

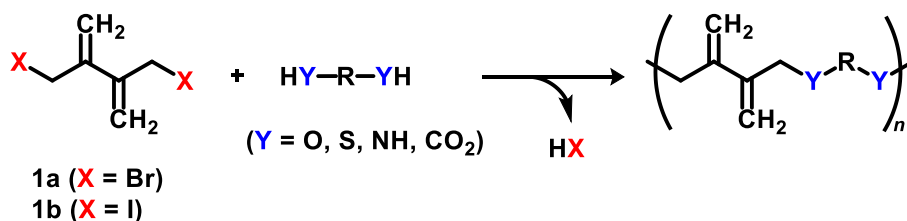
ブタジエン誘導体の付加-脱離反応を利用した機能性エラストマーの合成

1. 背景・目的

繰返し単位にビニルモノマー骨格を有するポリマーは、高分子架橋剤や熱硬化性樹脂、レジスト材料として古くから関心を集めてきた。例えば、4-ビニルベンジルメタクリレートのグループトランスファー重合により得られるポリマーは側基にスチリル基を有しているため、熱硬化性を示す<sup>1</sup>。また、2-メチレン- $\gamma$ -ブチロラク톤を開環重合して得られるポリ共役エステルは、ラジカル開始剤により硬化する。また、アクリロイル基に対してラジカル型のチオール-エン反応を行うと、化学修飾が可能である<sup>2</sup>。

$\alpha$ - (ハロメチル) アクリル酸エステルはハロゲン化アリルとアクリル酸エステルの構造を併せ持つユニークな分子で、アミンやカルボン酸、フェノールなどの求核剤と室温、空気下で定量的に置換反応を起こすことが知られている。アリル化合物の置換反応 ( $S_N2$  反応) は極性溶媒中、長時間の加熱を必要とする場合が多く、 $\alpha$ - (ハロメチル) アクリル酸エステルが特異な反応性を有することがわかる。これは、 $\alpha$ - (ハロメチル) アクリル酸エステルの求核置換反応が  $S_N2$  機構ではなく、アクリル酸エステル骨格への求核付加を発端とする付加-脱離 ( $S_N2'$ ) 機構で進行することに起因する (共役置換反応)。著者らは最近、ビス [ $\alpha$ - (ハロメチル) アクリル酸エステル] の求核置換反応に基づく重縮合により、主鎖にアクリロイル骨格を有する種々のポリ共役エステルが簡便に合成できることを報告した<sup>3</sup>。

1,3-ブタジエン骨格はラジカル重合が可能であるほか、Diels-Alder 反応による化学修飾も期待できる。さらに、炭化水素のみで構成されることから、酸や塩基等に強い耐薬品性ポリマーが創成できる。しかしながら、1,3-ブタジエン骨格をポリマー主鎖に導入する手法は限られており、著者らの知る限り 2 例が報告されているのみである<sup>4,5</sup>。2,3-ビス(ハロメチル)-1,3-ブタジエン (**1**) はハロゲン化アリル 2 分子が 2 位で互いに連結した構造を有し、種々の求核剤と置換反応を経て 1,3-ブタジエン誘導体を与える<sup>6</sup>。その構造はアリル位に脱離基を有する共役系という点で、ビス [ $\alpha$ - (ハロメチル) アクリル酸エステル] と類似しており、先行研究のような重縮合系への展開が期待される。本研究では、1,3-ブタジエン骨格含有ポリマーの合成を目的に、**1** とビスフェノールの重縮合を検討した (Scheme 1)。



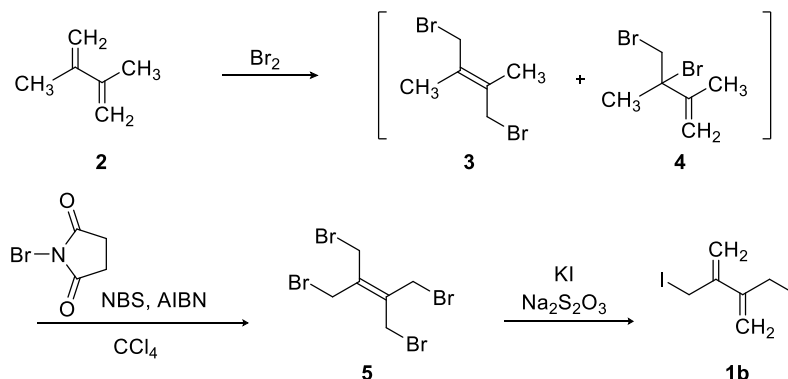
Scheme 1. 2,3-ビス(ハロメチル)-1,3-ブタジエンの重縮合による 1,3-ブタジエン骨格含有ポリマーの合成。

