特集—分子性結晶のダイナミックス

重合反応

大阪大学工学部 甲斐 泰

Yasushi KAI : Solid State Polymerization

Solid state reaction is strictly controlled by the crystal structure of the reactive molecules. As the reactions occur between the neighboring two or three molecules, their local arrangement is most important. In the polymerization, however, an additional factor is required to complete the reaction; that is, repeated relative arrangement of the neighboring molecules in some direction to form a backbone of the polymer molecule. Since the required condition is very difficult to design in the crystal lattice, new development in this field of chemistry is strongly expected.

1. はじめに

高分子量の化合物は、一般に、その構成単位となる低分子量の化合物が互いに共有結合で結ばれることによって生成する。このように低分子（モノマー）が結合を繰り返して高分子（ポリマー）を生成する反応を重合反応と呼ぶ。モノマーが重合反応によってポリマーに変化するためには、モノマー分子中に少なくとも不飽和結合が1個あるいは官能基とよばれる反応性のグループが2個含まれていなければならない。

モノマーからポリマーが生成する反応の様式には大きく分けて逐次反応と連鎖反応がある。逐次反応ではモノマーが互いに結合してできる多量体がモノマーと同じ官能基を持ち、多量体同士が逐次結合してポリマーになるものである。一方、連鎖反応では、多量体の成長末端にモノマー分子が順次結合していくものである。代表的な例を以下に示す。

逐次反応；

連鎖反応；

(1) の逐次反応では、アミノ基 (NH_2) とカルボキシル基 (CO_2H) の2個の官能基をもつモノマー m 個および n 個が結合した多量体間で反応が起こり、両分子から1分子の水が取れる形でモノマー $(m+n)$ 個が結合した

新しい多量体が生成することを示している。一方、(2) の連鎖反応では、モノマー（塩化ビニル, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ）の炭素原子の間の二重結合が開いて互いに結合していくが、伸びていく多量体分子の端は活性化された形、例えばラジカルやイオンなど、をとることが多い。

結晶格子中で化学反応が進行するためには、反応する分子が結晶格子中で新しい結合を生成するために都合の良い相対配置をとることが必要である。よく知られているケイ皮酸 (cinnamic acid, 1) の光二量化反応の例では、

トランスケイ皮酸の α 形結晶からは α -トルキシル酸 (truxillic acid, 2), β 形結晶からは β -トルキシニン酸 (truxinic acid, 3) が選択的に生成するが、 γ 形結晶は光照射しても変化しない (スキーム-1)。¹⁾ これらの結晶構造の研究から、トランスケイ皮酸分子の結晶格子内パッキングと光反応性、反応生成物の構造との間に相関関係が見いだされた。つまり、反応生成物の立体化学は反応分子の相対配置によって決まり、また光反応性は隣接する反応分子の官能基の間の距離に依存する。これは、結晶格子中の分子の反応では、反応による分子や原子の動きができる限り小さいことが要求されるからであって、このような反応をトポケミカル反応 (topochemical reaction) と呼ぶ。

重合反応では、ケイ皮酸の二量化反応のように隣接する二分子の間で反応が起こるだけでなく、隣接する多数の分子の間で次々と反応が進行する必要がある、結晶

スキーム-1

スキーム-2

格子中の分子配列はさらに特別の条件を満たさなければならない。最もよく研究されているジアセチレン誘導体の固相重合反応の例では、スキーム-2に示すように、モノマー分子が矢印で示すような分子軸の傾きを変える特異な回転を行ったのち隣接分子間で1, 4-付加することにより主鎖が完全な共役結合でできたポリマー (5, 6) が生成する。重合反応の場合、反応によって生成するポリマーの主鎖および置換基の占める空間が反応前モノマーが占めていたものと大きく変わらないことが特に重要であり、この条件が満たされなければその時点で反応が停止すると考えられる。

2. 重合活性をもつためのモノマー分子の配列

モノマー分子がどのように配列すれば固相重合活性をもつことができるであろうか。ジアセチレン誘導体 (7)

図1 ジアセチレン誘導体の結晶構造中の d と ϕ の相関プロット。波線は隣接分子のC1とC4'原子の距離 R を一定の間隔で、また実線は隣接分子間のファンデルワールス距離 $R_v = 3.4 \text{ \AA}$ を示す。○は重合反応しない構造、●は重合反応する構造を示す。²⁾

