	上田充
Author(English)	mitsuru ueda
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第796号, 授与年月日:1978年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第796号, Conferred date:1978/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis



活性アシル誘導体を用いるポリアミド合成に
関する基礎的研究

山形大学工学部高分子化学科

上 田 亮

東京 大学	409847
----------	--------

目 次

第1章	緒 論	1
第2章	重縮合反応によるポリアミドの合成	10
第1節	1-ヒドロキシベンズトリアゾールを活性エステルに用いるポリアミドの合成	11
	実験の部	19
第2節	3-ヒドロキシベンゾキサゾン 1,1-ジオキソドを活性エステルに用いるポリアミドの合成	24
	実験の部	30
第3節	2-メルカプトベンゾキサゾールを活性エステルに用いるポリアミドの合成	33
	実験の部	41
第4節	オキシムを活性エステルに用いるポリアミドの合成	45
	実験の部	53
第5節	ベンゾキサゾロンを活性アミドに用いるポリアミドの合成	56
	実験の部	63
第3章	開環重付加反応によるポリアミドの合成	66
第1節	ビス- γ -ブタノリドとジアミンとの開環重付加反応によるポリオキサミドの合成	67
	実験の部	73
第2節	4,4'-ニ置換-ピス (3-ブテン-4-オリド) と脂肪族ジアミンとの開環重付加反応によるポリアミドの合成	76
	実験の部	85

第3節.	2,2'-ニ置換-ビス(3-ブテン-4-オリド)とジアミンとの開環重付加反応によるポリアミド、ポリピロロンの合成.	98
	実験の部	103
第4節.	ジベンジリデンベンゾフランジオンと脂肪族ジアミンとの開環重付加反応によるポリケトアミドおよびポリベンゾピロールジオンの合成.	108
	実験の部	122
第5節.	N,N'-ニ置換ビスイソマレイミドとジアミンとの開環重付加反応によるポリマレイミドの合成.	127
	実験の部	135
第6節.	N,N'-ニ置換ビスフタルイソイミドとジアミンの開環重付加反応によるポリフタルアミドの合成.	139
	実験の部	146
第7節.	4,4'-ニ置換ビスアズラクトンとジアミンの開環重付加反応によるポリアミドの合成.	149
	実験の部	160
第8節.	アソイドジベンゾイルフタロイルクロリドと脂肪族ジアミンとの開環重付加反応によるポリアミドの合成.	164
	実験の部	175
第9節.	ビスイソキサジノンとジアミンとの開環重付加反応によるポリオキサムアミドの合成.	178
	実験の部	189
第4章.	結論	193

引用文献	197
发表論文	202
謝 辞	208

第1章 緒 論

高分子化学及び高分子化学工業の中で重縮合系高分子の占める割合は少くこれらの合成に関して、すでに多くの蓄積が存され、個々の高分子により、学術的、かつ工学的に寄与してきた。ここで簡単に重縮合化学の歴史を振り返ると、1920年後半から、W.H. Carothersを中心とする du pont社のスタッフが多くの有機反応の中からアミド化、エステル化の比較的簡単な縮合反応を選び、系統的、組織的に研究を行いポリエステル、ポリアミドの合成に成功し、1935年 66-ナイロンを世に出した。その際の重合方法は、溶液重縮合であった。以後20年間に、この重合方法により、ポリエチレンテレフタレート(テロン)、その他各種のポリマーが合成され、工業的に合成繊維、合成樹脂工業は躍進する地位を占めていった。

その後の進展は、1959年に発表された、やはり du pont社の Morgan¹⁾等の新しい重合方法、すなわち、低温、界面重合法の開発である。これらの重合方法により、溶液法では合成できなかった極不安定なポリマー、溶液しなりのポリマーの合成が可能になった。この新しい重合方法を可能にしたのは、従来のジカルボン酸とジアミンの直接重合に対し、カルボン酸の活性化として酸塩化物の使用ならぬにポリアミドの溶媒である非プロトン性塩基性溶媒の開発があげられる。

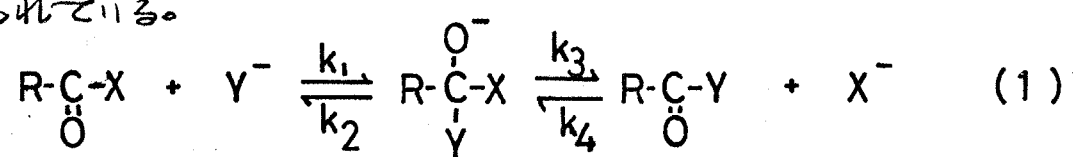
その時期を同じくして、宇宙開発の時代を迎え、高分子として高温に耐え得る材料が要求され、耐熱性高分子の研究が始まった。この研究の端緒となったのは、C.S. Marvel²⁾等によるポリベンゾイミダゾールの合成である。特色として有機合成化学の色彩を更に色濃くし、各種ハロ環ポリマーが以後10年間にほぼなく登場してきた。

耐熱性高分子合成の研究が重縮合分野に果たした役割は、Flory のゲル化理論に抗し、多官能性化合物の重合により、線状の高分子を合成した実にあ

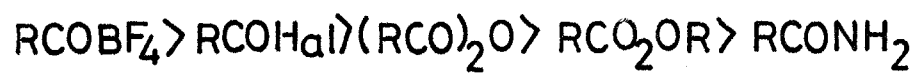
る。すなわち、官能基についてよく反応性を検討し制御することにより、分子内反応を優先させたことである。以後、新しい官能基の開発とその反応性についての検討、これを応用した新規ポリマーの研究が少なくなってきた。1960年代のハロ環ポリマーの合成が一般落すると、1970年代には華々しい重縮合分野の開発研究は少なくなり、地道な基礎研究へと変わってきた。以上簡単に重縮合系高分子の発展についてみてきた。

今日、高分子合成が一つの壁にあたっているという見方の人々が多い。この壁を乗り越えるには、もう一度原点に立ち返り、重縮合系高分子を全体的にとらえる必要がある。70年代を新しい飛躍の存在とすためにも、今日まで蓄積されてきた研究成果についてまとめる必要が生じてくる。重縮合系高分子合成は、有機化学の単位反応の繰り返しである。そこでアミド生成反応について、再考してみるのも価値あることであらう。

アミド生成反応の中でカルボン酸誘導体とアミン類との反応が重要である。その生成機構として、一般に式(1)で示される求核付加-脱離機構が受け入れられている。



そして、カルボン酸誘導体への一般的求核試薬の反応性は、



となることが知られている。

次に、ここで酸塩基反応を考えてみよう。なぜなら、アミド生成反応は、一種の強塩基と弱塩基の交換だとみることができらるからである。

反応は、熱力学的要因、すなわち、自由エネルギー変化と速度論的要因、すなわち、活性化エネルギーに支配されている。自由エネルギー変化は、平衡の関係で決定される。



$$K_c = \frac{[A:][HB]}{[HA][B:]} = \frac{K_a(A)}{K_a(B)}$$

$$pK_c = pK_a(A) - pK_a(B) \quad (2)$$

一般に平衡定数 K_c とその自由エネルギー ΔG の間に、

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (3)$$

$$\Delta G \cong 1.4 pK_a \quad \text{in Kcal/mol} \quad (\text{室温})$$

まず (2) より、 pK_c が負であれば、反応は生成物の方に移動し、(3) では従って、発熱反応になることを意味する。

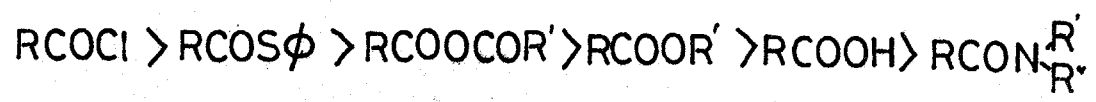
$pK_a(B)$ が大きい、すなわち、 $B:$ が強共役塩基であれば、 $pK_a(A)$ の弱共役塩基 $A:$ と容易に交種できることを意味する。

以上の考え方をアミド生成にあてはめてみると、まず式(1)で R を一定にして 脱離基 $X:$ を変化させてみると、アミン類との交換反応の際、脱離基 $X:$ が弱共役塩基であるほど、すなわち、 HX の酸性度が高い程、生成物の側に平衡が大きく傾くことがわかる。

次に反応速度についても同様なことがいえる。

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln k \quad (4)$$

活性化エネルギーについては、反応速度定数長について考察すればよい。アミド生成に用いられるカルボン酸誘導体の反応速度定数長について、一般的に次の順序であることが知られている。



このように、熱力学的にも速度論的にも脱離基 $X:$ に関する序列は、同じである。

一方、攻撃試薬の塩基としては、アミン類を用いているわけであるが、攻撃試薬の pK_a と基質の反応性との間には、自由エネルギーの直接関係と

4) 知られてゐる Brønsted の式が適用できる。

$$\ln k_B = \ln G_B + \beta pK_a \quad (5)$$

求核試薬の分極率が求核性に大きく関与する sp^3 系の SN_2 反応と異なり、カルボン酸誘導体では、求核性はたゞたい塩基性の順序になる。

以上のような観察により、ポリアミド生成の際に用いられてゐるカルボン酸誘導体の反応性について、代表例を pK_a で整理してみると、表(1)のようになる。⁵⁾

表(1)

カルボン酸誘導体	脱離成分 HX	HXの pK_a	反応性
RCOCl	HCl	-6.3	大
RCOOCOCH ₃	CH ₃ COOH	4.7	↑
RCOSφ	φSH	6.5	
RCOOφ	φOH	10	
RCOOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OH	17	
RCONH ₂	NH ₃	42	

表(1) から脱離成分による整理が有効であることがわかる。

表(2) には、脱離成分 HX を重縮合法と関連させてまとめた。

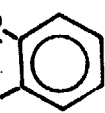

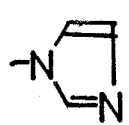
表(2)

ジカルボン酸誘導体	脱離成分(HX)	HXの pK_a	熔融法	加熱 溶液法	低温 溶液法	界面法
-COOH	H ₂ O	14	○	○		
-COOC ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OH	17	○	○		
-COOφ	φOH	10	○	○	○	
-CO N $\begin{matrix} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{matrix}$	$\begin{bmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \\ \text{CO} \end{bmatrix}$	9.7			○	
-COSφ	φSH	6.5		○	○	
-COOCOCCl ₃	CCl ₃ COOH	0.7			○	○
-COCl	HCl	-6.3			○	○

加熱溶液法は、主として200°C以上の場合として、100°C以下あるいは、さらに限定して室温付近の場合を低温溶液法として分類した。

表(3)には、ポリアミド生成に現在までに使用されたカルボン酸誘導体の一覽表を示した。

表(3)

カルボン酸誘導体	酸アミドイミド	エステル	酸無水物	酸ハロゲン化物
	$\begin{array}{c} -N-CO \\ \\ LR \end{array}$	$-O-C_2H_5$	$-OCOOC_2H_5$	$-F$
	$\begin{array}{c} CO \\ / \quad \backslash \\ -N \quad \quad \backslash \\ \backslash \quad / \quad CO \end{array}$	$-O-CH_2CN$	$\begin{array}{c} OR \\ / \quad \backslash \\ -O-PO \\ \backslash \quad / \\ OR \end{array}$	$-Cl$
	$\begin{array}{c} SO_2 \\ / \quad \backslash \\ -N \quad \quad \backslash \\ \backslash \quad / \quad CO \end{array}$ 	$-O-\text{C}_6\text{H}_4-NO_2$	$-OCOCCl_3$	
	$\begin{array}{c} CO \\ / \quad \backslash \\ -N \quad \quad \backslash \\ \backslash \quad / \quad CO \end{array}$ 	$-O-\text{C}_5\text{H}_4N$		
		$-O-\text{C}_5\text{H}_4N$		
		$-SC_2H_5$		
		$-S-\text{C}_6\text{H}_5$		
		$-O-\text{C}_6\text{H}_3(NO_2)_2$		
		$-O-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$		

以上のようにカルボン酸誘導体からのポリアミド生成反応は、一般に末核付加-脱離反応機構で、脱離基XのpKaにより反応性が支配されることになる。

このように整理によるカルボン酸誘導体の活性化の考えを有効にポリアミド合成に応用するのが、本研究のオノウ月標である。

従来温和な条件下で高分子量のポリアミドを得る方法として、ほとんど酸クロリド法のみがとられ、他のカルボン酸誘導体からのポリアミド合成は、あまりがえりみられなかった。エステルを用いた高分子合成も散見されるが、いずれの場合にも、末核試薬との反応性に乏しく低分子量のポリマーにとどまっていた。エステルから高分子量のポリアミドを得るには、エステルを活性化する必要があった。その活性化の方向を上述の酸性度に置き、アルコール成分について検討を行った。

まず酸性度の高いアルコール成分として、酢酸に匹敵する酸性度をもつ、1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを選び、エステルを合成し、ジアミンとの重縮合により、高分子量のポリアミドの合成に成功した。(2章1節)。次に、エノールエステルは一般に末核試薬に対して高い反応性を持っている。これは脱離したアルコール成分が直ちに、異性化して、非可逆的にケトンに変わるからである。すなわち、分子内酸塩基反応により、ケトンにもなるわけである。したがって、ケトンのエノール型は、比較的酸性度は高いと考えられる。この性質をもつアルコール成分として、3-ヒドロキシベンゾチオアズン1,1-ジオキソドに着目し、このエステルから予想通り、比較的高分子量のポリアミドを得ることができた。(2章2節)。

次にチオエステルへ展開をはかった。一般にチオエステルは、エステルに比較して末核試薬との反応性が高いことが知られている。そこで上記の知見をもとにして、2-メルカプトベンゾチアゾールを活性エステルに用いるポリアミド合成を行ったところ、界面重合ができるほどに、活性である

ことがわかった。(2章3節).

ペプチド化学の分野において、アミノ酸のオキシムエステルが容易にベンジルアミンと反応して相当するアミドを生成することが知られている。このフェノールに近い酸性度をもつオキシムをポリアミド生成反応における脱離成分として用いることにより、比較的高分子量のポリアミドを得ることができた。(2章4節).

更に、この考えを展開し活性アミドからのポリアミド合成へと仕事を進めた。N-アシルイミダゾールや他のハテロ環アミドはアミノリシスを受け易いことが知られている。その反応性の高い原因の1つに擬芳香族性による共鳴安定化効果があげられる。この性質に着目し、N-アシルベンゾチアゾロンを活性アミドに用いることにより、予想通り高分子量のポリアミドを得ることができた。(2章5節).

以上のように、脱離成分の酸性度に着目することにより、エステル、アミド等からも非常に温和な条件で、高分子量のポリアミドが得られることがわかった。

更に、この考えを押し進め、同様の反応性、反応機構が期待できる環状カルボン酸誘導体の開環重合反応を検討した。著者は、開環重合反応によるポリアミド合成に取り組むにあたって、カルボン酸成分としては、ポリアミド生成反応の際に用いたカルボン酸誘導体 RCOOX と同じ構造単位を環構造に導入した $\text{R} \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{matrix}$ 型に限定した。従って、活性化の方法として、分子内脱離基 ($-\text{XOH}$) の酸性度を高くする方向に X 成分の導入を計ればよいことになる。この考えに従って、開環重合反応によるポリアミド合成を行った。系統図をカルボン酸誘導体と対比させて、表(4)に示した。脂環系列は、飽和のトランストンを、芳香族環系列は、フタリドを基準として活性化を行った。

表(4)

	カルボン酸誘導体	エステル	エーテル	アミルイミド	酸無水物	酸塩化物
	RCOOR'	RCOOC _{R'} =CR''	RCOOC=N _{R''}	RCOOCOR'	RCOCl	
芳香環系						
脂環系						

一般に、γ-ラクトン、フタリド共に水核試薬との反応性に乏しい。そこで、エーテルエステルに相当するモノマーとして、γ-ラクトンのβ-α位に、フタリドの3位に炭素-炭素二重結合を導入し、それぞれビス-γ-ブチロリド(3章2節, 3節)、ジベンジリテンベンゾフランジオン(3章4節)を設計した。次に、イミドエステルに対応するモノマーとして、γ-ラクトンのγ位、β-α位に、フタリドの3位に炭素-窒素二重結合を導入した、ビスイソマレイミド(3章5節)、ビスオキサゾロン(3章7節)、ビスイソフタルイミド(3章6節)を用いた。さらに酸クロリドに相当するモノマーとして、フタリドの3位に塩素原子を導入したプロシドジベンギルイソフタロイルクロリド(3章8節)を考案した。そして最後にオキサジメエステルに対応するモノマーとして、ビスイソオキサジノン(3章9節)を取りあげた。このようにして合成した各種ジラクトン類と各種ジア

ミンとの開環重付加反応により、温和な条件下で主鎖中にペンタントした官能基をもつ高分子量のポリアミドを容易に得ることができた。

このように、カルボン酸誘導体における知見は開環重付加反応にも適用でき、この整理の方法が有効であることがわかった。

ポリマー合成にあたって、まずそれぞれのモデル化合物を合成してミン類との反応を行い、その反応性を検討したうえで、更に官能性に拡張して、ジアミンとの重縮合、開環重付加反応によりポリアミド合成を行う方法をとった。

以上、本論文は全部で4章からなっている。その概要を述べると次の通りである。オ2章では各種ジカルボン酸誘導体を合成し、温和な条件下でポリアミドが得られることを明らかにした。

オ3章では、オ2章のカルボン酸誘導体の知見を展開し、各種ジラフトン類を合成し、開環重付加反応により、各種官能基を有するポリアミドが、温和な条件下で得られることを明らかにすると共に、その性質についても検討を行った。

オ4章の結論において、研究の結果を統合し、本研究の意義について、更に今後の発展の方向などについて論述した。

2章, 重縮合反応によるポリアミドの合成

重縮合反応によるポリアミドの合成について、Carothers以来多くの研究が行われ、幾多の蓄積がなされてきた。ポリアミドの合成法として、オースカルボン酸とジアミンからの直接熔融重合法があげられる。その後の研究は、主に、より温和な条件下で重合を進行させるため、種々の重合法、合成法の開発に焦点が移されてきた。カルボン酸を活性化可能な代表例として、(1) 酸塩化物法、(2) 混合酸無水物法、(3) 活性エステル法があげられる。酸塩化物法は、界面、溶液重合法の開発と相まって広く用いられている。混合酸無水物法は、活性の点では充分であると見られるが、アミンの求核攻撃が \rightarrow 生じるために、その選択性に問題があり、余り用いられておらず研究例も少ない。一方活性エステル法は、ポリアミド合成化学の発展と共にこれを高分子合成に應用しようとする研究が最近よく報告されている。しかしながら、この方法による合成法においては充分高分子量のポリアミドを得るに至っていない。この原因の一つに、一般にエステルは酸塩化物、酸無水物に比べて、アミン類との反応性が劣ると考えられる。そこで、ジカルボン酸誘導体の活性化の方向に前章で述べた、脱離基の酸性度に置き、各種活性エステル、更に活性アミドの開発へと展開し、非常に温和な条件下で高分子量のポリアミドを得ることを目的とした。

2章1節 1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを活性エステルに

用いるポリアミドの合成

温和な条件下でポリアミドを合成する方法として、近年活性エステル⁶⁾⁷⁾、アシルイミダゾール⁸⁾、アシルスクシンイミド⁹⁾、アシルウツカリン¹⁰⁾等のいわゆる活性ジカルボン酸誘導体とジアミンの重縮合が注目を集めてゐる。アシル誘導体(RCOX)とアミン類との反応は、一般に脱離基(X)の性質に著しく影響を受け、RCOXの反応性とHXの酸性度の間には、相関関係があることが知られてゐる。すなわち、HXの酸性度が高い程、より脱離基である。この観点からポリアミド合成は、有意義なものである。

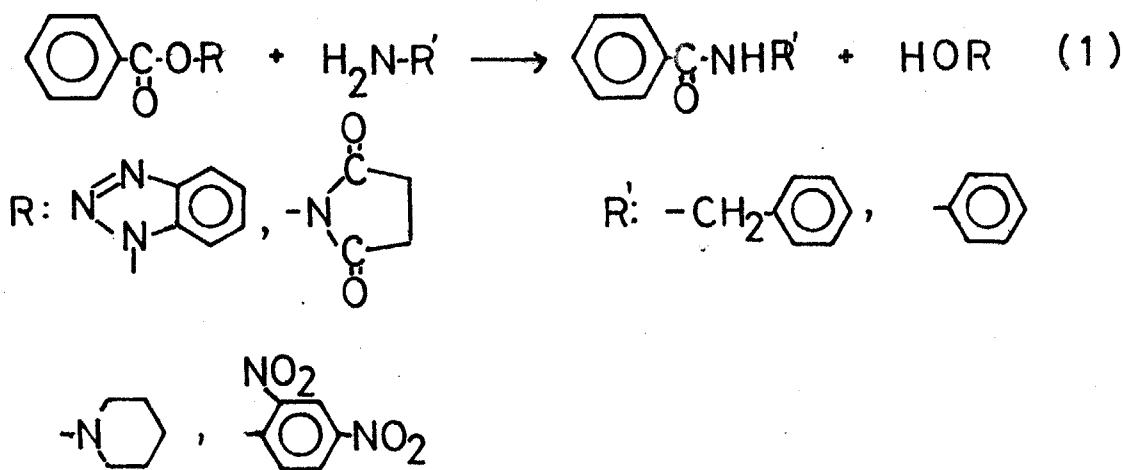
現在までポリアミド合成には、各種の活性エステルが用いられてきたが、未だ充分高分量のポリアミドは得られていない。そこで上記の知見より、酸性度のより大きなアルコール成分からなるエステルを用いれば、問題は改善できると考えた。

一般に、N-ヒドロキシ化合物の酸性度は高く、ペプチド化学の分野において用いられてゐる。そこで酢酸¹¹⁾に匹敵する程のアルコール成分として、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、N-ヒドロキシスクシンイミド等を選んだ。これらのエステルを合成し、アミン類との反応性を検討すると共に高分子合成に適用した。その結果、1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを用いたジエステルは、温和な条件下において、高分子量のポリアミドを合成するために、有効であることを見出した。

モデル反応

ポリマー合成に先立ち、重合に用いるアルコール成分として、いずれが適当であるかを決定するために、1,2-エタノールのヒドロキシルアミンエステルのアミロリシスの検討を行つた。モデル化合物として、N-ヒドロキシピペリジン、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、N-ヒドロキシスクシンイミドの安息香酸エステルを合成した。更に、これらヒドロキシルアミンエ

ステルを対比するため酸性度の大きな2,4-ジニトロフェニル安息香酸エステルも合成した。脂肪族アミンとして、ベンジルアミン、芳香族アミンとして、アニリンを、塩基として、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を用い室温でモデル反応を行った。



その結果を表(1)にまとめた。アルコール成分の酸性度から期待されるように、いずれのエステルもアミン類に対して良い反応性を示した。特に、ベンゾトリアゾリルエステル(I)の反応性が一着優れ、酸性度が高く、より高反応性であると予想された2,4-ジニトロフェニルエステルよりも高い反応性を示した。更にアミノリシスに際して、2,4-ジニトロフェニルエステルはトリエチルアミン(TEA)のような適当な酸受容剤を必要とするのに対して、(I)は全く必要としなかった。これらのことから、(I)の高反応性は、酸性度が高いことと共に、アミン求核攻撃を受けるとき、エステルの窒素がアミンの水素を受容する bifunctional な性質によつて説明できると考えられる。

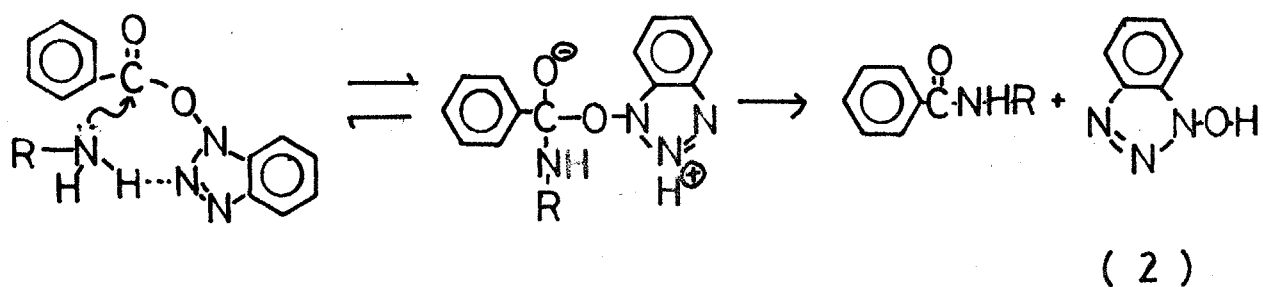


TABLE I

Model Reaction of Active Esters with Amines
in NMP at Room Temperature

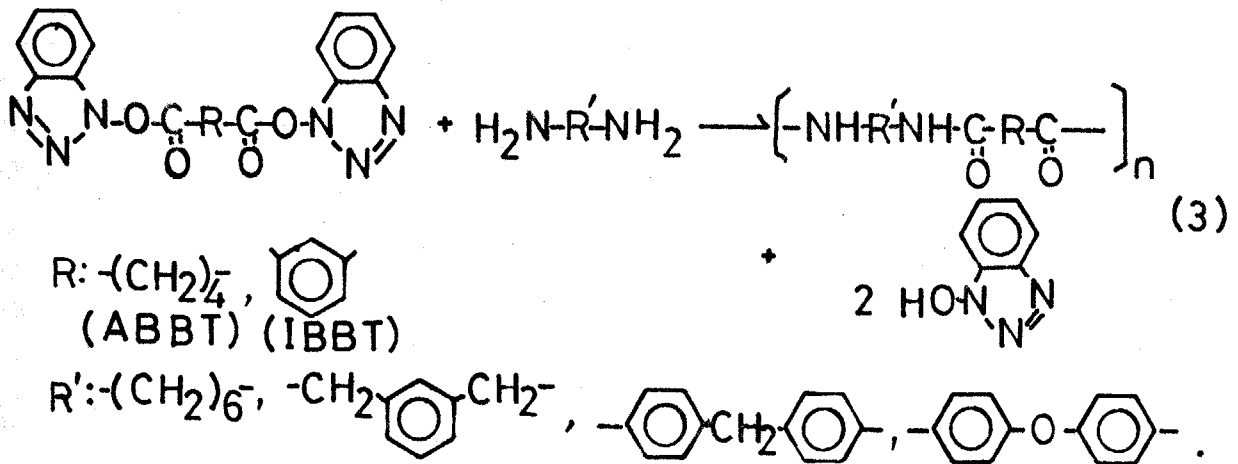
Benzoic acid ester of	Amine	Reaction time	Product ^{a)} yield, %
1-Hydroxybenzotriazole	Aniline	20 min	II 99
<u>N</u> -Hydroxysuccinimide	Benzylamine	90 min	I 95
<u>N</u> -Hydroxysuccinimide	Aniline	72 hr	-b)
<u>N</u> -Hydroxypiperidine	Benzylamine	72 hr	I 82
<u>N</u> -Hydroxypiperidine	Aniline	72 hr	-b)
2,4-Dinitrophenol	Benzylamine	24 hr	I 82
2,4-Dinitrophenol	Benzylamine	5 min ^{c)}	I 88
2,4-Dinitrophenol	Aniline	2 hr	II 95
2,4-Dinitrophenol	Aniline	30 min ^{c)}	II 94

- a) I: N-Benzylbenzamide, and II: benzanilide.
 b) The unreacted ester was recovered almost quantitatively.
 c) Triethylamine was added to the reaction mixture as a proton acceptor.

従って、(I)のアミノリシスは式(2)に示される協奏機構に従って進むと考えられる。重合用モノマーである1,1'-イソフタルイルジオキシビスベンゾトリアザールとベンジルアミン、アニンとの反応を行ったところそれぞれ定量的に、N,N'-ジベンジルイソフタルアミド、イソフタルアミドを得た。

重縮合

新規な活性ジエステルモノマーとして、テトラヒドロフラン (THF) 中、脱水酸剤として、トリエチルアミンを用い、相当するジアシルクロリドと1-ヒドロキシベンゾトリアザールとの反応により、1,1'-アジホイルジオキシビスベンゾトリアザール (ABBT) と1,1'-イソフタルイルジオキシビスベンゾトリアザール (IBBT) を合成した。同様の方法で、イソフタルイルクロリドと2,4-ジニトロフェニールから、ジ(2,4-ジニトロフェニル)イソフタレート (DDPI) を合成した。



これらの活性ジエステルの重縮合をモデル反応と同様に溶液重合法を行った。ジアミンとして、ヘキサメチレンジアミン (HMDA), m-キシリレンジアミン (MXDA), ピス(4-アミノフェニル)エーテル (ODA), ピス(4-アミノフェニル)メタン (MDA) を使用し、溶媒として、ジメチルアセトアミド (DMAc), ヘキサメチルホスホルアミド (HMPA), ジメチルスルホキシド (DMSO), NMP, コリジン, 酢酸エチル, アセトン,

TABIE II

Polycondensation of Active Diesters with Diamines^{a)}

Diester	Diamine	Solvent	Conditions		Polymer		Appearance
			Temp, °C	Time, day	Yield, %	$\eta_{inh}^{b)}$	
ABBT	HMDA	HMPA	20	2	96	0.40	G
"	HMDA	HMPA	60	1	97	0.65	G
"	MXDA	HMPA	20	1	96	0.51	S
"	MDA	DMAc	20	1	90	0.43	P
"	MDA	NMP	20	1	99	0.77	P
"	MDA	HMPA	20	2	99	0.95	S
"	ODA	DMAc	20	2	99	0.48	P
"	ODA	NMP	60	2	99	0.92	G
"	ODA	HMPA	20	1	99	1.74	S
IBBT	HMDA	NMP	20	1	98	0.74	P
"	MXDA	HMPA	20	2	99	0.48	S
"	MDA	DMAc	20	1	99	0.40	P
"	MDA	NMP	20	1	99	0.44	S
"	MDA	NMP	60	1	99	0.90	S
"	MDA	HMPA	20	2	99	0.68	S
"	MDA	DMSO	60	1	99	0.35	G
"	MDA	Pyridine	20	1	99	0.17	H
"	MDA	Ethyl acetate	20	1	94	0.10	H
"	MDA	Chloroform	20	2	96	0.17	H
"	MDA	m-Cresol	20	2	92	0.10	H

-continued-

TABLE II

-continued-

IBBT	ODA	DMAc	20	1	99	1.11	S
"	ODA	NMP	20	1	99	1.83	S
"	ODA	NMP + H ₂ O ^{d)}	20	1	99	1.10	S
"	ODA	HMPA	20	1	99	0.90	S
"	ODA	DMSO	20	1	99	0.53	S
"	ODA	Acetone	20	2	98	0.14	H
"	ODA	THF	20	2	99	0.17	H
"	ODA	<u>m</u> -Cresol	20	2	95	0.10	H
DDPI	MXDA	HMPA	20	2	97	0.20	S
DDPI	MXDA	HMPA + TEA ^{e)}	20	1	99	0.26	S
DDPI	MDA	HMPA	20	1	99	0.40	S
DDPI	ODA	HMPA	20	1	97	0.53	S
DDPI	ODA	HMPA + TEA ^{e)}	20	1	99	0.51	S

- a) Polymerization was carried out with 2.5 mmole of the reactants at the concentration of 20 wt-% in the solvent.
- b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in concentrated sulfuric acid at 30°C.
- c) Appearance of the polymerization mixture; S: homogeneous solution, H: heterogeneous slurry, P: polymer precipitation, and G: apparent gelation.
- d) To the reaction mixture was added 5 mmole of water.
- e) To the mixture was added 5 mmole of triethylamine (TEA) as a proton acceptor.

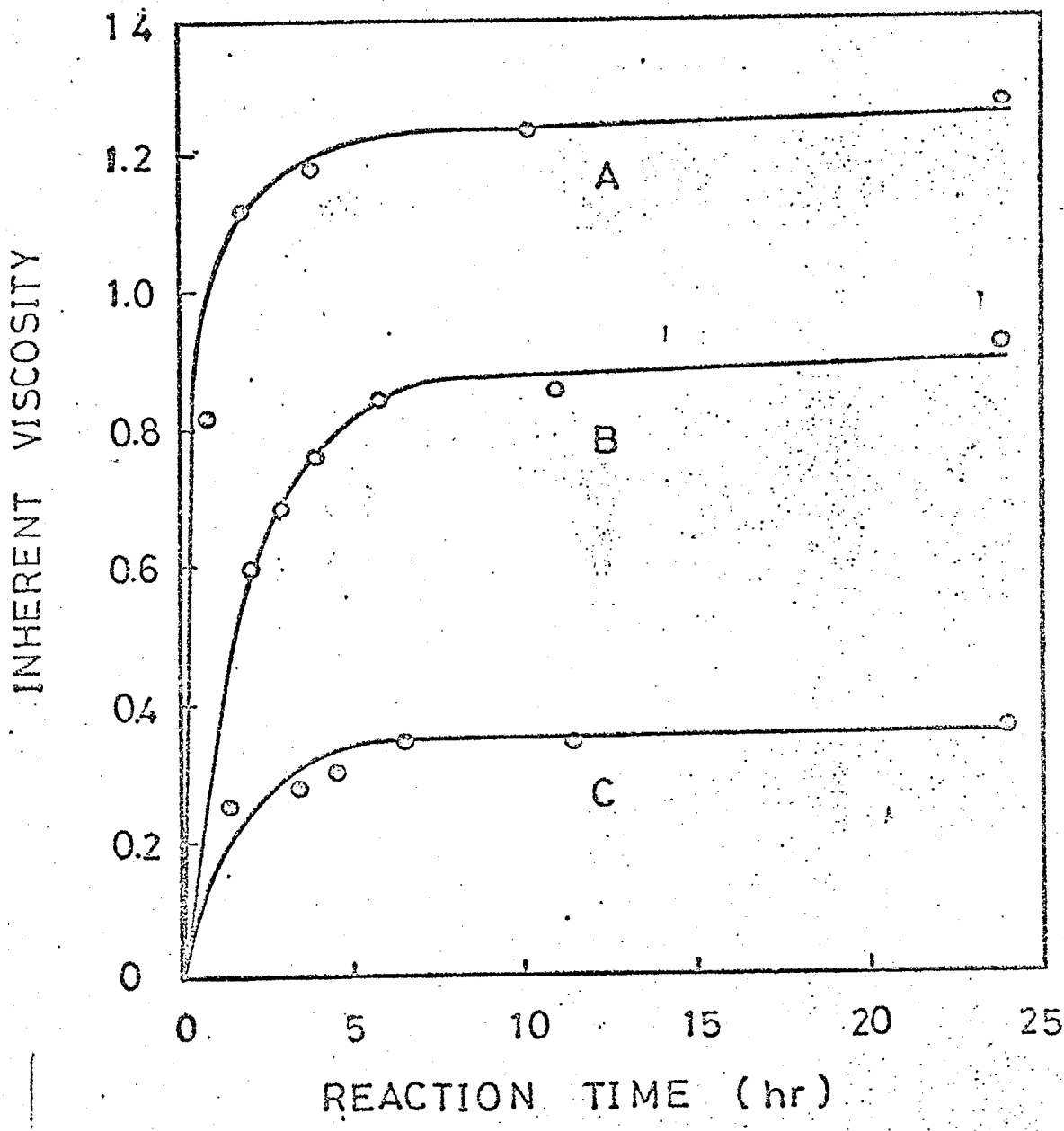


Fig.1. Polycondensation of Active Diesters with ODA in HMPA at room temperature: (A) reaction of ABBT; (B) reaction of IBBT; (C) reaction of DDPI.

THF, クロロホルム, マーソレソール, を用いた。重合結果を表(II)に示した。HMPA中の活性ジエステルとODAの重合速度曲線を図(1)に示した。すべてのジエステルの重縮合は、かなり速く進行し、室温で8時間ほどで完結した。また、ジニトロフェニルエステルは、重合用モノマーとして、ベンゾトリアゾリルエステルよりも到達重合度¹⁾に恵まれていることがわかった。生成ポリマーの対数粘度は、重合溶媒により大きな影響を受け、ニットのグループに分けられる。→は高分子量ポリマーをよえる非極性極性溶媒下ある。

これらの溶媒は、重縮合が完結するまで、十分にポリマーを溶解または膨潤させた。更に、これらの溶媒は、粘度率、溶解熱により、反応中間体の反応性も高めていると考えられる。一方、非極性溶媒は、重合溶媒として不適であり、重縮合の進行と共に、不均一系になり、低分子量のポリマーしかよえなかった。最適条件下に於いて、脂肪族、芳香族ジアミン共に、定量的に重縮合は進行し、対数粘度1以上のポリマーを容易に得ることができた。更に興味深いことに、これほどの活性を持ちながら、水の存在下の重縮合でも高分子量のポリマーを得ることができた。以上のことから、ベンゾトリアゾリルジエステルは、ジアシルクロリドよりも反応性¹⁾に富むが、他のジエステルに比して、かなり速く重縮合速度で進行することがわかった。この活性ジエステルを用いる利点として、酸クロリドに比較して水分に対して安定な結晶固体であり、従って取扱¹⁾が容易であること、ポリマー生成の際に生じる1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを熱水で容易に除去できることなどがあげられる。

実験の部

原料の合成と精製

N-ベンゾイルオキシピペリジン, 収率 54%, mp. 63-64°C,
(文)¹³⁾. 62°C, IR. (KBr). $\nu_{C=O}$, 1720 cm^{-1} .

N-ヒドロキシスクシニミド, 収率 50%, mp. 99-101°C,
(文)¹⁴⁾. mp. 99-100°C

N-ベンゾイルオキシスクシニミド, 収率 76%, mp. 140-
142°C, (文)¹⁵⁾. 116°C. IR. (KBr). $\nu_{C=O}$, 1770,
1730 cm^{-1} .

$C_{11}H_9N O_4$. 計算値. C. 60.28%, H. 4.14%, N. 6.39%.
実測値. C. 60.22%, H. 4.31%, N. 6.40%.

1-ヒドロキシベンゾトリゾール, 収率 90%, mp. 162-
163°C, (文)¹⁶⁾. 156°C.

1-ベンゾイルオキシベンゾトリゾール, 収率 60%, mp. 82-
84°C, (文)¹⁷⁾. mp. 77°C. IR. (KBr). $\nu_{C=O}$, 1770 cm^{-1} .

2,4-ジニトロフェニルベンゾート, 収率 65%, mp. 134-
136°C, (文)¹⁸⁾. 132-133°C. IR. (KBr). $\nu_{C=O}$,
1740 cm^{-1} .

1,1'-アジポイルジオキシビスベンゾトリゾール (ABB T)

22.2 g (0.164 mol) の 1-ヒドロキシベンゾトリゾールと 23 ml
(0.164 mol) の トリエチルアミンを 300 ml テトラヒドロフラン中に
溶解し、室温で攪拌しながら 15.0 g (0.082 mol) の アジピン酸クロリ
ドを滴下する。溶液を 30 分間攪拌したのち、300 ml の水に注ぐ。生成
物を口別、乾燥する。ベンゼンより再結晶。白色板状晶。収量。27.0 g (
87%)。mp. 180-182°C. IR. (KBr). $\nu_{C=O}$. 1800 cm^{-1}

$C_8H_{16}N_6O_4$. 計算値. C. 56.83%, H. 4.24%, N. 22.09%.
 実測値. C. 56.56%, H. 4.04%, N. 21.52%.

1,1'-イソフタルイルジオキシビスベンゾトリスゾール (IBBT)

テトラヒドロフラン 150 ml に 6.16 g (0.046 mol) 1-ヒドロキシベンゾトリスゾールと 6.5 ml トリエチルアミンを溶解し、これに 4.63 g (0.023 mol) のイソフタル酸クロリドの 50 ml テトラヒドロフラン溶液を加える。30 分間室温で攪拌したのち、500 ml の水に投入し、生成物を分離する。

収量. 8.2 g (90%) 酢酸エチルより再結晶。白色板状晶。

mp. 192-193 °C, IR (KBr). $\nu_{C=O}$, 1800 cm^{-1} .

$C_{20}H_{12}N_6O_4$ 計算値. C. 60.00%, H. 3.02%, N. 20.99%.
 実測値. C. 59.97%, H. 3.11%, N. 21.07%.

ジ(2,4-ジニトロフェニル)イソフタレート (DDPI)

19.4 g (0.106 mol) 2,4-ジニトロフェニールと 15 ml トリエチルアミン (0.107 mol) の 200 ml テトラヒドロフラン溶液に、10.9 g (0.053 mol) イソフタル酸クロリドを加え、30 分間室温で反応させる。上記と同様にして生成物を分離する。

収量. 19.1 g (73%) o-クロルベンゼンより再結晶。白色板状晶。

mp. 208-210 °C, IR (KBr). $\nu_{C=O}$, 1760 cm^{-1} .

$C_{20}H_{10}N_4O_{12}$. 計算値. C. 48.21%, H. 2.02%, N. 11.28%.
 実測値. C. 48.36%, H. 2.20%, N. 11.03%.

ジアミン

ヘキサメチレンジアミンは市販特級品をそのまま使用した。m-キシリレンジアミン (MXDA...昭和電工製) 減圧蒸留して用いた。ビス(4-アミノフェニル)メタン (MDA) とビス(4-アミノフェニル)エーテル (ODA...住友化学製) は、それぞれ、ベンゼン、テトラヒドロフランから再結晶して用いた。

溶媒

N,N -ジメチルアセトアミド (DMAc), N -メチル-2-ピロリドン (NMP, 三菱化成工業製) ジメチルスルホキシド (DMSO), ヘキサメチルホスホルアミド (HMPA, 日本オイルミール工業製), m -クレゾールは、それぞれ、減圧蒸留により精製後、モレキュラーシーブ 4A で乾燥したものを使用した。他の溶媒は、市販品をそのまま用いた。

— モデル反応 —

 N -ベンジルベンズアミド (I)

NMP 5 ml に 1.095 g (5 mmol) の N -ベンゾイルオキシスフェンイミドを溶解し、室温で攪拌しながら 0.54 g のベンジルアミンを加える。1.5 時間後、1%炭酸ナトリウム水溶液 300 ml に注ぐ、生成した沈殿物を回収後、水で洗浄し乾燥する。

収量 1.00 g (95%) mp, 109 - 110 °C (文)¹⁹⁾ 105 - 106 °C, IR. (KBr), ν_{NH} 3300 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1630 cm^{-1}

ベンズアミド (II)

NMP 5 ml に 1.195 g (5 mmol) の N -ベンゾイルオキシトリアゾールと 0.47 g (5 mmol) のアミリンを加え、室温で 20 分間攪拌する。常法により、生成物を分離する。収量、0.98 g (99%), mp. 165 - 166 °C (文)²⁰⁾ mp. 162 °C, IR. (KBr), ν_{NH} 3350 cm^{-1}

$\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1} .

 N,N' -ジベンジルイソフタルアミド

NMP 5 ml に 0.54 g のベンジルアミンを加え、この溶液に室温下、

IBBT 1.001 g (2.5 mmol) を加える。5 分攪拌した後、300 ml の水に注ぐ。収量、0.85 g (99%), mp. 157 - 159 °C (文)²¹⁾

156-158°C. IR. (KBr). \sqrt{NH} 3300 cm^{-1} .

$\sqrt{C=O}$ 1640 cm^{-1} .

ポリアミド

NMP 5 ml に 1.001 g (2.5 mmol) の IBBT と 0.47 g (5 mmol)

の アミドを加え、室温で 3 hr 攪拌する。常法により生成物を分離する。

収量、0.78 g (99%)、mp. 297-299°C. (文)²²⁾

295-296°C. IR. (KBr). \sqrt{NH} 3250 cm^{-1} .

$\sqrt{C=O}$ 1640 cm^{-1} .

$C_{20}H_{10}N_2O_2$ 計算値、C. 75.93%, H. 5.10%, N. 8.85%.
実測値、C. 76.35%, H. 4.90%, N. 9.27%

-重合-

ABBT と MXDA から の ポリアミド

5 ml の HMPA に 0.340 g (2.5 mmol) の MXDA を溶解し、この溶液に 0.951 g (25 mmol) の ABBT を加え室温で攪拌する。モノマーの溶解と共に徐々に溶液は粘

性を帯びてくる。24 時間後、500 ml の熱水中に注ぐ。白い繊維状の生成物を分離し、十分に熱水で洗浄する。120°C 減圧乾燥する。収量、

0.59 g (96%)、対数粘度 $\eta_{inh} = 0.51$ (0.5 g/dl) 硫酸中、30°C. IR.

\sqrt{NH} 3280 cm^{-1} . $\sqrt{C=O}$ 1640 cm^{-1} .

$C_{14}H_{18}N_2O_2$ 計算値、C. 68.37%, H. 7.37%, N. 11.37%.
実測値、C. 67.87%, H. 7.57%, N. 11.57%.

IBBT と ODA から の ポリアミド

NMP 6 ml に 0.500 (2.5 mmol) の ODA を溶解し、これに 1.001 g

(2.5 mmol) の IBBT を加え、室温で 24 時間攪拌する。常法により

ポリアミドを単離、乾燥する。収量、0.82 g (99%)、対数粘度 $\eta_{inh} = 1.83$

(0.5 g/dl), 硫酸中、30°C. IR. (KBr). \sqrt{NH} 3300 cm^{-1} , $\sqrt{C=O}$ 1650 cm^{-1} .

$C_{20}H_{14}N_2O_3$ 計算値. C. 72.72%, H. 4.27%, N. 8.48%.
 実測値. C. 71.96%, H. 4.73%, N. 8.49%.

DDPI と MDA からのポリリズミド

HMPA 7 ml に 0.495 g (2.5 mmol) の MDA と 1.246 g (2.5 mmol) の DDPI
 を加え、室温で 24 時間攪拌する。生成した暗黄色溶液を 500 cc の 1
 % NaOH 水溶液中に注ぐ。黄色の生成物を分別後、沸騰アルコール中で洗
 浄後、乾燥する。収量 0.81 g (99%), 粘度 η_{inh} : 0.40 (0.5 g/dl) 硫酸中, 30°C.

IR. (フィルム). ν_{NH} . 3320 cm^{-1} . $\nu_{C=O}$. 1650 cm^{-1}

$C_{21}H_{16}N_2O_2$ 計算値. C. 76.81%, H. 4.91%, N. 8.53%.
 実測値. C. 76.17%, H. 5.37%, N. 8.62%.

2章2節. 3-ヒドロキシベンゾチオフェン1,1-ジオキソドを活性エステルに用いるポリアミドの合成

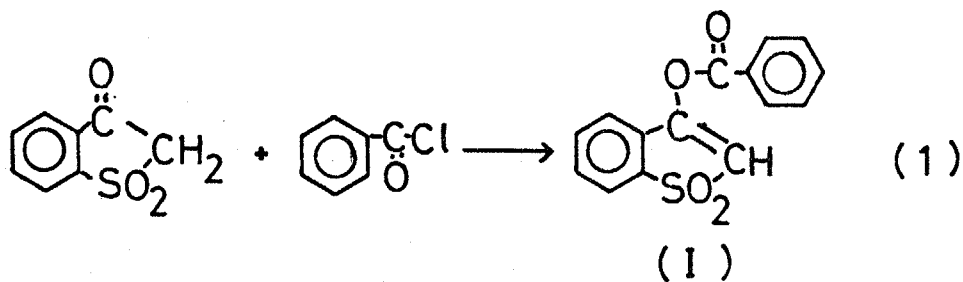
前節において、酸性度の大きな脱離成分よりなる活性エステルを用いることにより、温和な条件下で高分子量のポリアミドが容易に得られることを明らかにした。この節では別の観点からポリアミド合成を試みた。すなわち、脱離成分に変異性を利用したポリアミド合成である。

エ)ールエステルは、一般に求核攻撃を受け易く、酸無水物の合成に用いられるほど活性である。このエ)ールエステルを活性エステルとして用いたポリマー合成について、すでにイソプロパノールエステルからのポリアミド合成が報告されている²³⁾。しかしながら低分子量のポリアミドしか得られていない。その原因について、脱離したケトンがアミノ基とシッフ塩基を形成するためと報告されている。

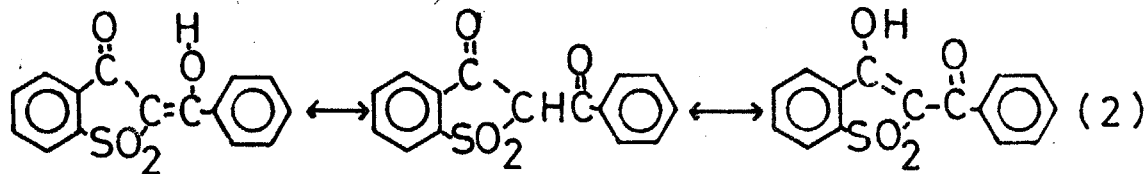
著者は3-ヒドロキシベンゾチオフェン1,1-ジオキソド (HOBDO) をアルコール成分として、そのO-アシル体を合成しアミン類との反応を試みたところ、非常に反応性が高く副反応もほとんど抑えられアミド体が得られることを認めた。この知見をもとにして、ピルロルに拡張しジアミンとの反応により、温和な条件下で容易に高分子量のポリアミドが得られることを見出した。

モデル反応

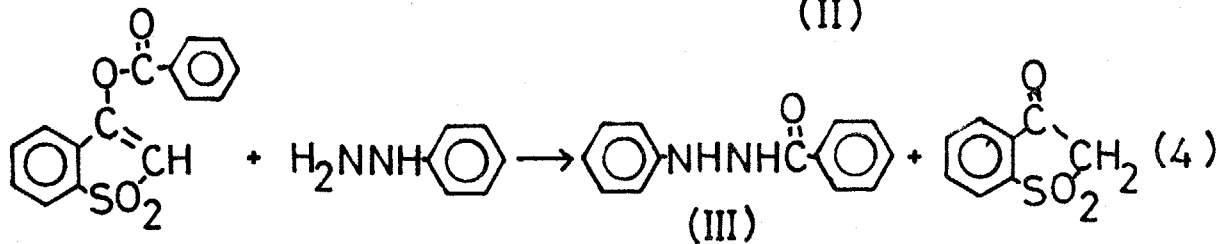
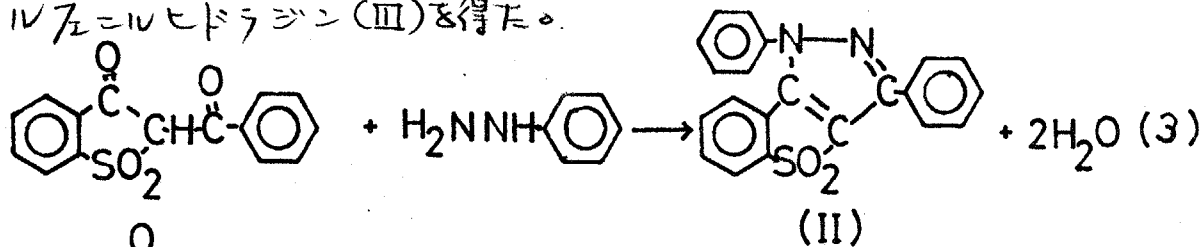
ポリマー合成に先立ち、モデル化合物を合成しポリマー合成に必要な反応条件の知見を得るために、アミン類との反応を行った。新規な活性モノエステルとして、3-(ベンゾイルオキシ)ベンゾチオフェン1,1-ジオキソド (BBDO) を脱酸剤としてトリエチルアミン (TEA) を用い、NMP中室温でHOBDOと塩化ベンゾイルとの反応により合成した。



BBDは上記のO-アシル体の他かにC-アシル体も考えられる。この両アシル体は元素分析では同じ値を示す、またAaron. Cohen等²⁴⁾によつて合成されたC-アシル体の融点とも比較的近い値を示すため、この構造決定はIRスペクトル及び化学的処理により行つた。生成物のIRスペクトルはカルボニルの吸収が 1750 cm^{-1} に1本だけ見られた。これは原料のHOBDOのケトンの吸収 1740 cm^{-1} より高い位置に出ている。これがC-アシル体であるとすれば、下に示すような互変異性が考えられ、これによつて原料母体HOBDOのケトンの吸収より低い位置にあはれると考へられる。

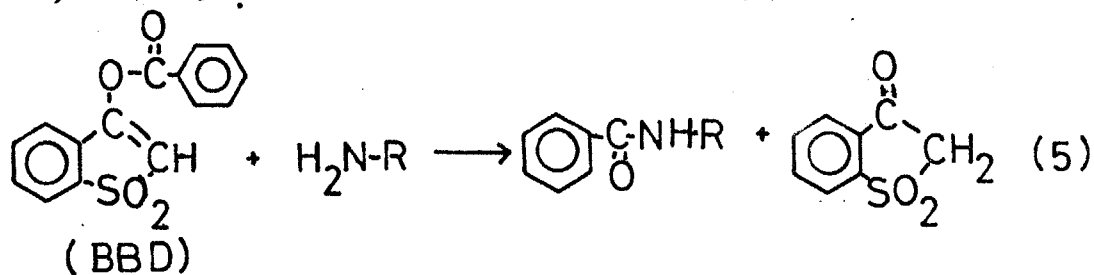


またAaron. Cohen等によつて合成されたC-アシル体はフェニルヒドラジンとの反応によつて次に示す(II)の化合物を作る。一方 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ で得たBBDとフェニルヒドラジンとの反応を行つたときは、(II)ではなく、定量的にN-ベンゾイルフェニルヒドラジン(III)を得た。


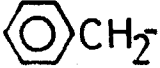


このことにより、明らかにO-アシル化合物であることが確認された。BBDのアミノリシスを室温下、テトラヒドロフラン(THF)、N-メチル-2

ニトロドロン(NMP)中で行った。結果を表(1)に示した。アミンとして脂肪族アミンであるベンジルアミンを用いた場合、両試薬中とも速く反応して速く反応は定量的にアミドが得られることがわかった。



表(1) BBDとアミンとの反応

Amine	Reaction condition			Yield(%)
	Solvent	Cat.	Time(min)	
	NMP	—	60	97
"	NMP	TEA	40	83
"	THF	—	3(day)	86
"	THF	TEA	2.3(day)	86
	NMP	—	1	99
"	THF	—	1	90

Reaction Temp. room temperature.