2. 結果と考察

2.1 モノマー合成

**1a** の合成には重金属試薬を用いる必要があり、廃棄物処理の問題が生じた。そこで、有機試薬だけで合成可能な

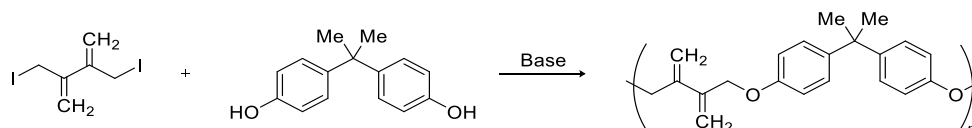
**1b** の合成を試みた (Scheme 2). まず 1,3-ジメチル-2,3-ブタジエン (**2**) への臭素付加を行った. 生成物 **3**, 副生成物 **4** は催涙性が強いため, 単離せずに続けてアリル位の臭素化を行い, **5** に誘導した (収率 47%). 次に, **5** をチオ硫酸ナトリウムで脱臭素化し, 同時にヨウ化カリウムでハロゲン交換反応を行い, **1b** を合成した. <sup>1</sup>H NMR スペクトル, IR スペクトル, 融点測定により, 目的の生成物であることを確認した (収率 90%).



Scheme 2. モノマー**1b** の合成.

## 2.2 ビスフェノール A との重合

著者らは過去に, ビス [ $\alpha$ - (ハロメチル) アクリル酸エステル] の共役置換反応に基づく重縮合を開発している<sup>3</sup>. **1b** も共役置換反応に活性であると期待し, 先行研究における標準的な重合条件を選択して, **1b** とビスフェノール A の重合を試みた. **1b** の溶解性の問題から, 溶媒に 1,4-ジオキサンを選択し, トリエチルアミンを加えて室温で 24 時間反応させた (Table 1, Run 1). しかしながら, 反応の進行が全く見られなかった. ビス [ $\alpha$ - (ハロメチル) アクリル酸エステル] ではアクリロイル基の酸素原子が電子を求引してビニル基の電子密度が低下し, 共役置換反応を呼び込んでいたが, 電子求引基を持たない **1b** では S<sub>N</sub>2 反応が支配的で, 共役置換反応の条件では反応が進行しなかったことが考えられる.



Scheme 3. **1b** とビスフェノール A の重縮合

Table 1 Polymerizations of **1b** and bisphenol A.

| Run <sup>a</sup> | Base              | Solvent               | Temperature [°C] | Yield [%] | $M_n^b$        | $D^b$          |
|------------------|-------------------|-----------------------|------------------|-----------|----------------|----------------|
| 1 <sup>c</sup>   | Et <sub>3</sub> N | dioxane               | 25               | 0         | - <sup>d</sup> | - <sup>d</sup> |
| 2 <sup>c</sup>   | DBU <sup>e</sup>  | dioxane               | 25               | >99       | 1300           | 1.04           |
| 3 <sup>c</sup>   | DBU <sup>e</sup>  | dioxane               | 60               | >99       | 1300           | 1.03           |
| 4                | <i>t</i> BuOK     | DMSO <sup>f</sup>     | 25               | >99       | 3900           | 2.00           |
| 5                | <i>t</i> BuOK     | DMSO/THF <sup>g</sup> | 25               | >99       | 7300           | 3.35           |
| 6                | <i>t</i> BuOK     | DMF <sup>h</sup>      | 25               | >99       | 2600           | 1.38           |
| 7                | <i>t</i> BuOK     | DMAc <sup>i</sup>     | 25               | >99       | 5900           | 1.85           |
| 8                | <i>t</i> BuOK     | NMP <sup>j</sup>      | 25               | >99       | 10500          | 2.14           |

a) [Diene]<sub>0</sub> / [bisphenol A]<sub>0</sub> / [base]<sub>0</sub> = 1 / 1.00 / 2.20, diene: 0.500 mmol, solvent: 1.5 mL, 24 h.

