

# 高屈折率を示すフェロセン含有ハイパーブランチ型芳香族 ポリアミドの合成と屈折率の評価

早川 亮平\*<sup>1</sup>・余語 梓\*<sup>1</sup>・長瀬 裕\*<sup>2</sup>

塚根 浩一郎\*<sup>3</sup>・平田 徹\*<sup>3</sup>

## Synthesis and Evaluation of Hyperbranched Aromatic Polyamide with Ferrocene Moiety Exhibiting High Refractive Index

by

Ryohei HAYAKAWA\*<sup>1</sup>, Azusa YOGO\*<sup>1</sup>, Yu NAGASE\*<sup>2</sup>,  
Koichiro TSUKANE\*<sup>3</sup>, and Toru HIRATA\*<sup>3</sup>

(Received on March 31, 2006 & accepted on June 21, 2006)

### Abstract

To develop a woodpile-type photonic crystal consisting of an organic polymer material, we have attempted to prepare a novel polymer with a high refractive index of over 2.0. For this purpose, the synthesis of hyperbranched aromatic polyamide containing a ferrocene moiety at the chain ends (HB-PA-Fc) was carried out, and the refractive index was evaluated using a confocal microscope and compared with that of aromatic polyamide containing ferrocene in the main chain (L-PA-Fc). HB-PA-Fc was prepared by the polymer reaction of ferrocenylmethanol with the starting hyperbranched aromatic polyamide (HB-PA), which was easily prepared by the polymerization of AB<sub>2</sub>-type monomer. It was found that HB-PA-Fc exhibited a high refractive index of 2.03, which is higher than those of L-PA-Fc and HB-PA. Therefore, the hyperbranched structure and the introduction of the ferrocene moiety were effective for improving the refractive index. In addition, the degree of branching of HB-PA was calculated as 0.367 using a Fréchet-type equation based on the model compound.

**Keywords:** Ferrocene, Hyperbranched Polyamide, Photonic Crystal, Refractive Index.

## 1. 緒言

近年、新規光学材料としてフォトニック結晶が注目を浴びている。フォトニック結晶とは、光の波長程度の間隔で周期的な屈折率分布を持つ光学材料であり、特定の波長の透過を抑制し、光の進行方向を制御することができることから、次世代の光導波路としての機能が期待されている。フォトニック結晶を現在の情報処理技術に応用することが出来れば、情報通信における伝達媒体は電子から光に変換され、大容量の情報を迅速に伝達することができ、情報の高速処理が可能となるものと期待されている<sup>1)</sup>。住友重機械工業(株)では、このようなフォトニック結晶を有機高分子材料で作成する試みとして、Fig. 1 に示すような三次元ウッドパイル型フォトニック結晶を得る目的で独自の微細加工技術により、ポリメチルメタクリレート(PMMA)を基材として用い有機ポリマー層と空気層が交互に配列した二層積

層構造体(幅 5 μm、高さ 5 μm、長さ 100 μm)の作製に成功している<sup>2)</sup>。これは、シリコン基板の凹凸表面上にポリマーを流し込み、熔融・成型することで得るプラスチック加工方法である。また、ここで用いられるポリマーとしては屈折率が 2.0 以上と高いことが必須条件となるため、実際に機能するフォトニック結晶をこの手法で作製するためには新たな高屈折率の有機高分子材料を開発する必要がある。

一方、分岐型高分子の中でもハイパーブランチ型ポリマーの合成が盛んに行われている。ハイパーブランチ型ポリマーとは、1 分子中に 2 種類の置換基を合計 3 個以上持つ AB<sub>x</sub> 型モノマー

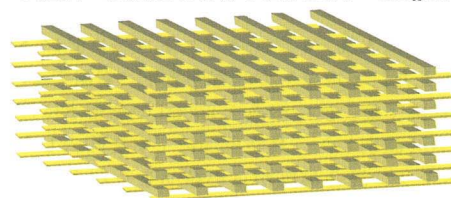


Fig.1 Schematic illustration of woodpile type photonic crystal.

\* 1 工学研究科工業化学専攻修士課程

\* 2 工学部応用化学科教授

\* 3 住友重機械工業株式会社

の自己縮合によって合成される多分岐型高分子であり、合成方法が一般的に one-pot で簡便であることから、工業的な重要性が高いとされている<sup>3)</sup>。しかし、マテリアルとしての応用例に関する報告が乏しいことが挙げられる。

そこで本研究では、ハイパーブランチ型ポリマーの性質を利用して、高屈折率を示すポリマーマテリアルの骨格構造として用いることを検討した。そして、住友重機械工業(株)の技術を用いることにより多層構造体を構築すれば、三次元ウッドパイル型フォトニック結晶を作製できるのではないかと考案し、高屈折率を示すポリマーの合成を試みた。高屈折率を示すポリマーを合成するためには、電子密度の高いポリマーを合成する必要がある。ハイパーブランチ型ポリマーは多くの分岐鎖末端を有していることから、多くの置換基を末端に導入することができる利点を有しており、ポリマー鎖系中に金属化合物を導入すれば、屈折率が大幅に向上することが期待される。一般に高屈折率材料を開発する際には可視光領域において無色透明であることが要求されるが、本研究においては通信に用いられる約 1.5nm 程度の赤外領域波長の制御を目的としているため、可視光領域で無色透明である必要はない。よって、まず初めに電子密度の高い芳香環を基本骨格とし、カルボキシル基を分岐鎖末端に有するハイパーブランチ型芳香族ポリアミドを合成し、フェロセンメタノールをエステル化させることにより高屈折率を有するポリマーの合成を試みた。また、得られたフェロセン含有ハイパーブランチ型芳香族ポリアミドと屈折率を比較するため、対応するフェロセン含有主鎖型芳香族ポリアミドを合成し、ポリマー構造の違いによる屈折率の影響を考察した。さらに、今回合成したハイパーブランチ型ポリマーに対応するモデル化合物を合成し、分岐度ならびにフェロセンの導入率を検討した。

