

希土類錯体の電子移動を利用する新規高分子合成法の開拓

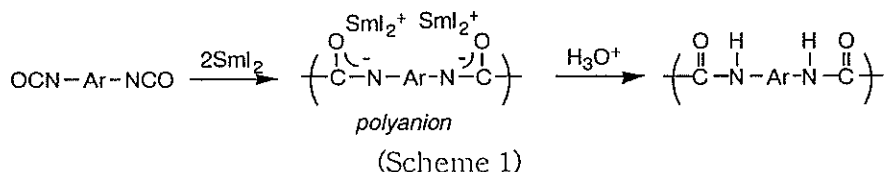
Development of novel polymerizations by the use of electron-transfer induced by lanthanide complexes

研究代表者 京都大学工学研究科高分子化学専攻助手 野村亮二
 Research Assistant, Department of Polymer Chemistry, Kyoto University
 Ryoji NOMURA

研究目的

低原子価の希土類錯体を用いる電子移動反応は、従来法では達成し得ないユニークな反応パターンを提供し得ることから大きな注目を集めており、これを利用した新しいタイプの反応が数多く報告されている。こうした電子移動反応の最も大きな特徴は基質との電子の授受によって種々の活性種を容易に発生させることができる点である。この際、活性種の生成を適切に制御して反応に組み込むことによって、通常的手法では不可能な反応を容易に達成することができる。

これまでに我々は、二価のヨウ化サマリウムによる電子移動反応を高分子合成へ積極的に応用し、幾つかの新規重合反応を開拓してきた。中でも最近、ヨウ化サマリウムを用いる二官能性ヘテロクムレン類の新規カップリング重合を報告しており、例えば二官能性イソシアナートからは比較的高分子量のポリオキサミドを定量的に得ることが可能であることを明らかにしている (Scheme 1)。本反応は、ポリオキサミドの新しい合成法を与えるのみならず、反応中間体として主鎖にアニオン種を有する”ポリアニオン”が生成する点が特徴であり、このポリアニオンの反応性高分子としての応用が期待できる。そこで本研究では、このポリオキサミド—ポリアニオンの反応性に関する知見を収集すること、および得られる基礎的データに基づいて、ポリアニオンの反応性高分子としての展開を目的として検討を行った。

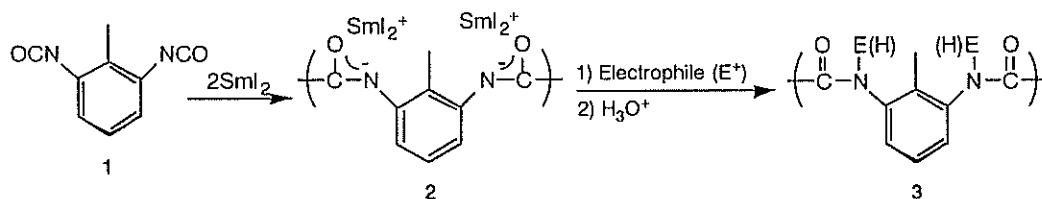


研究成果

1) ポリオキサミド—ポリアニオンの求電子剤に対する反応性

上述したようにこれまでに我々は、ヨウ化サマリウムを用いる二官能性芳香族イソシアナートのカップリング重合により対応するポリオキサミドが定量的に得られることを報告している。そこでまず、モノマーとして2-メチル-1,3-フェニレンジイソシアナート(1)を用い、系中で得られるポリアニオン(2)と種々の求電子剤との反応を検討した (Scheme 2)。結果を Table 1 に示す。2は種々の求電子剤と反応し、いずれの場合も高収率で対応する置換ポリオキサミドが得られた。置換基の導入率は用いる求電子剤の種類と反応条件によって左右された。室温では2はイソシアナートと効率良く反応し、特に長いアルキル基を有するイソシアナートとの反応は良好な導入率を示した。これは、長鎖ア

ルキル基が導入されポリマーの溶解性が向上するためと考えられる。メチルトリフラート、アセチルクロリド、およびブチルイソシアナートをを用いた場合、その導入率は比較的 low、反応温度を上げて導入率の向上は見られなかった。これに対し、アリルブロミドは効率良く反応し、THF リフラックス条件下では 81% の導入率を達成することができた。また、ヨウ化ブチルとの反応では反応時間を延ばすことによって比較的高い導入率でアルキル基を導入できることが分かった。



(Scheme 2)