b) Determined by SEC (THF, 40 °C, polystyrene standards).

c) Solvent: 1.0 mL

d)  $M_n$  was too low for exact evaluation.

e) 1,8-Diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene.

f) Dimethylsulfoxide. g) DMSO / THF (v/v) = 2 / 1. h) *N,N*-Dimethylformamide.

i) *N,N*-Dimethylacetamide. j) *N*-Methyl-2-pyrrolidone

$S_N2$  反応では求核種と求電子種の双方の濃度が反応速度を規定するため、反応を加速させるには求核種の濃度の上昇が効果的である。今回の場合、求核種はフェノキシドアニオンなので、トリエチルアミンよりも塩基性の強いジアザビシクロウンデセン (DBU) を塩基に用いてフェノキシドアニオンの生成効率を高めれば、重合が進行すると期待した (Run 2)。実際、 $^1\text{H NMR}$  スペクトルでは反応の進行が確認されたが、末端やモノマー由来の信号が大きく観測されていることから、重合度が低いことが予想された。サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) による分子量評価では較正曲線の補外領域に大きく鋭いピークが 3 本観測され、最も高分子量側のピークの数平均分子量は  $M_n = 1300$ ,  $D = 1.05$  であった (Figure 1)。したがって、重合によりポリマーを与える余地はあるものの、さらなる条件検討が必要であった。重合を加速するため、 $60^\circ\text{C}$  の加熱条件 (Run 3) でも反応を行ったが、生成物の分子量は室温 (Run 2) での反応生成物と大きな差がなかった ( $M_n = 1300$ ,  $D = 1.03$ )。また、温度を  $80^\circ\text{C}$  とすると溶媒不溶の生成物を与えたため、ラジカル機構による架橋反応の併発が示唆され、これ以上の加熱は現実的ではないと判断した。

次に、フェノキシドを定量的に与える *t*-ブトキシカリウムを塩基に用いて、DMSO 中で重合を行った (Run 4)。 $^1\text{H NMR}$  スペクトルでは、末端やモノマー由来の信号が小さく観測されていることから、これまでで最も重合度が高いポリマーが生成したことが期待された。実際、SEC では  $M_n = 3900$ ,  $D = 2.08$  と評価された。この重合では反応の進行に伴い、沈殿が析出した。副生成物であるヨウ化カリウムの可能性もあるが、もしポリマーも沈殿しているとするれば、ポリマーの溶解性が重合度の増加を妨げる要因になり得る。したがって、より高分子量体のポリマーを合成するためには、求核置換反応を促進させ、なおかつポリマーを溶解させる溶媒が必要であると考えられる。そこで、求核置換反応に有利な種々の非プロトン性極性溶媒で重合を行った (Runs 5-8)。*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)、*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc)、DMSO/THF を用いた条件 (Run 5-7) では重合中に沈殿が析出したが、*N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) を用いた条件 (Run 8) では反応の最後まで沈殿は見られず、均一系で反応が進行した。実際に、Run 8 で得られた生成物は最も高分子量であり ( $M_n = 10500$ ,  $D = 2.14$ )、 $^1\text{H NMR}$  スペクトル (Figure 2) から目的のポリマーが得られたことが示唆された。