## 2. 実験

### 2.1 ジメチル 5-ヒドロキシイソフタレート(1)の合成

5-ヒドロキシイソフタル酸 30.0 g (0.164 mol)、メタノール 300 ml、硫酸 8 ml をナスフラスコに入れ、110℃で 24 時間還流させた。その後、1000 ml の蒸留水に反応溶液を注ぎ込み、中性になるまで飽和炭酸ナトリウム水溶液を加えた。析出した生成物を濾別し、真空乾燥により水を除去した。さらに、クロロホルム/ヘキサン混合溶媒から再結晶を行なうことにより、ジメチル 5-ヒドロキシイソフタレート(1)を得た(Yield: 29.0 g, 85.1%)。<sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$ (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 3.94 (6H, s), 5.51 (1H, s), 7.72 (2H, s), 8.26 (1H, t,  $J=1.34$  Hz) IR,  $\nu$  (KBr, neat, cm<sup>-1</sup>): 3360 (OH), 3012 (arom. CH), 2963 (ariph CH), 1726, 1705 (COO), 1599, 1499 (C=C)

### 2.2 ジメチル 5-ニトロフェニロキシイソフタレート(2)の合成

化合物 1 を 10.0 g (47.5 mmol)、炭酸カリウム 6.56 g (47.5 mmol)およびジメチルスルホキシド (DMSO) 95 ml を 200 ml ナスフラスコに入れ、4-フルオロニトロベンゼン 5.00 ml (47.5 mmol)を加えた。アルゴンガス雰囲気下、常温で 24 時間攪拌させた。攪拌終了後、反応溶液を 800ml の蒸留水に注ぎ込み生成物を析出させ濾別した。真空乾燥にて水を除去した後、クロロホルム/ヘキサン混合溶媒から再結晶を行なうことによりジメチル 5-ニトロフェニロキシイソフタレート(2)を黄色粉末とし

て得た(Yield: 13.1 g, 83.4%)。

<sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$ (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 3.96 (6H, s), 7.05 (1H, d,  $J=2.20$ Hz), 7.07 (1H, d,  $J=2.20$ Hz), 7.94 (2H, d,  $J=1.47$ Hz), 8.25 (2H, m)

IR,  $\nu$  (KBr, neat, cm<sup>-1</sup>): 3098 (arom. CH), 2955, 2849 (ariph CH), 1730 (COO), 1606, 1520 (C=C), 1342 (NO<sub>2</sub>), 1238, 1110 (COC)

### 2.3 5-ニトロフェニロキシイソフタル酸(3)の合成

300 ml ナスフラスコに化合物 2 を 7.00 g (21.1 mmol)秤量し、テトラヒドロフラン(THF) 100 ml を加え完全に溶解したことを確認後、水酸化ナトリウム 6.00 g (150 mmol)をメタノール 150 ml に溶解させた溶液を入れ 90℃で還流した。30 分経過後、析出した塩を 800ml の蒸留水へ注ぎ込み生成物を溶解させ、溶液が酸性になるまで塩酸を加え生成物を析出させた後濾別した。真空乾燥により水を除去した後、5-ニトロフェニロキシイソフタル酸(3)を白色固体粉末として得た(Yield: 6.21 g, 94.4%)。

<sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$ (400MHz, DMSO, ppm): 2.52 (2H, d,  $J=0.773$ Hz), 7.22 (2H, d,  $J=8.55$ Hz), 7.84 (2H, m), 8.25 (2H, m), 8.38 (1H, d,  $J=0.977$ Hz)

IR,  $\nu$  (KBr, neat, cm<sup>-1</sup>): 3080-2837 (arom. CH), 3080-2554, 1701 (C=O), 1610 (C=C), 1411 (OH), 1491 (C=C), 1585, 1342 (NO<sub>2</sub>), 1317, 1256 (C-O), 1103 (COC)

### 2.4 5-アミノフェニロキシイソフタル酸(4)の合成

300 ml ナスフラスコに化合物 3 を 2.50 g (8.25 mmol)秤量し、THF 100 ml とメタノール 100 ml の混合溶媒に完全に溶解したことを確認後、パラジウムカーボン粉末 0.351 g (0.165 mmol)を加えた。反応容器をアセトンドライアイス浴に浸し充分冷却した後、さらに 30 分間脱気して水素置換を行ない常温で 24 時間攪拌させた。セライト濾過によりパラジウムカーボンを除去し、エバポレータで溶媒を除去後、淡褐色固体粉末の 5-アミノフェニロキシイソフタル酸(4)を得た(Yield: 2.20g, 98.2%)。

<sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$ (400MHz, DMSO, ppm): 6.64 (2H, d,  $J=8.30$  Hz), 6.81 (2H, d,  $J=6.84$  Hz), 7.55 (2H,s), 8.12 (1H, s)

IR,  $\nu$  (KBr, neat, cm<sup>-1</sup>): 3422 (N-H), 3871 (arom. C-H), 2571 (OH), 1701 (C=O), 1587, 1506 (C=C), 1304 (C-O), 1252 (C-O-C), 1204 (C-N)

