アニオン重合における末端官能基の変換と制御

Transformation and Control of End-functional Groups via Anionic Polymerization

展望

竹中克彦 長岡技術科学大学化学系
Katsuhiko TAKENAKA

ラジカルおよびカチオンリビング重合では、対ラジカルや対アニオンを生長末端に可逆的に結合／切断させることで活性種の濃度を下げ、副反応を抑制している。炭化水素系ビニルモノマーのアニオンリビング重合では末端には常にカルボアニオンが存在するという点で大きく異なっており、これを用いて末端反応性高分子を合成する手法について概観する。

① はじめに

1956年にSzwarcによって初めて報告されたりビングアニオン重合法は¹⁾この40年の間に大きな進歩を遂げ、対象モノマーの種類の拡大、立体規則性や末端官能基の制御といった今日の高分子の精密合成に不可欠な手法となってきた。高分子の精密合成の基本は、分子量とその分布、立体規則性、末端基構造、共重合体におけるモノマー配列といった高分子の一次構造を制御することであるが、筆者は末端基構造の制御に特に着目すべきであると考えている。アニオンリビングポリマーの生長末端は求核性の高いカルボアニオンであるため、適当な求電子試薬を反応させることにより容易に鎖末端に官能基を導入することができ、実際これまでに種々の官能基の導入について多くの報告がなされている^{2)~6)}。本稿では、ビニルモノマーのアニオンリビングポリマーを用いた官能基導入反応を1)求核置換反応によるもの、2)求核付加反応によるものに大別し、代表的な官能基の導入手法を概観すると共に、導入された官能基の変換と応用についても述べる。

② 求核置換反応による官能基導入

求核置換反応による官能基導入を一般式で表すと(式1)のようになる。ここでRは種々の官能基やその前駆体を含んだ一級アルキル基やシリル基で、Xはハロゲン、トシル基などである。この手法を用いた種々の官能基導入の例を表1にまとめた。生長末端カルボアニオンは停止剤との反応と同時に失活し、ポリマー鎖末端の反応性は失われる。ハロゲン化アルキルを用いる反応ではおもに臭化アリルや塩化ベンジルなど、求核置換反応に対して極めて高い反応性を有する化合物がおもに用いられてきたが⁷⁾、反応させるリビングポリマーの求核性に

応じて脂肪族第一級のハロゲン化アルキルも使用可能である⁸⁾。反応系の溶媒組成により生成物は大きく異なり、反応を極性の高いテトラヒドロフラン (THF) 溶媒中で行う場合には問題は少ないが、非極性の炭化水素溶媒中で開始剤の対カチオンにリチウムを用いている場合には、そのままハロゲン化アルキルを反応させるとハロゲン-リチウム交換(式2)、Wurtz型のカップリング反応(式3)が起こり、生成物の分子量分布が二峰性になったりして官能基の導入率は著しく低下する。シス-1,4型のポリジエンを得る場合には上記の条件が不可欠であるが、ハロゲン化アルキルを反応させる前に系を-78℃まで冷却し、THFで希釈してから反応させれば問題は起こらないようである。最近、Deffieuxらはベンゼン溶媒中でリビングポリスチリルリチウムまたはポリブタジエニルリチウムをクロロアセタールやクロロエーテルと反応させるとTHFで希釈しなくても副反応が起こらずほぼ定量的に官能基の導入が可能であることを報告した³³⁾。彼らは反応時の溶液の色の変化から、まず停止剤分子内の酸素原子によるリチウムイオンへの配位が起こり続いてクロロアルキル基部分とのS_N2反応が起こるために副反応が抑制されたとしている。これが事実だとすれば、重合から停止までのすべての反応を室温程度の温和な条件で行えることになり、実用面で興味深い。スチリルアニオンやイソプレニルアニオンのように生長末端カルボアニオンの反応性が高すぎる場合には、停止反応に先立って末端を修飾して反応性を低下させてから停