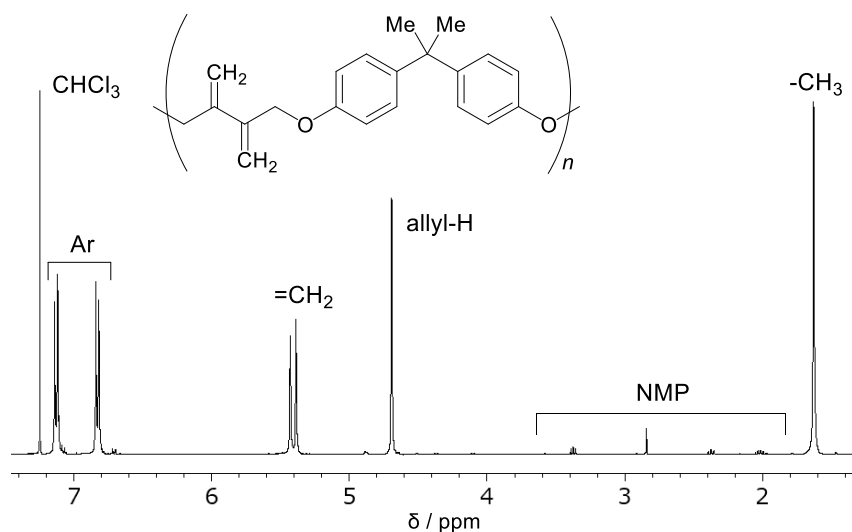


Figure 2. Run 8 における生成物の  $^1\text{H NMR}$  スペクトル (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $26^\circ\text{C}$ )

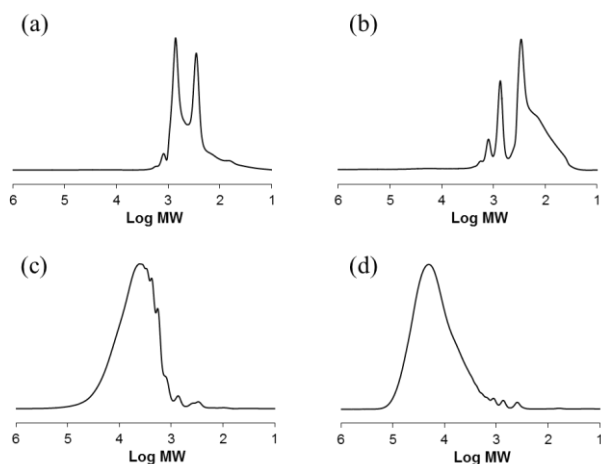
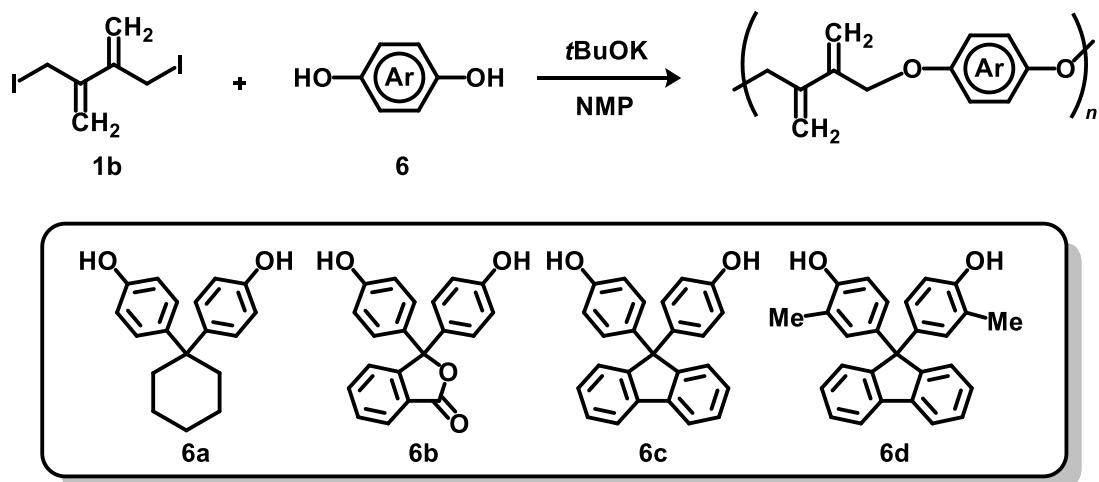


Figure 1 サイズ排除クロマトグラム : (a) Run 2, (b) Run 3, (c) Run 4 and (d) Run 8.



Scheme 4. **1b** とビスフェノール A の重縮合

Table 2. Synthesis and thermal properties of polyether prepared by polycondensations of **1b** and various bisphenols.

| Run <sup>a</sup> | Monomer     | Yield [%] | $M_n^b$ | $D^b$ | $T_{d10}$ [°C] | $T_g$ [°C] | $T_{cure}$ [°C] |
|------------------|-------------|-----------|---------|-------|----------------|------------|-----------------|
| 8                | Bisphenol A | >99       | 10500   | 2.14  | 267            |            | 245             |
| 9                | <b>6a</b>   | >99       | 2800    | 1.61  | 310            |            | 254             |
| 10               | <b>6b</b>   | 88.9      | 2900    | 1.35  | 321            | 126        | 230             |
| 11               | <b>6c</b>   | >99       | 3900    | 1.71  | 288            | 133        | 241             |
| 12               | <b>6d</b>   | 78.1      | 10200   | 2.45  | 322            | 137        | 249             |

<sup>a</sup>  $[A]_0 / [\text{bisphenols}]_0 / [t\text{BuOK}]_0 = 1 : 1.00 : 2.20$ , A: 0.500 mmol, r.t., NMP: 1.5 mL, 24 h.