### 2.5 ハイパーブランチ型芳香族ポリアミド (HB-PA) の合成

三口フラスコに化合物 4 を 8.00 g (29.3 mmol)秤量し、30 分間脱気してアルゴン置換を行った後、1-メチル-2-ピロリドン(NMP)を 29.3 ml 入れ完全に溶解することを確認した。その後、重縮合剤として亜リン酸トリフェニル(TPP)16.1 ml (58.6 mmol)とピリジン(Py) 4.75 ml (58.6 mmol)を入れ、100℃で 24 時間攪拌した。攪拌後、メタノールに塩酸 5 ml を加えた混合溶媒にて再沈殿を行ない、濾別して真空乾燥後ポリ 4-アミノフェニロキシイソフタル酸 (HB-PA) を淡褐色粉末として得た(Yield: 6.77 g, 97.1%)。

<sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$ (400MHz, DMSO, ppm): 7.08-8.54 (16H, m), 10.4-10.6 (1H, s)

IR,  $\nu$  (KBr, neat, cm<sup>-1</sup>): 3315 (N-H), 3069 (arom. C-H), 1719 (C=O), 1589, 1504 (C=C), 1458 (OH), 1408 (C-N), 1296 (C-O), 1213 (COC), 687, 503 (OH)

GPC-RI:  $M_n = 2.68 \times 10^3$ ,  $M_w = 4.32 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.48$

GPC-LALLS:  $M_w = 7.50 \times 10^4$

## 2.6 フェロセン含有ハイパーブランチ型芳香族ポリアミド (HB-PA-Fc)の合成

HB-PA 0.760 g (1.54 mmol)とフェロセンメタノール 0.500 g (2.31 mmol)とポリリン酸エステル(PPE) 1.66 g (15.4 mmol)を三口フラスコに入れて、1時間脱気してアルゴンガスで置換した。その後NMPを19.3 ml加え、80°Cで72時間攪拌した。攪拌後、メタノールにて再沈殿を行ない、真空乾燥することによりHB-PA-Fcを灰色粉末として得た(Yield: 0.720g)。

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$ (500MHz, DMSO, ppm): 3.99-4.03 (m), 6.57-8.46 (m), 10.4-10.6 (1H, s)

IR,  $\nu$  (KBr, neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3412 (N-H), 3078 (arom. C-H), 2920 ( $\text{CH}_2$ ), 1654 (C=O), 1589, 1506 (C=C), 1213, 1105 (COC)

GPC-RI:  $M_n = 2.59 \times 10^3$ ,  $M_w = 3.08 \times 10^3$ ,  $M_n/M_w = 1.18$

## 2.7 フェロセン含有芳香族ポリアミド (L-PA-Fc) の合成

三口フラスコに1,1'-フェロセン二安息香酸 0.500 g (1.82 mmol)と4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン 0.413 g (1.82 mmol)を入れ、30分間脱気を行ないアルゴンガスで置換した。次に亜リン酸トリフェニルを1.00 ml (3.65 mmol)とピリジンを0.296 ml (3.65 mmol)とNMPを3.65 mlを入れ、100°Cで24時間攪拌した。その後、メタノールで再沈殿を行ない、真空乾燥後、褐色固体粉末のL-PA-Fcを得た(Yield: 0.401 g, 47.3%)。

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$ (400MHz, DMSO, ppm): 2.25 (6H, s), 4.10 (4H, s), 4.94 (4H, s), 7.02 (2H, d,  $J=7.81$  Hz), 7.09 (2H, s), 7.23 (2H, d,  $J=7.81$  Hz), 9.21 (2H, s)

IR,  $\nu$  (KBr, neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3566, 3292 (N-H), 3101 (arom. C-H), 1653 (C=O), 1611 (N-H), 1589, 1508 (C=C), 1412 (C-N), 1299, 1271, 1144 (COC), 492 (N-C=O)

GPC-RI:  $M_n = 7.31 \times 10^5$ ,  $M_w = 8.19 \times 10^5$ ,  $M_n/M_w = 1.12$

## 2.8 芳香族ポリアミド (L-PA) の合成

50 mlの三口フラスコ内をアルゴン雰囲気下において、12.5 mlのNMPに4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン(1.98 g, 10.0 mmol)及び、イソフタル酸 (1.41 g, 8.48 mmol)を溶解させ、縮合剤としてピリジン(1.09 ml)、TPP(3.40 ml)を加え、100°Cで一晩攪拌させた。この溶液を多量のメタノールで再沈殿精製した(Yield: 2.45 g, 64.4%)。

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  (400MHz, DMSO, ppm): 2.13 (6H, s), 3.83 (2H, s), 7.01 (2H, d,  $J=9.28$ ), 7.07 (1H, t,  $J=1.31$ Hz), 7.12 (2H, d,  $J=8.30$ ), 7.97 (2H, d,  $J=8.54$ ), 9.76 (1H, s).

IR,  $\nu$  (KBr, neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3429 (N-H), 1729 (C=O), 1652, 1595 (C=C), 1488 ( $\text{CH}_3$ ), 1242 (COC).

GPC-RI:  $M_n = 1.65 \times 10^4$ ,  $M_w = 4.46 \times 10^4$ ,  $M_n/M_w = 2.70$

## 2.9 モデル化合物(AB<sub>3</sub> monomer)の合成

### 2.9.1 ジメチル 5-アミノフェニロキシイソフタレート(5)の合成

ジメチル 5-ニトロフェニロキシイソフタレート(2) 5.00 g(15.1 mmol)とパラジウムカーボン粉末 0.643 g(0.302 mmol)を500 mlナスフラスコに入れ、さらに100 mlのエタノールと200 mlのTHFを加え、室温で一晩攪拌させた後、セライト濾過を行なった。エバポレーションにより溶媒を除去し、真空乾燥することによりジメチル5-アミノフェニロキシイソフタレ-

ト(5)を黄白色粉末として得た(Yield: 4.00g, 87.9%)。

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  (500 MHz, DMSO, ppm): 3.91(6H, s), 6.70(2H, d,  $J=8.75$  Hz), 6.87(2H, d,  $J=8.73$  Hz), 7.75 (2H, s), 8.33 (1H, s).