7

について置換基 R を種々に変えた分子の固相重合活性と結晶構造の関連が調べられた。²⁾ ジアセチレンモノマーの分子配列を表すためにスキーム-3のようにパラメータ ϕ と d を定義する。 ϕ はモノマー分子の中心を結ぶ線に対する分子軸の傾きであり、 d は中心線に沿った隣接モノマー分子の距離である。さらに、重合反応によって新しく結合が生成するアセチレン炭素同士 (C1とC4') の距離 (R) および隣接する分子の間の接触距離 (R_v) を考えることも重要であろう。多くの誘導体の結晶構造解析の結果から得られた四つのパラメータの関係を図1に示す。ここで黒く塗りつぶされた円は重合活性を持つものを示すが、その分布はかなりせまい範囲つまり、 ϕ は 45° 、 d は $5 \text{ \AA}$ 近傍に限られている。これらのパラメータから計算されるC1-C4'距離 (R) は 3.5 から $4.0 \text{ \AA}$ の間であり、また分子間接触距離 (R_v) はファンデルワールス距離の $3.4 \text{ \AA}$ より少し長いところに位置している。ポリマーが生

成した場合のモデルから計算される d は $4.9 \text{ \AA}$ (スキーム-4) であるので、モノマーの最適な d と同程度である。このように、モノマー分子の配列周期とポリマーの主鎖方向の周期とが変わらないことがポリマー生成の重要な条件である。

3. ジアセチレン誘導体の固相重合の実例

ジアセチレン誘導体 (7) の中で置換基 R がパラトルエンスルホン酸メチル基 ($-\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$) のもの (PTS) は非常に反応性が高く、X線照射によって重合が進行するため、モノマー分子の構造を決定することができない。しかし、測定温度を 110K に下げると、回折強度測定が可能な程度に反応速度を下げるができる。³⁾ 得られたモノマーおよびポリマー分子の結晶構造を図2に示す。モノマー分子のパッキングに関するパラメータ ϕ および d は 45° および $5.11 \text{ \AA}$ であり反応活性が高いことと対応しており、ポリマー分子の d は $4.91 \text{ \AA}$ とモノマー分子の d と変わらない。両者の結晶は同形 (120K , モノマー結晶; 単斜晶系, $P2_1/c$, $a=14.61$, $b=5.11$, $c=25.56 \text{ \AA}$, $\beta=92.0^\circ$, ポリマー結晶; $a=14.77$, $b=4.91$, $c=25.34 \text{ \AA}$, $\beta=92.0^\circ$) であり、図2の結晶構造を比べてみると、重合によって分子が動くのはモノマー分子の中心部分に限られていることがよくわかる。

ジアセチレン誘導体の固相重合反応では、置換基のパッキングとモビリティが主鎖の形成しやすさの重要な因子となる。PTSの場合、これらの因子が主鎖形成に有利な典型といえるが、BPG (bis-phenyl glutarate diacetylene, 8) はその逆の例である。⁴⁾ この分子では ϕ が 46° , R が

8

$4.93 \text{ \AA}$ と理想的なパッキングをしているにもかかわらず重合活性は低く、 γ 線を照射することによって35%程度がやっと重合する。この予想外に低い活性は、ジアセチレン基の両端の置換基同士が共有結合によって環状に結ばれているためであり、重合反応に伴ってジアセチレン基が結晶格子内で配置を変える際、立体的な強い束縛を生じるためと考えられる。

4. モノマー分子の配列制御

ジアセチレン誘導体の固相重合活性と結晶構造の関連が詳しく調べられてくると、次の段階はモノマー分子が重合活性を発揮するように意図して並べることができないかが課題となる。この課題は有機結晶工学の最終目標でもあるから、現在までに確立された理論が存在するわけではないが、色々な試みがなされている。

ジアセチレン誘導体の結晶構造を分析した結果、隣接するモノマー分子の間に図1の ϕ および d で表される関係があることを示した。この図からジアセチレン基の相対配置は置換基によって強く影響され、ジアセチレン基そのものの間には相対配置を決めるのに有効な相互作用は働いていないように思われる。Wegner は、ジアセチレン基同士を重合に適した配置に並べるために、スキーム-5のようなモデルを提案した。⁵⁾ ジアセチレンの置換基 R に、水素結合や双極子-双極子相互作用等を取り得るものを導入すれば、モノマー分子を並べることができ、また重合によって主鎖が形成される時のジアセチレン部分の動きにも対応することができる。この動きは、あたかもガタがきた梯子に似ているので、Wegner の梯子モデルと呼ばれる。隣接する分子の間を、水素結合でつないでいくためには、置換基の中にプロトンを出すグループと受け取るグループの両方が含まれなければならないので、酸アミド基 ($-\text{CO}-\text{NH}_2$) あるいはその誘導体といったものに限られるが、その考え方は非常に興味深い。