<sup>b</sup> Determined by SEC (THF, 40 °C, polystyrene standards)

### 2.3 様々なビスフェノール類との重合

2.2 で最適化した条件において、様々なビスフェノールとの重合を検討した。結果を **Table 2** に示す。いずれのビスフェノールでも重合が進行し、対応するポリエーテルが生成した。

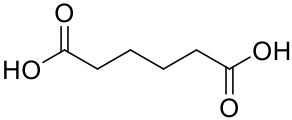
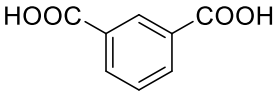
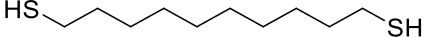
**Figure 3** に生成ポリマーの TGA/DTA 曲線を示す。いずれのポリマーも DTA 曲線において、250 °C 付近に発熱ピーク ( $T_{cure}$ ) が観測されている。これは、1,3-ブタジエン骨格の熱重合に伴う架橋・硬化の進行を意味する。特に、ビスフェノール A 以外のビスフェノールから合成したポリマーは硬化温度  $T_{cure}$  が 10% 重量分解温度  $T_{d10}$  より 40 °C 以上低く観測されており、ポリマーの分解を伴うことなく、熱硬化することができることがわかった。**6b-d** より合成したポリマーは、さらに DSC 測定を行いガラス転位点 ( $T_g$ ) を評価した。いずれも 130 °C 付近に  $T_g$  が観測され、 $T_{cure}$  と  $T_g$  に相関関係が見られた。すなわち、 $T_g$  が低いポリマーほど低温で熱硬化した。 $T_g$  は室温より高い温度に観測されており、エラストマーとしての特性は表れなかった。一般に不飽和結合を含むポリマーは低い  $T_g$  を示すが、今回のポリマーはビスフェノール骨格が占める割合が大きく、一般的な芳香族ポリエーテルよりは低い  $T_g$  であるものの、エラストマーになるほど十分な  $T_g$  の低下には至らなかったと考えられる。

### 2.4 ビスフェノール以外の求核モノマーとの重合

ビスフェノール以外の様々な求核種と **1b** の重合を行った。アジピン酸 (Run 13)、イソフタル酸 (Run 14) ではサイズ排除クロマトグラフィーや <sup>1</sup>H NMR スペクトルからポリマーが生成していないことが示唆された。これは、カルボキシラートアニオンがフェノラートアニオンに比べて、求核性に劣っているためと考えられる。一方、1,10-デカンジチオールとの重合では一部が有機溶媒に不溶化したものの、クロロホルム可溶部からポリマーが生成が確認され、THF 可溶部からその分子量は  $M_n = 4200$  と評価された。この重合では反応途中で沈殿が析出した。この固体をクロロホルムに浸したところ、溶解せずに膨潤し、透明なゲルへと変化した。これは重合反応だけではなく、1,3-ブタジエン骨格とチオールの架橋反応も併発したためと考えられる。実際、THF 可溶部の分子量分散度は  $D = 3.57$

と広く、ピークが多峰性であったことから、分岐・架橋が示唆された。

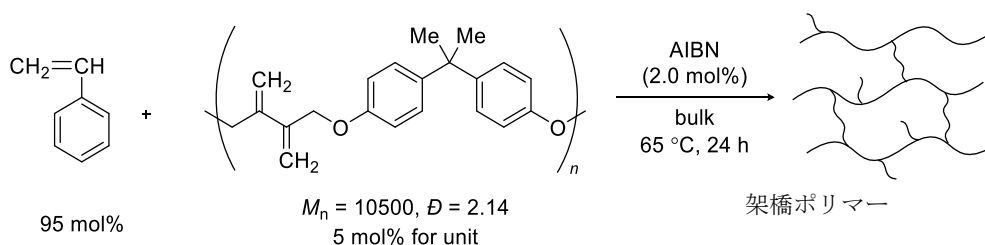
**Table 3.** Polymerizations of **A** and various nucleophiles

| Run <sup>a</sup> | Monomer   | Yield [%] | $M_n^b$ | $D^b$ |
|------------------|---|-----------|---------|-------|
| 13               |  | 0         |         |       |
| 14               |  | 0         |         |       |
| 15 <sup>c</sup>  |  | 89.4      | 4200    | 3.57  |