IR,  $\nu$  (KBr, neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3450, 3369 (N-H), 2951 (arom. C-H), 1726 (C=O), 1595, 1510 (C=C), 1259 (COC).

### 2.9.2 化合物 6 の合成

100mlナスフラスコに化合物 3 0.60 g (1.99 mmol)と化合物 5 1.50 g (4.98 mmol)を入れ、脱気してアルゴン置換を行なった後、NMPに6.97 mlを入れ、亜リン酸トリフェニル 1.37 mlとピリジン 0.404 mlを加えた。100°Cで一晩攪拌した後、メタノールに反応溶液を滴下して再沈殿を行ない濾別し、真空乾燥することにより化合物 6 を白色粉末として得た(Yield: 0.799 g, 46.2%)。

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  (500 MHz, DMSO, ppm): 3.84 (12H, s), 7.05 (4H, d,  $J=8.97$  Hz), 7.21 (2H, d,  $J=9.18$ Hz), 7.67 (4H, d,  $J=1.37$  Hz), 7.84 (4H, d, 8.97 Hz), 7.93 (2H, d,  $J=1.08$  Hz), 8.20 (2H, s), 8.25 (2H, d,  $J=9.22$  Hz), 8.53 (1H, s), 10.5 (2H, s).

IR,  $\nu$  (KBr, neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3368 (N-H), 3076, 2951 (arom. C-H), 1728 (C=O), 1583 ( $\text{NO}_2$ ), 1655, 1506 (C=C), 1329, 1234 (COC).

### 2.9.3 化合物 7 の合成

化合物 6 0.70 g(0.806 mmol)を200 mlナスフラスコに入れ、THF 20 mlを加えて飽和溶解させた。さらに水酸化ナトリウム 2.62 g (65.5 mmol) をメタノール 65.5 mlに溶解させた溶液を加え、90°Cで一晩攪拌した。攪拌終了後、600 mlの蒸留水に滴下して塩酸で酸性にし、濾別することにより化合物 7 を茶褐色粉末として得た(Yield: 0.523 g, 79.8%)。

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  (500 MHz, DMSO, ppm): 7.06-8.53 (21H, m), 10.4 (1H, s), 10.5 (1H, s).

IR,  $\nu$  (KBr, neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3368 (N-H), 3076 (arom. C-H), 1709 (C=O), 1655, 1504 (C=C), 1593( $\text{NO}_2$ ), 1230, 1198 (COC), 972 (COOH)

### 2.9.4 化合物 8 の合成

化合物 7 0.500 g(0.615 mmol)と化合物 5 0.833g(2.77 mmol)を100 mlナスフラスコに入れ脱気して、アルゴン置換を行なった後、NMPを3.39 ml入れた。さらに亜リン酸トリフェニル 0.760 mlとピリジン 0.224 mlを加え、100 °Cで一晩攪拌した後、メタノール溶媒を用いて再沈殿を行なった。濾別後、真空乾燥を行なうことにより、化合物 8 を茶褐色粉末として得た(Yield: 1.04 g, 86.7%)。

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  (500 MHz, DMSO, ppm): 3.84 (24H, s), 7.07-8.53 (49H, m), 10.4 (4H, s), 10.5 (2H, s).

IR,  $\nu$  (KBr, neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3368 (N-H), 3076, 2951 (arom. C-H), 1728 (C=O), 1676, 1504 (C=C), 1589 ( $\text{NO}_2$ ), 1328, 1236 (COC).

### 2.9.5 化合物 9 の合成

化合物 8 0.900 g(0.463 mmol)を100 mlナスフラスコに入れ、THF 25 mlを加えて飽和溶解させた。さらに水酸化ナトリウム 1.48 g (37 mmol)を37 mlのメタノールに溶解させた溶液を加え、90°Cで一晩攪拌した。攪拌終了後、600 mlの蒸留水に滴下し、塩酸で酸性にした後濾別し、真空乾燥をすることにより化合物 9 を茶褐色粉末として得た(Yield: 0.694g, 81.7%)。

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  (500 MHz, DMSO, ppm): 7.08-8.36 (49H, m), 10.39 (2H, s), 10.49 (4H, s).

IR,  $\nu$  (KBr, neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3398 (N-H), 3072 (arom. C-H), 1701 (C=O), 1655, 1502 (C=C), 1589 ( $\text{NO}_2$ ), 1204 (COC), 970 (COOH).

### 2.9.6 モデル化合物( $\text{AB}_8$ monomer)の合成

化合物 9 0.500 g (0.264 mmol) を 200ml ナスフラスコに入れ、50 ml の THF と 50 ml のエタノールを加え、パラジウムカーボン粉末 0.225 mg (5.28  $\mu\text{mol}$ ) を入れた。アセトンドライアイス浴に反応容器を浸し充分脱気を行なった後、常温にて一晩攪拌させた。攪拌終了後セライト濾過を行ない、エバポレータで溶媒を留去して、真空乾燥することで目的とするモデル化合物 ( $\text{AB}_8$  monomer) を茶褐色粉末として得た (Yield: 0.257g, 52.3%).  $^1\text{H-NMR}$ ,  $d$  (500 MHz, DMSO, ppm): 7.08-8.36 (49H, m), 10.33 (2H, s), 10.45 (4H, s).

IR,  $\nu$  (KBr, neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3337 (N-H), 2963 (arom C-H), 1719 (C=O), 1655, 1504 (C=C), 1204 (COC), 802 (COOH).