5. 芳香族アセチレン化合物の固相放射線重合

炭素原子間に三重結合をもつアセチレン化合物は、適当な結晶構造が与えられれば容易に固相二量化や固相重合を起こす。アセチレン化合物より得られる重合体は長い共役 π 電子系をもつため、電気伝導性や光学的性質に興味を持たれている。アセチレン化合物の固相重合についてはジアセチレン誘導体について最も多く研究されているが、ここでは、我々が最近行っているジエチニルベンゼン誘導体の放射線固相重合の研究について述べる。⁶⁾

図2 120KにおけるPTSモノマー (a) およびそのポリマー (b) の結晶構造。³⁾

スキーム-5

ベンゼン環に2個のアセチレン結合を置換基としてもつ一連のジエチルベンゼン誘導体は、 γ 線照射によって興味ある固相重合活性を示す。例えば、アセトキシプロピニル基 ($-\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$) とメチル基を2個ずつベンゼン環のパラ位にもつ **Ip** とオルト位にもつ **Io** とでは、溶液中での γ 線重合活性にはほとんど差が見られないのに対し、固相では **Io** の方が **Ip** より約 20 倍活性が高い。しかし、**Io** のメチル基をメトキシ基に置き換えた **IIo** ではほとんど重合活性が認められなかった。このことは、活性なアセチレン結合を持つ分子の重合活性が反応分子の相対的配置、つまり結晶構造に支配されていることを示している。結晶構造解析を行ってみると、結晶構造と重合活性の間に興味ある相関が見いだされた。例えば、表 1 に示すように、重合活性の高いもののほど隣接分子の活性炭素間距離は短い。しかし、これは必要条件ではあるが十分条件ではなく、隣接分子の相対配置が重合活性と強く相関している。このモノマー分子では、2 個のエチニル基が同時に反応したのでは直鎖ポリマーを生成することはできないので、一方のエチニル基が他方に比べて反応に有利な相互作用場をもつことが望ましい。表の例で言うと、最も活性の高い **Io** では、2 個のエチニル基の一方が映進面に関係づけられる無限の近接配置をとっており、もう一方のエチニル基はこの近接配置を妨げない方向に向いている (図 3)。ところが、**Io** より活性の低い **Ip** (図 4) や **III** では、2 個のエチニル基は結晶学的に等価になっており、ほとんど活性のない **IIo** (図 5) では、2 個のエチニル基が等価になっているだけでなく一方のエチニル基が反応してポリマーを形成することのできない配置になっている。

有機分子の結晶構造はその化学構造がわずかに異なただけでも大きく変化し、その固相反応性もまったく異なることが多い。上に示した **Io** と **IIo** の対比がその例であるが、その対比のさらに顕著な例を次に示そう。2 個の

III

挿入図 1

 表 1 ジエチルベンゼン誘導体の固相重合活性と隣接分子の間の $\text{C}\alpha\cdots\text{C}\beta$ 距離の相関。

固相重合活性				
$\text{Io} > \text{III} > \text{Ip} \gg \text{IIo} \approx 0$				
隣接分子間の $\text{C}\alpha\cdots\text{C}\beta$ 距離 (Å)				
$\text{Io} < \text{III} < \text{Ip} \ll \text{IIo}$				
3.628	3.717	3.987	>5

 図 3 **Io** の結晶構造と隣接分子間距離 (a) および重合反応に伴う隣接分子の動きのモデル考察 (b)。

アセトキシプロピニル基とメトキシ基をメタ位にもつ **IIIm** は **Ip** と同程度の低い重合活性しかもたない。しかし、**IIIm** のメトキシ基を 1 個メチル基に置き換えた **IV** では、反応初期に非常に効率の良い連鎖反応で二量体を生成す

図4 **Ip**の結晶構造 (a) および隣接分子間距離と重合反応に伴う隣接分子の動きのモデル考察 (b)。

図5 **Ilo**の結晶構造 (a) および隣接分子間距離 (b)。

ることが見いだされた (図6)。結晶構造を解析してみると、**IIm**では分子が鏡面对称をもち、2個のエチニル基は結晶学的に等価である。隣接分子の活性炭素間距離は4.01 Åで反応が期待できる程度に短い、アセチレン結合のπ軌道の相対配置が適当でないため、反応活性が低いことがわかった。

一方**IV**の結晶構造は図7に示すとおり極めて特異なものである。モノマー分子は結晶学的対称をもたず、一方のエチニル基はベンゼン環と共平面の伸びた構造をとるが他方のエチニル基はメチレン炭素でベンゼン環に垂直に折れ曲がった構造をとる。モノマー分子は伸びたエチニル基を交互に挿入するようにc軸方向に積み重なっており (分子1-3)、活性なエチニル基が同一平面内にある。このエチニル基の平面の横側から、他のモノマー分子が折れ曲がったエチニル基を近づけるように接近しており (分子4, 5)、最近接距離はメチレン炭素 (m) とアセチレンのβ炭素の間の3.547 Åである。この距離は、