<sup>a</sup> [**1b**]<sub>0</sub> / [nucleophiles]<sub>0</sub> / [*t*BuOK]<sub>0</sub> = 1 : 1.00 : 2.20, **1b**: 1.00 mmol, r.t., NMP : 2.5 mL, 24 h.

<sup>b</sup> Determined by SEC (THF, 40 °C, polystyrene standards). <sup>c</sup> **1b**: 0.500 mmol, NMP: 1.5 mL

### 2.5 1,3-ブタジエン骨格含有ポリマーのマクロ架橋剤としての利用



**Scheme 5.** 1,3-ブタジエン骨格含有ポリマーによるスチレンの架橋

今回合成したポリマーは主鎖に 1,3-ブタジエン骨格を有するため、マクロ架橋剤として機能すると期待される。そこで、スチレンの架橋を検討した (**Scheme 5**)。スチレンを 95 mol%，ビスフェノール **A** と **1b** から合成したポリマー (Run 8,  $M_n = 10500, D = 2.14$ ) を 5 mol% で仕込み、開始剤に AIBN を 2 mol%，無溶媒、65 °C で 24 時間反応させたところ薄黄色のフィルムが生成した。ポリスチレンはヘキサンやクロロホルムに溶解するが、このフィルムはいずれの溶媒にも溶解しなかった。この結果より、ポリマーがマクロ架橋剤として機能し、架橋ポリマーが生成したことが示唆された。

### 3. 結論

**1b** とビスフェノールの重縮合により、主鎖に 1,3-ブタジエン骨格を有するポリマーが得られ、熱硬化性樹脂としての性質を示すことがわかった。一方で、**1b** はビス [ $\alpha$ - (ハロメチル) アクリル酸エステル] の共役置換反応の条件ではポリマーを与えなかった。これは、アクリロイル骨格に比べて 1,3-ブタジエン骨格の求電子性が低いことに起因すると考えられる。結果的に、極性溶媒中での反応が必要となったが、生成ポリマーは極性の低い芳香族ポリエーテルであり、溶解性の問題が生じた。さらに、1,3-ブタジエン骨格が熱に不安定なことから、加熱が実施しにくい状況であった。この結果、反応を加速させるために、強塩基である *t*BuOK を 2 モル等量以上使用するなど、反応条件に制約・課題が残った。上記は先行研究であるビス [ $\alpha$ - (ハロメチル) アクリル酸エステル] の優位性を引き立たせる一方で、今後改善すべき課題であるとも言える。

本研究では **1b** は求電子モノマーとして単独で用いたが、工業的にはカルボン酸クロリドや他のジハロゲン化アルキレンと併用することが考えられる。すなわち、**1b** を鎖延長剤として少量使用することで、既存の縮合系ポリマーに架橋点を導入する効果が期待される。また、使用する求核モノマーを適切に選択すれば、エラストマーへの展開も夢ではない。特に、ポリスルフィドイオンと **1b** を共重合することで、硫黄原子が骨格の大半を占めながら、ゴ

ム状硫黄より実用的な合成ゴムを開発できないか期待している。

## 7. 参考文献

- 1) Y. Mohan, V. Raghunadh, S. Sivaram, D. Baskaran, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 3387.
- 2) X. Thang, M. Hong, L. Falivene, L. Caporaso, L. Cavallo, E.-X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 14326.
- 3) Y. Kohsaka, T. Miyazaki, K. Hagiwara, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 1610.
- 4) R. M. Ottenbrite, *Polym. Bull.* **1981**, *6*, 225.
- 5) N. Nishioka, S. Hayashi, T. Koizumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3682.
- 6) *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, 2<sup>nd</sup> Ed, pp. 868-868, Willey-VCH, 2009.