### 2.10 ポリマーのキャラクタリゼーション

$^1\text{H-NMR}$  スペクトルは、JEOL 製 NM-TH5SK 400MHz FT-NMR または BRUKER Ultra Shield AVANCE 500MHz FT-NMR を使い、標準物質としてテトラメチルシランを加え測定した。ポリマーの分子量は、東ソー (株) 製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) システム (ポンプ: CCPD、カラム: TSK gels Multipore HXL-M x 3 本、カラムオープン: CO-8010、示差屈折率検出器: RI-8010、光散乱光度計: LS-8000) を使い、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒として測定した。なお、分子量の基準物質としては標準ポリスチレンを用いた。

### 2.11 屈折率の測定方法

ポリマーをジメチルホルムアミド (DMF) に溶解し、シリコン基板上にポリマー薄膜を溶媒キャスト法で作製し、KEYENCE 社製 VK-8510 共焦点顕微鏡を用いて焦点の合った位置からそれぞれポリマー膜表面、シリコン基板、ポリマー薄膜を介したシリコン基板からのレーザー光 (波長: 685 nm) の反射距離を測定し、距離 A (ポリマー膜厚) と距離 B (ポリマーの光学的膜厚) から屈折率 (屈折率 = 距離 A / 距離 B) を算出した。測定の概略

図を Fig.2 に示す。また、比較サンプルとして、ポリメチルメタクリレート (PMMA: POLYSCIENCE, INC.  $M_w = 133,500$ ) の屈折率測定も行なった。

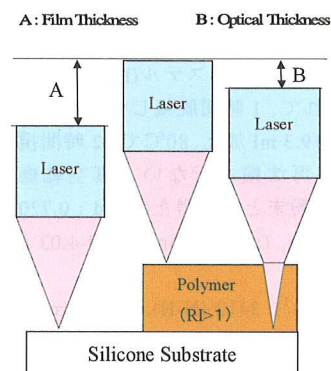
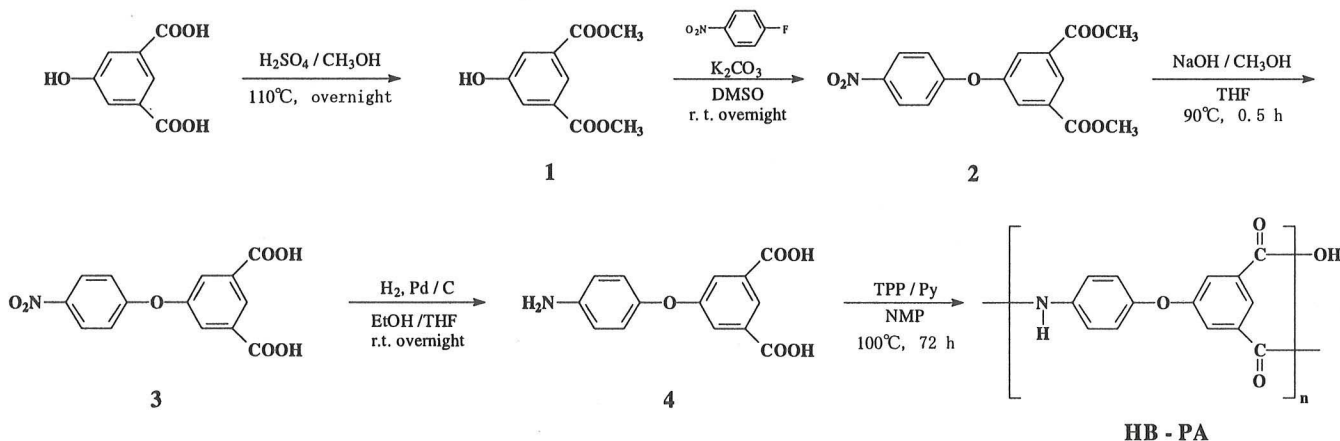


Fig. 2 Principles of the measurement of refractive index by using confocal microscope.

## 3. 結果および考察

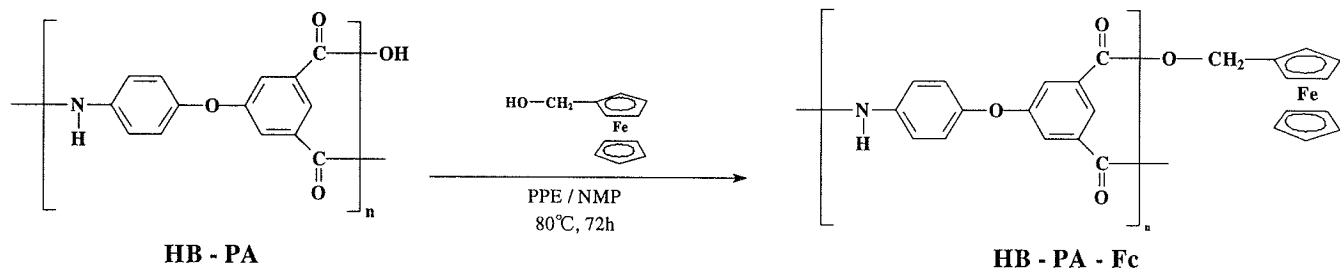
### 3.1 ハイパーブランチ型芳香族ポリアミド (HB-PA) の合成

Scheme 1 に示した合成経路に従い、カルボキシル基を分岐鎖末端に有するハイパーブランチ型芳香族ポリアミドの合成を行なった。まず、モノマーの出発原料である 5-ヒドロキシイソフタル酸のカルボキシル基をメチルエステル化することで官能基保護を行ない、化合物 1 を合成した。次に、Williamson エーテル化反応によりモノニトロ化合物 2 を合成し、さらに化合物 2 を脱メチル化して化合物 3 を得た後、水素ガスとパラジウムカーボンによる接触還元法により化合物 4 を得た。この様に、1 分子中に 2 種類以上の官能基を 3 つ有するモノマーは、一般にハイパーブランチ型ポリマーを合成する際の  $\text{AB}_x$  型モノマーと呼ばれ、化合物 4 の場合は  $\text{AB}_2$  型モノマーと呼ばれる。得られた化合物 4 をモノマーとして、垂リン酸トリフェニルとピリジン縮合剤を用いて重合反応を行い、ハイパーブランチ型芳香族ポリアミド (HB-PA) を合成した。