TEA . Triethyl Amine.

重縮合

トリエチルアミン(TEA)を触媒として、NMP中HOBBDとインフラル酸クロリドとの反応により、新規なモノマーとして、3,3'-インフラロイルジオキシビス(ベンゾチオフェン1,1'-ジオキシド)(IBBD)を合成した。重縮合はモデル反応に従ってジアミンとして、N-カキチレンジアミン(HMDA), m-キシリレンジアミン(MXDA), ビス(4-アミノフェニル)エーテル(ODA)を用いて溶液重合法により行った。

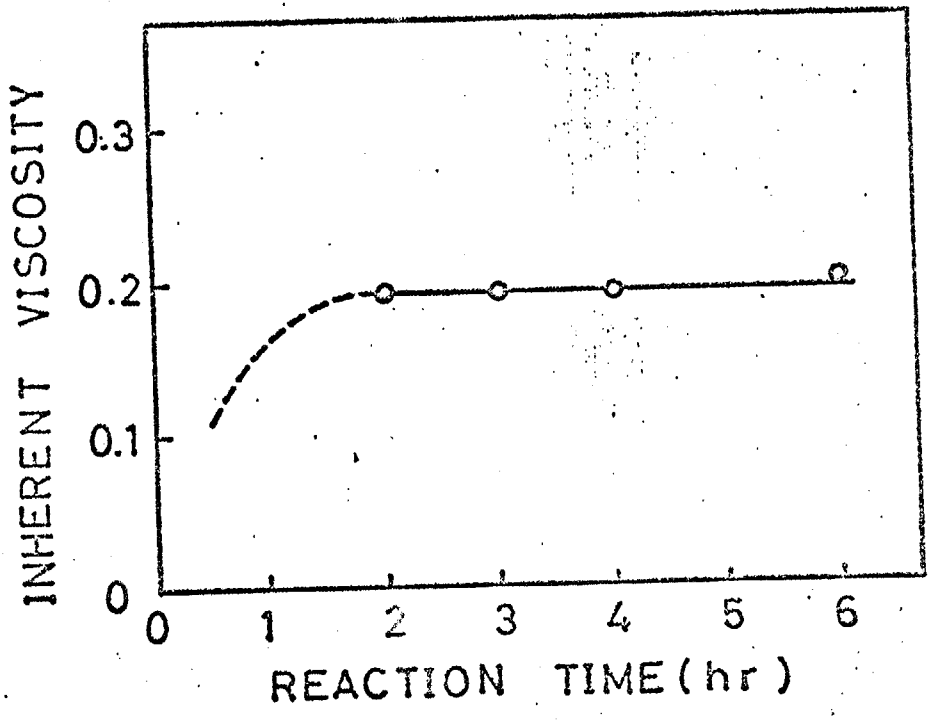


Figure 1. Polycondensation of IBBD with MXDA in NMP at room temperature.

表 2. IBBPとジアミンの重合によるポリアミド合成

Diamine	polycondensation ^{a)}			Polymer	
	Solvent	Cat	Time(day)	Yield(%)	$\eta_{inh}^b)$
$-(CH_2)_6-$	NMP	—	1	95	0.69
"	HMPA	—	1	99	0.22
$-CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	NMP	—	1	96	0.54
"	HMPA	—	3	99	0.16
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$	NMP	—	2	99	0.12
"	NMP	TEA	2	99	0.29

a) polycondensation was carried out with 2 mmol of reactants in 5 ml of the solvent.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in concentrated sulfuric acid at 30°C.

実験の部

原料の合成と精製

3-(ベンゾイルオキシ)ベンゾ4オフエン-1,1-ジオキシド (BB D)

3-ヒドロキシベンゾ4オフエン-1,1-ジオキシド (HOB D) は A.W.

Weston 等の方法²⁾により、アセトフェノンにクロルスルホン化さらには加水分解、閉環する³⁾ことにより、20%収率で合成した。

HOB D 10g を NMP 70 ml に溶解し、塩化ベンゾイル 7.72g (6.4 ml)

を冷却下滴下し、滴下後これにトリエチルアミン 2.66 ml を加える。

溶液はトリエチルアミンを加えるとともには不透明になり、徐々に溶液は、

緑色を帯びてくる。4時間攪拌後、500 ml の水中に注ぐ。生成した沈殿

物を回収、乾燥する。エタノールから再結晶。白色針状結晶、収量 11.5g

mp. 199-201 °C. IR. (KBr), $\nu_{C=O}$ 1760 cm^{-1} , ν_{SO_2} 1300 cm^{-1} ,

1180 cm^{-1} .

$C_{15}H_{10}O_4S$. 計算値. C, 62.93, H, 3.52
 実測値. C, 63.31, H, 3.55

BB D と フェニルヒドラジンの反応

BB D 0.287 g (1 mmol) を 30 ml 三角フラスコにとり、エタノール

10 ml を加えて BB D を溶かし、これにフェニルヒドラジン 0.108 g

を滴下する。1時間反応後、反応物を水にかきして生成した沈殿物を IR

で測定する。別途合成した、N-ベンゾイルフェニルヒドラジンと一致し

た。

3,3'-イソフタロイルジオキシド (ベンゾ4オフエン-1,1-ジオキシド)

(IBBD)

NMP 100 ml に 20.0 g (0.11 mol) の HOB D と 15.6 ml (0.11 mol)

のトリエチルアミンを加え、冷却下に 30 ml NMP に溶解した。11.15 g

(0.055 mol)の塩化イソフタロイルを滴下する。(5-10°C)。滴下終了後、5時間、室温で攪拌した後、1000 mlの水中に注ぐ。生成した沈殿物を立刻乾燥する。収率、25.0 g (92%)。ジオキサンから2回再結晶。白色針状晶。mp. 265-267°C。IR. (KBr),

$\nu_{C=O}$ 1760 cm^{-1} , $\nu_{S=O}$ 1300 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} .

$C_{24}H_{14}O_8S_2$. 計算値, C, 58.30, H, 2.85.
実測値, C, 57.94, H, 3.16.

ジアミン

ヘキサメチレンジアミンは、市販特級品をそのまま使用した。

m-キシリレンジアミン (MXDA, 昭和電工製) は、減圧蒸留して用いた。

ビス(4-アミノフェニル)エーテル (ODA, 住友化学製) は、テトラヒドロフランから再結晶して用いた。

溶媒

N-メチル-2-ピロリドン (NMP, 三菱化成工業製)、ヘキサメチルホスホルアミド (HMPA, 日本オイルシール工業製) は、それぞれ減圧蒸留により精製後、モレキュラーシーブ4Aで乾燥したものを使用した。

— モデル反応 —

ガンズアミド

NMP 5 ml に BBD (0.7158 g) を溶解し、これにアミン 0.23 ml を加えて室温で 60 分攪拌する。反応は均一な色を呈することなく進行する。反応終了後、反応液 300 ml 炭酸ナトリウム 1 N 溶液中に落とす。生成物を分離乾燥。収率、0.51 g (97%)。mp. 165-166°C.

(文)²⁰、mp. 162°C. IR. (KBr), ν_{NH} 3350 cm^{-1} .

$\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1} .

— 重合 —

IBBD と MXDA から の ポリ ア ミ ド 合 成

NMP 5 ml 中 に MXDA 0.272 g (2 mmol) を 溶 解 し、こ れ に IB
 BD 0.989 g (2 mmol) を 加 え る。混 合 物 を 室 温 で 24 時 間 攪 拌 後、
 5% 炭 酸 ナ ト リ ウ ム 水 溶 液 300 ml 中 に 注 ぐ。口 別、水 洗 後、了 セ ト 中
 で 還 流 後、乾 燥 す。収 量、0.513 g (96%) 折 数 粘 度 η_{inh} : 0.54
 (0.5g/dl 硫 酸 中 30°C) IR (7114) \sqrt{NH} 3280 cm^{-1} , \sqrt{C} = 0.1640 cm^{-1} .

2章3節 2-メルカプトベンゾアミドを活性エステルに用いる
ポリアミド合成

前節において、ケト-エノール互変異性を利用できるエステルがポリアミド合成に有用であることを示した。この節では、この考えを拡張し、チオール-チオン系に適用した。すなわちペプチド合成化学の分野では、2-ヒロジイルチオールエステルが有効であることが知られている。そこで類似構造のチオール基の隣に-C=N-基をもつチオール成分としてジギアミンなどとして容易に入手し得る2-メルカプトベンゾアミドについて検討したところ、有効なチオエステルになり得ることを認めた。更に、活性2-ベンゾアミドイルヒドロチオールエステルを合成し、ジギアミンとの反応により温和な条件下でポリアミドを得た。

モデル反応

各種チオールエステルとアミン類との反応は詳細に検討されているが、2-ベンゾアミドイルチオールエステルとの反応例はほとんどなく、ゆえに2-ベンゾアミドイルチオベンゾアミド (BTB) の反応例があり、アミンと140°Cで反応し、収率でベンズアミドが得られることが報告されている。そこで温和な条件下でのチオールエステル (BTB) のアミノ化リストについて、ポリアミド合成の可能性を知るために詳細に検討した。また反応性の比較の為に代表的なチオール成分として、S-p-ニトロチオベンゾアミド (NPTB) を合成し、アミン類との反応も行った。

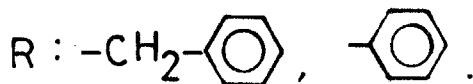
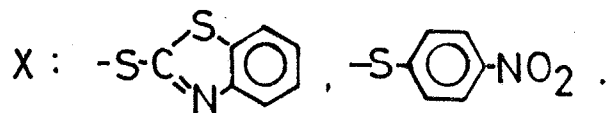
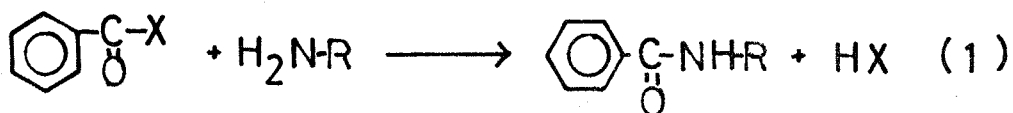


TABLE I

Model Reaction of Active Thiolesters with Amines^{a)}

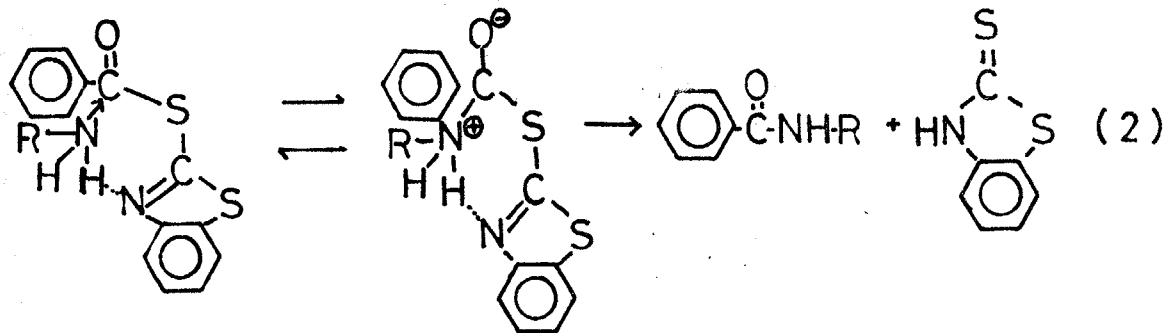
Thiolester	Amine	Reaction time	Product	
			Type ^{b)}	Yield, %
BTB	Benzylamine	10 min	I	93
BTB	Aniline	10 min	II	94
NPTB	Benzylamine	10 min	I	88
NPTB	Aniline	10 min	II	0
NPTB	Aniline	5 hr	II	28
NPTB	Aniline	12 hr	II	73
NPTB	Aniline	18 hr	II	84

a) Reaction was carried out with 2.5 mmole of the reactants in 5 ml of NMP at room temperature.

b) I: N-benzylbenzamide; II: benzanilide.

ベンジルアミン, アニリン等のアミンとα縮合反応を室温下, NMP中で行い, 結果を表(1)に示した。BTBは, 芳香族, 脂肪族アミン共に, 室温下非常に速く反応しほとんど10分以内に高収率で相当するα-アミドを与えた。一方, NPTBとアニリンの反応は反応完了までに24時間ほど要した。このことからBTBのアミン類に対する反応性はNPTBより非常に大きいことがわかった。

結論で述べたように, 活性アシル誘導体とアミン類との反応性は脱離する成分の酸性度と一定の相関関係がある。この考えをこの系に適用してみると, 2-メルカプトベンゾチアゾール (pKa: 7.6)は, p-ニトロフェノール (pKa: 5.1) より弱り酸でありながらより高い反応性をもつている。そこでこのエステルの高反応性の理由を式(2)に示すような協奏機構に求めた。



すなわち, チオールチオンの互変異性のかと共にアミノリシスの際のBTBの窒素原子の分子内一般塩基触媒作用が有効に働いておるためと考えた。

重合

新規な活性ジエステルとして, 塩基触媒にトリエチルアミン (TEA) を用い, テトラヒドロフラン (THF) 中 2-メルカプトベンゾチアゾールと相当するジアシルクロリドの縮合反応により, 2,2'-アジホイルジチオビスベンゾチアゾール (ADBB) と 2,2'-イソフタロイルジチオビスベンゾチアゾール (IDBB) を合成した。同様に p-ニトロフェノールとイソフタロイルクロリドとの反応により, S,S'-ジ-p-ニトロフェニル

TABLE II

Polycondensation of Active Di-thiolesters with Diamines^{a)}

Di-thiol- ester	Diamine	Solvent	Conditions		Polymer		Appear- ance
			Temp, °C	Time, day	Yield, %	$\eta_{inh}^b)$	
ADBB	HMDA	DMAc	20	1	90	0.67	P
ADBB	HMDA	NMP	20	1	95	0.55	G
ADBB	HMDA	HMPA	20	1	96	0.69	S
ADBB	HMDA	DMSO	20	1	95	0.42	P
ADBB	MXDA	NMP	20	1	99	0.52	P
ADBB	MXDA	HMPA	20	1	99	0.42	S
ADBB	MDA	NMP	20	1	99	0.98	S
ADBB	ODA	NMP	20	1	99	1.20	G
ADBB	ODA	NMP+H ₂ O ^{d)}	20	1	99	1.34	G
ADBB	ODA	HMPA	20	1	99	0.74	S
IDBB	HMDA	DMF	20	2	99	0.40	P
IDBB	HMDA	NMP	20	2	95	0.45	P
IDBB	HMDA	HMPA	20	2	99	0.35	S
IDBB	HMDA	HMPA	60	1	95	0.54	S
IDBB	HMDA	DMSO	20	2	97	0.35	P
IDBB	MXDA	NMP	20	2	96	0.26	P
IDBB	MDA	NMP	20	2	97	0.46	P
IDBB	MDA	HMPA	20	2	99	0.69	S
IDBB	ODA	DMF	20	2	99	0.49	S
IDBB	ODA	NMP	20	2	98	0.81	S
IDBB	ODA	NMP	60	1	97	0.59	S

-continued-

TABLE II

-continued-

IDBB	ODA	HMPA	20	2	99	0.61	S
IDBB	ODA	DMSO	20	2	98	0.57	S
DNDI	HMDA	NMP	20	1	96	0.94	P
DNDI	ODA	HMPA	20	2	97	0.54	P

- a) Polymerization was carried out with 2.5 mmole of the reactants at the concentration of 20 wt-% in the solvent.
- b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in concentrated sulfuric acid at 30°C.
- c) Appearance of the polymerization mixture: G, apparent gelation; P, polymer precipitation; S, homogeneous solution.
- d) To the reaction mixture was added 5 mmole of water.

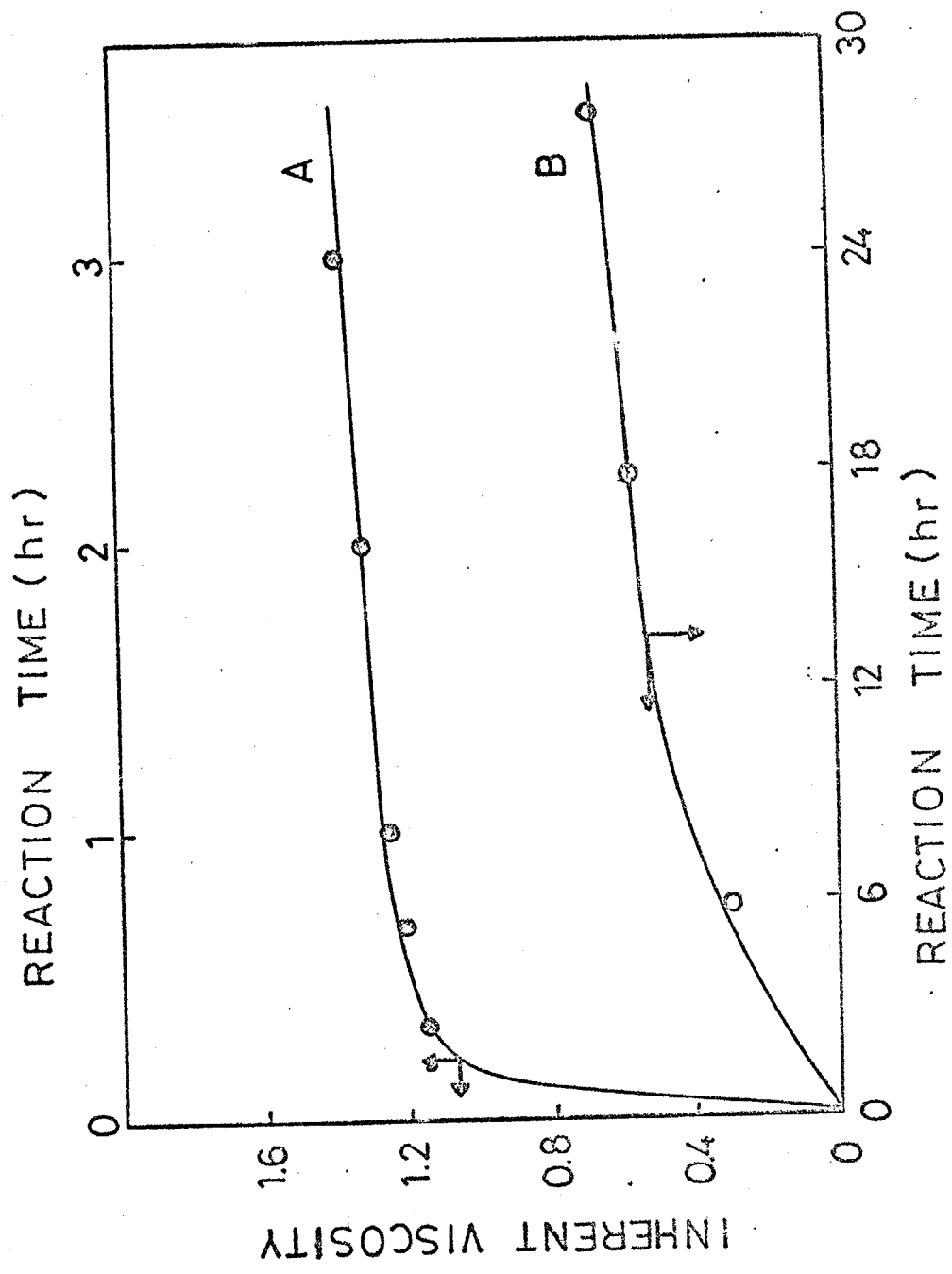


Fig. 1. Polycondensation of active di-thioesters with ODA in HMPA at room temperature: (A) reaction of ADEB; (B) reaction of BNJI.

Fig. 1.

い一致を示した。一般的に、ポリマーを十分に溶解する非プロトン性極性溶媒中で反応させると、芳香族ジアミン類から也容易に高分子量のポリアミドが容易に得られた。一方いくつかの例外はあるが、同じ重合溶媒中で脂肪族ジアミンとの重合の場合一般に収率を上げ、低分子量のポリアミドしか得られなかった。一般的に、重合混合物中へ水を加えると、低分子量のポリマーしか得られなかったが、ベンゾチアミルジチオールエステルとジアミンの重合系においては、何の害もみられず高分子量のポリアミドが容易に得られた。更にベンゾチアミルジチオールエステルの顕著な反応性は、ADBBとHMDAとの界面重合においてみられた。

すなわち、塩基として、炭酸ナトリウムを用い、室温下でクロロホルム系で界面重合を行つたところ、15分間で比較的高分子量のポリアミドを得た。活性ジエステルからの界面重合によるポリアミド合成はじめて成功した例である。

以上のようにベンゾチアミルジチオールエステルは、非常に温和な条件下で容易にジアミン類と反応して高分子量のポリアミドを与えた。更に、これら活性エステルは、水分に対して安定でかつ結晶性があるので、取扱いが容易であるなどの利点をもつ。

実験の部

原料の合成と精製

2-ベンゾイルチオベンゾチアゾール (BTB)

収率 94%. mp. 130-131°C. (文)²⁸⁾ mp. 129-131°C.
IR. (KBr). $\nu_{C=O}$. 1675 cm^{-1} .

S-p-ニトロフェニルチオベンゾチアゾール (NPTB)

収率 62%. mp. 129-130°C. (文)²⁹⁾ mp. 123.7°C.
IR. (KBr). $\nu_{C=O}$. 1670 cm^{-1} .

2,2'-アジホイルジチオビスベンゾチアゾール (APBB)

33.5 g (0.18 mol) のアジピン酸クロリドをテトラヒドロフラン 500 ml に溶解し、61.0 g (0.36 mol) の 2-メルカプトベンゾチアゾールの 500 ml テトラヒドロフラン溶液と混合する。この溶液に、10-15°C で 55 ml (0.39 mol) のトリエチルアミンを滴下する。滴下終了後、10分間更に攪拌する。反応溶液を 1000 ml の水中に注ぎ、生成した沈殿物を、ろ別、乾燥する。収量、25.7 g (93%)。酢酸エチルより再結晶。淡黄色。mp. 132-134°C. IR. (KBr). $\nu_{C=O}$. 1700 cm^{-1} .

$C_{20}H_{16}N_2O_2S_4$. 計算値. C, 54.02%, H, 3.63%, N, 6.30%.
実測値. C, 53.96%, H, 3.63%, N, 6.27%.

2,2'-イソフタルイルジチオビスベンゾチアゾール (IDBB)

14.0 ml (0.1 mol) のトリエチルアミンの存在下は、テトラヒドロフラン 500 ml 中、10.1 g (0.05 mol) イソフタル酸クロリドと 16.7 g (0.1 mol) の 2-メルカプトベンゾチアゾールを反応させ、常法により生成物を単離する。アセトンで十分に洗浄する。淡黄色粉末。mp. 240-242°C. 収量、21.7 g (94%)。IR. (KBr). $\nu_{C=O}$. 1660 cm^{-1} .

$C_{22}H_{12}N_2O_2S_4$. 計算値. C, 56.89%, H, 2.60%, N, 6.03%.
実測値. C, 57.22%, H, 2.76%, N, 5.85%.

S,S'-ジ(p-ニトロフェニル)ジチオイソフタレート(DNPI)

200 ml 四塩化炭素中に 6.0 g (0.03 mol) のイソフタル酸クロリドを溶解し、室温下、12.5 g (0.07 mol) の p-ニトロチオフェノールの Na 塩を溶解した 300 ml 水中に激しく攪拌しながら滴下する。滴下終了後、更に 1 時間攪拌を続ける。生成した沈殿物を回収、乾燥する。

収量. 17.5 g, アセトンから二回再結晶、白色針状晶、mp. 169-171°C.

IR. (KBr), $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$. 計算値. C, 54.59%, H, 2.75%, N, 6.36%.
 実測値. C, 54.08%, H, 2.46%, N, 6.50%.

ジアミン

1,4-ヘキサメチレンジアミン (HMDA) は試薬特級品をこの子で使用した。

m-キシリレンジアミン (MXDA, 昭和電工製) は、使用前に減圧蒸留して用いた。

ビス(4-アミノフェニル)メタン (MDA), ビス(4-アミノフェニル)エーテルは、それぞれベンゼン、テトラヒドロフランから再結晶して用いた。

溶媒

ジメチルホルムアミド (DMF), N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc),

N-メチル-2-ピロリドン (NMP, 三菱化成工業製), N-メチル

ホルムアミド (HMFA, 日本オイルミール製), ジメチルスルホキシド

(DMSO) は、それぞれ減圧蒸留し、4A のモレキュラーシーブを入れ

乾燥して用いた。他の試薬は、市販品をこの子で使用した。

— モデル反応 —N-ベンジルベンズアミド

NMP 5 ml に 0.648 g の NPTB を溶解し、これに 0.28 ml (2.5 mmol)

のベンジルアミンを加え、10 分間攪拌する。混合液を 1% 炭酸ナトリウム

水溶液 500 ml 中に注ぐ。生成した沈殿物を口別。乾燥する。

収量、0.465 g (88%)、mp. 106 ~ 107°C (文)¹⁹⁾ 105 ~ 108°C

IR. (KBr)、 ν_{NH} 、3360 cm^{-1} 、 $\nu_{C=O}$ 、1640 cm^{-1} 。

アズアニリド

NMP 5 ml に 0.678 g (2.5 mmol) の BTB と 0.23 ml (2.5 mmol)

のアニリンを加え、室温で 10 分間攪拌する。常法により生成物を単離す

る。収量、0.464 g (94%)、mp. 163 ~ 164°C (文)²⁰⁾

mp. 162°C、IR. (KBr)、 ν_{NH} 、3300 cm^{-1} 、 $\nu_{C=O}$ 、1660 cm^{-1} 。

— 重合 —

低温溶液重合法による IDBB と ODA からのポリアミド合成

NMP 6.5 ml に ODA 0.500 g (2.5 mmol) を溶解し、これに、

1.102 g (2.5 mmol) の IDBB を一度に加え、室温で攪拌する。毛

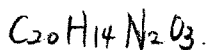
1マ-の溶解と共に溶液は次第に粘性を帯びる。24 時間後、500 ml の

1%炭酸ナトリウム水溶液に注ぐ。フレークスを口別後、熱水で洗い、

120°C で乾燥する。収量、0.809 g (98%)、対数粘度、 η_{inh} : 0.81

(0.5 g/dl、硫酸中、30°C)、IR. (フィルム)、 ν_{NH} 、3280 cm^{-1} 、

$\nu_{C=O}$ 、1650 cm^{-1} 。



計算値、C. 72.72%, H. 4.27%, N. 8.88%。

更測値、C. 73.04%, H. 4.01%, N. 8.11%。

低温溶液重合法による DNDI と HMDA からのポリアミド合成

NMP 5.6 ml に 0.291 g (2.5 mmol) の HMDA と 1.102 g

(2.5 mmol) の DNDI を加え、室温で 24 時間攪拌する。重合初期に

溶液は赤色になり、ポリマ-がだんだん沈殿してくる。ポリマ-を炭酸ナ

トリウム水溶液中に注ぎ分離する。黄色のポリマ-を口別し、熱水で洗浄

した後、アセトン中で再注後、乾燥する。

収量. 0.606 g (96%) 対数粘度 η_{inh} : 0.94 (0.5g/dl 硫酸中 30°C)

IR (71164) ν_{NH} 3300 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1}

$C_{14}H_{18}N_2O_2$	計算値	C. 68.26%	H. 7.36%	N. 11.39%
	実測値	C. 67.88%	H. 7.46%	N. 11.01%

界面重合による ADBB と HMDA からの ポリイミド合成

150 ml の水に 1.74 g (15 mmol) の HMDA と 3.50 g (33 mmol) の炭酸ナトリウムを溶解し、ミキカーで激しく攪拌する。この水に 150 ml の 70% 水溶液に 6.67 g (15 mmol) の ADBB を溶かし、一度に加える。15 分間攪拌した後、ポリマーを分離し、水、メタノールで洗浄する。次に、120 °C 乾燥する。収量、2.80 g (82%)。対数粘度、 η_{inh} : 0.61

(0.5g/dl) 硫酸中 30°C) IR (71164) ν_{NH} 3300 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1}

$C_{12}H_{22}N_2O_2$	計算値	C. 63.68%	H. 9.80%	N. 12.30%
	実測値	C. 63.77%	H. 9.55%	N. 11.83%

2章4節 オキシムを活性エステルに用いるポリアミドの合成

前節まで活性エステルの合成に酸性度の高いアルコール成分を用いることにより、容易にアミド形成ができることを明らかにしてきた。その際、更に、分子内塩基触媒作用をもつ、すなわち、アミンの末核攻撃を受けるときに、アルコール成分中のハテロ原子がアミン水素を受容してゐると考えられる一種の bi functional なエステルが有効であることもわかってきた。ペアキド化学の分野において、アミノ酸のオキシムエステルが容易にベンジルアミンと反応して相当するアミドを与えることが Losse³⁰⁾等によって報告されてゐる。以上のことから、フェニルに近しい酸性度を有するオキシムをポリアミド生成反応における脱離成分として利用することを考えた。そして、ビス(0-アシルオキシム)とジアミンの重縮合を試みた結果、温和な条件下で容易にポリアミドが得られることを認めたと。

モデル反応

重縮合に先立って、0-ベンゾイルオキシムとアミンの反応性について検討を加え、重縮合時における反応条件設定の目安とした。0-ベンゾイルオキシムとして、置換基の異なる三種のオキシム、すなわち、0-ベンゾイルベンゾアルデヒドオキシム(BBA)、0-ベンゾイルアセトフェノンオキシム(BAP)、0-ベンゾイルベンゾフェノンオキシム(BBP)を合成した。これらのアシルオキシムとベンジルアミン、アニリンとの反応を、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、テトラヒドロフラン(THF)、エタノール等の溶媒中で行った。

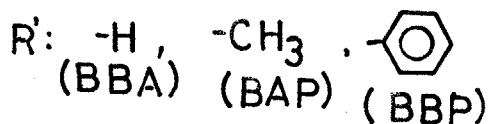
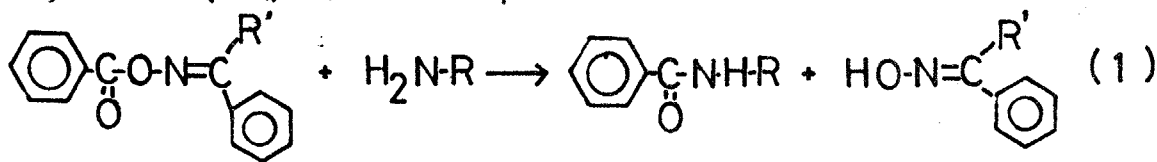


Table 1. Reaction of O-benzoyloximes with amines

Benzoyl- oxime	Amine	Reaction condition ^{a)}			Product	
		Solvent	Temp. (°C)	Time (hr)	Type	Yield (%)
BBA	Benzylamine	NMP	20	20	I	80
BBA	Benzylamine	THF	20	23	I	87
BBA	Benzylamine	Ethanol	20	28	I	80
BBA	Aniline	NMP	80	72	II	76
BAP	Benzylamine	NMP	20	24	I	84
BAP	Benzylamine	THF	20	32	I	93
BAP	Benzylamine	Ethanol	20	7	I	85
BAP	Aniline	NMP	80	96	b)	-
BBP	Benzylamine	NMP	20	23	I	94
BBP	Benzylamine	THF	20	31	I	98
BBP	Benzylamine	Ethanol	20	6	I	95
BBP	Aniline	NMP	80	96	b)	-

a) Reaction was carried out with 2.5 mmol of the reactants in 5 ml of the solvent.

b) The O-benzoyloxime was recovered.

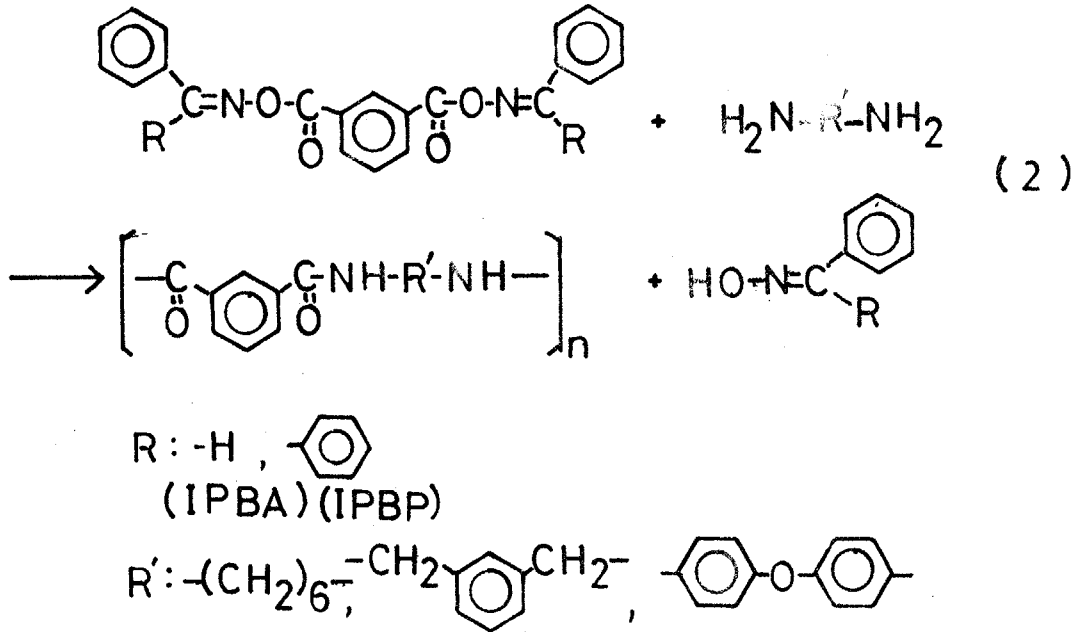
反応の進行状況は赤外吸収スペクトル(IR)によつて追跡し、 1740cm^{-1} 付近に存在するアシルオキシムのカルボニル特性吸収帯の消失した時刻をもつて反応の終息とした。得られた結果を表(1)に示した。

三種のアシルオキシムとベンジルアミンの縮合は、室温下で進行し、いかなる場合にも高収率でN-ベンジルベンズアミド(II)を生成した。そこでBBAを除く二種のアシルオキシムの反応では、溶媒としてエタノールを用いると縮合が促進されることを認めた。この結果については、SN2型の反応は、脱離基に対する溶媒和によつて促進される場合が多いことにより、脱離するアシルオキシムのエタノールの溶媒和が大きな役割を果していると思われる。一方、アニンとの反応においては、NMP中、 80°C でBBAのみが縮合してベンズアニリド(III)を与えた。これらの反応結果を総括すると、三種のO-ベンゾイルオキシムの反応性は、大きな傾向として、 $BBA > BBP \geq BAP$ の順に存在していると思われる。

三種のオキシムの酸性度(pKa)は、ベンズアルデヒドオキシムが³¹⁾10.6、アセトフェノンオキシムが³²⁾11.4、ベンゾフェノンオキシムが³³⁾11.2と報告されている。これらの数値を利用すると、「酸性度の高い脱離基からなるアシル誘導体ほど、求電子反応性が大きい」とする原則が本反応においても当てはまるようである。なお、一般によく知られているように、エステルの $\nu_{C=O}$ と求電子反応性の相関関係からこれら三種のアシルオキシムの相対反応性を議論することは、これらの $\nu_{C=O}$ がかなり $1750\text{cm}^{-1} \sim 1740\text{cm}^{-1}$ に存在することから、実質的にできなかつた。

重縮合

重縮合に適した O,O' -イソフタロイルビスオキシムとして、イソフタロイルクロリドと相当するオキシムの縮合により、 O,O' -イソフタロイルビス(ベンズアルデヒドオキシム)、(IPBA)、と O,O' -イソフタロイルビス(ベンゾフェノンオキシム)、(IPBP) を合成した。ビス(4-アシルオキシム)とジアミンの重縮合は、 N -メチル- π -ピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ヘキサメチレンホルトリアミン(HMTA)、 m -クレゾールなどを用いる溶液重縮合法により、行った。この重縮合により、オキシムを脱離してポリアミドを生成する。



ジアミンとして、ヘキサメチレンジアミン(HMDA)、 m -キシリレンジアミン(MXDA)、ならびに芳香族のビス(4-アミノフェニル)エーテル(OBA)を使用した。図(1)に生成ポリマーの対数粘度を尺度とした、ビス(4-アシルオキシム)とHMDAの重縮合速度曲線を示した。IPBP(DMSO中)ならびにIPBA(NMP中)のいずれの重縮合系においても、室温で1日反応を続けるとポリマーが沈殿として析出してきたとして、この時点で重縮合の大部分が終了していることが明らかとなった。この結果をもとにして、以下の重縮合においては反応時間を十分に長く

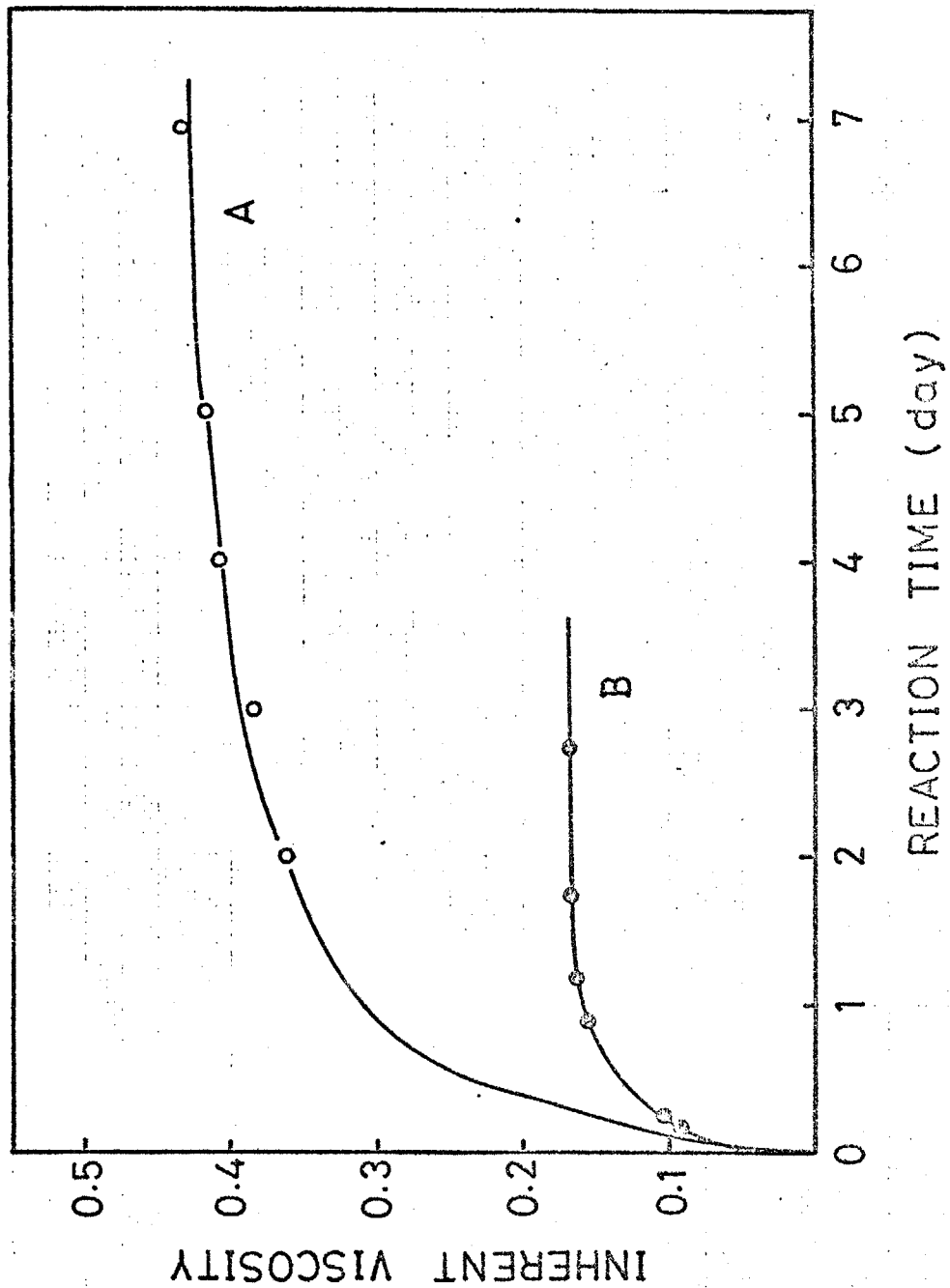


Fig.1. Polycondensation of isophthaloylbisoximes with HMDA at room temperature : A, reaction of IPBP in DMSO ; B, reaction of IPBA in NMP.



Table 2. Polycondensation of O,O'-isophthaloylbis-oximes with diamines

Monomer	Diamine	Polycondensation ^{a)}			Polymer	
		Solvent	Temp. (°C)	Time (day)	Yield (%)	$\eta_{inh}^b)$
IPBA	HMDA	NMP	20	3	99	0.18
IPBA	HMDA	DMSO	20	3	96	0.16
IPBA	HMDA	HMPA	20	3	99	0.08
IPBA	HMDA	<u>m</u> -Cresol	20	3	92	0.11
IPBA	MXDA	DMSO	20	3	92	0.12
IPBA	MXDA	HMPA	20	3	98	0.09
IPBA	ODA	DMSO	80	3	91	0.14
IPBA	ODA	HMPA	80	3	95	0.14
IPBP	HMDA	NMP	20	4	99	0.38
IPBP	HMDA	DMSO	20	4	99	0.56
IPBP	HMDA	HMPA	20	4	99	0.14
IPBP	HMDA	<u>m</u> -Cresol	20	4	98	0.16
IPBP	MXDA	DMSO	20	4	91	0.25
IPBP	MXDA	HMPA	20	4	92	0.28
IPBP	ODA	DMSO	80	4	c)	-
IPBP	ODA	<u>m</u> -Cresol	80	4	c)	-

a) Polycondensation was carried out with 2.5 mmol of the reactants in 5 ml of the solvent.

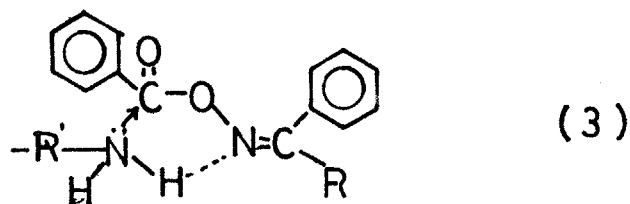
b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in concentrated sulfuric acid at 30°C.

c) The monomer was recovered.

の4日にとつた。11<>の重合の結果を表(2)にまとめて示した。
 これによると、使用した重合溶媒の中では、DMSOとNMPが比較的
 良好な結果をよえることがわかつた。ジアミンの成分に脂肪族を用いると、
 IPBPからは室温条件下で対数粘度が0.6までの比較的高分子量のポリ
 アミドが得られたが、一方、IPBAからは対数粘度が0.2程度の低重合
 体しか得られなかつた。芳香族ジアミンを用いた場合には、IPBAのみが
 80℃で反応し、低分子量ながらポリアミドを生成した。これらの重合結
 果は、モデル反応の結果とかなりよく対応している。すなわち、IPBAは
 IPBPにくらべて、芳香族ジアミンと反応し得る程度に活性であるが、
 高重合体を得るモノマーとしてはむしろ不適当である。このようにIPBP
 の方が活性がせせ低いにも関わらず、高重合体を与える理由については
 明らかでない。以上のようにして得られたポリマーが期待したポリアミ
 ドであることは、IRスペクトル分析より確認した。すなわち、生成ポリ
 マーのIRは、別途合成して得た基準試料のIRとよく一致しており、
 3300cm^{-1} (ν_{NH}) と $1650\sim 1640\text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$) にアミドの特性吸収
 が認められた。

つぎに、ビス-0-アシルオキシムの反応性をエミト理解するために、オ
 キシムよりせせ酸性度の高いフェニル ($\text{pK}_a: 10.0$) のエステルとアシ
 ルオキシムの反応性を比較した。ジアミン誘導体のIRを調べると、イン
 フラレッドジフェニルエステルの $\nu_{\text{C=O}}$ は $1730\sim 1720\text{cm}^{-1}$ に存在するの³³⁾
 に対して、ここで使用した0,0'-インフライルビスオキシムの $\nu_{\text{C=O}}$ は
 $1750\sim 1740\text{cm}^{-1}$ にみられる。エステル酸素の隣接位に存在する原子、
 すなわち窒素と炭素の誘起効果の大小(電気陰性度の差に基づく)を考
 へれば、これらの数値は妥当であり、高濃数側は $\nu_{\text{C=O}}$ を $t > 0, 0'$ -インフ
 ライルビスオキシムの方がジフェニルエステルよりも基準試料に対して高
 反応性であると結論するこができる。さらに、ビス-0-アシルオキシ

4が二のように高活性であるのは、重合会に際して、トシルオキシシムン窒素がアミンの水素と水素結合して、次に示す中間体を経由すること(分子内塩基触媒)も相率的に効いてゐるからであると考えられる。



果 酸 の 部

原料の合成と精製

0-ベンゾイルオキシムの合成

0-ベンゾイルベンズアルデヒドオキシム (BBA), 0-ベンゾイルアセトフェノンオキシム (BAP), 0-ベンゾイルベンゾフェノンオキシム (BBP) は、それぞれ、BradyとMchughの方法³⁴⁾を参考にし、ベンズアルデヒドオキシム³⁵⁾、アセトフェノンオキシム³⁶⁾、ベンゾフェノンオキシム³⁷⁾と塩化ベンゾイルを縮合させて合成した。

BBA, 白色柱状結晶 (メタノールから), mp. 102-104°C (文)³⁸⁾

101-102°C, IR $\nu_{C=O}$, 1740 cm^{-1} .

BAP, 白色粒状結晶 (n-ヘキサンから), mp. 102-103°C (文)³⁹⁾

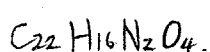
100-102°C, IR $\nu_{C=O}$, 1750 cm^{-1} .

BBP, 白色針状結晶, (n-ヘキサンから), mp. 102-104°C,

(文)⁴⁰⁾, 101°C, IR $\nu_{C=O}$, 1750 cm^{-1} .

0'-イソフタロイルビス (ベンズアルデヒドオキシム) (IPBA)

フラスコにベンズアルデヒドオキシム 22.7g (0.60 mol) をとり、ピリジン 400 ml を加えて溶解させる。この溶液を氷水浴で冷却し、かき混ぜながら塩化イソフタロイル 60.9g (0.30 mol) を少しずつ加える。添加終了後室温にもどし、さらに24時間かき混ぜを続ける。反応混合物を、水 1500 ml 中に投じて生成物を沈殿させる。これを吸引口別し、よく水洗した後 60°C で減圧乾燥する。エタノールから再結晶すると、白色針状結晶が得られる。収量, 36.9g (31%), mp. 168-170°C. IR (KBr), $\nu_{C=O}$ 1740 cm^{-1} .



計算値, C, 70.96%, H, 4.33%, N, 7.52%.
 実測値, C, 71.28%, H, 4.37%, N, 7.55%.

0,0'-イソフタロイルビス(ベンゾフェノンオキシム) (IPBP)

ベンゾフェノンオキシム 78.5 g (0.40 mol) をテトラヒドロフラン (THF) 400 ml に溶解し、トリエチルアミン 55.3 ml (0.40 mol) を加える。これを氷水浴で冷却する。この溶液中に冷却下にかき混ぜながら、二塩化イソフタロイル 40.6 g (0.20 mol) を THF 200 ml に溶解した溶液をゆっくりと滴下する。滴下終了後、室温において 24 時間反応を続ける。この反応混合物を水 1500 ml 中に投じて生成物を分離する。これを、いったん乾燥後、酢酸エチルから再結晶すると白色柱状結晶が得られる。

収量 73.1 g (69%)。mp. 185-186 °C, IR(KBr) $\nu_{C=O}$ 1750 cm^{-1}

$C_{34}H_{24}N_2O_4$ 計算値 C. 77.85%, H. 4.61%, N. 5.34%
 実測値 C. 78.15%, H. 4.44%, N. 5.01%

了ミンおよびジ了ミン

ベンジル了ミンは市販試薬特級品をそのまま使用し、アニリンは減圧蒸留により精製して用いた。ヘキサメタレンジ了ミン (HM DA) は特級試薬をそのまま重縮合に供した。m-キシリレンジ了ミン (MX DA, 昭和電工製) は使用前に減圧蒸留精製したものを使用した。ビス(4-了ミノフェニル)エーテル (OPA, 住友化学工業製) は THF から再結晶したものを使用した。

— 溶媒 —

THF とエタノールは市販一級品をそのまま使用した。N-メチル-2-ピロリドン (NMP, 三菱化成工業製)、ジメチルスルホキシド (DM SO) ヘキサメチルホスホルアミド (HMPA, 日本オイルシール工業製)、m-クレゾールは、それぞれ、減圧蒸留により精製後、モレキエラーシープ 4A で乾燥したものを使用した。

0-ベンゾイルオキシムとアミンの反応

典型的な反応例を、下記に示す。なお、各種条件下における反応結果は、表(1)にまとめて示す。

N-ベンジルベンズアミド (I)

フラスコに BBP 0.751g (2.5 mmol) をとり、NMP 5ml を加えて溶解させる。この中にベンジルアミン 0.27g (2.5 mmol) を加えて、室温にかきまぜて反応させる。23 時間反応後、溶液を水 300 ml 中に投ずる。析出した沈殿物をろ別し、乾燥する。この中の中には、目的とする生成物のほか、縮合反応により脱離したベンゾフェノンオキシムが含まれている。この混合物から四塩化炭素を用いて生成物を抽出し、抽出液を蒸発させ、生成物を分離した。

粗収量、0.49g (94%)、mp. 104-105°C (文)¹⁹⁾ 105-106°C. IR (KBr) ν_{NH} , 3300 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$, 1640 cm^{-1} .

ベンズアニリド (II)

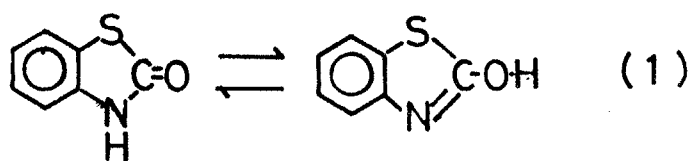
BBA 0.563g (2.5 mmol) を NMP 5ml に溶解し、これにアニリン 0.24g (2.5 mmol) を加えて、80°C で 3 日間かきまぜを続ける。反応液を 4% 水酸化ナトリウム水溶液 300 ml 中に投じ、析出物をろ別、水洗し乾燥する。粗収量、0.40g (81%)、mp. 161-162°C. (文)²⁰⁾ 162°C. IR (KBr) ν_{NH} , 3300 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$, 1640 cm^{-1} .

