アレン誘導体の重合と 反応性高分子への期待

累積した二つの二重結合をもつアレン類の重合で得られるポリマーは、二重結合をもつ反応性ポリマーとして期待される。本稿ではアレン誘導体のラジカル重合、双生イオンを経由する重合、二官能性アレンとジチオールとのラジカル重付加を取りあげ、新規重合方法としての可能性をさぐる。

遠藤 剛 Takeshi Endo
東京工業大学資源化学研究所
横澤 勉 Tsutomu Yokozawa
神奈川大学工学部

1. はじめに

最近の高分子合成は種々の機能団を付与した高分子を中心に展開しており、いくつかの新材料の出現もあり今後も大いに進展していくことであろう。一方、高分子をきちんとつくりたい、すなわち一次構造がしっかり決ったもの、分子量のそろったもの、立体構造のはっきりしたものを合成し、高分子本来の特徴を明らかにし、機能団との組み合わせにより新しい機能性高分子を追及するのは当然なことであろう。

高分子合成は有機合成をベースとしたもので、有機合成の延長線にあると言っても過言ではないであろう。たとえば、Group Transfer Polymerization、最近のメタセシス重合などはそのよい例である。累積二重結合をもつ化合物 ($R-N=C=O$, $R-N=C=S$, $-N=C=N-$, $C=C=O$, $S=C=S$, $O=C=O$ など) は高分子材料の原料、有機試薬 (合成中間体) として重要である。このようなクムレン類の中で2つの二重結合を有し、アリル型活性種を経由して重合が進行すると考えられるアレン誘導体は、共役ジエン類とは異なり、ビニルモノマー構造を側鎖および主鎖にそれぞれ重合様式を変えることによって導入可能である。すなわち、付加重合

Polymerization of Allene Derivatives and Their Application to Reactive Polymers

では側鎖に β , β -二置換ビニル構造とイソブテン構造が、二官能性アレンの2,3位二重結合を利用する重付加では主鎖に β , β -二置換ビニル構造が導入可能である (図1)。本稿では側鎖にビニル構造が導入可能な付加重合、側鎖にジェン構造が導入可能な双性イオンを経由する重合、さらに主鎖にビニル構造が導入可能な二官能性アレンとジチオールなどの重付加反応について著者らの仕事をを中心に簡単に述べる。

2. アレン類の付加重合

無置換アレンへのラジカル付加反応は古くから知られているが、ラジカル種が末端および中心炭素に攻撃し、単一生成物を与えない。もちろんラジカル重合でも複雑な高分子しか得られない。しかしラジカル安定基を有するフェニルアレン類 (1) およびアルコキシアレン (2) へのチオールラジカル付加反応では、チールラジカルが選択的にアレン中心炭素を攻撃し、安定なアリルラジカルを経由して単一生成物を与えることを見いだした¹⁾。したがって、フェニルアレン類 (1) のラジカル重合では、架橋体を与えることなく、2,3位の $C=C$ 結合のみが重合し側鎖にスチレン構造を有する単一構造をもったポリマーが生成する ($x=100$, $y=0$)。また1はスチレン (St), メチルメタクリレート (MMA), アクリロニトリル (AN) と共重合

遠藤 剛 東京工業大学資源化学研究所 (227 横浜市緑区長津田町4259) 教授, 工博 (写真左)
1969年東工大大学院博士課程修了, 1969年東工大助手, 1982年助教授, 1986年教授, 1991年資源化学研究所所長。専門は有機合成, 高分子合成。＜趣味＞野球, テニス, 推理小説
横澤 勉 神奈川大学工学部応用化学科 (221 横浜市神奈川区六角橋3-27-1) 専任講師, 工博 (写真右)
1985年東工大大学院理工学研究科博士課程中退, 1985年東工大資源化学研究所技官, 1988年助手, 1991年より神奈川大専任講師。専門は有機合成, 高分子合成。

図 1

し、これらの汎用ポリマー中にも側鎖スチレン構造が導入できる²⁾。

アルコキシアレン (2) のラジカル重合でも架橋体は生成しないが、1 の重合と異なり 1,2 位または 2,3 位 C=C 結合がそれぞれ重合した 2 つのユニットからなるポリマーが生成する。すなわち、側鎖にビニルエーテル構造とイソプテン構造を有するポリマーが得られる (式 1)³⁾。2 は St, MMA, AN とよく共重合する⁴⁾。2 のアルコキシ基にエポキシ基を導入したアレンイルグリシジルエーテル (3) も同様な重合挙動を示す (式 1)⁵⁾。さらに 1,2 のカチオン重合も選択的にアリルカチオンを経由してラジカル重合で得られるものとほぼ同様な構造をもったポリマーを与える (式 2)^{6)~9)}。