挿入図2

図6 **IV**の固相反応 (a) および溶液反応 (b) により生成する化合物の分子量分布。一定量のγ線照射後のGPC溶出パターンを示す。

この系のモノマー結晶で見いだされた活性炭素間距離としては最も短い。

モノマー分子にγ線を照射すると、まずプロパルギルラジカル ($\text{-C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH-}$) が生成し、これがアセチレン炭素を攻撃することによって反応が開始することが、ESRおよびNMRの研究から明らかにされている。そこで、結晶構造をもとに、ダイキン工業のMOLGRAPHシステムを用いて相互作用場をくまなく調べたところ、以下に示す選択的二量化反応の機構が最も合理的であることを見いだした。

連鎖的二量化反応は図8に示す9個のステップに分けて説明することができる。

ステップ1. γ線照射によって分子-1のメチレン炭素にラジカルが生成する。

ステップ2. ラジカルが分子-2のアセチレン結合のβ炭素を攻撃する (3.547 Å)。

ステップ3. メチレン炭素とβ炭素の間に結合が形成されるとラジカルがα炭素上に移動する。

図7 IV の結晶構造と隣接分子間の近接距離。

ステップ4. α 炭素上のラジカルが分子-3のメチレン炭素から水素を引き抜き二量体分子を生成する (4.390 Å)。
 ステップ5. 分子-3のメチレン炭素上に形成されたラジカルが分子-4のアセチレンの β 炭素を攻撃する。
 ステップ6. ラジカルが α 炭素上に移動する。
 ステップ7. 分子-5のメチレン炭素から水素を引き抜き二量体を生成する (3.881 Å)。
 ステップ8. 分子-5のメチレン炭素上のラジカルが分子-6のメチレン炭素から水素を引き抜く (3.704 Å)。
 ステップ9. 分子-6のメチレン炭素上のラジカルが分子-5のアセチレンの β 炭素を攻撃し (3.547 Å), ステップ2以下を繰り返す。

このような反応機構の妥当性を検証するために、分子力場計算を用いたシミュレーションを行なったところ、結晶格子中の隣接モノマー分子が二量化しても、分子の占める体積が若干減少するだけで、その形はあまり変化しないことが明らかとなった。このことは、二量体形成によって結晶構造が大きく乱されることがないこと、また二量体形成の際他の分子によって反応が妨げられることが少ないことを意味しており、効率の良い連鎖反応の機構が妥当なものであると考えられる。

6. あとがき

以上に紹介した固相重合の研究例は、結晶格子中で小さな分子が次々に反応して高分子量の化合物に変化する

図8 IV の結晶構造と連鎖的二量化反応機構モデル。

ためには、どのような相互作用場が必要であることを示したものである。分子を目的の反応に都合良く結晶格子中に配列することができれば、効率の良いまた選択性の高い化学反応が期待でき、また生成する高分子化合物の物性についても特異性や高機能化が期待できるので、今後のこの分野の新しい発展が望まれる。

文 献

- 1) M.D.Cohen and G.M.J.Schmidt : *J. Chem. Soc.*, 1996 (1964) および同著者らによる一連の論文。
- 2) V. Enkelmann : *Advances in Polymer Science* 63, pp.91-145, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1984) .
- 3) G. Wegner and V. Enkelmann : *Angew. Chem.* **89**, 432 (1977) ; V. Enkelmann, R. J. Leyrer and G. Wegner : *Makromol. Chem.* **180**, 1787 (1979) .
- 4) D. Day and J.B. Lando : *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **16**, 1009 (1978) .
- 5) G. Wegner : *Makromol. Chem.* **154**, 35 (1972) .
- 6) Y. Kai, A. Yamamoto, D. Xu, N. Kasai, M. Hagihara, Y. Yamamoto, S. Takahashi and K. Hayashi : *Makromol. Chem.* **188**, 3047 (1987) ; Y. Kai and Y. Yamamoto : *Reactivity in Molecular Crystals*, Edited by Y. Ohashi, pp.277-289, Kodansha (1993) .

プロフィール

甲斐 泰

大阪大学工学部 応用精密化学科, 〒565 吹田市山田丘2-1

Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka Univ., Suita 565, Japan

TEL. 06-879-7408 FAX. 06-879-7409

e-mail. kai@chem.eng.osaka-u.ac.jp

最終学歴：大阪大学大学院 工学研究科 応用精密化学専攻修士課程

専門分野：物理化学, 結晶構造化学

現在の研究テーマ：金属活性種の構造化学, 活性有機ポイント