重合

所定のジアミン (2.5 mmol) を所定の溶媒 5ml に溶解させる。これに所定のイソフタロイルビスオキシム (2.5 mmol) を加えて、所定温度で所定時間かきまぜ、重縮合させる。得られた溶液 (場合によっては、ポリマー沈殿を含む不均一溶液) をアセトン 300ml 中に投じ、ポリマーを分離する。これをアセトンでよく洗浄した後、乾燥する。得られたポリマーの対数粘度 η_{inh} は 0.5g/dl 濃硫酸中、30°C で測定する。

2章5節. ベンゾチアゾロンを活性アミドに用いるポリアミドの合成

2章3節において、チオール-チオンの互変異性をもつジチオールエステルから過剰存在条件下で容易に高分子量のポリアミドが得られることがわかった。そこで同じ考え方に立て、2-ベンゾチアゾロンをアルコール成分とする活性エステルを合成すれば、同様に有用なポリアミドのモノマーになり得ると考えた。



そこで、2-ベンゾチアゾロンと塩化ベンゾイルの反応により、2-ベンゾイルオキシベンゾチアゾールの合成を試みたところ、目的物は得られずかわりにN-ベンゾイル-2-ベンゾチアゾロンが得られた⁴¹⁾。そこでこれとアミンとの反応を行ったところ、非常に反応性が高く、有効な活性アミドになることがわかった。そこで、モノマーとして、N,N'-ジアルキル-2-ベンゾチアゾロンを合成し、ジアミンとの縮合反応によるポリアミド合成を行った。

モデル反応

N-アシルイミダゾール⁴²⁾や他のヘテロ環アミド⁴³⁾⁴⁴⁾は、アミノリシスによりN-置換アミドを与えることが知られているが、N-ベンゾイル-2-ベンゾチアゾロン (BBT) の反応性⁴¹⁾については知られていない。そこで、各種アミンとBBTの反応について検討を行った。

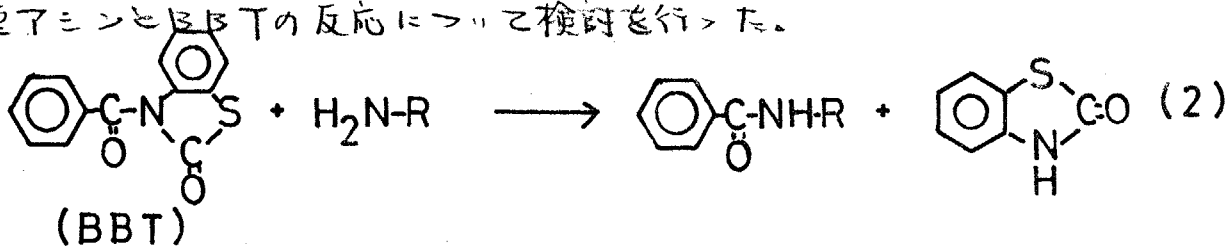


TABLE I

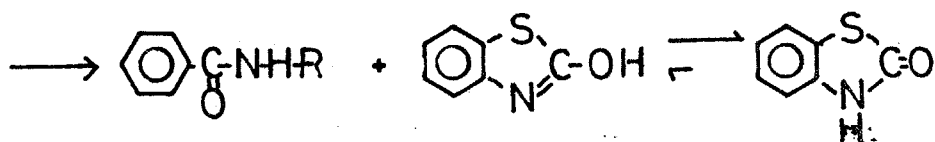
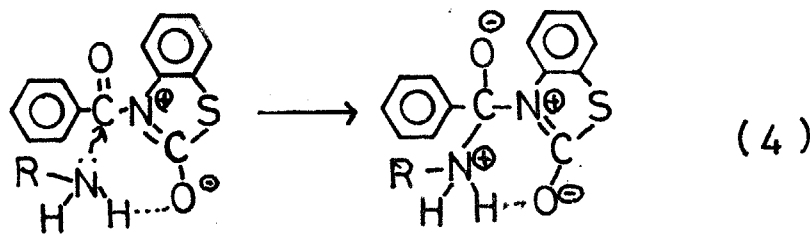
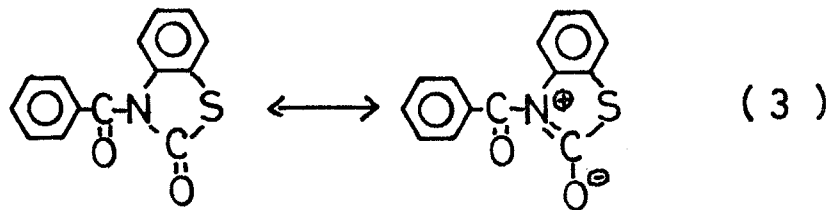
Model Reaction of N-Benzoyl-2-benzothiazolone with Amines^{a)}

Amine	Reaction conditions		Product	
	Solvent	Time	Type	Yield, %
Benzylamine	THF	30 min	I	90
Benzylamine	NMP	30 min	I	94
Aniline	THF	30 min	II	5
Aniline	THF	3 hr	II	46
Aniline	THF	17 hr	II	79
Aniline	THF	24 hr	II	91
Aniline	NMP	24 hr	II	87

a) Reaction was carried out with 2.5 mmole of the reactants in 5 ml of the solvent at room temperature.

アミンとの反応は、室温下、テトロセドロフラン (THF) や N-メチル-2-ピロリドン (NMP) のような溶媒を用いて行った。結果を表(1)に示した。その結果 BBT はベンジルアミンと室温下、比較的短時間で、N-ベンジルベンズアミド (I) を高収率で与えることができた。一方アニリンとも約 1 日で定量的に反応し、ベンズアニリド (II) を与えた。このように BBT のアミノリシスは容易に起り、アリアミド合成に利用できることができた。この高反応性について以下の考察を行った。

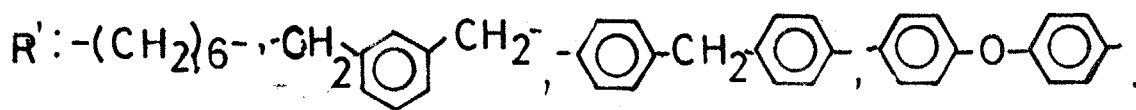
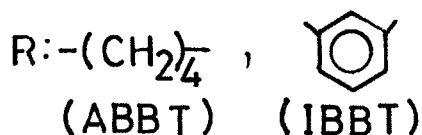
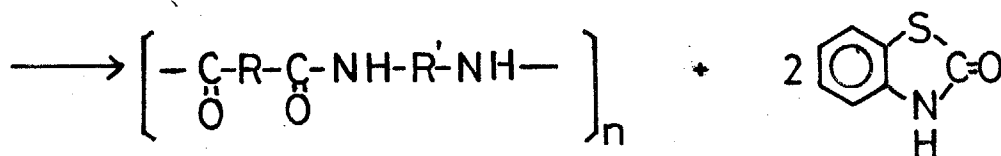
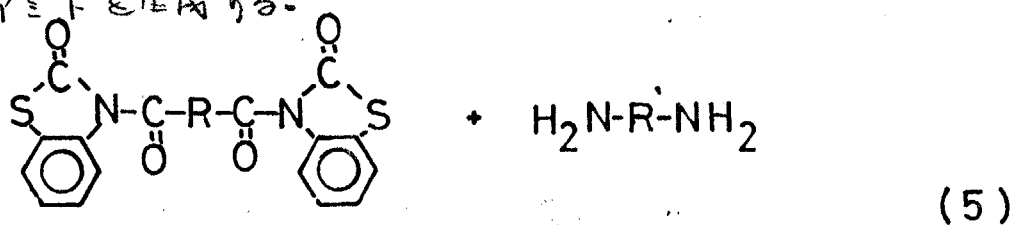
すなわち、式(3)、(4) に示すように BBT はベンゾチアゾロン単位の擬芳香族性による共鳴安定化構造が考えられ、窒素原子に隣接したアシル基へのアミンの求核攻撃を容易にしていると考えられる。更にベンゾチアゾロンの分子内塩基触媒作用によっても反応は促進されると考えられる。



このように、N-アシル-2-ベンゾチアゾロンの高い反応性は、アシル基の活性化とともに、ベンゾチアゾロンの良い脱離性に基づいておこると考えられる。

重 合

酸受容剤としてトリエチルアミン(TEA)を用い、2-ベンゾチアゾロンとジアルキルクロリドとの縮合反応により、新規な活性ビスアミドモノマーとして、*N,N'*-アジポイルビス(2-ベンゾチアゾロン)(ABBТ)と*N,N'*-イソフタロイルビス(2-ベンゾチアゾロン)(IBBT)を合成した。このようにして合成したジアルキルビスベンゾチアゾロンと各種ジアミンとの縮合反応は式(5)に従って、2-ベンゾチアゾロンの脱離を行いポリアミドを生成する。



室温で溶液重合を*N*-メチル-2-ピロリドン(NMP), *N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAc), ジメチルスルホキシド(DMSO), *n*-ヘキサメチルホルトアミド(HMTA)等の溶媒を用いて行った結果を表(II)にまとめて示した。得られたポリマーの確認は赤外吸収スペクトル(IR)及び元素分析により行った。

図(1)に IBBT とジアミンの場合の反応時間と粘度の関係を示した。

芳香族ジアミンであるビス(4-アミノ)フェニルエーテルの重合は、脂肪族ジアミンである*n*-ヘキサメチルジアミンとの重縮合に比較してかなり遅く

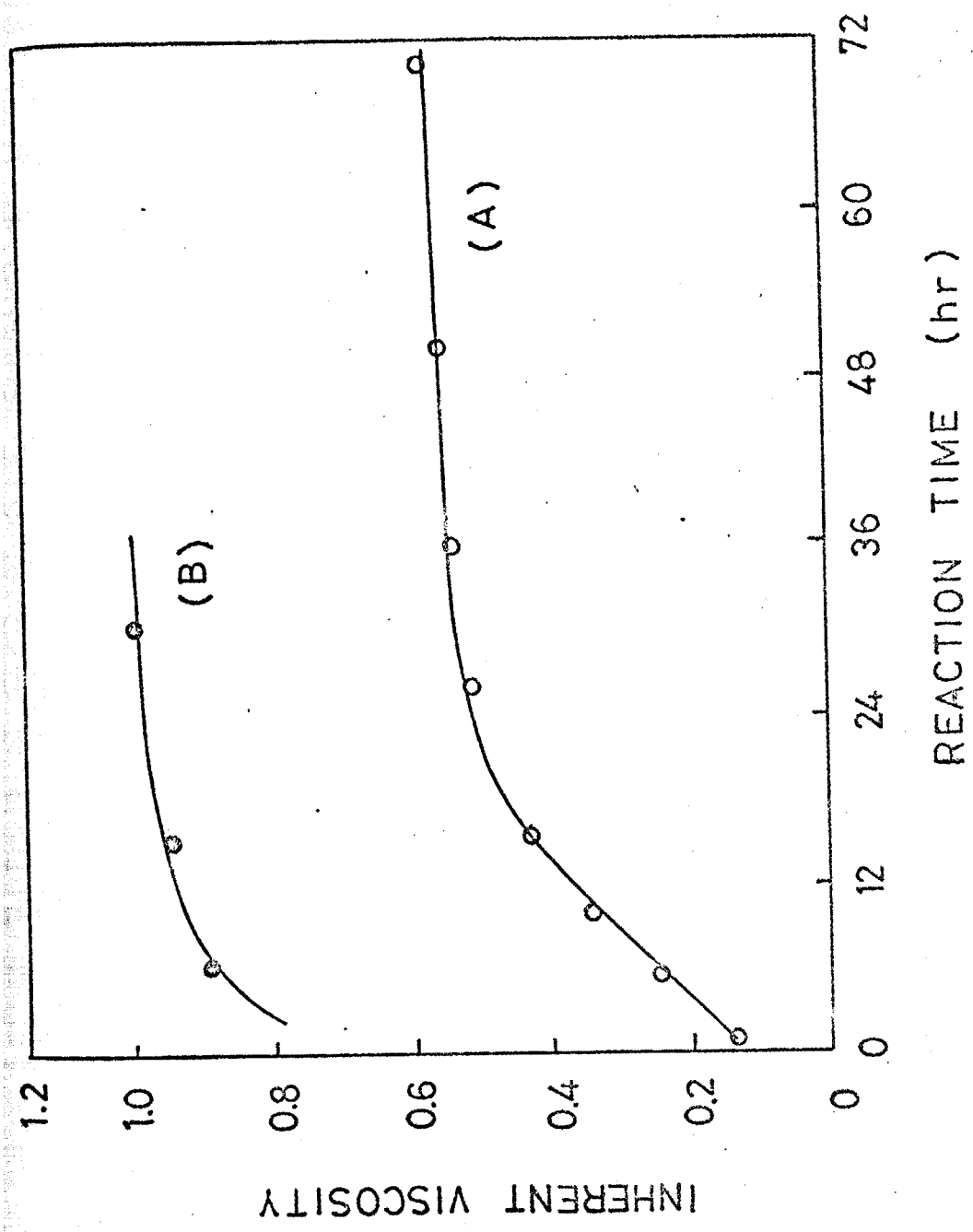


Fig. 1. Polycondensation of IBBT with diamines at room temperature: (A) reaction with ODA in NMP; (B) reaction with HMDA in HMPA.

TABLE II

Polycondensation of Active Bisamides with Diamines^{a)}

Bisamide	Polymerization conditions				Polymer		Appearance ^{c)}
	Diamine	Solvent	Temp., °C	Time, day	Yield, %	$\eta_{inh}^{b)}$	
ABBT	HMDA	HMPA	20	1	99	0.63	P
ABBT	HMDA	HMPA	80	1	95	1.50	G
ABBT	MXDA	HMPA	20	1	99	0.61	P
ABBT	MDA	HMPA	20	2	99	0.77	S
ABBT	ODA	DMAc	20	2	92	0.27	P
ABBT	ODA	NMP	20	2	98	0.20	P
ABBT	ODA	HMPA	20	2	99	1.01	S
IBBT	HMDA	DMAc	20	1	96	0.67	P
IBBT	HMDA	NMP	20	1	96	1.25	P
IBBT	HMDA	HMPA	20	1	95	1.59	S
IBBT	HMDA	DMSO	20	1	94	1.34	G
IBBT	MXDA	NMP	20	1	91	1.08	S
IBBT	MDA	HMPA	20	2	99	0.87	S
IBBT	ODA	NMP	20	2	99	0.68	S
IBBT	ODA	NMP	80	2	99	0.94	S
IBBT	ODA	HMPA	20	2	99	1.13	S

- a) Polymerization was carried out with 2.5 mmole of the reactants at the concentration of 20 wt-% in the solvent.
- b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in concentrated sulfuric acid at 30°C.
- c) Appearance of the polymerization mixture: G, apparent gelation; P, polymer precipitation; S, homogeneous solution.

重縮合完結までに室温で1日を要した。今まで著者達が合成してきた活性
 イソフタル酸誘導体の芽萘蓂ジアミンとの反応性の順序は以下の通りである。

2-アシルオキシベンゾチアゾール > N-アシルサッカリン > 1-ア
 ルオキシベンゾチアゾール > N-アシル-2-ベンゾチアゾ
 ン誘導体効果について表(II)に示した。高分子量のポリマーを与える非プロト
 ン性極性溶媒の中でHMPAが一番良い結果を与えた。HMPA中の重合
 において、反応は均一系で進行したが、他の溶媒では沈殿を生じた。重合
 に対する反応温度の影響について、室温と80°Cとで比較したところ、
 加熱により粘度の上昇がみられた。

以上のように、重縮合速度は遅いにもかかわらず、活性アミド体から高分
 子量のポリアミドを容易に得ることができた。

実験の部

原料の合成と精製

2-ベンズチアゾロン (BT)

Hunter の方法⁴⁵⁾により、2-フロロベンズチアゾールの酸加水分解により、88%収率で合成した。(2-フロロベンズチアゾールは、スルフルクロリド⁴⁶⁾により合成した)

mp. 136-137°C. (文)⁴⁵⁾ 138°C.

N-ベンズイル-2-ベンズチアゾロン (BBT)

常法により BT と塩化ベンズイルとの反応により、44%収率で合成した。

mp. 97-98°C. (文)³⁰⁾ 96°C. IR. (KBr). $\nu_{C=O}$. 1690 cm⁻¹.

N,N'-アジポイルビス-2-ベンズチアゾロン (ABBT)

13.9 g (0.092 mol) の 2-ベンズチアゾロンと 14 ml (0.10 mol) のトリエチルアミンの 150 ml の NMP 溶液に、100 ml NMP に溶解した。

8.5 g のアジピン酸クロリド溶液を滴下する。室温で 24 時間攪拌した後 800 ml の水中に注ぐ。生成した沈殿をろ別し、60°C で減圧下に乾燥する。収量、11.4 g (54%)。ジオキサンから再結晶。白色海綿状晶。

mp. 198-200°C, IR (KBr) $\nu_{C=O}$. 1700 cm⁻¹.

$C_{20}H_{16}N_2O_4S_2$. 計算値: C, 58.23%, H, 3.91%, N, 6.79%.
実測値: C, 58.2%, H, 4.2%, N, 7.2%.

N,N'-イソフタルイルビス-2-ベンズチアゾロン (IBBT)

15.0 g (0.10 mol) の 2-ベンズチアゾロンと 15.4 ml (0.11 mol) のトリエチルアミンの 100 ml テトラヒドロフラン (THF) 溶液に、10.1 g のイソフタル酸クロリドの 100 ml THF 溶液を攪拌しながら室温下に加え、

48 時間後、1000 ml の水中に注ぐ。収量、21.2 g (98%)。THF により再結晶。白色海綿状晶。mp. 214-215°C. IR. (KBr). $\nu_{C=O}$.

1700 cm⁻¹.

$C_{22}H_{12}N_2O_4S_2$ 計算値 C. 61.10%, H. 2.80%, N. 6.48%.
 実測値 C. 61.3%, H. 3.0%, N. 6.5%.

ジアミン

ヘキサメチレンジアミン (HMDA) は、市販品をそのまゝ用いた。m-キシリレンジアミン (MXDA, 昭和電工製) は、使用前減圧蒸留して用いた。ビス(4-アミノフェニル)メタン (MDA) とビス(4-アミノフェニル)エーテル (ODA) は、それぞれ、ベンゼン、THFより再結晶して用いた。

溶媒と試薬

N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc), NMP (三菱化成製) ヘキサメチルホスホルアミド (HMPA, 日本オイルシール製), ジメチルスルホキシド (DMSO) はそれぞれ、減圧下に蒸留して、4A, モレキュラーシーブ中に保存した。他の試薬、溶媒は市販品をそのまゝ用いた。

—モデル反応—

N-ベンジルベンズアミド

0.638 g (2.5 mmol) の BBT の 5 ml NMP 溶液に、ベンジルアミン 0.28 ml (2.5 mmol) を加え、30 分間室温で反応させる。5% 水酸化ナトリウムの 200 ml 中に注ぎ、生成した沈殿を口別し、水で洗浄する。収量、0.50 g (94%), mp. 107-108°C, (文)¹⁹⁾ 105-106°C.

アズアミド

0.638 g (2.5 mmol) の BBT, 0.23 ml (2.5 mmol) のアズリンを THF 5 ml に入れ、24 時間室温で攪拌する。上記と同様にして生成物を単離する。収量、0.45 g (91%).

mp. 163-164°C, (文)²⁰⁾ 162°C.

—重合—

ABBTとHMDAからのポリアミド合成

0.291g (2.5mmol)のHMDAの5.3ml HMPA溶液に、1.031g (2.5mmol)のABBTを加え、室温で反応させる。重合中沈殿を生じる。24時間後、メタノール300mlに注ぐ。生成ポリマーを回収、メタノールで洗浄後、60°Cで減圧乾燥する。収量、0.56g (99%)、対数粘度、

η_{inh} : 0.63. (0.5g/dl 濃硫酸中30°C) IR (フィルム) ν_{NH} 3300 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1}

$C_{12}H_{22}N_2O_2$, 計算値, C, 63.68%, H, 9.80%, N, 12.38%.
 実測値, C, 63.6%, H, 9.8%, N, 12.4%.

IBBTとODAからのポリアミド合成

6.3mlのHMPA中に、0.501g (2.5mmol)のODAと1.081g (2.5mmol)のIBBTを加え、48時間所定温度で反応させる。モノマーの溶解と共に粘性を増してくる。メタノール300mlに注ぎ、ポリマーを単離する。収量、0.82g (99%)、対数粘度、 η_{inh} : 1.13. (0.5g/dl

濃硫酸中30°C) IR (フィルム) ν_{NH} 3280 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1}

$C_{20}H_{14}N_2O_3$, 計算値, C, 72.72%, H, 4.27%, N, 8.98%.
 実測値, C, 72.6%, H, 4.3%, N, 8.5%.

3章 開環重付加反応によるポリマーシドの合成

開環重付加反応によるポリマーシドの合成は、重縮合反応によるポリマーシドに比して、著るしく少く、系統的な研究が行われていない分野である。

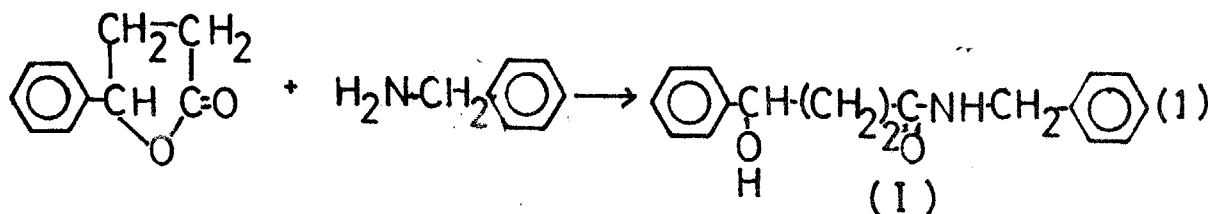
開環重付加反応を研究する際は、大々存在をもつ、3員環、4員環のハテロ環状化合物を対象とする場合と、比較的歪の小さい5員環、6員環を対象とする場合には大別される。前者はハテロ小員環の多く歪エネルギーが、主にその開環重付加反応の推進力となっているのが割合論としては簡単である。これに対して後者は、比較的安定なハテロ中員環をとり扱うため、前章の重縮合反応によるポリマーシド生成の場合と同様に、未反応基に対する酸触媒の活性化をいかにして行うかが研究の中心となる。前者は、開環重付加反応によるポリマーシドの合成に取り組みにあたり、前章の概念を拡張して、比較的安定なハテロ環に酸性度の高い分子内脱離基を導入を行い、その環の活性化を計った。この点については、温和な条件下で、開環重付加反応によるポリマーシドの合成を行った。

3章1節 ビス(γ-ブタノリド)とジアミンとの開環重合付加反応による
ポリオキサミドの合成

4-ブタノリド(γ-ラフトン)とアミン類との反応により、4-ヒドロキシアリルアミド誘導体が得られることが知られている。この高分子合成への応用として、1957年林らは4,4'-エチレンビス(4-ブタノリド)とハキリキレンジアミンとの開環重合付加反応により、ヒドロキシ基を含むポリアミド合成を報告している。しかしながら、このビスラフトンモノマーを用いると、200°Cという重合温度を用いるためポリマー鎖に沿ってニトラヒドロフラン環を形成するなどの副反応を起し望ましくなり。そこでエチレン単位のカわりに芳香環を導入することにより、副反応が抑えられ、高分子量の規則正しく水酸基を含むポリマーが得られると期待される。そこでモノマーとして、4,4'-オキシジフェニレンビス(4-ブタノリド)を合成しジアミンとの開環重合付加反応を行なったところ期待どおりの高分子量のポリオキサミドが得られた。

モデル反応

ポリマー合成に先立ち、最適重合条件やポリマーの構造の同定の知見を得るために4-フェニル-4-ブタノリド(PB)とベンジルアミンとの反応を行なった。式(1)。結果を表(1)にまとめた。



室温で反応を行なった場合、非常に遅いので各種溶媒中加熱下で行なった。エタノール中4時間加熱還流することにより、88%の収率でN-ベンジル-4-ヒドロキシ-4-フェニルブチルアミド(I)を得た。開環付加反応はジオキサン、N-エチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶媒よりむしろアルコール系溶媒中が容易に進行した。このことは、恐らく生成したオキサ

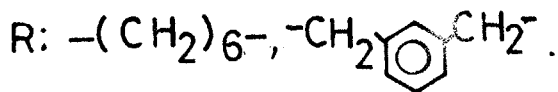
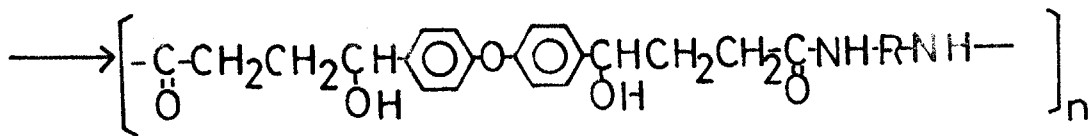
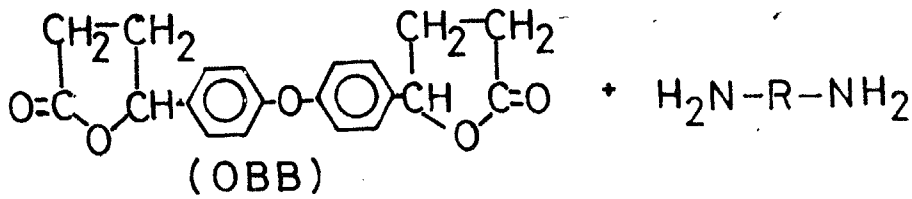
TABLE I

Model Reaction of Lactones with Benzylamine

Lactone	Solvent	Reaction		Product	Yield, %
		Temp, °C	Time, days		
PB	Dioxane	80	4	I	63
PB	NMP	80	4	I	63
PB	Methanol	65	4	I	84
PB	Ethanol	80	4	I	83
PB	<u>m</u> -Cresol	80	4	I	82
OBB	Ethanol	80	6	II	39
OBB	<u>m</u> -Cresol	80	6	II	38

ミドの水酸基に対してアルコール系溶媒の溶解和が大きくなることありと認められる。モノマーである4,4'-オキシジ-*p*-フェレンビス(4-ブタノリド) (OBB) とベンジルアミンとの反応をエタノール中置流下に行うことにより高収率で *N,N'*-ジベンジル-4,4'-オキシジ-*p*-フェレンセス(4-ヒドロキシアキルアミド) (II) を得、あわせて表(I)に示した。

重 合



ビスラクトンとハキサメチレンジアミン(HMDA), *m*-キシレンジアミン(MXDA)等の脂肪族ジアミンの開環重合反応を65-80°Cで20日間アルコール系溶媒で行った。溶媒として、エタノールセエタノールを用いた場合、重合反応の進行に従って二層に相分離を起した。この二層のうち上層は主に溶媒から成り、下層は溶媒を含むポリマー層から成っていた。一系アルコールセジエタレンクリコール中では反応は均一状態で進行した。得られた結果を表(II)にまとめた。いずれの場合でもエタノール中で一番良い結果が得られ、定量的に収率程度の5までのポリマーが得られた。この原因は、生成ポリマーは側鎖に-OH基をもっているためアルコール系溶媒と強く溶解和することができ、このため相分離を起しても、ポリマー層は完全に均一であり、充分に重合反応の進行が可能であると推定される。すなわち、相分離した下層中のモノマーとポリマーの濃縮効果にあると思われる。

TABLE II

Polymerization of Bislactone with Diamines

Diamine	Solvent	Polymerization ^{a)}		Polymer $\eta_{inh}^b)$
		Temp, °C	Time, days	
HMDA	Methanol	65	20	0.53
HMDA	Ethanol	30	20	0.27
HMDA	Diethylene glycol	30	20	0.31
MXDA	Methanol	65	20	0.49
MXDA	Ethanol	30	20	0.27
MXDA	Benzyl alcohol	30	20	0.11
MXDA	Diethylene glycol	30	20	0.19

a) Polymerization was carried out with 2.5 mmole of the monomers in 5 ml of the solvent.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in N-methyl-2-pyrrolidone at 30°C.

重合の進行状況を、OBB のラクトンの特性吸収である 1760 cm^{-1} の吸収の減少を追跡して観察した。重合後期では、ラクトンカルボニルは完全に消失し、生成ポリマー中には 1640 cm^{-1} にアミドカルボニル、 3300 cm^{-1} 付近に -OH 、 -NH に帰属できる幅広い吸収があらわれた。

得られたポリオキシアミドの赤外線吸収スペクトル (IR) は、モデル化合物 (II) に非常に良く似ていた。更に、元素分析にて確認を行った。

得られた水酸基を含むポリアミドは、ジメチルホルムアミド (DMF)、酢酸、マフロール、ピリジン等には可溶であったが、一般的なポリアミドの溶媒である濃硫酸には全く不溶で加熱すると分解を始めるのみであった。また加熱時に、ニトロベンゼン、メタノール、 α -クロロエチルケトン、テトラヒドロフランには一部可溶又は膨潤した。

0.5g 程度の量をもつポリマーは、NMP 溶液からフィルムを作ることでできた。得られたフィルムは、せわらかく無色透明であった。フィルムは、ポリマーの構造から期待されるように、非常に吸湿性の高いものであった。またこれらのポリアミドは比較的低い軟化点をもつ。HMDA からのポリマーは、 $116-118^\circ\text{C}$ で軟化し、MXDA からのポリマーのそれは、 $128-129^\circ\text{C}$ であった。典型的な熱重量分析は、図(1)に示した。すべてのポリマーは空气中、窒素中共に約 250°C で分解を始め、空气中 600°C までにはほとんどポリマーは分解した。

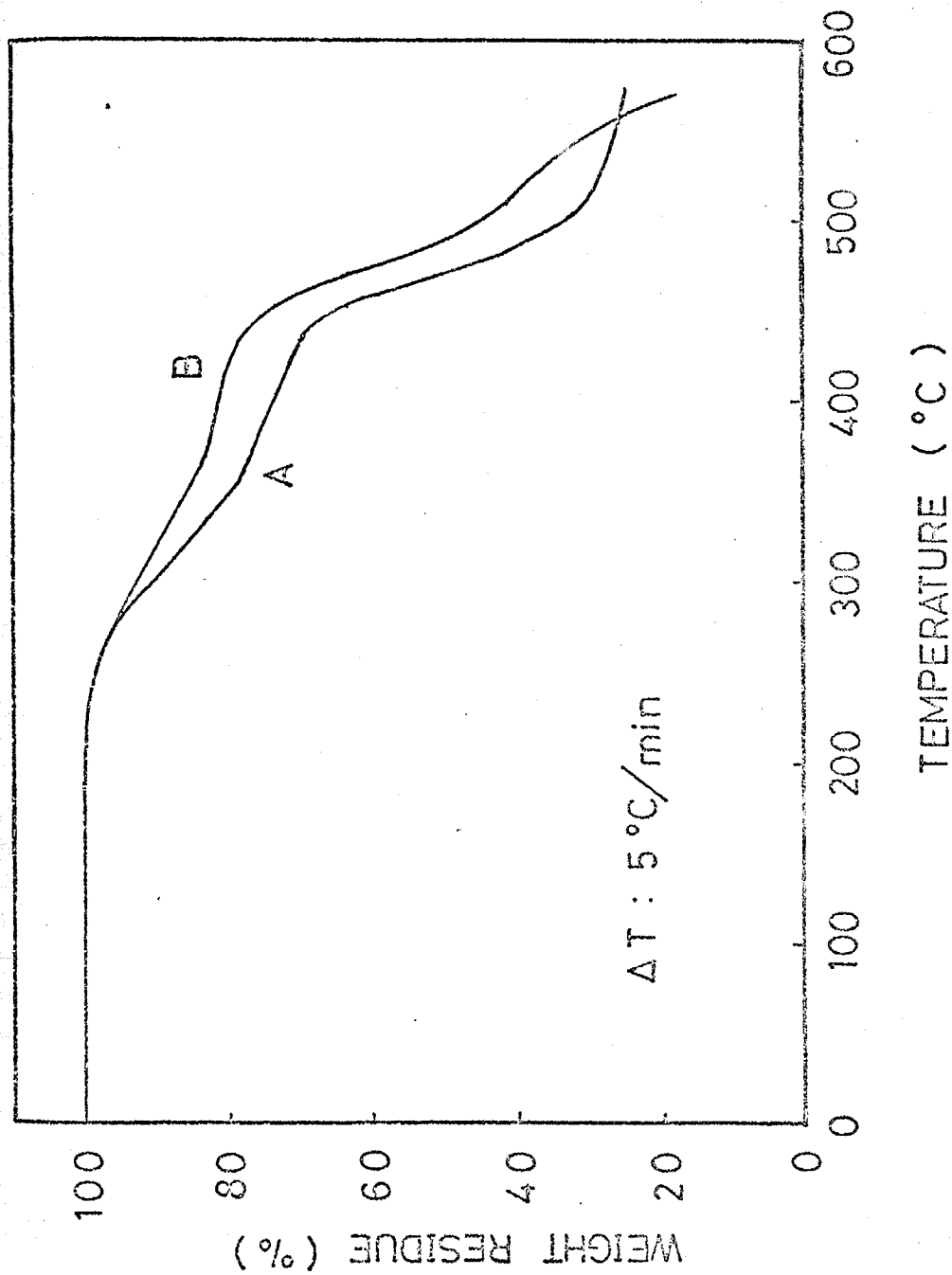


Fig. 1. TGA curves of the polyamide derived from HMDA:
(A) under nitrogen; (B) in air.

臭酸の部

原料の合成と精製

4-フェニル-4-ブタノリド (PB)

3-ベンゾイルプロピオン酸を塩化アルミニウムの存在下にコハク酸無水物とベンゼンのフリーデルクラフト反応により 92% の収率で合成した。

mp. 117-119°C. (文)⁸⁹⁾ mp. 114-115°C.

4-フェニル-4-ブタノリドは、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム⁵⁰⁾を用い、ケト酸の水素化により 87% の収率で合成した。エタノールから再結晶。白色針状晶。mp. 35-36°C. (文)⁵¹⁾ mp. 37-38°C.

IR. (KBr) $\nu_{C=O}$. 1760 cm^{-1} .

4,4'-オキシジ-p-フェニレンビス(4-ブタノリド) (OBB)

p,p'-オキシビス-(3-ベンゾイルプロピオン酸)は、Higgs等の方法によりフリーデルクラフト触媒として塩化アルミニウムを用い、ニトロベンゼン中ジフェニルエーテルとコハク酸無水物の反応により 82% 収率で合成した。mp. 230-232°C. (文)⁵²⁾ mp. 225°C.

4,4'-オキシジ-p-フェニレンビス(4-ブタノリド)は、水素化ホウ素ナトリウムによるビスケト酸の還元により合成した。

27 ml 0.2N水酸化ナトリウムの溶液に水素化ホウ素ナトリウム 3.1g (0.082 mol) を溶かし、これに、12gの水酸化ナトリウムを含む 200ml の水中に、30.0g (0.08/mol) のビスケト酸を溶かした溶液を、攪拌下し滴下する。室温で 20 時間攪拌した後、注意深く希塩酸で酸性にする。すると、淡黄色のオイルを生じる。この混合物を 10 分間煮沸する。生成した固体を口別し、水で洗浄後、減圧下に乾燥する。

粗生成物の収量、24.0g (87%)。二回酢酸エチルより再結晶。微結晶。mp. 129-130°C. IR (KBr). $\nu_{C=O}$. 1760 cm^{-1} .

$C_{20}H_{12}O_5$. 計算値. C. 71.00%, H. 5.36%.
 実測値. C. 71.00%, H. 5.60%.

試薬と溶媒

ヘキサメチレンジアミン (HMDA) は、市販特級品をそのまゝ用いた。
 m-キシリレンジアミン (MXDA, 昭和電工製) は減圧蒸留して用いた。
 N-メチル-2-ピロリドン (NMP, 三菱化成製) m-クレゾールは減
 圧蒸留した。他の試薬、溶媒は、市販品をそのまゝ用いた。

— モデル反応 —

N-ベンジル-4-ヒドロキシ-4-フェニルブタルアミド (I)

PB 0.811g (5mmol) をエタノール 5ml に溶解した。0.536g (5mmol)
 のベンジリアミンの溶液に加え、4日間 65°C で攪拌する。溶媒を除去し
 た後、残渣に水を加えよく攪拌した後、口別、乾燥する。ベンゼンより再
 結晶、収量、1.14g (84%)、白色針状晶、mp. 95-96°C. (文)⁴⁷⁾
 mp. 93-94°C. IR. (KBr) ν_{OH} と ν_{NH} . 3310 cm^{-1} . $\nu_{C=O}$.
 1635 cm^{-1} .

N,N'-ジベンジル-4,4'-オキシジ-p-フェニレンビス(4-ヒドロキ シブタルアミド)

5ml エタノール中には OBB 0.846g (2.5mmol) と 0.536g (5mmol)
 のベンジリアミンを加え、6日間 80°C で攪拌する。上記と同様にシマ単
 離する。酢酸エチルより再結晶、収量、1.23g (89%)、白色針状晶。
 mp. 134-135°C. IR. (KBr) ν_{OH} , ν_{NH} . 3290 cm^{-1} .
 $\nu_{C=O}$. 1620 cm^{-1} .

$C_{34}H_{36}N_2O_5$. 計算値. C. 73.88%, H. 6.58%, N. 5.07%.
 実測値. C. 73.98%, H. 6.87%, N. 4.92%.

—重合—

HMDAからのポリアミド

5ml エタノール中には、HMDA 0.291g (2.5mmol) をとり、これに
 0.846g のBB (2.5mmol) を加える。20日間 65°C で攪拌する。この
 間、二層に分離する。粘性のある下層を 300ml の水中に注ぐ。生成物を
 口別、減圧下に乾燥する。ポリマー収量 1.35g で 11% 以上の水分を含む。
 NMP 中のポリマーの対数粘度、0.53 (0.5g/dl 30°C)。IR. (フィルム)
 ν_{OH} , ν_{NH} , 3300 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$, 1640 cm^{-1} .

$C_{26}H_{34}N_2O_5$ 計算値、C. 68.70%, H. 7.54%, N. 6.16%.
 実測値、C. 68.76%, H. 7.55%, N. 6.06%.

MXDAからのポリアミド

5ml エタノールには 0.341g (2.5mmol) のMXDA と 0.846g のBB
 をとり、20日間 65°C で反応させる。

ポリマー収量、1.19g. 対数粘度、0.49 (0.5g/dl NMP 30°C)

IR. (フィルム), ν_{OH} , ν_{NH} , 3300 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$, 1640 cm^{-1} .

$C_{28}H_{30}N_2O_5$ 計算値、C. 70.87%, H. 6.37%, N. 5.90%.
 実測値、C. 70.97%, H. 6.40%, N. 5.75%.

3章2節. 4,4'-ニ置換-ビス(3-ブテン-4-オリド)と脂肪族ジアミンとの開環重付加反応によるポリアミドの合成

前節において、飽和ラクトンからのポリアミド合成に付いて示した。

このブタノリドをさらに活性化するために、前章の知見を基が有ことを考へた。すなわち、エノールエステルを活性エステルに用いるポリアミド合成にみられたように、ブタノリドのβ,γ位に炭素-炭素二重結合を導入すれば求核試薬と容易に反応すると考えられる。そこでこの節では、エノールラクトン(ブタノリド)を取りあげた。

エノールラクトンたとえば、4-β-エノール-3-ブテン-4オリド (PB)⁵³⁻⁵⁶⁾ はアミノア、アミン等と反応して開環付加体を与えることが知られてい⁵⁷⁾る。このエノールラクトンを用いた高分子合成に付いては、岩倉等によ⁵⁷⁾りて、ビス(α-アングリカラクトン)と脂肪族ジアミンの開環重付加反応により、ポリアミドが得られることを報告している。(しかしながら、合成したポリマーの主鎖中に、4-ジケトン単位を含むため、未反応のジアミンのアミノ基と反応しセロール環を形成する反応も起りうる。このため固となり、得られたポリマーはすべてゲル状となつてゐる。そこでこの節では、このような副反応を起さないう構造をもつ新規ビス(α-エノールラクトン)を合成して脂肪族ジアミンとの開環重付加反応により線状、かつ高分子量のポリアミドを合成することを目的とした。

モデル反応

PB, α-アングリカラクトン等のブタノリドとアミン類の反応はすでに報告されてゐるが、重合反応に拡張するための反応条件を検討するために再度モデル反応を行つた。PBとベンジルアミンの反応を重合のモデルとして選んだ。式(1)

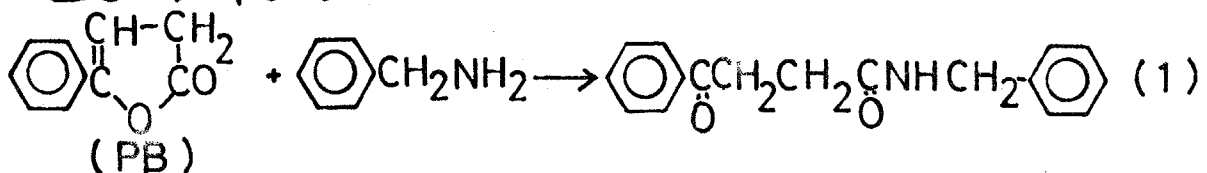


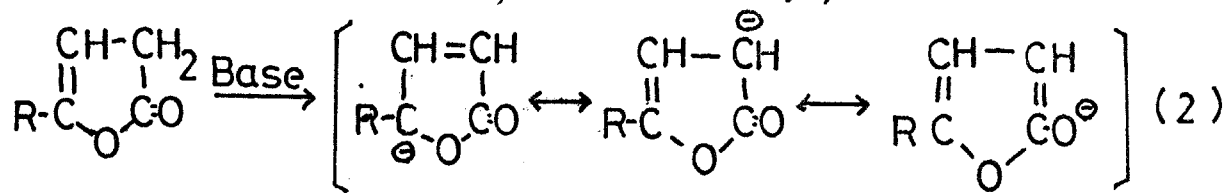
TABLE I

Model Reaction of Butenolide with Benzylamine

Solvent	Reaction		Amide I yield, %
	Temp., °C	Time, hr	
Tetrahydrofuran	20	2	94
Dioxane	20	2	94
Anisole	20	24	94
Methanol	20	24	49
Ethanol	20	24	70
Benzyl alcohol	20	24	63
<u>m</u> -Cresol	20	24	79
Nitrobenzene	20	24	93
Pyridine	20	24	73
DMF	20	24	-a)
NMP	20	24	-a)

a) A mixture of undefined products and a small amount of amide I was obtained.

反応の進行状況を見るため、サンプリングを逐次して赤外線吸収スペクトル (IR) により、ラクトンの特性吸収である 1790 cm^{-1} の消失の様子を追跡した。表(1)に反応結果を示した。テトラヒドロフラン (THF), ジオキサン, アニソールのようなエーテル系溶媒, *m*-クレゾール, ニトロベンゼンのような酸性溶媒中において反応は容易に進行し, *N*-ベンジル- β -ベンゾイルアラロピオンアミド (I) を単一生成物として与えた。一方, *n*-ヘキサン, エタノール, ベンジルアルコールのようなアルコール系溶媒, ペリジン, ジメチルホルムアミド (DMF), *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) のような塩基性極性溶媒中では, 開環反応と共に副反応も起った。特に DMF, NMP 中ではアミド (I) よりむしろ副反応生成物を多く与えた。塩基存在下の α -アングリカラクトンの重合の際には, この二量体 2,2'-ジメチル-2,2',3,4',5,5'-ヘキサヒドロ-2,3'-セフリル-5,5'-ジオン^{58,59)} などの生成物が得られることが報告されている。すなわち, 3位の活性メチレン基は, 塩基の存在下式(2)に示されるような共鳴構造が与えられ, マイケル付加, その他の副反応の可能性が考えられる。



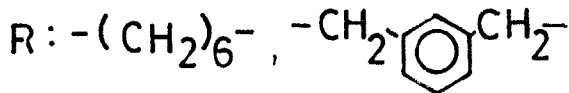
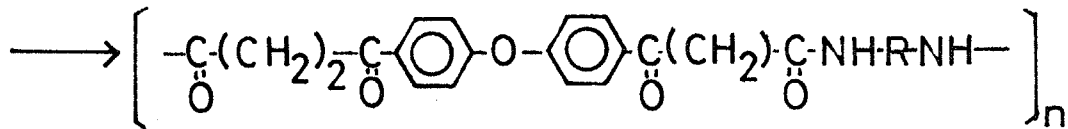
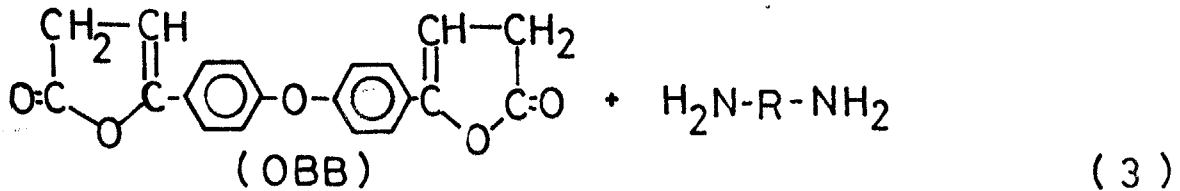
故に, PB も α -アングリカラクトンと同様の反応を起して二量体と生成される。

また, モノマーとして使用した, 4,4'-オキシジフェニレンビス(3-アテン-4-オリド) (OBB) とベンジルアミンの反応についても同様の検討を行った。その結果, 室温下 *m*-クレゾール中, 定量的に開環付加体である *N,N'*-ジベンジル-*p,p'*-オキシロス (3-ベンゾイルアラロピオンアミド) (II) を与えることがわかった。以上のことから, アミン類に対してPBの様なエーテルラクトンは前節の4-フェニル-4-ブタノリド

のよる飽和ラクトンに比較して高い反応性をもっているが、活性×4レ
ンでの副反応を防止するに必要であることがわかった。

重合

新規モノマーとして、PBの合成例を参考に、脱水剤として塩化アセ
チルを用い、p,p'-オキシビス(3-ベンゾイルプロピオン酸)の環化脱
水反応によりOBBを合成した。脂肪族ジアミンとOBBとの開環重合
反応は、式(3)に従って線状のポリアミドによる。



モデル反応の結果より、重合溶媒は副反応を抑えるために、エーテル系、
酸性溶媒が望ましい。予備的実験において、m-クレゾールが重合、生成
ポリマーに対して良い溶媒であることがわかった。一方、ニトロベンゼン、
エーテル系溶媒は、OBBもポリマーも溶解しなかった。そこでヘキサメ
チレンジアミン(HMDA)、m-キシリレンジアミン(MXDA)等の脂
肪族ジアミンとの重合を室温下、m-クレゾール中で行った。結果を表(II)
にまとめた。図(1)はMXDAとの重合速度をポリマーの対数粘度の関数で
示した。重合は室温下においてもモデル反応から予想されたように、非等
速に遅く、かなりの粘度のポリマーを得るために30日以上を要した。60日後
0.67の対数粘度をもつ線状のポリアミドを定量的に得た。しかしながら
粘度が一定にならず後期においても異常上昇を続けるのが、その原

TABLE II

Polymerization of Bisbutenolide with Diamines

Diamine	Solvent	Polymerization ^{a)}		Polymer	
		Temp., °C	Time, day	Yield, %	$\eta_{inh}^b)$
HMDA	<u>m</u> -Cresol	20	60	99	0.67 (Cresol)
HMDA	NMP	20	1	99	0.24 (NMP)
MXDA	<u>m</u> -Cresol	20	60	90	0.59 (Cresol)
MXDA	<u>m</u> -Cresol	80	1	99	0.16 ^{c)} (Cresol)
MXDA	NMP	20	1	99	0.23 (NMP)

- a) Polymerization was carried out with 2.5 mmole of the monomers in 5 ml of the solvent.
- b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in the solvent at 30°C, m-cresol or NMP being used as the solvent.
- c) An insoluble portion in the solution was filtered off prior to the viscosity measurement.

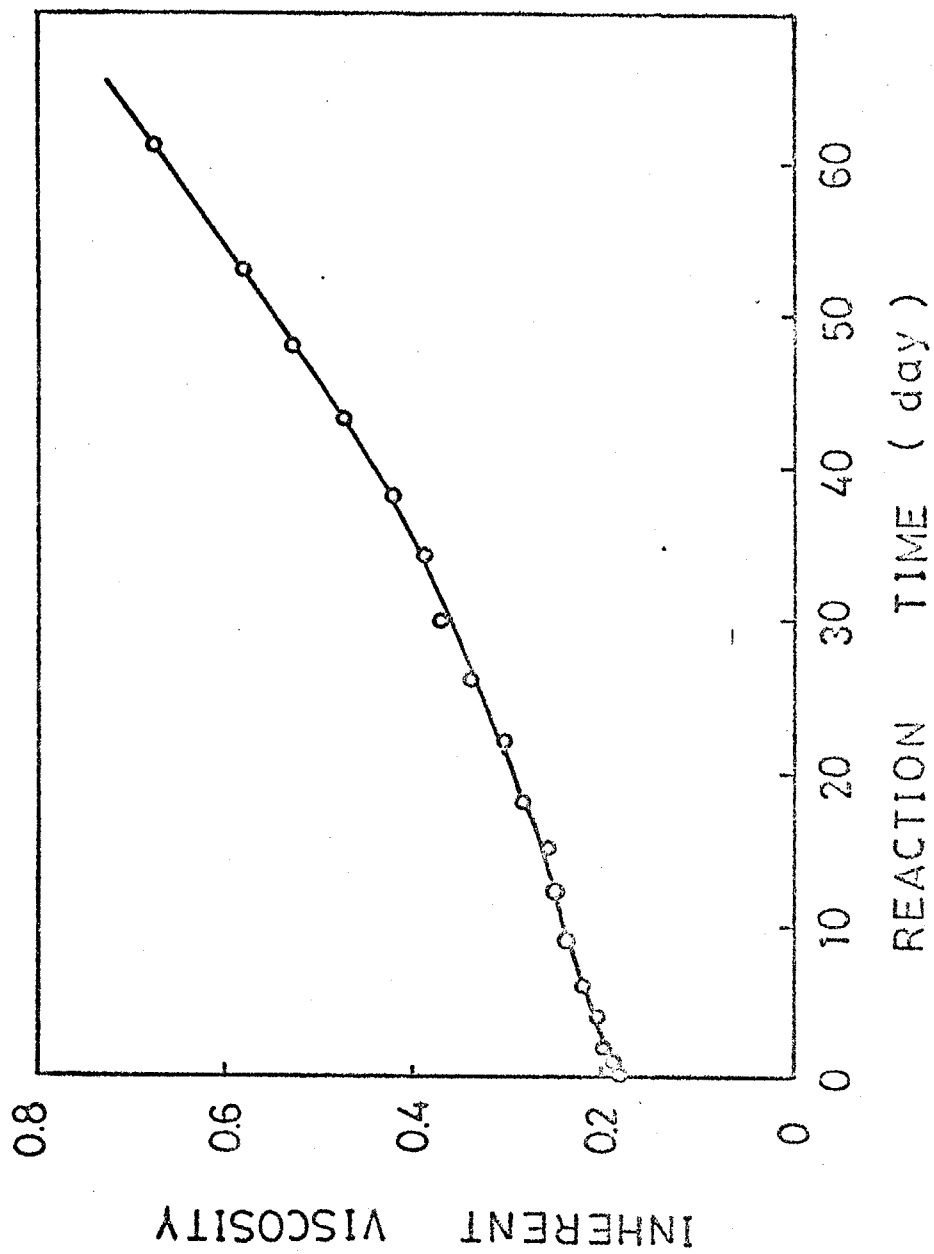


Fig. 1. Polymerization of OBB with MKDA in m-cresol at room temperature.