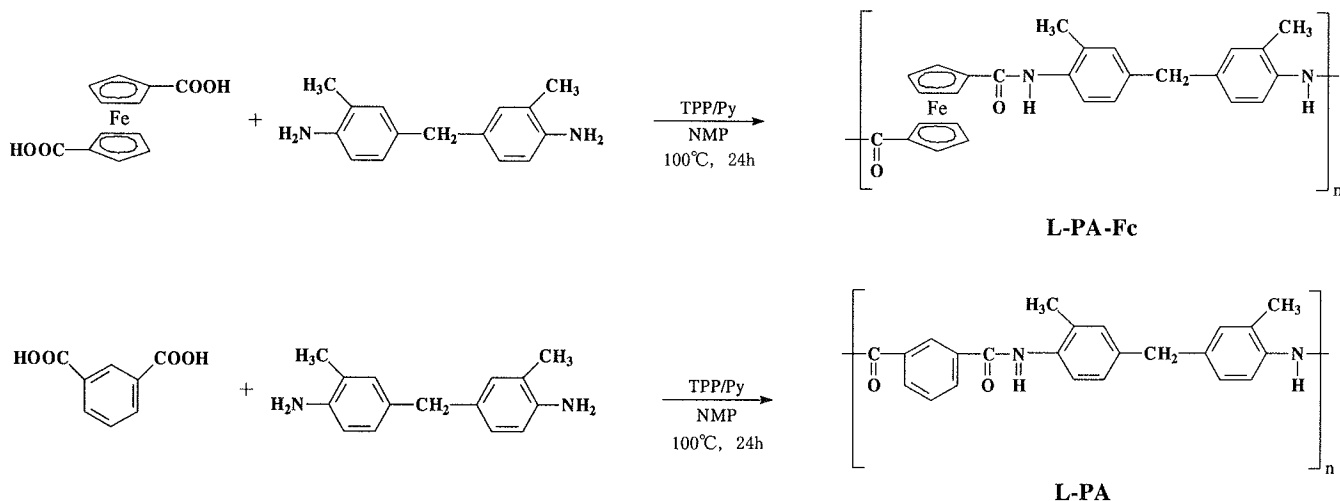


Scheme 1 Synthesis of HB-PA.





Scheme 2 Synthesis of HB-PA-Fc.



Scheme 3 Synthesis of linear type polymers.

### 3.2 フェロセン含有芳香族ポリアミドの合成

Scheme 2 に示すように、HB-PA の分岐鎖末端カルボキシル基の反応性を利用して、エステル化縮合剤であるポリリン酸エステル(PPE)を用いフェロセンメタノールをエステル化させることにより、分岐鎖末端にフェロセンを有するハイパーブランチ型芳香族ポリアミドを合成した。

一方、ポリマー鎖の骨格構造の違いによる屈折率の差異を比較するために、フェロセン含有ハイパーブランチ型芳香族ポリアミドの比較サンプルとして、フェロセン含有主鎖型芳香族ポリアミドの合成を行なった。また、フェロセンの有無による屈折率の比較を検討するため、HB-PA の分子骨格構造に類似したフェロセンを含まない主鎖型芳香族ポリアミドの合成を行なった。いずれも、Scheme 3 に示すように対応するモノマーを用いた重縮合反応により目的とするポリマーを合成した。

### 3.3 ポリマーの溶解性

得られたポリマーの各種有機溶媒に対する溶解性を Table 1 に示した。主鎖型ポリマーと分岐型ポリマーは共に DMF, DMSO, NMP などの非プロトン系極性溶媒に可溶であったが、THF に対しては分岐型ポリマーのみが可溶となった。一般的に分岐型ポリマーは、対応する線状ポリマーに比べ溶解性が向上するが、これは分岐型ポリマーが溶媒中で3次元的な分子鎖の広がりを持つため溶液中で凝集しにくいコンフォーメーションをとり易いためであると考えられる。

### 3.4 モデル化合物の合成とハイパーブランチ型ポリマーの分岐度およびフェロセン導入率の決定

AB<sub>2</sub> 型モノマーから合成されるハイパーブランチ型ポリマーには、両末端が未反応であるターミナルユニット(T ユニット)、片末端のみ反応したリニアユニット(L ユニット)、両末端が反応したデンドリッティックユニット(D ユニット)の3種類の異なるユニット構造が存在し、置換基は反応可能部位である L

Table 1 Solubility of polymers in the organic solvents\*.

Code	H <sub>2</sub> O	EtOH	CHCl <sub>3</sub>	THF	DMF	DMSO	NMP
L-PA	×	×	×	×	○	○	○
L-PA-Fc	×	×	×	×	○	○	○
HB-PA	×	×	×	○	○	○	○
HB-PA-Fc	×	×	×	○	○	○	○