求電子剤の導入によって置換ポリオキサミドはその溶解性が大きく向上することが分かった。無置換のポリオキサミドは DMF および DMSO のみにしか溶解しないのに対し、わずか 20% の導入率にもかかわらずベンジル基が導入されたポリマーは THF やクロロホルムに溶解する。さらに、オクチルイソシアナート、アリルブロミド、ヨウ化ブチルとの反応によって得られるポリマーは高い溶解性を示し、特に後者の二つはアセトンに対しても高い溶解性を示した。

Table 1. Reactions of 2 with Various Electrophiles and Solubility of the Polymers

Electrophile	Sub (%) ^a	Yield (%)	\bar{M}_n (MWD) ^b	Solubility					
				DMF	DMSO	THF	CHCl ₃	acetone	MeOH
MeOTf	22	97	7,400 (1.74)	+	+	-	-	-	-
CH ₃ COCl	9	90	4,700 (1.63)	+	+	-	-	-	-
BuNCO	6	85	6,600 (1.74)	+	+	-	-	-	-
OctNCO	50	90	8,500 (1.52)	+	+	+	+	-	-
BnBr	20	99	4,400 (1.36)	+	+	+	+	-	-
CH ₂ =CHCH ₂ Br	81	64	4,900 (1.37)	+	+	+	+	+	-
GPE ^c	18	89	5,100 (1.84)	+	+	-	-	-	-
(CH ₃) ₂ CHCHO	13	98	5,600 (1.75)	+	+	-	-	-	-
Bul	51	97	5,000 (1.68)	+	+	+	+	+	-

^a By NMR. ^b By GPC. ^c Glycidyl phenyl ether.

通常ポリアミドなどの高分子に機能団を導入するためには塩基による主鎖上の活性水素の引き抜きが必要とされるが、この際主鎖の切断反応が生じるケースがある。これに対し、上述した重合反応はポリマー主鎖の構築と機能団の導入を同時に達成しうる新しい手法であり、機能性高分子材料の新規合成法として興味深い。

2) 水溶性ポリオキサミドの合成

水溶性を有する高分子材料は種々の応用が期待でき、例えば高分子電解質としての特性を利用した高分子材料が従来から積極的に合成されている。一般に高分子電解質はメタクリル酸エステルやスチレン骨格に基づく柔軟な主鎖構造を有している。従って、上述した

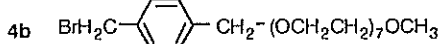
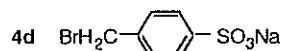
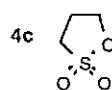
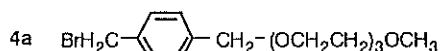
手法によってポリオキサミドに水溶性を付与すれば、剛直な主鎖構造を有する高分子電解質の合成が可能であり、新規材料としての応用が期待できる。そこで、本重合法の応用の一つとして水溶性ポリオキサミドの合成を検討した。

まずモノマーとして **1** を用いて重合した後、Table 2 に示した求電子剤との反応を行い、対応するポリマーを合成した。いずれの場合も比較的良好な収率でポリマーが得られ、オリゴエチレンオキシドユニットを有する求電子剤 (**4a**–**4b**) を用いた場合、ユニット数の増大に応じて導入率の向上が観察された。求電子剤として 1,3-プロパンスルトン (**4c**) を用いた場合、過剰量の求電子剤を用いることによって高い反応率を達成することができた。同様に、過剰量の *t*-プロモメチル) ベンゼンスルホン酸ナトリウム (**4d**) を用いることによってメチルベンゼンスルホナートを主鎖上に導入することも可能であった。

Table 2. Introduction of Hydrophilic Substituents onto Poly(oxamide) Polyanion

E ⁺	Sub (%) ^a	Yield (%)	\bar{M}_n (MWD) ^b	Solubility of the Polymers								
				DMF	DMSO	THF	CHCl ₃	acetone	MeOH	A ^c	N ^d	B ^e
4a	32	85	10,900 (1.51)	+	+	+	+	+	-	-	-	-
4b	50	93	16,500 (1.42)	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4c	86 ^f	76	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+
4d	75 ^f	55	6,500 (1.54)	+	+	-	-	-	-	-	-	-

^a by NMR. ^b by GPC. ^c Acidic water. ^d Neutral water. ^e Basic water. ^f by Elemental analyses.