因にフリマは明らかでない。

反応温度をあげ、重合速度をあげようと試みたが、80°Cではm-クレゾール中ですべてゲル化したポリマーしか得られなかった。塩基性の溶媒であるNMP中室温下で重合を行なったときは、短時間内にゲル化を生じ、いかなる溶媒にも溶解できなかった。故に、NMP中の重合体はモデル反応の結果から予想されるように架橋したものと仮定される。架橋の原因としてはモデル反応の項で述べた活性キレンが関与する反応、ポリマー主鎖中のケト基とジアミンのアミノ基によるシッフ塩基の形成などがあげられる。得られた可溶性ポリマーの構造を、赤外線吸収スペクトル(IR)、元素分析により確認を行なった。ポリマーは、3300cm⁻¹にNH伸縮、1670cm⁻¹にケトカルボニルとアミドカルボニルの重なる吸収があらわれた。一方ラクトンの特性吸収である1810cm⁻¹の吸収は消滅した。これらのスペクトルはモデル化合物(I)と(II)のスペクトルに非常によく類似していた。

ポリマーの性質

すべての線状ポリアミドはm-クレゾール、濃硫酸にのみ可溶で、85%ギ酸、DMF、NMPに初時一部可溶又は膨潤した。またニトロベンゼン、キシロール、アセトン、THF、クロロホルムには全く不溶であった。m-クレゾールの溶液から透明黄色の柔軟性に富むフィルムが得られた。ポリアミドは融点測定装置でみるかぎり300°C以下に融点を示さなかった。ポリマーの熱的性質を示差熱分析(DTA)、熱重量分析(TGA)により測定した。図(2)に空气中、窒素中における典型的なTGA、DTA曲線を示した。両方の図表中とも、200°C付近で分解が始まり、300°C付近に10%重量減少温度がみられた。これはポリマーの熱による酸化分解の結果と思われる。このことは空气中でDTA曲線が200°C付近から発熱に転じていることから裏付けられる。一方、窒素中でのTGA曲線は300°C付近で約10%の重量を失って、一度平たんになる。この原因として、

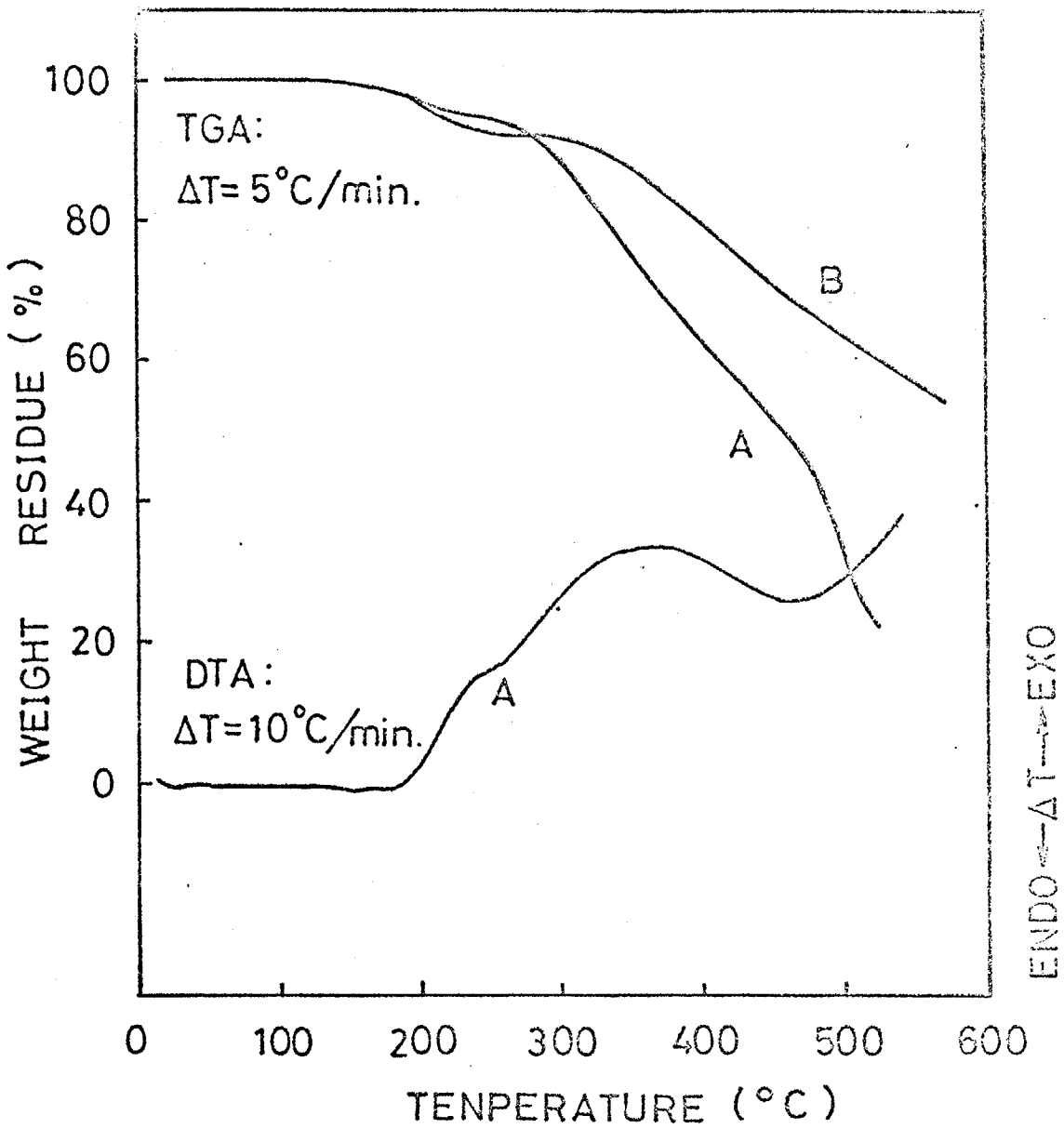
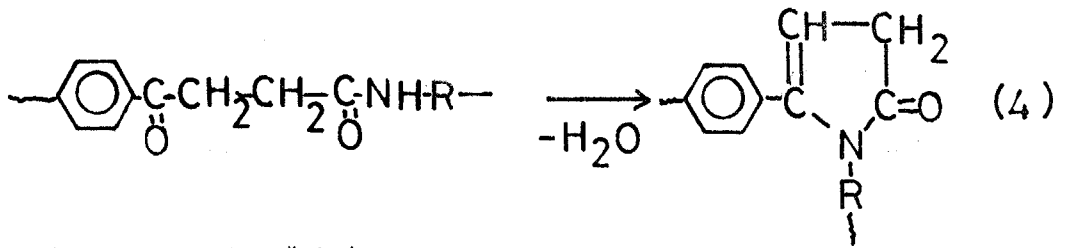


Fig. 2. TGA and DTA curves of the polyamide derived from HMDA: (A) in air; (B) under nitrogen.

ポリケトアミドが熱によつて脱水閉環し、主鎖中にピロロン型構造を形成するためと考えられる。式(4)。



この反応による理論脱水量は約8%であり、実測値とかなり近い値である。またこのポリマーを窒素気流中250°Cで処理するとIRスペクトルでNH伸縮の3300cm⁻¹の吸収が著しく減少することから上記の反応が支持される。

実験の部

原料の合成と精製

4-フェニル-3-ブテン-4-オリド (PB)

4-フェニル-3-ブテン-4-オリドは、脱水剤として無水酢酸のかわりに塩化アセチルを用い、3-ベンゾイルプロピオン酸から合成して、収率、85%、mp. 93-94°C. (文⁶⁰) 92-93°C. IR. (KBr), $\nu_{C=O}$ 1790 cm^{-1} .

4'-オキシジ-*p*-フェニレンビス(3-ブテン-4-オリド) (OBB)

200 ml の塩化アセチルに 20.0 g (0.054 mol) の *p,p'*-オキシビス(3-ベンゾイルプロピオン酸)を加え、24 時間加熱還流する。反応は不対称に進行する。混合物を冷却後、口別し、石油エーテルで充分洗浄する。収量、16.7 g (92%)。大量のアセトンより再結晶、ピンク色の板状品、mp. 216-218°C. IR. (KBr), $\nu_{C=O}$ 1810 cm^{-1} .

$C_{20}H_{14}O_5$	計算値、	C. 71.84%	H. 4.23%
	実測値、	C. 71.64%	H. 4.02%

ジアミン

γ -キカメチレンジアミン (HMDA) は、市販特級品をそのまゝ用いた。m-キエリレンジアミン (MXDA、昭和電工製) は、減圧下に蒸留して用いた。

溶媒と試薬

N-メチル-2-ピロリドン (NMP, 三菱化成製)、*m*-クレゾールは、減圧蒸留後、モレキュラーシーブ 4A で乾燥したものを使用した。他の溶媒及び試薬は市販品をそのまゝ使用した。

—モデル反応—

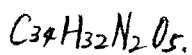
N-ベンジル-3-ベンザイルプロピオンアミド (I)

0.54g (5 mmol) のベンジルアミンを 10 ml のテトラヒドロフラン (THF) に加え、この溶液に 0.80/g (5 mmol) の PB を加える。室温で 2 時間攪拌した後、250 ml の水に投入する。生成した沈殿物を口別、乾燥する。収量、1.26g (96%)。x91-ルより再結晶する。白色板状晶、

mp. 112-114°C. (文)⁵⁶⁾。mp. 110-111°C. IR. (KBr) ν_{NH} 3270 cm^{-1} 。 $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1} 。アミド $\nu_{C=O}$ 1620 cm^{-1} 。

N,N'-ジベンジル-p,p'-オキシビス(3-ベンザイルプロピオンアミド) (II)

0.54g (5 mmol) のベンジルアミンの 5 ml の m-クレゾール溶液に、0.836g (2.5 mmol) の OBB を加え、24 時間室温で攪拌する。生成物を 250 ml、0.5N 水酸化ナトリウム水溶液に注ぎ、単離する。水で洗浄後、乾燥する。収量、1.361g. (99%)。シクロヘキサノンより再結晶。黄色微結晶。mp. 191-192°C. IR (KBr). ν_{NH} 3270 cm^{-1} 。 $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1} 。アミド $\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1} 。

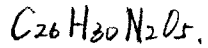


計算値、C. 74.42%, H. 5.89%, N. 5.11%。
実測値、C. 74.53%, H. 5.77%, N. 4.99%。

—重合—

HMDA からのポリアミド

5 ml の m-クレゾールに 0.291g (2.5 mmol) の HMDA を溶解し、OBB 0.836g (2.5 mmol) を加え、60 日間室温で攪拌する。得られた粘性の溶液を、300 ml の x91-ルに注ぐ。フレーク状のポリマーを口別後、乾燥する。収量、1.119g (99%)。m-クレゾール中の相対粘度 0.67 (0.5 g/dl 30°C) IR. (フィルム) ν_{NH} 3300 cm^{-1} 。 $\nu_{C=O}$ 1670 cm^{-1} 。



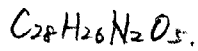
計算値	C. 69.31%	H. 6.71%	N. 6.22%
実測値	C. 69.61%	H. 6.71%	N. 5.84%

MXDAからのホリ子ニド

0.341g (2.5mmol) のMXDAと0.836g (2.5mmol) のOBBを5ml - m-7L^o-Lに入れ、60日間室温で攪拌する。常法により単離する。

収量 1.059g (90%)、対数粘度 0.59 (0.5g/dl m-7L^o-L中 30°C)

IR. (71K₂CO₃). ν_{NH} . 3300 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$. 1670 cm^{-1} .



計算値	C. 71.88%	H. 5.57%	N. 5.95%
実測値	C. 71.68%	H. 5.25%	N. 5.53%

3章3節 2,2'-二置換-ビス(3-ブテン-4-オリド)とジアミンとの開環重付加反応によるポリアミド、ポリピロロンの合成

前節において、4,4'-二置換-ビス(3-ブテン-4-オリド)と脂肪族ジアミンとの開環重付加反応により、比較的高分子量のポリアミドが得られることを述べた。しかしながら、ブテノリドの2位に活性なX+レン基が存在するため架橋構造のポリマーが得られやすく、線状のポリアミドを得るためには限られた条件を設定する必要があった。そこでこの種の副反応を防止するために、この環の2位に適当な置換基の導入を考えた。すなわち、X+レン基を保護したビスブテノリド、4,4'-ジフェニル-2,2'-ビス(フェニレンジX+リジンビス(3-ブテン-4-オリド)(DMB)と4,4'-ジフェニル-2,2'-ビス(フェニレンジX+リジンビス(3-ブテン-4-オリド)(DPB)を合成し、各種ジアミンとの開環重付加反応によるポリアミドの合成並びに得られたポリアミドの脱水閉環反応によるポリピロロンの合成を行った。

モデルIV 反応

2-ベンジリデン-4-フェニル-3-ブテン-4-オリド(BPB)はベンジリルアミンと反応し、開環付加体N-ベンジル-2-ベンジリデン-3-ペンタイルプロピオンアミド(I)を与え、更に(I)は酸性条件下で加熱することにより、1-ベンジル-2-フェニル-4-ベンジリデン-5-ピロロン(II)を与えることが知られている。(1)

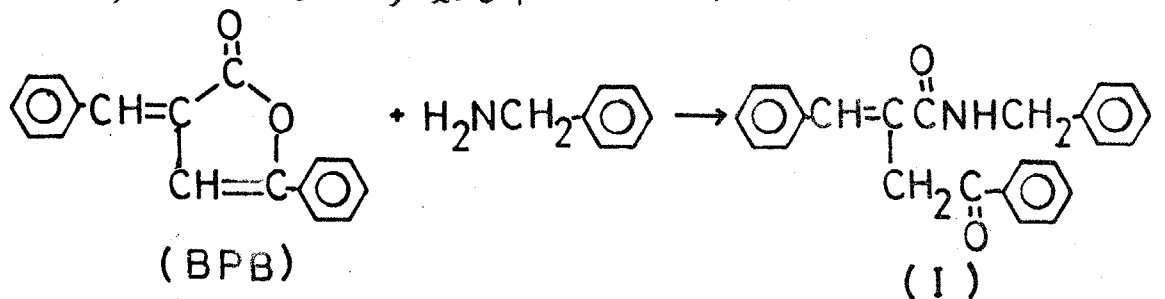
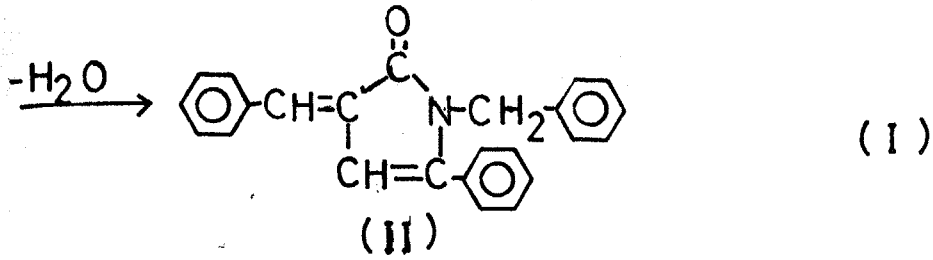


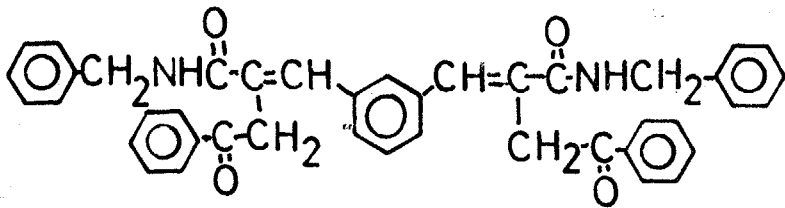
TABLE I
Reaction of Butenolides with Benzylamine^{a)}

Butenolide	Reaction conditions			Product	
	Solvent	Temp, °C	Time, day	Type	Yield, %
BPB	<u>m</u> -Cresol	20	4	I	99
BPB	<u>m</u> -Cresol	80	1	I	99
BPB	<u>m</u> -Cresol	160	1	II	99
BPB	Ethanol	80	1	I	68 ^{b)}
BPB	Dioxane	80	1	I	84 ^{b)}
BPB	Benzene	80	1	I	70 ^{b)}
BPB	Nitrobenzene	80	1	I	70 ^{b)}
BPB	NMP	80	1	I	29 ^{b)}
BPB	Pyridine	80	1	I	24 ^{b)}
DMB	<u>m</u> -Cresol	80	1	III	99
DMB	<u>m</u> -Cresol	160	1	IV	98
DPB	<u>m</u> -Cresol	160	1	V	89

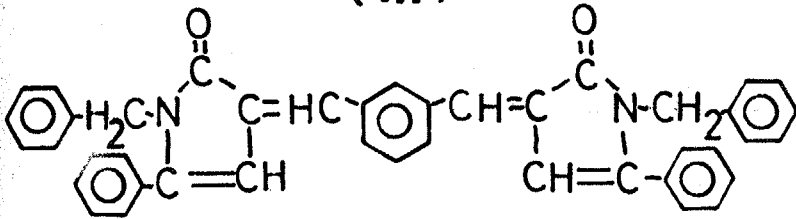
- a) Reaction was carried out with 5 mmole of the reactants in 10 ml of the solvent, with the exception of the reaction with bisbutenolides (2.5 mmole).
- b) The crude product contained some impurity, and the yield given is that after purification.



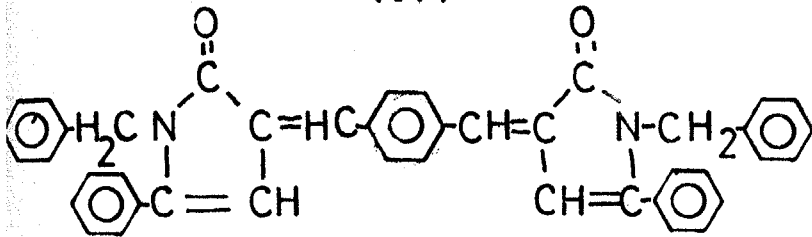
ポリマー合成に先立ち、BPBとアミン類の反応性にフリエ検討し、重合時における反応の最適条件を決定する目安とした。更にこの反応によって生成した化合物はポリマーの構造確認のために利用した。まずBPBとベンジルアミンの反応を行ってその結果を表(I)にまとめた。反応は反応溶媒により大きく影響を受けることがわかった。すなわち、80°CにおけるNMト、ピリジン、エタノール、ジオキサン、ニトロベンゼン、ベンゼンの溶媒中において、開環付加体(I)とピロロン(II)以外の副生成物が得られた。一方、*m*-クレゾールのような酸性溶媒中では、ほとんど定量的にアミド(III)が得られた。更に、*m*-クレゾール中 160°Cに昇温して反応させると(I)の脱水閉環生成物(II)が定量的に得られた。同様に、ビスアテノリドDMBとベンジルアミンとの反応を行ったところ、*m*-クレゾール中、80°C、160°Cでそれぞれ、ビスアミド(III)、とビスピロロン(IV)が定量的に得られた。DPBとアミンとの反応の場合、DPBの溶解性が*m*-クレゾール中80°Cでも非常に悪いために6日間反応を行っても完結しなかった。しかしながら160°Cにおいてビスピロロン(V)が定量的に得られた。反応生成物(III)、(IV)、(V)の構造は、赤外線吸収スペクトル(IR)、元素分析によって行った。アミド体(III)、(III)はケトンとアミドのカルボニルの吸収が1670 cm^{-1} と1640 cm^{-1} にそれぞれあざわれ、一系ピロロン体(II)、(IV)、(V)ではラクトムの吸収が1700 cm^{-1} にあざわれた。



(III)



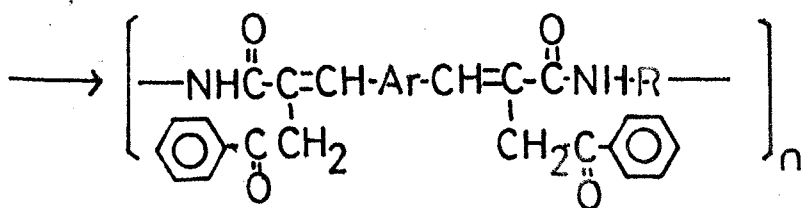
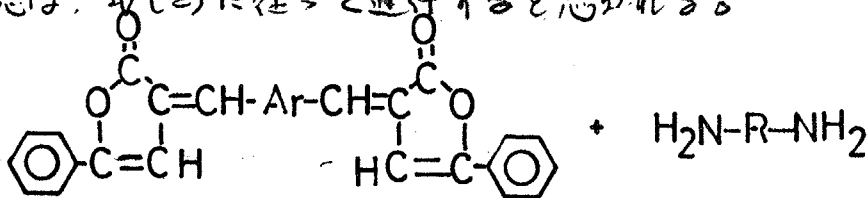
(IV)



(V)

重 合

Perkin 反応の条件で、無水酢酸、無水酢酸+トリラウリンの存在下に、3-ベンゾイルプロピオン酸とインフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドとの縮合反応によりモノマー DMB, ⁽²⁾ DFB, を合成した。メキサ×4 レンジアミン (HMDA), m-キシリレンジアミン (MXDA) 等の脂肪族ジアミンとビスアテノリドとの開環重合反応, それに続く脱水閉環反応は, 式(2)に従って進行すると思われる。



(VI)

TABLE II

Polymerization of 2,2'-Disubstituted-bis(3-buten-4-olides)
with Diamines^{a)}

Bisbuten- olide	Diamine	Conditions		Polymer		
		Temp, °C	Time, b) day	Structure	Yield, %	$\eta_{inh}^c)$
DMB	HMDA	20	7	VIac	99	0.76
DMB	HMDA	80	1	VIac+VIIac	-	0.24
DMB	HMDA	80	2	VIac+VIIac	-	0.41
DMB	HMDA	80	1+1(H ₃ BO ₃)	VIIac	99	-d)
DMB	HMDA	160	1	VIIac	99	-d)
DMB	MXDA	20	7	VIad	96	0.36
DMB	MXDA	80	1	VIad+VIIad	-	0.28
DMB	MXDA	80	2	VIad+VIIad	-	0.43
DMB	MXDA	80	1+1(HCl)	VIIad	99	0.30
DMB	MXDA	80	1+1(H ₃ BO ₃)	VIIad	96	0.35
DMB	MXDA	80	1+1(CH ₃ COOH)	VIIad	99	0.33
DMB	MXDA	160	1	VIIad	99	0.58
DPB	HMDA	160	1	VIIbc	99	-d)
DPB	MXDA	160	1	VIIbd	99	0.47

a) Polymerization was carried out with 2.5 mmole of the monomers in 5 ml of m-cresol.

b) A 5-mg portion of the catalyst given in parentheses was added.

c) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in m-cresol at 30°C.

d) Insoluble in m-cresol.

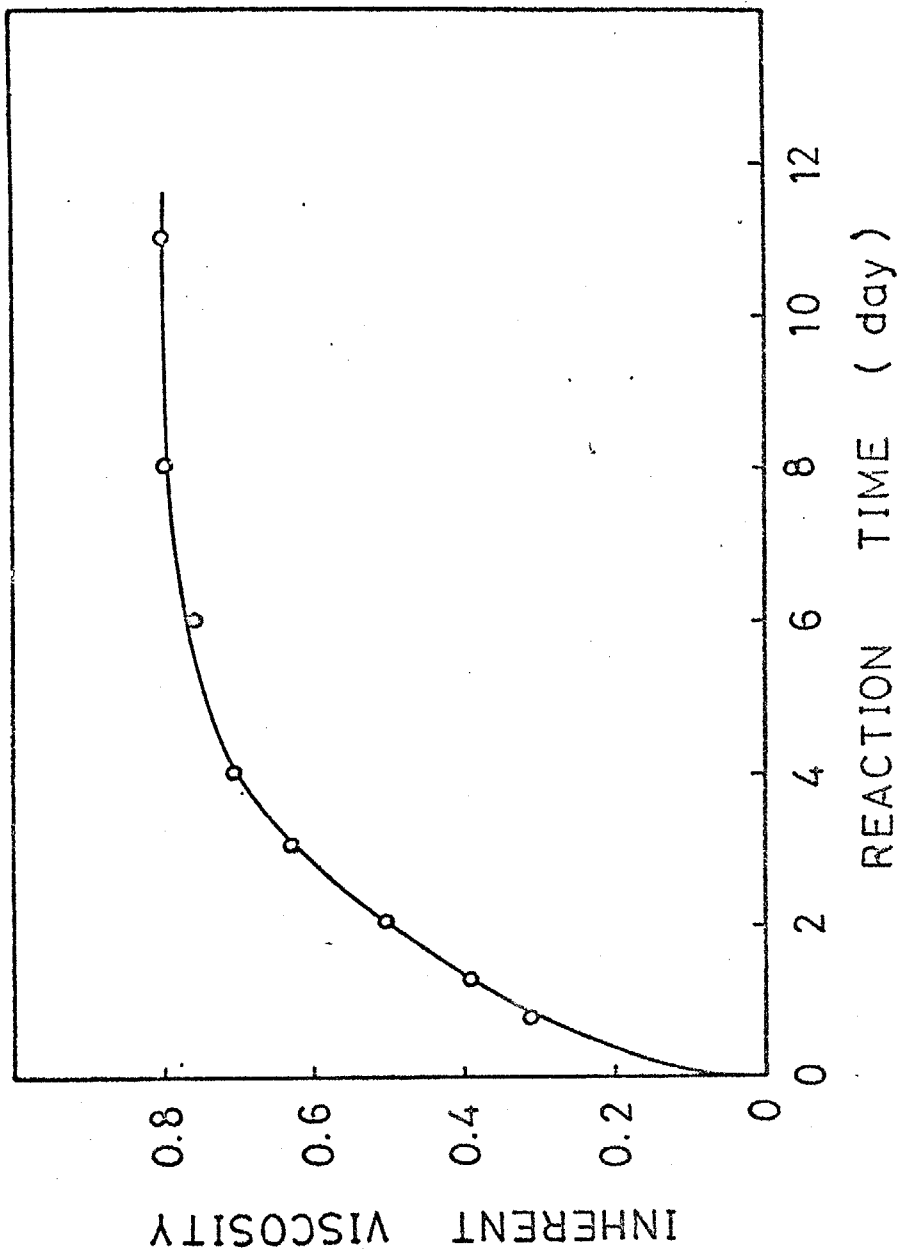


Fig. 3. Polymerization of DMB with HMDA in m-cresol at room temperature.

反応の進行状況を知るために、IRスペクトルで $1760 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ のラクトンのカルボニル基の消滅の様子を追跡した。ポリアミド、ポリピロロンのIRスペクトルは、相当するモデル化合物のIRスペクトルと非常によく一致し、そのことを図(1)、図(2)に示した。元素分析もまた、期待した構造の計算値と表(III)に示すようによく一致した。

ポリアミド、ポリピロロンの溶解性について表(IV)に示した。

ポリアミドはNMP, DMF等の塩基性極性溶媒, α -クレゾール, 熱時にはニトロベンゼン等には可溶であったが、ポリピロロンはこれらの溶媒には不溶であった。更にHMDAからのポリピロロンはすべての有機溶媒に不溶であり、しかも濃硫酸にも不溶であったことからある程度架橋しているものと考えられる。

ポリアミド、ポリピロロン共に、微量融点測定装置でみるかぎり、軟化点融点を示さなかった。得られたポリマーの熱的挙動について、更に示差熱分析(DTA), 熱重量分析(TGA)で検討した。二つのポリアミド、 V_{Iac} と V_{ad} (a...d. は式(2)の項のモノマー, ジアミンの組合せを示す)のDTA曲線において、空気中で 220°C 付近に吸熱ピークがみられ、これと対応して空気中、窒素中の熱重量減少がみられた。図(5)。従って、これらのDTAの吸収は脱水由来に帰因すると考えられる。また窒素中の 280°C までみられる熱重量減少はポリアミド V_{Iac} で7%であり、この値は脱水による理論熱重量減少量6.7%により一致を示した。更にIRスペクトルでもピロロン体への変化が支持された。

図(5)に典型的なポリピロロンのDTA, TGA曲線を示した。空気中 230°C 付近にみられる重量増加はDTA曲線における発熱ピークに対応している。この異常な現象は式(3)に示すようにある程度ポリマー中に酸素

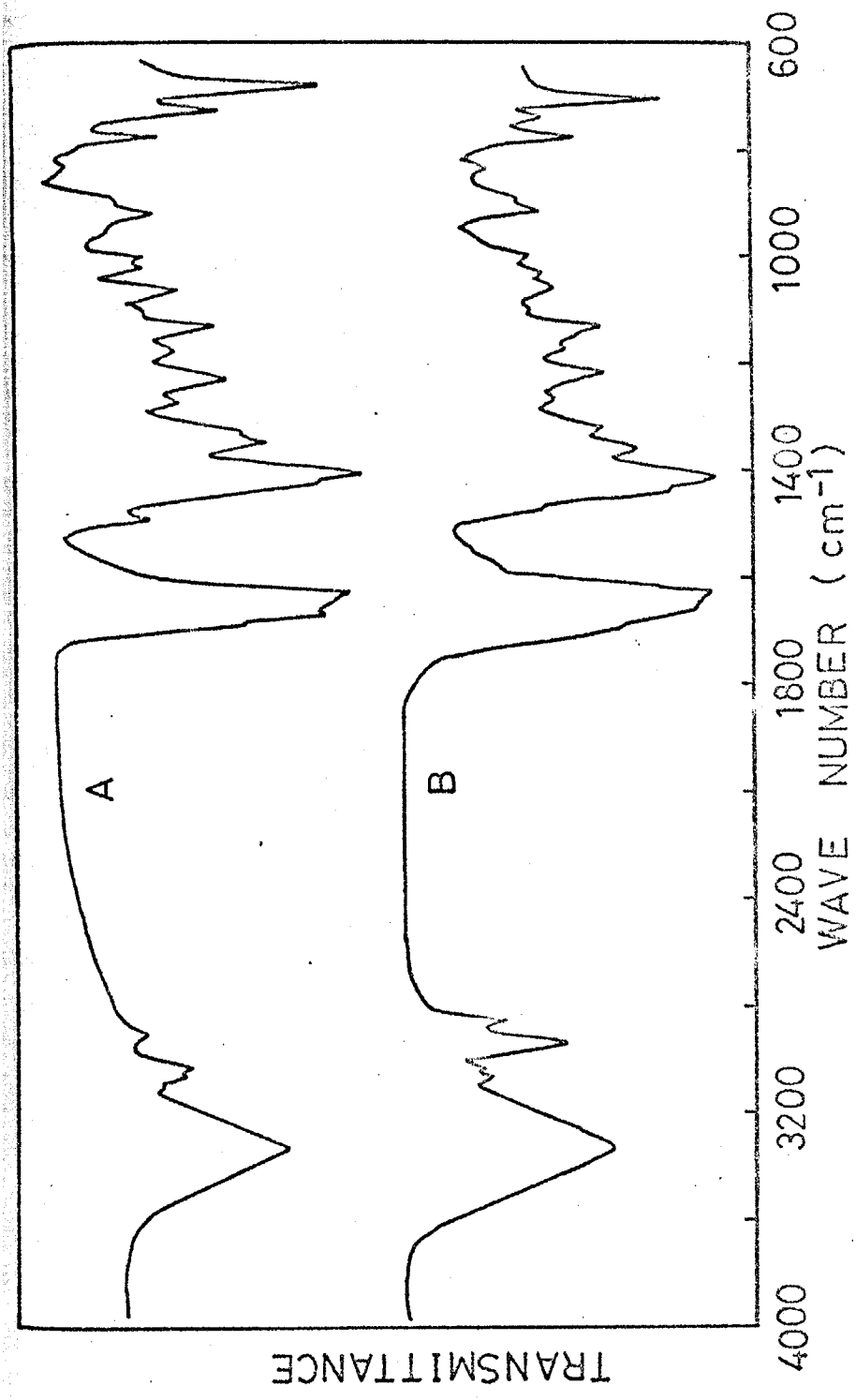


Fig. 1. Infrared spectra of the model compound and the polyamide: (A) compound III (KBr); (B) polymer VIac (film).

Fig. 1.

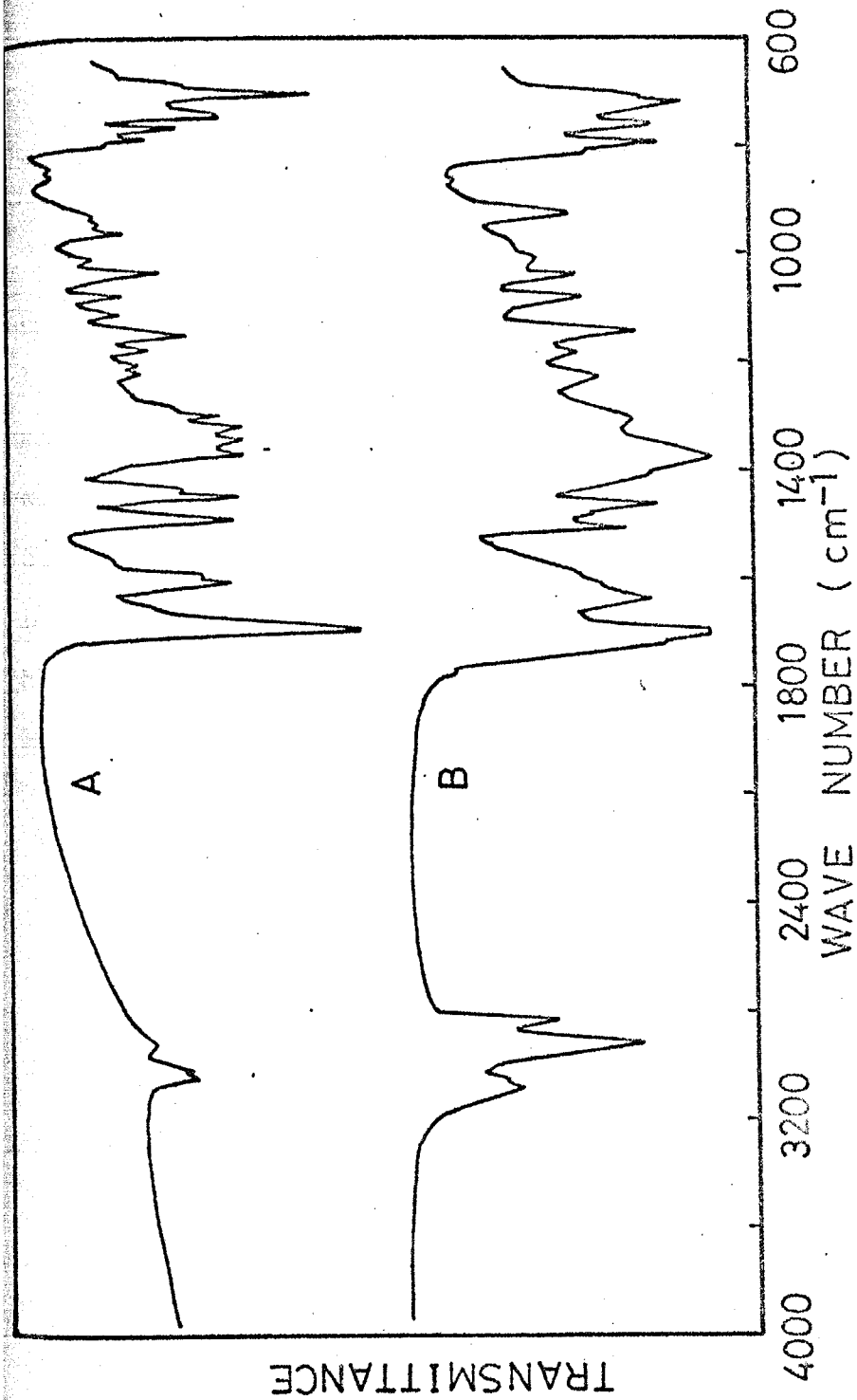


Fig. 2. Infrared spectra of the model compound and the polyacrylonitrile: (A) compound IV (KBr); (B) polymer VIIac (film).

Fig. 2.

TABLE IV
Solubility of Polymers^{a)}

Solvent	Polymer					
	VIac	VIad	VIIac	VIIad	VIIbc	VIIbd
95% Sulfuric acid	+	++	-	+	-	-
<u>N</u> -Methyl-2-pyrrolidone	++	++	±	+	±	+
Dimethylformamide	++	++	±	+	±	+
<u>m</u> -Cresol	+	++	±	+	±	+
Nitrobenzene	+	+	±	+	±	+
86% Formic acid	±	±	-	-	-	-
Dioxane	-	+	±	±	-	+
Methyl ethyl ketone	-	-	-	-	-	-
Ethanol	-	-	-	-	-	-

a) Solubility: (++) soluble at room temperature; (+) soluble on heating; (±) partially soluble or swollen; (-) insoluble.

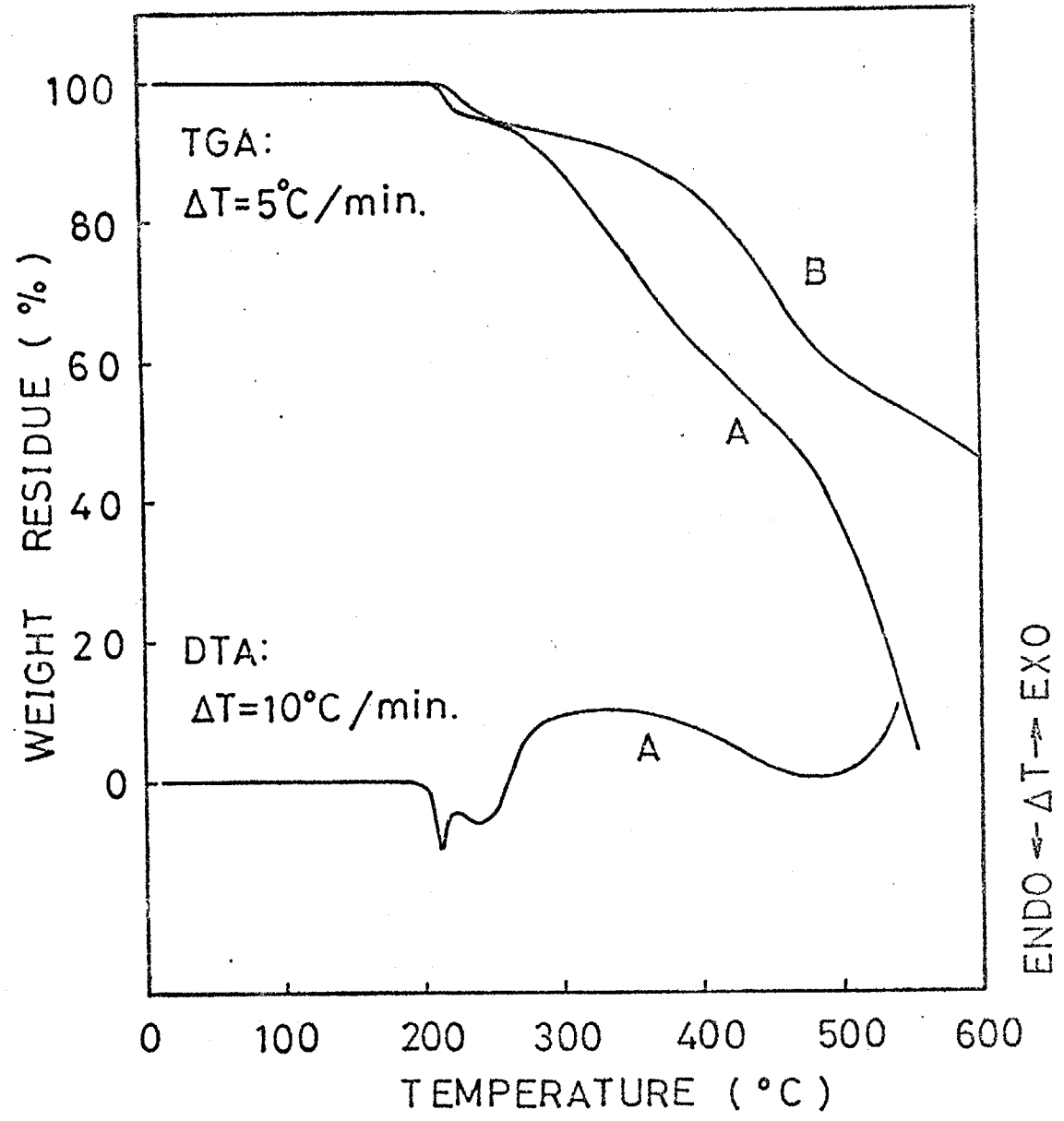


Fig. 4. DTA and TGA curves of polyamide VIac: (A) in air; (B) in nitrogen.

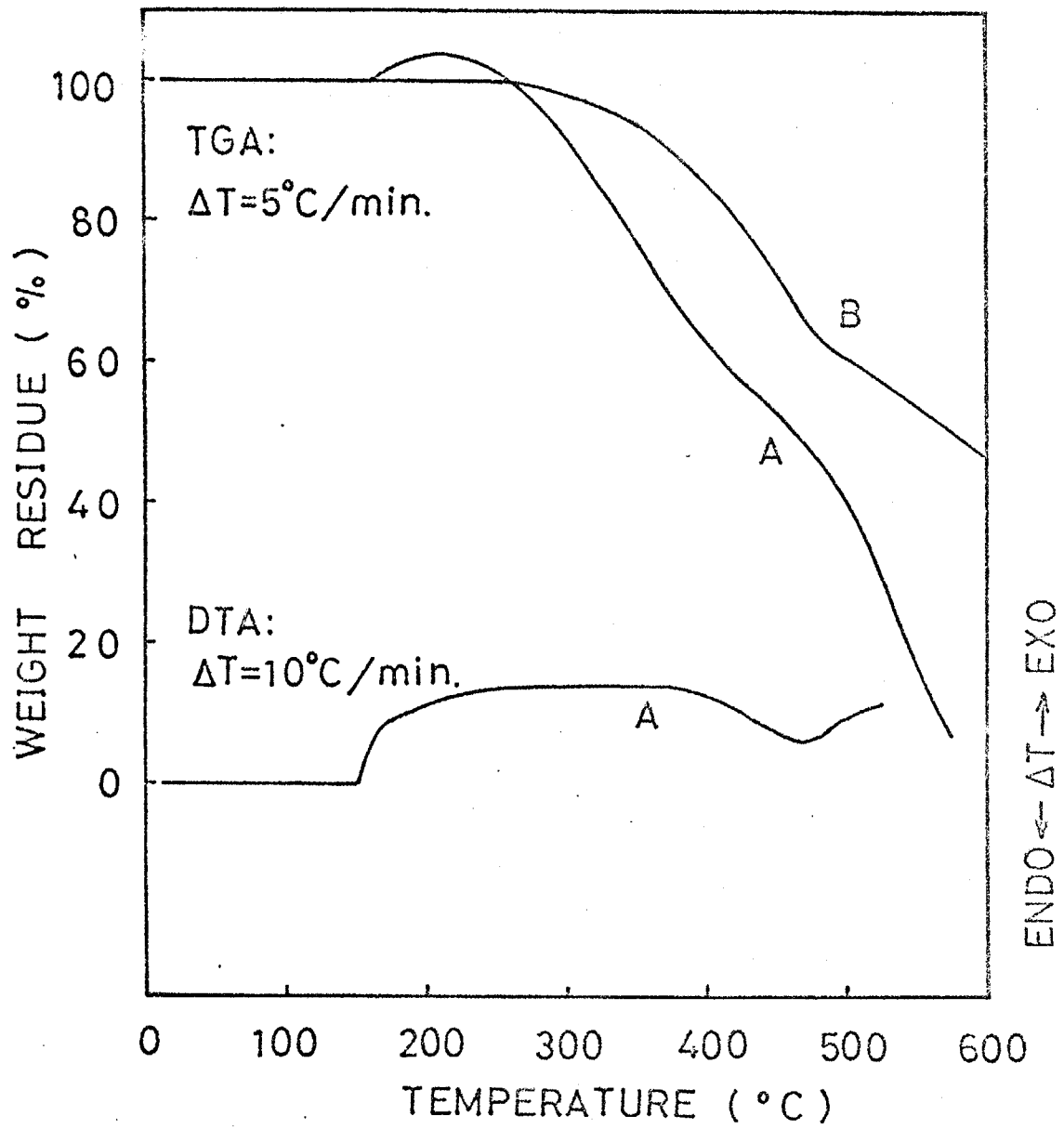
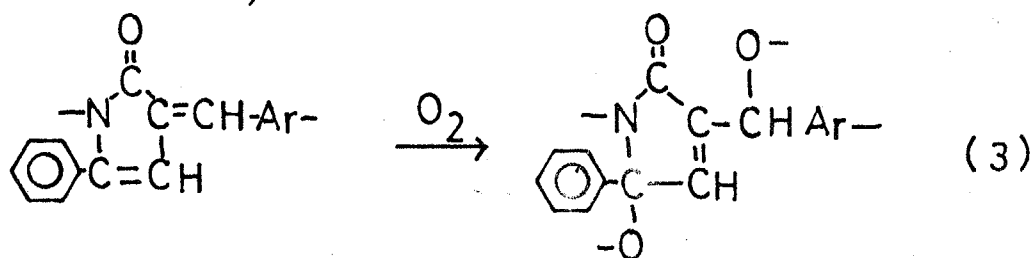


Fig. 5. DTA and TGA curves of polypyrrolone VIIac: (A) in air; (B) in nitrogen.

TABLE III
Elemental Analyses of Polymers

Polymer	Calculated			Found		
	C, %	H, %	N, %	C, %	H, %	N, %
VIac	76.38	6.41	5.24	76.37	6.84	5.68
VIad	77.96	5.45	5.05	78.02	5.76	5.40
VIIac	81.90	6.06	5.62	81.71	6.13	5.94
VIIad	83.38	5.05	5.40	82.96	5.46	5.90
VIIbc	81.90	6.06	5.62	81.99	6.30	5.60
VIIbd	83.38	5.05	5.40	83.63	5.06	5.32

をとり込めるためと考へられる。



窒素を以て単位下、ポリビロンの重量減少開始温度は $\geq 50^\circ\text{C}$ 付近で

10%重量減少温度は $360 \sim 375^\circ\text{C}$ である。

実験の部

原料の合成と精製

2-ベンジリデン-4-フェニル-3-ブテン-4-オリド (BPB)

Filler 等の方法によりベンズアルデヒド (21.2g, 0.2 mol), 3-ベンゾイルプロピオン酸 (35.6g, 0.2 mol), 無水酢酸 (114ml, 1.2 mol), 無水酢酸ナトリウム (16.4g, 0.2 mol) との反応より収率 48% で合成した。

mp. 153-155°C. (文)⁶³⁾ mp. 150-152°C. IR (KBr), $\nu_{C=O}$, 1760 cm^{-1} .

4,4'-ジフェニル-2,2'-m-フェレンジメタリジンビス(3-ブテン-4-オリド) (DMB)

500 ml エッコラスコに、13.4g (0.1 mol) のイソフタルアルデヒド、35.6g (0.2 mol) の 3-ベンゾイルプロピオン酸、114 ml (1.2 mol) の無水酢酸、16.4g の無水酢酸ナトリウムをとり、窒素ガスを通しながら 95-100°C に保ち、よく攪拌する。2時間後冷却し、析出したオレンジ色の固体を口別し、80 ml のエタノール中に分散する。スパーテイルで充分につぶしてから再び吸引口別する。更にエタノール、熱水で洗浄する。減圧下に乾燥する。収量、20.7g (49%)。大量のアセトンから再結晶。黄色針状晶。mp. 216-218°C. IR (KBr), $\nu_{C=O}$, 1760 cm^{-1} .

$C_{28}H_{18}O_4$, 計算値, C, 80.37%, H, 4.34%.
 実測値, C, 80.11%, H, 3.97%.

4,4'-ジフェニル-2,2'-p-フェレンジメタリジンビス(3-ブテン-4-オリド) (DPB)

DMB と同じ方法で合成した。

無水酢酸、無水酢酸ナトリウムの存在下、13.4g のテレフタルアルデヒドと 35.6g の 3-ベンゾイルプロピオン酸の反応により合成した。

収量、32.3g (77%)。大量の DMF より再結晶。赤色板状晶。

mp. 376°C (DTA). (文)⁶²⁾ mp. 368°C. IR (KBr). $\sqrt{c}=0.1750\text{cm}^{-1}$

C ₂₈ H ₁₈ O ₄ .	計算値.	C. 80.37%,	H. 4.34%.
	実測値.	C. 80.59%,	H. 4.16%.

ジアミン

ヘキサメチレンジアミン (HMDA) は、市販特級品を使用した。m-キシリレンジアミン (MXDA, 昭和電工製) は、減圧下に蒸留して使用した。

溶媒と試薬

m-クレゾールとN-メチル-2-ピロリドン (NMP, 三菱化成製) は減圧蒸留により精製後、4Åのモレキュラーシーブで乾燥した。ベンジルトミン, 他の試薬は市販品をそのまま用いた。

—モデル反応—

N-ベンジル-2-ベンジリデン-3-ベンゾイルプロピオンアミド (I)

10 ml の m-クレゾールに 0.54g (5 mmol) のベンジルトミンをとり、これに 1.24g (5 mmol) のBPBを加えた。そして混合物を4日間室温にて攪拌する。400 ml の 2%水酸化ナトリウム水溶液に注ぐ。生成した沈殿を分別後、水でよく洗浄し、減圧下に乾燥する。粗収量、1.77g (99%)。エタノールから再結晶。白色プリズム状結晶。

mp. 182-184°C. (文)⁶¹⁾ mp. 173-174°C. IR. (KBr). $\sqrt{\mu\text{H}}$. 3250cm^{-1} . \sqrt{c} ν $\sqrt{c}=0.1670\text{cm}^{-1}$. アミド $\sqrt{c}=0.1640\text{cm}^{-1}$

C ₂₄ H ₂₁ NO ₂ .	計算値.	C. 81.10%,	H. 5.96%,	N. 3.94%.
	実測値.	C. 81.36%,	H. 5.96%,	N. 4.28%.

NMP中 5 mmolスケールで80°C, 1日行なうと、副生成物を含む固体が得られる。エタノールから再結晶。収量、0.51 (29%)

1-ベンジル-2-フェニル-4-ベンジリデン-5-ピロロン (II)

10 ml の m-クレゾールに、0.54g (5 mmol) のベンジルトミン、1.24g

(5mmol)のBPBをとり、窒素ふん囲気下、 160°C で1日攪拌する。反応混合物を200 ml 4%水酸化ナトリウム水溶液中に注ぐ。生成した沈殿を口別後、乾燥する。収量、1.68g (99%)。エタノールから再結晶、黄色針状晶。mp. $142-143^{\circ}\text{C}$. (文)⁶⁾ $142-143^{\circ}\text{C}$. IR. (KBr) $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1700 cm^{-1} .

N,N'-ジベンジル-2,2'-m-スズレンジメタリジンビス(3-ベンゾイル-プロピオンアミド) (III)

10 ml m-クレゾールに、0.54g (5mmol)のベンジルトミン、1.046g (2.5mmol)のDMBをとり、 80°C で1日反応させる。生成物を水酸化ナトリウム水溶液中に注ぎ単離する。粗収量、1.56g (99%)。エタノールから再結晶、白色針状晶。mp. $184-185^{\circ}\text{C}$. IR. (KBr) ν_{NH} 3340 cm^{-1} $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1670 cm^{-1} アミド $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1640 cm^{-1}

$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$. 計算値. C. 79.72%, H. 5.74%, N. 4.43%.
実測値. C. 79.71%, H. 5.78%, N. 4.53%.

3,3'-m-スズレンジメタリジンビス(1-ベンゾイル-5-スズレン-2-ピロロン) (IV)

10 ml m-クレゾールに0.54gのベンジルトミン、1.046gのDMBをとり、窒素ふん囲気下、1日 160°C で反応する。エタノール性水酸化ナトリウム水溶液中に注ぐ。粗収量、1.46g (98%)。酢酸より再結晶、オレンジ色の微結晶。mp. $215-216^{\circ}\text{C}$. IR. (KBr) $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1700 cm^{-1} .

$\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$. 計算値. C. 84.54%, H. 5.41%, N. 4.69%.
実測値. C. 84.7%, H. 5.6%, N. 5.1%.

3,3'-p-スズレンジメタリジンビス(1-ベンゾイル-5-スズレン-2-ピロロン) (V)

10 ml の m-クレゾールに0.54gのベンジルトミンと1.046gのDPBをとり、窒素ふん囲気下、 160°C 1日反応する。常法により単離する。

粗収量 1.33g (89%). 酢酸から再結晶. 黒色粉状品.

mp. 222-223°C. IR (KBr). $\nu_{C=O}$ 1700 cm^{-1} .

$C_{42}H_{32}N_2O_2$. 計算値. C. 84.54%, H. 5.41%, N. 4.69%.
実測値. C. 84.29%, H. 5.52%, N. 5.35%.

— 重合 —

DMBとHMDAからポリ了三ドVIacの合成

30 ml 三角フラスコに、1.046g (2.5 mmol) のDMB、0.291g (2.5 mmol) のHMDAをとり、これに *m*-クレゾール 5 ml を入れ、室温で7日間攪拌する。粘性のポリマー溶液を 300 ml のメタノール中に注ぐ。沈殿した黄色のフレークスを集め、メタノール中で還流する。減圧下に 60°C 乾燥する。収量、1.33g (99%)。 *m*-クレゾール中の対数粘度 η_{inh} : 0.76 (0.5g/dl, 30°C) IR (フィルム). ν_{NH} 3320 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1} 了三ド $\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1} .