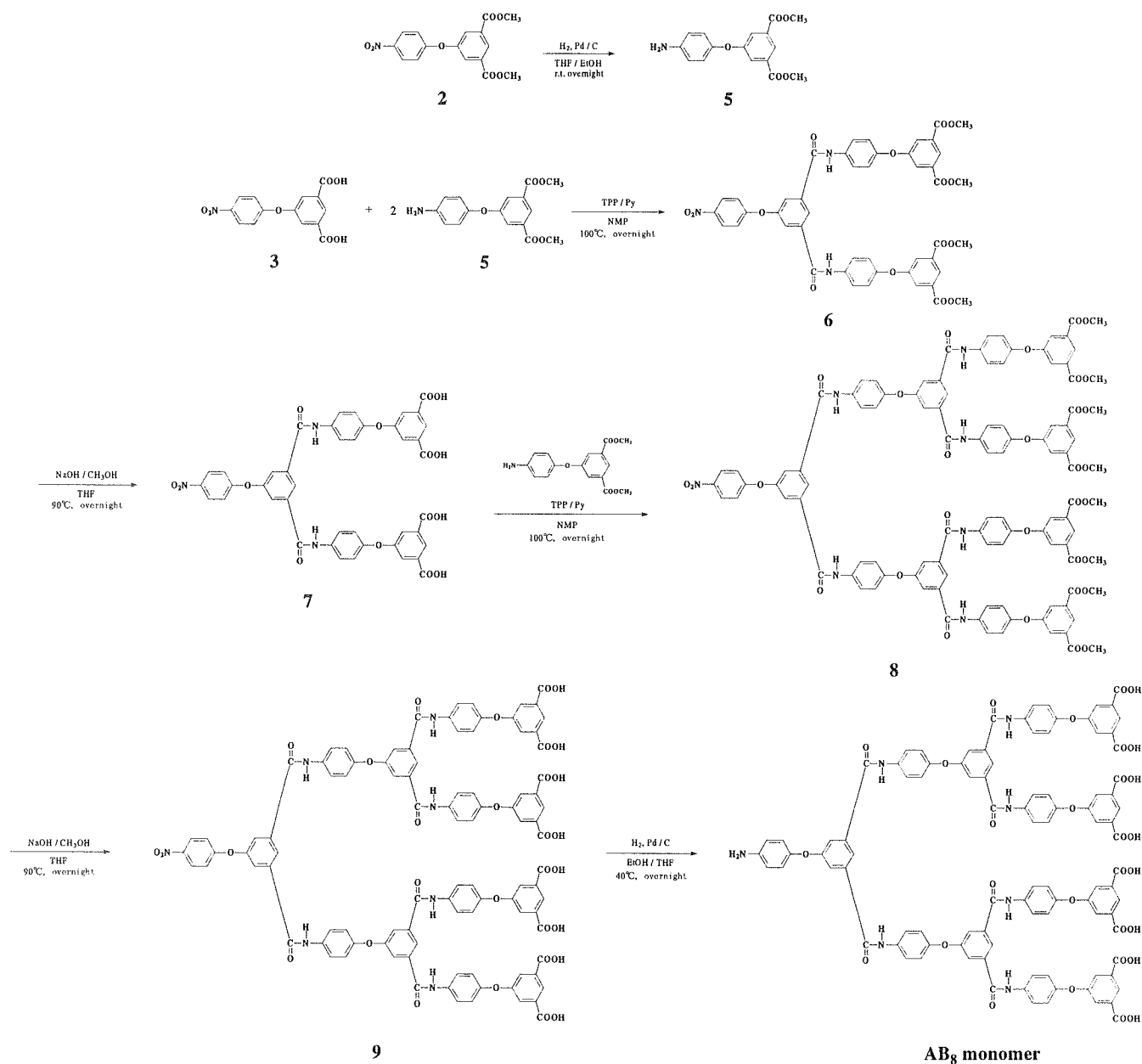
\* Solubility was determined in the concentration of 1.0 wt.%. ○: Soluble at room temperature, ×: Insoluble.

ユニットとTユニットに導入される。Frechetらは、分岐型ポリマーにおける構造を表現するため、分岐度(DB: Degree of Branch)を示す式( $DB = D+T / (D+T+L)$ )を定義した<sup>5)</sup>。一方、Freyらは分子鎖の生長方向から分岐度を統計的に算出した式( $DB = 2D / (2D+L)$ )を提案した<sup>6)</sup>。

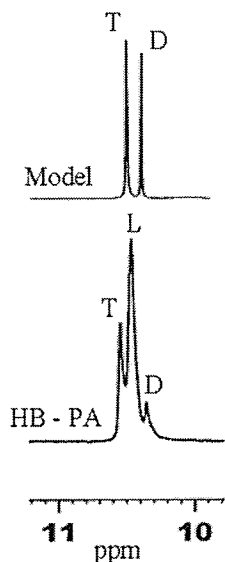
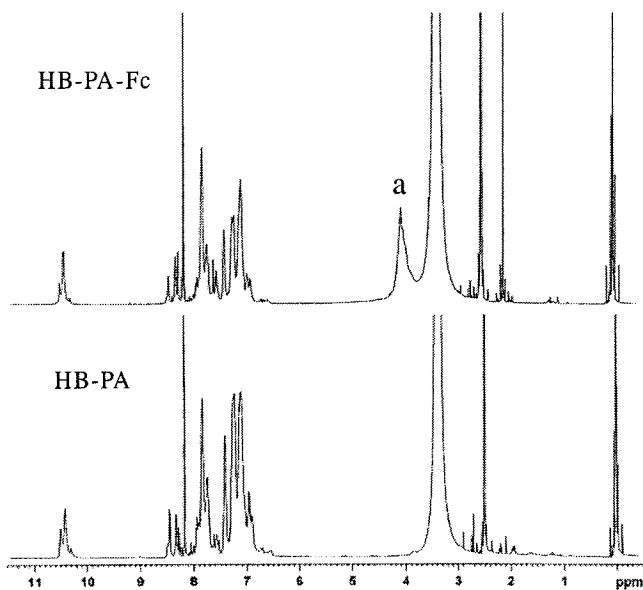
重合体の分子量が低い場合、Freyの式が正確であるとされているが、重合度が充分高いときはどちらの式も同じ分岐度を与えるので、一般的にはFrechetらの式が用いられることが多い。また、AB<sub>2</sub>型モノマーの重合では反応率の増加とともに分岐度が統計的に0.5に近づくことが報告されている。実際これまで報告された多くの縮合系ハイパーブランチポリマーの分岐度は0.5付近である。