表1 求核置換反応によるアニオンリビングポリマーの末端官能基導入反応

リビング ポリマー	停止剤	導入される 官能基	文献	リビング ポリマー	停止剤	導入される 官能基	文献
S, I	X-(CH ₂) _n O-SiMe ₂ Bu ^t X = Cl, Br, I	-(CH ₂) _n OH	9	S*, S, VP	ClCH ₂ -	CH ₂ -	21
S, I	Cl-(CH ₂) ₃ -S-SiMe ₂ Bu ^t	-(CH ₂) ₃ -SH	9	S, I	X-(CH ₂) _n -	-(CH ₂) _n -	22
S, I	Br-CH ₂ -	-CH ₂ -	10	M	X-CH ₂ -	-CH ₂ -	23
S, I	Br-(CH ₂) ₂ -N(SiMe ₃) ₂	-(CH ₂) ₂ -NH ₂	11	S *			24
S, I	X-(CH ₂) _n - X = Cl, Br, I	-(CH ₂) _n -NH ₂	12	S, I	Br-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₃ -	25
S	CH ₃ ONH ₂ / CH ₃ Li	-NH ₂	13	S, I, M	Br-(CH ₂) _n - n = 1, 3	-(CH ₂) _n -	26
B, I	Cl-(CH ₂) ₃ -NR ₂	-(CH ₂) ₃ -NR ₂	14	S	Cl-SiMe ₂ (CH ₂) ₂ -Rf	-SiMe ₂ (CH ₂) ₂ -Rf	27
S	Br-(CH ₂) ₃ C(OMe) ₃	-(CH ₂) ₃ COOH	15	S	Cl-SiMe ₂ (CH ₂) _n OSiMe ₂ Bu ^t	-SiMe ₂ (CH ₂) _n -OH	28
S	-N-CHO	-CHO	16	S	Cl-SiMe ₂ (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH(CH ₂) ₂ OSiMe ₃	-SiMe ₂ (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH(CH ₂) ₂ OH	29
S, I	X-(CH ₂) _n -Y X, Y = Cl, Br, I, Tf, Ts	-(CH ₂) _n -Y	17	S	Cl-Si(OEt) ₃	-Si(OEt) ₃	30
S	Br-Br	-Br	18	B	Cl-(CH ₂) ₂ Si(OMe) ₃	-Si(OMe) ₂ (CH ₂) ₃ -Cl	31
S, I	Br-CH ₂ -	-CH ₂ -	19	S	ClCH ₂ -	CH ₂ -	32
S*, S-b-B*	Cl-CH ₂ -	-CH ₂ -	20				

S, スチレン; I, イソブレン; M, メチルメタクリレート; VP, ビニルピリジン; B, ブタジエン

* は活性末端をエチレンオキシドや 1,1-ジフェニルエチレンで修飾してあることを示す。

止剤と反応させることがある。1,1-ジフェニルエチレンを添加して大きな立体障害と長い共鳴系を有するアニオンに変換したり²⁰⁾、エチレンオキシドを用いて求核性の低いオキシアニオンにしてから反応させる例がある²¹⁾。また、MgBr₂¹⁸⁾を使って生長鎖末端をGrignard化し、安定化されたアニオンに変換してから反応させる方法もある。

クロロシラン類を停止剤とする方法も古くから知られており、ジアルキルジクロロシランと両末端生長カルボアニオンの反応による大環状ポリマーの合成例や³⁴⁾、AB型リビングポリマーのB生長末端のカップリングによりABA型のブロック共重合体を合成する際のカップリング剤として使用する例がよく知られている³⁵⁾。保護した官能基を有するクロロシラン誘導体を停止剤として用い、末端官能基導入の一般的手法としている報告もある²⁸⁾。クロロシランとカルボアニオンとの反応は、ハロゲン化アルキルの場合に見られたような副反応を伴いにくいため、条件の設定が比較的容易であるが、実験室レベルではクロロシランの反応性が高すぎて精製しにくい、腐食性の塩化水素を発生しやすく取り扱いに不便、

という欠点があるように思える。

このようにして導入される官能基はヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基などで、停止剤分子内の活性水素を適当な保護基で保護してアニオンリビングポリマーと反応させている。アニオン重合における保護基の利用は官能基を保護したモノマー類のアニオン重合として中浜、平尾らにより精力的に行われているが³⁶⁾、これらの保護基は重合中に活性末端と共存することが必要であるため長時間の安定性が要求される。一方、停止反応に保護基を用いる場合には、カルボアニオンがS_N2反応によって死滅するまでのごくわずかの間だけ安定であれば十分であり、今後より広範囲の保護基が使用可能となると思われる。また、官能基の種類によっては保護が必要ないものもある。重合性基であるスチリル基^{21), 22)}、1,3-ジエニル基^{25), 26)}、エポキシ基^{19), 20)}を有するハロゲン化アルキルとアニオンリビングポリマーとの反応により、これらの重合性基を定量的に鎖末端に導入したポリマーが得られている。本来、これらの官能基は活性末端カルボアニオンと反応しうるので、用いる停止剤は4-ビニルベンジルクロリドのように反応性の