DMBとMXDAからのポリ了三ドVadの合成

5 ml の *m*-クレゾール中に 1.046g (2.5 mmol) のDMB と 0.341g (2.5 mmol) のMXDAをとり、7日間室温で攪拌する。溶液をメタノール中に注ぐ。収量、1.33g (96%)。 *m*-クレゾール中の対数粘度 η_{inh} : 0.36 (0.5g/dl, 30°C) IR (KBr). ν_{NH} 3380 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ 1680 cm^{-1} 了三ド $\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1}

DMBとMXDAからのポリマー-VIad

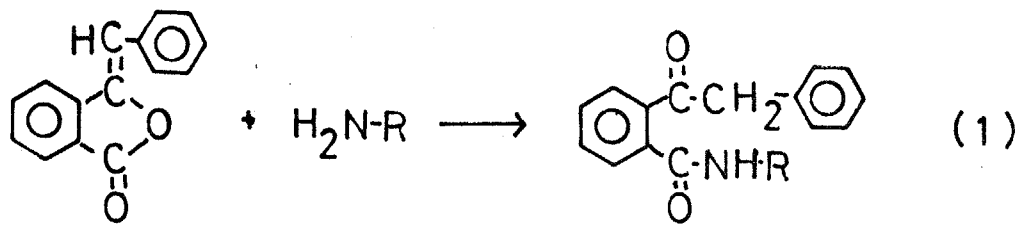
5 ml の *m*-クレゾールに、1.046g のDMB と 0.341g のMXDAをとり、窒素ぶん囲気下、80°C 1日攪拌する。この溶液に 5 mg のホウ酸を加え、更に 80°C で1日反応する。メタノール中に注ぐと、オレンジ色の粉末を得る。メタノールで洗浄後、乾燥する。収量、1.24g (96%)。対数粘度 η_{inh} : 0.35 (0.5g/dl, *m*-クレゾール 30°C) IR (KBr). $\nu_{C=O}$ 1700 cm^{-1} .

DPBとMXDAのポリマー - VII bd.

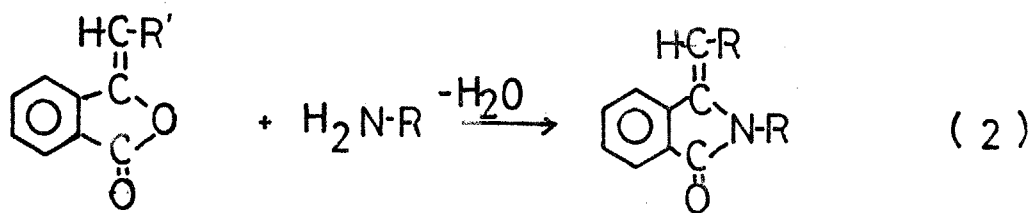
5 ml の m-クレゾールに 1.046 g の DPB と 0.341 g の MXDA を加え、1 日 160°C で窒素ふん囲気下に加熱する。メタノール中に注ると赤色固体が生成する。収量 1.29 g (99%)。対数粘度 η_{inh} : 0.47 (0.5 g/dl, m-クレゾール中 30°C)
IR. (KBr). $\nu_c = 0$. 1700 cm^{-1} .

3章4節 ジベンジリテンベンゾフランジオンと脂肪族ジアミンとの
開環重付加反応によるポリケトアミドおよびポリベンゾピ
ローリジオンの合成

5員環ラクトンであるフタリドは一般的に安定な化合物で、温和な条件下ではアミンによる求核攻撃を受け難い⁶⁴⁾ことが知られている。一方前節のトアラノリドからのポリアミド合成のように不飽和エポールラクトンは、求核試薬に対して飽和ラクトンより高い反応性をもち⁵⁶⁾ている。そこでフタリドの反応性を高めるためには、フタリドの3位に環外二重結合を導入すること⁶⁵⁾が有効であると云われる。実際 Gabriel は 1885 年に 3-ベンジリテンフタリドとエチルアミンをエタノール中で還流することにより、N-エチル-0-フェニルアセチルベンゾアミドが得られることを報告している。また最近、著者は、3-ベンジリテンフタリドが脂肪族アミンと N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中室温下で容易に反応し、定量的に開環重付加体を与えることを報告した⁶⁶⁾。式(1)。



一方、フタレイミジンとその誘導体は一般に安定な化合物で、置換フタリドとアミンから合成される⁶⁷⁾。式(2)。



故に、二官能性モノマーとジアミンの開環重付加反応により、ポリアミド
さらに、ポリハテロ環合成の有用なルートが開発されると期待される。

モデル反応

ポリマーの合成と反応の知見を得るために、*N**M*トクビスラクトンモノマーとベンジルアミンの反応により二つのモデル化合物、*N,N'*-ジベンジル-4,6-ジ(フェニルアセチル)イソフタルアミド(I)と*N,N'*-ジベンジル-2,5-ジ(フェニルアセチル)テレフタルアミド(II)を合成した。

表(1)に示したようにMDBDはアミンと室温で容易に反応し、定量的にアミド(I)を与えた。一方PDBDは同一条件下では、反応は簡単には進行しなかった。これはPDBDが*NM*トク中に溶解し難いためと見られる。そこで、PDBDとベンジルアミンの反応を80°Cに昇温して行うことにより定量的にアミド(II)を得た。

以上のようにして得られたアミド体の熱的性質について示差熱分析(DTA)と熱重量分析(TGA)で検討を行った。得られた結果を図(1)に示した。アミド(I)のDTA曲線は220°Cに最初の吸熱ピークを示し、これはTGA曲線の最初の重量減少温度に一致した。TGA曲線の260°C~360°Cにみられる7%の重量減少は(I)の理論脱水量6.2%と良好一致を示した。

この知見をもとに、アミド(I)、(II)の熱内環反応を200°Cで2時間行なったところ、定量的に2,6-ジベンジル-3,5-ジベンジリデン-2,3,5,6-テトラヒドロベンゾ[1,2-c:4,5-c']ジピロール-1,7-ジオン(III)と2,6-ジベンジル-3,7-ジベンジリデン-2,3,6,7-テトラヒドロベンゾ[1,2-c:4,5-c']-1,5-ジオン(IV)を得た。内環化合物(III)のDTA、TGA曲線もまた図(1)に示した。

TABLE I

Reaction of Dibenzylidenebenzodifurandiones with Benzylamine

Bislactone	Reaction condition ^{a)}		Product yield, %
	Temp., °C	Time, hr	
MDBD	20	24	I 99
"	80	5	I 96
PDBD	20	24	II 86
"	80	5	II 95

a) Reaction was carried out with 2.5 mmole of the reactants in 10 ml of NMP.

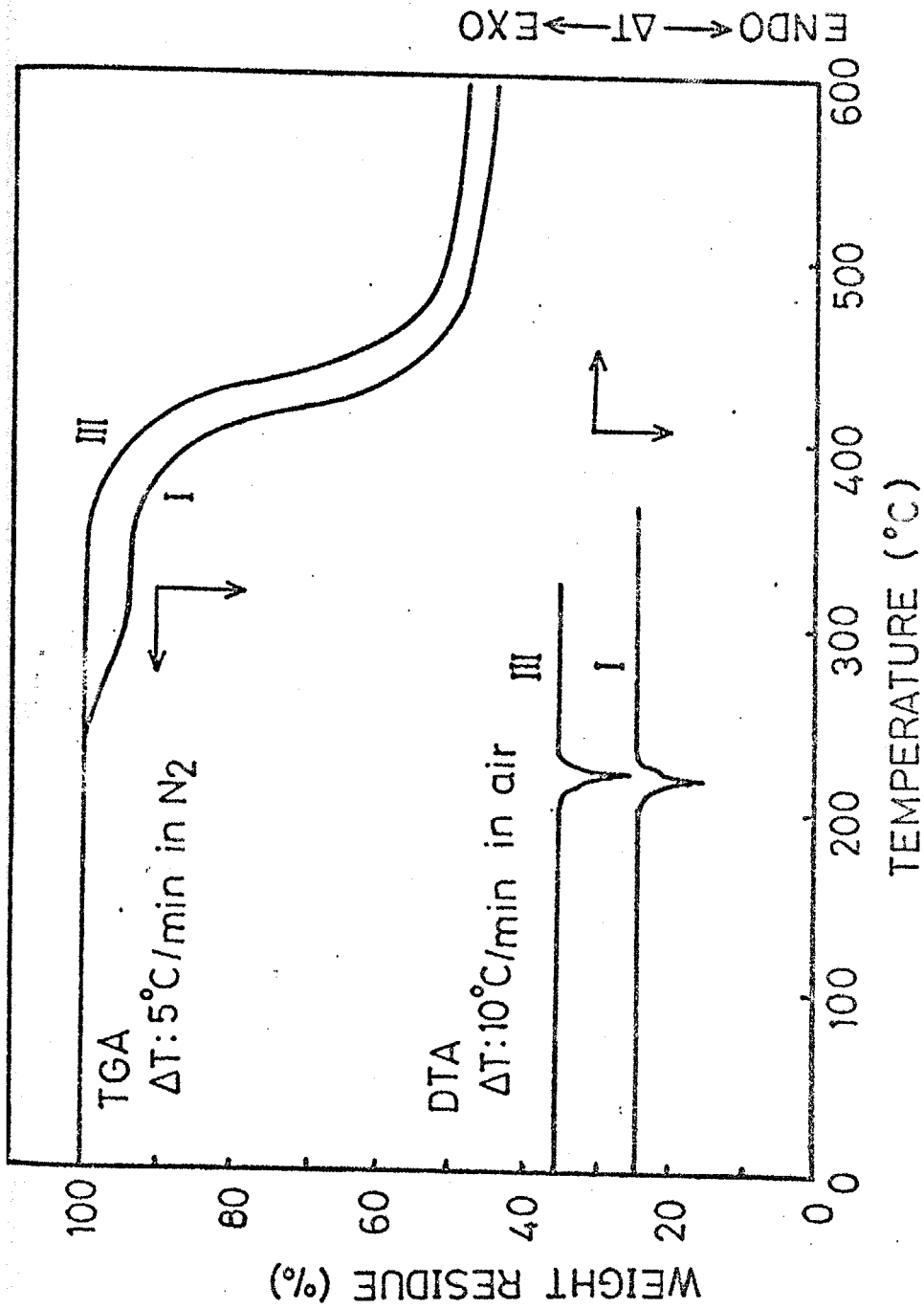
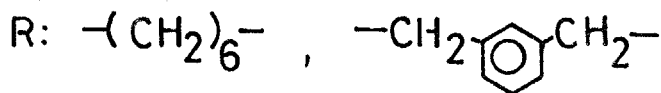
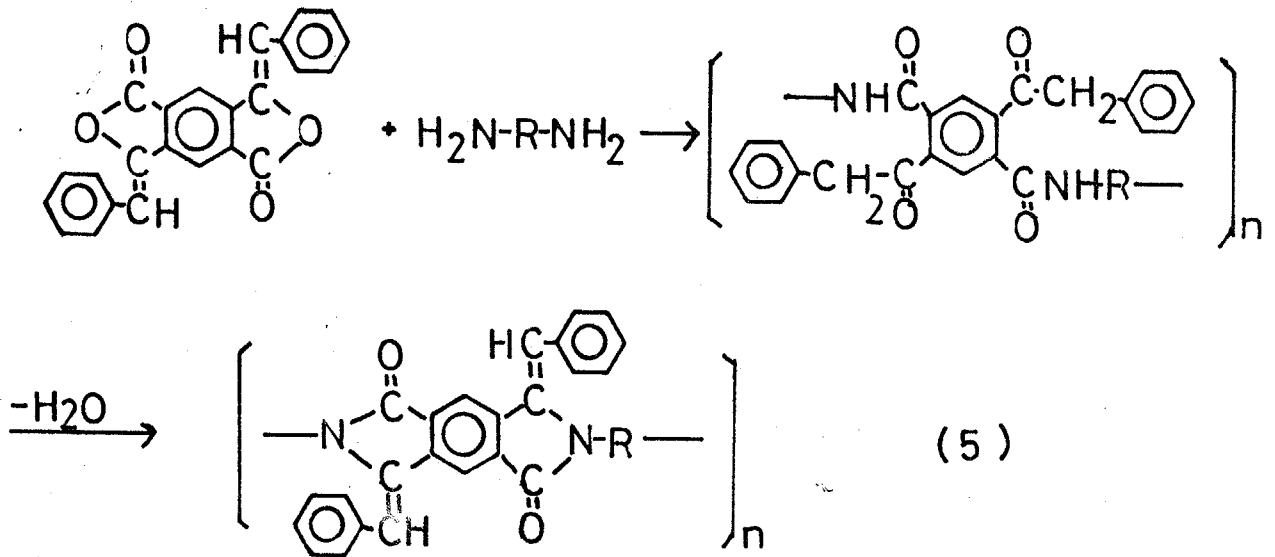
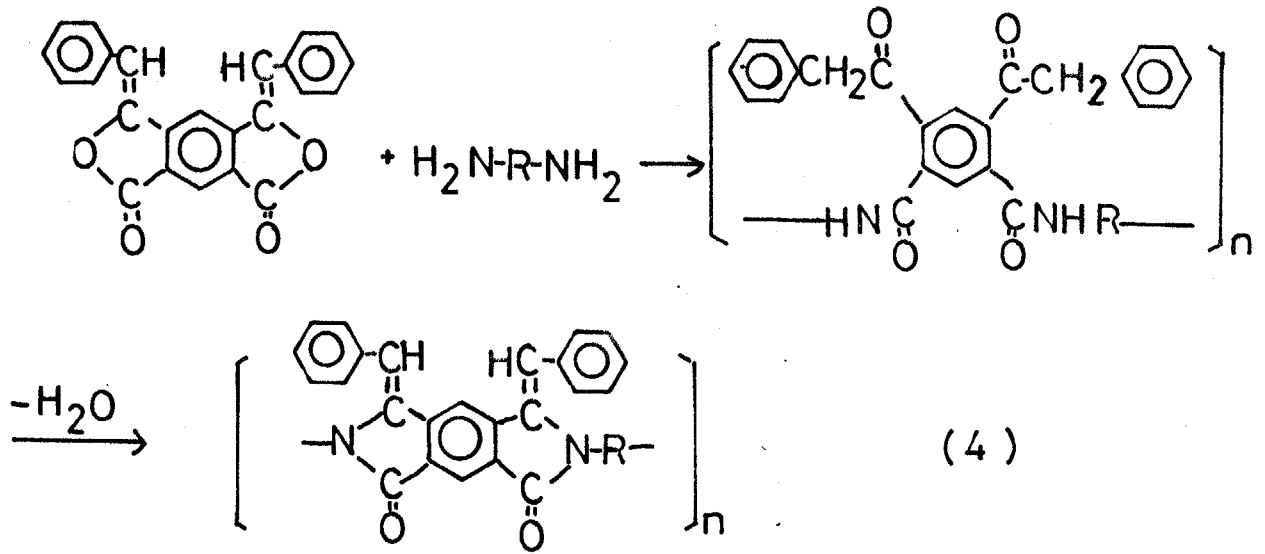


Fig. 1. DTA and TGA curves of the model compounds, I and III.

重合



ホリアミドの表現を簡単にするために以下の省略記号を用いる。6-, MX- はそれぞれヘキサメチレンジアミン (HMDA), m-キシレンジアミン (MXDA) を, MD, PD はそれぞれ MDBD, PDBD を表わす。ビスラクトンと脂肪族ジアミンの開環重合反応は式(4), (5)に従って進行する。重合は NMP, N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc), ヘキサメチルホスホリアミド (HMPA), ジメチルスルホキシド (DMSO), m-クレゾール等の各種極性溶媒中、溶液重合法により行なう。

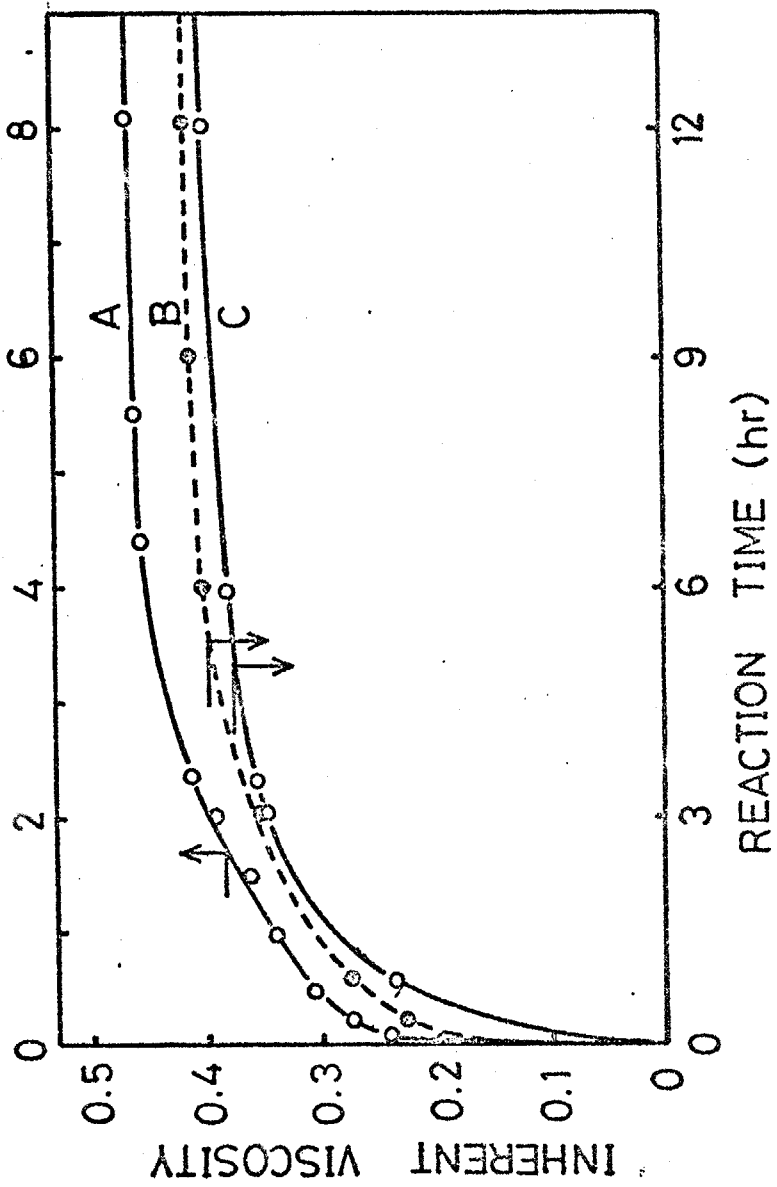


Fig. 2. Polymerization of the bislactones with HMDA in NMP:
 (A) polyamide from MDEB at room temperature;
 (B) polyamide from MDEB at 80°C;
 (C) polyamide from PEDEB at 80°C.

TABLE II

Polymerization of Dibenzylidenebenzodifurandiones with Diamines

Bislactone	Diamine	Polymerization ^{a)}			Polyamide	
		Solvent	Temp., °C	Time, day	Yield, %	η_{inh} ^{b)}
MDBD	HMDA	NMP	20	1	99	0.52
"	"	NMP	20	7	99	0.60
"	"	NMP	80	0.2	99	0.56
"	"	DMAc	20	7	99	0.55
"	"	HMPA	20	7	79	0.13
"	"	DMSO	20	7	99	1.05
"	"	Cresol	80	0.2	97	0.28
MBBD	MXDA	NMP	20	1	99	0.31
"	"	DMSO	20	7	94	0.35
PDBD	HMDA	NMP	80	2	99	0.63
"	"	DMAc	80	5	99	0.45
"	"	HMPA	100	2	97	0.18
"	"	DMSO	100	2	99	0.79
"	"	Cresol	100	2	99	0.39
PDBD	MXDA	NMP	80	1	99	0.32
"	"	DMSO	100	1	92	0.32

a) Polymerization was carried out with 2.5 mmole of the reactants in 5 ml of the solvent.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C.

TABLE III

Thermal Treatment of Polyamides and Decomposition Temperature of Polybenzodipyrrolediones

Before treatment		After treatment ^{a)}		Decomposition temperature of PBP ^{d)} , °C
PA	$\eta_{inh}^{b)}$	PBP	$\eta_{inh}^{b)}$	
PA-6MD	0.55	PBP-6MD	0.40	400
PA-6PD	0.79	PBP-6PD	0.92	405
PA-MXMD	0.31	PBP-MXMD	0.28	430
PA-MXPD	0.32	PBP-MXPD	0.30 ^{c)}	430

a) Thermal treatment was carried out at 240°C for 5 hr under nitrogen.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C.

c) Measured in concentrated sulfuric acid.

d) A 10% weight loss temperature observed by TGA under nitrogen.

各種温度, NMP中におけるポリマーの対数粘度の変化に基づく重合速度曲線を図(2)に示した。室温下の重合はかなり遅く, 完結するため一週向かかった。そこで80°Cに昇温することにより数時間下重合は完結した。

MDBDとPDBDの両モノマーはジアミンに対してほとんど同じ程度の反応性を示した。各種反応条件下での重合結果を表(II)にまとめた。

高分子量のポリアミドを得るにはBMSO, NMPのような溶媒が有効であった。一方ポリマーの分子量を上げるために温度の影響を検討したがあまり効果はみられなかった。1.0以上の対数粘度をもつポリアミドは, HMDAとビスラクトンの重合により得られた。

ポリマーの構造の確認のために元素分析を行ったところ計算値と良好一致を示した。更にポリマーとモデル化合物のIRスペクトルを図(3)に示した。ポリマー, モデル化合物共に ν の特性吸収をみられ, $3350\sim 3300\text{cm}^{-1}$, $1700\sim 1670\text{cm}^{-1}$ にそれぞれNH伸縮とC=O伸縮を示した。

ポリアミドの熱閉環反応

ポリアミドの熱的挙動をみるために熱分析を行い, その結果を図(4)に示した。PA-6MDのDTA曲線は180°C付近に吸熱ピークを示し, これはTGA曲線の初期重量減少温度と良好一致を示した。TGAにおける100°C \sim 300°Cの領域における8%の重量減少はPA-6MDの脱水閉環に基づく理論脱水量7.5%と良好一致を示した。そこでフレークまたはスルム状のポリアミドを窒素雰囲気下5時間240°Cで熱処理を行うことにより, 定量的に相当するポリベンゾジピロリジオン(PBP)を得た。(式4.5.)結果を表(III)に示した。閉環ポリマーの対数粘度はほとんどポリアミドの対数粘度と同じであった。ポリアミドの脱水閉環によるPBPの形成の確認をモデル化合物とポリマーのIRスペクトルを比較することにより行った。典型的スペクトルを図5に示した。PBPのIRスペクトルにあり

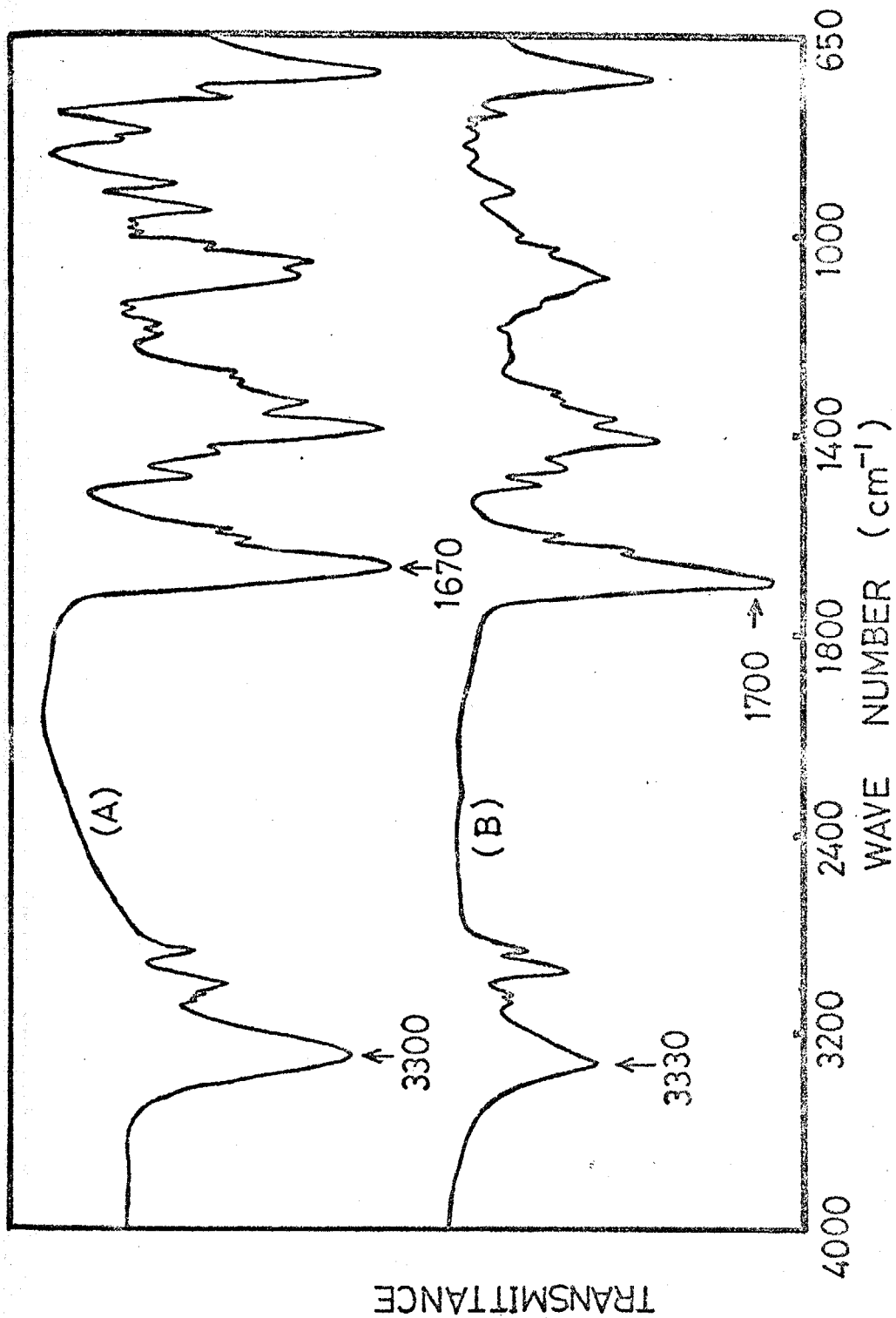


Fig. 3. Infrared spectra of the model compound and the open-chain polyamide:

(A) compound I on KBr pellet;

(B) a film of PA-6MD.

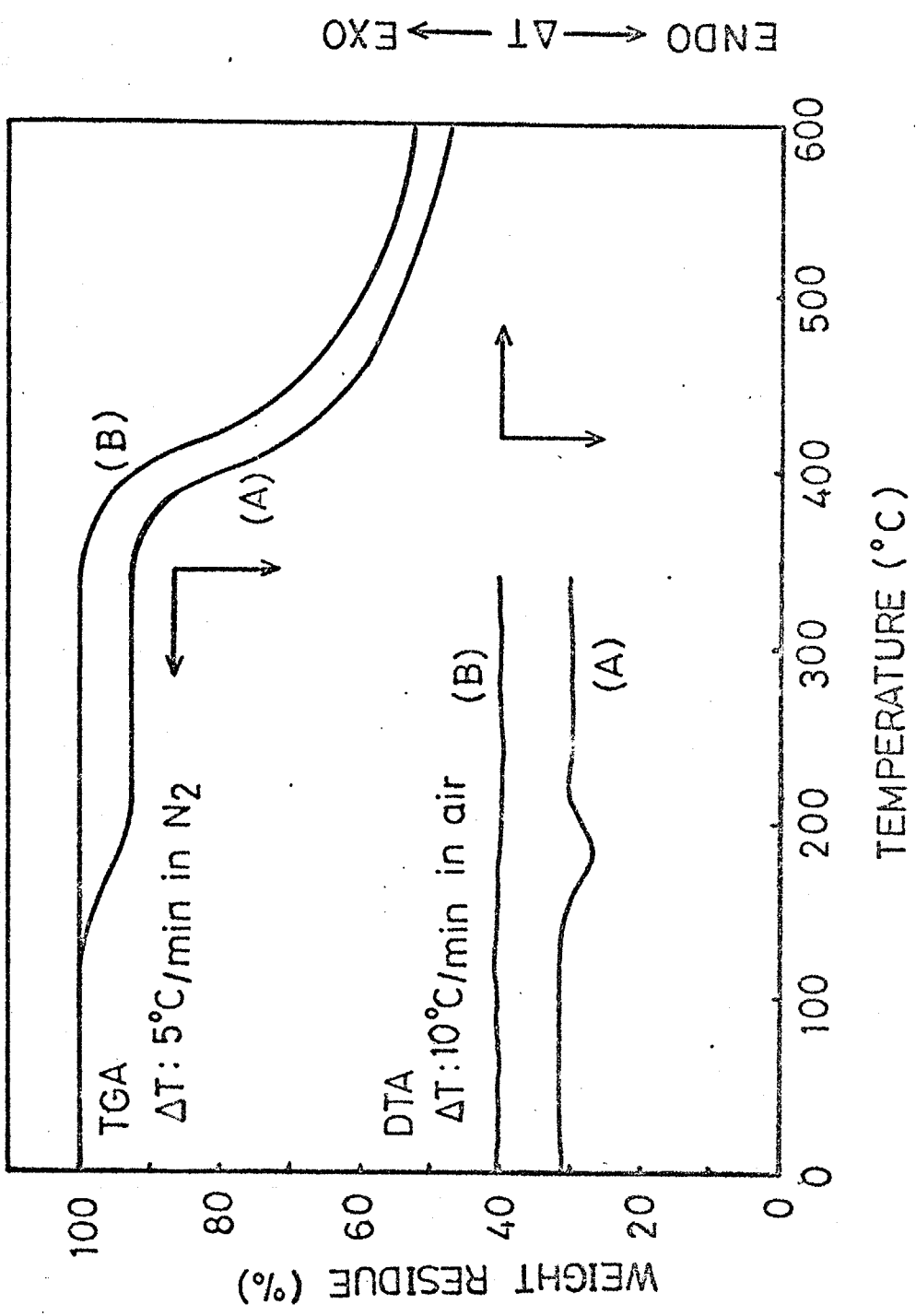


Fig. 4. DTA and TGA curves of the polymers:
(A) PA-6MD; (B) PBP-6MD.

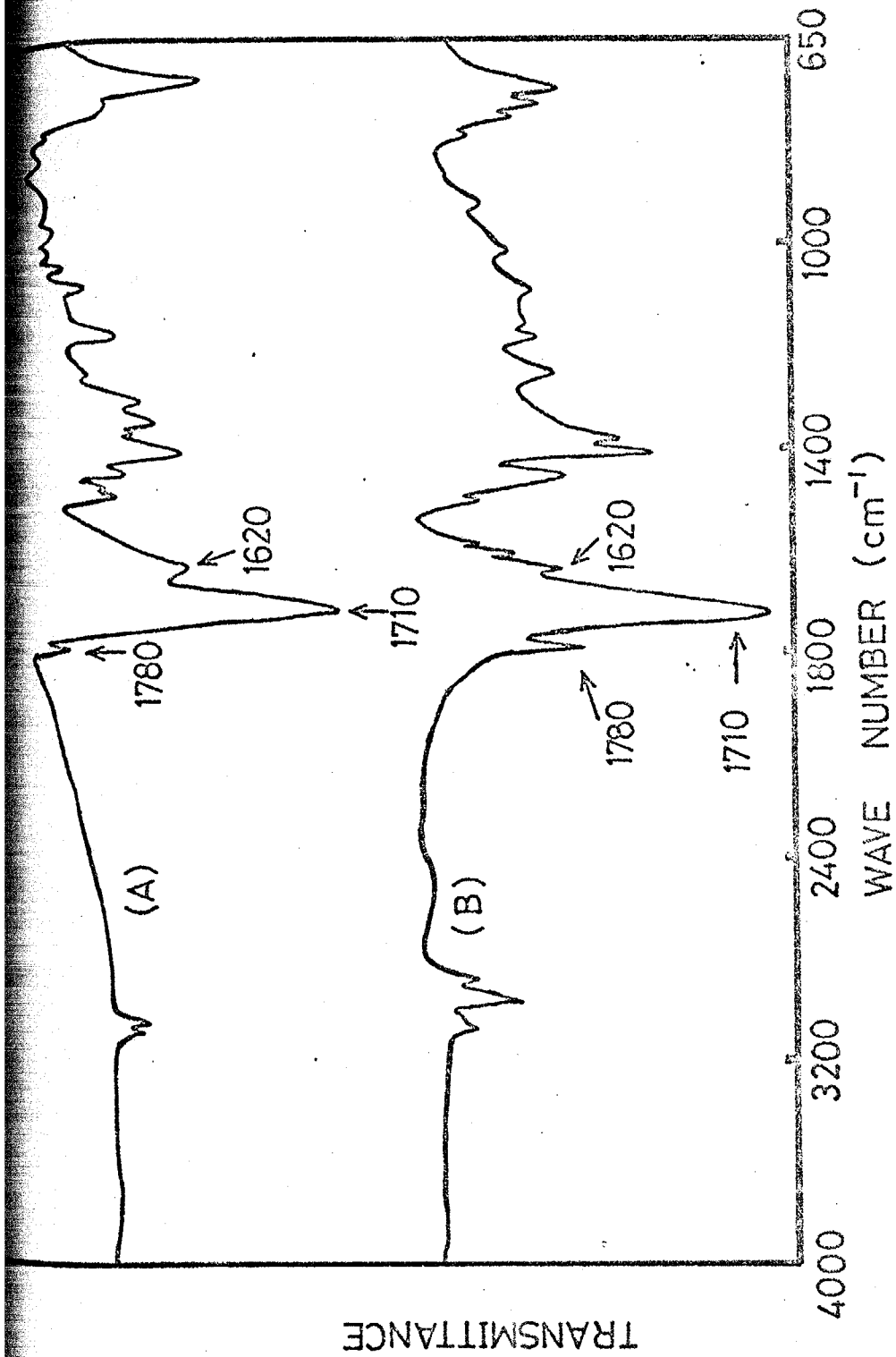


Fig. 5. Infrared spectra of the model compound and the cyclized polymer:

- (A) compound III on KBr pellet;
- (B) a film of PBP-6MD.

て、ポリアミドのNH伸縮に基づく $3350 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 、そして $1700 \sim 1670 \text{ cm}^{-1}$ のカルボニルの吸収は消失して、あらたにララタ4のカルボニルの吸収が $1780 \sim 1770 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1710 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ にあらわれた。これらの吸収は、モデル化合物、(III)、(IV)に非常に良く一致していた。また元素分析も計算値と良く一致を見せ、PBPが得られたことを支持した。

ポリマーの性質

ポリアミドは、硫酸および重合に使用したすべての溶媒に溶解し、酢酸、塩化メチレン、ベンゼンに一部可溶としてメタノール、アセトンに不溶であった。対数粘度0.5以上のポリマーを、NMP溶液からキャストすることにより透明、かつ強じんなフィルムを得た。PBPは 400°C 以下では熔融しなかった。さらに熱安定性をみるためにDTA、TGA測定を行った。これらのポリマーの熱的挙動は図(4)に示した典型的な曲線によくいて、窒素雰囲気下の10%重量減少温度は $400 \sim 430^\circ\text{C}$ であった。得られた結果をまとめて表(III)に示した。ポリマー主鎖中に脂肪族構造をもつ新規ポリベンゾピロリジオンは窒素中 400°C までの良好な熱安定性を示し、脂肪族ポリピロリジオンに対応する熱安定性をもつていることはわかった。

実験の部

原料の合成と精製

3,5-ジベンジリジン-3,5-ジヒドロ-1H,7H-ベンゾ[1,2-c:4,5-c']ジフラン1,7-ジオン(MDBD)と3,7-ジベンジリジン-3,7-ジヒドロ-1H,5H-ベンゾ[1,2-c:4,5-c']ジフラン-1,5-ジオン(CPDBD)

39.3gのピロキリット酸ジ無水物と54.5gのフェニル酢酸, 2.9gの新たに溶解精製した酢酸ナトリウムをフラスコとする。混合物をオイルバス中で240°Cに加熱し, スラリー状にする。更に10時間240~250°Cに待つ。反応中, 反応混合物から水がでる。生成した固体をDMFから分別再結晶する。良い溶解性をもつ生成物をDMFで更に3回再結晶する。黄色針状品, 収量, 13.4g (20%), 溶解性の悪い他の生成物を少量のDMFより2回再結晶する。黄色海绵状品, 収量 9.0g (14%)。

この二つの生成物の構造は, 加水分解, 更に Hunsdiecker 反応, 更に過マンガン酸カリウムによる酸化により行われた。より溶解性のよい生成物からは4,6-ジブロマイソフタル⁷³⁾酸が得られた。従ってMDBDTである。他の溶解性の悪い生成物はCPDBDである。従ってNMR測定を行なった。ジメチル硫酸を標準として濃硫酸中90MHzのNMR測定を行なったとこの生成物の構造が支持された。

MDBD, mp. 227°C (DTA). IR. $\nu_{C=O}$, 1760 cm^{-1} , $\nu_{C=C}$, 1660 cm^{-1}

NMR. δ , 7.14 ppm (2H), 7.97 ppm (10H)

δ , 8.43 ppm (1H), δ .60 ppm (1H)

C₂₄H₁₄O₄

計算値 C, 78.68%, H, 3.85%
 実測値 C, 78.47%, H, 3.84%

PDBD mp, 431 (DTA) IR (KBr), $\nu_{C=O}$ 1755 cm^{-1} ,
 $\nu_{C=C}$ 1660 cm^{-1} , NMR: δ , 6.96 ppm (2H), 7.93 ppm (10H)
 δ , 8.46 ppm (2H).

$C_{24}H_{14}O_4$

計算値, C, 78.68%, H, 3.85%
 実測値, C, 78.50%, H, 3.84%

ジアミン

ヘキサメチレンジアミン (HMDA) は市販特級品をそのまま使用した。
 m-キシリレンジアミン (MXDA, 昭和電工製) は使用前に減圧蒸留により精製して用いた。

溶媒と試薬

N-メチル-2-ピロリドン (NMP, 三菱化成製), N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc), ヘキサメチルホスホルアミド (HMPA, 日本オイルシール製), ジメチルスルホキシド (DMSO), m-クレゾールはそれぞれ減圧蒸留により精製した後, モレキラーシーブ 4A で乾燥して用いた。
 ベンジルアミン, 他の試薬は市販品をそのまま用いた。

モデル反応

N,N'-ジベンジル-4,6-ジ(7 ϵ -IVアセチル)イソフタラミド (I)

NMP 10 ml (= 0.916 g (2.5 mmol)) の MDBD と 0.6 ml (5.5 mmol) の ベンジルアミンを溶解し, 室温で 24 時間撹拌する。その後水 200 ml に注ぐ。生成した沈殿物をろ別し 60°C で乾燥する。収量, 1.431 g (99%)。

アセトン水溶液から再結晶, 白色針状品 mp, 218~219°C

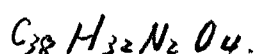
IR (KBr): ν_{NH} 3300 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1670 cm^{-1}

$C_{38}H_{32}N_2O_4$

計算値 C: 78.60%, H, 5.56%, N, 4.82%
 実測値 C: 78.72%, H, 5.44%, N, 4.90%

N,N'-ジベンジル-2,5-ジ(互=10マセチル)テトラタイルアミド (II)

NMP 10 ml に 0.916g (2.5 mmol) の PDBD と 0.6 ml (5.5 mmol) のベンジ
 ルアミンを溶解し、5時間 80°C で反応させる。ホに投入し生成物は析出
 する。収量、1.379g (95%)。エタノールから再結晶。白色針状品、
 mp 280-281°C。IR (KBr): ν_{NH} 3300 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1670 cm^{-1} 。



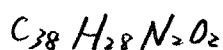
計算値, C, 78.60%, H, 5.56%, N, 4.82%。
 実測値, C, 78.18%, H, 5.64%, N, 4.76%

2,6-ジベンジル-3,5-ジベンジリテン-2,3,5,6-テトラヒドロベン
 ギン [1,2-C:4,5-C'] シロロ-10-1,7-ジオン (III)

0.253g の (I) を試験管に 2リ管身中 2時間 200°C で加熱する。

収量、0.227g (96%)。エタノールから再結晶。黄色ポリスチレン状結晶

mp. 215-216°C IR (KBr): $\nu_{C=O}$, 1780 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} 。



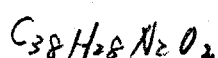
計算値, C, 83.80%, H, 5.18%, N, 5.14%。
 実測値, C, 84.01%, H, 4.82%, N, 5.17%

2,6-ジベンジル-3,7-ジベンジリテン-2,3,6,7-テトラヒドロベン
 ギン [1,2-C:4,5-C'] シロロ-10-1,5-ジオン (IV)

(II), 0.214g を試験管に 2時間 200°C で加熱する。収量、0.196g (98%)。

DMF・エタノールから再結晶。黄色針状品, mp, 336°C (DTA)

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1780 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} , $\nu_{C=C}$ 1640 cm^{-1}



計算値, C, 83.80%, H, 5.18%, N, 5.14%。
 実測値, C, 84.15%, H, 4.89%, N, 4.75%

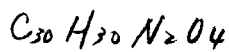
重合

PA-6MD

5ml の NMP に 0.916g (2.5mmol) の MDBD と 0.29/g (2.5mmol) の HMDA を加え、室温で 7 日間攪拌する。粘性の溶液を水 200ml に注ぐ。得られたポリマーを十分に熱水で洗浄後 60°C で乾燥する。

収量: 1.206g (99%)。NMP の対数粘度 η_{inh} : 0.60 (0.5g/dl, 30°C)

IR (7114), ν_{NH} , 3300 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$, 1700 cm^{-1} .



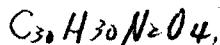
計算値 C, 74.67%, H, 6.27%, N, 5.80%
実測値 C, 74.25%, H, 6.42%, N, 5.65%

PA-6PD

5ml DMSO に 0.916g (2.5mmol) の PDBD と 0.29/g (2.5mmol) の HMDA をとり、2 日間 100°C で攪拌する。粘性の溶液を DMSO に稀釈し水中に注ぐ。→ V-7 スを十分に熱水で洗浄後、乾燥する。収量: 1.190g

(99%)。NMP の対数粘度 η_{inh} : 0.79 (0.5g/dl, 30°C)

IR (7114), ν_{NH} 3350 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$, 1670 cm^{-1} .



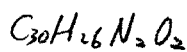
計算値, C, 74.67%, H, 6.27%, N, 5.80%
実測値, C, 73.32%, H, 6.17%, N, 5.60%

PBP-6MD

0.506g の PA-6MD (η_{inh} : 0.55) を試験管にとり、5 時間窒素雰囲気下 240°C で加熱する。ポリマーの色は白色から橙色に変化する。

収量: 0.453g (97%)。NMP 中の対数粘度 η_{inh} : 0.40 (0.5g/dl 30°C)

IR (7114): $\nu_{C=O}$ 1780 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} , $\nu_{C=C}$ 1620 cm^{-1} .



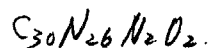
計算値 C, 80.69%, H, 5.87%, N, 6.27%
実測値, C, 80.20%, H, 5.60%, N, 6.22%

PBP-6PD

0.500g の PA-6PD の フレーズ ($\eta_{inh}: 0.79$) を窒素雰囲気下 5 時間 240°C で加熱する。棕色のポリマー収量 0.456g (98%)。

NMP 中の 対数粘度 $\eta_{inh}: 0.92$ (0.5g/dl, 30°C)

IR (KBr) $\nu_{C=O}$ 1770cm^{-1} , 1700cm^{-1} $\nu_{C=C}$ 1630cm^{-1}

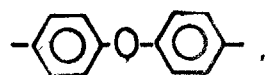
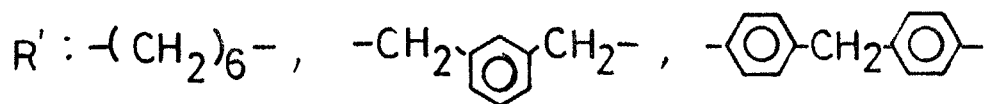
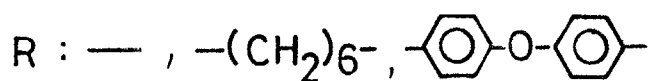
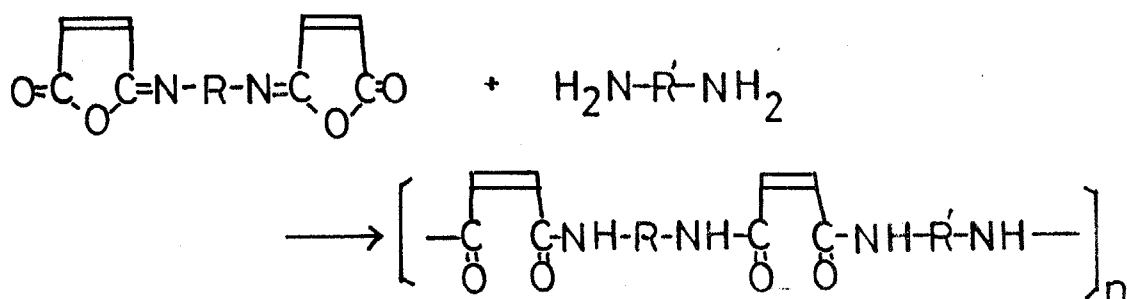


計算値	C. 80.69%	H. 5.87%	N. 6.27%
実測値	C. 80.63%	H. 5.85%	N. 6.30%

反応を赤外線吸収スペクトル (IR) で追跡した。これらのモデル化合物の IR は NH 伸縮 $3300 \sim 3240 \text{ cm}^{-1}$, 1600 cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ の伸縮振動が重なるためであらわれ、一方ビスイソマレイミドの $\text{C}=\text{O}$ の特性吸収 1790 cm^{-1} , $1690 \text{ cm}^{-1} \sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ は消失した。

重合

N,N'-二置換ビスイソマレイミドの開環重合反応は、室温で溶媒により NMP 中各種ジアミンと行った。



ジアミンとして、ヘキサメチレンジアミン (HMDA), m-キシリレンジアミン (MXDA), ビス(4-アミノフェニル)エーテル (ODA), ビス(4-アミノフェニル)エーテル (ODA) を室温で反応させた。重合結果を表(I)に示した。反応温度をあげるとビスイソマレイミドが相当するビスマレイミドに異性化する可能性があり、重合が停止する恐れがある。

図(1)に典型的な重合速度を示した。BIと脂肪族ジアミン、たとえば MXDA との重合は非常に速くほとんど1時間で完結した。一方、芳香族ジアミンたとえば ODA との重合は比較的遅く、反応完結まで3日間程度を要した。表(I)に示しているように 0.2 ~ 0.7 の付数粘度をもつポリ

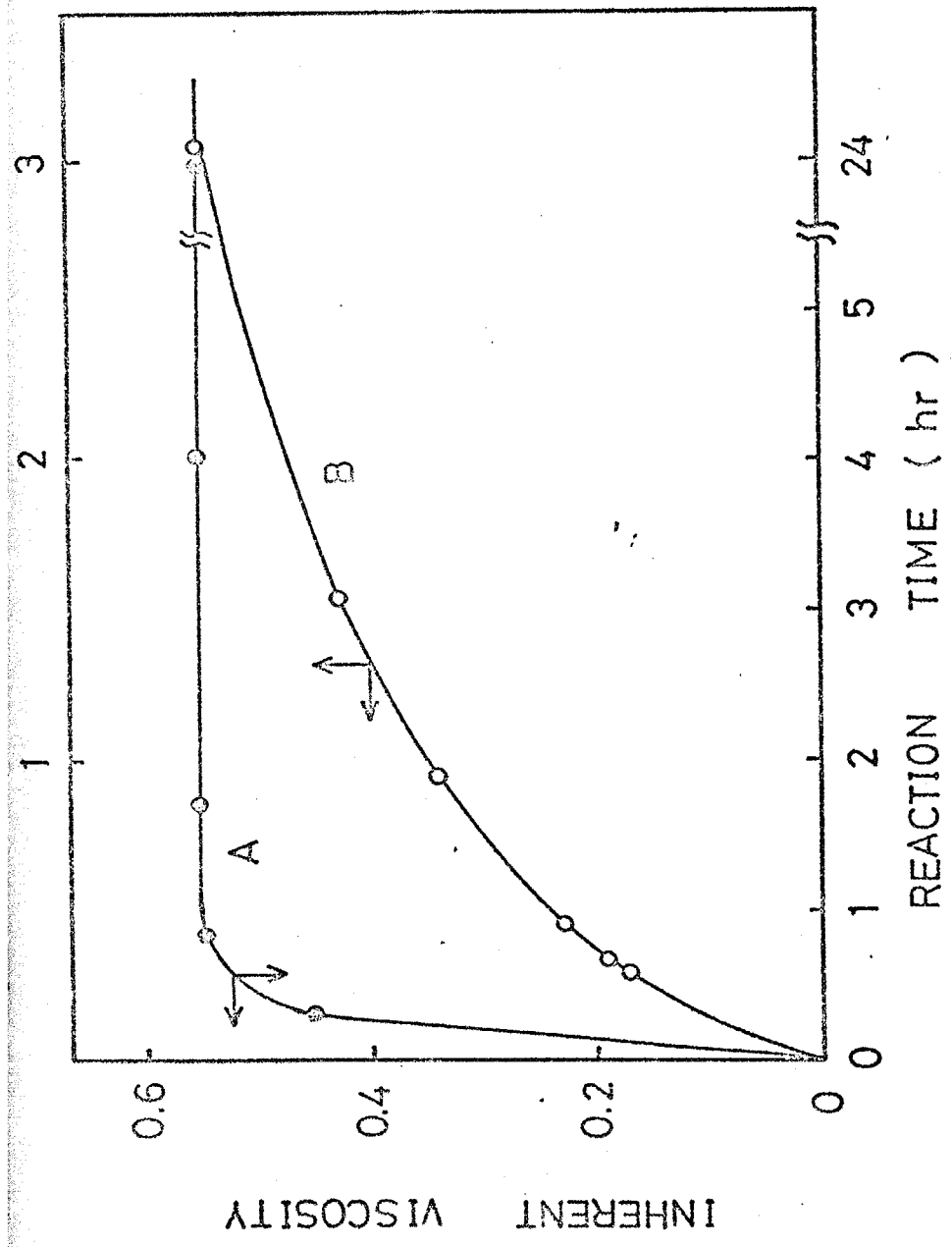


Fig. 1. Polymerization of BI with Diamines in NMP at room temperature:
 (A) polymerization with MXDA;
 (B) polymerization with ODA.

TABLE I

Polymerization of Bisisomaleimides with Diamines^{a)}

Monomer		Reaction time (hr)	Polyamide	$\eta_{inh}^b)$
Bisisoimide	Diamine			
BI	HMDA	1 ^{c)}	HMB	0.70
"	MXDA	24	MXB	0.54
"	MDA	72	MDB	0.51
"	ODA	72	ODB	0.56
HBI	MDA	3 ^{c)}	MDHB	0.43
"	ODA	2 ^{c)}	ODHB	0.61
OBI	MDA	3 ^{c)}	MLOB	0.26
"	ODA	2 ^{c)}	OLOB	0.25

- a) Polymerization was carried out at room temperature with 5 mmole or 2.5 mmole of the monomers at a monomer concentration of 20 wt% in NMP.
- b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C.
- c) Some gelation of the solution occurred during the polymerization.

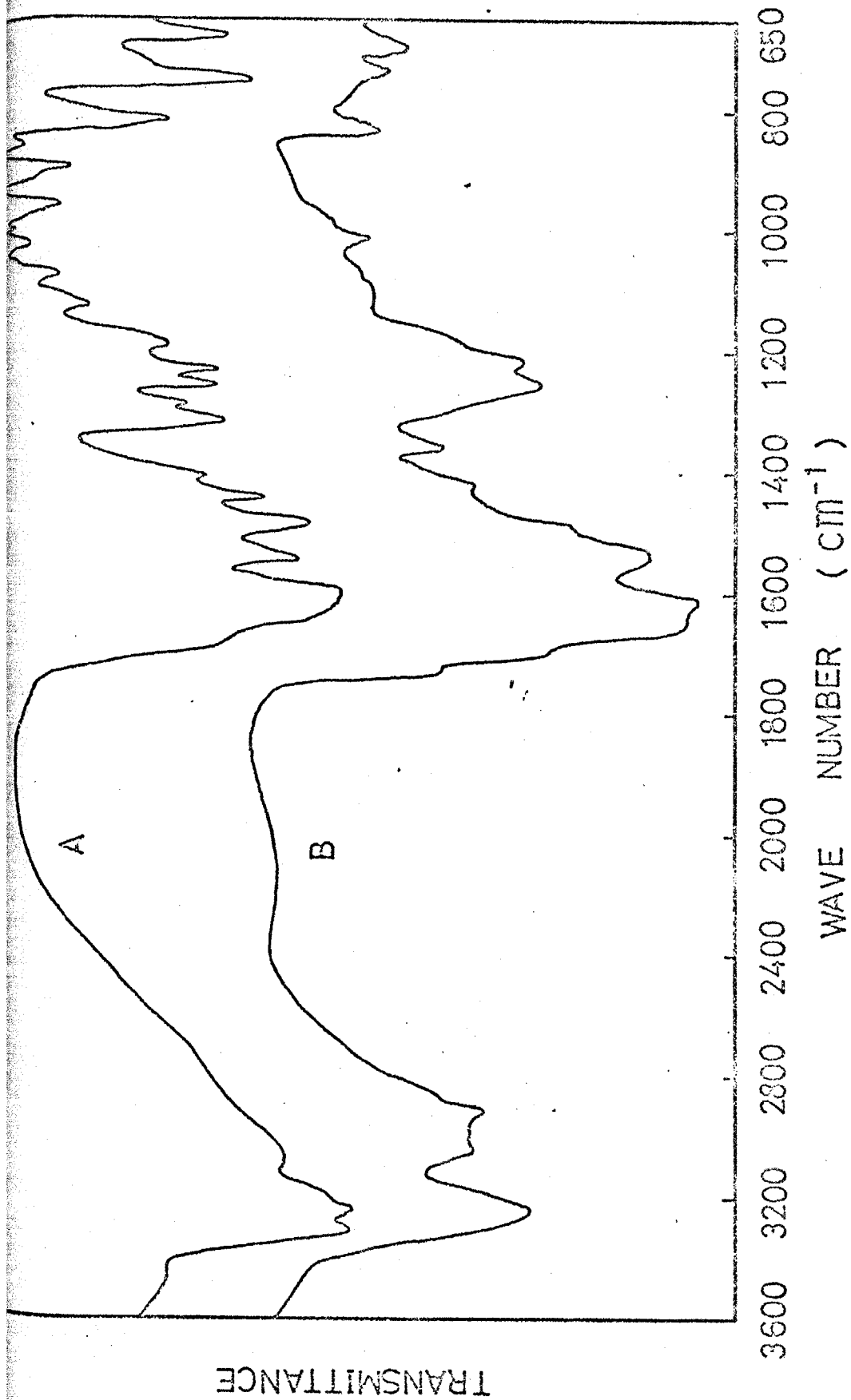


Fig. 2. Infrared spectra of the model compound and the polymer:
(A) compound I on KBr pellet;
(B) a film of polymer MXB.