3. 双性イオンを経る重合

求核性モノマーと求電子性モノマーは混合するだけ

で双性イオン (ZI) を生成し、この ZI のカップリング反応によって交互共重合体が生成する¹⁰⁾。もしアレン誘導体もこのような ZI のカップリング反応によって重合が進行すれば、付加型の重合とは異なる側鎖にジエン構造を有するポリマーの合成が期待できる (式 3)。

求核性アレンとしてメトキシアレン (2)、求電子性アレンとしてシアノアレン (4) を用い 60°C、無触媒で反応させた結果、2,4 の仕込組成比に依存せず、1:1 の交互共重合体 (分子量 5 万) が選択的に得られた。この反応をメタノール中で行うと 2 と 4 から生成するアリル双性イオン (5) のメタノール付加体と考えられるジエン (6) が単離でき、またポリマー構造は 4 つのジエンユニットから構成されていることから、目的とした ZI (5) のカップリング反応によって重合が進行したと考えられる (式 4)¹¹⁾。

フェニルアレン類 (1) とシアノアレン (4) も ZI

を経由して重合が進行し、1:1 共重合体を与える¹²⁾。しかし、メトキシアレン (2) とアレンエステルとの共重合は、ZI だけではなく、ジラジカルも經由して進行していると考えられる。その理由として、ZI のメタノール付加体も単離できるが、スピントラップ剤存在下ではポリマー収率は低下し、得られたポリマー中にスピントラップ剤が導入されることからラジカル機構の存在も考えられる^{13a)}。さらにこの重合の溶媒効果の検討から DMF 中では、ほぼ ZI だけを経由して進行することが最近見いだされた^{13b)}。

求電子性アレンのかわりにヘテロクムレンを用いれば、側鎖にヘテロジェン構造をもつポリマーの合成も期待できる。メトキシアレン (2) と種々のアールイソシアナート (7) とのバルク重合では、得られるポリマー構造は 7 の求電子性に依存し、7 の求電子性が低いと 2 を多く含む共重合体が、求電子性が高いと交互共重合体であるポリアミド (8) が生成する (式 5)¹⁴⁾。8 は α, β -不飽和アミド構造を有するものであり Michael 付加反応などによって機能団の導入が可能と思われる。

また、この反応を DMF 中で行うと、共重合体は得られず、7 の環化三量体が生成した。触媒種を確認するため、バルク条件下で重合を行い、マクロ ZI を生成し、この系に DMF と 7 を加えると、やはり三量体が生成したことから、7 の三量化反応はアニオンサイドが触媒として作用していることがわかった¹⁵⁾。さらにこの結果は 2 と 7 の重合から生成するマクロ ZI の寿命は長く、他の反応や重合に利用できることを示しており、2 と 7 の重合後、第三のモノマーを添加すれば特異な構造を有するブロック共重合体の合成が期待

できる。

アレン誘導体のポリマー中の反応性基に注目して述べてきたが、アレン構造を反応性基として汎用ポリマーに導入することも可能である。すなわち、4-アレンルオキシメチルスチレン (9) と St をラジカル共重合すると架橋することなくアルコキシアレン構造を有する共重合体 (10) が得られる。10 は前に述べた ZI を經由する重合を利用して、シアノアレン (4) やアールイソシアナート (7) を作用させると、ポリマー間の ZI がカップリング反応して容易に架橋体が生成する (式 6)¹⁶⁾。従来の酸やアミン触媒による架橋反応に比べ、中性の 4 や 7 によって架橋が進行するので今後の応用が期待される。

4. 二官能性アレンのラジカル重付加

前に述べたように、アルコキシアレンやフェニルアレンとチオールとのラジカル付加反応では、チルラジカルが選択的にアレン中心炭素を攻撃し、2,3-付加物のみを生成する (式 7)¹¹⁾。この反応を二官能性アレンとジチオールとの重付加に応用すれば、主鎖にビニル構造を有するポリスルフィドの合成が期待できる (式 8)。

ビス(アレンルオキシ)キシリレンと1,4-ベンゼンジチオール (BDT) またはビス(4-メルカプトフェニル)スルフィド (MPS) とのラジカル開始剤存在下のラジカル重付加では、目的とする 1:1 付加ポリマーが生成する¹⁷⁾。分子量は時間とともに増大し 48 時間後で $\bar{M}_n=10,000$ に達する。また、ラジカル開始剤を用いず、光照射によっても同一のポリマーが生成し、分子量は約 10 万に達する¹⁸⁾。さらにこれらのポリマ