高いハロゲン化アルキルを多量に用いなければならないと考えられてきたが、条件によっては小過剰量の脂肪族第一級のハロゲン化アルキルでも十分なことが示された。これらの反応では求核置換反応と求核付加反応が同時に起こる可能性があるが前者の反応が後者に比べて圧倒的に早く起こるために、裸の官能基導入が可能となっている。

③—求核付加反応による官能基導入

求核付加反応による官能基導入には2種類あり、一つはエチレンオキシドや二酸化炭素のようにそれ自身がカルボアニオンと反応して官能基を与えるような求電子試薬との反応による方法、もう一つは分子内に保護した官能基を有する非重合性のモノマー（主として1,1-ジフェニルエチレン誘導体）を反応させる方法である。これらの方法が前節で述べた求核置換反応による方法と大きく異なるのは、反応後もポリマー鎖末端にはアニオンが残存し、場合によってはより反応性の高いモノマーとのブロック共重合が可能なことである。

エチレンオキシドなどの求電子試薬を用いる方法は比較的古くから知られており、低分子の有機金属化合物で知られていた反応をそのままアニオンリビングポリマーとの反応に応用した例が多い。表2に反応例をまとめて示す。これらの中で興味深い例として、リビングポリスチレンと二酸化炭素との反応による鎖末端カルボキシル化反応がある³⁹⁾。初期の報文では代表的なテレケリックポリマーの合成法として報告されているが、分析法が進

歩するに従い、目的の生成物ばかりではなく、ケトン型二量体や第三級アルコール型三量体が副生したり、さらにはベンジル位ばかりではなく芳香族環へもカルボキシル基が導入されるなどの副反応があることが見いだされ、目的物を高収率で得るには溶媒系などの反応条件に留意する必要があることが示された⁴⁵⁾。エチレンオキシドを用いて末端にヒドロキシル基を導入する場合、リビングポリマーの対カチオンにリチウムを用いれば過剰の試薬を用いても問題はないが、ナトリウムやカリウムを用いるとエチレンオキシドの重合が起こり、ブロックポリマーが生成する可能性がある³⁷⁾。また、リチウムを対カチオンとする両末端生長型のリビングポリマーにエチレンオキシドを反応させると、停止末端のリチウムアルコキシドの会合により系は疑似ゲル化を起こし、完結するまでに長時間（数日）を要する⁴⁹⁾。末端スルホン化ポリマーは環状スルホン酸エステルであるプロパンサルトンとの反応により得られると報告されていたが、実際にはリビングポリスチレンなどを直接反応させるとプロトン引き抜き反応が起こるため、前述したような1,1-ジフェニルエチレンによる生長末端アニオンの修飾が必要である⁴⁰⁾。リビングポリマーと酸素との反応では、原理的には鎖末端に過酸化物結合が生成するため、重合活性種転換法（アニオン→ラジカル）の一つとして古くから注目されていた。初期の報告では副反応のために官能基の導入率が低く、実用的ではなかったが、その後溶媒系などの工夫により導入率は95%以上になっている⁴³⁾。吉田らはテトラメチルピペリジン-N-オキシド(TEMPO)誘導体をアニオンリビング重合によって合成したポリスチレンの末端に導入し、重合の活性末端をラジカル重合活性種に変換しており、種々のまったく異なる重合性を有するモノマーどうしからなるブロック共重合体合成が可能になっている⁴⁴⁾。なお、この表中に示した例以外にも種々の官能基を導入した反応例はあるが³⁾、その多くは特許情報であるため、ここでは割愛した。

1,1-ジフェニルエチレン誘導体を用いる鎖末端官能基の導入はQuirkらにより精力的に行われている⁴²⁾。これまでに報告されている導入可能な官能基としてはフェノール性水酸基、芳香族アミノ基、芳香族カルボキシル基などで、それぞれシリルエーテル、アルキルまたはシリルアミン、ジメチルオキサゾリンで官能基をリビングポリマーに対して不活性な形に保護し、反応後に脱保護することにより目的のポリマーを得ている。高野らは3-クロロプロピルジメチルシリル基を有するジフェニルエチレン誘導体を用いてリビングポリマーの末端修飾反応を行い、これを分岐点とする構造の明確なグラフト共重合体モデルの合成を行っている⁴⁶⁾。また、末端官能基とはいえないが、二つのトリメチルシリル基を有する