アミドが定量的に得られた。11<>かの重合において、重合液がゲル化を起した。しかしこのゲルはNMPで希釈すると再溶解し、更にゲル化を起さなかった。従ってこのゲル化現象は高分子同志の相互作用たとは¹⁾合、から²⁾合³⁾等によると推定される。またビスマレイミド化合物は芳香族ジアミンと容易にマイケル付加型ポリマーを形成することが知られている。それ故に開環付加反応と共に、ビスインマレイミド⁴⁾のジアミンのマイケル付加反応によりポリマーに一部架橋が起り、ゲル化した可能性も残されている。得られたポリマーをIRスペクトル、元素分析により確認した。典型的なポリマーと相当するモデル化合物のIRスペクトルを図(2)に示した。MXB(曲線A)からのポリマーのスペクトルはBIとアニリン(曲線B)からのモデル化合物(I)のスペクトルに非常によく似ていた。

ポリマーの性質

得られたすべてのポリマーは塩基性溶媒、ジメチルスルホキシド(CDMSO) N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、酸性溶媒m-クレゾール、中酸に溶解するが、一般の有機溶媒には不溶であった。この溶解性は一般のポリアミド溶媒に不溶である脂肪族ポリマリアミドの溶解性と異なっている。

11<>かのポリアミドは約200°C付近で軟化したが、明確な融点を示さなかった。熱安定性については、熱重量分析(TGA)によって測定した。その結果200°C~300°Cの間に分解が始まることがわかった。これらのポリアミドは、ポリマリアミドより少し熱安定性に劣る。⁸⁰⁾

TABLE II

Solubility of Polyamides

Solvent	Polymer solubility ^{a)}			
	MXB	MDB	ODHB	OLOCB
95% Sulfuric acid	++	++	++	++
Dimethylsulfoxide.	++	++	++	+
Dimethylacetamide	++	++	+	+
<u>m</u> -Cresol	+	++	++	+
86% Formic acid	++	+	+	+
Tetrahydrofuran	-	-	±	±
Acetone	-	-	±	-
Ethanol	-	-	±	-

a) ++, Soluble at room temperature; +, soluble on heating; ±, partially soluble or swelling; -, insoluble.

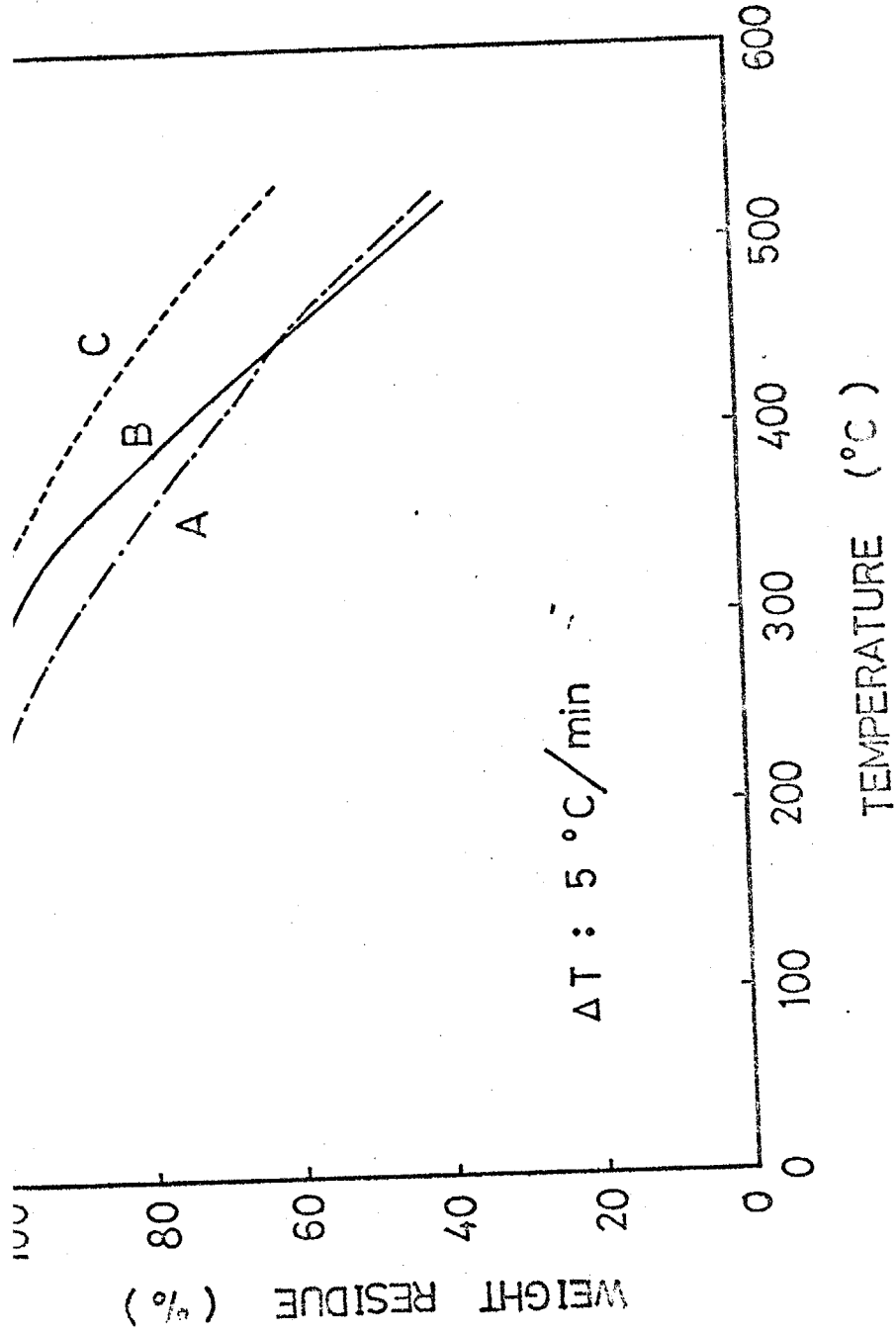


Fig. 3. TGA curves of the polymers under nitrogen:
 (A) polymer HMB;
 (B) polymer MDHB;
 (C) polymer ODCB.

実験の部

原料の合成と精製

N,N'-ビイソマレイミド (BI)

BI は Feuer⁸¹⁾等の方法により, 1,2-ビス(3-カルボキシアクリロイル)ヒ
ドラジンと塩化チオニルとの反応により, 収率 53% で合成した。

mp. 265°C (DTA). (文)⁸¹⁾ mp. 259-260°C で分解. IR (KBr). $\nu_{C=O}$.
1790 cm⁻¹. $\nu_{C=N}$ 1660 cm⁻¹

N,N'-ヘキサキレンビスイソマレイミド (HBI)

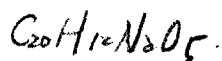
HBI は, Cotter⁷⁸⁾等の方法により, N,N'-ヘキサキレンビスマレイミ
ド酸を N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) で処理する = 21
より収率 77% で合成した。 mp. 94.5~96.5°C (文)⁷⁸⁾ mp. 75.5~77.5°C

IR. (KBr). $\nu_{C=O}$. 1790 cm⁻¹, $\nu_{C=N}$ 1690 cm⁻¹

N,N'-オキシジープ-フェレンビスイソマレイミド (OBI)

17.0g (0.043 mole) の N,N'-オキシジープ-フェレンビスマレイミド酸と
12.2ml (0.087 mole) のトリエチルアミンを 200ml のジクロルメタン
に溶解し, 0~5°C に保ちながら, 9.2ml (0.096 mole) のクロル炭酸エチ
ルを滴下する。滴下終了後, 室温でエタノールを 2 時間攪拌する。水で 2 回, 洗
いで, 10% 炭酸ナトリウム水溶液で 2 回洗浄した後, 有機相を分離し, 硫
酸マグネシウムで乾燥する。ろ過後, 口液を減圧下に除去し粗生成物を
乾燥する。収量 13.9g (90%)。ジエチルエーテルから 2 回再結晶する。

黄色微結晶。 mp 169-171°C. IR (KBr). $\nu_{C=O}$ 1790 cm⁻¹, $\nu_{C=N}$ 1670 cm⁻¹



計算値	C. 66.67%	H. 3.36%	N. 7.77%
実測値	C. 66.35%	H. 3.02%	N. 7.87%

ジアミン

ヘキサメチレンジアミンは市販特級品をそのまま用いた。m-キシリレンジアミン (MADA, 昭和電工製) は減圧蒸留して用いた。ビス(4-アミノ)フェニルメタン (MBA) ビス(4-アミノ)フェニルエーテル (ODA) はそれぞれベンゼン, テトラヒドロフランより再結晶して用いた。

溶媒と試薬

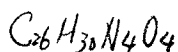
N-メチル-2-ピロリドン (NMP, 三菱化成製) は減圧蒸留して用いた。アニリン, 他の試薬は市販品をそのまま用いた。

モデルIV反応BIとアニリンとの反応(I)

0.960g (5mmol) のBIと1.0g (11mmol) のアニリンを10ml NMP中に入れ, 室温で攪拌する。反応は不均一のまま進行する。20時間後 200mlの水中に注ぐ。黄色の沈殿物を別し, 水で洗浄後減圧下に乾燥する。開環付加体の収量 1.87g (99%)。ジオキサンから再結晶, 黄色微結晶 mp. 203~204°C (文)¹⁴⁾ 205°C. IR(KBr) ν_{NH} 3500 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=C}$ 1600 cm^{-1} .

HBIとアニリンとの反応(II)

10mlのNMPに0.5gのアニリンをとり, 攪拌したから, 0.690gのHBIを加える。室温で20時間後, 200mlの水に注ぐ。生成した沈殿物を別後乾燥する。開環付加体の収量 0.94g (81%)。ジオキサンから再結晶, 淡黄色微結晶 mp. 168-170°C. IR(KBr), ν_{NH} 3300 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=C}$ 1600 cm^{-1} .

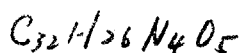


計算値 C. 67.51%, H. 6.54%, N. 12.11%
 実測値 C. 67.37%, H. 6.46%, N. 11.98%

OBIとア=1)ンとの反応 (III)

10 ml NMP に 0.900 g (2.5 mmol) の OBI と 0.5 g (5.4 mmol) の ア=1)ンをとり、室温で 20 時間撹拌する。用環付加体の収量 1.35 g (99%)

黄色微結晶 mp. 132-134°C. IR (KBr). ν_{NH} 3240 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=C}$ 1600 cm^{-1}



計算値. C. 70.32%, H. 4.80%, N. 10.25%
実測値. C. 70.03%, H. 4.76%, N. 10.35%

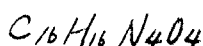
重合

BI と MXDA からのポリイミド合成

6.6 ml NMP 中に 0.680 g (5 mmol) の MXDA を溶解し、これに BI (0.760 g (5 mmol)) を加える。24 時間室温で撹拌した後、NMP 5 ml を加えて 200 ml の水中に注ぐ。生成したポリイミドを回収、乾燥する。

収量. 1.55 g (95%) 固有粘度 η_{inh} : 0.54 (0.5 g/dl, NMP 中, 30°C)

IR (7114), ν_{NH} 3260 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=C}$ 1610 cm^{-1}



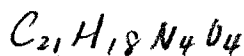
計算値. C. 58.53%, H. 4.91%, N. 17.06%
実測値. C. 58.79%, H. 4.96%, N. 16.70%

BI と MDA からのポリイミド合成

NMP 7.6 ml に 0.960 g (5 mmol) の BI と 0.990 g (5 mmol) の MDA をとり、室温で 72 時間撹拌する。重合中、ポリイミドは沈殿する。水に投入後分離

する。収量 1.81 g (93%) 固有粘度 η_{inh} : 0.51 (0.5 g/dl, NMP 中, 30°C)

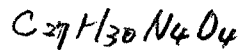
IR (7114), ν_{NH} 3300 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=C}$ 1600 cm^{-1}



計算値. C. 64.61%, H. 4.65%, N. 14.35%
実測値. C. 64.71%, H. 4.70%, N. 13.83%

HBIとMDAからのポリアミド合成

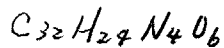
4.7mlのNMPに0.690g (2.5mmol)のHBIと0.495g (2.5mmol)のMDAをとり、3時間室温で攪拌可る。短時間には溶液の粘性が上昇する。常法により単離可る。収量1.07g (90%) 折数粘度 η_{inh} : 0.48 (0.5g/dl, NMP中, 30°C). IR(KBr) ν_{NH} 3300 cm^{-1} . $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=C}$ 1600 cm^{-1} .



計算値: C. 68.33%, H. 6.37%, N. 11.81%
 実測値: C. 68.17%, H. 6.61%, N. 11.54%

OBIとODAからのポリアミド合成

5.6mlのNMPに0.900g (2.5mmol)のOBIと0.500g (2.5mmol)のODAをとり2時間室温で攪拌可る。常法により単離可る。収量1.37g (98%) 折数粘度 η_{inh} : 0.25 (0.5g/dl, NMP中, 30°C) IR(KBr) ν_{NH} 3300 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=C}$ 1610 cm^{-1} .

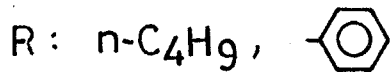
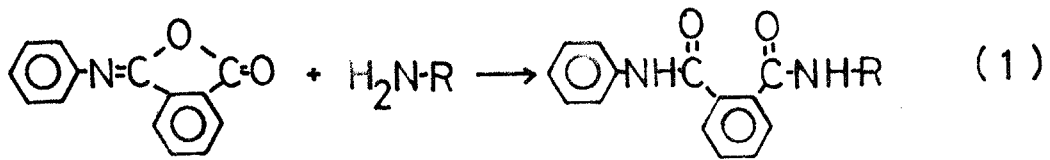


計算値: C. 68.56%, H. 4.32%, N. 10.00%
 実測値: C. 68.04%, H. 4.54%, N. 9.57%

3章6節, N,N'-二置換ビスフタルイソイミドとジアミンの開環付加反応によるポリフタルアミドの合成.

前節において, N,N'-二置換ビスイソマレイミドとジアミンの開環付加反応により, 高分子量のポリマレイアミドが得られることを示した。この節では, エシはこの反応をフタルイソイミド類に拡張しN,N'-二置換ビスフタルイソイミドと各種ジアミンとの開環付加反応によりポリフタルアミドの合成を試みた。その結果 他の合成法では得られな⁸²⁾い交互規則性ポリフタルアミドを合成できた。

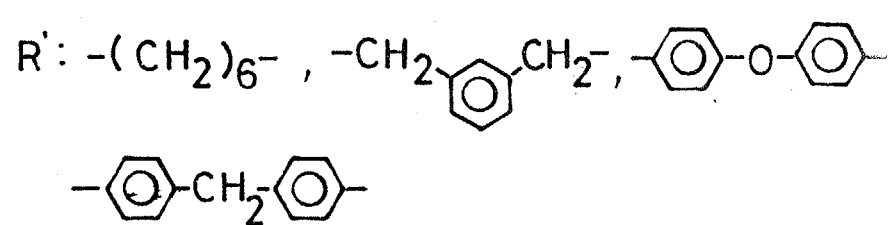
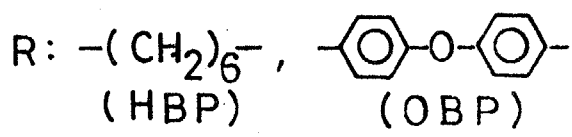
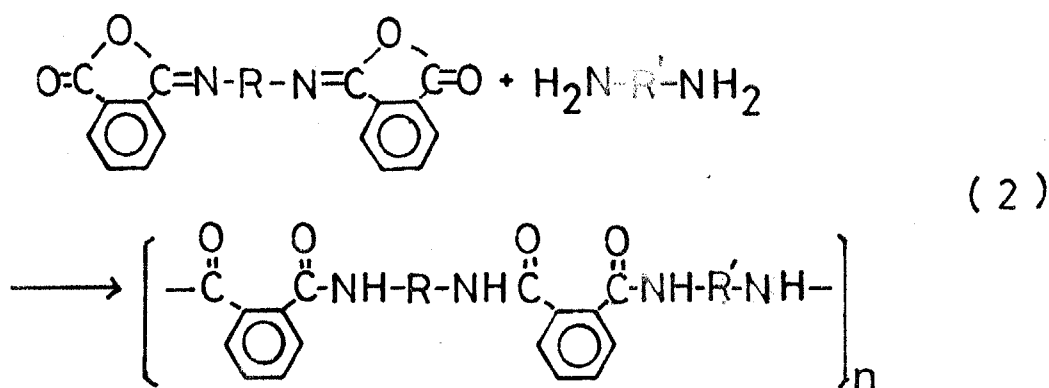
モデル反応



N-フェニルフタルイソイミドとアニリンとの反応により開環付加体が得られることは, ⁸²⁾すでに知られている。高分子合成に先立ちポリマー合成の条件の推定と構造固定のために Diazde Toranzo と Brieux 等⁸³⁾により報告された方法により, このモデル化合物を合成した。N-フェニルフタルイソイミドとアミンの反応の様子を赤外線吸収スペクトル(IR)により C=O, C=N基の変化から追った。反応の完結は原料の特性吸収である 1790cm⁻¹, 1710cm⁻¹ の C=O, C=N基の消失をもつて判定した。それに対応して開環付加体ではアミドカルボニルの特性吸収が 1630cm⁻¹ にあらわれた。n-ブチルアミンとの反応には室温でもかなり速く進み, N-n-ブチル-N'-フェニルフタルアミドを得た。

重合

新規モノマーとして、 N,N' -ハキサキレンビスフタルイソイミド (HBP) と N,N' -オキシジブフェレンビスフタルイソイミド (OBP) を原料として、 N,N' -ジシクロハキシルカルボジイミドを用い、相互置換反応による環化脱水閉環反応により合成した。⁸⁴⁾



閉環重合反応は、 N -ブチル- γ -ピロリドン (NMP)、ジブチルホルムアミド (DMF)、ハキサキルホスホルアミド (HMPA) などの極性溶媒中、溶液重合法により行った。 N -置換フタルイソイミドは加熱もしくは塩基と処理すると変性化し、 N -置換フタルイミドをよえることが知られている。⁸⁴⁾ そのため、重合温度は相当するフタルイミドに要性化しないように室温に限定して行った。表(1)に N,N' -二置換ビスフタルイソイミドとジアミンの重合結果を示した。ジアミンとして、ハキサキレンジアミン (HMDA)、 m -キシリレンジアミン (MXDA)、ビス(4-アミノフェニル)エーテル (ODA)、ビス(4-アミノフェニル)エーテル (ODA) を用い

た。HBPの重合の際、ポリマーは溶液から沈殿を生じたが、OBTの場合には均一で進行した。HBP、OBT共に高効率で対数粘度 $0.08 \sim 0.06$ のポリアミドを合成した。高重合度のポリアミドが得られな原因の一端に先に指摘したように、重合中にモノマーの異性化が少し起り、フタルイミド型に存在するためと考えられる。重合度を上げるために、重合溶媒の検討を行なったが効果はみられなかった。得られたポリマーの構造をIRスペクトル、元素分析により確認した。ポリマー、モデル化合物共に、NH伸縮振動が $3320 \sim 3240 \text{ cm}^{-1}$ 、カルボニルの吸収が $1650 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ にみられた。

ポリマーの性質

ポリフタルアミドは表(III)に示されるように、広範囲の溶媒に溶解した。たとえば、非プロトン性極性溶媒であるNMP、DMF、DMSO、酸性溶媒であるm-クレゾール、酢酸などに溶解した。ポリマーの融点、分解点を融点測定装置、示差熱分析(DTA)、熱重量分析(TGA)により測定した。代表的ポリアミドのTGA曲線を図(1)に、また熱挙動を表(III)に示した。得られたポリマーの融点範囲は $120 \sim 220^\circ\text{C}$ で分解温度は $160 \sim 250^\circ\text{C}$ であった。

このように低い融点は、フタロイルクロリドとジアミンから得られるポリフタルアミドと同様⁸⁵⁾⁸⁶⁾であった。また高い溶解性はポリマー主鎖中の非対称1,2-フェレン環の導入によるものと考えられる。さらに低い熱安定性の原因の一端に、高温度で分子内フタルイミド形成による主鎖の切断がみられる。

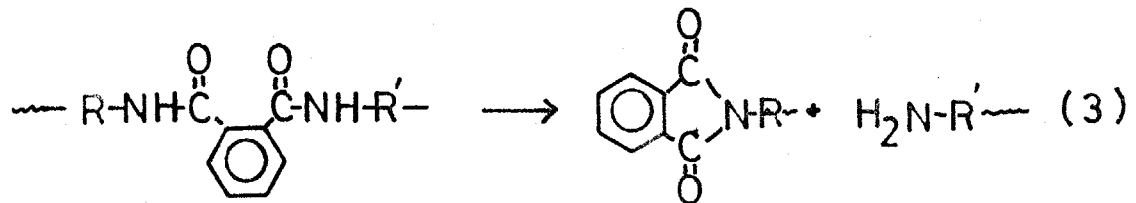


TABLE I

Polymerization of Bisphthalisoimides with Diamines

Monomers		Polymerization ^{a)}			
Bisisoimide	Diamine	Solvent	Time, day	Polyamide	$\eta_{inh}^{b)}$
HBP	HMDA	NMP	1 ^{c)}	HMHP	0.03
"	MXDA	NMP	1 ^{c)}	MXHP	0.12
"	ODA	NMP	1 ^{c)}	ODHP	0.19
OBP	HMDA	NMP	1	HMOP	0.26
"	HMDA	HMPA	1	HMCP	0.21
"	MXDA	NMP	1	MXOP	0.15
"	MDA	NMP	3	MDCP	0.03
"	MDA	HMPA	3	MDOP	0.15
"	MDA	DMF	3	MDOP	0.03

a) Polymerization was carried out at room temperature with 2.5 mmole of the monomers at a monomer concentration of 20 wt% in a solvent.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C.

c) Precipitation of the polymer occurred during the polymerization.

TABLE II

Solubility of Polyphthalamides^{a)}

Solvent	Polymer				
	HMHP	MXHP	HMOP (=ODHP)	MXOP	MDOP
95% Sulfuric acid	++	++	++	++	++
Dimethylsulfoxide	++	++	++	++	++
Dimethylacetamide	++	++	++	++	++
<u>m</u> -Cresol	++	++	++	++	++
86% Formic acid	++	++	+	+	+
Pyridine	+	++	++	++	++
Dioxane	+	+	±	±	-
Ethanol	+	+	+	±	-
Tetrahydrofuran	-	±	-	-	-
Acetone	-	-	-	-	-

a) Solubility: (++) soluble at room temperature, (+) soluble on heating, (±) partially soluble or swelling, (-) insoluble.

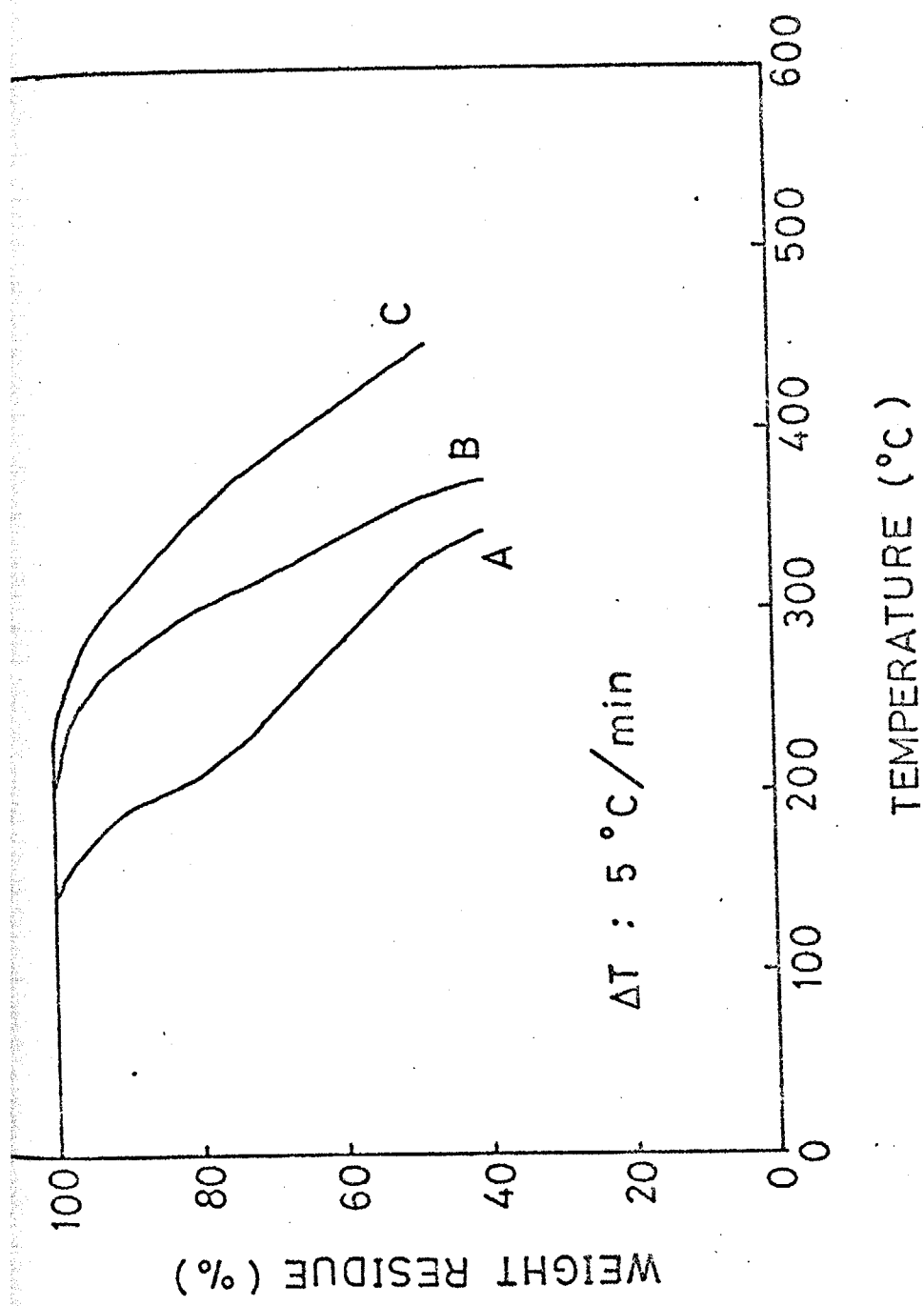


Fig. 1. TGA curves of the polyphthalamides under nitrogen:
 (A) polyamide HMHP; (B) polyamide HMOP;
 (C) polyamide MDOP.

TABLE III

Thermal Behavior Data of Polyphthalamides

Polymer	Polymer-melt ^{a)} temperature, °C	Decomposition ^{b)} temperature, °C
HMHP	120-129	190
MXHP	135-149	200
HMOP(=ODHP)	178-187	270
MXOP	168-172	280
MDOP	220-225	310

a) Determined by hot-stage microscope.

b) A 10% weight loss temperature observed by TGA under nitrogen.

実験の部

原料の合成と精製

N-フェニルフタルイソイミド

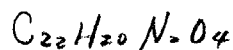
Ernst等の方法により、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)を用いN-フェニルフタルアミド酸の脱水環化反応により、67%の収率で合成した。

mp. 114-115°C (文)⁵⁴⁾ mp. 119-120°C IR(KBr). $\nu_{C=O}$ 1790 cm^{-1} , $\nu_{C=N}$ 1710 cm^{-1} .

N,N'-ヘキサキレンビスフタルイソイミド(HBP)

230 ml テトラヒドロフラン (THF) 中に 10.5g (25 mmol) の N,N'-ヘキサキレンビスフタルアミド酸を懸濁し、これに室温下、120 ml の THF に溶解した 11.0g (53 mmol) の DCC 溶液を滴下する。滴下終了後、2時間還流する。冷却後、沈殿物を分別し、母液を減圧下に除去する。相収量 8.2g (86%)。X410エ4104ト>から再結晶。白色針状品

mp. 147-149°C. IR(KBr). $\nu_{C=O}$ 1790 cm^{-1} , $\nu_{C=N}$ 1710 cm^{-1}



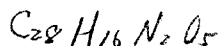
計算値	C, 70.20%	H, 5.36%	N, 7.44%
実測値	C, 69.68%	H, 5.95%	N, 8.10%

N,N'-オキシジ-p-フェニレンビスフタルイソイミド(OBP)

50 ml THF に 10.0g (20 mmol) の N,N'-オキシジ-p-フェニレンビスフタルアミド酸を溶解し、室温下で 60 ml THF に溶解した 8.3g の DCC (40 mmol) を滴下する。3時間攪拌後生成した尿素を分別し、母液を減圧下に濃縮する。相収量 7.5g (80%)。無水酢酸から再結晶。

黄色微結晶。mp. 184-186°C. IR(KBr). $\nu_{C=O}$ 1780 cm^{-1} ,

$\nu_{C=N}$ 1700 cm^{-1} .



計算値	C. 73.04%	H. 3.50%	N. 6.08%
実測値	C. 72.79%	H. 3.50%	N. 6.10%

ジアミン

ヘキサキレンジアミン (HMDA) は市販特級品をそのまま用いた。
 m-キシリレンジアミン (MXDA, 昭和電工製) は減圧蒸留して用いた。
 ビス(4-アミノフェニル)エーテル (ODA), ビス(4-アミノフェニル)
 エーテル (MDA) は、それぞれ THF, 水から再結晶して用いた。

溶媒と試薬

N-メチル-2-ピロリドン (NMP, 三菱化成製), ヘキサキレンホス
 ホルアミド (HMPA, 日本オイルシールク製) シキキレンホルムアミド
 (DMF) は減圧蒸留し、モレキュラーシーブ 4A で乾燥して用いた。
 N-ブチルアミン, アニリン; 他の試薬は市販品を用いた。

モデル反応

N-フェニルプロピルイソイミドとm-ブチルアミンとの反応

0.556g (2.5mmol) のイソイミドを NMP 5ml に溶解し、これに 0.19g の
 m-ブチルアミンを加え室温で 1.5 時間攪拌する。その後水 200ml に注
 ぎ、沈殿した生成物を分離し、減圧下で乾燥する。収量, 0.62g (84%)
 塩化ヘキサレンより再結晶。白色針状品 mp. 208 ~ 209°C (文) mp 208°C⁽⁸³⁾
 IR (KBr). ν_{NH} 3240 cm⁻¹, $\nu_{C=O}$ 1630 cm⁻¹.

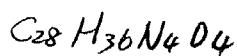
N-フェニルプロピルイソイミドとアニリンとの反応

NMP 5ml に 0.556g (2.5mmol) のイソイミドと 0.24g (2.5mmol) の
 アニリンを溶解し 20 時間室温で攪拌する。生成物を水に投入して単離する。
 収量, 0.69g (88%) THF より再結晶。白色針状品。mp. 240°C (07A)⁽⁸⁷⁾
 (文) 230-231°C. IR (KBr). ν_{NH} 3240 cm⁻¹, $\nu_{C=O}$ 1630 cm⁻¹.

重合HBPとHMDAからのポリアミドの合成

NMP 4.8 ml (= 0.290 g (2.5 mmol)) の HMDA を溶解し、攪拌しながら
 0.941 g (2.5 mmol) の HBP を加える。24 時間室温で攪拌した後、
 水 200 ml (= 注ぐ)、生成物を口別し、水で充分洗浄後 120°C で乾燥する。
 収量 1.13 g (92%) 対粘度 η_{inh} : 0.08 (0.5 g/dl, NMP 中, 30°C)

IR (KBr): ν_{NH} 3320 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1620 cm^{-1}

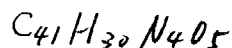


計算値	C. 68.27%	H. 7.37%	N. 11.57%
実測値	C. 67.23%	H. 8.33%	N. 11.43%

OBPとMDAからのポリアミドの合成

6.6 ml の HMPA (= 1.151 g (2.5 mmol)) の OBP と 0.495 g (2.5 mmol)
 の MDA を加え、3 日間室温で攪拌する。水に投入してポリマーを分離する。
 対粘度 η_{inh} : 0.15 (0.5 g/dl, NMP 中, 30°C)

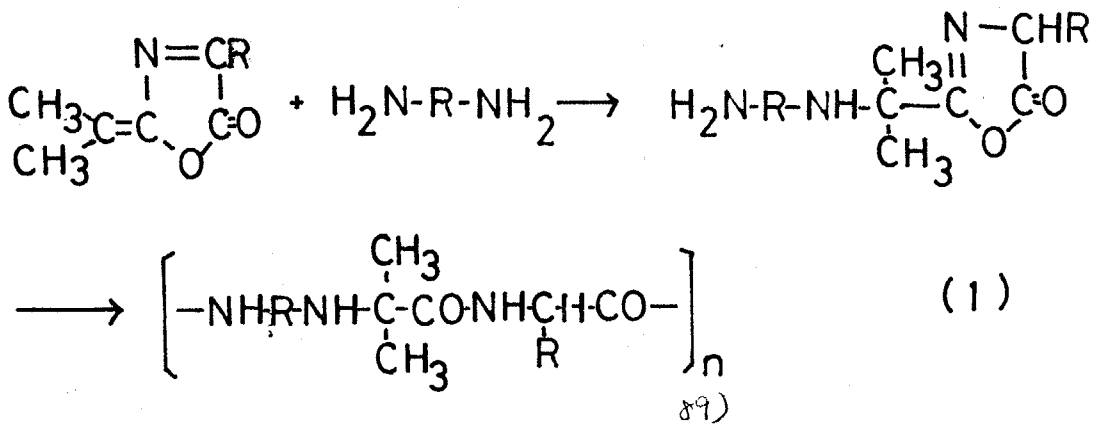
IR (KBr) ν_{NH} 3260 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1}



計算値	C. 74.76%	H. 4.59%	N. 8.51%
実測値	C. 74.94%	H. 4.21%	N. 9.16%

3章7節 4,4'-ニ置換ビスアズラフトンとジアミンの開環重合反応によるポリアミドの合成

2-オキサゾリン-5-オン(アズラフトン)とアミン類, その他のホ核試薬との反応は 非常によく知られているが⁸⁸⁾ビスアズラフトンからのポリアミド合成については 報告がほとんどない。アズラフトンに関する高分子合成については, 岩倉等はポリイドオキサゾリンを用いて, 付加-開環重合反応によるポリマー合成を報告している。式(1)



更にビスアズラフトンを用いた報告としては, 2,2'-ニ置換ビスアズラフトンとジアミンとの反応によるポリアミド合成があるらしいである。この節では別の型のアズラフトンを用いて, アズラフトン環の4位の炭素からニ官能性にしたモノマーからジアミンとの開環重合反応によりアミド基を生成物としてもポリアミドの合成を行った。

モデル反応

ポリマー合成は先立ち, モデル反応として, アズラフトンとアミン類との反応を行った。式(2)

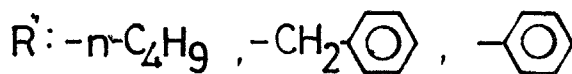
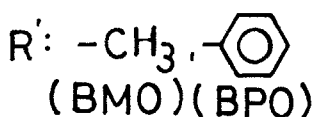
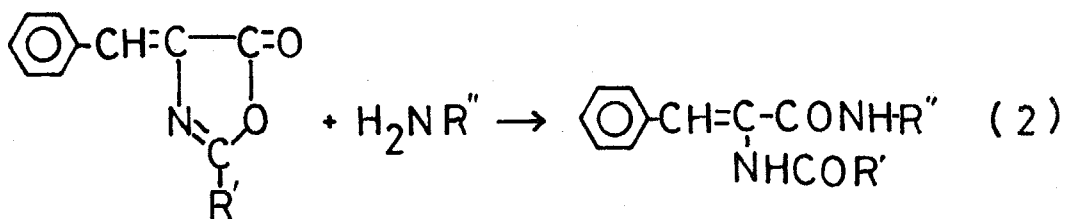





TABLE I

Model Reaction of Azlactones with Amines

Azlactone	Amine (R ^m)	Reaction condition			Adduct Yield (%)
		Solvent	Temp. (°C)	Time (hr)	
BMO	-CH ₂ - 	THF	25	1	86
"	"	NMP	25	1	93
BPO	- <u>n</u> -C ₄ H ₉	CHCl ₃	25	1	90
"	"	NMP	25	1	99
BMO		THF	25	72	83
"	"	NMP	25	72	76
BPO		NMP	25	72	53
"	"	NMP	100	24	84

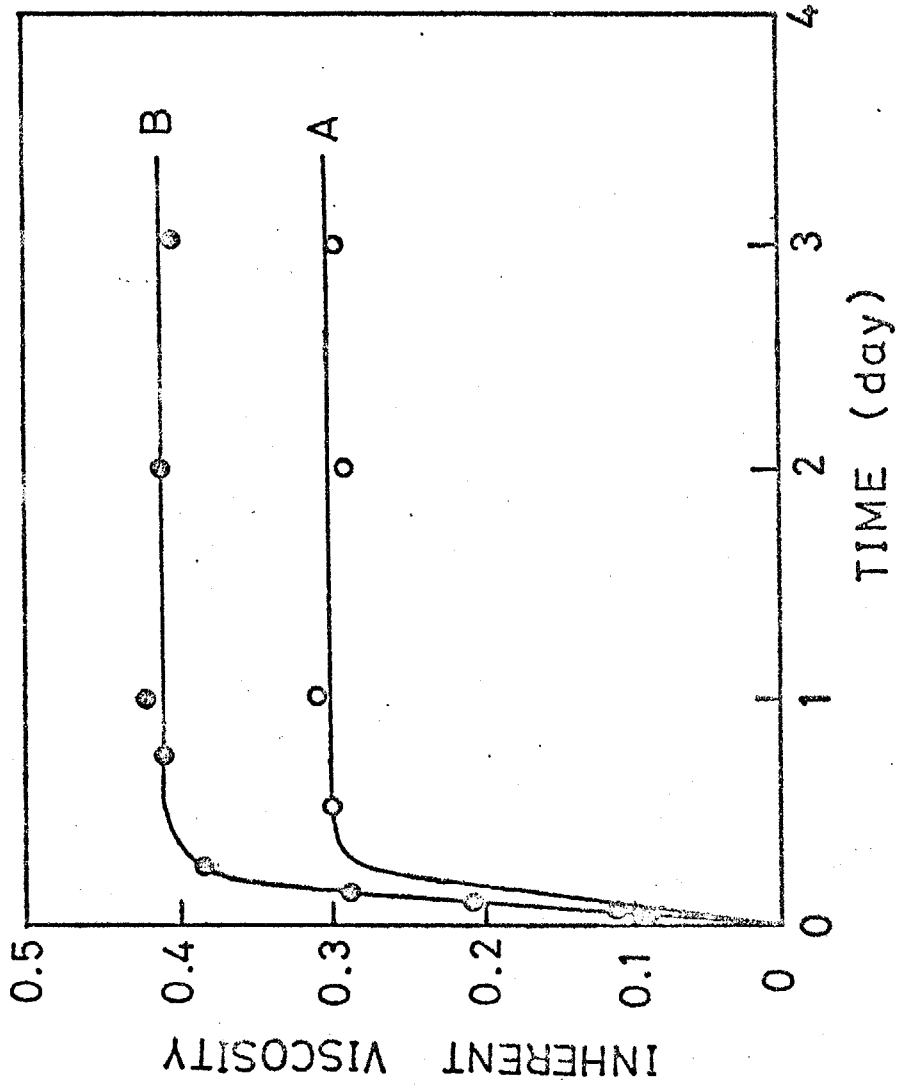


Fig. 1. Extent of polymerization vs. reaction time for the polyamides:
(A) polymerization of PBMO and MXDA at room temperature;
(B) polymerization of PBPO and ODA at 100°C.

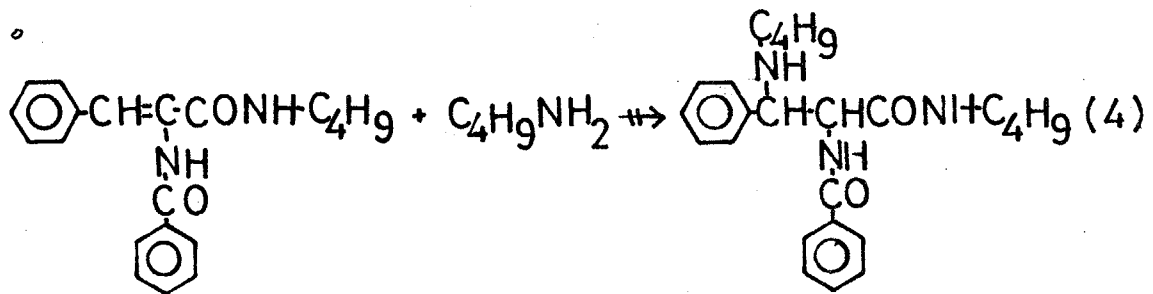
TABLE II

Polymerization of Bisazlactones with Diamines^{a)}

Monomers		Reaction condition				Polyamide	
Azlactone	Diamine	Solvent	Monomer conc. (%)	Temp. (°C)	Time (hr)	Yield (%)	$\eta_{inh}^b)$
PBMO	HMDA	DMAc	20	25	24	99	0.31
"	HMDA	NMP	20	25	24	86	0.36
"	MXDA	NMP	20	25	24	99	0.32
"	MDA	NMP	20	25	120	91	0.17
"	ODA	DMAc	20	25	120	88	0.23
"	ODA	NMP	20	25	120	95	0.22
"	ODA	NMP	20	60	24	97	0.37
PBPO	MXDA	NMP	20	25	0.2 ^{c)}	95	-
"	MXDA	NMP	10	25	0.4 ^{c)}	98	-
"	MXDA	NMP	5	25	24	99	0.41 ^{e)}
"	MXDA	NMP	20 ^{d)}	25	24	99	0.51 ^{e)}
"	MDA	NMP	20	100	24	99	0.37
"	ODA	NMP	20	100	24	99	0.42

- a) Polymerization was carried out with 2.5 mmol of the monomers.
 b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C.
 c) Gelation of the solution occurred during the polymerization.
 d) Lithium chloride (0.69 g) was added to the reaction mixture.
 e) Measured in m-cresol at 30°C.

4,4'-ニ置換ビスアズラクトンとヘキサメチレンジアミン(CHMDA), m-キシリレンジアミン(MXDA), ビス(4-アミ)フェニル)タン(MDA) ビス(4-アミ)フェニル)エーテル(ODA)等のジアミンと開環付加反応を溶液重合法により, 非プロトン性極性溶媒, NMP, N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)中で行った。結果を表(II)に示した。図(I)は濃度20wt%における重合速度を示した。MXDAとPBP0との重合は室温では遅く反応完結までに約1日要した。一方, 芳香族ジアミンであるODAの場合には更に遅く5日間程要した。そこで後者の重合は, モデル反応の如見より, 60~100°Cの加熱状態で行った。その結果はほぼ1日で粘度が一定となることがわかった。NMP中, PBP0と脂肪族ジアミンとの重合において, 短時間ゲル化が起こり, 一部不溶性ポリマーが得られた。そこでその原因の一つとして考えられるマイケル付加反応の可能性を, 可能な限り, ポリマー鎖中の炭素-炭素二重結合へのジアミンの付加により, 架橋が起っているのではないかと推定のもと, N-メチル-α-ベンズアミドとイソフタルアミドとm-フェニルアミンとの反応を検討した。しかし, NMP中2時間反応で, 付加体は全く得られず, 原料アミド体が定量回収された(4)。したがって, このゲル化の原因はまだはっきりしてない。



重合の最適条件を見定めるために, 濃度の効果と塩化リチウムの添加効果を見た。PBP0とMXDAとの反応をNMP中で行い, ポリマー濃度を20%, 10%, 5%の3種で検討した結果, 5%で均一状態で重合が進み比較的高程度のポリマーを得た。次に塩化リチウムの添加効果を見た。

TABLE III

Solubility of the Polyamides^{a)}

	Polymer						
	PBMO -HMDA	PBMO -MXDA	PBMO -MDA	PBMO -ODA	PBPO -MXDA	PBPO -MDA	PBPO -ODA
Sulfuric acid	++	++	++	++	±	++	++
ethylformamide	++	++	++	++	±	++	++
ethyl-2-pyrrolidone	+	+	++	++	±	++	++
resol	+	++	++	+	±	+	+
Formic acid	++	++	++	++	-	-	-
tetrahydrofuran	-	-	-	-	-	-	-

a) Solubility (++) soluble at room temperature; (+) soluble by heating; (±) partially soluble or swelling; (-) insoluble.

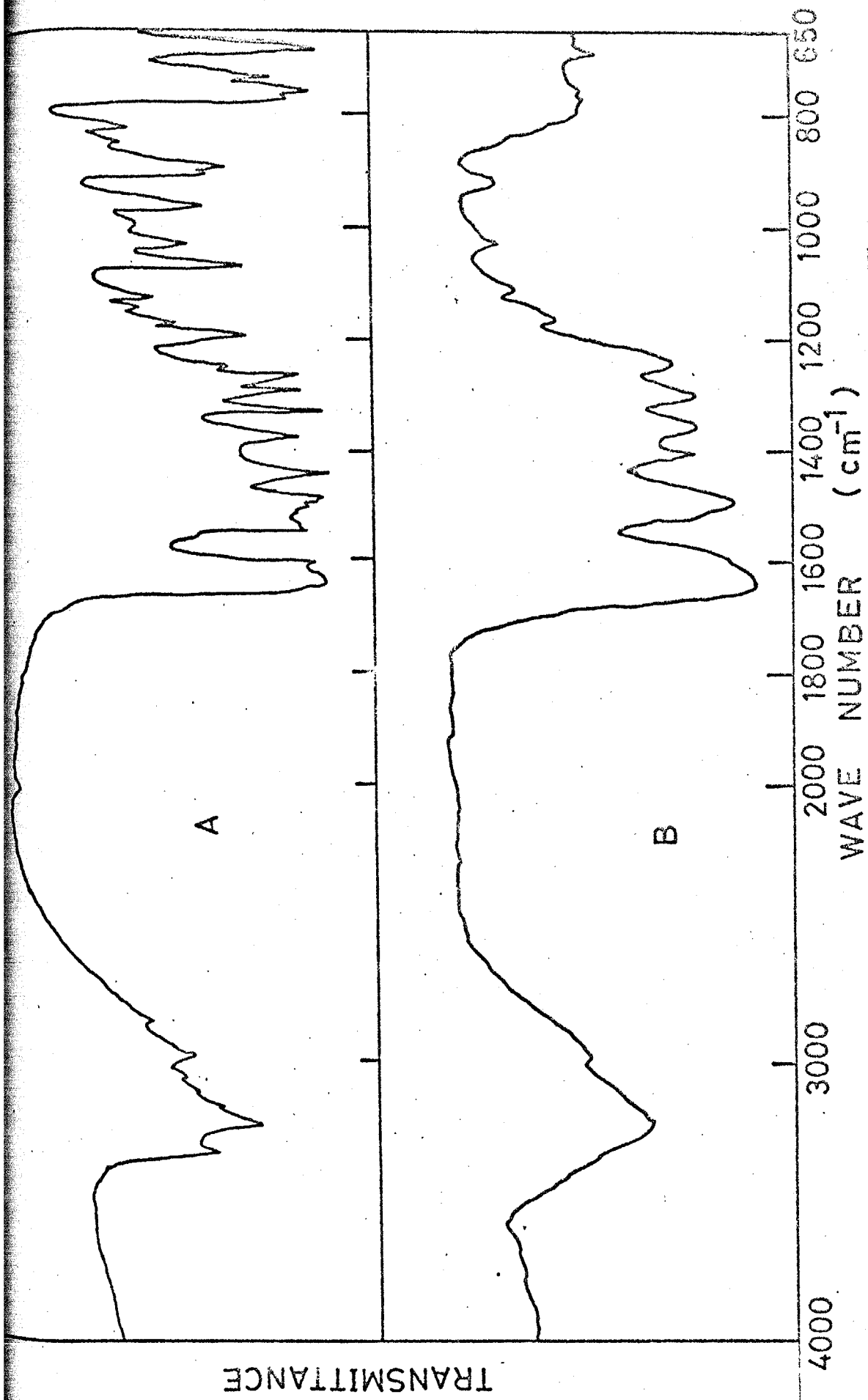


Fig. 2. Infrared spectra of the model compound and the polymer:

- (A) α -acetamidocinnamylidene;
- (B) the polyamide derived from PBMO and MDA.