そこで、本研究で合成したHB-PAの分岐度およびHB-PA-Fcにおけるフェロセン導入率の算出を試みた。先に述べた通り、AB<sub>2</sub>型モノマーから合成されたハイパーブランチ型ポリマーには3種類の異なるユニット構造が存在する。HB-PAにおいても、3種類のアミド結合に由来するプロトンの存在が<sup>1</sup>H-NMR測定により確認された。得られた3種類のピークにおいて、それぞれTユニット、Dユニット、Lユニットを決定するため、Scheme 4に示すルートに従いモデル化合物の合成を行なった。

得られたモデル化合物の<sup>1</sup>H-NMR測定結果より、TユニットとDユニットのアミド結合由来のピークがそれぞれ判明したことより、Fig.3に示したように3種類のピークをそれぞれ帰属す



Scheme 4 Synthesis of AB<sub>8</sub> monomer.

Fig. 3  $^1\text{H-NMR}$  spectra of  $\text{AB}_8$  monomer and  $\text{HB-PA}$ .Fig. 4  $^1\text{H-NMR}$  spectra of  $\text{HB-PA}$  and  $\text{HB-PA-Fc}$ 

ることができた。

得られた  $^1\text{H-NMR}$  のアミド基のプロトンピークの面積比から Frechet の式に基づいて  $\text{HB-PA}$  の分岐度を算出すると、0.367 となった。また、 $\text{HB-PA-Fc}$  の  $^1\text{H-NMR}$  測定を行なったところ、Fig. 4 に示すように、4.0 ppm 付近に片方のフェロセン環由来の五つのプロトンに対応するピーク (Fig. 4 の a) が確認された。ポリマーの分岐度およびフェロセン由来のピーク面積から、 $\text{HB-PA-Fc}$  のフェロセン導入率を算出したところ、96.5 mol% となることが判明した。

### 3.5 屈折率測定の結果

Table 2 に共焦点顕微鏡測定により得られたポリマーの屈折率をまとめて示した。 $\text{L-PA}$  と  $\text{L-PA-Fc}$  および  $\text{HB-PA}$  と  $\text{HB-PA-Fc}$  の屈折率の値をそれぞれ比べると、フェロセンをポリマー鎖に導入することで、屈折率が向上することが明らかに

なった。また、 $\text{L-PA-Fc}$  と  $\text{HB-PA-Fc}$  の比較から主鎖型ポリマーに比べ分岐型ポリマーの屈折率が高いという結果が得られた。この理由はまだ明らかではないが、ポリマーの凝集形態が主鎖型と分岐型で異なっており、分岐型ポリマーにおいて、単位体積あたりの電子密度が密になったためではないかと考えている。また、文献値によると  $\text{PMMA}$  の屈折率は 1.49 であり<sup>4)</sup>、実際に測定した  $\text{PMMA}$  の屈折率は 1.56 であったことから得られた屈折率は絶対値ではないが、本実験結果によりハイパーブランチ型構造とフェロセンの導入はポリマーの屈折率向上に効果的であることが示唆された。

Table 2 Refractive Indices (RI) of polymers.

Polymer	RI
L-PA	1.63
L-PA-Fc	1.80
HB-PA	1.85
HB-PA-Fc	2.03
PMMA	1.56

## 4. 結論

屈折率測定結果より、フェロセンをポリマー鎖に導入することで、屈折率が向上することが明らかとなった。また、主鎖型芳香族ポリアミドよりもハイパーブランチ型芳香族ポリアミドの屈折率が高い傾向が見られた。この理由はまだ明らかではないが、ポリマー鎖構造の違いによるものと考えている。

さらに、 $\text{HB-PA}$  のモデル化合物である  $\text{AB}_8$  monomer の合成により  $\text{HB-PA}$  の分岐度ならびに  $\text{HB-PA-Fc}$  のフェロセン導入率を算出することができた。フェロセンの導入率が 90mol% 以上であることから、ポリリン酸エステルを縮合剤に用いた高分子反応は有効であると考えられる。今後は重合条件を検討して分岐度のより高い  $\text{HB-PA}$  を合成し、分岐度の違いによる屈折率の差異、ならびに高分岐度におけるフェロセンの導入率について比較検討を行いたいと考えている。

また、今回の屈折率測定においてはシリコン基板上に薄膜を作製することが重要であったが、剛直な主鎖骨格を有するハイパーブランチ型芳香族ポリアミドにおいては、薄膜の作製が困難であった。そこで、 $\text{HB-PA}$  の芳香環の間にメチレン鎖やエチレンオキシド鎖等を有する様なハイパーブランチ型芳香族ポリアミドの合成を行ない、成膜性の向上及び熱的性質等の基礎物性を検討する予定である。

### 参考文献

- 1) 迫田和彰、フォトニック結晶入門、森北出版株式会社 (2004)
- 2) 平田 徹、塚根浩一郎、長瀬 裕、プラスチック成型加工学会第 71 講演会要旨集 (2003)
- 3) 石津浩二、分岐ポリマーのナノテクノロジー、アイピーシー (2000)
- 4) 化学総説 透明ポリマーの屈折率制御、日本化学会編、学会出版センター (1998)
- 5) C. J. Hawker, R. Lee, J. M. J. Frechet: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4583 (1991)
- 6) D. Halter, A. Burgath, H. Frey: *Acta Polymer*, **48**, 30 (1997)