表2 求核付加反応によるアニオンリビングポリマーの末端官能基導入反応

リビングポリマー	停止剤	導入される官能基	文献
S, I		$-(CH_2)_2-OH$	37
S	$Ph_2C=O$	$-CPh_2OH$	38
S	$\cdot CO_2$	$-COOH$	39
S*		$-SO_3H$	40
S, I	$PhCH=NSiMe_3$	$-CHPh-NH_2$	41
S		$-CH_2-CPh$	42
R = $OSiMe_2Bu^t$, NMe_2 , R = OH, NMe_2 , $N(SiMe_3)_2$, $CON(Pr^i)_2$, NH_2 , $CON(Pr^i)_2$, COOH			
S		$-OOH$	43
S		$-O-N^+-C(OMe)_2$	44

ジフェニルエチレンと各種アニオンリビングポリマーの反応が行われている。生成ポリマーの ^1H NMR スペクトル末端基に由来するシグナルが明確に現れており、リビング重合を仮定した場合に分子量の測定が可能となっている⁴⁷⁾。

④——末端官能基の変換

末端官能基の変換というが大袈裟になるが、ここでは導入に際して使用した保護基の除去もその範疇に含めて良いだろう。導入された官能基はそれぞれ反応性に依じて付加重合や重合縮合の反応点として使用される。筆者らは鎖末端の 1,3-ジエニル基の反応性を利用して種々の親ジェン化合物との Diels-Alder 反応により新規のテレケリックポリマーの合成に成功している^{25), 26)}。また、末端反応性ポリマーの興味深い応用例として、反応成型の例がある。互いに反応しうる末端官能基を有する 2 種類のポリマーを溶融混練すると反応中にブロック共重合体が生成し非相溶なポリマーの混和性が向上することが報告されている⁴⁸⁾。

⑤——おわりに

テレケリックポリマーの合成では、常に官能基の導入率が問題となる。初期には末端基定量が主体で分子量測定の誤差を考えると信頼度の低い報告例もあったが、近年の分析機器の発達に伴い解消されつつある。最近ではソフトなイオン化法による高分子のマススペクトルの測定が可能になっている⁵⁰⁾。これを用いれば例えばジハロゲン化合物とアニオンリビングポリマーの反応でポリマーの二量体が生成するのは Wurtz カップリングによるものなのか否かを判定することは可能となると思われる。今後の分析機器の発展に期待したい。

文 献

- 1) M. Szwarc: *Nature*, **176**, 1168 (1956)
- 2) H. Brody, *et al.*: *Chem. Ind.*, 1473 (1958)
- 3) M. Morton: *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, Academic Press (1983) p. 233
- 4) D. H. Richards, *et al.*: *Telechelic Polymers: Synthesis and Applications*, E. J. Goethals, Ed., CRC Press (1989) p. 33
- 5) H. L. Hsieh, R. P. Quirk: *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker (1996) p. 261; R. N. Young, *et al.*: *Advance in Polymer Science*, 56, Springer-Verlag (1984) p. 1
- 6) O. Nuyken, S. Pask: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., Vol. 16, Wiley Interscience (1989) p. 494
- 7) P. Rempp, M. H. Loucheux: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1457 (1958)
- 8) D. H. Richards, *et al.*: *Br. Polym. J.*, **16**, 117 (1984); S. Roberto, *et al.*: *Macromolecules*, **15**, 450 (1982)
- 9) M. Tohyama, *et al.*: *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3135 (1996)
- 10) 竹中克彦ほか: 高分子学会予稿集, **41**, 270 (1992)
- 11) A. Hirao, *et al.*: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 59