塩基性極性溶媒を用いたアミド合成において、生成ポリマーと錯体形成をせ、その溶解性を増加させるために塩化リチウム、塩化カルシウムなどの無機塩を加える方法が知られている。そこで上記の系に(20%濃度)塩化リチウムを10%の重量濃度で加えると均一に重合は進行し、対数粘度0.51のポリマーを得た。ビスアスラクトンと各種ジイエンとの重合は以上の重合条件下で均一に進行し、0.17~0.51の対数粘度をもつポリアミドが定量的に得られることがわかった。

ポリマーの構造の確認は元素分析ならびにモデル化合物とのIRスペクトルとの比較をより行った。図(2)に示されるようにトBMOとHMDAから得られたポリマーは、アミドのNH伸縮に帰因する 3240cm^{-1} の吸収、アミドカルボニルの吸収 1650cm^{-1} がみられ、 α -アセトアミドの吸収 1710cm^{-1} に良く一致していた。

ポリマーの性質

表(III)にポリアミドの溶解性を示した。ほとんどすべてのポリマーは、脂肪族ポリアミドの良き溶媒であるギ酸、酢酸、マレイン酸のような酸性溶媒にまたDMF、NMP、DMAc等の非プロトン性極性溶媒に可溶であった。このような良き溶解性はポリマー鎖に沿ってペンダントしたアミド基によるものと考えられる。

得られたポリアミドは微量融点測定装置による観察の結果 300°C 以下では融けなかつた。更にポリマーの熱的挙動を明らかにするために示差熱分析(DTA)、熱重量分析(TGA)による検討を行った。

その結果ほとんどすべてのポリアミドは窒素雰囲気下で $200\sim 300^\circ\text{C}$ で重量減少を開始し、10%重量減少温度は $270\sim 380^\circ\text{C}$ であった。トBMOとHMDAから得られたポリアミドはDTA曲線から 200°C 付近に吸熱ピークがみられた。この吸熱ピークはポリアミドの融点ではなくむしろ分解

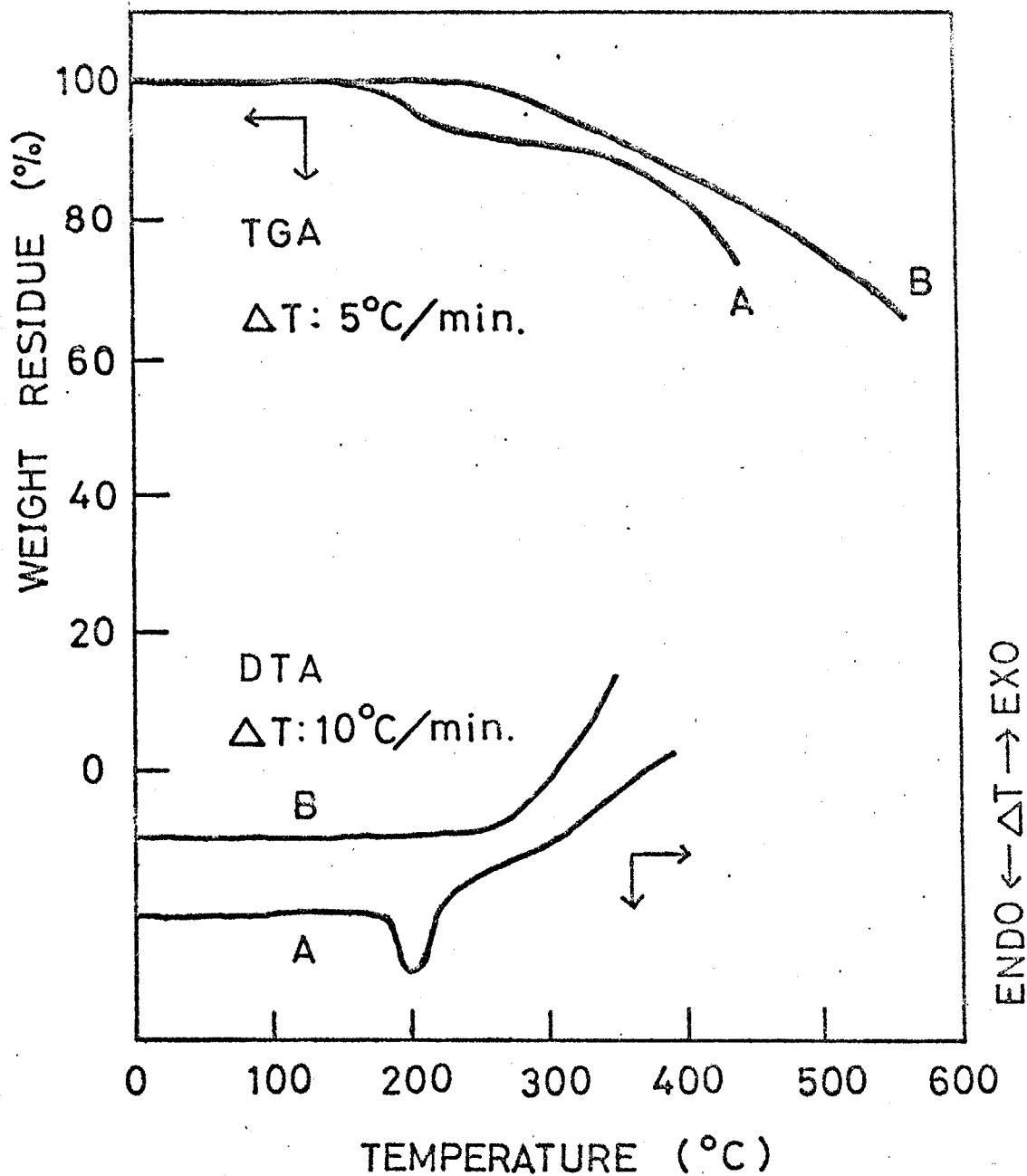
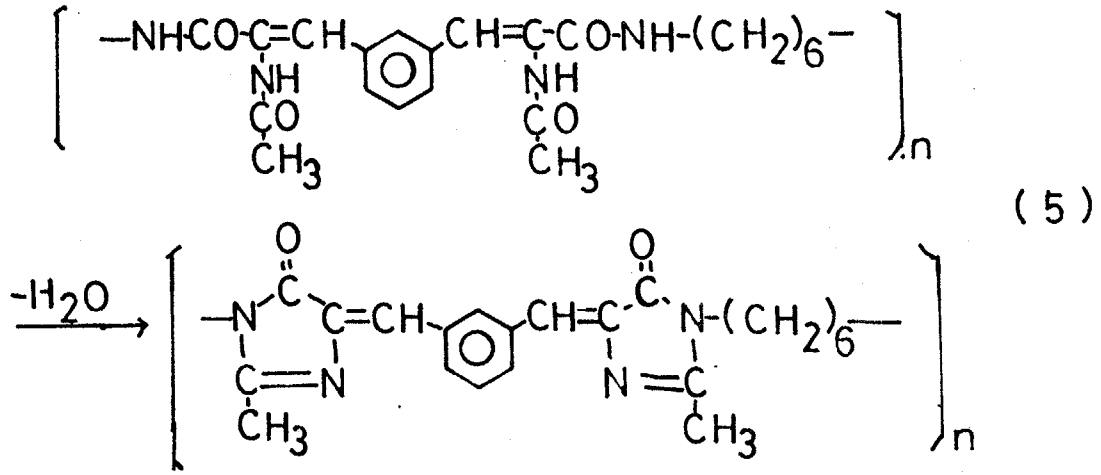


Fig. 3. DTA and TGA curves of the polymers under nitrogen:
(A) the polyamide from PBMO and HMMA;
(B) the polyamide from PBMO and ODA.

応によるものと考えられる。事実、DTAピークはTGA曲線の初期重量減少温度と良好一致を示した。これらの結果はポリアミドの熱分解反応によるポリイミド形成によるものと考えられる。式(5)



200~300°Cで加熱した後のポリマーは硫酸のみで可溶である。



計算値. C. 64.86% H. 4.08% N. 9.46%
 実測値. C. 64.69% H. 3.96% N. 9.33%

ジアミン

ヘキサメチレンジアミン (HMDA) は市販特級品をそのまま使用した。
 m-キシリレンジアミン (MXDA, 昭和電工製) は減圧蒸留して用いた。
 ビス(4-アミノフェニル)エタン (MDA), ビス(4-アミノフェニル)エーテルはそれぞれ水, テトラヒドロフラン (THF) より再結晶して用いた。

溶媒と試薬

N-メチル-2-ピロリドン (NMP, ニッセ化成製), N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) は減圧蒸留し, モレキュラーシーブ 4A で乾燥して用いた。他の試薬, 溶媒は市販品をそのまま用いた。

モデル反応

N-ベンジル- α -アセトアミドイソ酸アミド

10 ml の NMP に 0.94 g (5 mmol) の BMO を溶解し, これに 0.6 ml (5.6 mmol) のベンジルアミンを加える。1 時間室温で攪拌した後 100 ml の水中に注ぐ。生成した沈殿を分別, 乾燥する。収量, 1.38 g (93%)。

ベンゼンより再結晶, 白色板状品。mp. 182-184°C (文)⁹³⁾ mp 181-183°C。

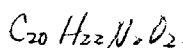
IR (KBr). ν_{NH} 3270 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1} 。

N-m-ブチル- α -ベンズアミドイソ酸アミド

10 ml の NMP に 1.17 g (5 mmol) の BPO と 0.5 ml (5 mmol) の n-ブチルアミンを加え, 室温で 1 時間攪拌する。常法により単離する。

収量, 1.66 g (99%)。ベンゼンより再結晶, 白色針状品。mp. 192-194°C。

IR (KBr). ν_{NH} 3260 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1630 cm^{-1} 。



計算値 C. 74.51%, H. 6.88%, N. 8.69%
実測値 C. 74.5%, H. 6.73%, N. 8.70%

α-アセトアミドイ皮酸アミド

10 ml の THF に 0.94g の BMO を溶解し、これに 0.5 ml (5.4 mmol) の T=1
を加え、室温で 72 時間攪拌する。収量 1.20g (83%)
N=セニ子再結晶。白色板状品。mp. 194-196°C. (文) 197-199°C⁹⁴⁾
IR (KBr). ν_{NH} 2400 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1}

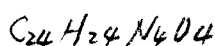
α-アンブアミドイ皮酸アミド

10 ml NMP に 1.17g (5 mmol) の BPO と 0.5 ml (5.4 mmol) の T=1
を加え、24 時間 100°C で加熱する。収量 1.44g (84%)
N=セニ子再結晶。白色針状品。mp. 244-242°C (文) 238°C.⁹⁴⁾
IR (KBr). ν_{NH} 3260 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1}

重合

PBMO と MXDA からのポリアミドの合成

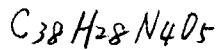
4.2 ml の NMP に 0.340g (2.5 mmol) の MXDA を溶解し、これに 0.740g
(2.5 mmol) の PBMO を加え、室温で 24 時間攪拌する。少し粘性のある溶
液を 100 ml の水中に注ぐ。ガラス板のポリマーを剥離後、アセトニ
中で還流し、乾燥する。収量 1.07g (99%)。内数粘度 (η_{inh}): 0.32
(0.58 dl, NMP 中, 30°C), IR (KBr) ν_{NH} 3400~3240 cm^{-1} ,
 $\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1} ,



計算値 C. 66.65%, H. 5.59%, N. 12.76%
実測値 C. 66.74%, H. 6.21%, N. 12.23%

PBP0とODAからのポリアミドの合成

6.2mlのNMPに 2.500g (2.5mmol) のODAと 1.051g (2.5mmol) のPBP0をとり, 24時間, 100°Cで反応させる。常法により分離する。
収量, 1.54g (99%)。 粘度 η_{inh} : 0.42 (0.5g/dl, NMP, 30°C)
IR(KBr). ν_{NH} 3240 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1}



計算値	C. 73.54%	H. 4.55%	N. 7.03%
実測値	C. 73.57%	H. 4.67%	N. 8.80%

3章 8節. フソイドジベンゾイルフタロイルクロリドと脂肪族ジアミンとの開環重付加反応によるポリアミドの合成

五員環ラクトンであるフタリドは未核試薬の攻撃に対して安定である。そこで3章4節では線状のロニルエステルの反応性が高いことを見出し、フタリドの3位に炭素-炭素二重結合を導入し、一種のエノールラフトンとして、その活性化をはかった。この章では線状の酸塩化物に対応する環状ラフトンとしてフタリドの3位に塩素原子を導入して、その活性化をはかり、ポリアミド合成に応用した。フソイド-*o*-ベンゾイルベンゾイルフタリドあるいは、3-クロロ-3-フェニルフタリドは $X+IV$ アミンと容易に反応し、開環重付加、続いて塩化水素を脱離し、 N - X チル-*o*-ベンゾイルベンゾアミドをよめることを Bhatt 等はすでに報告している。この知見を基にして、二官能性モノマーを合成し脂肪族ジアミンとの開環重付加反応により高分子量のポリアミドを合成した。

モデル反応

モデル反応として、ジクロロフェノール4, N - X チル-2-ピロリドン (NMP), ピリジン等を用い、3-クロロ-3-フェニルフタリド (I) と N - X チルアミンとの反応を行った。結果を表 (I) に示した。脱塩酸剤としてトリエチルアミン (TEA) を用いることにより、NMP 中で定量的に、 N -(*m*- X チル)-*o*-ベンゾイルベンゾアミド (II) が得られることがわかった。反応は Bhatt 等も述べているように次式のように進行するものと見られる。

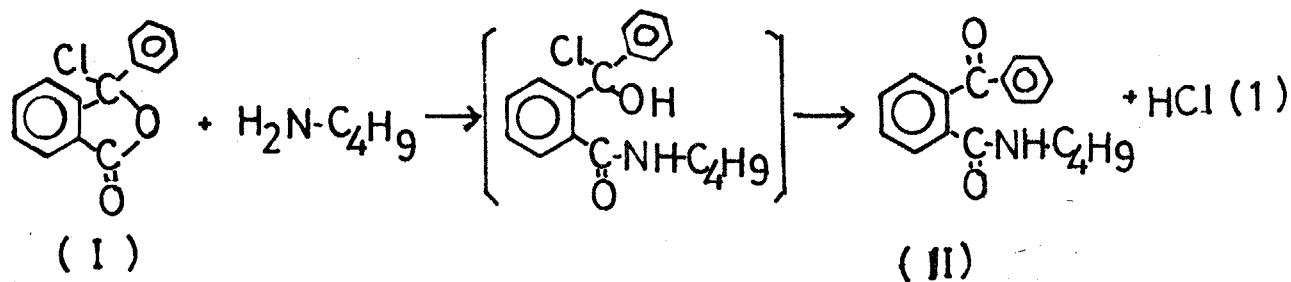


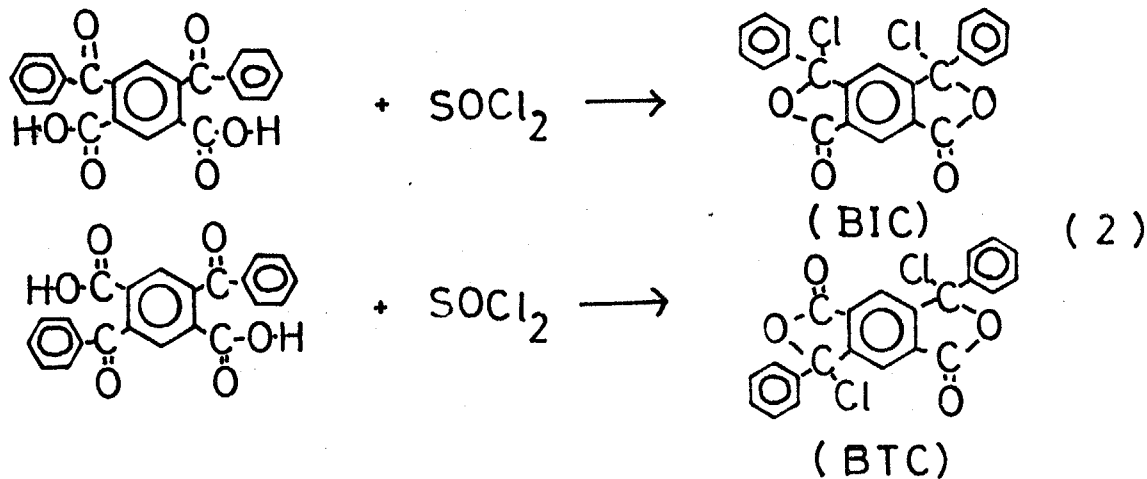
TABLE I

Reaction of 3-Chloro-3-Phenylphthalide (I) with n-Butylamine.

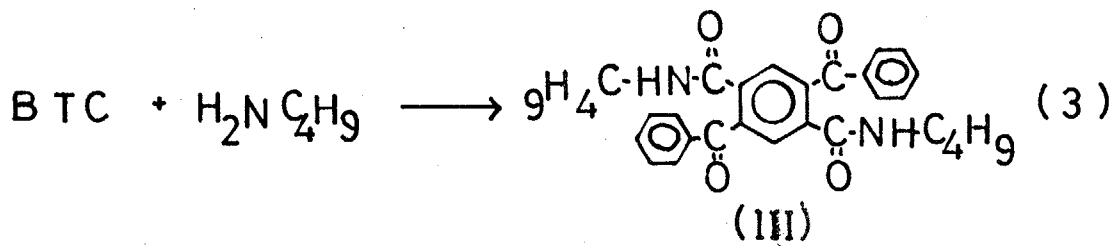
Solvents	Acid acceptors	Reaction time(hr)	Yield (%)
Chloroform	None	1	74
Chloroform	Triethylamine	1	68
NMP	None	1	43
NMP	Triethylamine	1	89
NMP	Triethylamine	2	97
Pyridine	None	1	75

重合

モノマーとして、新規ジベンゾイルフタロイルクロリド、すなわち、フツイド-2,5-ジベンゾイルテレフタロイルクロリド(BTC) フツイド-4,6-ジベンゾイルイソフタロイルクロリド(BIC) を相当するジベンゾイルフタル酸と塩化チオニルとの反応により合成した。同様1,4-ジ(p-トルオイル)イソフタル



酸と塩化チオニルとの反応により、フツイド-4,6-ジ(p-トルオイル)イソフタル酸クロリド(TIC)を得た。また、TEAの存在下、NMP中でBTCとn-ブチルアミンとの反応により二官能性のモデル化合物(III)を定量的に得た。



重合は脱塩酸剤にTEAを用い、室温24時間、NMP中で行った。(低濃度法)

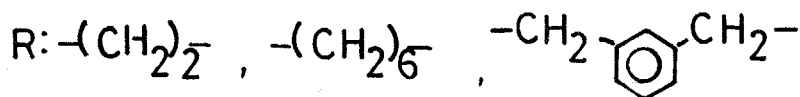
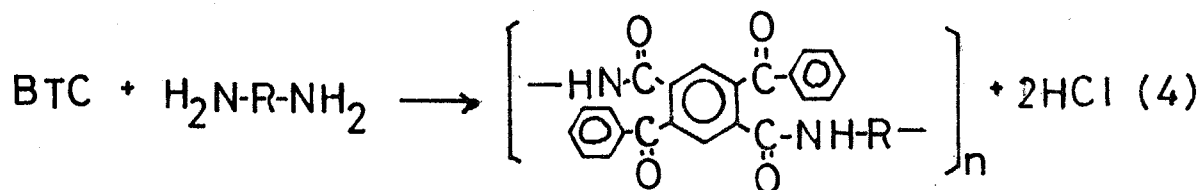


TABLE II

Preparation and Properties of Polyamides from Pseudo
Dibenzoylphthaloyl Chlorides (IV) and Diamines

Chlorides	Diamines	Polyamides ^{c)}	η_{inh} ^{a)}	Decomposition ^{b)} temperature (°C)	
				in Air	in N ₂
BTC	EDA	2BT	0.21	350	385
"	HMDA	6BT	0.53	310	385
"	MXDA	MXBT	0.57	360	370
BIC	EDA	2BI	0.22	320	360
"	HMDA	6BI	0.23	300	375
"	MXDA	MXBI	0.61	375	390
TIC	EDA	2TI	0.29	265	410
"	HMDA	6TI	0.42	340	370
"	MXDA	MXTI	0.23	360	415

a) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C.

b) 10% Weight loss temperature observed by TGA.

c) The abbreviation 2,6 and MX, respectively, indicated ethylenediamine, hexamethylenediamine (HMDA) and m-xylylenediamine (MXDA) and BT, BI and TI, respectively, BTC, BIC and TIC.

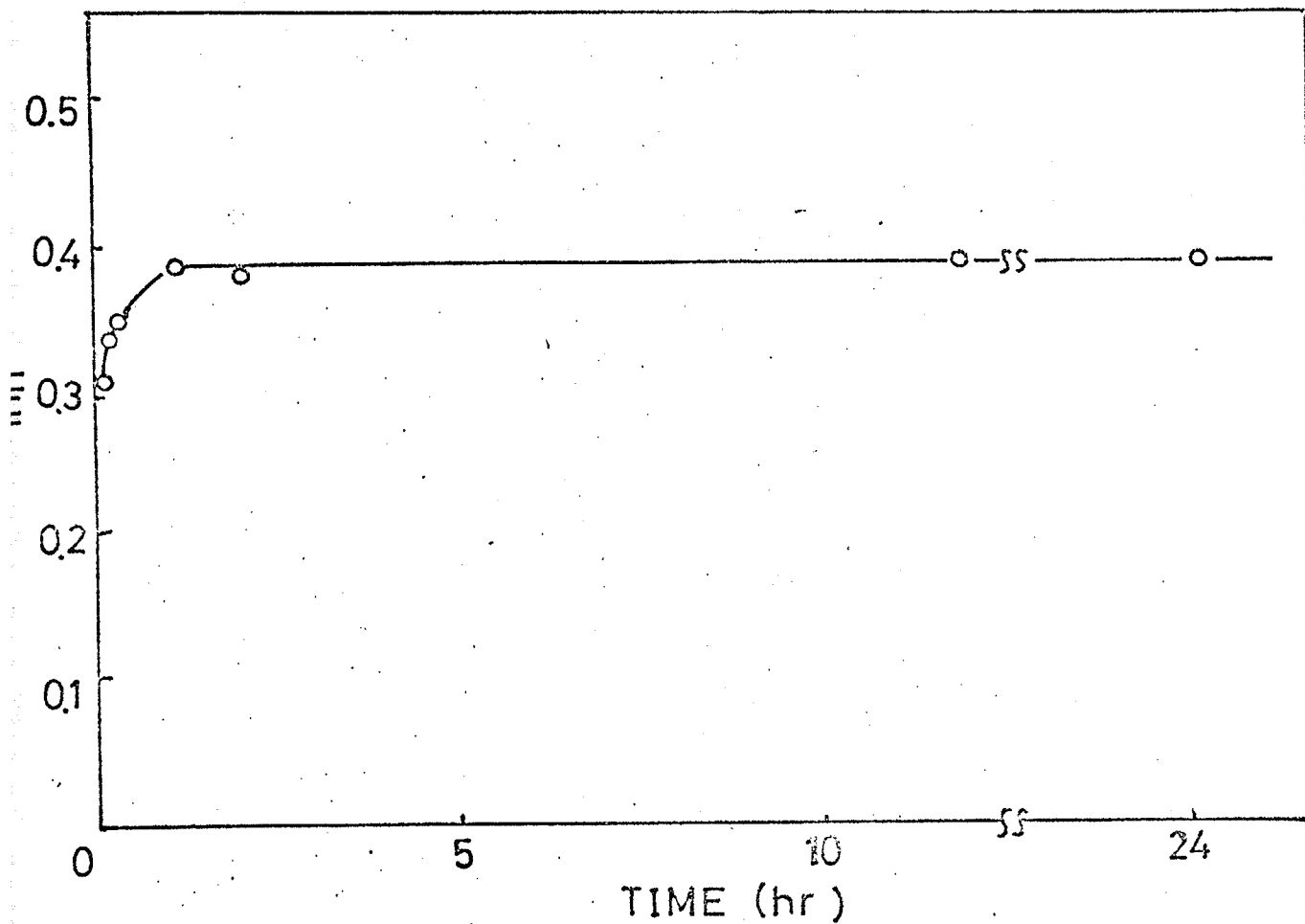


Fig.1. Polymerization of BTC with MXDA in NMP at room temperature.

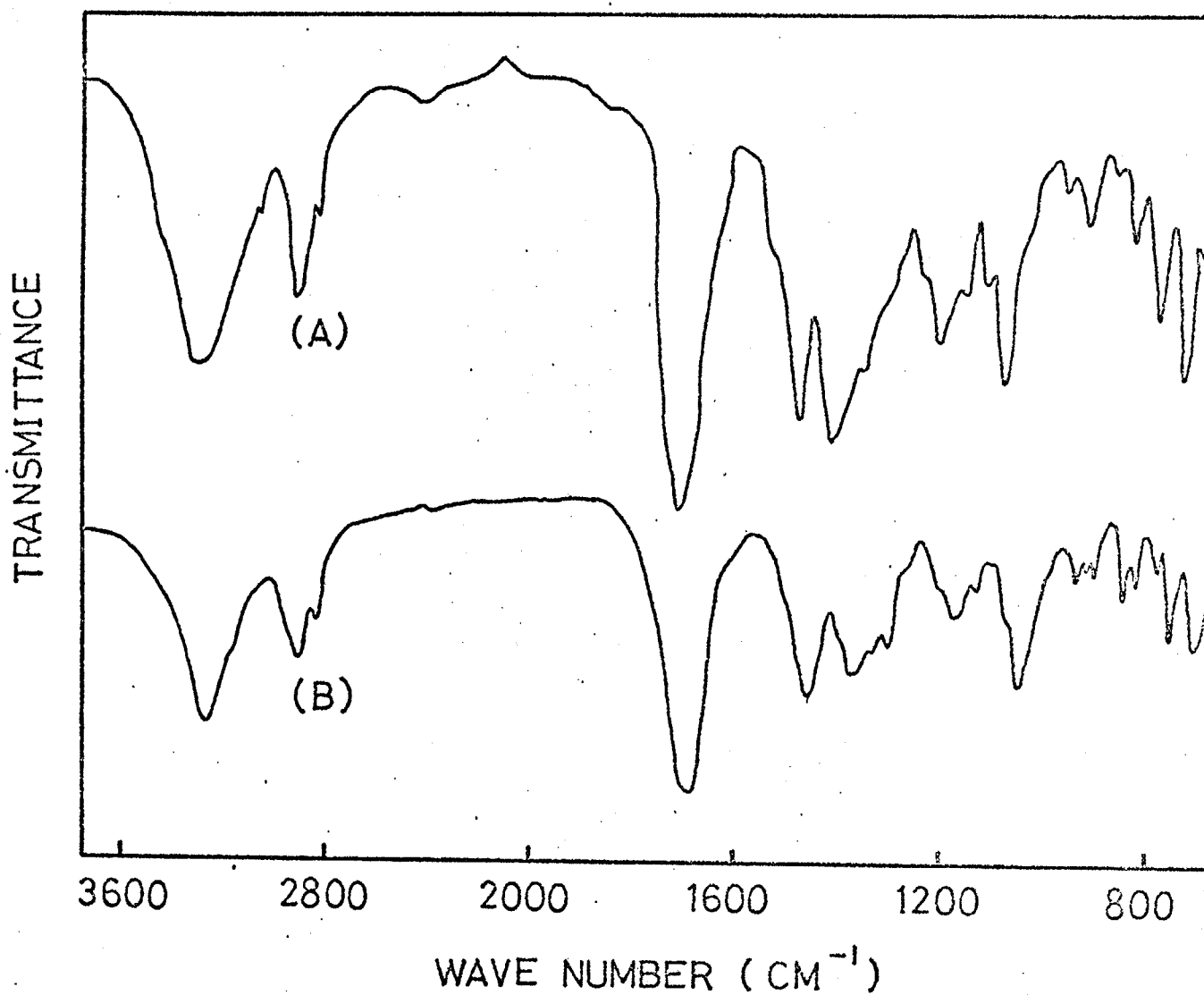


Fig.2. Infrared spectra of (A) Polyamide (IV), and (B) Model compound (III).

プソイドビスアシルクロリドと脂肪族ジアミンの間環重合反応は式(4)に従って進行すると考えられる。

ジアミンとして、ヘキサメチレンジアミン(CHMDA)、*m*-キシリレンジアミン(MXDA)を用いると表(II)に示されているように、高分子量のポリアミドが得られた。ジアミンとして、エチレンジアミンを用いた場合短時間でゲル化現象がみられた。図(1)はBTCとMXDAの重合速度を対数粘度との関係で示した。重合はほとんど30分以内に完結していることがわかった。この反応はピロキシット酸無水物とビス(4-アミノ)フェニルエーテルの*N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAc)中の重合反応速度⁹⁶⁾に近く、フロロホルム中のテレフタル酸クロリドとトランス-2,5-ジメチルピロラジンの反応に比較して速¹⁾かった。他のモノマーBIC, TICもBTCと同様の反応性を示した。得られたポリマーの確認は赤外線吸収スペクトル(IR)と元素分析によつて行つた。典型的なポリマーのIRスペクトルを図(2)に示した。プソイドアシルクロリドの特性吸収 1780cm^{-1} は消失し、アミドの特性吸収である 3300cm^{-1} (ν_{NH}), 1680cm^{-1} ($\nu_{C=O}$)があらわれた。ポリマーのスペクトル(曲線A)は、BTCと*m*-フタルアミンから得られたモノリル化合物(III)(曲線B)に非常によく一致していた。

ポリマーの性質

脂肪族ジアミンから得られるポリテレフタルアミドは強酸たとえばトリフルオロ酢酸、濃硫酸のみに可溶であることが知られて⁹⁷⁾いるが、ここで得られたポリアミドは、非常に広い範囲の極性溶媒たとえばDMAc, ジメチルスルホキシド(DMSO), テトラヒドロフラン(THF) *m*-クレゾールなどに可溶であった。この高い溶解性はポリマー鎖にベンゾイル基が存在するためと考えられる。0.4以上の対数粘度をもつポリアミドはTHF溶液から透明なフィルムを作ることができた。ポリマーの超的挙動を示さ

TABLE III
Solubility of Polyamides^{a)}

Solvents	Polymer solubility				
	2BT	6BT	MXBT	MXBI	6TT
95% Sulufuric acid	++	++	++	++	++
Dimethylacetamide	++	++	++	++	++
Dimethylsulfoxide	<u>±</u>	<u>±</u>	++	++	++
Tetrahydrofuran	++	<u>±</u>	++	++	++
<u>m</u> -Cresol	++	+	+	++	++
86% Formic acid	++	-	<u>±</u>	-	-
Chloroform	++	-	<u>±</u>	-	-
Acetone	<u>±</u>	-	-	-	-
Ethanol	-	-	-	-	-

a) ++, Soluble at room temperature; +, soluble on heating;
±, partially soluble or swelling; -, insoluble.

熱分析 (DTA), 熱重量分析 (TGA) によつて検討した。典型的な DTA, TGA 曲線を図 (3), (4) に示した。すべてのポリアミドの DTA 曲線は 300°C 以下の温度では融点による吸熱ピークはみられなかった。

TGA 曲線の初期重量減少温度に対応して, 300°C 付近に DTA では吸熱ピークが観察された。さらにいくつかの熱的性質を表 (II) にまとめを示した。ポリヘキサキレンテレフタルアミド (6T), ポリ (メキシリレンイソフタルアミド) (MXI) の空気中の分解温度はそれぞれ TGA によつて, 350°C , 370°C であつた。従つて得られたポリアミドの熱安定性は、脂肪族ポリテレフタルアミド, ポリイソフタルアミドに相当する事がわかつた。

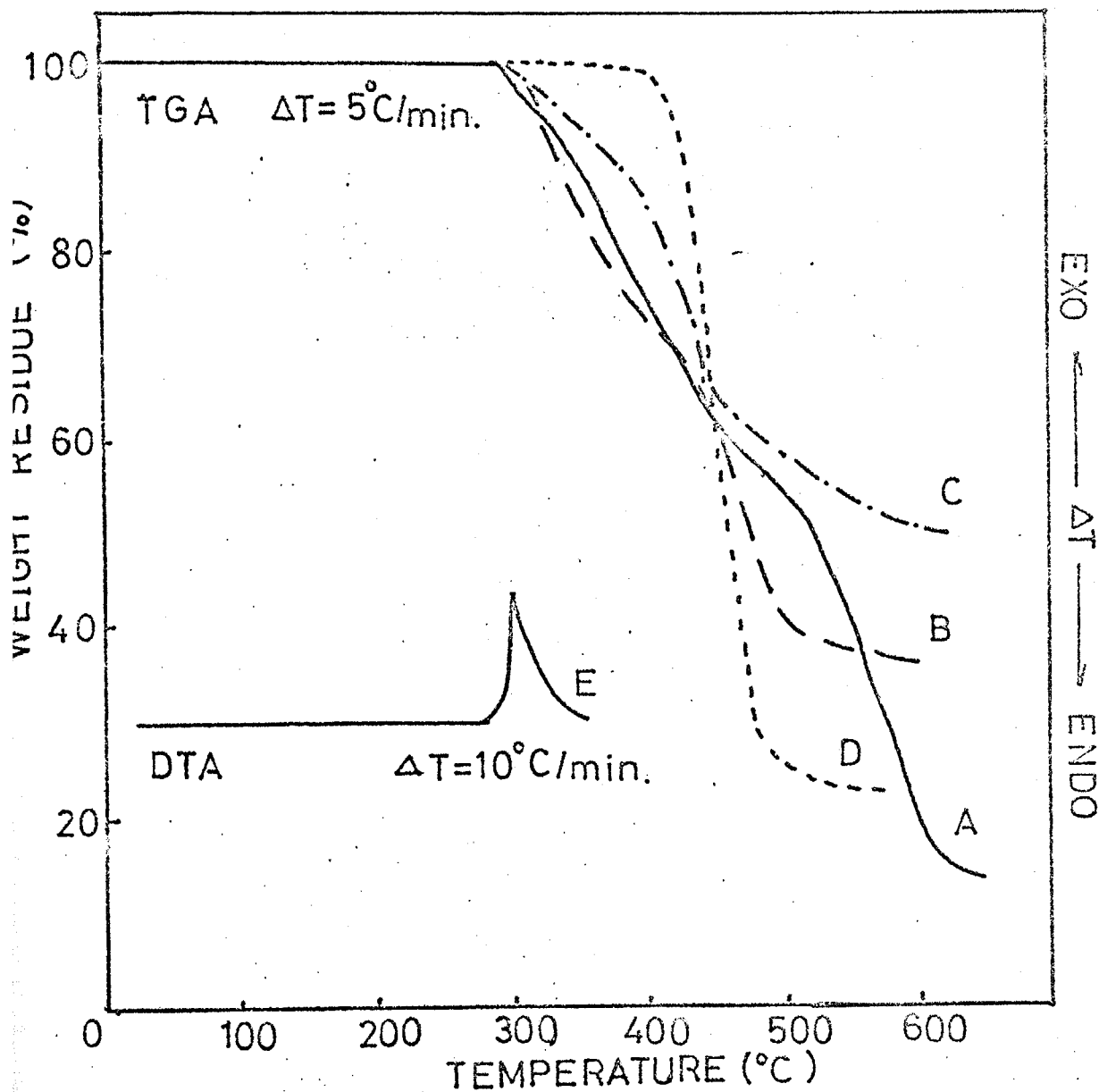


Fig. 3. TGA, DTA curves of 6BT and 6T.
A) 6BT in air; B) 6BT in N_2 ; C) 6T in air;
D) 6T in N_2 ; E) 6BT.

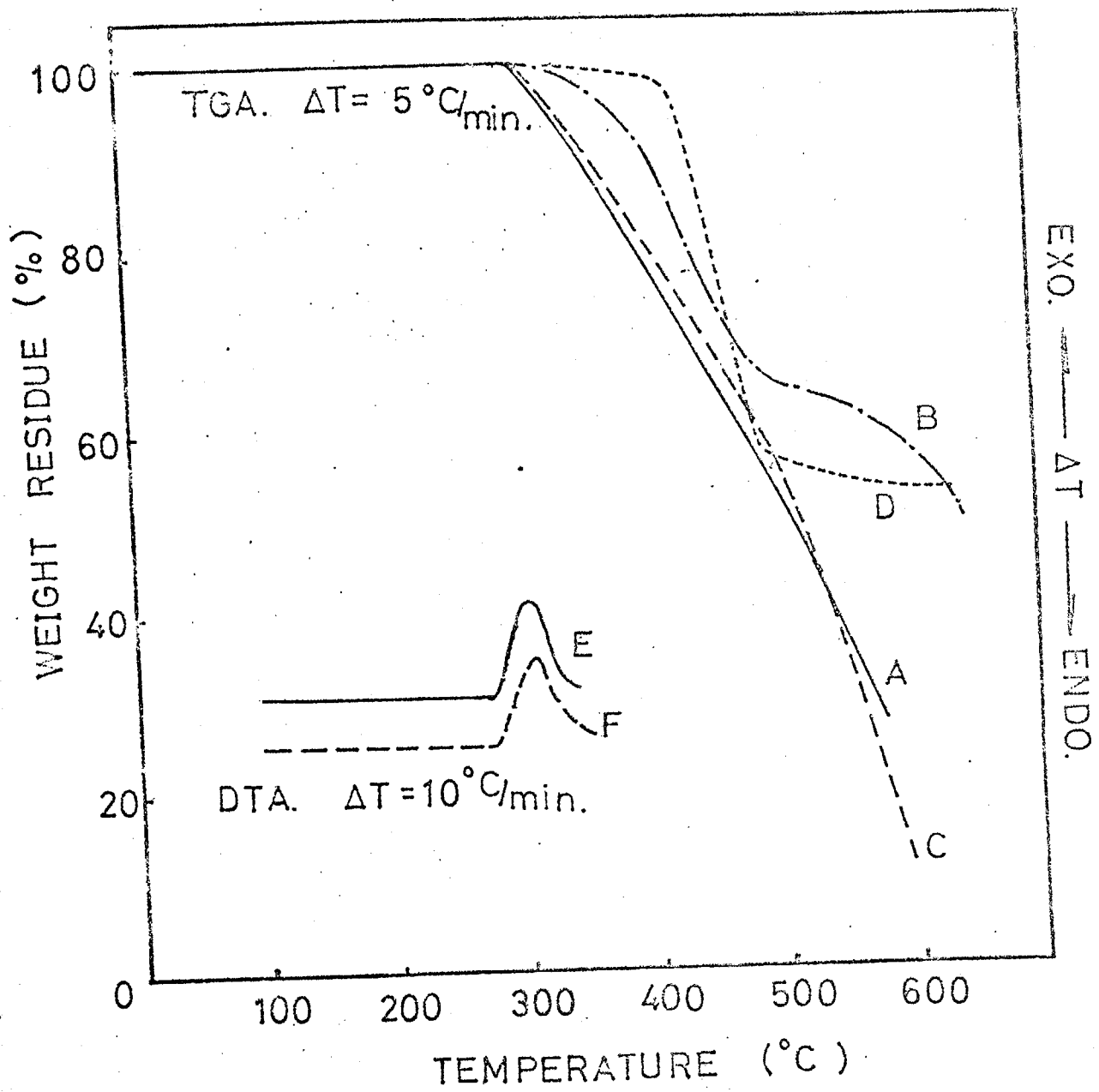


Fig.4. TGA, DTA curves of 6BI and 6TI.
A). 6BT in air; B) 6BI in N_2 ; C) 6TI in air;
D) 6TI in N_2 ; E) 6BI; F) 6TI.

実験の部

原料の合成と精製

3-フロロ-3-フェニルプロパリド (I)

Bhatt 等の方法により⁹⁵⁾, α -ベンゾイル安息香酸と塩化チオニルにより、
70%の収率で合成した。bp₃: 177-80°C (文)⁹⁵⁾ 177-178°C IR(KBr). $\nu_{C=O}$ 1780 cm^{-1}

ポソイド-2,5-ジベンゾイルテレフタル酸クロリド (BTC)

2,5-ジベンゾイルテレフタル酸 (BTA) と 4,6-ジベンゾイルイソフタル酸 (BIA)⁹⁸⁾ は Mills 等の方法により、塩化チオニル⁹⁸⁾の存在下に無水トリメリット酸とベンゼンの Friedel Crafts 反応により合成した。

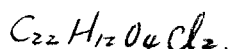
2,5-ジベンゾイルテレフタル酸 - mp. 335°C (DTA) (文)⁹⁸⁾ 319-320°C.

4,6-ジベンゾイルイソフタル酸 - mp. 285°C (DTA) (文)⁹⁸⁾ 277-278°C.

22.4g の BTA と 26ml の塩化チオニルを 3 時間 50°C ~ 60°C で反応させ過剰の塩化チオニルを減圧下に除去すると白色固体が残る。

粗収量 12.8g (56%), シクロヘキサン, または四塩化炭素より

再結晶。mp. 206 ~ 208°C. IR(KBr) $\nu_{C=O}$ 1780 cm^{-1}



計算値. C, 64.25%, H, 2.91%

実測値. C, 64.41%, H, 2.63%

ポソイド-4,6-ジベンゾイルイソフタル酸クロリド (BIC)

BIC は, 上記と同様に合成した。収率 84%, シクロヘキサン

または四塩化炭素より再結晶。mp. 177-178°C. IR(KBr). $\nu_{C=O}$ 1770 cm^{-1}



計算値. C, 64.25%, H, 2.91%

実測値. C, 63.68%, H, 2.63%

プロシド-4,6-ジ(p-トルオイル)イソフタル酸フロリド(TIC)

2,5-ジ(p-トルオイル)テレフタル酸と4,6-ジ(p-トルオイル)イソフタル酸(TIA) ⁹⁹⁾ 等の方法により, 塩化チルミニニウムの存在下, ピロキソリット酸無水物とトルエンのFriedel Crafts反応により合成した。主生成物はTIAで収率80%で得た。mp. 249°C (DTA)
(文) ⁹⁹⁾ mp. 245~248°C.

40.2gのTIAと43mlの塩化チルミニウムとの反応により, TIC 34.2g (79%)を得た。シクロヘキサンより再結晶。mp. 170-171°C.

IR (KBr). $\nu_{C=O}$. 1780 cm⁻¹.

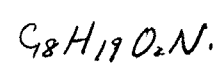


計算値,	C. 65.61%	H. 3.69%
実測値,	C. 64.77%	H. 3.53%

モデル反応

N-(m-ブチル)-o-ベンゾイルベンズアミド(II)

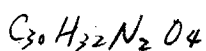
NMP 10 mlに0.5 mlのm-ブチルアミンと0.7 mlのトリエチルアミン(TEA)を加え, 之に1.15gの3-ブチロ-3-ブチルアミド(I)を加え攪拌する。1時間後200 mlの水中に注ぐ。生成物を水に注ぎ分別後 濾液下に乾燥する。収量1.17g (89%), 四塩化炭素より再結晶, 白色針状品。
mp. 160-161°C. IR (KBr). ν_{NH} 3350 cm⁻¹, $\nu_{C=O}$ 1675 cm⁻¹.



計算値,	C. 76.86%	H. 6.80%	N. 4.98%
実測値,	C. 76.85%	H. 6.30%	N. 4.58%

N,N'-ジ(m-ブチル)2,5-ジベンゾイルテレフタルアミド(III)

NMP 10 mlに1.03gのBTC, 0.5 mlのm-ブチルアミン, 1 mlのTEAを加え, 3時間室温で攪拌する。生成物は水に注いで単離する。
収量, 1.30g (99%). 水-ヘキサノールから再結晶。白色針状品。
mp. 277-277.5°C

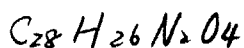


計算値, C. 74.36%, H. 6.66%, N. 5.78%,
実測値, C. 73.97%, H. 6.72%, N. 5.71%

重合

BTCとHMDAからのポリトニド合成

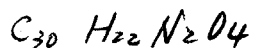
10mlのNMPに0.58gのHMDAと1.4mlのTEAを溶解し、攪拌したの
ち、一度に2.06gのBTCを加える。24時間後、粘性の溶液を1000ml
の水中に注ぐ。フラスコ中のポリマーを回収。減圧下で60°Cで乾燥する。
収量 2.27g (99%) 対数粘度 η_{inh} : 0.53 (0.5g/dl, NMP中, 30°C)



計算値, C. 73.99%, H. 5.77%, N. 6.16%,
実測値, C. 73.22%, H. 5.49%, N. 6.01%

BICとMXDAからのポリトニド合成

このポリトニドも上記と同様にして合成した。対数粘度 η_{inh} : 0.61
(0.5g/dl, NMP中, 30°C)。



計算値, C. 75.94%, H. 4.68%, N. 5.90%,
実測値, C. 75.39%, H. 4.94%, N. 5.84%

TICとHMDAからのポリトニド合成

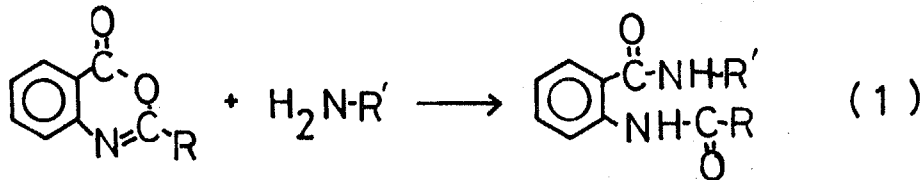
このポリトニドも上記と同様にして合成した。対数粘度 η_{inh} : 0.42
(0.5g/dl, NMP中, 30°C)



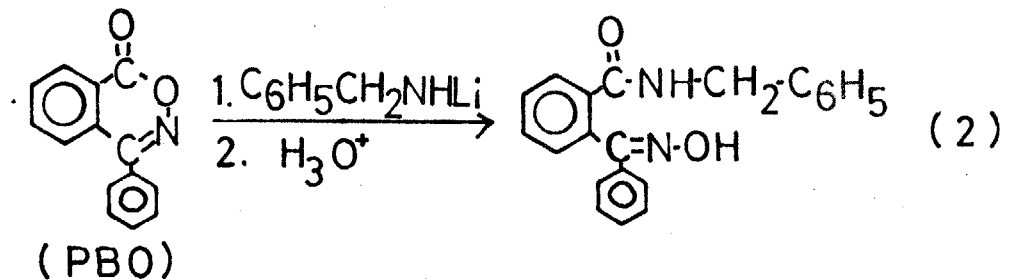
計算値, C. 74.67%, H. 6.27%, N. 5.81%,
実測値, C. 71.65%, H. 6.26%, N. 5.32%

3章9節 ビスイソキサジンとジアミンとの開環重付加反応による
ポリオキシムアミドの合成

すでに4H-3,1-ベンゾオキサジン-4-オンとアミン類の反応¹⁰⁰⁾に關しては、多くの研究が存す。此高分子合成にも応用されている。式(1)



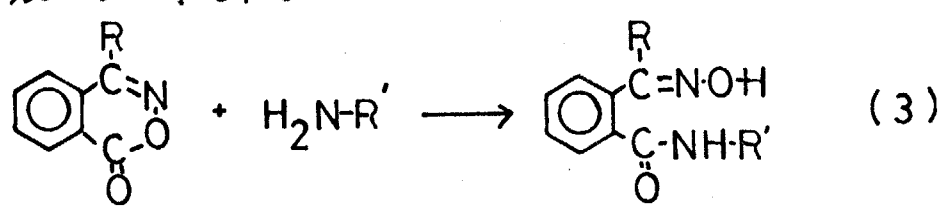
しかし、1H-2,3-ベンゾオキサジン-1-オンについてはハテは環化学の分野においても研究例が¹⁰¹⁾少ない。後者の化合物は線状のO-アシルオキシムを環化したものと考えられる。線状のO-アシルオキシムに關しては種々の求核攻撃を受けてオキシムの脱離をともない、アミド体をよぶことが知られており、¹⁰²⁾ペプチド結合形成反応の一方法となる。またこの反応を利用したポリアミド合成に關して2章の4節で述べた。しかし、環状化合物、1H-2,3-ベンゾオキサジン-1-オンへの求核攻撃に關しては、4-フェニル-1H-2,3-ベンゾオキサジン-1-オン(PBO)とベンジルアミンリチウム塩との反応で開環重付加体をよぶと¹⁰³⁾いう報告を除いて、[式(2)]ほとんど研究されてい¹⁰³⁾ない。




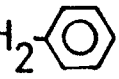

そこで、PBOとアミン類との反応を検討した結果、PBOは室温で容易にアミノリシスを受けて開環し高収率で相当するオキシムアミドをよぶことがわかったので、この反応を高分子合成に応用し、ベンゾビス[1,2]オキサジンジオンと脂肪族ジアミンの開環重付加反応により、新規のポリアミドを合成した。

モデル反応

場合先立ち反応条件を予測し、ポリマー構造の確認のためにモデル化合物を合成した。テトラヒドロフラン(THF) エタノール(EtOH), N-メチル-2-ピロリドン(NMP)などの溶媒中で、4-フェニル-1H-2,3-ベンゾオキサジン-1-オン(PBO)と4-メチル-1,4-2,3-ベンゾオキサジン-1-オン(MBO)と各種アミンの反応を行ない、式(3)の結果を表(1)に示した。



R: -CH₃, 
(MBO) (PBO)

R': -n C₄H₉, -CH₂-, 

得られた結果の注目をべき点は、反応がベンゾオキサジン環の4位にある置換基の種類により大きな影響を受けることである。PBOはn-ブチルアミン、ベンジルアミンなどの脂肪族アミンと容易に反応して2-(N-ブチルカルバモイル)ベンゾフェノンオキシム(I), および2-(N-ベンジルカルバモイル)ベンゾフェノンオキシム(II) を与えた。

それに対して、MBOはより苛酷な条件下でもほとんど反応しなかった。さらにはPBOとアニリンなどの芳香族アミンとの反応を80°Cで行ったところ原料を回収するだけであった。PBOとアミンとの反応において溶解度はみられなかった。反応の進行は赤外線吸収スペクトル(IR)によって追跡した。図(1)はモデル化合物(I)のIRスペクトル図である。反応の進行とともに、1730cm⁻¹にあったシフトンカルボニル基の特性吸収が消失し、あらたに1640cm⁻¹にアミドのカルボニル基の特性吸収が認められた。さらには、3300cm⁻¹付近にアミドの-NH-とオキシム基の-OH

TABLE I

Model Reaction of 2,3-Benzoxazin-1-ones with Amines

Benzoxazinone	Amine	Solvent	Condition		Adduct Yield, %
			Temp, °C	Time, day	
PBO	<u>n</u> -Butylamine	NMP	20	1	97
PBO	Benzylamine	NMP	20	1	98
PBO	Benzylamine	Ethanol	20	1	98
PBO	Benzylamine	THF	20	1	99
PBO	Aniline	NMP	20	5	0a)
PBO	Aniline	NMP	80	1	0a)
MBO	Benzylamine	NMP	20	4	0a)
MBO	Benzylamine	NMP	80	1	0a)

a) The unreacted benzoxazinone was recovered in high yield.

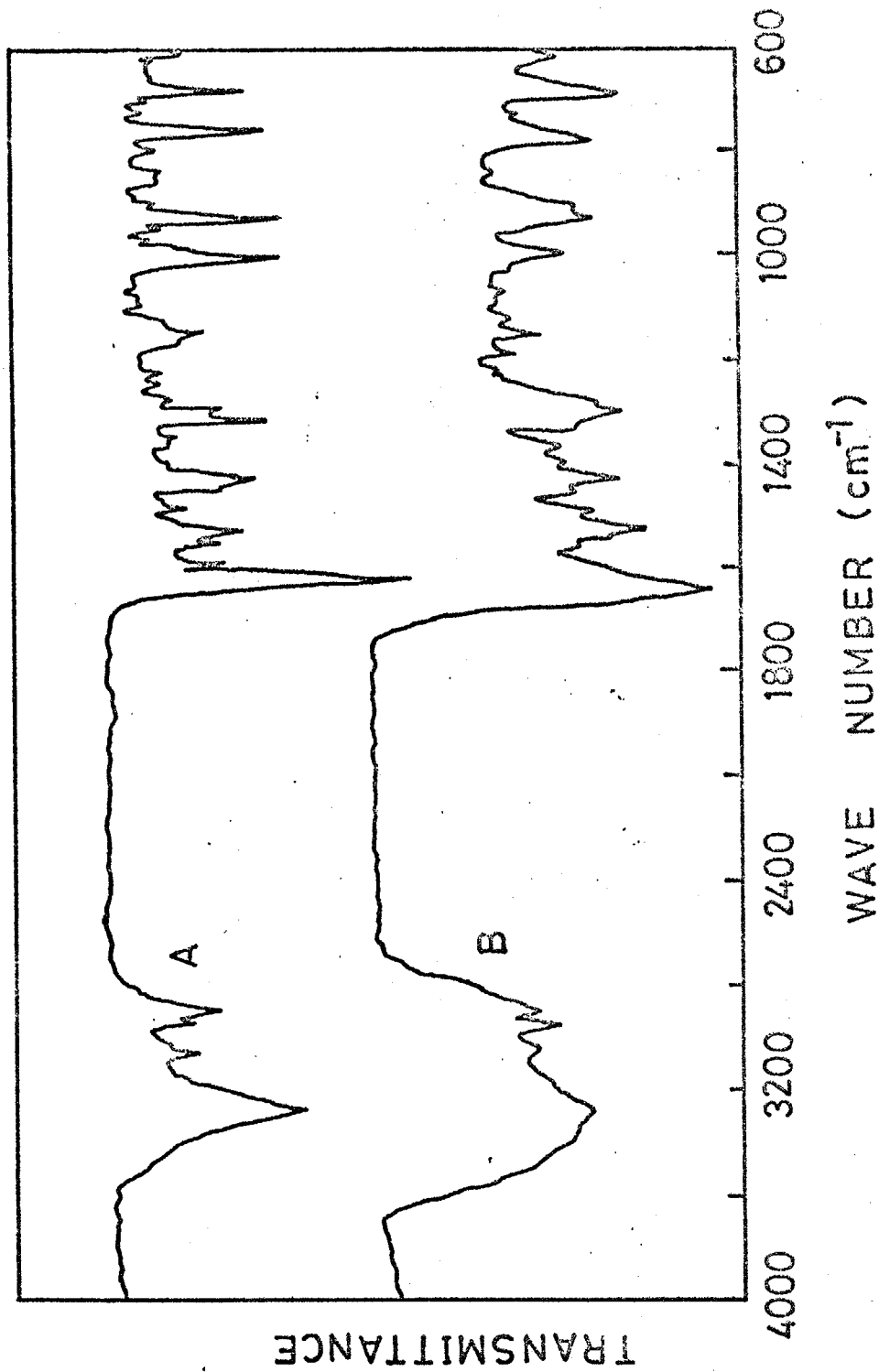


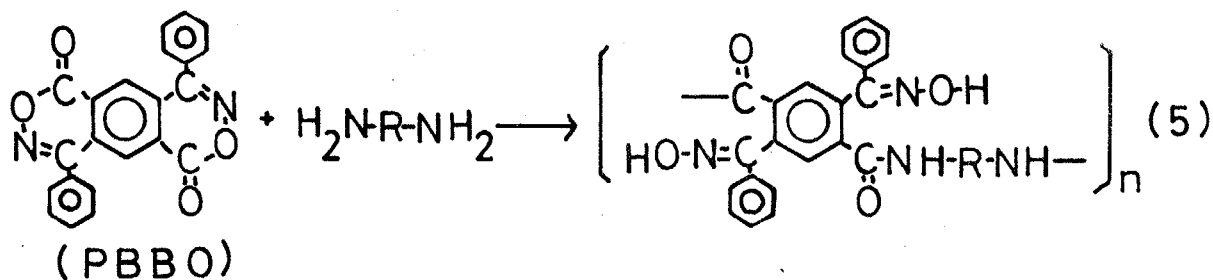
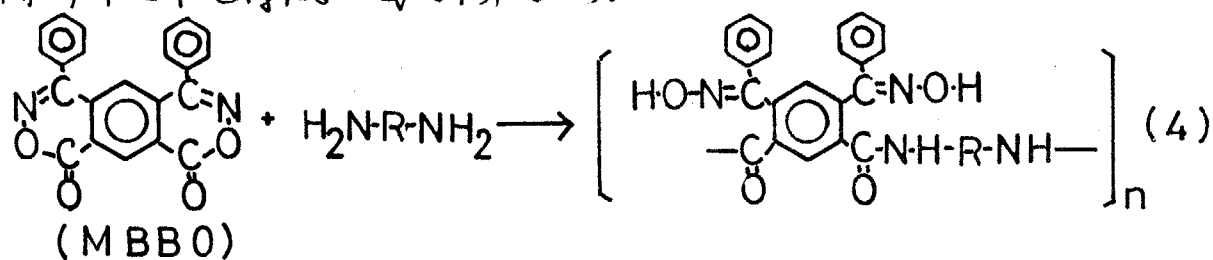
Fig. 1. Infrared spectra of the model compound and the polymer on KBr pellets:
 (A) compound I; (B) polymer III.