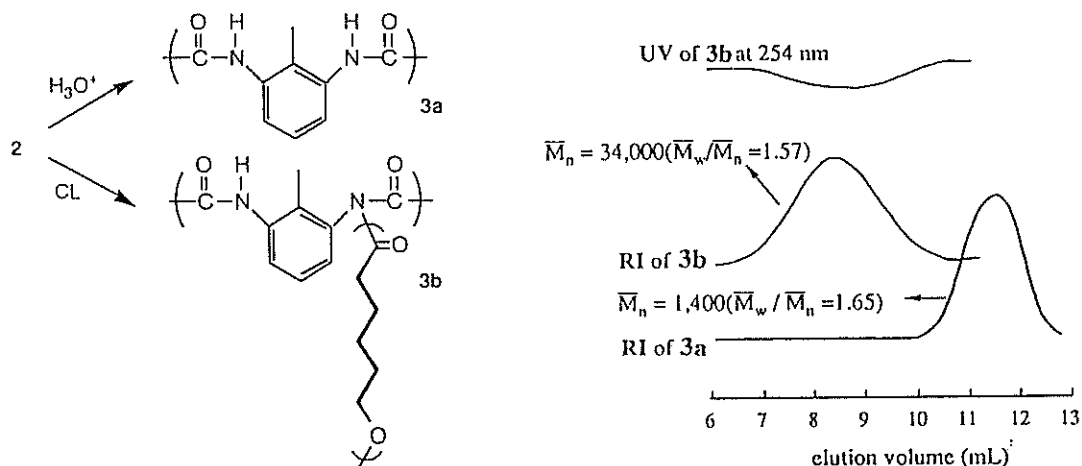


得られたポリマーの溶解性は無置換のポリオキサミドと比較して顕著な差異が見られた。オリゴエチレンオキシドユニットを側鎖に有するポリマーは種々の有機溶媒に可溶であり、特に長いエチレンオキシドユニットを有するポリマーは水に完全に溶解する。また、1,3-プロパンスルトンとの反応によって得られるポリマー (**5c**) は有機溶媒に不溶であるものの、酸性、塩基性の条件下では水溶性を示した。これに対し、ベンゼンスルホナートを側鎖に有するポリマー (**5d**) は DMF および DMSO のみに溶解した。

得られたポリマー **5c** および **5d** の水溶液はそれぞれ pH 4.88、6.24 を示し、また、水溶液の導電性は 169.3、59.7 μScm^{-1} であり、高分子電解質としての特性を示した。剛直な主鎖構造と電解質としての性質を併せもつ新規高分子材料としての応用が期待できる。

3) グラフト重合への応用

上述した手法で得られるポリアニオンを重合の開始剤として用いれば、主鎖上からのアニオン重合が可能であり、グラフトポリマーの新しい合成法としての応用が期待できる。実際に、**2** を用いて Cl₁ の重合を検討した結果、GPC 測定において、プレポリマー (**3a**) に相当するシグナルは高分子領域にシフトし、また、得られたポリマー (**3b**) 中には 254 nm に UV 吸収が認められた。これらの結果はポリアニオンが開始剤として機能していることを強く示唆するものであり、グラフトポリマーが生成したことを意味する。



(Scheme 3)

今後の展望と課題

上述したように、本手法はポリアミド類の新規合成法を提供したのみならず、その機能化をも一段階で達成し得るユニークな方法論といえる。しかしながら、本手法では比較的高価なヨウ化サマリウムをモノマーに対して当量以上用いなければならない。したがってヨウ化サマリウムの触媒サイクルの形成が早急に解決すべき課題として残されている。

この問題に対し我々は一つのアプローチを提供することができた。すなわち、安価なマグネシウムを還元剤として用いることによってヨウ化サマリウムの触媒サイクルを形成することに成功した。現時点では、この触媒反応において適用された反応はカルボニル化合物のピナコールカップリングのみであり本重合への応用は未検討であるが、本重合法と我々が開発した触媒サイクルの組み合わせによって、合成化学的にも有用な重合反応が開拓できるものと思われる。

謝辞

本研究の遂行は専ら東京工業大学博士過程に所属していた留学生、王 嘉 女氏の絶え間ない努力の賜によるものである。ここに深く謝意を表する。

本研究助成金による発表論文リスト

- 1) J. Wang, R. Nomura, T. Endo, *Macromolecules*, **29**, 2707 (1996).
- 2) J. Wang, R. Nomura, T. Endo, *Polym. Bull.*, **37**, 281 (1996).
- 3) J. Wang, R. Nomura, T. Endo, *Chem. Lett.* 909 (1996).
- 4) R. Nomura, T. Matsuno, T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11666 (1996).
- 5) R. Nomura, S. Suko, T. Endo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **35**, 715 (1997).
- 6) J. Wang, R. Nomura, T. Endo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **35**, 1381 (1997).
- 7) J. Wang, R. Nomura, T. Endo, *Polym. Bull.* **38**, 125 (1997).
- 8) R. Nomura, T. Endo, in *Recent Research Developments in Polymer Science*, Transworld Research Network, India, in press.
- 9) R. Nomura, Y. Shibasaki, T. Endo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, submitted.