- (1982)
- 12) K. Ueda, *et al.*: *Macromolecules*, **23**, 939 (1990)
- 13) R. P. Quirk, P. L. Cheng, *Macromolecules*, **19**, 1291 (1986)
- 14) D. H. Richards, *et al.*: *Br. Polym. J.*, **16**, 117 (1984); P. Charlier, *et al.*: *Macromolecules*, **23**, 1831 (1990)
- 15) A. Hirao, *et al.*: *Macromolecules*, **26**, 2145 (1993)
- 16) R. P. Quirk, J. Kuang: *Polym. Int.*, **33**, 181 (1994)
- 17) 遠山美詠子ほか: 高分子学会予稿集, **43**, 1838 (1994)
- 18) F. J. Burgess, D. H. Richards: *Polymer*, **17**, 1020 (1976)
- 19) K. Takenaka, *et al.*: *Polym. Int.*, **37**, 291 (1995)
- 20) R. P. Quirk, Q. Zhuo: *Macromolecules*, **30**, 1531 (1997); M. Mouzali, *et al.*: *Eur. Polym. J.*, **28**, 1241 (1992)
- 21) R. Asami, *et al.*: *Macromolecules*, **16**, 628 (1983); M. Arnold, *et al.*: *Makromol. Chem.*, **192**, 285 (1991)
- 22) A. Hirao, *et al.*: *Macromolecules*, **29**, 3353 (1996)
- 23) B. C. Anderson, *et al.*: *Macromolecules*, **14**, 1599 (1981)
- 24) R. Miklovich: *Anionic Polymerization. Kinetics and Mechanism*, J. E. McGrath, Ed., ACS Symposium Ser. No. 166, American Chemical Society (1981) p. 41; P. Masson, *et al.*: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 499 (1982)
- 25) 平石恭大ほか: 高分子学会予稿集, **43**, 1836 (1994); K. Takenaka, *et al.*: *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 1687 (1995)
- 26) 三澤毅秀ほか: 高分子学会予稿集, **46**, 1099 (1997)
- 27) M. O. Hunt, Jr., *et al.*: *Macromolecules*, **26**, 4854 (1993)
- 28) M. A. Peters, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3380 (1995)
- 29) Y. Tezuka, A. Araki: *Polymer*, **34**, 5180 (1993)
- 30) 高木幹夫ほか: 高分子論文集, **48**, 171 (1991)
- 31) W. E. Lindsell, *et al.*: *Polym. Int.*, **25**, 1 (1991)
- 32) T. E. Long, *et al.*: *Macromolecules*, **24**, 1431 (1991)
- 33) M. P. Labeau, *et al.*: *Polym. Int.*, **41**, 453 (1996)
- 34) J. Roovers, P. M. Toporowski: *Macromolecules*, **16**, 843 (1983)
- 35) D. N. Schulz, A. F. Halasa: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2401 (1977)
- 36) S. Nakahama, A. Hirao: *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 299 (1990)
- 37) R. Jerome, Ph. Tessie: *Anionic Polymerization. Kinetics, Mechanisms, and Synthesis*, J. E. McGrath, Ed., ACS Symposium Series No. 166, American Chemical Society (1981) p. 212
- 38) R. P. Quirk, *et al.*: *J. Appl. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **50**, 23 (1992)
- 39) R. P. Quirk, W.-C. Chen: *Makromol. Chem.*, **183**, 2071 (1982); R. P. Quirk, J. Kim: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 2349 (1992)
- 40) C. D. Eisenbach, *et al.*: *Makromol. Chem.*, **176**, 1587 (1975); R. P. Quirk, J. Kim: *Macromolecules*, **24**, 4515 (1991)
- 41) I. Hattori, *et al.*: *Makromol. Chem.*, **184**, 1355 (1983)
- 42) R. P. Quirk, *et al.*: *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 648 (1991)
- 43) J.-M. Catala, *et al.*: *Anionic Polymerization. Kinetics, Mechanisms, and Synthesis*, J. E. McGrath, Ed., ACS Symposium Series No. 166, American Chemical Society (1981) p. 483
- 44) E. Yoshida, *et al.*: *Macromolecules*, **27**, 3119 (1994)
- 45) R. P. Quirk, *et al.*: *Macromolecules*, **25**, 2262 (1992)
- 46) 高野 敦ほか: 高分子学会予稿集, **45**, 1447 (1996)
- 47) T. Ishizone, *et al.*: *Macromolecules*, **25**, 4840 (1992)
- 48) P. Guegan, *et al.*: *Macromolecules*, **27**, 4993 (1994)
- 49) M. Morton, *et al.*: *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 303 (1976)
- 50) D. R. Maloney, *et al.*: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 561 (1995)

竹中克彦 長岡技術科学大学化学系 (940-21 長岡市上富岡町 1603-1) 助教授、工博
1982 年東京工業大学工学部高分子工学科卒、1986 年同大学院理工学研究科博士課程中退、同年同大助手、1995 年より現職。専門は高分子合成。
〈趣味〉日曜大工、大学祭でガラス細工を上演し、小学生を喜ばせること。