Fig. 1.

の伸縮振動が重なること認められた。

重合

新規モノマーである、4,6-ジフェニルベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビス[1,2]オキサジノン-1,9-ジオン (MBBO), 4,9-ジフェニルベンゾ[1,2-d:4,5-d']ビス[1,2]オキサジノン-1,6-ジオン (PBBO) はモデル化合物 PBO の合成法を参照して、まず4,6-ジフェニルイソフタル酸, 2,5-ベンゾイルテレフタル酸を合成し、それぞれにヒドロキシルアミン塩酸塩をエタノール中、炭酸バリウム存在下に反応させることにより合成した。以上のようにして合成した、ベンゾビス[1,2]オキサジンジオンとヘキサメチレンジアミン (HMDA), 4,4'-メチレンビス(2-メチルピリジン) (MXDA) などの脂肪族ジアミンとの反応を行い、オキシム構造をペンダントした新規のポリアミドを得た。式(4), (5)。



重合は N-メチル-2-ピロリドン (NMP), ジメチルスルホキシド (DMSO), ジメチルホルムアミド (DMF), N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) などの非プロトン性極性溶媒を用いる溶液重合法で行った。結果を表(II)に示した。図(2)は MBBO と HMDA の NMP 溶液中における重合速度をポリマーの対数濃度の变化と時間の関係で示した。

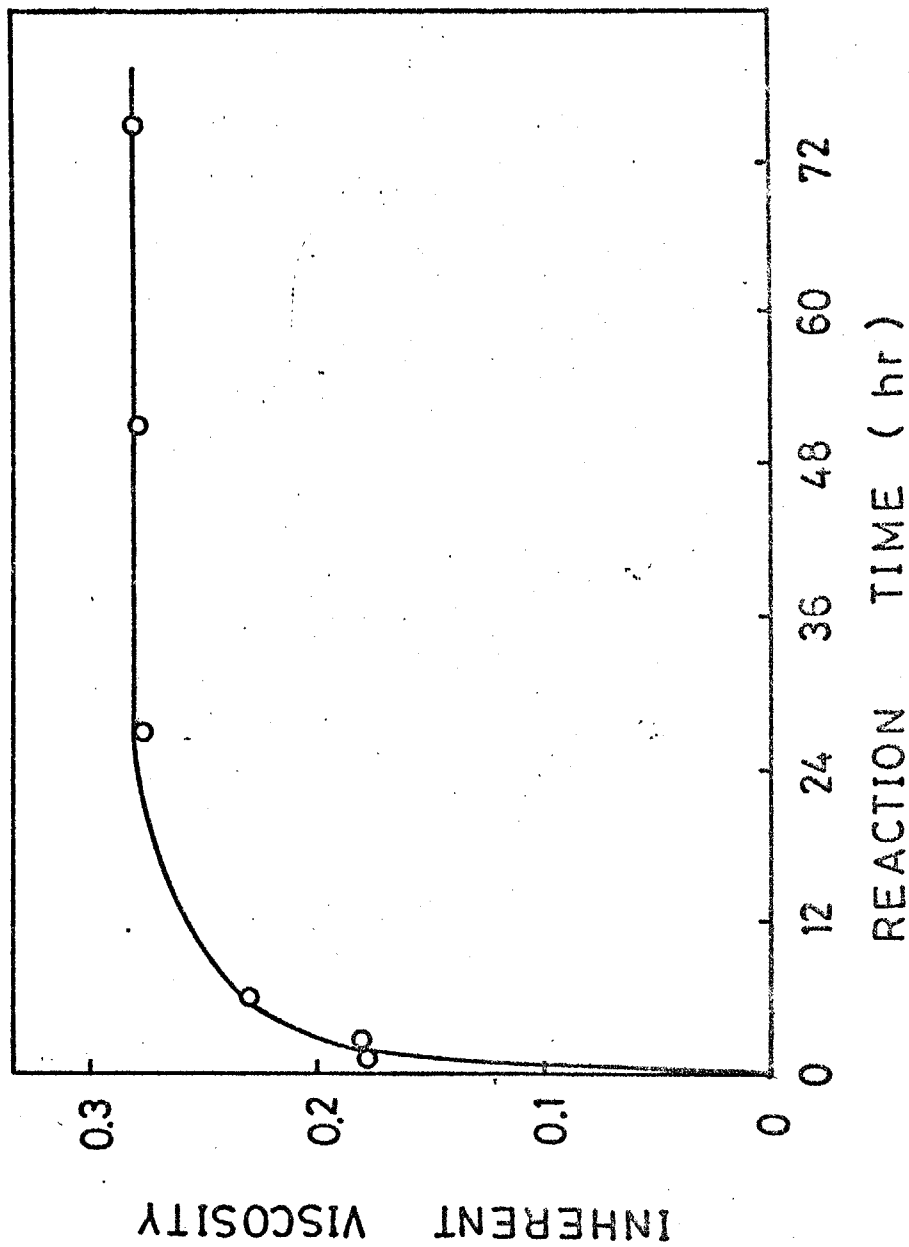


Fig. 2. Polymerization of MBBO with HMDA in NMP at room temperature.

TABLE II

Polymerization of Benzobis[1,2]oxazinediones with Aliphatic Diamines

Polymer	Benzobis-oxazinedione	Diamine	Solvent	Polymerization ^{a)}		Polymer	
				Temp., °C	Time, day	Yield, %	η_{inh} ^{b)}
III	MBBO	HMDA	NMP	20	3	99	0.38
III	MBBO	HMDA	NMP	80	2	99	0.12
III	MBBO	HMDA	DMF	20	3	98	0.23
III	MBBO	HMDA	DMA ^c	20	3	98	0.26
III	MBBO	HMDA	DMSO	20	3	99	0.19
IV	MBBO	MXDA	NMP	20	3	99	0.21
V	PBBO	HMDA	NMP	20	2 ^{c)}	99	0.17
V	PBBO	HMDA	NMP	80	2	99	0.12
V	PBBO	HMDA	DMA ^c	80	2	97	0.12
V	PBBO	HMDA	DMSO	80	2	99	0.23
VI	PBBO	MXDA	NMP	20	3	99	0.12

a) Polymerization was carried out with 5 mmole of the monomers at a reactant concentration of 20 wt% in the solvent.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in NMP at 30°C.

c) Apparent gelation of the solution occurred during the polymerization.

重合は室温ではゆっくり進行し、約1日で完了する。表(II)からわかるように、溶媒や温度などの重合条件を変えてもポリマーの分子量にはきわめて変化は認められなかった。温度を80°Cに上げた場合には、かえって粘度が低下する傾向がみられた。得られたポリマーの対数粘度は、0.12~0.38の範囲のものであり、収率はほとんど定量的であった。IRスペクトルおよび元素分析によつてオキシム基を含むポリアミドが生成していることを確認した。図(1)の曲線Bはポリマー(III)のIRスペクトルを示すが、これはモデル化合物(II)、曲線Aとよく類似していた。

ポリマーの性質

オバこのポリアミドは、硫酸、硝酸のほか重合に用いた非アロトン性極性溶媒に室温で可溶、酢酸、*m*-クレゾールには熱時可溶、THF、アセトン、エタノールには熱時一部可溶という良好な溶解性を示した。一方、クロホルム、ベンゼンには不溶であった。このような比較的良好的な溶解性をもつ原因としては、ポリマー主鎖中にペンチントしたオキシム基の存在によるものと考えられる。

図(3)は得られたポリマーの熱分解によつて、熱重量分析(TGA)、示差熱分析(DTA)の測定を行つた結果である。更にポリマーの熱的挙動について、表(III)にまとめた。ポリアミドのDTA曲線には、170°C付近に吸熱ピークが認められた。これは顕微鏡付融点測定装置を使用した結果と合わせてポリマーの軟化点と思われる。さらにDTA曲線には、240°C付近に鋭い発熱ピークが認められた。この温度はTGA曲線の初期重量減少温度とほぼ一致している。一般のポリアミドと比較すると異常に低い温度で分解していることがわかる。そこで、これらの原因を工ぐるために、モデル化合物(II)を用いて熱処理を試みた。まずモデル化合物(II)を窒素気流中、30分間220°Cで処理したとすると、分解生成物の1つとして、87%の

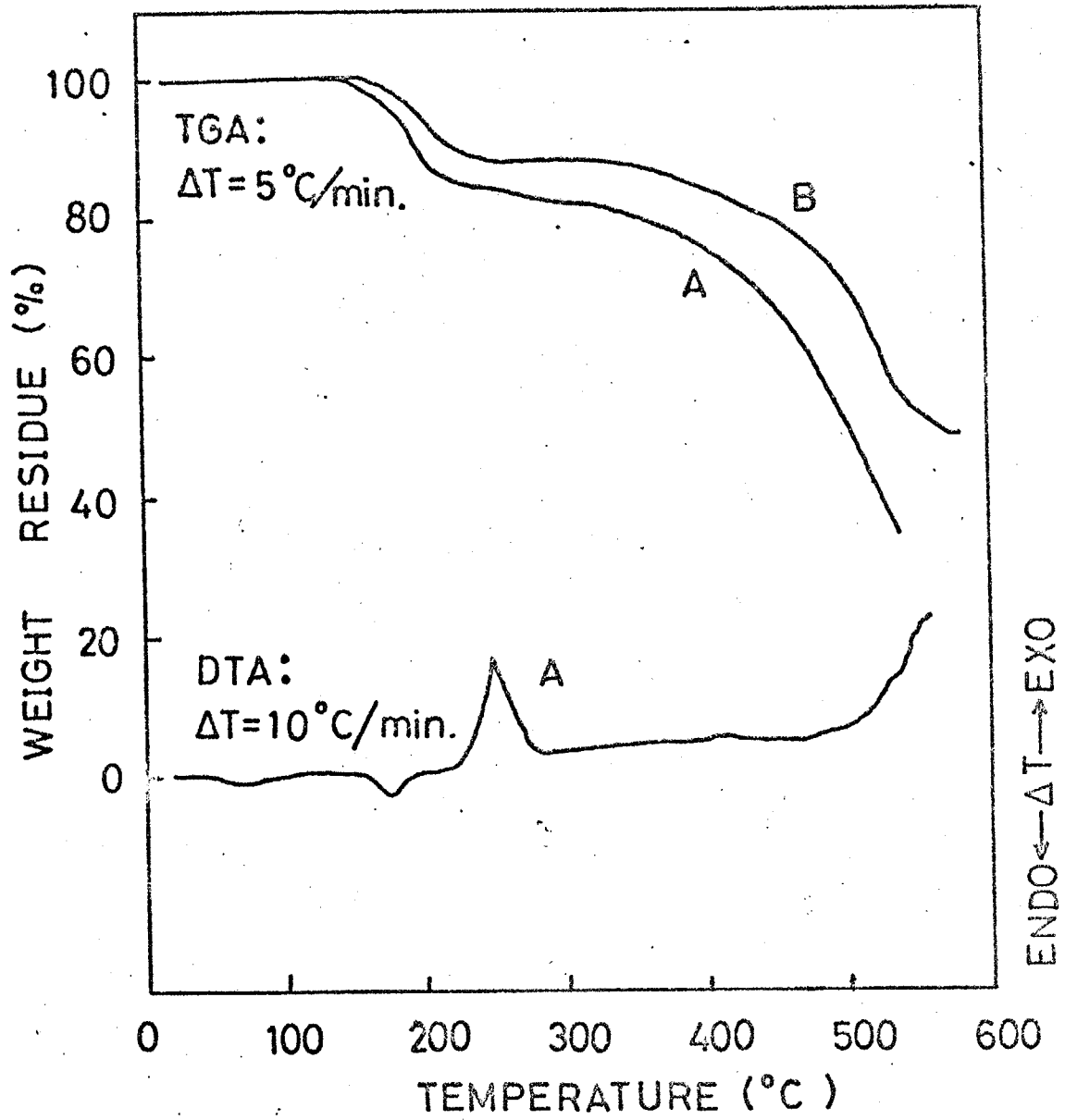


Fig. 3.

Fig. 3. DTA and TGA curves of polymer III:
(A) in air; (B) under nitrogen.

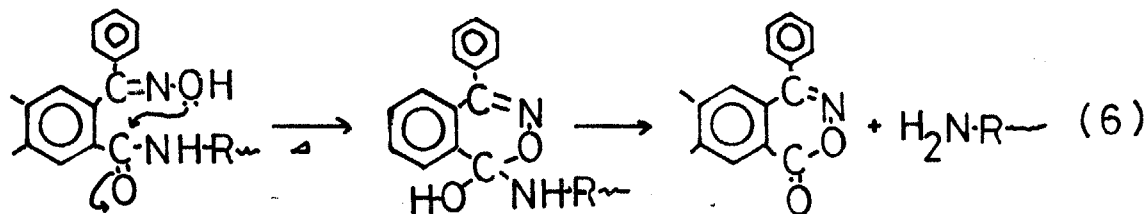
TABLE III

Thermal Behavior Data of Oxime-containing Polyamides

Polymer	Polymer-softing temperature ^{a)} , °C	Decomposition temperature, °C	
		DTA ^{b)}	TGA ^{c)}
III	165	245	215
IV	170	240	230
V	170	245	235
VI	185	250	235

- a) An endothermic peak temperature determined by DTA in air.
b) An exothermic peak temperature by DTA.
c) A 5% weight loss temperature observed by TGA under nitrogen.

粗収率でPBOが得られた。従って異常に低い分解温度は、主に解重合が起り、ポリアミドの主鎖が切断されるためと思われる。これを支持するもう一つの現象は 220°Cで熱処理したポリマーのIRスペクトルにおいて 1640 cm⁻¹ のカルボニルの特徴吸収が消失していることである。この反応は次式のように進むものと考えられる。式(6)。



実験の部

原料の合成と精製

4-7₂=10-1H-2,3-ベンゾオキサジン-1-オン (PBO)

PBOは、Meisenheimer¹⁰⁴⁾等の方法により、脱酸剤として炭酸バリウムを用い、*o*-ベンゾイル安息香酸とヒドロキシルアミン塩酸塩をエタノール中で還流するこにより、66%の収率で合成した。mp. 166-168°C, (文)¹⁰⁴⁾ mp. 163-164°C. IR (KBr). $\nu_{C=O}$ 1730 cm⁻¹.

4-X410-1H-2,3-ベンゾオキサジン-1-オン (MBO)

o-アセチル安息香酸は Yale¹⁰⁵⁾の方法により無水フタル酸とマロン酸をピリジン中で加熱することにより、31%の収率で合成した。mp. 118-120°C (文)¹⁰⁵⁾ mp. 114-115°C.

MBOは炭酸バリウムの存在下、*o*-アセチル安息香酸とヒドロキシルアミン塩酸塩をエタノール水溶液中で加熱することにより28%の収率で合成した。mp. 161-162°C (文)¹⁰⁶⁾ mp. 157-159°C. IR (KBr). $\nu_{C=O}$ 1730 cm⁻¹.

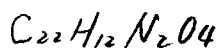
4,6-ジ₂=10ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ピス[1,2]オキサジン-1,9-ジオン [MBBO]

無水クロロキシロト酸とベンゼンを Friedel-Crafts 反応させると、4,6-ジベンゾイルイソフタル酸、および2,5-ジベンゾイルテレフタル酸の混合物が得られる。これらの混合物をエタノール水の混合溶媒から分別再結晶することにより、2つの異性体を分離した。

4,6-ジベンゾイルイソフタル酸は mp. 285°C (DTA)⁹⁸⁾ (文)⁹⁸⁾ 277-278°C
2,5-ジベンゾイルテレフタル酸は mp. 335°C (DTA)⁹⁸⁾ (文)⁹⁸⁾ 319-320°C

1ℓ のナス型フラスコにヒドロキシルアミン塩酸塩 15.6g (0.225 mole) をとり, エタノール 600ml を加えて完全に溶解する。これに炭酸バリウム 44.4g (0.225 mole) を加え, さらに 4,6-ジベンゾイルイソフタル酸 28.1g (0.075 mole) を加えて混合物を攪拌したから, 24時間加熱を続ける。冷却後, 副生成物として析出してくる塩化バリウムを含む沈殿物を分別後 60°C に乾燥する。混合物を無水酢酸から再結晶。収量 20.1g (50%) 以上は無水酢酸から活性炭を用いて再結晶。淡黄色リン片状結晶。

mp. 271-273°C. $\nu_{\text{C=O}}$ 1740 cm^{-1}



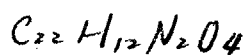
計算値. C. 71.74%, H. 3.28%, N. 7.61%
 実測値. C. 71.65%, H. 3.41%, N. 7.56%

4,9-ジフェニルベンゾ[1,2-d:4,5-d']ピス[1,2]オキサジン-1,6-ジ

オン (PBBO)

この化合物は上の方法と同様にして, 2,5-ジベンゾイルテレフタル酸から合成した。収率 27%, 無水酢酸から再結晶。淡黄色リン片状結晶。

mp. 328°C (DTA). $\nu_{\text{C=O}}$ 1740 cm^{-1}



計算値. C. 71.74%, H. 3.28%, N. 7.61%
 実測値. C. 71.32%, H. 3.37%, N. 7.62%

ジアミン

ヘキサキレンジアミン (HMDA) は市販特級品をそのまま使用した。
 m-キシリレンジアミン (MXDA) は使用前に減圧蒸留して用いた。

溶媒および試薬

N-メチル-2-ピロリドン (NMP, 三蒸水級), ジメチルホルムアミド (DMF), N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc), ジメチルスルホキシド (DMSO) は, それぞれ減圧蒸留して 4Å のモレキュラーシーブ

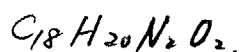
にて乾燥したものを使用した。n-ブチルアミン, ベンジルアミンは市販品をそのまま用いた。他のものはすべて市販品をそのまま用いた。

モデル反応

2-(N-m-ブチルカルバモイル)ベンゾイノンオキサシム(I)

30mlの三角フラスコにPBOを1.146g (5mmol) とり, NMP 10mlを加えて溶解する。これにn-ブチルアミン0.37g (5mmol)を加え, 室温で24時間撹拌する。溶液を300mlの水に注ぎ, 沈殿物をろ別, 乾燥する。粗収量, 1.47g (97%)。ベンゼンから再結晶。白色リン片状結晶。

mp 138-140°C. ν_{NH}, ν_{OH} 3280 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1630 cm^{-1}

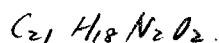


計算値, C. 72.94%, H. 6.81%, N. 9.45%
 実測値, C. 72.96%, H. 6.78%, N. 9.48%

2-(N-ベンジルカルバモイル)ベンゾイノンオキサシム(II)

30mlの三角フラスコにPBOを1.146g (5mmol) とり, NMP 10mlを加えて溶解する。さらにベンジルアミン0.541g (5mmol)を加えて室温で24時間反応後, 水に注ぎ沈殿物をろ別, 乾燥する。粗収量 1.65g (98%)

エタノール-ベンゼンの混合溶媒から再結晶。白色針状結晶。mp. 181-182°C (文)¹⁰³⁾ 175-176°C. ν_{NH}, ν_{OH} 3300 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1}



計算値, C. 76.54%, H. 5.49%, N. 8.48%
 実測値, C. 76.43%, H. 5.53%, N. 8.48%

2-(N-フェニルカルバモイル)ベンゾイノンオキサシム(III)の合成の試み

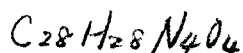
30mlの三角フラスコに1.146gのPBO(5mmol)と, NMP 10mlを加えて溶解後, アニリン0.47g (5mmol)を加えて80°Cにて撹拌した。24時間反応させる。300mlの水に注ぎ, ろ別し乾燥する。未反応のPBOが1.13g (98%)回収された。

2-(N-ベンジルカルバモイル)アセトフェニルアミンの合成の試料

30ml 三角フラスコに 0.403g (2.5mmol) の MBO をとり, NMP 5ml を加えて溶解し, ベンジルアミン 0.27g (2.5mmol) を加えて室温にて 4 日間反応させる。水 200ml に注ぎ, 生成した酸を口別, 乾燥する。未反応の MBO が 0.38g (93%) 回収された。

重 合MBO と HMDA からのポリアミド (III) の合成

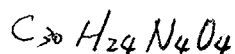
30ml の三角フラスコに HMDA 0.291g (2.5mmol) をとり, NMP 5ml を加えて溶解する。次に MBO 0.921g (2.5mmol) を加え, 室温で 3 日間攪拌する。溶液を 300ml の水中に注ぎ, フレーク状のポリマーを口別後 60°C で乾燥する。収量, 1.48g (99%)。対数粘度 η_{inh} : 0.38 (0.5g/dl, NMP 中, 30°C)



計算値, C. 69.41%, H. 5.82%, N. 11.56%
 実測値, C. 69.48%, H. 5.87%, N. 11.28%

MBO と MXDA からのポリアミド (IV) の合成

30ml の三角フラスコに MXDA 0.341g (2.5mmol) をとり, NMP 5ml を加えて溶解する。次に MBO 0.921g (2.5mmol) を加え, 室温で 3 日間攪拌する。ポリマーを溶法により単離する。収量, 1.58g (99%)。対数粘度 η_{inh} : 0.21 (0.5g/dl, NMP 中, 30°C)。

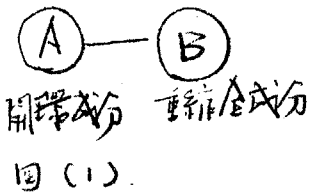


計算値, C. 71.42%, H. 4.80%, N. 11.10%
 実測値, C. 71.45%, H. 4.94%, N. 10.82%

4章 結論

以上のように、重縮合系高分子の体系化、すなわち、反応機構として求核付加-脱離、反応性の目安として脱離基の酸性度を高分子合成の際の基礎と考えることにより、重縮合系高分子の合成は系統的に整理されることを明らかにした。更にこの考えを、開環重付加反応によるポリマー合成に展開し、この考えの有用性を明らかにした。

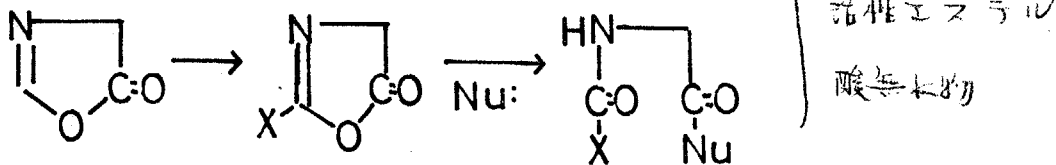
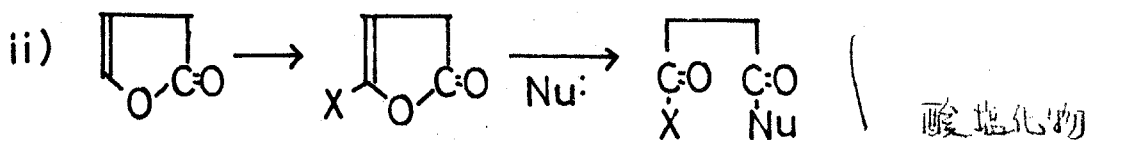
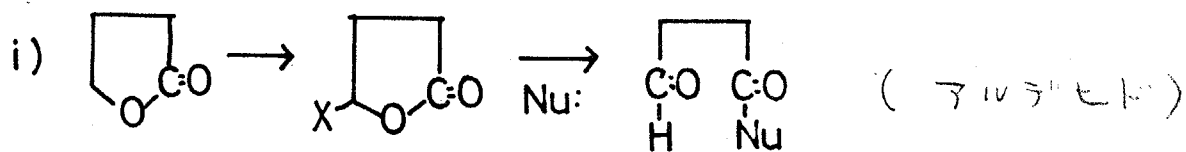
以上のような背景のもとに、これからの縮合系高分子の展望をしてみたい。まず、重縮合と開環重付加反応を同時に利用する系から始める。モデルとして図(1)を考える。すなわち、開環重付加反応に用いる環と重縮合反応に用いる官能基の組合せである。この考えは、すでにフロロホルニル¹⁰⁷⁾水トタル酸を用いる重合例が知られてゐる。



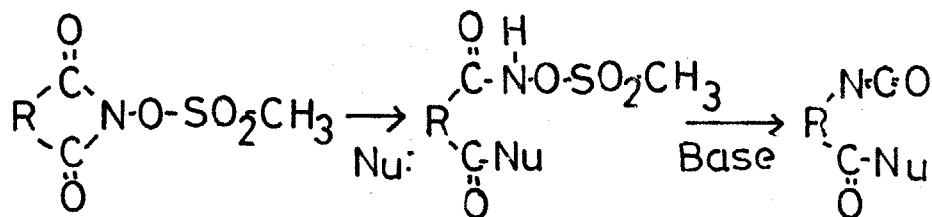
この異種の官能基の反応性の差をうまくコントロールすることにより、交互共重合体のポリマー容易に合成でき、新しいポリマーを多く提供できる可能性をも

つてゐる。同様の系について、更にモデル化を進めると次の様になる。

開環重付加反応の利便の一つに、 \rightarrow の官能基から \rightarrow の活性な環を作り、それが適当な求核剤等と反応して、官能基がポリマー鎖中に規則的に再生してくる点があげられる。これを積極的に利用してゐることがある。現在まで行つてきた開環重付加反応では、主に環状エステルであるので、水酸基とカルボン酸の縮合により、環を作つてきた。水酸基として、アミド、ケトンのエーテル型、アルキール、オキシム等を用いてきたことにある。ここで再生してくる基を活性化すれば、 \rightarrow の環から一度はポリマー合成が可能になると考えられる。すなわち、再生してくる基として、酸塩化物、活性エステル、イソシアナート、アルデヒド等があげられる。そこでまずモデルを考える。開環重付加反応に利用したモデルとして、以下を進める。



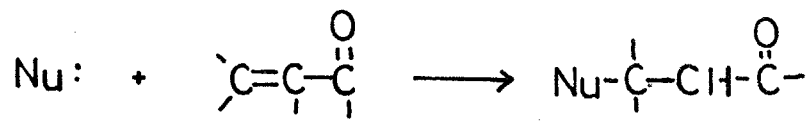
イソシアナートについては著者の属する研究室において、すでに行われて
108), 109), 110).
112), 以下に例を示す。



このように一見一官能性であるモノマーが、求核試薬との反応により、活
性な官能基を生み出す。可なり、開環重合、付加重合、重合加という反
応形式によるポリマー合成への展開も可能である。

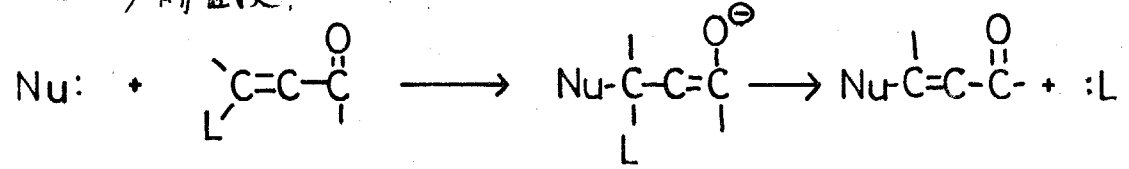
更に展開を計ると、ニつの官能基から一つの活性官能基を作る案に着目し
てみる。もし、 α, β -不飽和ケトンなどの類似化合物が、カルボニル炭素の電
子不足がビニル系を通じて延びたために、その二重結合に付加反応を受け
るならば、それに似た付加反応を経て脱離が起こり、結果的に全体とし
て α, β -不飽和ケトンの β -置換に似た反応が予想される。このような類
似性(またはビニル系類似性, Vinylogy) を利用することである。一般に
これをビニローグ的置換反応と呼び、以下に模式図を示した。

ビニローブ的付加.



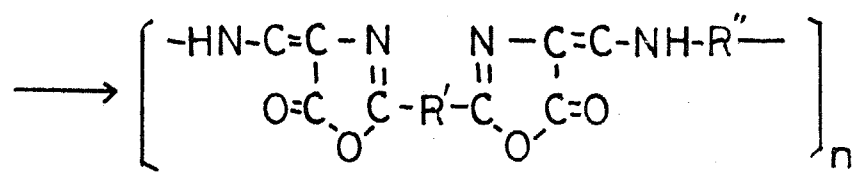
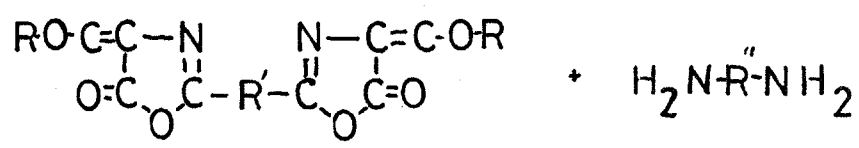
これは脱離基 L を導入すると,

ビニローグ的置換.



マイケル付加型の化合物に脱離基を導入する = ことにより、末核付加 - 脱離機構をとり、反応性は脱離基 L に支配されるといふ、今までの展開と同じパターンに存する。

この重合形式によるホリマ - 合成については、すでに以下の例を示す重合を報告した⁽¹¹⁾。



さらに、この反応形式をモデル化し、官能基を有するポリマーを合成することも可能であろう。

以上は、反応形式の新しい展開を述べた。他の展開も述べてきた。可なりち、末核試薬に→Hの再産である。従来の重縮合分野において、末核試薬として、 $-\text{O}^-$, $-\text{S}^-$, $-\text{N}^-$ 等のハロゲン原子を使用して来た。しかし $-\text{C}^-$ を利用した、可なりち、活性キチレンを用いることはほとんどないでいる。カルバニオンを利用する場合、必ずアンビデントアニオンを生じるので、その選択性が問題になる。その問題を解決し、末核試薬として用いることができれば、これまで開発されてきた縮合反応の重合は幅広い

展開が可能である。これまで、ラジカル重合のみに限られてきた炭素-炭素結合によるポリマーを重縮合によっても合成できることとなる。

以上、尙単に展開について述べた。重縮合における二大柱、求核付加-脱離、脱離基の酸性度を合成の際の基礎として、新しく有用なポリマー合成が展開されることを期待して本論文を終る。

1. R.W. Morgan and S.L. Kwolek, J. Polym. Sci., 40, 343 (1959).
2. H. Vogel and C.S. Marvel, J. Polym. Sci., 50, 511 (1961).
3. Edited by J. Zabicky, "The Chemistry of Amides", Interscience, New York, 1970.
4. J.N. Bronsted, Chem. Rev., 5, 322 (1928).
5. 今井淑夫, 工田充, 繊維学会誌, 31, 135 (1975).
6. C.G. Overberger and Sebenda, J. Polym. Sci., A-1, 7, 2875 (1969).
7. N. Ogata and K. Sanui, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 11, 1095 (1973).
8. 久世勝郎, 工業化学雑誌, 72, 1603 (1969)
9. N. Ogata, K. Sanui and T. Nohmi, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 12, 1327 (1974).
10. Y. Imai, H. Okunoyama and M. Ohkoshi, Polym. J., 7, 130 (1975).
11. W. Koenig and Geiger, Chem. Ber., 103, 2024 (1970).
12. P.W. Morgan, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Interscience, New York, 1965.
13. S. Gambarjan, Ber., 58, 1776 (1925).
14. G.W. Anderson, J.E. Zimmerman and F.M. Callahan, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1839 (1964).
15. C.D. Hurd, C.M. Buess and L. Bauer, J. Org. Chem., 19, 1147 (1954).
16. R. Nietzki and E. Braunschweig, Ber., 27, 3381 (1894).
17. O.L. Brady and C.V. Reynolds, J. Chem. Soc., 1928, 197.
18. O. Kym, Ber., 32, 1427 (1899).
19. E. Beckmann, Ber., 23, 3334 (1890).
20. H. Franzen, Ber., 42, 2466 (1909).
21. J. Blum, A. Fisher and E. Greener, Tetrahedron, 29, 1080 (1973).
22. A.V. Kirsanov and N.L. Egorova, Zhur. Obsheei Khim., 23, 1920 (1953).
23. R.W. Stackman and H.W. Steinmann, ACS Polymer Preprints, 9, 628 (1968).
24. Aaron and Cohen, J. Chem. Soc., 1930, 406.
25. A.W. Weston and C.M. Suter, J. Amer. Chem. Soc., 61, 389 (1939).
26. K. Lloyd and G.T. Young, J. Chem. Soc. (C). 1971, 2890.
27. 山岸三郎 化学雑誌, 26, 1200 (1956)
28. 宮木高明, 山岸三郎 化学雑誌, 26, 1196 (1956)

29. W.R. Waldron and E.E. Reid, J. Amer. Chem. Soc., 45, 2399 (1923).
30. G. Losse, A. Barth and K. Schatz, Liebigs Ann. Chem., 677, 185 (1964).
31. O.L. Brady and R.F. Goldstein, J. Chem. Soc., 1926, 1923.
32. O.L. Brady and N.M. Chokshi, J. Chem. Soc., 1929, 950.
33. 長谷川正木, 鈴木靖三, 工業化学雜誌, 68, 2441 (1965).
34. O.L. Brady and G.P. Mchugh, J. Chem. Soc., 127, 3420 (1925).
35. E. Beckmann, Ber., 23, 1684 (1890).
36. A. Janny, Ber., 15, 2781 (1882).
37. A. Lachman, "Organic Syntheses". Coll. Vol. II, P-70, (1943).
38. E.B. Ayres and C.R. Hauser, J. Org. Chem., 116 (1948).
39. L. Gass and F. W. Bope, J. Amer. Pharm. Assoc., Sci. Ed., 48, 186 (1959); Chem. Abstr., 54, 1393d (1960).
40. O. Exner, Chem. Listy, 48, 1634 (1954); Chem. Abstr., 49, 14675c (1955).
41. H. Zinner and W. Nimmich, J. Prakt. Chem., 14, 146 (1961)
42. H.A. Staab, Angew. Chem., 74, 407 (1962).
43. 今井淑夫, 奥野山克輝, 大越正和, 日本化学会誌, 123 (1975)
44. 福田博行, 遠藤剛, 大洞原信, 日本化学会誌, 515 (1976)
45. R.F. Hunter, J. Chem. Soc., 1930, 135.
46. N.S. Moon, U.S. Pat. 24 69697 (1949).
47. N.H. Cromrrell and K.E. Cook, J Amer. Chem. Soc., 80, 4573 (1958).
48. 林泉, 八浜義和. 工業化学雜誌, 62, 646 (1957)
49. L. F. Somerville and C.F.H. Allen, in "Organic Syntheses", Coll. Vol. II. P-81, 1943.
50. R.F. Nystrom, S.W. Chaikin and W.G. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3245 (1949).
51. C.H. Duputy, F.W. Breithell and K.L. Eilers, J. Org. Chem., 29, 2810 (1964).
52. J. Higgins, C.S. Menon and Z. Janovic, J. Org. Eng. Data, 17, 264 (1972).
53. L. Wolff, Ann., 229, 256 (1885).
54. L. Lukes and V. Prelog, Coll. Czech, Chem. Comm., 1, 461 (1929).
55. J. H. Helberger, S. Ulubay and H. Civelekoglu, Ann., 561, 215 (1949).
56. N.H. Cromwell and K.E. Cook, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4573 (1958).

57. 岩倉義男, 長久保国治, 杯勝美, 評化学雜誌, 28, 746(1957)
58. R. Lukes and K. Syhora, Coll. Czech, Chem. Comm., 19, 1205 (1954).
59. A. B. Hornfeldt, Ark. Kemi, 1967, 571; Chem. Abstr., 69, 51498a (1968).
60. R. Fittig and M. Ginsberg, Ann., 17 (1898).
61. R. Filler and L. M. Herbron, J. Amer. Chem. Soc., 81, 391 (1959).
62. W. Ried and H. Engler, Liebigs Ann. Chem., 651, 54 (1962).
63. R. Filler, E.J. Piasek and H.A. Leipold, in "Organic Syntheses" Coll. Vol. V. P-80 (1973).
64. T. Teppema, Rec. Trav. Chim., 42, 30 (1923).
65. S. Gabriel, Ber., 18, 1258 (1885).
66. 上田克, 木村彰, 石森元和, 今井謙次, 日本化学会誌, 9, 1102(1976)
67. S. Gabriel, Ber., 18, 2433 (1885).
68. R. Weiss, "Organic Syntheses", Coll. Vol. II. P-61 (1943).
69. G. Berti, Gass. Chim. Ital., 86, 655 (1956).
70. 西崎俊一郎, 不可見晃, 工業化学雜誌, 66, 382(1963)
71. J. Kleinberg, Chem. Rev., 40, 381 (1947).
72. R.A. Barnes and R. J. Prochaska, J. Amer. Chem. Soc., 72, 3188 (1950).
73. 河合和三郎, 堤繁, 日本化学雜誌, 81, 1169 C (1960)
74. E. Hedaya, R.L. Hinman and S. Theodoropoulos, J. Org. Chem., 31, 1311 (1966).
75. Y. L. Fan and D.F. Pollart, J. Org. Chem., 33, 4372 (1968).
76. C.K. Sauers and R.J. Cotter, U.S. Pat. 3 144435 (1964)
assigned to Union Carbide Corp.
77. Netherlands Appl. Pat, 6 609 466 (1967). assigned to Union Carbide Corp.
78. R.J. Cotter, C.K. Sauers and J.M. Whelan, J. Org. Chem. 26, 10 (1961).
79. J. V. Crivello, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 11, 1185 (1973).
80. L. Mortillaro, M. Russo, L. Credali and V. Guidotti, Macromol. Chem., 126, 239 (1969).
81. H.C. Feuer and H. Rubinstein, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5873 (1958).
82. P.H. Van der Meulen, Rec. Trav. Chim., 15, 345 (1896).
83. E.G. Diaz de Toranzo and J.A. Brioux, J. Med. Chem., 10, 982 (1967).

84. M.L. Ernst and G.L. Schmir, J. Amer. Chem. Soc., 88, 5001 (1966).
85. M. Katz, J. Polym. Sci., 40, 337 (1959).
86. H. Hopff and A. Krieger, Macromol. Chem., 47, 93 (1961).
87. R.D. Reynolds and G.L. Anderson, J. Org. Chem., 28, 3223 (1963).
88. J.W. Corntorth, in "Heterocyclic Compounds, Vol. 5. R.C. Elderfield, Wiley, New York, P-336 (1957).
89. C.S. Cleaver and B.C. Pratt, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1541 (1955).
90. H.B. Gillespite and H.R. Synder, in "Organic Syntheses", Coll. Vol. A.H. Platt, Ed., Wiley, New York, P-490 (1943).
91. R.M. Herbst and D. Shemin, in "Organic Syntheses", Coll. Vol. II. A.H. Blatt, Ed., Wiley, New York, P-1 (1943).
92. P. Ruggli and O. Schetty, Helv. Chim. Acta., 23, 718 (1940).
93. M. Brenner and K. Rutenacht, Helv. Cim. Acta., 37, 214 (1954).
94. E. Erlenmeyer, Ber., 33, 2037 (1900).
95. M.U. Bhatt, K.M. Kamath and M. Ravindranathan, J. Chem. Soc. (C), 1971, 1772.
96. C.E. Stroog, A.L. Endrey, S.V. Abramo, C.E. Berr, W.M. Edwards and K.L. Oliber, J. Polym. Sci., A-3, 1373 (1965).
97. V.E. Shashoua and W.M. Eareckson, J. Polym. Sci., 40, 343 (1959).
98. W.H. Mills and M. Mills, J. Chem. Soc., 101, 2198 (1912).
99. E. Philippi, Monatsh, Chem., 34, 705 (1913).
100. I. Serlin and A.H. Marblchat, J. Polym. Sci., 60, S-59 (1962).
101. R.C. Elderfield, W.H. Todd and S. Geiger, in Heterocyclic Compounds, Vol. 6, R.C. Elderfield. Ed., Wiley, New York P-596 (1957).
102. G. Losse, K.H. Hoffmann and G. Hetzer, Ann., 684, 236 (1965).
103. H. Watanabe, C.L. Mao and C.R. Hauser, J. Org. Chem., 34, 1786 (1969).
104. J. Meisenheimer and H. Meis, Ber, 57, 293 (1924).
105. H.L. Yale, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1547 (1947).
106. S. Gabriel, Ber, 16, 1995 (1883).
107. Standard Oil社, 日特公明; 42-15637.

108. Y. Imai, M. Ueda and M. Ishimori, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 1969 (1975).
109. Y. Imai, M. Ueda and M. Ishimori, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 299 (1976).
110. 今井 敏夫, 上田 亮, 石野 元和, 日本化学会誌, 13, 2154 (1975).
111. M. Ueda, K. Kino, T. Hirono and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 931 (1976).

発表論文

本論文の研究内容の中、報文として学会誌に発表したものは次のとおりである。

- Synthesis of Polyamides from Active 1-Benzotriazolyl Diesters and Diamines under Mild Conditions.
M. Ueda, K. Okada and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 2665 (1976).
- Synthesis of Polyamides from Active Diesters of 3-Hydroxy-benzothiophene 1,1-Dioxide and Diamines under Mild Conditions.
M. Ueda, Y. Miyazawa, A. Sato and Y. Imai, Polymer J., 8, 609 (1976).
- Synthesis of Polyamides from Active 2-Benzothiazolyl Di-thiolesters and Diamines under Mild Conditions.
M. Ueda, A. Sato and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., accepted.
- O,O'-イソフタロイルビスオキシムヒジアミンからのポリアミドの合成。
工田亮, 羽染久, 今井淑夫, 高分子論文集, 33, 629 (1976).
- Synthesis of Polyamides from Active N,N'-Diacylbis-2-benzothiazolones and Diamines under Mild Conditions.
M. Ueda, A. Sato and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., accepted.
- Synthesis of Hydroxy-Containing Polyamides by Ring-Opening Polyaddition of 4,4'-Disubstituted Bis(4-butanolide) with Aliphatic Diamines.
M. Ueda, M. Yabuuchi and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., in press.
- Synthesis of Polyamides by Ring-Opening Polyaddition of 4,4'-Disubstituted Bis(3-buten-4-olide) with Aliphatic Diamines.
M. Ueda, M. Yabuuchi and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., in press.
- Synthesis of Polyamides and Polypyrrolone from 2,2'-Disubstituted Bis(3-buten-4-olide) and Diamines.
M. Ueda, M. Yabuuchi and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., accepted.

9. Synthesis of Polybenzodipyrrolediones by Thermal Cyclodehydration of Polyamide Derived from Dibenzylidenebenzodifurandiones and Aliphatic Diamines.
M. Ueda, T. Takahashi and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 591 (1976).
10. Synthesis of Polymaleamides by Ring-Opening Polyaddition Reaction of N,N'-Disubstituted Bisisomaleimides with Diamines.
Y. Imai, M. Ueda and S. Kanno, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 1681 (1975).
11. Synthesis of Polyphthalamides by Ring-Opening Polyaddition Reaction of N,N'-Disubstituted Bisphthalisoimides with Diamines.
M. Ueda, S. Kanno and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 663 (1976).
12. Synthesis of Polyamides by Ring-Opening Polyaddition Reaction of 4,4'-Disubstituted Bisazlactones with Diamines.
M. Ueda, K. Kino and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 659 (1975).
13. Synthesis of Polyamides from Pseudo Dibenzoylphthaloyl Chlorides and Aliphatic Diamines.
M. Ueda, M. Ohkura and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 719 (1974).
14. Synthesis of Polyamides by Ring-Opening Polyaddition of Benzobis(1,2) Oxazinediones with Aliphatic Diamines.
M. Ueda, H. Hazome and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 1127 (1976).

本論文に含まれない報文は次のとおりである。

15. Copolymerization of Vinylhydroquinone and Methyl Methacrylate by Tri-n-butylborane.
M. Ueda, S. Iwabuchi and K. Kojima, J. Polym. Sci., B, 9, 367 (1971).
16. Preparation and Ring-Opening Polymerization of 2,5-Dimethylhydroquinone-bis- δ -lactone.
S. Iwabuchi, M. Ueda and K. Kojima, J. Polym. Sci., A-1, 9, 3405 (1971).
17. 2,5-ジメチルベンゾキノン単位を含む二三の酸化還元樹脂.
岩淵 晋, 上田 亮, 塩田孝夫, 須田秀昭, 小嶋邦晴, 高分子化学 30, 255, (1973).
18. The Copolymerization of Vinylhydroquinone and Acrylonitrile by Tri-n-butylborane.
S. Iwabuchi, M. Ueda, K. Kobayashi and K. Kojima, Polymer J., 6, 185 (1974).
19. Copolymerization of Vinylhydroquinone and Vinyl Monomers by Tri-n-butylborane.
S. Iwabuchi, K. Kojima, T. Nakahira, M. Ueda, M. Kobayashi and M. Iwakura, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 2801 (1974).
20. エタンスルタムの開環重合.
今井淑夫, 蛭川 寛, 上田 亮, 高分子論文集, 31, 755 (1974).
21. A Novel Synthesis of Polyamides by Ring-Opening Polyaddition Condensation Reaction of 2-Methylene-3-phenyloxazolidine-4,5-dione with Diamines.
Y. Imai, K. Kino and M. Ueda, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 13, 137 (1975).
22. エチレンジアミン四酢酸構造を含むキレート高分子の性質.
上田 亮, 羽染 久, 今井淑夫, 高分子論文集, 32, 225 (1975).

23. Synthesis of Polyhydrazides by Ring-Opening Polyaddition Reaction of N,N' -Bisisomaleimide with Dihydrazine and Dihydrazides. M. Ueda, S. Kanno and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 2735 (1975).
24. Synthesis of Polybenzamide-Ureas from N -Mesyloxypthalimide and Diamines. Y. Imai, M. Ueda and M. Ishimori, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 1969 (1975).
25. Synthesis of Polypyrimidoquinazolinetetraones from N,N' -Bis(mesyloxy)Pyromellitimide and Aromatic Diamines. Y. Imai, M. Ueda and M. Ishimori, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 13, 2391 (1975).
26. Synthesis of Polypropionamides-Ureas from N -Mesyloxysuccinimide and Diamine. Y. Imai, M. Ueda and M. Ishimori, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 299 (1976).
27. N -(メシルオキシ)フタルイミドおよび N -(メシルオキシ)スクシンイミドとアミン類の反応.
今井淑夫, 上田 亮, 石森元和, 日本化学会誌, 2154 (1975).
28. Synthesis of Polyenamines by Vinylogous Nucleophilic Substitution Polymerization of 2,2'-Disubstituted Bis(4-ethoxymethylene-5-oxazolone) with Diamines. M. Ueda, K. Kino, T. Hirono and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 931 (1976).
29. 3-(置換メチレン)フタリドとアミンの反応.
上田 亮, 木村 彰, 石森元和, 今井淑夫, 日本化学会誌, 1502 (1976).
30. ポリアミド生成反応の体系化の試みについて.
今井淑夫, 上田 亮, 繊維学会誌, 31, 135 (1975).
31. 3-(カルボキシメチレン)フタリド活性誘導体とジアミンからのポリアミドの合成.
上田 亮, 今井淑夫, 高分子論文集, 33, 643 (1976).

32. Synthesis of Polypyridazinophthalazinediones from Dibenzoyl-phthalic acids and Aromatic Dihydrazines.
Y. Imai, M. Ueda and T. Aizawa, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 2797 (1976).
33. Synthesis of Polyarylamines by Vinylogous Nucleophilic Substitution Polymerization of Bis(4-Chloro-3-nitrophenyl) Sulfone with Diamines.
Y. Imai, M. Ueda and K. Otaira, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., accepted.
34. Synthesis of Polyamide-Pyrazolones from 2,2'-Disubstituted Bis (4-ethoxymethylene-5-oxazolone) and Aromatic Dihydrazines.
M. Ueda, M. Funayama and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., accepted.
35. 芽香族ジヒドラジンからの二、三の縮合系高分子の合成とその性質。
今井淑夫, 上田 亮, 愛沢達夫, 大沼正国, 高分子論文集, 33, 633, (1976).
36. 芽香族ジヒドラジンからの縮合系高分子の熱安定性。
今井淑夫, 上田 亮, 愛沢達夫, 高分子論文集, 34, 67 (1977).
37. A. Novel Synthesis of Aromatic Polysulfonamides from Active Di-Benzotriazolyl Disulfonate and Aromatic Diamine under Mild Conditions.
Y. Imai, M. Ueda and T. Iizawa, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., accepted.
38. Preparation and Properties of Polyamides from 2,2'-p-Phenylene-bis-5-oxazolones with Diamine.
M. Ueda, K. Kino, K. Yamaki and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., accepted.
39. Preparation and Properties of Polyamides and Polyimides Containing Phenoxathiin Units.
M. Ueda, T. Aizawa and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., accepted.

40. Direct Synthesis and Properties of Polybenzodipyrrolediones from Dibenzylidenebenzodifurandiones and Various Diamines.
Y. Imai, M. Ueda and T. Takahashi, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 2391 (1976).
41. Synthesis of Polydihydropyridazinones from Bis(3-benzoyl-propionic acids) and Aromatic Dihydrazines.
Y. Imai, M. Ueda and T. Aizawa, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., in press.
42. Syntheses of Polyamides and Polybenzodipyrrolediones from Pseudo Diacetylphthaloyl Chlorides and Diamines.
M. Ueda, T. Takahashi and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., accepted.
43. Synthesis of Polyamides from Linear Bisanhydrides and Diamines.
M. Ueda, O. Hara, A. Sato and Y. Imai, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., received.
44. Synthesis of Polyenamides by Vinylogous Nucleophilic Substitution Polymerization of 1,6-Diethoxy-1,5-hexadiene-3,4-dione with Diamines.
M. Ueda, K. Otaira and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., received.
45. Synthesis of Aromatic Polyamides by 1-Hydroxybenzotriazole-Catalyzed Polycondensation of Active Aromatic Diesters with Aromatic Diamines.
M. Ueda, A. Sato and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., received.

謝 辞

本研究を行うにあたり終始変らず御指導、御鞭撻を賜わりました山形
大学教授今井敏夫先生、ならびに本論文をまとめるにあたって本稿の御閲
読、御叱正を賜わりました東京工業大学教授大河原信先生に好し厚く御礼申
し上げます。また審査に際しまして、貴重な御意見を賜わりました東京工業
大学教授山崎升先生、加倉井敏夫先生、山本明夫先生、ならびに同大学助教
授田附重夫先生に心から感謝申し上げます。また本研究に対して、「いろいろ
有益な御助言を賜わりました十華大学教授小嶋邦晴先生、同大学助教授之判
晋先生、ならびに山形大学加藤貞夫氏に感謝の意を表わします。

さらに、討論、実験を共にした良き共同研究者、高橋武義氏(山形大学)、
紀岩助(現、東京医科医科大学博士課程在学中)、大倉正嗣(現持田製薬)
菅野進(現、山光燐産)数内正彦氏(現 日本化学)羽津久(現 日本環境衛生センター)
岡田広治(現 日本インキ)、佐藤烈(現 尾山中学校)宮沢嘉次氏(山形大学
工学部修士課程在学中)、ならびに研究室の諸氏に感謝申し上げます。

昭和52年 11月.